

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band III.

Nr. 4.
(Wiss. Teil.)

28. Juli.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

R. L., Emilio Lepetit. Nachruf. (Giorn. di Chim. ind. 1. 47—48. August 1919.) GRIMME.

Prof. Dr. Otto Tunmann †. Nachruf. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 57. 246. 27/9. 1919.) MANZ.

Em. Perrot, Eugène-Jean-Baptiste Collin. 1845—1919. Lebensbild. (Bull. Sciences Pharmacol. 27. 98—101. Febr.) MANZ.

Prof. Dr. Karl Dieterich. Nachrufe. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 60. 289—90. 16/3. Chem.-Ztg. 44. 237. 25/3.) MANZ.

B. Dyer, Walter William Fisher. Nachruf (1842—7/2. 1920). (Journ. Soc. London 117. 456—67. April.) J. MEYER.

T. E. Thorpe, Antoine Paul Nicolas Franchimont. Nachruf (10/5. 1844 bis 2/7. 1919). (Journ. Soc. Chem. London 117. 457—61. April.) J. MEYER.

W. A. T., Charles Edward Groves. Nachruf auf den Chemiker und früheren Herausgeber des Journals of the Chemical Society (4/3. 1841—1/2. 1919). (Journ. Soc. Chem. London 117. 464—66. April.) J. MEYER.

C. Simmonds, John Holmes. Nachruf auf den Chemiker und den Mitarbeiter an der Methode „Thorpe-Holmes“ zur Best. von Methylalkohol neben A. (15/1. 1871 bis 1/10. 1919). (Journ. Soc. Chem. London 117. 466—67. April.) J. MEYER.

Eduard Färber, Die Zwischenstufen bei chemischen Umwandlungen. Zusammenfassender Aufsatz über die Bedeutung der Isolierung von Zwischenprod. für die Erkenntnis des Wesens chemischer Rkk. Insbesondere werden die Theorien von WERNER, NEF u. HANTZSCH und die experimentellen Ergebnisse der Arbeiten von WIELAND, GOMBERG, STAUDINGER, WILLSTÄTTER u. THIELE kurz besprochen und neuere Anschauungen über Polymerisationsvorgänge und die Wirkungsweise von Katalysatoren kurz erläutert. Die erzielten Fortschritte in der Erforschung der Vorgänge beruhen darauf, daß es durch Vervollkommnung der Methoden gelingt, immer neue Zwischenstufen zu isolieren oder nachzuweisen, die gegen äußere Einflüsse immer empfindlicher werden. (Naturwissenschaften 8. 322—27. 23/4. Berlin-Dahlem.) POSNER.

Emil Kohlweiler, Neuere Anschauungen über die chemischen Elemente und ihre Atome. Vf. gibt einen Überblick über die Theorie der Isotopie im Zusammenhang mit dem Aufbau der Atome aus Kernen und Elektronen. Die spezielle Auffassung, die er hier zu begründen sucht, ist die folgende: Der genetische, bezw. konstitutionelle Zusammenhang der Elemente besitzt in den aktiven Zerfallsreihen sein Spiegelbild. Es wird die Existenz zweier Entwicklungsreihen mit den Endgliedern Th u. Ur angenommen, die parallel durch das periodische System schreiten, und zwar nicht in einer Richtung geradlinig, sondern alternierend infolge Wechsels in der Einlagerung von He-Kernen und Elektronen, wobei die Addition von He einer Verschiebung um 2 Plätze gegen das Ende des periodischen Systems u. ein Plus eines Elektrons ein Prod. in dem vorhergehenden Platz bedingt. Während der geradlinigen Entw. soll jedes Scheinelement aus 2 Isotopen verschiedener Reihen mit den zum bekannten Mischungsgewicht des Typus nächst niederen und nächst höheren geraden Werten als At.-Gew. bestehen. So besteht Ne (20,2) aus einem Ne 20 und einem Ne 22. Durch Addition eines He in jeder Reihe entstehen Mg 24

u. Mg 26, die zur Plejade Mg (24,3) gemischt sind. Als Beweise seiner Theorie führt Vf. vor allem die Zerlegung des N_2 durch RUTHERFORD an. (Physikal. Ztschr. 21. 203—8. 15/4. 1920. [Dez. 1919.] Stuttgart.)

BYK.

G. Tammann, *Über eine Methode zur Bestimmung der Abhängigkeit des Schmelzpunktes einer Krystalllamelle von ihrer Dicke*. Statt einen Krystall zu zertrümmern oder zu spalten, läßt sich ein Krystall auch zerteilen, indem man ihn schmilzt u. als Lamelle zwischen zwei Platten erstarren läßt. In letzterem Falle fehlen die Änderungen, welche bei der mechanischen Bearbeitung der Metalle auftreten können u. z. B. das „Hartwerden“ begleiten. Um den Einfluß der Zerteilung auf den F. zu untersuchen, empfiehlt es sich, eine Lamelle variabler Dicke zwischen einer Metallplatte und einem Glaszylinder herzustellen u. in der Metallplatte ein Temperaturgefälle derart zu erzeugen, daß die Zylinderachse senkrecht zu den Isothermen in der Platte verläuft. (Vgl. MEISSNER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 110. 169; folgendes Ref.) Wenn das Wärmeleitvermögen der festen Lamelle und ihrer Schmelze von dem der Platte verschieden ist, wird die Grenzlinie zwischen der Lamelle u. ihrer Schmelze eine mehr oder weniger gekrümmte symmetrische Kurve bilden, deren Scheitelpunkt auf der Berührungslinie zwischen Platte und Zylinder am weitesten zum k. Ende der Platte liegt. Der Einfluß der Zerteilung auf den F. kann durch Ausführung eines isothermen Kreisprozesses ermittelt werden. Bedeutet A die Zerteilungsarbeit, B_{p_0} die Schmelzwärme, T_0 und T_1 absol. Temp., so ist $-A = (T_0 - T_1) \cdot R_{p_0} / T_0$. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 110. 166—68. 12/3. 1920. [22/12. 1919.] Göttingen, Inst. f. physik. Chemie d. Univ.)

GROSCHUFF.

F. Meißner, *Über den Einfluß der Zerteilung auf die Schmelztemperatur*. (Vgl. TAMANN, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 110. 166; vorst. Ref.) Die Beobachtungen von PAWLOW an *Salol* (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 1. 545; 68. 316; 74. 562; Ztschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide 7. 37; C. 1909. I. 336. 1081. 1910. I. 405. II. 1358) konnte Vf. bei einer Nachprüfung nicht bestätigen; eine Schmelzerscheinung sehr kleiner Kryställchen unterhalb des gewöhnlichen F. ist nicht vorhanden. Aus den Beobachtungen des Vfs. an Lamellen geht hervor, daß PAWLOW das Gebiet, in dem ein Einfluß der Korngröße auf den F. vorhanden ist, wahrscheinlich noch nicht erreicht hat.

Die Differenz $A_0 - A'_0$ der zur Erzeugung der Oberflächeneinheiten im krystallisierten und fl. Zustand nötigen Arbeiten läßt sich nach der Gleichung

$$A_0 - A'_0 = \frac{T_1 - T_2}{T_0} \cdot \frac{R\rho}{2} \cdot \frac{d_1 d_2}{(d_1 - d_2)}$$

berechnen, wenn man die Abhängigkeit des F. einer Krystalllamelle von ihrer Dicke kennt ($T_0 =$ absol. F. des ungeteilten Krystalls, T_1 u. $T_2 =$ F. einer Lamelle von der Dicke d_1 , bezw. d_2 , $R =$ Schmelzwärme des ungeteilten Krystalls, $\rho =$ Dichte des Krystalls, bezw. seiner Schmelze [der Unterschied der D. der beiden letzteren wird vernachlässigt]). Vf. beschreibt eingehend die Ausarbeitung *einer Methode zur Best. der Abhängigkeit der Schmelztemp. einer Krystalllamelle von ihrer Dicke*. Nach Verss. mit schwach keilförmig gegeneinander gepreßten Spiegelglasplatten, sowie Brillengläsern wurde an eine geschliffene und polierte Eisenplatte (38 mm breit, 5 mm dick und 200 mm lang) mit leichtem Druck eine Kugel-, später Zylinderlinse (Krümmungsradius 5,6 mm) aus Glas angedrückt. Die Schichtendicke wurde durch Zusatz fester Teilchen (z. B. SiO_2 -Staub) zu der Schmelze variiert. Die Eisenplatte enthielt eine mm-Teilung und war an einem Ende mit einer Wasserkühlung, am anderen mit einer Wasserdampfheizung versehen. Der ganze App. war mit einem Luftmantel aus zwei Glaszylindern umgeben. Weiter beschreibt Vf. die Methode der Schätzung des Temperaturgefälles in der Eisenplatte und der Dicke der Lamelle.

Nach dieser Methode wurden eingehender untersucht *Salol*, *Stearinsäure*, *p-Chloranilin*, *Tristearin*, *Myristinsäure*, *Azobenzol*. Eine Reihe Stoffe mußte aus-

geschaltet werden, weil bei der gewählten Versuchsanordnung die Grenzlinie festflüssig in der Lamelle nur bei solchen Stoffen stationär wurde, deren F . zwischen 50 u. 80° lag. Bei anderen Stoffen wieder war der Unterschied in den Brechungsindices von Krystall und Schmelze so gering, daß die Grenzlinie sich der Beobachtung entzog. Noch andere hatten eine zu große Dampftension, so daß die Schmelze sofort verdampfte. Bei drei Stoffen konnte der Einfluß der Oberflächenenergie auf den F . quantitativ bis zu der Dicke von $0,8 \mu$ verfolgt werden. Die experimentell gefundenen Werte der Temperaturniedrigung fanden sich in genügender Übereinstimmung mit den aus der Theorie abgeleiteten, welche die Oberflächenenergie von Krystallen wie die von Fl. behandelt. Differenz der Oberflächenenergie von Krystall und Schmelze bei *Azobenzol* 67, *Myristinsäure* 59, *Tristearin* 50 Erg/qcm. Bei anderen Stoffen konnte wenigstens festgestellt werden, daß diese Differenz von etwa derselben Größenordnung ist; bei einigen, daß ihr Einfluß sich erst bei Dicken unter $0,8 \mu$ bemerkbar machen kann. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 110. 169—86. 12/3. 1920. [22/12. 1919.] Göttingen, Inst. f. physik. Chemie d. Univ.)

GROSCHUFF.

G. Weißenberger, *Über das Auftreten von Nebeln bei Kondensationsprozessen.*

Kühlt man die Luft, um daraus flüchtige Stoffe wiederzugewinnen, so bilden sich leicht Nebel, welche die Abscheidung sehr erschweren. Denn die so fein verteilte M. kann bei geringer Temp.-Erhöhung wieder in Gasform übergehen. Stoßflächenabscheider, Filter wirken zu schwach. Die Abscheidung gelingt jedoch bei Anwendung von Zentrifugalkraft. Besser als rotierende Flügel bewähren sich stehende Rohrspiralen, durch welche die Luft unter Druck getrieben wird und in Rotation gerät. (Kolloid-Ztschr. 26. 212—13. Mai [17/2.] Wien. Lab. f. anorg. Chem. d. techn. Hochsch.)

LIESEGANG.

Hans Schmidt, *Über die Beziehung der Steigzeit und der Steighöhe zur Konzentration beim capillaren Aufstieg im Filtrierpapier.* Die Steiggeschwindigkeitskonstante h des capillaren Aufstiegs ist der Viscosität der Fl. umgekehrt proportional. Es ist möglich, die Konz. der Fl. aus dem Vergleich der Steigzeit derselben mit reinem W. annähernd zu berechnen. (Kolloid-Ztschr. 26. 152—59. April [7/1.] Hamburg.)

LIESEGANG.

A. Boutaric, *Über einige physiko-chemische Folgerungen aus Viscositätsbestimmungen.* I. Definitionen und Begriffe. — II. Viscosität homogener Gemische und von Suspensionen. — III. Beziehungen zwischen der Viscosität und den anderen Eigenschaften. — 1. Kochpunkt. — 2. Dampfspannung. — 3. Chemische Konstitution. — 4. Molekulare Verbindung. — 5. Hydrate. — 6. Veränderung der Fluidität mit der Temp. — Wiedergabe der von EUGÈNE BINGHAM (vgl. Journ. Physical Chem. 24. 1; C. 1920. I. 884) bereits anderwärts veröffentlichten und sonst bekannten Anschauungen und mathematischen Ableitungen. (Caoutchouc et Gutta-percha 17. 10336—42. 15/5.)

FONROBERT.

Rudolf Keller, *Die elektrische Charakteristik der Farbstoffkolloide.* (Schlußmitteilung.) (Vgl. Kolloid-Ztschr. 25. 60; C. 1919. III. 844.) Eine weitere Warnung, die Kolloide nach ihrer Wanderungsrichtung im Stromfeld als positiv oder negativ zu bezeichnen. Die meisten Kolloide sind nicht von Natur positiv oder negativ, sondern verdanken diesen Zustand, wie Wo. OSTWALD in seiner Kongorubinschrift hervorhebt, nur augenblicklichen Umständen. Man sollte vorsichtiger sagen: $Fe(OH)_3$ in KOH anodisch wandernd, Kongorubin in A. kathodisch wandernd usw. (Kolloid-Ztschr. 26. 173—78. April [15/12.] 1919. Prag.)

LIESEGANG.

M. Polányi, *Studien über Leitfähigkeitserniedrigung und Adsorption durch lyophile Kolloide.* Die Herabsetzung der Leitfähigkeit von Elektrolyten durch in der Lsg. vorhandenes Kolloid kann erklärt werden durch Adsorption eines Teils von jenem und durch mechanische Behinderung der Ionenwanderung. Der zweite

Einfluß, die „Leitfähigkeiterniedrigende Wrkg.“ oder „L-Wrkg.“, läßt sich ermitteln, wenn eine kolloidale Lsg. in einer Pergamenthülse in W. getaucht und nach Erreichung des Diffusionsgleichgewichts einerseits die Leitfähigkeit der Lsg. innerhalb der Hülse, k_2 , andererseits diejenige der Lsg. außerhalb (reines Dispersionsmittel von jener), k_1 , bestimmt wird. Ist dann f der ‰-Gehalt an Kolloid, so berechnet sich die spezifische L-Wrkg. nach der Formel: $L = 100 \frac{k_1 - k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{f}$. Ferner ergibt sich aus den Leitfähigkeitsmessungen nach einer MAXWELLSchen Formel der „nichtleitende Raum“ (vom Kolloid pro g eingenommenes Volumen) unter der Annahme, daß die L-Wrkg. nur dadurch bedingt sei, daß die Kolloidteilchen durch ihre bloße Ggw. die Zahl der Ionen pro cem verringern und außerdem den Weg der Ionen durch den Zwang zu Umwegen verlängern, und wenn man sich die Kolloidteilchen kugelförmig vorstellt, nach der Gleichung: $\frac{k_2}{k_1} = \frac{2\varphi}{3-\varphi}$. Die Messungen lassen diesen Raum [100 (1 - φ)] nur wenig größer erscheinen als das spezifische Volumen kolloider Substanzen (ca. 0,8). Die Übersteigerung könnte der Vergrößerung der Kolloidteilchen durch eine wss. Hülle zuzuschreiben sein, die als für Ionen mehr oder weniger durchgängig anzunehmen ist. — Die Adsorption, durch Konzentrationsbest. bei Gleichgewichtsdialyse zu ermitteln, wird im thermodynamischen Zusammenhang mit der Beeinflussung des osmotischen Drucks behandelt, und es wird gezeigt, daß das Ergebnis dieser Betrachtungen und die beobachteten Tatsachen sich den oben entwickelten Anschauungen gut anschließen. (Biochem. Ztschr. 104. 237—53. 8/5. 1920. [Dez. 1919. — 20/1. 1920.] Karlsruhe.) SP.

Edgar Meyer, *Über den Einfluß des Elektrodenmaterials auf das Funkenpotential*. Das Funkenpotential zwischen frisch abgedrehten reinen Metallelektroden, bzw. solchen, deren Oberfläche durch Bestäubung frisch hergestellt ist, ist ein etwas höheres als bei gealterten Elektroden. Eine individuelle Wrkg. der Art des Materials der Elektrode, sowie ein Unterschied zwischen Anode u. Kathode deuten sich dabei an. Die Alterung vollzieht sich in Luft von Atmosphärendruck in einer Zeit von etwa 2 Stdn. Wahrscheinlich überdeckt eine allmählich wachsende Gassadsorption den ursprünglich vorhandenen individuellen Einfluß des Elektrodenmaterials. (Mitt. d. Phys. Ges. Zürich 1919. Nr. 19. 70—74.) FRANCK.*

M. M. Dadourian, *Reflexion der Elektronen von Metalloberflächen*. Es wurde durch Gegenfelder die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen untersucht, welche von einem Punkt ausgehen, in welchem ein Strahl von Elektronen nahezu senkrecht auf eine Kupferplatte auftrifft. Die Spannung der Primärelektronen wurde von 40—1000 Volt variiert. Die erhaltenen Kurven, deren Charakter wenig von der Geschwindigkeit der Primärelektronen abhängig ist, und die sämtlich ein Überwiegen von Elektronen unterhalb 20 Volt zeigen, werden vom Vf. durch die Summe zweier Exponentialfunktionen dargestellt. Es wird auch versucht, dies theoretisch zu begründen. (Phys. Rev. [3] 14. 434—39. 1919.) HERTZ.*

K. W. Fritz Kohlrausch, *Die Streuung der γ -Strahlen*. Die Arbeit befaßt sich mit den von den γ -Strahlen des Ra (Ra C) an Materie erzeugten harten Sekundärstrahlen. Von einem starken Ra-Präparat wurde ein γ -Strahlenbündel ausgeblendet, das in 50 cm Entfernung auf den Sekundärstrahler traf. Die von diesem ausgehende sekundäre Strahlung wurde unter verschiedenen Emissionswinkeln an einer Ionisierungskammer untersucht, die um den Radiator herum auf einem Kreise bewegt werden konnte. Bleiabsorber unmittelbar vor dem Ra-Präparat gestatten eine Filterung der Primärstrahlung, d. h. eine Änderung in der Zus. der erregenden γ -Strahlung. Bleiabsorber zwischen Strahler und Ionisierungskammer erlauben die Unters. der Sekundärstrahlungsqualität. Als Radiatoren wurden quadratische

Scheiben aus *C*, *Al*, *Zn*, *Sn*, *Pb* verwandt. In der Sekundärstrahlung sind zwei verschiedene durchdringende Komponenten S_1 und S_2 enthalten. Der Absorptionskoeffizient und damit die Qualität von S_1 in *Pb* erwies sich als unabhängig von der Natur des Radiators, S_1 ist als eine gestreute K_1 -Strahlung anzusehen (K_1 ist die härteste Ra C-Strahlung). Ebenso ist S_2 wahrscheinlich als zerstreute K_2 -Strahlung, eine andere primäre Ra C-Strahlung, anzusehen. Die Massestreueung nimmt beim S_1 mit dem At.-Gew. ab, bei S_2 mit diesem zu. Die Streueung pro Atom ist im ersten Falle proportional mit der Atomnummer, im zweiten Falle wächst sie schneller. Die Asymmetrie der weicheren Sekundärstrahlung nimmt mit steigendem At.-Gew. des Strahlers zu. Eine quantitative Verwertung des experimentell gewonnenen Zahlenmaterials versucht Vf. an Hand einer von DEBYE entwickelten Theorie, nach der die von der Primärwelle getroffenen und mit deren Frequenz schwingenden Elektronen des Strahlenmaterials infolge ihrer regelmäßigen Anordnung im Atom Anlaß zu Interferenzerscheinungen geben, die auch dann nicht gänzlich verschwinden, wenn die Atome völlig regellos (amorpher Körper) orientiert sind. Wenn auch die genannte Theorie zunächst eine qualitative Darst. der beobachteten Erscheinungen zu geben scheint, ist Vf. doch aus verschiedenen Gründen der Meinung, daß die Streuvorgänge nicht durch Welleninterferenzen zu erklären sind. Es muß zunächst noch aufgeklärt werden, warum die durch das transversale elektrische Feld des Wellenzuges bis zur Auslösung beschleunigten Elektronen sich nicht nur oder mindestens nicht vorwiegend senkrecht zur γ -Richtung bewegen, vielmehr deren Richtung bevorzugen. (Physikal. Ztschr. 21. 193—98. 15/4. 192. [28/7. 1919.] Wien.)

BYK.

William Duane und Takeo Shimizu, *Die Beziehung zwischen Intensität der allgemeinen X-Strahlung und der Atomzahl der Antikathode*. KAYE hatte 1908 gefunden, daß die Intensität des kontinuierlichen Röntgenspektrums bei gleicher Spannung und Stromstärke proportional dem At.-Gew. des Antikathodenmaterials wäre. Es wird nun die Frage beantwortet, ob nicht auch hier, wie bei der charakteristischen Strahlung, die Ordnungszahl und nicht das At.-Gew. des Elements maßgebend sei. Es wurde ein Glühkathodenrohr benutzt, bei welchem unter genauer Wahrung der geometrischen Verhältnisse mit Hilfe einer drehbaren Antikathode nacheinander *Cu*, *Ni*, *Co* und *Fe* in den Brennfleck gebracht werden konnten. Da die charakteristische Strahlung dieser Elemente durch die Glaswand des Rohres völlig absorbiert wird, kann die mittels einer Ionisationskammer gemessene Intensität der austretenden Strahlung unmittelbar als Maß für die Gesamtintensität des kontinuierlichen Spektrums benutzt werden. Als Spannungsquelle diente eine Hochspannungsbatterie. Es zeigte sich, daß in dem Spannungsbereich von etwa 20—41 Kilovolt diese Intensität genau proportional der Ordnungszahl und nicht dem Atomgewicht ist. Der Beweis hierfür konnte an den benutzten Elementen wegen der inversen Stellung von *Co* und *Ni* in der Reihe der At.-Gew. mit besonderer Schärfe erbracht werden. (Phys. Rev. [2] 14. 525—29. 1919.)

HERTZ.*

William Duane und Takeo Shimizu, *Über das Spektrum der X-Strahlen aus einer Aluminiumkathode*. Zur Nachprüfung des von BARCLA u. WHITE und von WILLIAMS aus Absorptionsmessungen gezogenen Schlusses, daß *Al* bei 0,37 und 0,49 Å. eine kurzwellige charakteristische Strahlung (*J*-Strahlung) besäße, wurde das Emissionsspektrum einer Coolidgeöhre mit *Al*-Antikathode im Gebiete von 0,1820—1,259 Å. mit Hilfe eines Spektrometers mit Kalkspatkrystall u. Ionisationskammer aufgenommen. Es ergaben sich außer dem kontinuierlichen Spektrum einige schwache Maxima, welche jedoch ihrer Wellenlänge nach als die Hauptlinien der *K*-Serie des *Mo* und der *L*-Serie des *Pb* erkannt wurden. Das Auftreten der erstoren ist auf das Vorhandensein von *Mo* in der benutzten Röhre,

das der letzteren auf die Sekundärstrahlung der Bleibenden zurückzuführen. Von einer kurzwelligen Linienstrahlung des Al ist keine Andeutung zu finden. (Phys. Rev. [2] 14, 389—93. 1919.)

HERTZ*

G. Tammann, *Über die Lösungswärme*. Theorie der Lösungswärme. Der Vergleich der *Lösungswärme* mit der *Schmelzwärme* führt sofort zur Entscheidung, ob ein Lösungsakt von chemischen Rkk. begleitet wird oder nicht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 109, 215—20. 16/1. 1920. [15/10. 1919.] Göttingen, Inst. f. physik. Chem. d. Univ.)

JUNG.

William Cudmore Mc Cullagh Lewis, *Studien über Katalyse*. Teil XII. *Katalytische Kriterien und die Strahlungshypothese*. (Teil XI.: Journ. Chem. Soc. London 115, 710; C. 1920. I. 316.) Als Kriterien der Katalyse werden vielfach die fünf Sätze aufgestellt: 1. Die chemische Zus. des Katalysators ist am Ende des Vorganges unverändert. — 2. Kleine Mengen des Katalysators bewirken die Umwandlung großer Mengen der reagierenden Stoffe. — 3. Ein Katalysator hat keinen Einfluß auf den Endzustand des Gleichgewichtes. — 4. Ein Katalysator verändert die Geschwindigkeit zweier umgekehrten Vorgänge in gleichem Maße. — 5. Ein Katalysator kann keinen Vorgang auslösen, sondern nur seine Geschwindigkeit beeinflussen. Von diesen enthalten bei Ausschluß von Nebenvorgängen 1 u. 2 tatsächliche Erfahrungen. Für Satz 5 ergibt die Betrachtung vom Standpunkt der Strahlungshypothese zwei mögliche Fälle, indem der Katalysator einfach beschleunigend wirkt oder durch stoffliche Teilnahme am Vorgang eine neue Rk. ermöglicht. Die zusammengehörigen Sätze 3 und 4 können im homogenen System nach der Strahlungshypothese nur richtig sein, wenn die Wärmetönung sehr klein oder die Gleichgewichtskonstante annähernd 1 ist; in heterogenen Systemen dürfte selbst diese Annäherung kaum gelten. Eine allgemeine Gültigkeit kommt somit 3 und 4 nicht zu. (Journ. Chem. Soc. London 115, 1360—66. Dez. [31/10.] 1919. Liverpool. Univ. MUSPRATT Lab. f. Physikal. u. Elektrochem.)

FRANZ.

B. Anorganische Chemie.

Jacques Loeb, *Der Einfluß von Elektrolyten auf die Elektrisierung und die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers durch Kollodiummembran*. (Vgl. Proc. National Acad. Sc. Washington 5, 440; C. 1920. I. 550.) Wenn reines W. durch eine Kollodiummembran von einer Elektrolytlsg. getrennt ist, so wird die Diffusionsgeschwindigkeit des W. nicht allein durch die Gasdruckkräfte, sondern auch durch elektrische Kräfte beeinflusst. Das W. wird von dem gel. Stoff angezogen, als ob die Wassermoleküle elektrisch geladen wären, wobei das Vorzeichen der Ladung und die Stärke der Anziehung sich aus den folgenden Regeln ergibt. a) Lsgg. von Neutralsalzen mit ein- oder zweiwertigen Kationen beeinflussen die Diffusionsgeschwindigkeit so, als ob die Wasserpartikelchen positiv geladen, durch das Anion des Elektrolyten angezogen, durch sein Kation aber abgestoßen würden. Die anziehende und abstoßende Kraft nimmt mit der Anzahl der Ladungen des Ions zu und vermindert sich umgekehrt einer Größe, die als Radius des Ions bezeichnet wird. Dieselbe Regel gilt auch für Lsgg. von Alkalien. b) Lsgg. von neutralen oder sauren Salzen mit einem drei- oder vierwertigen Kation beeinflussen die Diffusionsgeschwindigkeit des W. so, als ob die Wasserpartikelchen negativ geladen wären, durch das Kation angezogen u. durch das Anion des Elektrolyten abgestoßen würden. Säurelsgg. gehorchen demselben Gesetze. Der große elektrostatische Effekt des H-Ions ist wahrscheinlich durch seinen kleinen Ionenradius verursacht. Die Anzahl von Molekülen des gel. Stoffes, die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der Kollodiummembran diffundiert, ist ungefähr proportional der Konz. des Elektrolyten und dieselbe für gleiche Konz. von LiCl, NaCl, MgCl₂ u. CaCl₂. Demnach entspricht die Diffusionsgeschwindigkeit den

Forderungen der kinetischen Theorie. (The Journal of General Physiology 1. 717—54. 20/7. [24/5.] 1919. Lab. des ROCKEFELLER-Inst. für medicin. Unterss. Sep. v. Vf.) J. MEYER.

Jacques Loeb, *Elektrisierung des Wassers und osmotischer Druck*. (Vgl. The Journ. of General Physiology 1. 717; vorst. Ref.) An zwei amphoterer Elektrolyten, Aluminiumhydroxyd und Gelatine, wird gezeigt, daß W. in Ggw. eines sauren Salzes durch eine Kolloidmembran in Lsgg. dieser Stoffe hineindiffundiert, als ob ihre Partikelchen negativ geladen wären, während W. in Lsgg. dieser Elektrolyte, wenn sie als mono- oder bivalente Salze vorliegen, hineindiffundiert, als ob die Partikelchen des W. positiv geladen wären. Der Wendepunkt für das Vorzeichen der Elektrisierung des W. scheint mit dem isoelektrischen Punkt der beiden Amphoterer zusammenzufallen, der bei Gelatine einer H-Ionenkonz. $2 \cdot 10^{-5}$ -n. und bei $\text{Al}(\text{OH})_3$ einer solchen von 10^{-7} -n. entspricht. Das scheinbar positiv geladene W. diffundiert durch eine Kolloidmembran mit geringerer Geschwindigkeit in eine Lsg. von Ca- u. Ba-Gelatinaten, als in solche von Li-, Na-, K- oder NH_4 -Gelatinaten derselben Konz. Scheinbar negativ geladenes W. diffundiert auch langsamer in eine Gelatinesulfatlsg., als in eine solche von Gelatinechlorid oder -nitrat derselben Gelatinekonz. u. von H-Ionen. Es wird geschlossen, daß der osmotische Druck nicht allein von der Konz. des gel. Stoffes, sondern auch von den elektrostatischen Wrkgg. der anwesenden Ionen abhängt. Der Einfluß der Ionen auf den osmotischen Druck muß derselbe wie auf die Anfangsgeschwindigkeit der Diffusion sein. (The Journal of General Physiology 2. 87—106. 20/9. [21/7.] 1919. ROCKEFELLER-Inst. f. Mediz. Unterss. Sep. v. Vf.) J. MEYER.

Jacques Loeb, *Einfluß der Konzentration von Elektrolyten auf die Elektrisierung und die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers durch Kolloidmembrane*. (Vgl. The Journal of General Physiology 2. 87; vorsteh. Ref.) (The Journal of General Physiology 2. 173—200. 20/11. [6/9.] 1919. Sep. v. Vf. — C. 1920. II. 550.) J. MEYER.

Jacques Loeb, *Einfluß einer geringen Änderung der Kolloidmembrane auf das Vorzeichen der Elektrisierung des Wassers*. (Vgl. The Journal of General Physiology 2. 173; vorst. Ref.) Kolloidmembranen, die mit einer 1%,ig. Gelatine-lsg. behandelt worden sind, zeigen ein anderes osmotisches Verh. als Kolloidmembranen ohne derartige Behandlung bei Lsgg. von drei- u. vierwertigen Kationen, die eine negative Elektrisierung des W. hervorrufen, während sie sich gegen Lsgg. von Säuren und Salzen, die eine positive Elektrisierung hervorrufen, gleich verhalten. Trennt man z. B. Lsgg. von AlCl_3 oder LaCl_3 durch eine gelatinierte Kolloidmembran von reinem W., so diffundiert das W. schnell in die Lsgg., während dies bei gewöhnlichen Kolloidmembranen nicht der Fall ist. Dies verschiedene Verh. der beiden Membranen ist nicht auf Verschiedenheiten in ihrer Durchlässigkeit zurückzuführen, da Säuren durch beide mit gleicher Geschwindigkeit hindurchdiffundieren. Die Unterschiede sind darin begründet, daß das W. in Ggw. der mehrwertigen Kationen durch die gelatinierten Membranen in Form von negativ geladenen Partikelchen, durch die anderen Membranen aber in Form von positiv geladenen Partikelchen hindurchwandert. Ebenso wie Gelatine wirkt eine Behandlung mit Casein, Eieralbumin, Blutalbumin, Edestin. (The Journal of General Physiology 3. 255—71. 20/1. 1920. [25/11. 1919.] Sep. v. Vf.) J. MEYER.

Ramsay Middleton Winter und **Herbert Brereton Baker**, *Die Einwirkung des Erhitzens auf das Absorptionsvermögen der Zuckerkohle für Schwefeldioxyd*. Die D. sehr reiner Zuckerkohle stieg bei 40-stdg. Erhitzen auf 900° von 1,76 auf 1,84. Gleichzeitig stieg die von 1 g absorbierte Menge SO_2 von 97 ccm auf 288 ccm. (Journ. Soc. Chem. London 117. 319—20. März [3/3.] London. Imperial Coll.) Po.

E. F. Lundelius, *Adsorption und Löslichkeit*. Bei Verss. mit violetten Lagg. von J in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Chlf. mit Blutkohle als

Adsorbens lassen erkennen, daß Adsorption und Löslichkeit im großen ganzen im umgekehrten Verhältnis zueinander stehen, so daß die Adsorption zunimmt, wenn die Löslichkeit sich verringert. Bei der Adsorption aus gesättigten Dämpfen dieser und ähnlicher Lsgg. ist die Dicke der adsorbierten Schichten approximativ gleich. (Kolloid-Ztschr. 26. 145—51. April [4/1.] Lund. Physikal. Inst.) LIESEGANG.

F. W. Aston, *Neon*. Durch Kanalstrahlenanalyse wurde festgestellt, daß das atmosphärische Neon (At.-Gew. 20,200 für $O = 16$) ein Gemisch aus 2 Isotopen mit den At.-Gew. 20,00 u. 22,00 (Genauigkeit etwa $\frac{1}{10}\%$) ist. (Nature 104. 334. 1919.) BERNDT.*

Sir Robert Hadfield, *Die Okklusion von Gasen durch Metalle*. Einleitende Ausführungen, im wesentlichen bibliographischen Charakters, zu einer Reihe von Vorträgen (vgl. folg. Reff.). (Trans. Faraday Soc. 14. 173—91. Juli 1919. [12/11.* 1918.]) BUGGE.

Alfred W. Porter, *Allgemeine Bemerkungen über die Okklusion von Gasen in Metallen*. Besprechung der bei der Okklusion in Betracht kommenden Vorgänge (chemische Verb. zwischen Metall und Gas, feste Lsg., Lsg. unter Oberflächenadsorption, Oberflächenkondensation, Inklusion) und der Verss. zur Deutung dieser Vorgänge; daran anschließend kurze Diskussion. (Trans. Faraday Soc. 14. 192—97. Juli 1919. [12/11.* 1918.]) BUGGE.

Cosmo Johns, *Über die physikalischen Eigenschaften von Metallen und ihre Beeinflussung durch die von ihnen okkludierten Gase*. Alle industriell verwendbaren Metalle enthalten Gase okkludiert. Vf. weist darauf hin, daß die Okklusion von Gasen durch diese Metalle die Eigenschaften der letzteren weitgehend beeinflußt. Man darf deshalb nicht vergessen, daß wir von den Eigenschaften reiner Metalle oder Legierungen soviel wie nichts wissen. (Trans. Faraday Soc. 14. 198—201. Juli 1919. [12/11.* 1918.]) BUGGE.

J. W. Mc Bain, *Theorien der Okklusion und die Sorption des Jods durch Kohle*. Vf. betont die Notwendigkeit, von Adsorption oder Absorption nur dann zu sprechen, wenn experimentell nachgewiesen ist, daß nur der eine dieser oft gleichzeitig vorkommenden Vorgänge vorliegt. Von den zur Erklärung der Sorptionserscheinungen gemachten Vorschlägen hält er die LANGMUIRSche Hypothese für am meisten beachtenswert, wonach alle diese Erscheinungen als chemische Vorgänge zu deuten sind. Er berichtet ferner über eigene Verss. über die Sorption von Jod (in Toluol-, Bzl-, CCl_4 -Lsgg.) durch Kohle (Holz-, Tier- und Zuckerkohle). Die Verss. ergaben, daß zunächst eine rasche Oberflächenkondensation stattfindet, auf die dann eine lang andauernde Diffusion folgt, die sich bei Anwendung von Tierkohle auf mehr als die Hälfte des gesamten sorbierten Jods erstreckt. (Trans. Faraday Soc. 14. 202—12. Juli 1919. [12/11.* 1918.]) BUGGE.

C. Matignon und G. Marchal, *Über einige Eigenschaften des Natriumnitrits*. Einige neue Eigenschaften wurden an sehr reinem $NaNO_2$ festgestellt, F. 276,9° korr. Ferner werden angegeben die molekulare Lgs., Neutralisations- und B.-Wärme. Gegen Farbstoffe, die nicht von HNO_3 zerstört wurden, verhielten sich HNO_2 und HNO_3 nicht verschieden. Direkte Oxydation der Lsg. von $NaNO_2$ durch O gelang nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 232—33. [26/1.*]) BISTER.

Fred. C. A. H. Lantsberry und R. A. Page, *Erstarrungspunkte der Gemische von Metallchloriden. I. Gemische von Natrium-, Kalium- und Calciumchlorid*. Zum Härten und Tempern von Stahl werden Bäder aus geschmolzenen Alkali- u. Erdalkalichloriden benutzt, für deren Zus. in der Technik verschiedene Rezepte vorgeschlagen sind. Um die FF. dieser Gemische genau zu bestimmen, wurden die Erstarrungskurven des Systems $NaCl-KCl-CaCl_2$ gemessen. Die Erstarrungspunktkonzentrationskurve der $NaCl-KCl$ -Gemische zeigt in Übereinstimmung mit früheren Unterss. ein Minimum von 652° zwischen 50 u. 60% KCl . Im System $NaCl-CaCl_2$

wurde ein Minimum bei 505° mit der Zus. 72,5% CaCl_2 u. 27,5% NaCl festgestellt, während im System $\text{KCl}-\text{CaCl}_2$ eine Verb. $2\text{KCl} \cdot 3\text{CaCl}_2$ mit dem F. 725° und den eutektischen Temp. 608 und 590° beobachtet wurde. In dem ternären System $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CaCl}_2$ wurden zwei ternäre eutektische Punkte festgestellt. Der erste von der Zus. 70% CaCl_2 , 25% NaCl und 5% KCl erstarrt bei 495°, der zweite von der Zus. 30% CaCl_2 , 20% NaCl und 50% KCl bei 530°. Dieses Ergebnis ist insofern etwas enttäuschend, als das Eutektikum $\text{CaCl}_2-\text{NaCl}$ durch Zusatz von KCl nicht mehr erniedrigt werden kann. Die von MENGE (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 72. 162; C. 1911. II. 1579) beobachtete Verb. $4\text{NaCl} \cdot \text{CaCl}_2$ konnte nicht gefunden werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 39. T. 37–41. 28/2. 1920. [29/3. 1917.] Birmingham.)

J. MEYER.

Jaroslav Heyrovský, Die Elektroaffinität von Aluminium. I. Die Ionisation und Hydrolyse von Aluminiumchlorid. Betrachtungen über die Konz. der einzelnen Ionengattungen in Lsgg. von AlCl_3 müssen durch Messungen von EKK. ergänzt werden. Es wurde die Zelle untersucht: $\text{Hg} | \text{AlCl}_3$ in Kalomel | $\text{H}_2(\text{Pt})$. Daraus konnte dann der Betrag der Ionisation und Hydrolyse bestimmt werden, sowie die stufenweise Ionisation der einzelnen Kationen Al^{+++} , AlCl^{++} , AlCl_2^+ , AlCl_3 . Die Hydrolyse der Al-Salze scheint durch die Art der Auflösung beeinflusst zu werden. Die Ionisation von AlCl_3 in Cl -Ionen ist um etwa 20% geringer als die des KCl von äquivalenter Konz. Das basische Löslichkeitsprod. des $\text{Al}(\text{OH})_3$ ergibt sich zu $1,06 \cdot 10^{-33}$. Die Ionisationswärme des Hydroxyds wird zu 9657 cal. berechnet. Die Beweglichkeit des Ions Al^{+++} ist $3 \times 49,2$, die von AlCl^{++} 2×47 . Das Diffusionspotential wird berechnet u. mit Formeln aus der Literatur verglichen. (Journ. Chem. Soc. 117. 11–26. Januar 1920. [20/10. 1919.] London, Chem. Abt. des Univ. College, und Prag. Chem. Lab. der Böhm. Univ.)

BYK.

Jaroslav Heyrovský, Die Elektroaffinität von Aluminium. II. Die Aluminiumelektrode. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 117. 118. 11; vorst. Ref.) Eine Reihe von Verss. zeigte, daß sich Al-Draht als Elektrode passiv verhält. Das Potential ist stark negativ in Chloridlsgg., weniger negativ in Bromiden, Jodiden, Sulfaten und höchst passiv in Nitratlsgg., weil offenbar oxydierende Lsgg. stark passivierend wirken. Ebenso wurde auch der Einfluß des Anions auf Auflösung von Al in Säuren und auf die Fällung des Metalles durch stärker basische Metalle untersucht. Für die Messungen an aktivem Al wurde das Amalgam dargestellt, das wesentlich die gleiche EK. zu haben scheint wie das aktive reine Metall. Je stärker sauer die Lsg. war, desto konstanter war die EK. Für den elektrochemischen Prozeß $\text{Al} + 3\text{OH}' \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\ominus$ ergibt sich aus den Messungen die EK. $-1,337$ Volt bei 25°. (Journ. Chem. Soc. London 117. 27–36. Jan. 1920. [20/19. 1919.] London, Chem. Abt. d. Univ.-College.)

BYK.

M. de Broglie, Über die Absorptions-K Banden der seltenen Erden für X-Strahlen. Es konnten folgende Banden festgestellt werden: Für Thulium mit der Ordnungszahl 69 war $\lambda = 0,208 \cdot 10^{-8}$ cm, für Neo-Ytterbium mit der Ordnungszahl 70 war $\lambda = 0,2015 \cdot 10^{-8}$ cm und für Lutetium mit der Ordnungszahl 71 war $\lambda = 0,195 \cdot 10^{-8}$ cm. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 725. [22/3.*].)

J. MEYER.

Wilhelm Biltz, Notiz über das System Eisenoxydhydrat/Arsenige Säure. T. ORYNG (Kolloid-Ztschr. 22. 149; C. 1918. II. 697) glaubte, auf Grund seiner Verss. auf die B. eines Ferriarsenits schließen zu können. Diese Anschauung wird widerlegt. Hier sowohl, wie auch bei der Verwendung des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bei Arsenvergiftungen handelt es sich ausschließlich um Adsorption. (Kolloid-Ztschr. 26. 179–80. April [15/1.] Clausthal i. H.)

LIESEGANG.

R. Gans und A. Fonseca, Die magnetischen Eigenschaften von Nickel-Kupfer-Legierungen. Die Legierungen wurden in einem elektrischen Ofen hergestellt. Die

Konz. konnte meist mit genügender Genauigkeit aus den angewandten Mengen berechnet werden. Für die Curietemp. als Funktion der Konz. hat man eine unstetige oder stetige Kurve zu erwarten, je nachdem die zugesetzte Substanz eine chemische Verb. mit der ursprünglichen eingeht oder nicht, so daß diese Kurve eine Unterscheidung hierüber, sowie auch über vollständige oder teilweise Mischbarkeit erlaubt. Zur Ermittlung der Curietemp. der einzelnen Legierungen wurden die Ablenkungen gemessen, die bei verschiedenen Temp. ein Stäbchen der zu untersuchenden Substanz im Magnetfelde erfährt. Es waren Temperaturbäder für Temp. zwischen -150 und $+150^\circ$ erforderlich. Zwei Transformationspunkte, die man eigentlich erwarten sollte, ließen sich aus den Beobachtungen an den Legierungen nicht ableiten. Die spezifische Suszeptibilität der Legierungen verschiedener Konz. wurde bei der festen Temp. von 15° bestimmt. Die Suszeptibilitäten wurden gemessen, nachdem die Legierung vorher 6 Stdn. lang auf ungefähr 800° erwärmt worden war; dies geschah zum Ausgleich etwaiger Inhomogenitäten durch Diffusion. Die Suszeptibilität bei Zimmertemp. wächst zuerst langsam mit dem Ni-Gehalt bis 45% , um von 50% an schnell anzusteigen. Über 60% ließen sich keine Messungen ausführen, da bei 15° das Material dann ferromagnetisch ist. Die Vf. schließen aus ihren Verss., daß entgegen der TAMMANNschen Regel (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 73; C. 1909. I. 421) ferromagnetische in unmagnetischen Krystallen gelöste Krystalle ferromagnetische Legierungen bilden können. Cu-Ni-Legierungen erweisen sich durch ihr magnetisches Verhalten als solche von beschränkter gegenseitiger Mischbarkeit. Die Mischungslücke ist verhältnismäßig klein, so daß bei früheren thermischen und mikrographischen Versuche eine lückenlose Folge von Mischkrystallen angenommen wurde. (Ann. der Phys. [4] 61. 742–52. 4/5. 1920. [4/10. 1919.] La Plata Instituto de Fisica.)

BYK.

O. Hönigschmid und L. Birckenbach, *Revision des Atomgewichtes des Wismuts. Analyse des Wismutchlorids.* Um die möglichen Isotopen des Bi aufzufinden, haben die Vf. die Chloride und Bromide des Bi analysiert, untersucht u. die von TH. W. RICHARDS und seinen Mitarbeitern angewendeten Methoden benutzt. Das Verhältnis $\text{BiCl}_3 : 3\text{AgCl}$ wurde gravimetrisch, das Verhältnis $\text{BiCl}_3 : 3\text{Ag}$ mittels gravimetrischer Titration mit Hilfe des Nephelometers bestimmt. Aus dem ersten Verhältnisse ergab sich das *At.-Gew. des Bi* = 209,024, aus dem letzten zu 209,027, so daß der Wert 209,026 als der zurzeit wahrscheinlichste angesehen werden kann. Er ist um eine Einheit höher als der bisher angenommene. (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 1920. 83–86. 6/3. Sep. v. Vf.)

J. MEYER.

C. Zenghelis und B. Papaconstantinou, *Über das kolloidale Rhodium.* Fein verteiltes Rh, gewonnen durch Legierung des kompakten Metalles mit Zn, Behandlung der Legierung mit HCl und Königswasser und Fällung mit Ameisensäure u. Natriumformiat, wurde in $\text{Na}_3\text{Rh}_2\text{Cl}_{12}$ verwandelt u. dieses in Ggw. von protalbinsaurem Na mit Hydrazinhydrat, H oder Natriumamalgam reduziert. Jedoch erhält man auf diesem Wege nur Rhodiumpulver oder sehr verd. kolloidale Lsgg. Bei der sehr langsam verlaufenden Reduktion mit H färbt sich die anfangs rote Lsg. zunächst gelb, später schwarz; die von CASTORO (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 41. 126; C. 1904. II. 938) mit Allylalkohol oder Acrolein erhaltenen gelben bis braungelben Lsgg. haben daher vermutlich ein kolloidales Suboxyd enthalten. Die Einw. von Natriumamalgam führt rasch, aber unter gleichzeitiger B. von Rhodiumamalgam zum Ziele. Am besten reduziert man mit Formaldehyd in alkal. Lsg. bei 40° ; nach dem Eintrocknen bildet das Kolloid glänzende, schwarze Blättchen mit 33% Rh, dessen Lsgg. sich in 2 Jahren nicht veränderten. Es absorbiert in Lsg. 2500 bis 2960 Vol. H; von CO wurde bei $12-14^\circ$ das 346-fache Vol., bei 60° das 1820-fache Vol. absorbiert. 5 ccm einer schwach alkal., 0,0017 g Rh enthaltenden Lsg. lieferten beim Durchleiten eines Gemisches von 3 Vol. H u. 1 Vol. N nach 4 Stdn.

bei 90° nur 3,2 ccm $\frac{1}{100}$ -n. NH_3 . Da die früheren Verss. zur *Synthese von NH_3* (vgl. ZENGHELIS, C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 914; C. 1916. II. 636) in saurer Lsg. ausgeführt wurden, und kolloidales Rh in saurer Lsg. sofort ausflokt, wurde mit Erfolg versucht, eine haltbare Lsg. durch Zusatz von Weinsäure und Kaliumtartrat herzustellen. Eine solche Lsg. lieferte z. B. nach 90 Min. bei 90° 16,64 ccm $\frac{1}{100}$ -n. NH_3 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1058—61. 3/5. [19/4.*]) RICHTER.

Paul Fuchs, *Über die galvanischen Spannungen der Legierungen von Zink und Cadmium mit Zinn, Blei und Wismut*. Es wurde experimentell die Frage nach der Abhängigkeit der Spannung von der Zus. für mehrere Legierungsreihen untersucht, bei denen große Mischungslücken auftreten, die vom unedleren Metall bis in die Nähe des edleren reichen, bei denen also nur ganz kurze, am edleren Metall reiche Mischkristallreihen vorliegen. Durch die vorgenommenen Messungen werden die Anschauungen von G. TAMMANN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 107. 136 u. 161; C. 1919. III. 453) über den Verlauf der Spannungslinien von Legierungsreihen vollkommen bestätigt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 109. 80—88. 11/12. [31/7.] 1919. Göttingen, Inst. f. physik. Chem.) JUNG.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Ernst Schiebold, *Die Verwendung der Lauediagramme zur Bestimmung der Struktur des Kalkspats*. Als Ziel der Arbeit wird die Angabe passender Methoden der Indicesbest. und die Ausgestaltung der Lauediagramme zu einem brauchbaren Mittel der Strukturbest. bezeichnet. Eine Prüfung des gefundenen methodischen Verfs. am Steinsalz gibt eine Bestätigung des BRAGGSchen Strukturmodells. Aus der abgeleiteten Struktur des Kalkspats lassen sich die Spaltbarkeitsverhältnisse aus dem BRAGGSchen Modell befriedigend erklären. (Leipziger Abh. 36. 65 bis 213. 1919. Leipzig; ausführliches Referat s. Physikal. Ber. 1. 752. Referent SCHULZ.) PFLÜCKE.

Graf. V. Shannon, *Anglesit aus dem Coeur d'Alenedistrict, Idaho*. Krystallographische Unters. von besonders zur Ausmessung geeigneten Anglesitkrystallen aus der Hypotheek Mine bei Kingston. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 47. 287 bis 292. April 1919.) BISTER.

T. H. Lee, *Zwei neue Zirkonminerale Orvillit und Oliveirait*. Aus dem früher Baddeleyit genannten Gestein aus der Gegend von Caldas, Minas Geraes, Brasilien, wurde von ORVILLE A. DERBY ein krystallisiertes Zirkonoxyd isoliert, dem jetzt der Name *Baddeleyit* vorbehalten bleibt, während das Gestein *Caldesit* benannt worden ist. In Höhlungen desselben findet sich ein Zirkonsilicatgemisch, das durch Behandlung mit einer HF—HCl-Mischung zerlegt wurde in den darin unl. *Zirkonit*, $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, und ein in Lsg. gegangenes, später auch mechanisch getrenntes neues Zirkonsilicat von der Zus. $8\text{ZrO}_2 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, das Vf. *Orvillit* benannt hat. — Im *Euzenit* eines unbekanntes V. in Espirito Santo wurde ein neues amorphes, gelblichgrünes Mineral „*Oliveirait*“ aufgefunden, das die Zus. $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hat und als sekundäres Prod. des Euxenits angesprochen wird. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 47. 126—32. Febr. 1919.) BISTER.

G. F. Herbert Smith und R. H. Solly, *Über Sartorit und das Problem seiner Krystallform*. Krystallographische Unters. von 6 Sartoritkrystallen. Außer dem Sartorit existiert noch eine von C. O. TRECHMANN als Sartorit beschriebene besondere Spezies Sartorit- α von wahrscheinlich derselben chemischen Zus. (Mineral Magazine 18. 259—316. Mai 1919. [16/6. 1914 u. 19/6.* 1917.]) BISTER.

Graf V. Shannon, *Eine neue Beschreibung des Amesits*. Die physikalischen, optischen und chemischen Eigenschaften des Minerals der Zus. $2(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden beschrieben. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 49. 96—98. Februar.) BISTER.

Frank L. Hess und Roger C. Wells, *Brannerit, ein neues Uranmineral*. Beschreibung eines in prismatischen Körnern bei Stanley Basin, Idaho, gefundenen schwarzen, bemerkenswert homogenen, aber von dünnen Quarzadern durchzogenen neuen Minerals komplizierter Zus. mit dem nächst der Pechblende höchsten Urangehalt und starker Radioaktivität. Farbe des Dünnschliffs: gelblichgrün. Strich grünlichbraun. Härte ca. 4,5. Wird durch konz. H_2SO_4 oder durch $HF-H_2SO_4$ -Gemisch zers. Die Analyse wird eingehend beschrieben und erörtert. (Journ. Franklin Inst. 189. 225—37. Febr.)

BISTER.

L. J. Spencer, *Neue Krystallformen an Pyrit, Calcit und Epidot*. Die beschriebenen neuen Formen wurden an Krystallen unbekanntem Ursprungs gemessen. Es werden Ratschläge gegeben, um die Wrkg. der beginnenden Zers. des Pyrits unschädlich zu machen und die Zers. zu verhindern. (Mineral. Magazine 10. 1—9. März 1920. [4/11.* 1919.])

BISTER.

W. R. Schoeller und A. R. Powell, *Villamaninit, ein neues Mineral*. Das neue Mineral ist wahrscheinlich ein Disulfid der Pyritgruppe (Cu, Ni, Co, Fe) (S, Se). Zus.: Cu 19, Ni 18, Co 7, Fe 4, S 50, Se 1,5%. Stumpf metallisch glänzende, undurchsichtige, eisenschwarze, reguläre Krystalle oder kleine knollige Aggregate. Härte 4,5. D. 4,4—4,5. Strich: rußig schwarz. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr entsteht ein S- u. Se-Beschlag. L. in HNO_3 , wobei eine S-Kugel zurückbleibt. V. im Cármenesdistrikt bei Villamanin, Provinz León, Spanien. Die Analysenverf. wird eingehend beschrieben. (Mineral. Magazine 19. 14—18. März 1920. [4/11.* 1919.])

BISTER.

F. Meißner, *Untersuchungen über Schmelz- und Umwandlungserscheinungen am Spodumen*. Vf. untersuchte die *Umwandlung von α -Spodumen in β -Spodumen* nach der Methode der Dichteänderung von TAMMANN, sowie optisch durch Beobachtung der Trübung (B. von mkr. Spalten infolge der Umwandlung). Zwischen 850 u. 900° konnte eine Dichteabnahme noch festgestellt werden. Ribbildung ließ sich bereits zwischen 690 und 720° beobachten. Der α -Spodumen ist jedenfalls bei 690° noch instabil. Da die Umwandlungsgeschwindigkeit schon bei 800° fast unmeßbar klein ist, so ist die Wahrscheinlichkeit sehr groß, daß die Kurve der linearen Umwandlungsgeschwindigkeit die Temperaturachse asymptotisch berührt, die Umwandlung bei gewöhnlichem Druck irreversibel ist. Die Temp. des Beginns der Umwandlung steigt mit der Erhitzungsgeschwindigkeit; bei langsamer Erhitzung tritt ein (scheinbarer) Haltepunkt bei 956° auf, der sich bei schnellem Erhitzen zu einem Intervall (950—1050°) ausdehnt.

Die als β -Spodumen u. γ -Spodumen unterschiedenen Modifikationen sind wahrscheinlich als identisch anzusehen, da der F. des ersteren (1320—1400°) und der E. (1290—1230°) der letzteren sich bei langsamerer Erhitzung, bzw. Abkühlung einander nähern. Der Unterschied in der D. ist darauf zurückzuführen, daß β -Spodumen oft noch α -Spodumen enthält. *Natürlicher und künstlicher Spodumen* verhielten sich gleich. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 110. 187—95. 12/3. 1920. [22/2. 1919.] Göttingen, Inst. f. physik. Chemie d. Univ.)

GROSCHUFF.

O. Mügge, *Über Translationen am Schwefel, Periklas und Kupferkies und einfache Schiebungen am Bournonit, Pyrrargyrit, Kupferglanz und Silberkupferglanz*. Druckvers. nach der von A. JOHNSEN (N. Jahrb. f. Mineral. Beil. 39. 500. 506; C. 1915. I. 78) angegebenen Methode bei Drucken bis zu 34000 Atm. Als Einbettungspulver wurde $NaNO_3$ oder Ton verwendet, da beim Lösen des früher verwendeten Schwefels in CS_2 sich S in wl. Form auf Kupferglanz niederschlägt. Die Angabe der Größe des Druckes hat nur die Bedeutung einer ungefähren Orientierung über die Größe des mittleren allseitigen Druckes. Wenn nicht Druckungleichheiten, besonders an Ecken und Kanten, aufträten, könnten Gleitungen überhaupt nicht eintreten. — Aus den Schiebungen am Bournonit, Pyrrargyrit und

Kupferglanz werden die für diese Mineralien möglichen Krystallgitter errechnet. (N. Jahrb. f. Mineral. 1920. 24—54. 13/4. 1920. [24/2. 1919.] Göttingen.) BISTER.

Arthur Russell, *Über das Vorkommen von Phenacit und Scheelit bei Wheal Cock, St. Just, Cornwall*. Am Fuß des Roscommon Cliff, unterhalb Wheal Cock, wurde in dem Stamps und Jowl Lawn benannten schwer zugänglichen Durchgang blockförmiges Gangmaterial gefunden, in dem Phenacit, mit gelben, eisensteinartigen Quarzprismen verwachsen oder in braungrünem, teilweise verändertem, lossem Chlorit zusammen mit Scheelit und Cassiterit, vorkommt. Die Mineralien werden krystallographisch beschrieben. (Mineral. Magazine 19. 19—22. März 1920. [4/11.* 1919.]) Bf.

A. Lacroix, *Die Systematik der körnigen Gesteine mit Plagioklasen und Feldspatvertretern*. Neuordnung der genannten Gesteine nach ihrer chemischen und mineralogischen Zus. unter Berücksichtigung der heteromorphen Typen, d. h. derjenigen Typen, welche trotz verschiedener mineralogischer Zus. miteinander in der chemischen Zus. sehr ähnlich sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 20—25. [5/1.*.] Bf.)

A. B. Edge, *Kieselsinter aus Lustleigh, Devon*. Der in der Plumleygrube gewonnene glimmerartige Hämatit ist in einem Gange durch kolloide SiO_2 zu einer harten Steinmenge verkittet, in der reichlich weißer Fluorit, brauner Turmalin, Quarzkrystalle und Chalcedon vorkommen. Dicke Schichten von fast reinem Kieselsinter wurden analysiert und untersucht. Er enthält den für eine feste opalartige M. abnorm hohen W.-Gehalt von 21%. Der fast blutrote Sinter verliert über H_2SO_4 nach 3 Monaten 0,23% W. und geht dadurch in eine durch und durch rosa bis weiße M. über. (Mineral. Magazine 19. 10—13. März 1920. [18/3.* 1919.]) Bf.

K. Endell, *Über schlauchförmige rhythmische Rosterscheinungen an einem Meteoreisen von Cañon Diablo*. Übersättigung und Keimisolierung werden hier, ähnlich wie bei den Silberchromatringen, die Periodizität der Ablagerung hervorgerufen haben. (Kolloid-Ztschr. 26. 215—17. Mai [27/1.] Berlin. Eisenhüttenmänn. Lab. d. Techn. Hochsch.)

LIESEGANG.

D. Organische Chemie.

G. Tammann, *Über die Schmelzpunkte der Glieder homologer Reihen*. Aus den Zustandsdiagrammen der ersten beiden Glieder der homologen Reihe der *Mono-carbonsäuren* kann man als Grund für die BEYERSche Regel (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 1286) ableiten, daß aus Fll. mit paarer C-Atomzahl zwei Molekülararten krystallbildend sich ausscheiden können, wodurch bei nicht sehr hohen Drucken ein Tripelpunkt auftritt, während bei Fll. mit unpaarer C-Atomzahl nur eine Molekülarart krystallbildend auftritt, weil der Gehalt der anderen Molekülararten die Sättigungsgrenze nicht erreicht. Aus der Tatsache, daß der Koeffizient von Eösvös bei den Fll. mit paarer C-Atomzahl nicht stärker vom n. Wert abweicht als bei Fll. mit unpaarer C-Atomzahl, ist zu schließen, daß die beiden Molekülararten nicht polymer, sondern isomer sind. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 109. 221—25. 16/1. 1920. [15/10. 1919.] Göttingen, Inst. f. physik. Chem. d. Univ.) JUNG.

Walter Mason und Richard Vernon Wheeler, *Die Ausbreitung von Flammen in Gemischen von Methan und Luft*. I. *Horizontale Ausbreitung*. Das Anfangsstadium der Ausbreitung der Flammen ist die sogenannte, bereits früher untersuchte gleichförmige Bewegung. Dann folgt, wenn man das Gasgemisch an dem offenen Ende eines Rohres entzündet, dessen anderes Ende geschlossen ist, eine vibratorischer Vorgang, dessen Amplitude in dauernder Zunahme während des Prozesses ist. Es ist die Folge der Resonanz der Gassäule, und seine Periode ist die gleiche wie die des Rohres, wenn dieses mit einem einheitlichen Gase als Orgelpfeife fungieren würde. In diesem Falle folgt zwar auf den Vibrationsvorgang ein solcher, der der Detonationswelle entspricht; aber dieser kommt wenigstens in den an einem Ende geschlossenen Röhren leicht zum Erlöschen. Dagegen kann er

sich, wie besondere Verss. zeigen, in beiderseits offenen Röhren, die an einem Ende entzündet werden, besser halten, und solche Röhren, mit dem Gasgemisch gefüllt, sind daher weit gefährlicher in bezug auf Explosionsgefahr. Die Unters. geschah mittels eines sogenannten Schirmdrahtes u. wurde durch photographische Aufnahmen ergänzt, von denen verschiedene in der Arbeit reproduziert sind. (Journ. Chem. Soc. London 117. 118. 36—47. Jan. 1920. [4/1. 1919.] Eskmeals Cumberland.) BYK.

Kennedy Joseph Previtè Orton und Phyllis Violet Mc Kie, *Die Einwirkung von Salpetersäure auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Die Einwirkung von Salpetersäure auf Acetylen.* Acetylen wird leicht von HNO_3 unter geringer Wärmenentw. absorbiert. Von Metallen wirkt nur Hg beschleunigend auf die Rk. Bei Ggw. von Hg entsteht quantitativ Nitroform und CO_2 . Die beste Ausbeute wird erzielt, wenn man 3,5—3,7 l Acetylen von 100 g 100%ig. HNO_3 unter Zusatz von 0,33 g Mercurinitrat absorbieren läßt. Wenn man das so aus 100 g 100%ig. HNO_3 erhaltene Prod. sofort unter Vermeidung von Temperaturerhöhung mit 190—380 g H_2SO_4 oder rauchender H_2SO_4 mit 25% SO_3 -Gehalt mischt und am Rückflußkühler bis zur Beendigung der Gasentw. erhitzt (ca. 4 Stdn.) scheidet sich beim Abkühlen Tetranitromethan ab, das mit CCl_4 oder bequemer durch Dest. isoliert wird. Reinigung durch Ausfrieren. F. $13,75^\circ$, $D_{15,8}^{15,8}$ 1,65009. (Journ. Chem. Soc. London 117. 283—96. März [14/1.] Bangor. Univ. College of N. Wales.) POSNER.

Albert Gascard, *Über den Myricylalkohol von Brodie.* Myricylalkohol wurde durch Verseifung von Bienenwachs mit alkoh. KOH in Ggw. von Bzl. u. fraktionierte Krystallisation der 4%ig. Lsgg. in Bzl. bei 30° rein erhalten. Die anfangs mattweiße kompakte Krystallmasse verwandelt sich mit fortschreitender Reinigung zunächst in eine verfilzte M. von glänzenden Krystallen, die sich zwischen den Fingern zerreiben lassen, und schließlich in ein Pulver von mkr., rautenförmigen Blättchen vom Winkel 60° und 120° . F. 87° . Wl. in der Kälte, ll. in der Wärme in A., Ä., Bzl. und Chlf. Liefert mit Jodphosphor Myricyljodid, $\text{C}_{31}\text{H}_{63}\text{J}$. Rautenförmige Blättchen vom Winkel 60° und 120° aus Ä. F. 69° . Das Jodid wird in w., alkoh. Lsg. (−10% Bzl.) durch Natriumamalgam zu einem KW-stoff reduziert, der durch Fällen der Bzl.-Lsg. mit A. in Form von rautenförmigen Blättchen vom F. 69° erhalten wird u. daher wahrscheinlich die Formel $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$ besitzt. Das Ag-Salz der Laccersäure, $\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{O}_2$ (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 258; C. 1914. II. 889) liefert beim Abbau mit Jod nach SIMONINI (Monatshefte f. Chemie 13. 320) den Laccersäureester des Alkohols C_{31} , der mit dem Myricylester der Laccersäure den F. $92,5^\circ$ gemeinsam hat. Myricyljodid läßt sich mit KCN und CH_3OH bei 150° zu einem in Rauten krystallisierenden Nitril vom F. 75° umsetzen, das durch Erhitzen mit 1 Tl. KOH und 2 Tln. Amylalkohol auf 170° zu Laccersäure verseift wird. Die Gesamtheit dieser Tatsachen ergibt für den Myricylalkohol die Formel $\text{C}_{31}\text{H}_{64}\text{O}$, die auch durch den Vergleich seiner Derivate mit den Derivaten des Laccerols, $\text{C}_{32}\text{H}_{66}\text{O}$, nahegelegt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 886 bis 888. [12/4.])

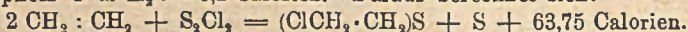
RICHTER.

Octave Bailly, *Über die Einwirkung von neutralem Methyl- und Äthylsulfat auf die Alkaliphosphate in wässriger Lösung.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 240; C. 1919. III. 752.) 1 Mol. Dimethylsulfat reagiert mit 1 Mol. Na_3PO_4 in 0,5-n. wss. Lsg. bei kurzem Schütteln unter B. von 0,778 Mol. methylphosphorsaurem Na u. 0,062 Mol. dimethylphosphorsaurem Na. Das gleichzeitig entstandene methylschwefelsaure Na reagiert in wss. Lsg. auch im Autoklaven nicht mit Na_3PO_4 . Mit Diäthylsulfat wurden bei mehrstdg. Erwärmen auf 50° 0,455 Mol. Natriumäthylphosphat und 0,085 Mol. Natriumdiäthylphosphat erhalten. Die Rk. zwischen Dinatriumphosphat, Na_2HPO_4 , und Dimethylsulfat ist nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Schütteln beendet u. liefert 0,569 Mol. Natriummethylphosphat u. 0,150 Mol. Natriumdimehylphosphat. Mononatriumphosphat und Phosphorsäure lassen sich in wss. Lsg. mit

Dimethyl- oder Diäthylsulfat nicht umsetzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1061—64. [3/5.*].)

RICHTER.

Charles Stanley Gibson und William Jackson Pope, β,β' -Dichloräthylsulfid. β,β' -Dichloräthylsulfid, $(\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{S}$, entsteht in befriedigender Ausbeute beim Einleiten von trockenem, alkoholfreiem Äthylen in reines Schwefeldichlorid (D.¹⁷ 1,6227) bei Ggw. von hochwirksamer, feingepulverter, im H_2 -Strom getrockneter Tierkohle bei höchstens 50° . Die Fraktion vom Kp_{50} 134 — 137° erstarrt beim Abkühlen und enthält ca. 90% Dichloräthylsulfid. Noch besser entsteht die Verb. beim Einleiten von Äthylen in Schwefelmonochlorid (Kp_{760} $136,5$ — $137,5^\circ$, D.^{14,5} 1,6862), dem vorher etwas Dichloräthylsulfid zugesetzt wird, bei 60° . Die Ggw. von Fe verhindert die Rk. Farblose Nadeln. F. 13 — $13,5^\circ$, D.^{4,15} 1,285, $n_D = 1,53125$. Reagiert mit Al, Pb, Cu, Fe, Zn u. Sn bei gewöhnlicher Temp. nicht; bei 100° aber mit den drei letzteren, am lebhaftesten mit Sn. Reagiert mit Schwefeldichlorid bei gewöhnlicher Temp. lebhaft, mit Schwefelmonochlorid erst bei 70° unter B. höher chlorierter Verb. Liefert beim Erwärmen mit konz. HNO_3 β,β' -Dichloräthylsulfoxyd, $(\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{SO}$. Farblose Platten aus 50% ig. A., F. 110° . Für das β,β' -Dichloräthylsulfid wurden noch bestimmt oder berechnet: Verbrennungswärme (fl. bei konstantem Druck): 743,3 Calorien. Bildungswärme aus rhombischem S, amorphem C, H_2 u. Cl_2 : +67,9 Calorien. Für Schwefelmonochlorid: Bildungswärme aus rhombischem S u. Cl_2 : +16,35 Calorien. Für Äthylen: Bildungswärme aus amorphem C u. H_2 : -6,1 Calorien. Daraus berechnet sich:



β,β' -Dichloräthylsulfid liefert in Chlf. mit Brom in der Kälte ein unbeständiges Perbromid, $(\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{S} \cdot 2\text{Br}_2$ (orangefarbiger Nd.), das in das Bromid $(\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{S} \cdot \text{Br}_2$ (gelbes Pulver, F. 43 — 44°) übergeht. Letzteres gibt mit Sodalg. das Sulfoxyd. (Technisches vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 38. R. 363. 451; C. 1920. IV. 131. 132.) (Journ. Chem. Soc. London 117. 271—78. März [2/2.] Cambridge. Univ.) Po.

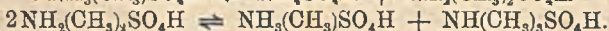
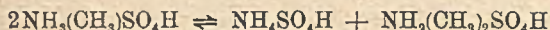
Hildegard Blättler, Über Trimethylsulfoniumverbindungen. In der Zus. der neu dargest. Trimethylsulfoniumverb. (Doppelchloride mit Cu^{II} , Zn, Cd, Mn^{II} , Fe^{II} , Fe^{III} , Bi, Sn^{IV} , Doppelbromide mit Zn, Cd, Bi, Doppeljodide mit Zn und Bi) ist keine Bevorzugung bestimmter Koordinationszahlen im Sinne WERNERS erkennbar. — Methylchlorid vereinigt sich mit Methylsulfid im Gegensatz zu CH_3J nur schwer; die Vereinigung wird durch Zugabe von ZnCl_2 oder CdCl_2 nicht erheblich gefördert. 14tägiges Stehen einer kaltgesättigten Lsg. von CH_3Cl in 3 g $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ und wenig CH_3OH ergab nur 0,25 g Trimethylsulfinchlorid, $(\text{CH}_3)_3\text{SCl}$, das am besten aus dem Jodid in wss. Lsg. mit $1\frac{1}{2}$ Mol. AgCl dargest. wird; hygroskopisch, ll. in A., zers. sich von 100° ab; F. unscharf 100 — 117° .

$[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{CuCl}_4$, aus CuCl_2 in CH_3OH mit 2 Mol. zerflossenem $(\text{CH}_3)_3\text{SCl}$; orangegelbe Krystalle (aus CH_3OH), erweicht von 180° ab unter Schwärzung, bei 190° völlig geschm.; sl. in CH_3OH . — $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{ZnCl}_4$, weiße Nadelchen (aus CH_3OH), F. 208° ; ll. in W., schwerer in k. CH_3OH . — $(\text{CH}_3)_3\text{SCdCl}_2$, weiße Nadelchen (aus CH_3OH), wl. in CH_3OH , etwas leichter in W. — $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{MnCl}_4$, gelblich, feinkrystallinisch (aus CH_3OH); ll. in W. und CH_3OH . — $(\text{CH}_3)_3\text{SFeCl}_2$, weiß, oxydiert sich oberflächlich an der Luft oder beim Umkrystallisieren aus h. CH_3OH unter Verfärbung in Gelblich bis Braun. — $(\text{CH}_3)_3\text{SFeCl}_4$, hell gelbbraun, sl. in W. u. CH_3OH ; erweicht ab 240° , bei 260° völlig geschm. — $(\text{CH}_3)_3\text{SBiCl}_4$ (?), weiß, krystallinisch, unl. in W. und CH_3OH . — $(\text{CH}_3)_3\text{SSnCl}_2$, weiß, schm. nicht bei 300° ; unl. in W., swl. in CH_3OH .

Trimethylsulfinbromid, $(\text{CH}_3)_3\text{SBr}$, aus dem Jodid mit AgBr ; farblose, zerfließliche Plättchen (aus CH_3OH), beginnt bei 184° zu schm., verflüchtigt sich bei 189° . Gibt mit CuBr_2 in CH_3OH einen dunkelvioletten Nd., F. 184 — 185° . — $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{ZnBr}_4$, weiße Krystalle (aus CH_3OH), F. 211 — 213° ; ll. in W. u. CH_3OH . — $(\text{CH}_3)_3\text{SCdBr}_2$,

weiße Kryställchen (aus CH_3OH), sintert ab ca. 180° , F. $233\text{--}235^\circ$ unter Zers.; ll. in W. und CH_3OH . — $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{BiBr}_6$, weißer Nd. mit schwach gelblichem Stich, zers. sich ab ca. 220° , F. 223° ; unl. in W. u. CH_3OH , durch h. W. zers. — *Trimethylsulfinjodid*, $(\text{CH}_3)_3\text{SJ}$, F. $184\text{--}185^\circ$. — $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{ZnJ}_4$, weiß, feinkrystallinisch (aus CH_3OH); F. 183° , verkohlt beim Erhitzen. — $(\text{CH}_3)_3\text{SBiJ}_4$, durch einwöchiges Erhitzen von $(\text{CH}_3)_3\text{SJ}$ in CH_3OH mit 1 Mol. BiJ_3 auf dem Wasserbad, rot, schm. nicht bis 290° , unl. in W. und CH_3OH . (Monatshefte f. Chemie 40. 417—29. 6/3. 1920. [11/12.* 1919.] Wien, I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

William Smith Denham und **Lionel Frederick Knapp**, *Die Darstellung von Methylamin aus Ammoniummethylsulfat*. Die Vf. haben die Rk. von WERNER (Journ. Chem. Soc. London 105. 2762; C. 1915. I. 304) näher untersucht. Es hat sich ergeben, daß die Rk. unter den untersuchten Bedingungen weniger einfach verläuft, als angenommen wurde. Bei jeder Temp., bei der eine nennenswerte Umlagerung von Ammoniummethylsulfat eintritt, entsteht ein Gemisch von Ammonium-, Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl- und wahrscheinlich auch Tetramethylammoniumsalzen. Beim Erhitzen von Ammoniummethylsulfat können 25—30% des NH_3 in CH_3NH_2 verwandelt werden. Verlängertes Erhitzen steigert die Menge an Di- u. Trimethylamin, ohne daß die CH_3NH_2 -Menge sich wesentlich ändert. CH_3NH_2 entsteht auch beim Erhitzen von Ammoniumsulfat mit Di- und Trimethylammoniumsulfat. Es stellt sich also ein Gleichgewichtszustand nach folgenden Gleichungen ein:

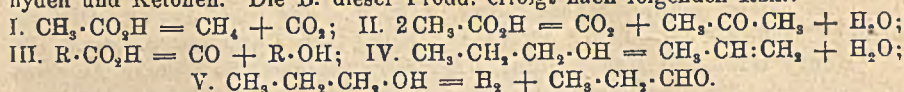


Dementsprechend kann man durch Zusatz von Ammoniumsulfat zum Ammoniummethylsulfat die Ausbeuten an Methylamin verbessern. Besser wirkt, wegen der leichteren Schmelzbarkeit der M. ein Zusatz von Ammoniumbenzolsulfonat. Beim Erhitzen eines Gemisches von Ammoniummethylsulfat mit zwei Äquivalenten Ammoniumbenzolsulfonat auf ca. 260° ($1\frac{1}{2}$ Std.) beträgt die Ausbeute an CH_3NH_2 nahezu 50% der Theorie. (Journ. Chem. Soc. London 117. 236—47. März [15/1.] Paddington. St. MARY'S Hospital Medical School.) POSNER.

Charles Moureu und **Jacques Ch. Bongrand**, *Neue Untersuchungen über das Kohlenstoffsubnitrid. Einwirkung der Halogene, Halogenwasserstoffsäuren und Alkohole*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1092; C. 1914. I. 2095.) *Kohlenstoffsubnitrid*, C_2N_2 . Verbrennungswärme bei konstantem Vol. 516 cal., bei konstantem Druck 515,5 cal., Bildungswärme —138,3 cal. Addiert in Ä.-Chlf. am diffusen Tageslicht langsam 2 At. Brom. Durch Behandeln von C_2N_2 mit HBr (Kp. 126°) entsteht *Brombutendinitril*, $\text{NC}\cdot\text{CH}:\text{CBr}\cdot\text{CN}$. Mkr. Krystalle. F. $48,5$ bis 49° . Ll. in der Kälte außer in PAe. — Analog entsteht mit HJ (Kp. 127°) *Jodbutendinitril*, $\text{NC}\cdot\text{CH}:\text{CJ}\cdot\text{CN}$, vom F. $86\text{--}87^\circ$. — Mit HCl wurden Krystalle aus A. vom F. 167° erhalten, die wahrscheinlich *Chlorbutenamidnitrit*, $\text{NC}\cdot\text{CH}:\text{CCl}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, sind. Ll. außer in PAe. Ein anfangs entstehendes Öl enthält vermutlich das entsprechende Dinitril. — Die Einw. von A. führt unter Wärmeentw. zur B. einer Verb. $\text{C}_2\text{H}_6\text{ON}_2 = \text{NC}\cdot\text{C}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5):\text{CH}\cdot\text{CN}$ (?). Krystalle. F. $30,5$ bis 31° ; Kp.₁₇ $108\text{--}109^\circ$. D_{20}^{25} 1,0166. n_D^{25} = 1,4677. Die Hydrolyse mit 5 bis 50%ig. H_2SO_4 gab kein brauchbares Resultat. CH_3OH reagiert lebhaft, Propyl- und Butylalkohol langsamer, Benzylalkohol ohne Wärmeentw. mit C_2N_2 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1025—28. [3/5.*].) RICHTER.

J. B. Senderens und **J. Aboulenc**, *Katalytische Zersetzung der Fettsäuren durch Kohlenstoff. Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure und Isovaleriansäure* zeigen, für sich auf 460° erhitzt, noch keine Spur von Gasentw. Leitet man ihre Dämpfe über gereinigte technische Tierkohle oder nach BUSSY bereitete Blutkohle, so erhält man von $330\text{--}340^\circ$ an ein aus CO_2 , CO , H , gesättigten und

ungesättigten KW-stoffen bestehendes Gasgemenge neben W. u. Spuren von Aldehyden und Ketonen. Die B. dieser Prodd. erfolgt nach folgenden Rkk.:



Zuckerkohle wirkt auf Essigsäure und Buttersäure erst bei 440°, auf Isobuttersäure erst bei 500°; da die Zus. des Reaktionsprod. im übrigen die gleiche wie oben ist, haben die in der technischen Tierkohle enthaltenen Aschenbestandteile offenbar keinen Einfluß auf den Verlauf der Rk. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1064—67. [3/5.*].) RICHTER.

Anton Skrabal und Eleonore Flach, *Über Polyjodidverbindungen der Oxalsäureester*. (Vgl. SKRABAL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 581; C. 1917. I. 1075.) Die Ester der Oxalsäure und der Halborthooxalsäure liefern mit Alkalipolyjodiden eine Reihe analoger, nur durch den Grad ihrer Beständigkeit unterschiedener Oxoniumverb., wobei es noch unentschieden ist, ob der Carbonyl- oder der Äthersauerstoff der Oxalsäureester die Oxoniumvalenzen gegen die Perjodide betätigt. Die Verb. krystallisieren meist gut und zeigen dunkle Färbung und metallischen Glanz. Sie haben als Polyjodide die Tendenz, unter Freigabe von Jod zu zerfallen. Das Gleichgewicht ($\text{E} = \text{Oxalsäureäthylester}$) $\text{E}_2 \cdot \text{KJ} \cdot \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{E} + \text{KJ} + \text{J}_2$ wurde bei 25° gemessen. Um es von der Dissoziationsseite zu erreichen, wurde die Doppelverb. mit so viel Ester zusammengebracht, daß von ersterer noch etwas unzers. zurückblieb; um es von der Assoziationsseite zu erreichen, wurde eine gesättigte Lsg. von Jod in Ester mit überschüssigem KJ in Rk. gebracht. — In der Reihe Na, K, Rb, Cs nimmt die Tendenz der Jodide, mit Jod und Oxalsäureäthylester Verb. einzugehen, vom Na zum K stark zu und fällt von da ab wieder; das NH_4 steht dem K am nächsten. Die Na-Verb. haben eine andere Zus. als die entsprechenden übrigen. Die Polyjodidverb. mit einem Alkalibromid als Komponente sind weit weniger stabil als die mit dem entsprechenden Jodid.

Zur Darstellung der Doppelverb. wurde im allgemeinen die wss. Lsg. des Jodids und Jods mit dem Ester versetzt, wobei in der Regel sofort Fällung eintrat, dann zur Verseifung des überschüssigen Esters stehen gelassen u. abgesaugt. — Verb. des Oxalsäureäthylesters. $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4)_4 \cdot \text{NaJ} \cdot \text{J}_4$, rotbraune Kryställchen, zll. in W. — $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4)_3 \cdot \text{KJ} \cdot \text{J}_3$, braune bis violette Kryställchen, wl., sehr beständig. — $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4)_2 \cdot \text{RbJ} \cdot \text{J}_2$, dunkelbraune, metallglänzende Kryställchen, ziemlich beständig. — $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4)_2 \cdot \text{NH}_4\text{J} \cdot \text{J}_2$, schwarzblaue, metallglänzende Krystalle, sehr beständig, wl. in W. — $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4)_2 \cdot \text{CsJ} \cdot \text{J}_2$ (geringe Ausbeute), dunkelbraune Kryställchen. — $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4)_2 \cdot \text{KBr} \cdot \text{J}_2$ (geringe Ausbeute), goldbraune Schüppchen, ll., wenig beständig. — $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{NaJ} \cdot \text{HgJ}_2 \cdot \text{J}_4$, rotbraune Krystalle, gibt an der Luft leicht Jod ab. — $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4)_4 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 4\text{KJ} \cdot \text{J}_8$, rotbraune Krystalle. — $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4)_{10} \cdot \text{CdJ}_2 \cdot 6\text{KJ} \cdot \text{J}_{10}$, braungrüne, leicht Jod abgebende Krystalle. — $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4)_6 \cdot \text{BiJ}_2 \cdot 3\text{KJ} \cdot \text{J}_6$, rotbraunes Pulver. — Einem Atom Perjod entspricht in diesen Verb. immer ein Mol. Oxalester, während einem Mol. Methylester (s. u.) 2 Atome Perjod entsprechen.

Verb. des Oxalsäuremethylesters. Darst.: Die etwas erwärmte Lsg. des Jodids und Jods wird mit dem geschmolzenen Ester versetzt; sonst wie beim Äthylester. — $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4)_3 \cdot \text{KJ} \cdot \text{J}_3$, blauschwarze, ll. Kryställchen. — $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4)_2 \cdot \text{RbJ} \cdot \text{J}_2$, dunkle, ll. Krystalle. — Verb. des Oxalsäuremethyläthylesters. $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_2 \cdot \text{KJ} \cdot \text{J}_2$, braune Kryställchen. — $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_2 \cdot \text{RbJ} \cdot \text{J}_2$, dunkelbraune Kryställchen. — $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_2 \cdot \text{NH}_4\text{J} \cdot \text{J}_2$, dunkelblaue Krystalle. — Verb. des Halborthooxalsäuretetraäthylesters. $(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_8)_2 \cdot \text{KJ} \cdot \text{J}_2$, braunviolette, sehr beständige Krystalle. — Verb. des Halborthooxalsäuretetramethylesters. $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_8)_2 \cdot 2\text{KJ} \cdot \text{J}_4$,

aus Jod-KJ in konz. Lsg. u. einigen Tropfen des Esters; dunkelblaue bis schwarze Kryställchen, ll. in W. — ($C_8H_{12}O_8 \cdot KJ \cdot J_4$ aus Jod-KJ in konz. Lsg. und der wss. Lsg. des Esters; schwarzbraunes Pulver, ll. in W.; gibt leicht Jod ab. (Monatshefte f. Chemie 40. 431—44. 6/3. 1920. [11/12. 1919.] Graz, Chem. Inst. d. Univ.) HÖ.

Henry Wren und Henry Burns, *l-Hexylbernsteinsäure*. Es sollte im Anschluß an das Verb. der Phenylbernsteinsäuren (Journ. Chem. Soc. London 113. 210; C. 1919. I. 514) geprüft werden, ob die am a. C-Atom stehende Phenylgruppe eine Verb. besonders zur Racemisierung befähigt, oder ob aliphatische Gruppen ebenso wirken. Diese Unters. konnte jedoch nicht zu Ende geführt werden. *l-Hexylbernsteinsäure*, $C_{16}H_{18}O_4$. Aus der r-Säure durch wiederholte Krystallisation des Chininsalzes aus A. Körniges Pulver aus W. oder sehr verd. A. F. 82—83°, $[\alpha]_D^{18.5} = -26,6^\circ$ (A. c = 4,0025), $-32,9^\circ$ (Aceton c = 1,4875), $+0,5^\circ$ (Bzl. c = 1,8775). Beim Erhitzen mit NaOH tritt in wss. Lsg. gar keine, in alkoh. Lsg. geringe Racemisierung ein. Auch d-Hexylbernsteinsäure wird durch Hitze und Alkali viel weniger racemisiert als d-Phenylbernsteinsäure. (Journ. Chem. Soc. London 117. 266—68. März [9/1.] Belfast, Municipal Techn. Inst.) POSNER.

T. S. Patterson und K. L. Moudgill, *Untersuchungen über optische Aktivität*. Teil I. *Die Temperaturrotationskurven der Tartrate bei niedrigen Temperaturen*. Nach kurzer Wiedergabe der Ergebnisse der vorhergehenden Unters. (Journ. Chem. Soc. London 109. 1204; C. 1917. II. 741) entwarfen die Vff. für die Tartrate eine T-C-Kurve (Temperaturkonz.-Kurve), die bei sehr tiefen Temp. ein Maximum und dann ein zweites Minimum aufweist. Bei Anwendung des Lichtes verschiedener Wellenlängen schneiden sich diese T-C-Kurven zwischen dem ersten Minimum und Maximum. Da sich die T-C-Kurven bei tiefen Temp. nicht direkt beobachten lassen, suchen die Vff. ihr Verhalten durch Unters. von Lsgg. verschiedener Tartrate in geeigneten Lösungsmitteln zu erkennen, da sich diese Tartrate im gelösten Zustande häufig so wie im reinen Zustande bei tiefen Temp. verhalten. Die Durchmessung des Rotationsvermögens des *Isobutyldibenzoyltartrats* in Äthylenbromid und in Zimtaldehyd wies ein Minimum auf, das dem ersten Minimum der idealen T-C-Kurve entspricht.

Experimentell gemessen wurden die Drehungen des *Äthyl-d-Tartrats* in *Zimtaldehyd* und in *Äthylenbromid*, des reinen *Isobutyldibenzoyl d tartrats* und seiner Lsgg. in denselben Lösungsmitteln. Die Ergebnisse für rotes, gelbes, grünes, blaues und violettes Licht sind in Tabellenform wiedergegeben. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 39. 18—34. 16/5. 1919. [15/8. 1918.] Glasgow, Org. Abt. d. Univ.) J. MEYER.

Eyvind Boedtker, *Über die angebliche Methantetracarbonsäure*. Vf. bestätigt den Befund von SANDQUIST und MOHLIN (Svensk Farm. Tidskr. 1919. 626; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 171; C. 1920. I. 456) und macht verständlich, wie der Irrtum entstehen konnte. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 257—58. 5.—20/4. [3/2.] Kristiania, Chem. Lab. d. Univ.) RICHTER.

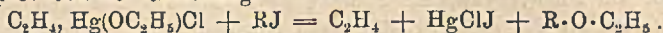
Hans Murschhauser, *Das optische Drehungsvermögen der Dextrose unter dem Einfluß von Salz- und Schwefelsäure*. I. Mitteilung. An Lsgg. von 4,75 g Dextrose („Traubenzucker puriss. wasserfrei“ von E. MERCK) wurde festgestellt, daß HCl die Drehungsänderung im Vergleich zu W. beschleunigt, um so mehr, je mehr die Konz. der Säure steigt (unterste Grenze 0,005%). Dabei liegen die Endwerte höher als in wss. Lsg., ebenfalls mit der Säurekonz. steigend. Ähnlich wie HCl, aber mit etwas geringerer Beschleunigung und viel geringerer Steigerung von α wirkt H_2SO_4 . Die Drehung schwacher Dextroselsgg. zeigt, namentlich bei geringeren Säurekonz., durch HCl geringere nachträgliche Änderungen, bleibt bei 10%/ig. HCl unabhängig von der Dextrosekonz. längere Zeit konstant, bei 20%/ig. in schwachen Lsgg. auch noch, während höhere Konz. schon allmähliches Ansteigen erkennen lassen. Dieses ist allgemein, aber auch für höhere Konz. stärker, bei 30%/ig.

HCl; bei 46^o,_{ig.} erfolgt nach anfänglichem Zuwachs der Drehung bald dauernd fortschreitende Zers. mit fortgesetztem Rückgang der Drehung. Durch H₂SO₄ erfahren die Lsgg. bei allen Konz. nur minimale nachträgliche Änderungen des Drehungsvermögens und keine Verfärbung bis zu 41% H₂SO₄. (Biochem. Ztschr. 104. 214—36. 8/5. [19/1.] Düsseldorf, Akad. Klinik f. Kinderheilk.) SPIEGEL.

Fritz Wrede, *Schwefelhaltige Disaccharide aus Galaktose. Entgegnung auf eine Anmerkung W. Schneiders.* (Vgl. SCHNEIDER, BEUTHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2135; C. 1920. I. 203.) Der Vf. setzt sich mit SCHNEIDER über die Abgrenzung des Arbeitsgebietes auseinander. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 863. 15/5. [21/1.]) SCHMIDT.

H. W. Foote, *Bemerkung zur Arbeit: Gleichgewicht im System Ammoniak—Ammoniumthiocyanat* (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 69; C. 1920. I. 881). Richtigstellung eines Diagramms. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 266. Febr.) BUGGE.

Wilhelm Manchot, *Über die Konstitution der Quecksilberverbindungen des Kohlenoxyds und des Äthylens.* Die von SCHOELLER, SCHRAUTH und ESSERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2864. 58. 62; C. 1913. II. 1657. 1920. I. 497) beschriebenen Prodd. der Einw. von CO auf alkoh. Hg-Acetat werden analog den von HOFMANN und SAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1341. 2692; C. 1900. I. 1264. II. 941) als mercurierte Äthanole, CH₃(OH)·CH₂·HgX, aufgefaßten Hg-Verbb. des Äthylens, C₂H₄Hg(OH)X, durch verd. HCl unter Entw. von CO zers., während sie gegen andere Säuren viel beständiger sind, was auf der Tendenz zur B. von Verb. vom Typus HgCl₂·2HCl beruht. „Acetatquecksilberameisensäuremethylester, CH₃·CO·Hg·CO₂·CH₃“, liefert mit CH₃J bei 100° nicht Essigsäuremethylester, sondern fast 1 Mol. CO, „Chlorquecksilberameisensäureäthylester, ClHg·CO₂·C₂H₅“, mit n. Propyljodid nicht Buttersäureäthylester, sondern viel CO. Es handelt sich daher auch hier wie bei den Äthylenverb. um Anlagerungsverbb. vom Typus CO, Hg(OC₂H₅)Cl, die sich mit Jodalkylen folgendermaßen umsetzen: CO, Hg(OC₂H₅)Cl + RJ = CO + HgClJ + R·O·C₂H₅. Gleiches gilt für die als mercurierte Äther aufgefaßten Verb., die aus alkoh. Hg-Acetat durch C₂H₄ entstehen und mit HCl glatt C₂H₄ abspalten. Z. B. liefert Chlorquecksilberdiäthyläther, ClHg·C₂H₄·O·C₂H₅, mit CH₃J bei 100° an Stelle des zu erwartenden Propyläthyläthers annähernd 1 Mol. C₂H₄ entsprechend der Gleichung:



Durch die Auffassung der von SCHOELLER, SCHRAUTH u. ESSERS entdeckten Verb. als echte CO-Verbb. enthält Hg neue Beziehungen zu Cu, Fe und den Pt-Metallen. Vf. weist schließlich darauf hin, daß in den Lehrbüchern für die CO-Verb. von CuCl immer noch die falsche Formel Cu₂Cl₂·CO·2H₂O, statt der richtigen CuCl·CO·2H₂O (vgl. MANCHOT und FRIEND, LIEBIGS Ann. 359. 100; C. 1908. I. 1767) gebraucht wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 984—87. 12/6. [1/4.] München, Anorg. Lab. d. Techn. Hochsch.) RICHTER.

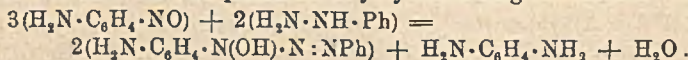
Anton Kailan, *Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 11. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen und der des ultravioletten Lichtes auf Toluol allein, sowie auf Toluol bei Anwesenheit von Wasser.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie 38. 537; C. 1917. II. 1001.) Bei fast zweijähriger Einw. der von 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen eines 80 mg Ra-Metall enthaltenden Radiumbariumchloridpräparats auf Toluol unter Lichtabschluß entstehen neben Benzaldehyd noch Benzoesäure und vermutlich Ameisensäure; Hauptprod. der Einw. ist eine gelbe, zähfl. M., die vermutlich hauptsächlich aus KW-stoffen, daneben noch aus Kondensationsprodd. des Benzaldehyds bestehen dürfte. Zur B. der gefundenen Säuren allein war ca. 1/2 des überhaupt vorhandenen Luftsauerstoffs nötig. Insgesamt wurden weniger als 1/4% des Toluols vermindert. — Veränderungen

der gleichen Art und Größenordnung werden in Toluol schon durch 22-stdg. Bestrahlung mit einer Quarzquecksilberlampe in 8–9 cm Abstand hervorgerufen.

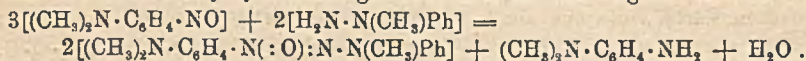
Bei nahezu zweijähriger Einw. der von ca. 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen eines 110 mg Ra enthaltenden Präparats auf je 50 ccm Toluol und W. bei Lichtabschluß ist die insgesamt gebildete Säuremenge dreimal so groß wie bei Abwesenheit von W. u. zu $\frac{9}{10}$ in der nichtwss. Schicht enthalten; Reaktionsprodd. 58 mg Benzoesäure, 8 mg Ameisensäure und 35–40 mg eines nichtsauren Rückstandes. Bei der Säurebildung kommt eine Rk. von intermediär entstandenem H_2O_2 nicht in Betracht. — Bei 22-stdg. Bestrahlung von Toluol + Wasser mit einer Quarzquecksilberlampe entsteht außer obigen Prodd. (zählf. Rückstand, Benzaldehyd, Benzoesäure und Ameisensäure) auch noch Oxalsäure. Nach 70-stdg. Bestrahlung der Toluolschicht und 48-stdg. Bestrahlung der Wasserschicht enthielt letztere im Liter 0,0244 Grammäquivalente Säure, bestehend zu ca. 44% aus Benzoesäure, 36% Ameisensäure und 10% Oxalsäure. (Monatshefte f. Chemie 40. 445–66. 6/3. 1920. [10/4.* 1919.] Inst. f. Radiumforschung.) HÖHN.

Alphonse Mailhe, *Katalytische Zersetzung der Schiffschen Basen*. (Kurzes Ref. nach Caoutchouc et Guttapercha s. C. 1920. I. 565.) Nachzutragen ist, daß auch *Isobutylidenanilin* sich in gleicher Weise verhält. Die B. von Benzonitril aus Benzylidenäthylamin erklärt sich vielleicht durch intermediäre B. von Benzyläthylamin. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 229–34. 5.—20/3. [10/1.] RICHTER.

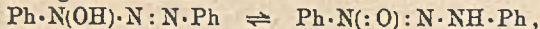
Eugen Bamberger, *Über O. Fischers Basen aus p-Nitrosoanilinen und Arylhydrazinen, sowie Nachträgliches über Arylazohydroxyanilide*. Vf. beschäftigt sich mit der Konstitution der von O. FISCHER entdeckten sogen. *Nitrosodiazoverbb.* (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 92. 60; C. 1915. II. 742). Vf. nimmt an, daß die Rk. zwischen Nitrosoanilinen und primärem Arylhydrazin folgendermaßen verläuft:



Mit sekundären Arylhydrazinen gestaltet sich die Rk. folgendermaßen:



Die Rkk. verlaufen also analog der früher vom Vf. studierten Einw. von Nitrosobenzol auf Phenylhydrazin. Primäre Arylhydrazine erzeugen also sowohl aus substituierten als aus nicht substituierten Nitrosoarylen *Arylazohydroxyanilide* sekundäre dagegen *Arylazoanilidoxyde*. Die Tautomerie der Phenylazohydroxyanilide deutet Vf. folgendermaßen:



d. h. analog der des Nitrosophenylhydroxylamins. Auch das Verhalten der FISCHERSchen „Diazonitrosoaniline“ ähnelt nach den bisherigen Erfahrungen demjenigen der vom Vf. dargestellten Arylazohydroxyanilide, so verhalten sich beide wie schwache Säuren. Sie bilden durch W. hydrolysierbare Alkalisalze, werden durch $FeCl_3$ intensiv gefärbt und in alkoh. oder acetonischer Lsg. durch Cupriacetat gefällt.

Phenylazohydroxy-p-dimethylaminoanilid, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) \cdot N : N \cdot C_6H_5$. Hellgelbe Nadeln aus Aceton. F. (Zers.) je nach der Schnelligkeit des Erhitzens sehr verschieden; bei schnellem Erhitzen 119°. Bildet mit Mineralsäuren und mit starken Alkalien Salze. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. olivgrün. Cupriacetat fällt das gelbe Salz $Cu[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(O-)] \cdot N : N \cdot C_6H_5)_2$.

(Mit Alexander Landau.) Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf vorstehende Verb. konnte der gesuchte Methyläther nicht mit Sicherheit erhalten werden. Als Zers.-Prod. wurde bei dieser Rk. *s-Tetramethyldiaminoazobenzol* erhalten. — *Phenylazohydroxy-p-aminoanilid*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Die alkoh. Lsg. wird von

wenig FeCl_3 olivgrün gefärbt. Bildet ein farbloses, wl. Sulfat. Cu-Salz: Braungrüne Blättchen. Verpufft bei $186-187^\circ$. K-Salz: Hellgelbe Blättchen, vom W. zers.

Nachträgliches über Arylazohydroxyanilide. (Mit K. Blaskopf und A. Landau.) *Phenylazohydroxyanilid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Citronengelbe Nadeln aus A. oder Bzl. Färbt sich am Sonnenlicht braun. In konz. H_2SO_4 zuerst gelb, schließlich dunkelgrün l. Zerfällt beim Kochen mit HCl in N_2 , Phenol und p-Chloranilin. Entsteht auch aus Phenylhydroxylamin und Phenylhydrazinhydrochlorid beim Stehen in CO_2 -gesättigter verd. HCl .

(Mit E. Hindermann.) *Phenylazohydroxyanilid* liefert in Ä. mit SO_2 Anilin u. Phenyldiazoniumsulfat. Analog verhält sich *p-Tolylazohydroxyanilid*, $\text{C}_8\text{H}_7 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

p-Nitrophenylazohydroxyanilid, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus diazotiertem p-Nitranilin und Phenylhydroxylamin. Hellgelbe, bronzeglänzende Nadeln aus Bzl. oder Aceton. Zers. bei $175-185^\circ$ je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, ll. in h. Eg., zwl. in Bzl., Chlf., Ä. und A., unl. in W. FeCl_3 färbt die alkoh. Lsg. braungrün. Tiefrot l. in Alkali. — K-Salz dunkelviolette Nadeln, die an der Luft durch CO_2 gelb werden. Wird von W. zerlegt.

p-Tolylazohydroxyanilid, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus p-Tolyldiazoniumchlorid und Phenylhydroxylamin in A. Gelbe Nadeln aus Bzl. oder A. F. $130-131^\circ$ unter Zers. bei schnellem Erhitzen, zwl. in Ä. Die alkoh. Lsg. wird durch FeCl_3 dunkelblau gefärbt. Zerfällt mit h. verd. H_2SO_4 in p-Kresol und Phenylhydroxylamin, bezw. p-Aminophenol. — *Phenylazohydroxy-p-toluid*, $\text{C}_8\text{H}_7 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. F. $123,5-124^\circ$. Zerfällt mit verd. H_2SO_4 in Phenol u. p-Tolylhydroxylamin, bezw. Toluhydrochinon. — *Phenylazohydroxy-p-bromanilid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}_3\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$. Aus Phenyldiazoniumchlorid und p-Bromphenylhydroxylamin. Hellgelbe Nadelbüschel, F. $128,5^\circ$, ll. in Bzl. und Chlf., zwl. in A. Wenig FeCl_3 färbt die alkoh. Lsg. blau. Zerfällt mit sd. verd. H_2SO_4 in Phenol und p-Dibromazoxybenzol und p-Bromanilin. — *p-Bromphenylazohydroxyanilid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_3\text{Br} = \text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus p-Bromphenyldiazoniumsalz und Phenylhydroxylamin. Strohgelbe Nadeln, F. $154,5^\circ$, wl. in A., zll. in CH_2OH und Bzl. Zerfällt mit h. verd. HCl in p-Bromphenol und Phenylhydroxylamin, bezw. p-Chloranilin. — *p-Tolylazohydroxy-p-bromanilid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}_3\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$. Aus p-Tolyldiazoniumchlorid und p-Bromphenylhydroxylamin. Grünlichgelbe Nadeln aus A. oder Bzl. Zers. bei langsamem Erhitzen $122-123^\circ$, bei schnellem Erhitzen 134° . Gibt bei der Spaltung mit HCl Dibromazoxybenzol, Bromanilin und Chlorbromanilin (d. i. primär p-Bromphenylhydroxylamin) und p-Kresol. — *p-Bromphenylazohydroxy-p-toluid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}_3\text{Br} = \text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Aus p-Bromdiazoniumchlorid und p-Tolylhydroxylamin. Grünlichgelbe Nadeln aus A. oder Lg. Zers. bei 151° . Liefert bei der Spaltung mit verd. H_2SO_4 Toluhydrochinon, p-Toluidin (p-Tolylhydroxylamin) u. p-Bromphenol.

(Mit H. Büsdorf.) *Phenylazohydroxyanilid* entsteht auch aus Nitrosobenzol u. Phenylhydrazin in k. A. Als Nebenprod. entsteht Phenylhydroxylamin und wahrscheinlich Azobenzol. Analog entsteht *p-Tolylazohydroxyanilid* aus Nitrosobenzol und p-Tolylhydrazin und *Phenylazohydroxy-p-toluid* aus p-Nitrosotoluol u. Phenylhydrazin, sowie *Phenylazohydroxy-p-bromanilid* aus p-Nitrosobenzol u. Phenylhydrazin. (LIEBIGS Ann. 420. 137-69. 27/4. 1920. [6/8. 1919]. Zürich, Polytechnikum.)

POSNER.

C. Finzi, *Die Synthese von organischen Arsenverbindungen*. Zusammenstellung der gebräuchlichen Methoden nach der Literatur. (Giorn. di Chim. ind. 1. 68-75. Sept. 1919. Cengio. Chem. Lab. der S. I. P. E.)

GRIMME.

C. W. Porter und Parry Borgstrom, *Tetraphenyldiarsin*. Die Synthese des *Tetraphenyldiarsins*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}_2$, ist ausgeführt. *Triphenylarsin* (aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ und

Arsenrichlorid, (0,2 Mol.) und Arsenrichlorid (0,1 Mol.) werden 4 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt. Das erhaltene Gemisch von *Diphenylchlorarsin* (Kp. 333°) u. *Phenylchlorarsin* (Kp. 252°) wird durch fraktionierte Dest. getrennt. Das Monophenylderivat wird mittels Quecksilberdiphenyl in Diphenylchlorarsin umgewandelt (vgl. MICHAELIS u. LINK., LIEBIGS Ann. 207. 195). Nach der Reinigung (MICHAELIS, LIEBIGS Ann. 321. 141; C. 1902. II. 42) wird dieses durch Kochen mit NaOH in das *Tetraphenylarsinoxyd* umgewandelt. Zur Herst. des Tetraphenyl-diarsins werden 5 g des Oxyds in 75 ccm absol. A. und 7,5 g Phosphorsäure in 75 ccm abs. A. mit sauerstofffreiem N (vgl. C. VAN BRUNT, Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1448; C. 1914. II. 746) gesättigt und in den mit N gefüllten trockenen Apparat (Fig. 1) gegossen und 3 Stdn. gekocht. Beim Abkühlen resultiert die Verb.



Fig. 1.

in Form weißer Blättchen. Man wäscht nach dem Abgießen der Mutterlauge mit absol. A. und Ä. und trocknet in N-Atmosphäre. Zum Schluß bringt man die Krystalle in die seitlich angebrachten Tuben und schmilzt dieselben zu. An der Luft oxydiert sich Tetraphenyl-diarsin zu dem Oxyd (F. 91°) und Diphenylarsinsäure (F. 170°). In Bzl.-Lsg. wird genügend O zur B. des Oxyds absorbiert. Jod wird schnell absorbiert; aus der Lsg. fällt langsam ein krystallinisches Jodid aus. In h. A. tritt Zers. unter B. von Diphenylarsin ein. Der Dampfdruck bei 200° beträgt ca. 1 mm. Bei 300° tritt im Vakuum Zers. ein unter B. von Arsen und Triphenylarsin. Infolge der Zers. in der Dampfphase konnte das Mol.-Gew. nicht bestimmt werden.

In Naphthalin ist die Verb. wahrscheinlich assoziiert. Die Bindung zwischen den Arsenatomen wird leicht aufgespalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 2048—51. Dez. [6/9.] 1919. Berkeley, Univ. of California, Dept. of Chem.)

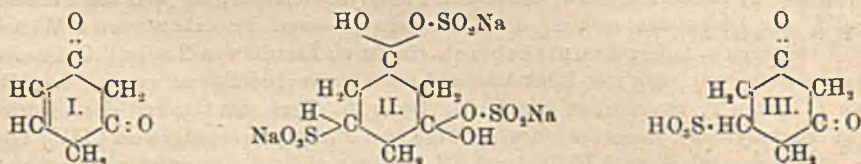
STEINHORST.

Karl Lederer, *Zur Kenntnis der o-Anisyltellurverbindungen. Di-o-anisyltellurid*, $C_{14}H_{14}TeO_2$, Darst. analog der m-Verb. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1989; C. 1920. I. 499); als Nebenprod. entsteht *Di-o-anisyl*, $C_{14}H_{14}O_2$. Das *Di-o-anisyltellurid* ist ein schwach gelblich gefärbtes Öl vom Kp₃₀ 248—251°, das bald zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt; Krystalle vom F. 73—74° aus A. — *Di-o-anisyltelluroniumdibromid*, $C_{14}H_{14}TeO_2Br_2$, schuppenförmige Krystalle oder monokline Täfelchen vom F. 195—196°; l. in Bzl., Toluol u. CS_2 , ll. in Chlf. u. Xylol; wl. in CH_3OH , A. u. CCl_4 ; unl. in Bzn.; *Di-p-anisyltelluroniumdibromid* schmilzt bei 195—196° (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1076; C. 1916. II. 56). — *Di-o-anisyltelluroniumdichlorid*, $C_{14}H_{14}O_2Cl_2Te$, Säulen vom F. 184—185° aus Bzn.-Bzl.; ll. in w. Bzl., Toluol, Xylol, CS_2 , u. CCl_4 ; wl. in CH_3OH u. A.; unl. in Bzn.; sl. in Chlf. — *Di-o-anisyltelluroniumdijodid*, $C_{14}H_{14}O_2J_2Te$, jodfarbene, metallisch glänzende Nadelchen vom F. 199—200°; sl. in Chlf. und CS_2 ; ll. in Bzl., Toluol, Xylol u. CCl_4 ; wl. in A.; swl. in CH_3OH ; unl. in Bzn. — *Di-o-anisyltelluroniumoxyd*, $C_{14}H_{14}TeO_3$, Nadeln vom F. 205—206°; sl. in Chlf., l. in CH_3OH und A.; swl. in Xylol; unl. in Bzl., Toluol, Bzn., CCl_4 u. CS_2 . — *Quecksilberhaloiddoppelsalze des Di-o-anisyltellurids*: Das Jodid, $C_{14}H_{14}O_2TeHgJ_2$, gelbes, erstarrendes Öl, das bei 79° erweicht und zwischen 80—81° schm. — Bromid, $C_{14}H_{14}O_2TeHgBr_2$, gelbliches Öl, das erstarrt; F. gegen 84°. — Chlorid, $C_{14}H_{14}O_2TeHgCl_2$, farbloses Öl, das erstarrt zu Krystallen vom F. 156—157° unter Zers. — *Di-o-anisylmethyltelluroniumjodid*, $C_{15}H_{17}O_2JTe$, aus dem Tellurid in Jodmethyl gelöst, kleine Säulen vom F. 124—125°, sl. in Chlf., unl. in Ä. und Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 712—16. 15/5. [1/3.] Brüssel.)

PFLÜCKE.

Walter Fuchs und Benno Elsner, *Über die Tautomerie der Phenole. II. Re-*

resorcin. (1. Mitt. s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2281; C. 1920. I. 251.) Die schon von BUCHERER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 69. 87; C. 1904. I. 811) untersuchte Einw. von NaHSO_3 -Lsg. auf Resorcin bei 100° liefert die Disulfitverb. einer 3,5-Diketoheexamethylensulfosäure-1 (II.), die sich von der tautomeren Form I. des Resorcins ableitet u. gegen Säuren beständig ist; in ihrer wss. Lsg. läßt sich mit Jod nur wenig SO_2 nachweisen. Durch Alkali wird 1 Mol. Disulfit momentan abgespalten; die Ablösung des 2. Mol. erfordert mehrstündige Einw. und liefert weniger gut stimmende Zahlen, da das hierbei entstehende Na-Salz der Dihydroresorcinsulfosäure (III.) gegen längere Einw. von k. wss. Alkali nicht ganz beständig ist. Die angenommene Stellung der Sulfogruppe findet ihre Begründung darin, daß bei der Addition von Disulfit an doppelte Bindungen der S-baltige Rest das von dem nächsten O-tragenden C-Atom entferntere C-Atom aufsucht. Die freie Dihydroresorcinsulfosäure (und ihre Salze) geben mit FeCl_3 eine rotviolette Färbung. Als partiell hydrierte Verb. erweist sie sich in ihrem Verhalten gegen 1%ig. Bromlsg., die weitgehende Oxydation bewirkt, und bei der Behandlung mit HCl bei 120° , wobei lediglich eine tiefgreifende Zers. ohne Rückbildung von Resorcin stattfindet. Zwischen den drei möglichen desmotropen Formen der Sulfosäure muß in Lsg. ein infolge des acidifizierenden Einflusses der Sulfogruppe stark zugunsten der Dihydroxylverb. verschobenes Gleichgewicht bestehen, wofür auch die bei der Best. der Carbonylzahl ermittelten niedrigen Werte sprechen. Für das Ba-Salz der Dihydroresorcinsulfosäure ergab die Best. das Vorliegen einer Carbonylgruppe; hiermit steht die Abspaltungsgeschwindigkeit der Disulfitmoleküle bei der Disulfitverb. in Einklang. Bei der Kalischmelze entsteht als Hauptprod. Resorcin, was offenbar nur möglich ist, wenn die Sulfogruppe sich in Nachbarschaft einer Methylengruppe befindet.



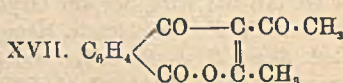
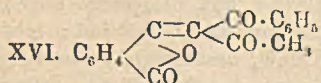
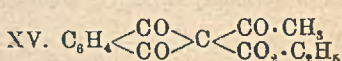
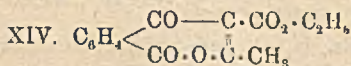
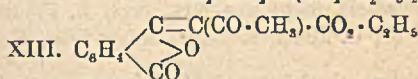
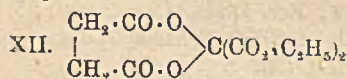
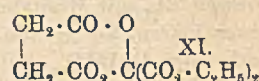
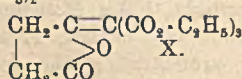
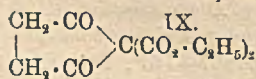
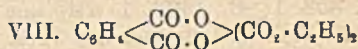
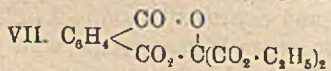
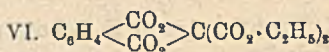
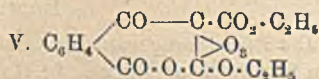
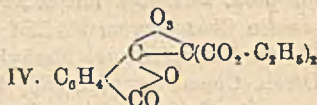
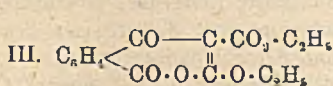
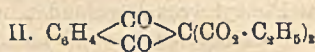
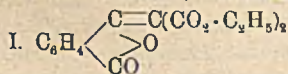
Versuche. Verb. $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_{11}\text{S}_3$ (II.). Weißes Krystallpulver. — *symm. Dihydroresorcinsulfosäure* (III.). Das Na-Salz entsteht in reinem Zustande durch 6-stünd. Stehenlassen einer Lsg. von 40 g Disulfitverb. in 200 ccn W. mit einer konz. Lsg. von 10 g NaOH , Sättigen mit CO_2 , Eindampfen und Ausziehen mit absol. A., in dem das Salz ll. ist. Die freie Säure schm. bei 172 – 175° unter Zers. $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{S}$. Krystalle. Die neutral reagierende wss. Lsg. gibt mit Schwermetallsalzen keine Ndd. Beständig gegen FEHLINGSche Lsg. und AgNO_3 . W. ammoniakalische Ag-Lsg. wird langsam reduziert. Die auf Zusatz von FeCl_3 entstehende rotviolette Lsg. gibt mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ einen blauen Nd. Die Rkk. auf Resorcin mit Furfurol- HCl , nach GUARESCHI-LUSTGARTEN u. nach BERTHELOT-LEX, sowie die Fluoresceinbildung nach BAEYER verliefen negativ. 1%ig. KMnO_4 -Lsg. baut bis zu Oxalsäure ab, 3%ig. H_2O_2 verändert die Substanz weitgehend ohne Zerstörung. Mit diazotiertem p-Nitranilin gibt das Salz in alkal. Lsg. einen Farbstoff, der sich aussalzen läßt und Wolle in saurem Bade rotbraun färbt; diazotiertes Benzidin kuppelt unter B. eines in Alkalien mit roter Farbe l. Körpers. Ba Salz. Gelbliche, nicht rein erhaltene M., nach längerem Stehen in W. nicht mehr völlig l. Gibt sehr deutlich die Rk. von BITTO auf Carbonyl. m-Phenylendiamin erzeugt nach einiger Zeit eine schwach grünliche Fluorescenz. Durch Erhitzen der freien Säure mit Nitrosodimethylanilin in Ggw. von A. und Pyridin und Spaltung des dunkelgefärbten Kondensationsprod. wurde eine Verb. von den Eigenschaften des p-Aminodimethylanilins erhalten, wodurch die Anwesenheit eines sauren Methylens nach-

gewiesen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 886—98. 12/6. [24/8.] Brünn, Inst. f. organ., Agrikultur- u. Nahrungsmittelchem. d. Dtsch. Techn. Hochsch.) RICHTER.

Victor Cofman, *Der aktive Stoff in der Jodierung der Phenole*. Die Einw. von JCl auf Salicylsäure erfolgt nur in Ggw. von W.; die wss. Lsg. von JCl verliert aber bald die Fähigkeit, auf Salicylsäure zu wirken. Die Abnahme des Wirkungsgrades des JCl erklärt sich aus der Umwandlung der bei der Hydrolyse entstehenden HOJ in J und HJO₃, und damit wird es unmöglich, die Jodierung der Phenole mittels JCl als eine Wrkg. der HJO₃ anzusehen. Da ferner die Zers. der aktiven J-Verb. in alkal. Lsg. mit derselben Geschwindigkeit wie die Zers. der HOJ (SKRABAL, Monatshefte f. Chemie 2. 171; C. 1911. I. 1624) erfolgt, muß HOJ der jodierende Stoff in alkal. Lsg. sein, wonach es sehr wahrscheinlich wird, daß auch die Jodierung mittels JCl auf der Wrkg. von HOJ beruht. Auch bei allen anderen Verff. zur Jodierung von Phenolen (J und HgO, HOCl und KJ, J u. HJO₃, J u. Na₂HPO₄, NJ₃, Phenolat u. J, Silbersalicylat u. J) entsteht zweifellos HOJ als Zwischenprod. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1040—49. Sept. [23/5.] 1919. London, E. C. 4, Blackfriars. Apothecaries' Hall. Analyt. Labb.) FRANZ.

Johannes Scheiber und Georg Hopfer, *Über die Konstitution des Phthalylmalonesters und seiner Artgenossen*. Veranlaßt durch die Einwände, welche v. AUWERS und AUFFENBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1106; C. 1918. II. 614) gegen die von SCHEIBER (LIEBIGS Ann. 389. 121; C. 1912. II. 29) für den Phthalylmalonester und verwandte Verb. gegebenen Formulierungen erhoben haben, haben die Vff. das Verhalten dieser Verb. gegen Ozon untersucht. Während nun Benzal-phthalid und auch Substanzen mit wenig aktiven Doppelbindungen, wie Benzal-malonsäure, α -Cyanzimtsäureester und das niedrig schm. Phthalylbenzoylacetone (XVI.) mit O₃ leicht reagieren, setzt der Phthalylmalonester, für den die Formeln I.—III. zur Diskussion stehen, der Ozonisierung einen bemerkenswerten Widerstand entgegen u. liefert hauptsächlich ein durch Eintritt von 2 oder 3 O-Atomen entstandenes Prod., das mit Rücksicht auf seine große Indifferenz gegen W. nicht nach IV. oder V. konstituiert sein kann. Denn die Zers. der Ozonide des niedrigschm. Phthalylbenzoylacetons, des niedrigschm. Phthalylacetessigesters (XIV.) und des Phthalylacetylactons (XVII.) durch W. bereitet nicht die geringsten Schwierigkeiten. Nimmt man dagegen in Anlehnung an die Arbeiten von BAEYER u. von HARRIS an, daß die Ozonisierung unter B. eines Peroxyds VI. und dessen Umwandlung in VII. verläuft, so gewinnt man eine Erklärung für die Indifferenz gegen W., das Vorhandensein eines gegen HJ aktiven O-Atoms und die B. einer gewissen Mengen Phthalsäure und Mesoxalester bei der Verseifung des Ozonisierungsprod. des Phthalylmalonesters, die wohl wenigstens zum Teil auf vorgängige Umwandlung in die erheblich leichter spaltbare Verb. VIII. zurückzuführen ist. Für den somit nach II. konstituierten Phthalylmalonester ist jedoch in Lösung eine wenigstens teilweise erfolgende Umlagerung in I. u. III. nicht unwahrscheinlich, da unter anderem das Auftreten von Phthalsäure, Mesoxalester und CO₂ (aus Kohlensäuremonoäthylester) bei der Einw. von W. auf das Ozonisierungsprod. auf die Anwesenheit einer gewissen Menge der Ozonide IV. u. V. schließen läßt. Die abweichenden spektrochemischen Befunde von v. AUWERS u. AUFFENBERG erklären sich offenbar durch eine im Schmelzfluß erleichterte Isomerisation. In völlig analoger Weise erhält man bei der Zers. des Ozonisierungsprod. des Succinylmalonesters (IX.) nur untergeordnete Mengen Bernsteinsäure und Mesoxalester (vielleicht aus dem Ozonid der isomeren Verb. X. entstanden), und die Hauptmenge des Reaktionsprod. entspricht in ihrem Verhalten gegen HJ und ihrer schwierig zu bewirkenden Verseifung zu Bernsteinsäure u. Mesoxalsäure einer Verb. der Formel XI., die wieder in XII. übergehen kann. Für die Phthalylacetessigestere scheidet Formel XIII. aus, da α,β -Diketobuttersäureester unter den Spaltungsprodd. fehlt.

Für den niedrigschm. Ester kommt auf Grund seiner quantitativen Aufspaltung zu Phthalsäure, Essigsäure und Glyoxylsäureester nur die Konstitution XIV. in Frage. Daß der hochschm. Ester dieselben Reaktionsprodd. in 60%ig. Ausbeute liefert, kann aus der Formel XV. unter Zugrundelegung der Peroxydrk. oder aus einer vorgängigen Umlagerung in XIV. erklärt werden. Für das niedrigschm. Phthalylbenzoylacetone wurde durch glatte Überführung in Methylphenyltriketon die Konstitution XVI zweifelsfrei bewiesen; das hochschm. Keton ist mit Rücksicht auf die Schwierigkeit der Ozoninw. wahrscheinlich analog II. zu formulieren. Auch für die Phthalyleyanessigester halten die Vff. eine Isomerie analog I. und II. für nicht ausgeschlossen. Phthalylacetylacetone liefert bei der Ozonspaltung die gemäß XVII. zu erwartenden Prodd., Phthalsäure, Methylglyoxal und Essigsäure.



Experimentelles. Die untersuchten Verbb. wurden bei -20° in CCl_4 , Chlf. , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ oder Essigester 2 Stdn. ozonisiert, das Lösungsmittel bei niedriger Temp. verjagt und der Rückstand mit k. W. zers. — *Benzalphthalid*. Spaltstücke: Phthalsäure u. Benzaldehyd. — *Benzalmalonsäure* lieferte Benzaldehyd u. Mesoxalsäure. — *α -Cyanzimtsäureester*. Spaltstücke: Benzaldehyd und Mesoxalesternitril. — *Phthalylmalonester*. Bei der Zers. des Reaktionsprod. wurden in manchen Fällen 85% unverändert wiedergewonnen, in anderen Fällen resultierte ein unter W. erstarrendes Öl der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_8$ oder $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_9$. F. ca. 48° . Verpufft beim Erhitzen, scheidet aus saurer KJ-Lsg. Jod ab. Bleibt beim Stehen mit k. W. völlig unverändert, bei tagelangem Erhitzen mit W. oder stundenlangem Erhitzen mit Laugen entstehen nur Phthalsäure und Mesoxalsäure. Aus der Menge der bei der Spaltung des ozonisierten Phthalylmalonesters entstandenen Mesoxalsäure und CO_2 berechnet sich der Gehalt der Lsgg. des Esters an den Isomeren I. und III. zu mehr als je 10%. — *Succinylmalonester*. Die Zers. liefert zu 80% ein gegen W. sehr beständiges Öl $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_8$ oder $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_9$ mit 1 gegen saures KJ aktivem O-Atom. Bei tagelangem Kochen mit W., rascher beim Erhitzen mit Laugen entstehen Bernsteinsäure und Mesoxalsäure. — Die bei der Ozonisierung der *Phthalylacetessig-*

ester entstehenden weißen Massen liefern farblose Lsg., in denen Phthalsäure, Essigsäure und Oxalsäure (entstanden durch Oxydation und Verseifung von Glyoxylester) nachgewiesen wurden. Durch Oxydation des Glyoxylesters zu Oxalsäure wurde für den Ester vom F. 96—97° ein Umsatz von 98,7%, für den Ester vom F. 124° von 63,5% festgestellt. — *Phthalylbenzoylaceton* vom F. 175° ließ sich in Chlf. nur schwer ozonisieren. Das Zeretzungsprod. enthielt Phthalsäure und wahrscheinlich Phenylglyoxal. — *Phthalylbenzoylaceton* vom F. 102° liefert mit O₂ in Chloräthyl ein orangefarbenes, durch W. unter Entfärbung leicht zersetzbares Öl. Aus der wss. Lsg., die Cu-Acetat schon in der Kälte verändert, ließ sich *Methylphenyltriketon*, CH₃·CO·CO·CO·C₆H₅, als Semicarbazon vom F. 185° abscheiden. An sonstigen Spaltungsprodd. wurden nur Phthalsäure und vielleicht Spuren Phenylglyoxal gefunden. Bei dem Vers. der Anlagerung von Br in Eg. fand nur Umlagerung in die hochschm. Form statt. — *Phthalylacetylaceton*. Das Reaktionsprod. zers. sich mit W. leicht zu Phthalsäure, Essigsäure u. einem Aldehyd, dessen Osazon vom F. 135° und Semicarbazon vom F. 235° mit den entsprechenden Derivaten des Methylglyoxals keine Schmelzpunktdpression gaben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 898—913. 12/6. [26/3.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. u. Pharm. der Univ.)

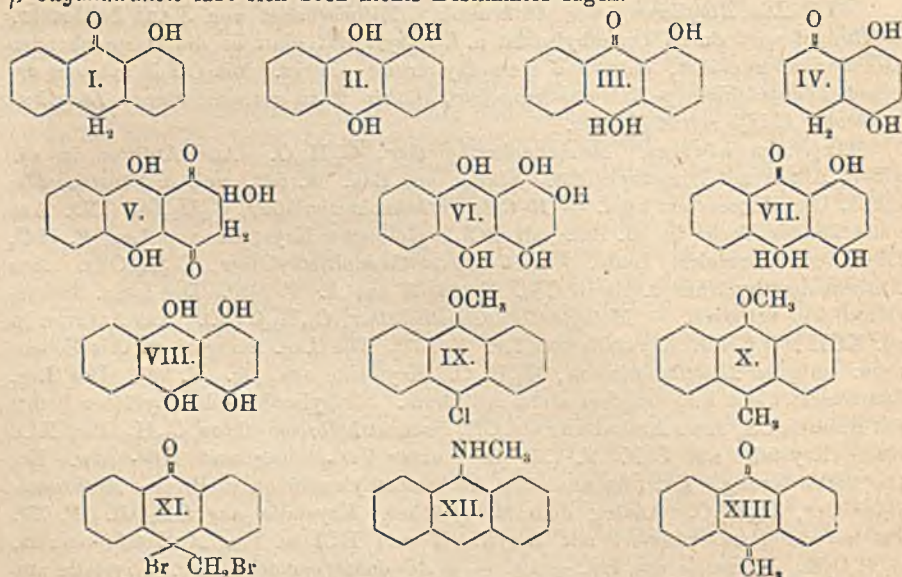
RICHTER.

E. Buchner † und K. Schottenhammer, *Die Einwirkung von Diazoessigester auf Mesitylen*. Im Anschluß an die Unterss. von BUCHNER u. DELBRÜCK (LIEBIGS Ann. 358. 1; C. 1908. I. 634) und BUCHNER und SCHULZE (LIEBIGS Ann. 377. 259; C. 1911. I. 132) über das Verh. von Xylofen gegen Diazoessigester wird jetzt dessen Rk. mit Mesitylen untersucht. 100 g *Mesitylen* u. 10 g *Diazoessigsäureäthylester* liefern, 9—10 Stdn. auf 135—140° erhitzt, *Trimethylcycloheptatriencarbonsäureäthylester*, C₁₁H₁₈O₂, gelbliches, aromatisch riechendes Öl, Kp. 137—143°; D.¹⁶ 1,10; reagiert nicht mit NH₃ (vgl. E. FISCHER, DILTHEY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 846; C. 1902. I. 745); liefert beim Kochen mit Kali in CH₄O *Trimethylcycloheptatriencarbonsäure*, C₁₁H₁₄O₂, wahrscheinlich
$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{C}:\text{C}:\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{H}_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH} \end{array} > \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$$
 über, Krystallwarzen aus verd. A., F. 142°; wird von konz. H₂SO₄ gelb gefärbt; beständig gegen sd. Alkali; wird bei der Oxydation zu Oxalsäure und Essigsäure abgebaut; addiert in CS₂ die berechnete Menge Br zu einem unbeständigen Prod.; gibt bei der Red. durch H + Pt in Eg. die ölige, gegen KMnO₄ beständige *Trimethylcycloheptancarbonsäure* (Amid, C₁₁H₂₁ON, Nadeln aus verd. A., F. 148°). — *Trimethylcycloheptatriencarbonsäureamid*, C₁₁H₁₅ON, durch sukzessive Behandlung der Säure mit PCl₅ und konz. wss. NH₃. Nadeln aus verd. A., F. 151°. — *Mesitylessigsäure*, C₁₁H₁₄O₂, 1. durch 9-stdg. Erhitzen des ungesättigten Esters auf 200° und Verseifen des Rk.-Prod. mit alkoh. Kali, 2. aus der ungesättigten Säure durch HBr in Eg., 3. in geringer Menge durch Kochen obigen Esters mit verd. H₂SO₄. Krystalle, F. 168° (Amid: F. 210°; Dinitroderivat: F. 243°). Gibt, ebenso wie die ungesättigte Säure, beim Erhitzen mit Brom und Eg. *Mesityldibromessigsäure*, C₁₁H₁₂O₂Br₂, Krystalle aus Eg., F. 249,5°, die mit Kali in sd. CH₄O etwas *Mesitylglyoxylsäure*, F. 118°, gibt. — Bei der Kondensation entstehen als Nebenprodd. *Mesitylessigsäure* u. wenig *3,5-Dimethylhydrozimtsäure*(?) C₁₁H₁₄O₂, Krystalle, F. 46,5° (Amid, Krystalle aus Lg., F. 118°). Die Amide scheiden sich bei längerer Einw. von alkoh.-wss. NH₃ auf das (rohe) Kondensationsprod. aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 865—73. 12/6. [3/4.] Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.)

ILBERG.

Kurt H. Meyer, *Zur Kenntnis des Anthracens. VI. Über die Desmotropie der Reduktionsprodukte der Oxyanthrachinone*. (Mitbearbeitet von Albert Sander.) (V.: LIEBIGS Ann. 396. 166; C. 1913. I. 1924.) Die Vff. haben die Desmotropieverhältnisse der im Seitenkern durch Hydroxyl substituierten Anthrone und Ox-

anthrone studiert. Es ergibt sich, daß die Phenole eher zur Ketisierung befähigt sind, als die Hydrochinone. Die Tendenz zur Ketisierung wächst durch Eintritt von OH-Gruppen im Seitenkern in α -Stellung. Das sog. α -Oxyanthranol (D.R.P. 242053; C. 1912. I. 305) ist α -Oxyanthron (I.), 1-Oxyanthrahydrochinon (II.) ist in festem Zustande beständig; in Lsg. isomerisiert es sich rasch u. zum größten Teil in 1-Oxyoxanthron (III.). Das sog. Chinizarinhydrür ist 1,4-Dioxyoxanthron. Das isomere 1,4-Dioxyanthrahydrochinon ist darstellbar, lagert sich aber beim Umkrystallisieren sofort in das isomere Keton um. Aus Analogiegründen ist für das sog. Hydrojuglon (WILLSTÄTTER, WHEELER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2796; C. 1914. II. 1318) die Formel IV. anzunehmen. Das Leukochinizarin (I.) (D.R.P. 89027), das durch Reduktion von Purpurin (oder Isomerisation von Leukopurpurin) entsteht und durch Wasserabspaltung (nicht Oxydation) in Chinizarin übergeht, ist eine Ketoform (V.) des Leukopurpurins. Über die Desmotropieverhältnisse des β -Oxyanthranols läßt sich noch nichts Bestimmtes sagen.



Experimentelles. 1-Oxyanthron (α -Oxyanthranol) (I.) enthält in Gleichgewichtslsg. (A. + HCl) ca. 3% Enol. — 1-Oxyanthranol-1,9-diacetat, $C_{18}H_{14}O_4$. Aus vorstehend. Verb. und Acetylchlorid in Pyridin. Gelbstichige Nadeln aus Bzn. F. 148—149°. Die alkoh. Lsg. fluoresciert blau. — Dibenzozat. Gelbliche Nadeln. F. 191°. — 1-Oxy-9-bromanthron, $C_{14}H_8O_2Br$. Aus α -Oxyanthron u. Brom in CS_2 . Gelbe Nadeln aus Bzn. Sintert über 130° zu einer schwarzen M. zusammen. F. 273° unter Zers. — 1-Oxy-9-oxanthron, $C_{14}H_{10}O_3$ (III.). Aus voriger Verb. u. W. in sd. Aceton. Gelbe Nadeln aus Bzn. F. 135—137°. Beim Kochen mit A. und wenig HCl tritt blaugrüne Fluorescenz auf. Gelbrot l. in ws. Alkali; die Lsg. ist nach dem Kochen bräunlichrot und wird beim Schütteln bläulichrot. Alkoh. Alkali löst sofort bräunlichrot. — 1-Oxyanthrahydrochinon, $C_{14}H_{10}O_3$ (II.). Aus α -Oxyanthrachinon mit Zinkstaub u. Natronlauge. Olivgrüne Nadeln. F. 204 bis 206°. Die Lsg. in Ä. fluoresciert grün. Wird an der Luft schnell oxydiert u. lagert sich leicht in die Ketoform um. — 1,4-Dioxyoxanthron (VII.) (Chinizarinhydrür). Aus Chinizarin in sd. Eg. mit Sn und HCl. Gelbe Nadeln aus Bzn. F. 157—158° nach vorhergehender Erweichung. Die gelbe Lsg. in A. fluoresciert blau. Die gelbbraune Lsg. in 20%ig. Alkali ist luftbeständig, wird aber beim Er-

wärmen rot und oxydiert sich dann leicht zu dem blauviolettten Chinizarinsalz. In verdünnterem Alkali geht diese Umlagerung leichter und schon in der Kälte vor sich. — *1,4-Dioxyanthrahydrochinon* (VIII.). Aus der roten, alkal. Zinkstaubküpe des Chinizarins mit HCl unter Luftabschluß. Brauner Nd. F. 131—136°. Rot l. in Alkali. Die alkoh. Lsg. fluoresciert grün, ist autoxydabel und liefert mit Br Chinizarin. Lagert sich in alkoh. Lsg. leicht in das Keton um. — *1,2,4-Trioxanthrahydrochinon* (*Enolform des Leukopurpurins*) (VI.). Aus Purpurin in k. Eg. mit Zinkstaub. Wurde nur in Lsg. erhalten. Die hellgrünliche Lsg. liefert an der Luft schnell Purpurin. — *1,4-Diketo-2-oxy-1,2,3,4-tetrahydroanthrahydrochinon* [*Ketoform des Leukopurpurins, Leukochinizarin* (I.) des D.R.P. 89027]. Aus der Lsg. der vorstehenden Verb. beim Aufkochen unter Luftabschluß. Krystalle aus CH₃OH. F. 162—163°. Die Lsg. ist luftbeständig. Die gelbe, alkal. Lsg. lagert sich auch bei Luftabschluß unter Blaurotfärbung u. Chinizarinbildung um, ebenso die gelbe Lsg. in konz. H₂SO₄.

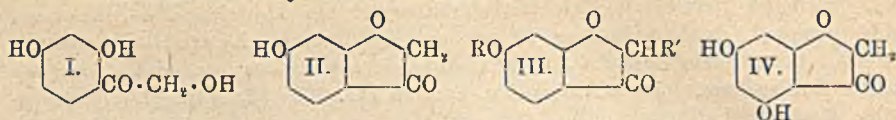
VII. Die Alkylierung des Anthranols. (Mitbearbeitet von Hans Schlösser.) *Anthranol* wird durch Dimethylsulfat u. Diäthylsulfat glatt in die entsprechenden O-Äther übergeführt, ohne daß Kernalkylierung eintritt. Mit CH₃J entsteht dagegen hauptsächlich *p-Methylanthranolmethyläther* u. in geringer Menge *Dimethylanthron*. C₂H₅J wirkt ähnlich.

Experimentelles. *Anthranolmethyläther*, C₁₅H₁₂O. Aus Anthron in sd., alkoh. Alkali mit Dimethylsulfat. Blätter aus Bzn. F. 94°, unl. in Säuren. Die alkoh. Lsg. fluoresciert blau. — *10-Chloranthranolmethyläther*, C₁₅H₁₁OCl (IX.). Aus vorstehender Verb. in sd. Bzl. mit PCl₅. Gelbliche Krystalle aus Lg. F. 154°. Die Lsg. fluoresciert kaum. — *10-Bromanthranolmethyläther*, C₁₅H₁₁OBr. Aus Anthranolmethyläther u. Br in CS₂. Krystalle aus A. F. 145°. Die Lsgg. fluorescieren sehr schwach. — *Methylanthranolmethyläther*, C₁₆H₁₄O (X.). Aus Anthron in sd. KOH mit CH₃J. Krystalle aus Lg. F. 147°. Die Lsg. fluoresciert. Als Nebenprod. entsteht *Dimethylanthron*, C₁₆H₁₄O. Krystalle aus Lg. F. 95°. Die Lsg. fluoresciert nicht und reagiert nicht mit Brom. Methylanthranolmethyläther liefert mit Brom in CS₂ unter Abspaltung von CH₃ *Brommethylbromanthron*, C₁₅H₁₀OBr₂ (XI.). Gelbe Krystalle aus Chlf. F. 135—140° unter Verkohlung und HBr-Entw. Bei 120° Schwärzung. Entsteht auch aus Anthramethylenchinon u. Br. — *Anthranoläthyläther*, C₁₆H₁₄O. Analog dem Methyläther. Krystalle aus CH₃OH. F. 73°. Tafeln aus PAe. Liefert mit Amylnitrit und HCl in Eg. *Anthrachinonozim*, C₁₄H₉O₂N. Krystalle aus Bzl. + Lg. — *p-Äthylanthranoläthyläther*. Krystalle aus verd. A. und PAe. F. 84°. — *N-Methylmesoanthramin* (XII.). Aus Anthron und wss. Methylaminlsg. bei 220°. Schwefelgelbe Nadeln. F. 90°. Bei 25° Sinterung, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Lsgg. fluorescieren grün. Autoxydabel. — C₁₅H₁₃N, HCl. Hellgelbe Krystalle. F. 225° Konnte nicht durch Methylierung von Mesoanthramin erhalten werden.

VIII. Über das Methylanthrachinon. Da die einfachen sog. Methylenchinone wahrscheinlich nicht die angenommene Konstitution besitzen, sondern höher molekulare Verbb. sind, hat Vf. ein echtes, unsubstituiertes Methylenchinon untersucht. *Methylenanthrachinon* (*Anthrachinonmethid*), C₁₅H₁₀O (XIII.). Aus Anthron in alkal. Lsg. mit Formaldehyd. Hellgelbe Prismen aus Bzn. F. 148°. Monomolekular, zll. in Bzn., CH₃OH und Eg., ll. in Bzl. und Chlf. Beständig gegen wss. Alkali. Liefert mit Brom *Brommethylbromanthron* (XI.). Siehe oben. (LIEBIGS Ann. 420. 113—36. 27/4. 1920. [7/7. 1919.] München, Akademie der Wiss.) POSNER.

William Kershaw Slater und Henry Stephen, *Einige Derivate des Fisetols*. Das *Fisetol* (*ω-Hydroxyresacetophenon*) (I.) ist noch nicht bekannt. Die hier beschriebenen Versuche zu seiner Darst. und zur Gewinnung gewisser Derivate machen es wahrscheinlich, daß das Fisetol und alle seine Derivate, welche in der

ω -Stellung eine freie Hydroxylgruppe enthalten, sehr unbeständig sind. An Stelle des Fisetols entsteht 5-Oxycumaran-2-on (II).



Experimentelles. *Oxyacetonitril*, $\text{HOCH}_2\cdot\text{CN}$. Aus KCN in W. und Paraformaldehyd bei 0–5°, Kp.₁₄ 102°. — *Methoxyacetonitril*, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\cdot\text{CN}$. Aus vorstehender Verb. mit Methylsulfat, Kp. 120°. — *ω -Methoxyresacetophenon* (*Fisetolmethyläther*), $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5(\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ ^{2,4}. Aus dem Ketiminchlorid (s. unten) beim Erwärmen mit W., Platten mit W., F. 136°, ll. in A., Ä., Bzl. Reduziert FEHLINGSche und TOLLENSsche Lsg. FeCl_3 gibt tiefviolette Färbung. — *Ketiminchlorid*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$. Aus Resorcin und Methoxyacetonitril in Ä. mit HCl-Gas. Krystallinische M. aus CH_3OH , F. 205–207° unter Zers. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$. Gelbe Krystalle aus W. mit wenig A., F. 205° unter Zers. Färbt sich an der Luft allmählich rot. — *2-Oxy- ω -4-dimethoxyacetophenon*, $\text{C}_9\text{H}_8(\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{OH})(\text{OCH}_3)_2$. Aus ω -Methoxyresacetophenon mit Methylsulfat und NaOH. Aus Resorcinmonomethyläther und Methoxyacetonitril in Ä. mit HCl und ZnCl_2 ; beim Erwärmen des entstehenden Ketiminchlorids mit W. Nadeln aus CH_3OH , F. 66°. — *ω -Trimethoxyacetophenon*, $\text{C}_9\text{H}_8(\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ ^{2,4}. Aus vorstehender Verb. mit CH_3J und KOH oder mit Methylsulfat bei 60°. Nadeln aus A., F. 61–62°. — *5-Oxycumaran-2-on*, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$ (II). Aus Resorcin und Oxyacetonitril in Ä. mit HCl und ZnCl_2 . Platten aus W., F. 240° unter Zers. FeCl_3 gibt keine Färbung. Reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Kälte, TOLLENSsche Lsg. beim Erwärmen. — *5-Methoxycumaran-2-on* (III. R = CH_3 , R' = H). Analog aus Resorcinmonomethyläther und Oxyacetonitril. Strohgelbe Nadeln aus A., F. 120°. — *ω -Oxy-2,4-dimethoxyacetophenon*, $\text{C}_9\text{H}_8(\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH})(\text{OCH}_3)_2$ ^{2,4}. Analog aus Resorcindimethyläther u. Oxyacetonitril. Gelbe Krystalle, F. 127–129° unter Zers., wl. in W., ll. in A. Zers. sich beim Kochen mit W. Reduziert FEHLINGSche und TOLLENSsche Lsg. — *2,4,6-Trioxy- ω -methoxyacetophenon*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{OH})_3$ ^{2,4,6}. Analog aus Phloroglucin und Methoxyacetonitril. Nadeln mit 1 Mol. H_2O aus W. Wird bei 100° wasserfrei. F. (wasserfrei) 192°. FeCl_3 gibt Violettfärbung. — *Ketiminchlorid*. Krystallinisches Pulver aus CH_3OH . Zers. sich bei 238–240° ohne zu schm. — *ω -2,4,6-Tetramethoxyacetophenon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Aus vorstehendem Trioxy ω -methoxyacetophenon mit Methylsulfat und NaOH bei gewöhnlicher Temp. Krystalle aus CH_3OH , F. 50°. — *3,5-Dioxycumaran-2-on* (IV.). Analog aus Phloroglucin u. Oxyacetonitril. Platten aus W., F. 248° unter Dunkelrotfärbung. FeCl_3 gibt Purpurfärbung. — *Diacetylverb.* Prismatische Nadeln aus CH_3OH , F. 122°. — *5-Oxy-1-methylcumaran-2-on*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ (III. R = H, R' = CH_3). Analog aus Resorcin und Acetaldehydcyanhydrin. Prismen aus A., F. 238–240° unter Zers. Bei 233° beginnende Zers. Reduziert FEHLINGSche u. TOLLENSsche Lsg. Gelb l. in NaOH, rot in HCl. — *Ketiminchlorid*. Hellrote, krystallinische M. — *Ketimin*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$. Gelbe Prismen aus A., F. 152°, unl. in Bzl. — *5-Methoxy-1-methylcumaran 2 on* (III. R u. R' = CH_3). Analog aus Resorcinmonomethyläther u. Acetaldehydcyanhydrin. Nadeln aus CH_3OH , F. 60°. (Journ. Chem. Soc. London 117. 309–18. März. [6/2.] Manchester, Univ.)

POSNER.

Thomas Hopkins, *Die Einwirkung von Chlorameisensäureäthylester auf Pyridin und Chinolin*. *Pyridin* liefert mit Chlorameisensäureester eine farblose *Additionsverb.*, die sich schnell rot färbt. Die Verb. zerfällt in Abwesenheit von W. in *Pyridin*, *Pyridinhydrochlorid*, CO_2 u. *Äthylchlorid*. Letzteres kann so dargestellt werden. Die rote Färbung kann benutzt werden, um kleine Mengen von *Pyridin*

in käuflichem Ammoniumnitrat nachzuweisen. Der Chlf.-Extrakt des Nitrats färbt sich auf Zusatz von 1—2 Tropfen Chlorameisensäureester bei Ggw. von Pyridin rot. *Chinolin* liefert mit Chlorameisensäureester ein kanariengelbes, amorphes Additionsprod., das beständig ist als die Pyridinverb. Es zerfällt in analoger Weise. Ganz reines Chinolin addiert Chlorameisensäureester nur bei Kühlung mit fester Kohlensäure. (Journ. Chem. Soc. London 117. 278—82. März. [13/2.] Stevenson, Research Lab.)

POSNER.

J. G. F. Druce, *Eine Modifikation der Skraupschen Synthese zur Darstellung von Chinolinbasen: ihre Umwandlung in Stannichloride*. Als Ausgangsmaterial zur Darst. der Chinolinbasen werden die Stannichloride der aromatischen Amine verwendet. Die Ausbeute wird hierdurch wesentlich erhöht. Die drei Methylehinoline lassen sich in ihre Stannichloride durch Behandlung mit Zinnchlorid in HCl erhalten. (Chem. News 119. 271—73. 12/12. 1919.)

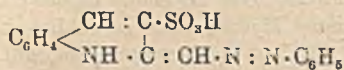
JUNG.

E. Besthorn und Bertha Geißelbrecht, *Über die Py-Sulfosäuren des Chinolins*. Die Chinolin- α -sulfosäure, die Chinolin- γ -sulfosäure, die Chinaldin- γ -sulfosäure und die Lepidin- α -sulfosäure werden durch Oxydation der entsprechenden Thioderivate mit HNO_3 oder durch Umsetzung der entsprechenden gechlorten Chinoline mit Alkalisulfit gewonnen. β -Sulfosäuren der Chinolinbasen lassen sich nach diesen Verff. nicht darstellen. Die Chinaldin- β -sulfosäure wird durch Umsetzung des o-Aminobenzaldehyds mit acetonsulfosaurem Natrium erhalten:



Aus der Chinaldin β -sulfosäure gewinnt man durch Entfernung der Methylgruppe die Chinolin- β -sulfosäure, indem man jene in die Benzalverb. überführt u. letztere mit Kaliumpermanganat oxydiert. Als hauptsächliches Oxydationsprod. entsteht hierbei die Chinolin- α -aldehyd- β -sulfosäure, $\text{NC}_9\text{H}_5 \cdot (\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CHO}$. In den Mutterlaugen muß die β -Sulfosäure der Chinaldinsäure, $\text{NC}_9\text{H}_5(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, enthalten sein, da durch Erhitzen derselben mit konz. HCl auf 170° unter Abspaltung von CO_2 Chinolin- β -sulfosäure gebildet wird. — *Chinolin- α -sulfosäure*, $\text{NC}_9\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H}$. Aus α -Thiochinolin mit HNO_3 (D. 1,4) oder aus α -Chlorchinolin mit einer sd., wss., ganz schwach alkal. Lsg. von Natriumsulfit. Nadeln aus konz. HCl durch W.; schm. oberhalb 270° ; zwl. in k. W. Gibt beim Kochen mit W. Carbostyryl unter gleichzeitiger Entw. von SO_2 . Die wss. Lsg. wird von FeCl_3 nicht gefärbt. Beim Erhitzen mit Essigsäure- oder Benzoesäureanhydrid tritt keine Farbstoffbildung ein. Liefert mit Thionylchlorid auf dem Wasserbade kein Sulfochlorid. Beim Erhitzen des K.-Salzes mit PCl_5 und POCl_3 auf 120 — 130° entsteht α -Chlorchinolin. — Ag-Salz. Nadeln. — *Chinolin- γ -sulfosäure*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$. Beim Kochen von γ -Chlorchinolin mit wss. Natriumdisulfitlsg. Nadeln aus W. + HCl; schm. oberhalb 270° . Das Kaliumsalz gibt mit PCl_5 und POCl_3 bei 140° γ -Chlorchinolin. — $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3\text{NS})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Nadeln; ll. in k. W. — $\text{AgC}_9\text{H}_5\text{O}_3\text{NS}$. Nadeln; l. in k. W. — *Lepidin- α -sulfosäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{NS}$. Aus α -Thiolepidin mit HNO_3 oder aus α -Chlorlepidin beim Kochen mit wss., durch HCl genau neutralisierter Natriumsulfitlsg. Krystalle aus Sodalg. durch HCl; schm. oberhalb 270° ; unl. in W. Gibt beim Kochen mit W. unter Entw. von SO_2 α -Oxylepidin. — Ca-Salz. Krystalle. — *Chinaldin- γ -sulfosäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{NS}$. Aus γ -Thiochinaldin mit HNO_3 oder aus γ -Chlorchinaldin mit sd. Natriumdisulfitlsg. Krystallinischer Nd. durch Zers. des Na-Salzes in W. mit HCl; schm. oberhalb 270° ; wl. in W. — NH_4 -Salz. Nadeln. — $\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{NS})_2$ (bei 120° im Vakuum). Prismen, die an der Luft verwittern; ll. in W. — $\text{AgC}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{NS}$. Nadeln; l. in k. W. — *γ -Chlorchinaldin*. Die bei 42 — 43° entstehenden Krystalle enthalten Krystallwasser, das über H_2SO_4 im Vakuum entweicht. — *Chinaldin- β -sulfosäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{NS}$. Man reduziert o-Nitrobenzaldehyd

in NH_3 mit FeSO_4 , destilliert den Aminobenzaldehyd mit Wasserdampf ab und behandelt das Destillat mit aceton-sulfosaurem Na u. NaOH. Nadeln aus W.; schm. oberhalb 270° ; zwl. in W. — $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{NS})_2$. Nadeln; zwl. in W. — $\text{AgC}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{NS}$. Nadeln; zwl. in W. — *Chlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{NSCl}$. Beim Kochen der Chinaldin- β -sulfosäure mit Phosphoroxchlorid. Hellgelbe Nadeln aus Gasolin; F. 121° ; unl. in W.; ll. in Ä., Bzl., Chlf. Wird von W. bei niederer Temp. kaum zers. — *Amid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Aus dem Amid durch konz., wss. NH_3 . Krystalle aus W.; F. 227° ; wl. in W.; l. in verd. HCl und verd. NaOH. — *Benzylidenchinaldin- β -sulfosäure*, $\text{NC}_9\text{H}_7(\text{SO}_2\text{H})\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Aus chinaldin β -sulfosaurem Kalium, Benzaldehyd u. ZnCl_2 bei 180° . Gelber Nd.; fast unl. in W.; wird durch CrO_3 und verd. H_2SO_4 , sowie durch konz. HNO_3 nicht oxydiert. — Na-Salz. Farblos; ll. in W.; wl. in NaOH. — Nitrat. Gelb. — *Chinolin- α -aldehyd- β -sulfosäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{NS}$. Aus der Benzylidenverb. in wss. NaOH mit KMnO_4 . Schwach bräunliche Krystalle mit 1 Mol. W.; schm. nicht beim Kp. der H_2SO_4 ; zwl. in W.; die wss. Lsg. nimmt beim Erwärmen eine gelbe Farbe an, die beim Erkalten wieder verschwindet. Färbt fuchsinschweifige Säure rot; reduziert ammoniakalische Silberlsg. — *Oxim*. Nadeln. — *Phenylhydrazon*, $\text{NC}_9\text{H}_7(\text{SO}_2\text{H})\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Aus der Aldehyd-sulfosäure und salzsaurem Phenylhydrazin in W. Rubinrote, glänzende Krystalle; schm. oberhalb 270° ; swl. in fast allen Lösungsmitteln; l. in NaHCO_3 -Lsg. mit gelber Farbe. Gibt in konz. H_2SO_4 mit FeCl_3 eine Blaufärbung. In dieser Verb. liegt viel-



leicht der Azokörper von nebenst. Formel vor.

— *Chinaldinsäure- β -sulfosäure*, $\text{NC}_9\text{H}_7(\text{SO}_2\text{H})\cdot\text{CO}_2\text{H}$. *Neutrales Ca-Salz*, $\text{CaC}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{NS} + 4\text{H}_2\text{O}$. Man oxydiert chinaldehydsulfosaures Ca in sd. W. mit Ag_2O und führt das hierbei erhaltene saure Ca-Salz durch Kochen der wss. Lsg. mit CaCO_3 in das neutrale Salz über. Prismen aus W. — *Saures Calciumsalz*. Nadeln. — *Chinolin- β -sulfosäure*, $\text{NC}_9\text{H}_6\cdot\text{SO}_2\text{H}$. Aus den letzten Mutterlaugen der Chinolin-aldehydsulfosäure durch Eindampfen und Erhitzen des Salzlückstandes mit konz. HCl im Rohr auf 170° . Wasserhaltige Nadeln aus W.; wird bei 110° wasserfrei; schm. oberhalb 270° ; zl. in h. W. — $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{NS})_2$. Wasserhaltige Nadeln aus W.; wird bei 120 — 130° im Hochvakuum wasserfrei; zl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1017—33. 12/6. [13/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) SCHM.

William Davies, *Synthetische Versuche mit β , β' -Dichloräthylsulfid*. Es wurde versucht, β , β' -Dichloräthylsulfid mit Natriumalonester zu kondensieren, um zu einer Thiopentamethylen-dicarbon-säure und von dieser zur Penthio-phencarbon-säure zu gelangen. Die Kondensation lieferte aber nur γ -Thiodiäthylmalonester, der nicht rein erhalten werden konnte, und weiter γ -Thiodibuttersäure. Auch die Kondensation mit Natriumacetessigester verlief nur im gleichen Sinne. Bei der Einw. von KCN auf das Dichloräthylsulfid entstand kein Diecyanäthylsulfid, sondern ein *Nitril*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2(\text{CN})_2$, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. Auch die Darst. von Tetrahydrothiophen durch Einwirkung von Metallen auf das Dichloräthylsulfid gelang nicht. Mit NH_3 liefert das Dichloräthylsulfid 1,4-Thiazan von der Formel $\text{S} < \begin{matrix} \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \end{matrix} > \text{NH}$, das sowohl an der NH-Gruppe, als auch am S HCl binden zu können scheint.

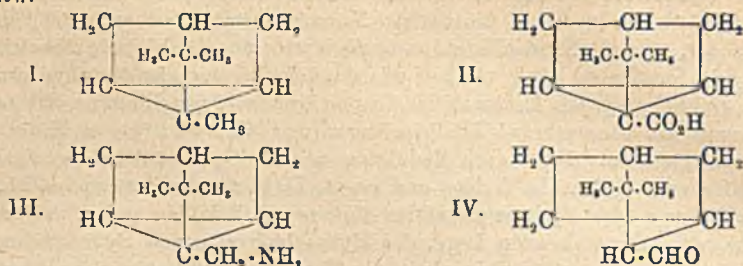
Experimentelles. β , β' -Dichloräthylsulfid, $(\text{ClCH}_2\cdot\text{CH}_2)_2\text{S}$. Kp. 217° . Kp.₃₄ 120° . Kp.₃₇ $122,5^\circ$. Farblose Nadeln. F. $13,5^\circ$. D. 1,28 (fl.). *Diäthylendisulfid*, $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2$ (Nebenprod. bei der Darst. vorstehender Verb. aus Schwefelmonochlorid). F. 111° . Unangenehm riechend, sehr flüchtig. Kp. 190° . β , β' -Dichloräthylsulfon, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}$. Aus dem Sulfid mit überschüssiger rauchender HNO_3 (D. 1,50). Blätter aus A. F. $53,5^\circ$. Reizt zum Niesen. — β , β' -Dichloräthylsulfoxyd, $\text{C}_4\text{H}_8\text{OCl}_2\text{S}$. Aus dem Sulfid mit gewöhnlicher HNO_3 bei gewöhnlicher Temp. (24 Std.). Krystalle

aus A. F. 109,5°, wl. in W., sl. in organischen Lösungsmitteln. γ -Thiodiäthylmalonester. Aus Dichloräthylsulfid u. Malonester mit Natriumäthylat. Öl. Wurde nicht rein erhalten. — γ -Thiodibuttersäure, $C_8H_{14}O_4S$. Aus vorstehender Verb. durch Verseifen mit starker Natronlauge und Erhitzen des entstehenden Öls auf 170°. Blättchen aus W. F. 97—98°, wl. in k. W., zwl. in A., Ä., Bzl. Das NH_4 -Salz zerfällt beim Stehen in wss. Lsg. langsam. — Äthylester, $C_{12}H_{22}O_4S$. Unangenehm riechende Fl. Kp.₁₁ 185° unter teilweiser Zers. Kp.₂₃ 196°. $n_D^{20} = 1,4701$, unl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln. — Methylester, $C_{10}H_{18}O_4S$. Kp.₂₀ 170° unter teilweiser Zers. $n_D^{20} = 1,4791$. — γ -Thiodiäthylacetessigester. Aus Dichloräthylsulfid, Acetessigester u. Natriumäthylat. Wurde nicht rein erhalten. Schweres Öl. Liefert bei der Verseifung γ -Thiodibuttersäure. — Nitril, $C_8H_{12}N_2S$. Aus Dichloräthylsulfid u. KCN in sd. absol. A. Krystalle aus Bzl., CH_3OH oder Aceton. F. 91—91,5°, sl. in A. u. Bzl., wl. in k. Ä. Liefert bei Verseifung mit verd. Alkali eine Säure $C_8H_{14}O_4S_2$. Blätter aus W. F. 151—153°, wl. in k. W., zwl. in den meisten k. organischen Lösungsmitteln außer A. und NH_4OH . — 1,4-Thiazan, C_4H_6NS (s. oben). Aus Dichloräthylsulfid mit 9%ig. alkoh. NH_3 bei 60° unter Druck (4 Stdn.). Farblose Fl. Mischbar mit W. und organischen Fl. Riecht pyridinähnlich. Raucht an der Luft. Absorbiert CO_2 . Kp.₇₅₃ 169°. Kp.₇₄₃ 166 bis 167°. — C_4H_6NS , NS, HCl. Nadeln. Zerfließt mit HCl-Gas zu einem gelben Öl, das beim Erhitzen HCl verliert und das gewöhnliche Hydrochlorid zurückliefert. Erweicht bei 145°. F. 160—165°. — C_4H_6NS , HCl, $PtCl_4$. Gelber, amorpher, unl. Nd. — Pikrat, C_4H_6NS , $C_6H_5O_2N_3$. Gelber Nd., wl. in A., zl. in Aceton. F. 198° unter Zers. — Pikrolonat, C_4H_6NS , $C_{10}H_8O_5N_4$. Orangefarbige Prismen. F. 242°, unter Zers. Über 210° Dunkelfärbung. — Jodäthylat, $C_6H_{11}NSJ$. Krystalle. Färbt sich bei ca. 230° dunkel; schm. nicht unter 260°, sl. in W., zwl. in h. A. (Journ. Chem. Soc. London 117. 297—308. März. [19/2.] Oxford.) POSNER.

P. Lipp, Über das Tricyclen. Die Konstitution des Tricyclen = I., das beim Übergang von Borneol, bezw. Isoborneol in Camphen als Zwischenprod. angenommen werden kann, wird durch Darst. des KW-stoffs aus der Tricyclensäure (II.) über Tricyclol \rightarrow Tricyclal \rightarrow Aldazin \rightarrow Monohydrazin sichergestellt. Vers. zur Darst. des Tricyclols aus ω -Aminotricyclen (III.) u. HNO_2 ergaben unter Umlagerung des Ringsystems ein öliges, nicht einheitliches Prod. — Gegen $KMnO_4$ ist Tricyclen in Eg. nur in der Kälte u. kurze Zeit beständig; schon bei gelindem Erwärmen wird es angegriffen und liefert dabei Tricyclensäure und Spuren einer Carbonylverb. (Campher?). Viertelstündiges Digerieren mit $NaHSO_4$ bei 160° genügt, um Tricyclen in Camphen umzulagern, dagegen bleibt es bei 1-stdg. Kochen mit $ZnCl_2$ in Bzl. unverändert; demnach könnte Tricyclen als Zwischenprod. bei der Camphenbildung aus Borneol nach WALLACH angesehen werden, nicht aber bei der Wasserabspaltung aus Isoborneol nach BERTRAM-WALBAUM.

Tricyclensäurechlorid (aus der Säure mit 1 Mol. PCl_5 ; Kp._{11,5} 104°, F. ca. 40°) liefert mit NH_3 in absol. Ä. Tricyclensäuramid, $C_{10}H_{15}ON$; rhombisch begrenzte Blättchen (aus Bzl.), F. 117—118° (korr.). — Tricyclensäurenitril, $C_{10}H_{12}N$, aus dem Amid mit PCl_5 auf dem Wasserbad; campherähnlich riechende, leicht in Dendriten sublimierende, paraffinartige M., F. unscharf 65—70°, sl. in allen Mitteln außer W. — ω -Aminotricyclen = III., aus dem Nitril mit Na u. absol. A.; farblose, paraffinartige, bei Handwärme schmelzende M., Kp.₂₇ ca. 100—101°; zieht begierig CO_2 aus der Luft an. $C_{10}H_{17}N \cdot HCl$, farblose Blättchen (aus verd. HCl oder A.-Ä.), schm. noch nicht bei 266°; ll. in W., etwas schwerer in verd. HCl. [$C_{10}H_{17}N \cdot HCl$]₂ + $PtCl_4$, strohgelbe Blättchen. — Carbonat, aus der Base in Ä. mit CO_2 , Nadelchen, F. 97—100° unter schwacher Zers.; zers. sich an der Luft. — Bei 10 Min. langem Kochen mit rauchender HCl zerfällt ω -Aminotricyclen glatt in NH_3 und Camphenilanaldehyd = IV.; Kp.₁₃ 91°, F. des Rohprod. 57—60°. Semi-

carbazon, $C_{11}H_{19}ON_3$, rhombische Täfelchen (aus verd. A.), F. 193° (korr.) unter Gasentw.



Durch 8-stdg. Kochen von 10 g Tricyclensäure mit 80 g absol. CH_3OH und 5 ccm konz. H_2SO_4 erhält man den gut kristallisierenden *Methylester*, $C_{11}H_{19}O_2$; F. 38°, Kp.₁₄ 99° (korr.); riecht schwach angenehm, schmeckt mentholartig. — *Tricyclol*, $C_{10}H_{18}O = [C_9H_{15}] \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, aus Tricyclensäuremethylester mit Na und absol. A.; farblose Nadeln (aus PAe.) von schwachem, camphenilähnlichem Geruch, F. 111—112° (korr.), Kp.₇₁ 141°, leicht sublimierend. — Gibt mit Phenylisocyanat in PAe. das *Urethan* $C_{17}H_{21}O_2N$, Nadeln aus Essigester-PAe., F. 92—93° (korr.). — *Tricychlychlorid*, $C_{10}H_{15}Cl$, aus Tricyclol und 1 Mol. PCl_5 in k. PAe.; ölige, angenehm riechende, in Kältemischung dendritisch-paraffinartig erstarrende Fl.; in Chlf. gegen Br ca. 15 Min. beständig. — *Tricyclal*, $[C_9H_{15}] \cdot \text{CHO}$, aus Tricyclol in k. verd. Essigsäure mit Chromsäure; erinnert in Geruch u. Aussehen an Camphenylaldehyd, F. ca. 85—90°, Kp.₃₁ 113—115°; reduziert ammoniakalische Silber- u. FEHLINGSche Lsg. nicht, wird aber schon durch den O der Luft nach einiger Zeit, leicht durch Erwärmen mit KMnO_4 in alkal. Suspension zu Tricyclensäure oxydiert. *Semicarbazon*, $C_{11}H_{17}ON_3$, Nadelchen (aus verd. A.), F. 219—220° unter lebhafter Zers. — *Tricyclalazin*, $C_{20}H_{28}N_2 = [C_9H_{15}] \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot [C_9H_{15}]$, aus Tricyclal und Hydrazinhydrat im Rohr bei 100° (4 Stdu.); Prismen (aus A.), Würfel (aus Chlf.), F. 171—172°, Kp. ca. 180°; zwl. in Ä., ll. in Chlf.; gegen Br in Chlf. einige Minuten beständig. — Durch 3-stdg. Erhitzen des Azins mit überschüss. Hydrazinhydrat im Rohr auf 160—170° erhält man das nicht rein isolierte, sehr zersetzliche *Monohydraxon* $[C_9H_{15}] \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH}_2$, das selbst im Hochvakuum unter Rückbildung des Azins N_2H_4 abspaltet; 5—6-stdg. Erhitzen des öligen Rohprod. mit Na-Äthylat auf 180—195° führt zur B. von Tricyclen u. von geringen Mengen einer Carbonylverb., deren Semicarbazon bei 233—234° unter Zers. schmilzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 769—81. 15/5. [2/3.] Aachen, Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.)

HÖHN.

G. Giemsa und J. Halberkann, *Über China-Alkaloide. III. Mitteilung: Nitro- und Aminosulfosäuren, Nitro- und Aminobasen einiger hydrierter China-Alkaloide.* (2. Mitt. s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 906; C. 1919. III. 52). Es wurden einige Verbb. des Hydrocupreins, Hydrochinins, Äthylhydrocupreins, Hydrocinchonins und Hydrocinchonidins untersucht. Durch Reduktion der Nitroverbb. des Hydrochinins und Äthylhydrocupreins in alkal. Lsg. wurden mit den Alkyläthern des Amino-5-hydrocupreins identische Aminoverbb. gewonnen, während die Reduktion mit $\text{Sn} + \text{HCl}$ nach D.R.P. 283537 (C. 1915. I. 1032) zu niedrig schm. Verbb. lieferte. Durch Salpeterschwefelsäure lassen sich die Hydroalkaloide in Nitrosulfosäuren überführen, die sich mit w. 25%ig. HCl verseifen lassen und zu den entsprechenden Aminosulfosäuren reduziert wurden. Direkte Darst. der letzteren aus den Aminen gelang nicht. Die Nitrosulfosäuren der Hydrocupreinäther sind intensiv gelbe, stark lichtempfindliche Substanzen; die Lichtempfindlichkeit ist an das Phenolhydroxyl gebunden und nimmt zu, wenn dessen H durch Alkyl ersetzt wird.

Die Lsgg. in verd. H_2SO_4 oder HNO_3 fluorescieren nicht, mit NH_3 u. Bromwasser geben sie keine Grünfärbung. Der Basencharakter der Hydrochinin- u. Hydrocinchoninsulfosäure ist durch den Eintritt der Nitrogruppe noch weiter zurückgedrängt. Gegen $KMnO_4$ sind die Nitrosulfosäuren ähnlich widerstandsfähig wie nicht nitrierte Verb. Die Nitrobasen sind bis auf das dunkelorange-farbene Nitrohydrocuprein schwach gelbliche, gegen Lackmus alkal. reagierende krystallinische Substanzen, die in bezug auf Fluorescenz, Thalleoichinr. und Verhalten gegen $KMnO_4$ den Sulfosäuren gleichen. Die durch Reduktion mit $FeSO_4$ und Alkali gewonnenen Aminosulfosäuren sind meist farblos und gegen Licht ziemlich unempfindlich. Die Aminosulfosäuren der Hydrocupreinäther liefern mit Alkalien gelbe, mit Säuren rote Lsgg., die entsprechenden Lsgg. des Hydrocinchons und Hydrocinchonidins sind farblos und goldgelb. Sie geben die Thalleoichinr., soweit die Ausgangsalkaloide sie zeigen; auch Aminohydrocinchoninsulfosäure und die stereoisomere Säure geben nach einigem Stehen eine schwache Rk. Der Eintritt der Nitrogruppe in die Hydroalkaloide bewirkt eine Verstärkung der Linksdrehung, der der Aminogruppe eine Verschiebung nach rechts. Durch den Eintritt der Sulfosäuregruppe wird diese beim Hydrochinin, sowie bei seinem Nitro- und Aminoderivat noch weiter verstärkt, so daß Aminohydrochininsulfosäure schließlich rechts dreht.

Experimenteller Teil. *Nitro-5-hydrocupreinsulfosäure*, $C_{19}H_{23}O_7N_3S$. Aus 18,05 g wasserfreiem Hydrocupreinsulfat, 200 g konz. H_2SO_4 und 6,06 g KNO_3 bei 0° ; man gießt in Eiswasser und neutralisiert mit 25%ig. NH_3 bis zum Kongopunkt. Goldgelbe Prismen aus 50%ig. A. Färbt sich bei 205° dunkler, sintert bei 245° und verkohlt bei höherer Temp., ohne deutlich zu schm. Wl. in k. W., A. und CH_3OH , leichter in der Wärme oder in h. wss. Gemischen dieser Alkohole. Ll. mit rötlichgelber Farbe in Alkalien, weniger leicht mit goldgelber in verd. Säuren. Die verd. wss. Lsg. wird durch Bromwasser entfärbt und färbt sich auf Zusatz von überschüssigem NH_3 bräunlichgelb. — *Nitro-5-hydrocinchonsulfosäure*, $C_{20}H_{25}O_7N_3S$. Darst. wie vorher. Gelbe Nadeln aus h. verd. A. Bräunt sich bei ca. 250° , verkohlt bei höherer Temp. L. in Säuren und Alkalien mit gelblicher Farbe. α_D^{20} in absol. A. = $-172,4^\circ$ ($c = 0,0232$), in einem Gemisch von 90 cem absol. A. und 10 cem 10%ig. wss. NH_3 = $-186,7^\circ$ ($c = 1,0144$). — *Nitro-5-[äthylhydrocuprein]-sulfosäure*, $C_{21}H_{27}O_7N_3S$. Gelbe prismatische Nadeln aus 50%ig. CH_3OH . Bräunt sich bei ca. 270° und verkohlt bei höherer Temp. — *Nitrohydrocinchoninsulfosäure*, $C_{19}H_{23}O_6N_3S$. Aus 14,8 g Hydrocinchonin, 170 g konz. H_2SO_4 und 10,12 g KNO_3 bei 70° (5 Std.); der nicht sulfonierte Teil der Nitroverb. wird durch Einrühren der verd. Lsg. in überschüssiges 10%ig. NH_3 zur Abscheidung gebracht. Gelbliche Plättchen, Würfel oder Säulen mit 1 Mol. W. aus 80%ig. A., rechtwinklige Platten mit 2 Mol. W. aus 35%ig. A. Schm. wasserfrei bei 236° unter Schwarzfärbung. — *Nitrohydrocinchonidinsulfosäure*, $C_{16}H_{25}O_6N_3S$. Durch 5-stdg. Erwärmen von 29,60 g Hydrocinchonidin mit 300 g konz. H_2SO_4 und 25,52 g KNO_3 auf 68° , 12-stdg. Aufbewahren bei 0° , Eingießen in 1700 g Eiswasser und Einrühren in überschüssiges 5%ig. NH_3 , wodurch sich der nicht sulfonierte Anteil abscheidet. Gelbliche Plättchen aus 50%ig. sd. A. Verfärbt sich bei 270° , verkohlt bei ca. $280-285^\circ$. In Säuren wl., in Laugen ll. — *Nitrohydrocuprein*, $C_{19}H_{23}O_4N_3$. Man erhitzt 14 g Nitrosulfosäure mit der 15-fachen Menge HCl (D. 1,126) 30 Min. auf 100° , versetzt nach dem Verdünnen mit so viel $NaOH$, daß der anfangs entstehende Nd. sich wieder löst, u. fällt mit CO_2 . Rötliche Krystalle aus 50%ig. A. Färbt sich bei ca. 180° dunkler und schm. bei 192° unter Zers. Ll. in A. u. CH_3OH , l. in Chlf. u. W., unl. in Ä. u. PÄe., ll. in verd. Säuren mit gelber, in fixen Alkalien mit oranger Farbe. — *Nitro-5-hydrochinin*, $C_{20}H_{25}O_4N_3$. Fast farblose Platten aus verd. CH_3OH . Schm. bei $210-212^\circ$ unter Dunkelfärbung. Ll. in h. CH_3OH , l. in h. A., wl. in W., Bzl., Ä. und in Alkalien; ll. in verd. Säuren. α_D^{20} in absol.

A. = $-238,4^{\circ}$ ($c = 0,606$), in Chlf. = $-436,1^{\circ}$ ($c = 0,2511$). ($C_{20}H_{25}O_4N_2$), $H_2SO_4 + 15H_2O$. Goldgelbe Prismen aus h. W., wird über H_2SO_4 wasserfrei. $C_{20}H_{25}O_4N_2$, $H_2SO_4 + 2H_2O$. Gelblich, amorph, ll. in W. u. A. — *Nitro-5* [äthylhydrocuprein], $C_{21}H_{27}O_4N_3$. Fast farblose Plättchen aus 50%ig. CH_3OH , F. 221 bis 223° unter Schwarzfärbung. Zll. in Chlf., h. Bzl., A. u. CH_3OH , l. in Ä., swl. in W. u. PAe. Wl. in Alkalien, ll. in verd. Säuren, mit diesen z. T. krystallinische Salze bildend. α_D^{20} in absol. A. = $-250,4^{\circ}$ ($c = 0,6028$), in Chlf. = $-222,1^{\circ}$ ($c = 0,6056$). — *Nitrohydrocinchonin*, $C_{16}H_{25}O_3N_5$. Hellgelbe Tafeln aus 50%ig. A., F. 234–235° unter Braunfärbung. Zll. in A., CH_3OH u. Chlf., l. in Ä. und Bzl., swl. in W. u. PAe.; leicht und farblos l. in verd. Säuren. α_D^{20} in absol. A. = $+163,2^{\circ}$ ($c = 0,3156$), in Chlf. = $+161,8^{\circ}$ ($c = 0,6088$). — *Nitrohydrocinchonidin*, $C_{16}H_{25}O_3N_5$ (über H_2SO_4). Schuppen aus 35%ig. A., F. 148° unter Schwarzfärbung. Ll. in A., CH_3OH , Chlf., Ä. u. Bzl., swl. in W. u. PAe.; ll. mit gelblicher Farbe in Säuren. α_D^{20} in absol. A. = $-65,2^{\circ}$ ($c = 0,6060$), in Chlf. = $-60,4^{\circ}$ ($c = 0,6292$).

Amino-5-hydrochininsulfosäure, $C_{20}H_{27}O_6N_2S$. Durch Reduktion der Nitrosulfosäure mit $FeSO_4$ (Theorie + 10%) und Barythydrat in wss.-methylalkoh. Lsg.; man neutralisiert mit H_2SO_4 (Umschlag der Lsg. nach Rot als Indicator) u. dampft bei 50° ein. Gelbliche, wasserfreie Nadeln aus h. CH_3OH . Wl. in k., leichter in h. W., wl. in k. CH_3OH und A., unl. in Ä. Wird durch h. 25%ig. HCl schnell zu Aminohydrochinin verseift. Färbt sich bei 218° dunkler und schm. bei ca. 227° unter Schwarzfärbung. α_D^{20} in absol. A. = $+18,85^{\circ}$ ($c = 0,6100$), in 90 ccm absol. A. + 10 ccm wss. NH_3 = $+15,8^{\circ}$ ($c = 1,0120$). Krystallisiert aus 25%ig. A. oder CH_3OH mit $3H_2O$. ($C_{20}H_{27}O_6N_2S$) $_2$, $H_2SO_4 + 3H_2O$. Rotbraune Nadeln aus wss. A. ($C_{20}H_{27}O_6N_2S$) $_2$, $H_2SO_4 + H_2O$. Gelbrot, amorph, durch Eingießen der alkoh. Lsg. des Trihydrats in Ä. — *Amino-5*-[äthylhydrocuprein]-sulfosäure, $C_{21}H_{29}O_5N_3S$. Farblose Nadeln mit $1H_2O$ aus verd. A. Färbt sich frisch bereitet über H_2SO_4 unter Verlust des Krystallwassers intensiv rotbraun, nimmt an der Luft unter Entfärbung das W. wieder auf, erlangt jedoch erst nach dem Umkrystallisieren wieder die Fähigkeit, sich im Exsiccator zu verfärben. — *Amino-hydrocinchoninsulfosäure*, $C_{19}H_{25}O_4N_3S$. Nadeln aus 50%ig. A. F. 276° unter Schwarzfärbung, unl. in Chlf., Ä., PAe., in k., wl. in h. W., wl. in k., leichter in h. A. oder CH_3OH oder in h. wss. Gemischen dieser Alkohole, zll. in Alkalien, ll. in verd. Säuren mit goldgelber Farbe, farblos in konz. H_2SO_4 . Eine Lsg. in sehr verd. HCl färbt sich mit wenig Bromwasser rötlich und nach Übersättigen mit NH_3 zunächst gelblich, dann grün. — *Aminohydrocinchonidinsulfosäure*, $C_{19}H_{25}O_4N_3S$. Schwach gelbliche Nadeln aus sd. 70%ig. A., F. 282° unter Schwarzfärbung. Gleich im Verhalten der isomeren Säure. — *Amino-5-hydrochinin*, $C_{20}H_{27}O_4N_2$. Man verd. die 30 Min. auf 100° erwärmte Lsg. der Aminosulfosäure in 300 g HCl (D. 1,126) mit gleichen Tln. W., versetzt mit NH_3 bis zum Kongopunkt und dann mit überschüssiger Sodalsg. Man gießt in eine 50° w. Lsg. von 20 g Nitrohydrochinin in 800 g CH_3OH u. 115 g 10%ig. methylalkoh. NH_3 eine Lsg. von 103,5 g kryst. $FeSO_4$ in 375 g W., neutralisiert nach 3-stg. Schütteln mit verd. H_2SO_4 und zerlegt das beim Einengen abgeschiedene Sulfat mit Soda. Gelbe Nadeln, F. 216 bis 218° , α_D^{20} in absol. A. = $-19,99^{\circ}$ ($c = 1,2018$), in Ä. = $-120,9^{\circ}$ ($c = 0,1448$). ($C_{20}H_{27}O_4N_2$) $_2$, $H_2SO_4 + 5H_2O$. Gelbrote Krystalle aus W., die über H_2SO_4 wasserfrei werden. — *Amino-5*-[äthylhydrocuprein], $C_{21}H_{29}O_4N_3$. Gelbe Nadeln oder Säulen aus Ä. α_D^{20} in absol. A. = $-16,98^{\circ}$ ($c = 1,0008$), in Ä. = $-123,8^{\circ}$ ($c = 0,1716$). — *Aminohydrocinchonin*, $C_{19}H_{25}ON_3$. Gelbliche prismatische Platten aus h. 96%ig. CH_3OH , farblose Nadeln aus 50%ig. A. oder aus Bzl. F. 247° , ll. mit goldgelber Farbe in verd. Säuren, daraus durch NH_3 reinweiß fällbar, zll. in h. A. oder CH_3OH oder in wss. Gemischen dieser Alkohole, zwl. in h. Bzl., swl.

in Ä., Chlf. u. k. W. Die Lsg. in sehr verd. HCl gibt mit Bromwasser und NH₃ eine rötlichgelbe Fällung. α_D^{20} in absol. A. = +204° (c = 0,4412). — *Amino-hydrocinchonidin*, C₁₉H₂₅ON₃. Farblose Nadeln aus h. Chlf., F. 170°. In W., Ä. und Bzl. leichter l. als das Isomere, all. in Chlf., A. u. CH₃OH. Mit Bromwasser und NH₃ ähnliche Färbung, wie bei Aminohydrocinchonin. α_D^{20} in absol. A. = -80,7° (c = 0,4896). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 732—50. 15/5. [5/3.] Hamburg. Chem. Abt. des Inst. f. Schiffa- und Tropenkrankheiten.) RICHTER.

Emil Fischer†, Burckhardt Helferich und Paul Ostmann, *Über Verbindungen und Derivate des d-Glucose-6-bromhydrins. β -Methyl-d-glucosid-6-bromhydrin*,

$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \overbrace{\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH})}^{\text{O}} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Aus Triacetylmethylglucosid-6-bromhydrin (vgl. E. FISCHER, ARMSTRONG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 833; C. 1902. I. 758) und methylalkoh. NH₃ bei 0°; Ausbeute 88% der Theorie. Prismen aus Essigester, F. 148° (Zers.), ll. in Aceton, CH₃OH, Eg, l. in A. und Essigester, swl. in Ä., Chlf. und Bzl. $[\alpha]_D^{15} = -34,91^\circ$ (0,1600 g in 2,7422 g wss. Lsg.). FEHLINGSche Lsg. wird auch beim Kochen nicht reduziert. Wird durch h. verd. Säuren hydrolysiert. Schmeckt schwach bitter. Wird von Emulsin nicht angegriffen (vgl. F. FISCHER, Ztschr. f. physiol. Ch. 107. 178; C. 1920. I. 86). — *Tetra-*

acetyl-d-glucose-6-bromhydrin, $\overbrace{\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)}^{\text{O}} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Aus Acetodibromglucose und Ag-Acetat in Eg. auf dem Wasserbade. Nadeln oder Prismen aus 75%ig. A. F. 127° (korr.) nach Sintern, wl. in W. und A., etwas leichter in CH₃OH und Ä., zll. in Eg., Aceton und Essigester. $[\alpha]_D^{15} = +12,13^\circ$ (0,2439 g in 2,7753 g Acetylentetrachloridlsg.). Reduziert h. FEHLINGSche Lsg. Überschüssiges 1/10-n. oder 1/6-n. NaOCH₃ spaltet bei Zimmertemp. langsam die

Acetylgruppen u. Br ab. — *6-Bromglucose*, $\text{HO} \cdot \overbrace{\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH})}^{\text{O}} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ entsteht in unreinem Zustand durch Erwärmen von Methylglucosid-6-bromhydrin mit n. HCl oder Kochen der Acetodibromglucose mit W. und wurde durch Behandlung mit Äthylmercaptan und HCl in Form des *d-Glucoseäthylmercaptal-6-bromhydrins*, C₁₀H₂₁O₄BrS₂, isoliert. Dieses bildet seidglänzende Nadeln aus Ä. F. 107° (korr., Zers.). Ll. in CH₃OH, A., Aceton, l. in Essigester, Chlf., swl. in W. und PAc. $[\alpha]_D^{16} = +4,92^\circ$ (0,0378 g in 3,1658 g alkoh. Lsg.). Neben Bromglucose enthält der durch Kochen von Acetodibromglucose mit W. erhaltene Sirup *Anhydroglucose*, die als *p-Bromphenylhydrason*, C₁₂H₁₅O₄N₂Br, abgeschieden wurde. Perlmutterglänzende Blättchen aus Pyridin + Ä., F. 184° (korr.). Sl. in Pyridin, wl. in CH₃OH, Eg., A., Essigester u. Aceton, swl. in W., Chlf., Ä. u. Lg. Anfangsdrehung nach 10 Min. $[\alpha]_D^{16} = -18,89^\circ$ (0,1064 g in 1,2252 g Pyridinlsg.), Endwert nach 6 Stdn. $[\alpha]_D^{16} = -10,86^\circ$. Beim Erwärmen mit 40%ig. Formaldehyd auf dem Wasserbade entsteht Anhydroglucose. — *Triacetyl- β -theophyllin-d-glucosid-6-bromhydrin*, C₇H₇O₂N₄ · $\overbrace{\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)}^{\text{O}} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Durch

Kochen von Theophyllinsilber mit Acetodibromglucose in Xylol. Büschelförmig angeordnete Nadelchen aus A.; Ausbeute 78% der Theorie. F. 193—194° (korr.), ll. in Eg., Chlf., h. A., wl. in CH₃OH, Ä., W., swl. in PAc. u. Lg. $[\alpha]_D^{18} = -9,92^\circ$ (0,2297 g in 3,2055 g Acetylentetrachloridlsg.) Reduziert h. FEHLINGSche Lsg. nicht und wird durch h. verd. Säuren hydrolysiert. — *β -Theophyllin-d-glucosid-6-bromhydrin*, C₁₃H₁₇O₆N₄Br. Aus dem Triacetat durch methylalkoh. NH₃. Prismen mit 2,5H₂O aus wasserhaltigem Aceton, F. 217° (Zers.), ll. in h. W., schwerer in CH₃OH, A. und Aceton, swl. in Ä., PAc., Chlf. und Bzl. $[\alpha]_D^{13} = -18,99^\circ$ (0,0573 g in 3,4819 g wss. Lsg.); $[\alpha]_D^{15} = -13,87^\circ$ (0,0352 g in 2,7251 g n. salzsaure Lsg.). Heiße FEHLINGSche Lsg. wird nicht reduziert. Wird durch h. Säuren gespalten.

Schmeckt sehr bitter. — *Triacetyl β-theophyllin-d-isorhamnosid*, $(C_2H_3O)_3C_7H_7O_2N_4 \cdot C_6H_5O_4$. Aus Triacetyltheophyllin-d-glucosid-6-bromhydrin durch Zn und 50%ig. Essigsäure auf dem Wasserbade; Ausbeute 48% der Theorie. Krystalle aus A., F. 230° (korr.) nach kurzem Sintern; ll. in Aceton, Chlf., Eg. u. h. A., l. in Essigester und Bzl., swl. in W. und PAe. Zeigt weder in Acetylentetrachlorid, noch in Eg. wahrnehmbare Drehung. — *β-Theophyllin-d-isorhamnosid*, $C_{18}H_{18}O_6N_4$. Aus dem Acetylderivat und alkoh. NH_3 ; Ausbeute 83% der Theorie. Krystalle aus Essigester, F. 254° (korr.); ll. in W. und A., l. in Aceton und Essigester, swl. in Bzl., Chlf. und Ä. $[\alpha]_D^{16} = -22,27^\circ$ (0,1027 g in 2,0445 g wss. Lsg.). Reduziert FEHLINGSCHE Lsg. nicht u. wird durch h. verd. Säuren gespalten. — *Triacetylrhodan-*

glucose-6-bromhydrin, $SCN \cdot CH \cdot CH(C_2H_3O_2) \cdot CH(C_2H_3O_2) \cdot CH \cdot CH(C_2H_3O_2) \cdot CH_2Br$. Durch Kochen von Acetodibromglucose mit Silberrhodanid und Xylol; Ausbeute 89% der Theorie. Drusenartig verwachsene Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 164,5° (korr.) nach Sintern; ll. in Aceton, Chlf., CH_3OH und h. Bzl., l. in Essigester und Ä., swl. in W. und PAe. $[\alpha]_D^{16} = +16,14^\circ$ (0,2540 g in 3,4877 g Acetylentetrachloridlsg.) Verändert FEHLINGSCHE Lsg. in der Kälte nicht, beim Erwärmen wird CuS abgeschieden; l. in w. alkoh. KOH mit gelber Farbe. — *Triacetyl-d-glucose-thiourethan-6-bromhydrin*, $C_2H_5O \cdot SC \cdot NH \cdot CH \cdot CH(C_2H_3O_2) \cdot CH(C_2H_3O_2) \cdot CH \cdot CH$

$(C_2H_3O_2) \cdot CH_2Br$. Durch Kochen der Rhodanverb. mit A.; Ausbeute 83% der Theorie. Blättchen aus A., F. 128—129° (korr.); wl. in h. W., ll. in h. A., h. Essigester, k. Aceton, Chlf., Bzl., swl. in k. Lg. $[\alpha]_D^{15} = +10,27^\circ$ (0,2381 g in 3,0305 g Acetylentetrachloridlsg.). Bei längerem Kochen mit FEHLINGSCHE Lsg. bildet sich ein schmutzigrüner Nd. — Die Konfiguration dieser Verb. ist die gleiche wie in der d-Glucose. Das Methylglucosid-6-bromhydrin gehört sicher der β-Reihe an, da das aus seinem Acetylderivat dargestellte β-Methyl-d-isorhamnosid durch Emulsin gespalten wird. Bei den anderen Verb. ist entsprechend ihrer Darstellungsweise die räumliche Anordnung am Aldehyd-Kohlenstoffatom wahrscheinlich die gleiche wie bei den β-Glucosiden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 873—86. 12/6. [23/3.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) RICHTER.

Franz v. Hoefft, *Calorimetrische Untersuchungen an Melaninen*. Der Brennwert verschiedener Pferdemelanine und eines Melanins aus menschlicher Leber, die vermutlich von Tyrosin abstammen, wurde von der Größenordnung wie der des Tyrosins (ca. 5900 Cal.) gefunden, derjenige von Melanoidinsäuren (durch Kochen mit konz. HCl erhalten) aus Fibrin u. Bluteiweiß von der Größenordnung wie der des Tryptophans (ca. 7000—8000 Cal.). Ein Lebermelanin gab höheren, Eiermelanoide gaben niedrigeren Brennwert, als diesen Größenordnungen entspricht, wahrscheinlich infolge von Beimengungen, im ersten Falle vielleicht von Lipoid, im zweiten von Kohlenhydraten. Ein aus Phenol elektrolytisch erhaltenes Melanin gab 7000 Cal. (Phenol 7800). In einer Nachschrift wird mitgeteilt, daß die bei 6 Stdn. langem Kochen von Kohlenhydraten (Traubenzucker, Cellulose) mit konz. HCl entstehenden Huminsäuren sich ähnlich verhalten, wie die aus Eiweiß auf gleichem Wege erhaltenen Melanidine. (Biochem. Ztschr. 104. 1—8. 23/4. 1920. [11/12. 1919. — 19/2. 1920.] Wien, Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Karl Freudenberg, *Über Gerbstoffe*. 4. **Daniel Peters**, *Hamamelitannin (II)*. (1. Mitt. s. FREUDENBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 177; C. 1919. I. 295.) Der fermentative Abbau des Gerbstoffs mit der als Esterase erkannten Tannase ist der Säurehydrolyse durchaus vorzuziehen. Vollständiger Abbau erfolgt nur in Lsgg., die höchstens 2,5% wasserfreien Gerbstoff enthalten; die Spaltung verläuft am raschesten in 0,5%ig. Lsg. bei 40—45° u. läßt sich titrimetrisch an der Zunahme des Säuregehaltes verfolgen. Zur Befreiung des Zuckers von dem Gerbstoffrest

(weniger als 1%) und den letzten Spuren Gallussäure wurde an Stelle der früher verwandten Pb-Salze gewachsene Tonerde benutzt, die schon in der Kälte Gerbstoff und Gallussäure, aber nicht den Zucker adsorbiert. Tannase wirkt auch auf die wss. Suspension der Adsorptionsverb. von Tonerde mit Hamamelitannin oder chinesischem Tannin unter Ablösung von Zucker, während Gallussäure auch nicht in Spuren in Lsg. geht. Der so erhaltene Zucker reagiert jetzt wie fast reine Aldoheose; bei der Titration mit Hypojodit werden 93% der für Glucose benötigten Menge Jod verbraucht. Es bildet einen schwach süß schmeckenden, nicht krystallisierenden Sirup, der die Farbenkk. der Ketoheosen und der Pentosen nicht gibt. Er reduziert FEHLINGSche Lsg. und läßt sich nicht in Lävulinsäure, Schleimsäure oder Zuckersäure überführen. Gegen fuchsin-schweflige Säure verhält er sich wie Glucose oder Fructose. Das Hamamelitannin wurde durch Ausschütteln der mit K_2CO_3 neutralisierten wss. Lsg. mit Essigester von den früher schwer zu entfernenden gallertartigen Beimengungen befreit. Es enthält lufttrocken 17,9% Krystallwasser und wird auf Grund der Spaltungsergebnisse (66% wasserfreie Gallussäure und 34% Zucker) vorläufig noch am besten als Digalloylhexose betrachtet, wenngleich die etwas abweichende Elementarzus. der gereinigten Verb. eine kompliziertere Konstitution vermuten läßt. — Die *Darst. der Tannase* wurde, da die früheren Präparate häufig noch etwas Glucose enthielten, in folgender Weise abgeändert. Man rührt 90 g mit Aceton extrahiertes, fein zerriebenes Aspergillusmycel mit 2 Tln. toluolhaltigem W. an, preßt nach einigen Stunden ab, wiederholt dies viermal u. fällt aus den vereinigten, im Vakuum auf 90–100 ccm eingeengten Extrakten durch 2 Vol. 96%ig. A. flockige Tannase; im Filtrat erzeugen 300 ccm A. eine sirupartige Fällung, deren Lsg. in 50 ccm W. durch 100 ccm A. wiederum eine pulverige Fällung liefert. Die vereinigte Roh-tannase fällt man aus 100 ccm W. zweimal durch 500 ccm A. um. Ausbeute 5–8%. Reduziert FEHLINGSche Lsg. erst nach vorherigem Kochen mit verd. HCl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 953–61. 12/6. [26/3.] Kiel, Chem. Inst. d. Univ.)

RICHTER.

Mona Adolf und Ernst Spiegel, *Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide*. XXIII. *Das Acidalbumin*. (XXII. vgl. PAULI u. MATULA, Biochem. Ztschr. 99. 219; C. 1920. I. 221.) Durch Einw. von HCl bei Siedehitze (Darst. des Acidalbumins) ändert die Eiweißmolekel sich nur im Bindungsvermögen für Säure (ca. 20% höher), nicht für Lauge. Die Werte der inneren Reibung liegen bei der Acidalbuminlsg. etwas höher als beim gemeinen Eiweiß, zeigen aber bei Säure- und Laugenzusatz die gleichen Veränderungen. Eine besondere Stellung nimmt das Acidalbumin bzgl. der optischen Drehung ein. Diese zeigt deutliches Optimum bei Säurekonz. von 0,058-n. HCl, dann wieder Abnahme. Dieses Optimum fällt nicht mit dem durch die Reibungskurve angezeigten Ionisationsmaximum zusammen. Das Acidalbumin im neutralen Salz ist nach Leitfähigkeitsmessungen dreiwertig u. hat eine Wanderungsgeschwindigkeit $V = 41,1$. Die Fällung durch Schwermetallsalze trifft nur in NaOH, nicht in HCl gel. Acidalbumin. (Biochem. Ztschr. 104. 175–89. 8/5. 1920. [9/12. 1919.] Wien, Lab. f. physikal.-chem. Biol. d. Univ.)

SPIEGEL.

Richard Wagner, *Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide*. XXIV. *Die Fällung von Eiweiß durch Säuren und Laugen*. (XXIII. vgl. ADOLF u. SPIEGEL, Biochem. Ztschr. 104. 175; vorst. Ref.) Zur Prüfung der Hypothese von PAULI, daß die Fällung von Eiweiß durch hohe Säurekonz. primär als Verdrängung eines Eiweißsalzes aus der Lsg. durch Steigerung der Neutralteilchenkonz. infolge des hohen Gehaltes an gemeinsamen Säureionen aufzufassen sei, wurden (schon 1909–1910) mit HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , Essigsäure und den Chlor-essigsäuren Bestst. der Fällungsgrenzen und der inneren Reibung (vgl. auch PAULI und HANDOVSKY, Biochem. Ztschr. 18. 340; C. 1909. II. 547) angestellt, ferner die

Quellung von *Glutin* in 0,05-n. Lsg. der Säuren gemessen. Die Ergebnisse sprechen mit großer Wahrscheinlichkeit dafür, daß in der Tat der Hydratations- und Ionisationszustand des betreffenden Eiweißsalzes seine Fällbarkeit im Säureüberschuß bedingt. Ein ähnlicher Vorgang wird bei der primären Fällung von Eiweiß durch starke Laugen angenommen; die Fällungsverhältnisse wurden an KOH und NaOH in Vergleich mit den nur bei höchsten Konz. zarte Trübungen gebenden schwachen Basen Piperidin, Methylamin u. Trimethylamin untersucht. (Biochem. Ztschr. 104. 190—99. 8/5. 1920. [29/12. 1919.] Wien, Lab. f. physikal.-chem. Biol. d. Univ.) SP.

L. Mándoki und M. Polányi, *Ursachen der Leitfähigkeit von Caseinlösungen*. Die Annahme, daß die Caseinsalze gute Leiter der Elektrizität seien, wird durch die Beobachtung erschüttert, daß aus den mit Alkali hergestellten neutralen Caseinlsgg. durch Fischblase hindurch massenhaft leitende Bestandteile austreten. Deren Lsg. ist neutral, trübt sich weder mit Sulfosalicylsäure, noch mit Essigsäure und enthält N, der sich fast vollständig mit Formol titrieren läßt. Die Annahme, daß es sich um Zersetzungsprodd. des Caseins handele, wird bestärkt durch die Tatsache, daß die Leitfähigkeit ihrer Lsg. beim Stehen spontan wächst. (Biochem. Ztschr. 104. 254—58. 8/5. [20/1.]) SPIEGEL.

E. Biochemie.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

D. H. Wester, *Über den merkwürdigen Verlauf der Ureasewirkung eines Sojabohnenextraktes beim Erwärmen auf 37°*. Die kurz nach der Bereitung abnehmende Ureasewrkg. eines 10%ig. Sojabohnenextraktes erreichte nach dreitägigem Erwärmen auf 37° im Brutschrank ein erneutes Maximum. (Pharm. Zentralhalle 61. 293—95. 27/5. Haag, Krygsschool.) MANZ.

H. Thoms, *Über Urease*. Historische Übersicht der bisherigen Kenntnis der Urease als Einleitung zu der nachfolgenden Arbeit von PIN YIN YI (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 30. 175—78. April. [5/1.]) MANZ.

Pin Yin Yi, *Über die Urease der Samen von Robinia Pseudacacia*. Die von ZEMPLEN vorgeschlagene Form einer quantitativen Harnstoffbest. mittels Akaziensamenurease liefert keine zutreffenden Werte. Die Menge des aus Harnstoff durch Einw. von Akaziensamenpulver freiwerdenden NH_3 ist der Menge des Samenpulvers u. der Dauer der Einw. proportional. Durch Erwärmen der Fl. auf 37° tritt eine Beschleunigung der Rk. ein. Zur Isolierung des Fermentes aus dem bei Temp. von nicht über 45° bereiteten wss. Samenauszug ist am besten die Fällung mit A. geeignet. Beträchtliche Mengen des Ferments gehen auch in 5%ig. Natriumacetatlsg. über. Da die harnstoffspaltende Substanz der Robiniensamen nur zum Teil in W. übergeht, scheinen in den Samen 2 oder mehr harnstoffspaltende Enzyme vorhanden zu sein, die sich durch ihre physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Durch die Robinienurease erfahren wohl a. Dimethyl- u. Diäthylharnstoff, nicht aber die entsprechenden s. Verb. eine Zerlegung. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 30. 178—91. April. [5/1.] Shanghai-Berlin, Pharm. Inst. d. Univ.) MANZ.

Martin Jacoby, *Über künstliche Zymogene*. Als solche bezeichnet Vf. die von ihm als Komplexverb. aufgefaßten, (durch Sublimat, Nickcloxyd usw.) inaktivierten Fermente. Nach Rekapitulation früherer Verss. wird über Verss. berichtet, zu unterscheiden, ob bei der Inaktivierung von Urease durch die in Lsg. gegangenen kleinen Ni-Mengen (Biochem. Ztschr. 76. 275; C. 1916. II. 833) eine Verb. dieser mit den Fermentmolekülen oder eine Hinderung durch frei in Lsg. befindliches Ni vorliegt. Es zeigte sich, daß durch Dialyse keine Reaktivierung eintritt, wohl aber noch nachher durch KCN oder Glykokoll, was für die erste Deutung spricht. Wird Glykokoll schon vor der Dialyse zugefügt, so wandert es durch den Schlauch;

trotzdem wurde die Fl. aktiviert; offenbar geht dabei Ni die Aminosäureverb. ein, tritt dadurch aus dem Zymogen aus und verfällt der Dialyse. (Biochem. Ztschr. 104. 316—22. 8/5. [1/2.] Berlin, Krankenhaus Moabit.) SPIEGEL.

W. Scheffer, *Über das Verhalten der Wände der Aleuronzellen beim keimenden Weizen*. Bei kurz angekeimten Weizenkörnern färbten sich die dem Mehlkern zu liegenden, zentralen Wände der Aleuronzellen weniger deutlich, erschienen gelockert und leuchteten im polarisierten Licht weniger, wie ungekeimte Körner. Diese Lockerung hat praktische Bedeutung, da das Vermahlen schwach angekeimter Körner bessere Ausnutzung des Getreidekorns verspricht. (Ztschr. f. ges. Getreidewesen 12. 41—42. März. Berlin-Wilmersdorf.) VOLHARD.

René Boiteux, *Über die Ernährung von Trichoderma viride (Pers.), ausgehend von freiem Formol*. Die genannte Mucedineenart vermag freien Formaldehyd zu assimilieren, tut dies aber nur, wenn ihr kein anderer organischer Nährstoff zur Verfügung steht. (C. r. soc. de biologie 83. 737—38. 15/5.* Paris, École norm. sup.) SP.

Antonin Némec und František Straňák, *Beitrag zur Kenntnis des toxischen Einflusses der Terpene auf die höheren Pflanzen*. Die näher beschriebenen u. abgebildeten histologischen Veränderungen (Färbungen), die bei grünen und namentlich bei etiolierten Keimpflanzen unter Einw. von Terpenverb. (Pinen, Menthol, Terpeneol, Borneol, Campher) entstehen, zeigen örtlich auffallende Übereinstimmung mit der Lokalisation von Gerbstoffen. Vf. nehmen an, daß es sich um eine biochemische Oxydation dieser zu Huminstoffen handle, die unter Mitwrg. von Peroxydasen des Pflanzenkörpers verläuft, indem die Terpene eine ähnliche Rolle, wie H_2O_2 oder Terpentin bei der Guajacprobe auf Blut, spielen. (Biochem. Ztschr. 104. 200—13. 8/5. [10/1.] Prag, Staatl. Versuchsanst. f. Pflanzenproduktion.) SPIEGEL.

Josef Reitstötter, *Bemerkungen über die Alkalität von Nährbouillon und Nährböden, sowie Bestimmung derselben durch Titration unter Verwendung von Indicatoren*. Die Theorie der Indicatoren wird erörtert und auf Spezialfälle bei der Titration von Nährböden und Nährbouillon angewendet. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 90. 218—26. 8/4. Wien.) BORINSKI.

E. G. Pringsheim, *Über die gegenseitige Schädigung und Förderung von Bakterien*. Es werden die verschiedenen Möglichkeiten gegenseitiger Beeinflussung erörtert und einige Fälle mittels „Doppelreinkulturen“ (Gemischen zweier vorher reingewonnener Bakterienarten) untersucht. I. Diphtheriebakterien und Bac. mesentericus vulgatus: Ein Zufallsbefund führte zu der Feststellung, daß Bac. mesentericus mehr als alle sonst untersuchten Bakterien das Wachstum der Diphtheriebacillen in einer begrenzten Zone hemmt, diese Bacillen zugleich abtötet, während außerhalb dieser Zone das Wachstum gefördert und in einer bestimmten Begrenzung B. von Riesenkolonien verursacht wird. Die Natur des Hemmstoffes konnte bisher nicht aufgeklärt werden. — II. Influenzabakterien und Gonokokken: Eine Förderung des Wachstums auf sonst ungeeignetem Nährboden (überkochtem LEWINTHALSchen Blutagar) wurde durch fast alle nicht gerade als Schädiger bekannten Bakterien erreicht, durch einige auch bei Fortlassung des Blutzusatzes. Ähnliches war für den Gonococcus auf LEWINTHALSchem Agar und Agar mit nichtgekochem, defibriniertem Hammelblut der Fall. — III. Anaerobe. Der Fränkelsche Gasbrandbacillus, weniger gut der bewegliche Buttersäurebacillus konnte im Gemisch mit Bac. faecalis alkaligenes oder Wasservibrio mehrere Generationen hindurch auf Schrägagar gezüchtet werden. In Zuckerbouillon, wo an sich durch beide Anaerobier ohne Gärglöckchen oder dergleichen keine Gärung eintritt, konnte durch Ggw. aerober Bakterien eine solche herbeigeführt werden, für Alkaligenes wieder am besten durch die oben genannten Arten, für Butyricus durch eine verflüssigende, gelbe Sarcine. Der Butyricus tötet dabei seine Symbionten ab, vielleicht durch die gebildete Buttersäure, Alkaligenes nicht. Die Wirksam-

keit der Aeroben dürfte auf ihrem O-Verbrauch beruhen. Abgetötet sind sie ohne Wrkg. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. 51. 72—85. 24/4.) SPIEGEL.

Friedrich Breinl, *Über das Verhalten grampositiver und gramnegativer Bakterien zu den Halogenen*. Gramnegative Keime zeigten gegenüber freien Halogenen hohes Widerstands- und Absorptionsvermögen, grampositive wesentlich geringeres. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 29. 343—48. 5/3. 1920. [18/8. 1919.] Prag, Hyg. Inst. d. Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

Gustav Blunck, *Die Anpassung der Knöllchenbakterien an Nichtleguminosen*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Bakterien müssen der Art der neuen Wurzeln angepaßt werden, indem man sie zunächst auf Wurzelsaft- oder Wurzelextraktgelatine unter allmählicher Steigerung des Gehaltes an Wurzelstoffen, dann auf toter Wurzel züchtet. Mit so angepaßten Bakterien werden die Pflanzen, nötigenfalls unter Verletzung der Wurzel, infiziert und so zur Erzeugung eines aktiven (Abwehrfermente enthaltenden) Wurzelsaftes gebracht, an den dann die Bakterien wieder auf obigem Wege gewöhnt werden. Schließlich wird ihre Virulenz noch durch Pflanzenpassage gesteigert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 51. 87—90. 24/4. Eberswalde.) SPIEGEL.

Jean Effront, *Die Anpassung der Bierhefe an Arsenik*. Hefe (Bäckereilufthefe) ist gegen Arsenik sehr empfindlich. In Bierwürze mit 50 mg As_2O_3 u. 8 g frischer Hefe im Liter ist der Hefeertrag sehr gering, obwohl die Gärung normal verläuft. Bei höherem Gehalt (100—150 mg) hört die Vermehrung auf. Züchtet man die Hefe wiederholt in Würze mit 25 mg As_2O_3 , so wird die zunächst schwache Vermehrung in den späteren Kulturen stärker und schließlich normal, und die Hefe kann dann in gleicher Weise auch an höhere Konz. von As_2O_3 gewöhnt werden. Sie kann dann auch in arsenfreier Würze u. Arbeit leisten. In dem Maße, wie die Anpassung fortschreitet, nimmt die vergorene Würze einen Geruch nach Obstwein an, dann einen solchen nach H_2S , der auch mit Bleipapier nachgewiesen werden kann. (Mit einer Unterhefe, die anfangs noch viel empfindlicher war, aber an 150 mg As_2O_3 gewöhnt werden konnte, ließ sich B. von H_2S nicht nachweisen.) In der mit angepaßter Hefe vergorenen Würze befindet sich ein Stoff, der auch nicht angepaßte Hefe gegen die Wrkg. von As_2O_3 schützt. (C. r. soc. de biologie 83. 806—7. 29/5. [23/5.*]) SPIEGEL.

Jean Effront, *Über den Mechanismus der Anpassung der Mikroorganismen an toxische Substanzen*. Gelegentlich der Beobachtungen über die Anpassung der Hefe an As_2O_3 (C. r. soc. de biologie 83. 806; vorst. Ref.) konnte durch Färbung mit Methylenblau festgestellt werden, daß der Anpassung eine Ausschaltung solcher Zellen vorangeht, die die Behandlung nicht vertragen. Andererseits ist früher schon (vgl. Moniteur scient. [4] 8. 743; C. 94. II. 1046) und auch in diesen Verss. festgestellt werden, daß vielfach ein Stoff erzeugt wird, der die giftige Substanz unwirksam macht. Beides zeigt die Anpassung wesentlich als Wrkg. einer Auswahl. (C. r. soc. de biologie 83. 807—9. 29/5. [23/5.*]) SPIEGEL.

Zettnow, *Kerne und Reservestoffe bei Hefen und verwandten Arten*. Bericht über Unters. von fünf pathogenen Hefen (*Saccharomyces Balzer*, *Leopold*, *lithogenes*, *N. Saufelice* u. *neoformans*). (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt. Krankh. 90. 183—93. 8/4. Berlin, Inst. f. Infektionskrankh., „ROBERT KOCH“.) BORINSKI.

Horace B. Speakman, *Biochemie der Aceton- und Butylalkoholgärung der Stärke durch Bacillus granulobaeter pectinovorum*. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 38. T. 155; C. 1919. IV. 737.) Der genannte Bacillus vermag beim Wachstum in einem stärkereichen Medium die Stärke durch Wrkg. eines Exoenzyms in Glucose zu verwandeln. Diese wandert in die Zelle u. wird dort zu Essigsäure u. Butter-säure oxydiert, die teilweise zu entsprechenden Alkoholen reduziert werden. (Journ. Biol. Chem. 41. 319—43. März. [10/1.] Toronto, Univ., Dep. of Zymology.) SPIEGEL.

M. Feiler, *Zur Biologie des Typhusbacillus. Ein Beitrag zur Wirkungsweise der Desinfektionsmittel und des Hungers auf Bakterien.* Bei Züchtung auf 1‰ig. Carbolwasser verliert der Typhusbacillus die Geißeln, und gleichzeitig schwindet eine Gruppe von Agglutinogenen, die danach dem ektoplasmatiscen Geißelapp. zugeschrieben werden. Den zwei verschiedenen Arten von Agglutinogenen entsprechen zwei Arten von *Agglutininen* im Serum immunisierter Tiere; mit dem Carbolstamm erhält man nur solche, die den durch Carbolsäure nicht verdrängbaren Agglutinogenen entsprechen. Jener wird durch Immunsera, die mit dem auf gewöhnlichem Nähragar gezüchteten Stamme hergestellt sind, meist stärker und deutlicher agglutiniert, als dieser, durch das eigene Immunsorum auch im Titer höher, ist gegen die baktericiden Antikörper des n. aktiven Menschenserums und des mit dem Ausgangsstamm erzeugten Immunsorums ebenso empfindlich und ruft bei Immunisierung die B. gleicher baktericider Antikörper hervor wie dieser. Gegenüber chemischen Desinfizienzen und physikalischen Einflüssen sind Ausgangsstamm und Carbolstamm von gleicher Resistenz, gegenüber Meerschweinchen von gleicher Virulenz.

Ähnliche Veränderungen, wie auf Carbolagar, erleidet der Typhusbacillus auch durch Züchtung auf nährstoffarmem Agar; es wurde unter den eingehaltenen Bedingungen die Ausbildung des Geißelapp. geschädigt, aber nicht bei allen Individuen unterdrückt, dementsprechend enthielt die Kultur auch noch beide Arten von Agglutinogenen, im übrigen stimmte aber der „Hungerstamm“ in Form u. Deutlichkeit der Agglutination mit dem Carbolstamm überein. Bei beiden erfolgt mit Rückkehr in günstige Lebensbedingungen sofort Regeneration der Geißeln u. Rückbildung zur Norm. — Durch Züchtung im inaktiven Immunsorum kann der Typhusbacillus unter Verlust der Geißeln sämtliche Agglutinogene einbüßen, während Widerstandsfähigkeit gegen Desinfizienzen und Wärme unverändert bleiben. Ein solcher Stamm wächst in Bouillon nur mit Bodensatz; in diesem Nährboden tritt Rückbildung zu u. Wachstum ein, schneller in größeren als in kleineren Mengen u. bei 37 als bei 22°, auf gewöhnlichem Agar nicht. — Der *Paratyphus B-Bacillus* erfährt auf Carbolagar ähnliche Veränderungen, wie der Typhusbacillus, aber in geringerem Grade. Die beiden Arten gemeinsamen Agglutinogene werden durch Carbolsäure nicht verdrängt, gehören also dem Endoplasma an. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 29. 303—43. 5/3. 1920. [15,8. 1919.] Frankfurt a. M., Hyg. Univ.-Inst.)

SPIEGEL.

H. Thiem, *Ein Paratyphus-B-Bacterium mit Spermageruch.* Es wurde ein Paratyphus-B-Stamm beobachtet, der ausgesprochenen Spermageruch zeigte. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 571—72. 20/5. Naumburg a. S.)

BORINSKI.

K. A. Bondorff, *Planobacillus nitrofigens n. sp.* Aus unreinen Kulturen von *Azotobacter chroococcum* und *Myobacterium radicola* wurde eine große, stabförmige, sporenbildende Bakterie isoliert, die auf Bodenextraktagar sehr üppig wächst und, wie danach vermutet wurde, freien N zu assimilieren vermag. Die neue Art, die obigen Namen erhielt und ausführlich beschrieben wird, wächst am besten bei 25° (Maximum 37°). Die Sporen werden schon bei 85° in 10 Min. getötet. (Kong. Vet.-og. Landbohjskole Aarskrift 1918. 364—69. 1 Tafel. Pflanzenphysiol. Lab.)

SPIEGEL.

C. Stapp, *Botanische Untersuchung einiger neuer Bakterienspezies, welche mit reiner Harnsäure oder Hippursäure als alleinigem organischen Nährstoff auskommen.* Bisher liegen über Bakterien mit derartigen Fähigkeiten nur vereinzelte, in botanischer Beziehung vielfach ungenaue Angaben vor. Vf. isolierte die untersuchten Arten teils aus tierischen Fäkalien, teils aus Erdproben eines ¼ Jahr vorher mit Guano gut durchmischten Gartenstückes, teils aus „Anhäufungsmaterial“ aus Delfter Gartenerde nach Abtötung aller keine Sporen bildenden Arten mittels geeigneter

Nährsgg., bezw. Nähragars. Es wurde eine Anzahl Stämme gewonnen, von denen einer (aus Kanarienvogelkot) mit dem von KOCH beschriebenen *Bac. carotarum* weitgehend übereinstimmend, als *Bac. carotarum* α , die übrigen, soweit sie sich leidlich weiterzüchten ließen, nach ihrer Herkunft als *Bac. cobayae*, *Bac. capri*, *Bac. musculi*, *Bac. guano* u. *Bac. hollandicus* bezeichnet werden. Die eingehende, auch die biologisch-chemischen Eigenschaften umfassende Beschreibung muß im Original nachgelesen werden, das schließlich nebst ausführlichen Literaturangaben die wichtigsten Merkmale von 37 hierher gehörigen Arten in einer großen Tabelle zusammenstellt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 51. 1—71. 2 Tafeln. 24/4. Marburg, Botan. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

M. Mollard, *Über die Eigenschaften, die Sterigmatocystis nigra in Gegenwart einer verringerten Phosphorgabe zeigt.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 50; C. 1920. I. 475.) Verringerung des P-Gehaltes in sonst gleichbleibender Nährsg. führt zu Verzögerung u. Verminderung des Wachstums. Die Glucose verschwindet schneller als die Lävulose, neben CO₂ wird eine beträchtliche Menge Oxalsäure gebildet, wodurch sich der Säuregrad der Lsg. gegen den 20. Tag hin beträchtlich erhöht. Morphologisch verhalten sich die Kulturen sehr ähnlich wie bei Mangel an N oder S, aber ganz anders wie bei Mangel an K (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 949; C. 1920. III. 17). (C. r. soc. de biologie 83. 479—81. 17/4.*) SPIEGEL.

Hayo Bruns und Gasters, *Paratyphusepidemie in einer Hammelherde; dadurch bedingte Massenerkrankungen an Fleischvergiftungen in Übrerruhr (Landkreis Essen).* Bericht über eine ausgedehnte Paratyphusepidemie nach Genuß von Fleisch von an Paratyphus erkrankten Hammeln, bei denen die Krankheit gleichfalls epidemisch auftrat. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 90. 263—80. 8/4. Gelsenkirchen u. Mülheim-Ruhr.) BORINSKI.

E. Césari und A. Guilliermond, *Die Hefen der Würste.* (Vgl. CÉSARI, C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 802; C. 1919. IV. 89.) Es wird eine Anzahl von Hefen beschrieben, die aber nicht mehr der Gattung *Zygosaccharomyces*, sondern der KLÖCKERSchen Gattung *Debaryomyces* zugesellt werden. Außer Hefen dieses Typs wurden in gesalzenem Fleisch und in Salzlaken häufig auch andere Hefen gefunden, bei denen keine Sporenbildung beobachtet werden konnte. Die Frage liegt nahe, ob nicht auch bei den Gärungen, die sich bei Bereitung der indochinesischen Würsten aus gesalzenen Granaten und Fischen abspielen, ähnliche Hefearten beteiligt sind. (Ann. Inst. Pasteur 34. 229—47. April.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

Thomas B. Osborne und Lafayette B. Mendel, unter Mitwirkung von Alfred J. Wakeman, *Nährwert der Eiweißstoffe von Gerste-, Hafer-, Roggen- und Weizenkorn.* Bei Verss. mit Konzentraten der in den genannten Samen enthaltenen Eiweißstoffe und Berechnung nach der früher angegebenen Methode (OSBORNE, MENDEL u. FERRY, Journ. Biol. Chem. 37. 223; C. 1919. III. 62) ergab sich, daß alle vier Eiweißarten das Wachstum junger Ratten bei sonst genügender Nahrung gewährleisten. Dabei scheinen keine erheblichen Unterschiede, im ganzen vielleicht ein geringer zugunsten der Gerste zu bestehen. Das Eiweiß des Gesamtkorns wirkte besser als das des Endosperms für sich. (Journ. Biol. Chem. 41. 275—306. März. [8/2.] New Haven, Connecticut Agric. Exp. Station; YALE Univ., SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem.) SPIEGEL.

Carl Oppenheimer, *Der Mensch als Kraftmaschine.* Der Inhalt deckt sich mit dem früherer Veröffentlichungen. (Vgl. Biochem. Ztschr. 79. 302; C. 1917. II. 474.) (Naturwissenschaften 8. 64—72. 23/1. München.) BORINSKI.

Zambrzycki, *Beriberi und Ödemkrankheit.* Die genannten Krankheiten weisen sowohl in der Ätiologie, wie in der Art der pathologisch-anatomischen Befunde,

ferner in den Symptomen u. der Prognose eine weitgehende Ähnlichkeit auf. (Berl. klin. Wechschr. 57. 492—93. 24/5. Neukölln, Innere Abt. d. Krankenkh.) BORINSKI.

A. C. Andersen, *Zur Ausführung und Berechnung von Stoffwechselversuchen mit Wiederkäuern*. Auf Grund der im Harn enthaltenen Stickstoffmenge wird die abgebaute Proteinmenge und daraus wieder die gebildete CO_2 -Menge, sowie die beim Verbrennen des Proteins verbrauchte O_2 -Menge berechnet; der Rest der gefundenen CO_2 -Produktion und des gefundenen O_2 -Verbrauchs rührt von den stickstofffreien Stoffen her. (Konj. Vet.-og Landbohøjskole Aarskrift 1920. 157—79. Kopenhagen. Tierphysiolog. Abt. d. Versuchslab.) GÜNTHER.

Mary Swartz Rose, unter Mitwirkung von **Rena S. Eckman**, **Edith D. Brownell**, **Edith Hawley** und **Ella Woods**, *Versuche über die Ausnutzung des Calciums der Karotten durch den Menschen*. Bei einer Zufuhr von Ca in einer Menge, die nahe bei dem Gleichgewichtsminimum lag, wurde in drei Fällen positive Bilanz, im vierten nur geringer Verlust festgestellt. Als ca. 55% des Ca in Form von Karotten gereicht wurden, war die Zurückhaltung etwa ebenso groß, als wenn 70% aus Milch stammten. Es erscheint daher möglich, bei erwachsenen Menschen den Ca-Bedarf, wenn nicht völlig, so jedenfalls weitgehend durch Karotten zu decken. (Journ. Biol. Chem. 41. 349—55. März. [24/1.] New York, Columbia Univ., Teacher's College.) SPIEGEL.

W. Denis und **A. S. Minot**, *Wirkungen der Fütterung mit Calciumsalzen auf den Calciumgehalt des Blutes*. Bestst. nach dem Verf. von **LYMAN** (Journ. Biol. Chem. 29. 169; C. 1917. II. 772) ergaben, daß beim Menschen durch innerliche Einführung von Ca-Lactat die Ca-Konz. im Blutplasma meist nicht gesteigert wird, wohl aber zuweilen erheblich bei Katzen und Kaninchen, wo sie in der Norm gering ist. (Journ. Biol. Chem. 41. 357—61. März. [30/1.] Boston, Massachusetts General Hospital.) SPIEGEL.

J. Verne, *Beitrag zum Studium der Melaninbildung bei den Krustentieren*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 82. 1319; C. 1920. I. 435.) Der bräunliche Farbstoff, dessen Umwandlung in Melanin histologisch nachgewiesen wurde, löst sich vollständig in w. W., alkal. u. sauren Lsgg. u. in Formalin, ist dagegen ganz unl. in A. und den Fettlösungsmitteln. Die wss. Lsg. ist schwach sauer, gibt weder Biuret-, noch Purinrk., löst $\text{Cu}(\text{OH})_2$ u. diazotiert sich leicht. Zusatz von neutralem Formalin macht die Lsg. stark sauer. Lsgg. von Tyrosinase führen schnell Schwärzung herbei; die **MILLONSCHE** Rk. ist sehr schön. Der Farbstoff besteht aus Polypeptiden, in denen sich Tyrosin befindet, und wird als *Aminosäurefarbstoff* bezeichnet. Ein erheblicher Teil des mit Formalin titrierbaren N verschwindet bei der Melaninbildung, während der Gesamt-N unverändert bleibt. (C. r. soc. de biologie 83. 760—62. 29/5.*) SPIEGEL.

A. Magnus-Levy, *Alkalichloride und Alkalicarbonate bei Ödemen*. Im Gegensatz zu den Befunden der Schule **WIDALS** u. **ACHARDS** wurde festgestellt, daß das Na-Ion u. nicht das Cl-Ion bei der Entstehung der Ödeme der hypopigene Faktor ist. (Dtsch. med. Wechschr. 46. 594—96. 27/5. Berlin.) BORINSKI.

Attilio Busacca, *Die Giftwirkungen der Methylenacetochlorhydrindämpfe*. Die Dämpfe des Methylenacetochlorhydrins (*Chlormethylacetats*) sind als Kampfgas geeignet, da sie in geringen Mengen (6—8 ccm) in etwa 5 Min. den Tod von weißen Ratten hervorrufen. Pathologisch-anatomisch sind die Lungen, der Magen, der Darm, das Herz, die Leber verändert. Das Zentralnervensystem wird gelähmt, die Hornhaut getrübt. Die Wrkgg. sind zum Teil durch direkte Einw. der Dämpfe auf die Organe bedingt, zum Teil handelt es sich um Beeinflussung der Organe durch Übergang des Giftes in den allgemeinen Kreislauf. (Arch. Farmacologia speriment. 28. 106—12. Rom, Ist. di Chim. Fisiol. della R. Univ.) JOACHIMOGLU.

W. E. Burge und **E. L. Burge**, *Wirkung der Chlorsubstitutionsprodukte von*

Methan, Acetaldehyd und Natriumacetat auf die Bildung von Katalase. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 37. 343; C. 1919. III. 135; Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 121; C. 1920. I. 398.) Je mehr Cl in die Molekel des Methans eingetreten ist, um so stärker setzt die Verb. die Katalase im Blute herab. Chloral wirkt darin stärker als Acetaldehyd. Die steigernde Wrkg. des Natriumacetats ist beim Mono- u. Dichloracetat vermindert, beim Trichloracetat praktisch aufgehoben. Die Wrkg. des Chlors in den Methanderivaten beruht zum Teil auf direkter Zerstörung des Enzyms, zum Teil auf Verminderung der Ausscheidung aus der Leber; in den Chloressigsäuren setzt es die Anregung der Leber, die Essigsäure ausübt, herab. Man kann die gesteigerte Oxydation nach Glykokoll oder Essigsäure auf die Vermehrung der Katalase, die verminderte Oxydation bei Anästhesie durch Chlf. und Chloral auf deren Verminderung zurückführen. (Journ. Biol. Chem. 41. 307—14. März. [13/1.] Urbana, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

Moritz Mayer, Erfahrungen über Anwendung von Terpentinen und verwandten Mitteln bei entzündlichen und eitrigen Prozessen. Es wird die innere Anwendung der Terpentinen und verwandter Mittel bei eitrigen und entzündlichen Prozessen empfohlen; insbesondere bei Empyemen nach der Resektion und bei Appendicitis. (Münch. med. Wchschr. 67. 572. 14/5.) BORINSKI.

Charles W. Edmunds und George B. Roth, Der Angriffspunkt gewisser Mittel von peripherer Wirkung. I. Wirkung auf die Harnblase. Von den untersuchten Stoffen wirkt *Adrenalin* von den myoneuralen Verb. der eigentlichen sympathischen Nerven aus, *Nicotin* wahrscheinlich durch die Ganglien im Laufe der versorgenden Nerven, aber zum Teil auch durch direkte Einw. auf den Muskel. Über die Angriffspunkte des *Morphins* und der *Pilocarpin-Atropin*gruppe mit Einschluß des *Curare* konnte genügender Aufschluß aus den Verss. an der Blase nicht erhalten werden (vgl. dazu Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 15. 201; folg. Ref.). (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 15. 189—99. Mai [9/2.] Univ. of Michigan, Pharmacol. Lab.) SPIEGEL.

Charles W. Edmunds, Der Angriffspunkt gewisser Mittel von peripherer Wirkung. II. Wirkung auf den Musculus retractor penis. (I. vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 15. 189; vorst. Ref.) Bzgl. *Morphin*, das nur direkt auf die Muskelsubstanz zu wirken scheint, stimmen die Ergebnisse mit den an der Blase u. anderen Organen erhobenen überein. Dies gilt für den hier in Betracht kommenden Muskel auch bzgl. *Pilocarpin*, *Physostigmin*, *Atropin* und *Nicotin*, mit Ausnahme des *Nicotins* (l. c.) auch in Übereinstimmung mit den Befunden an der Blase, aber im Gegensatz zu den Befunden an anderen Organen und Muskeln. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 15. 201—16. Mai [9/2.] Ann Arbor [Michigan].) SPIEGEL.

Georg Eisner, Beitrag zur Grippebehandlung, besonders über die Verwendung des Strychninum nitricum gegen die Kreislaufschwäche. In allen schweren Grippefällen ist Eucupin u. Grippeserum anzuwenden. Der Erfolg ist jedoch nicht sicher. Strychninum nitricum hat sich als hervorragendes Tonicum und Excitans bewährt. (Berl. klin. Wchschr. 57. 517—20. 31/5. Berlin, Städt. Krankenh. Südufer.) BORINSKI.

Hermann Dold, Über einige neuere, angeblich spezifische Organextraktgifte. (Vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 10. 131. 16. 475; C. 1911. II. 569. 1913. I. 1296.) Von *WHEERY* und *ERWIN* (Journ. of infectious diseases 1918. Sept.) angeblich entdeckte, aus n. Lungengewebe extrahierbare Giftstoffe sind bereits seit 1911 bekannt, von *OLKON* (Arch. of intern. med. 1918. Dez.) beschriebene u. als spezifisch betrachtete Giftwrkkgg. injizierter Thymussubstanz entsprechen im wesentlichen den vom Vf. festgestellten allgemeinen Organgiftwrkkgg. Von *WEISS*, *KOLMER* u. *STEINFELD* (Journ. of infectious diseases 22. 469) beobachtete größere Giftigkeit von Pneumonielungen gegenüber normalen wird durch

Summation der Organwrkg. mit der Wrkg. des in jenen reichlich vorhandenen Bakterieneiweißes erklärt. Ähnliches gilt für manche Ergebnisse von PARKER (Journ. of exp. med. 1918); dessen Angabe, daß die Leber eine Ausnahme von der vom Vf. aufgestellten Regel bilde, wird durch neuerliche Verss. widerlegt. Von großer Bedeutung für die Wrkg. der wss. Organextrakte sind die Einspritzungsgeschwindigkeit und der Entblutungsgrad der Tiere (bei entbluteten höhere Giftigkeit). (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 29. 276—86. 5/3. 1920. [18/7. 1919.] Schanghai, Deutsche Medizin- u. Ingenieurschule.) SPIEGEL.

Diesing, *Die Adrenochrombehandlung der Tuberkulose*. Adrenochrom (Herst.: Apotheke in Eidelstadt) ist der Alkohol-Äther-Benzinauszug von Kälbernebenieren und enthält neben dem Adrenalin 3,67% S und 2,82% P. Über günstige Heilerfolge wird berichtet. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 598—99. 27/5. Hamburg.) BO.

Jacques Parisot und Pierre Simonin, *Giftigkeit und physiopathologische Eigenschaften der Bläschenflüssigkeit von Cysticercus pisiformis*. Die genannte Cysticercusart, Larvenform einer Hundetänie, die im Organismus des Kaninchens zur Entw. gelangt, hat eine Bläschenfl., die für diese Tierart von verhältnismäßig großer ausgesprochener Giftwrkg. ist. Die Symptome gleichen denen nach Injektion hydatischer Cystenfl. von Mensch, Schwein oder Hammel. (C. r. soc. de biologie 83. 739—41. 15/5. [11/5.*] Nancy, Faculté de méd., Lab. de pathol. gén. et expér.) SPIEGEL.

Cesare Paderi, *Beitrag zur Kenntnis der Unverträglichkeit von Kalomel mit Antipyrin*. 2. Über die biologischen Eigenschaften einer neuen Kombination des Quecksilbers mit Antipyrin. Die früher (Arch. Farmacologica sperim. 26. 359; C. 1919. III. 220) beschriebene Verb. übt nach Verss. an Fröschen, Hunden u. Meerschweinchen eine allgemeine Wrkg. aus, wie die anorganischen Hg-Präparate. Die toxische Wrkg. ist stärker, als die des HgCl₂. Die Verss. erklären die unerwünschten Wrkgg. bei gleichzeitiger Darreichung von Antipyrin u. Kalomel, da das Hg-Antipyrin sich im alkal. Darmsaft leicht bildet. (Arch. Farmacologia sperim. 28. 113—24. 15/10. 1919. Pisa, Ist. di Materia medica e Farmacol. sperim. della R. Univ.) JOACHIMOGLU.

I. Traube, *Theorie der Dcsinfektion. Physikalisch-chemische Untersuchungen in der Reihe der Hydrocupreine und deren Toxine*. Der Inhalt deckt sich mit dem einer früheren Anhandlung (Biochem. Ztschr. 98. 107; C. 1920. I. 96). (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 29. 286—302. 5/3. 1920. [25/7. 1919.] Charlottenburg, Techn. Hochschule.) SPIEGEL.

R. Otto und P. Papamarku, *Chemotherapeutische Versuche beim experimentellen Fleckfieber des Meerschweinchens*. Einzelne Desinfizienzen töten zwar in vitro das Fleckfiebertoxin, noch in stärkeren Verdünnungen ab, so das HgCl₂, Trypaflavin und Argoflavin, aber weder diese noch das weniger wirksame Optochin üben beim infizierten Meerschweinchen eine Heilwrkg. aus. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 593—94. 27/5. Berlin, Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH“.) BORINSKI.

Dörrenberg, *Über Grippebehandlung*. Bei primärer reiner Intestinalinfektion wird eine kausale Behandlung mittels Kalomel empfohlen. Bei primärer Infektion der Luftwege ist gleichfalls eine kausale Therapie (Pinselung, Gurgeln, Inhalation) bei Allgemeininfektion sind Fiebermittel, namentlich Salicyl- und Chininabkömmlinge anzuwenden. (Berl. klin. Wchschr. 57. 516.—17. 31/5. Soest.) BORINSKI.

Friedrich Lorentz, *Über die Behandlung des Rückfallfiebers mit Neosalvarsan*. Beitrag zur Chemotherapie der akuten Spirillosen. Zur Behandlung des Rückfallfiebers wird Neosalvarsan in einer Dosis von 0,6 g intravenös empfohlen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 90. 281—321. 8/4.) BORINSKI.

Karl Taege, *Zur Giftigkeit des Salvarsans*. Bericht über einen Fall, in dem innerhalb von 5 Tagen 3,3 g Neosalvarsan in höchsten Dosen gespritzt wurden,

ohne daß besondere Gesundheitsschädigungen beobachtet wurden. (Münch. med. Wchschr. 67. 606. 21/5. Freiburg i. Br.)
BORINSKI.

Mory, *Über intravenöse Strophanthinanwendung in ihrem Verhältnis zur Digitalisbehandlung.* Empfehlung einer kombinierten Strophanthin-Digitalisbehandlung. Durch das Strophanthin kann eine ungenügende Digitaliswirkung vervollständigt werden. (Münch. med. Wchschr. 67. 570—71. 14/5. Erlangen, Mediz. Klinik.) BORINSKI.

Albert Uffenheimer, *Erfolgreiche Behandlung schwerer Grippepneumonien.* Bei schweren Grippepneumonien hat sich die frühzeitige und dann häufig wiederholte intravenöse Einspritzung von *g-Strophanthin* (THOMS) gut bewährt. Eine Kumulation wurde ebensowenig wie das Auftreten toxischer Erscheinungen beobachtet. (Münch. med. Wchschr. 67. 597—600. 21/5. München.)
BORINSKI.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Raphael Ed. Liesegang, *Über die puerperale Osteomalacie.* Stützen für eine Erklärung durch Acidose. (Zentralbl. f. Gynäkol. 39. Nr. 15. Neurol. Inst. Frankfurt a. M. Sep. v. Vf.)
LIESEGANG.

A. Galambos, *Transitorische Glykosurie mit renalem Typus. Das Verhältnis des renalen Diabetes zur Phlorizinglykosurie und zum Diabetes mellitus.* Das Thema wird im Anschluß an die Beschreibung eines Falles von Diabetes renalis behandelt. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 600—2. 27/5. Budapest, III. Mediz. Klinik d. Univ.) BO.

Johan Fex, *Chemische und morphologische Studien über das Cholesterin und die Cholesterinester in normalen und pathologisch veränderten Organen.* Nach eingehender Wiedergabe der Literatur berichtet Vf. über eigene Unterss. bzgl. der etwaigen Veränderungen im Cholesterin- und Cholesterinestergehalt der Organe (Leber, Nieren, Nebennieren) unter pathologischen Verhältnissen, auch im Hinblick auf die Möglichkeit einer morphologischen Schätzung des Cholesterinestergehaltes (für das Cholesterin mußte auf solche Schätzung von vornherein verzichtet werden). Zuerst wurden die Verf. zur Best. des Cholesterins geprüft. Als einzige bei reinen Lsgg. zuverlässige Ergebnisse liefernde Methode erwies sich die Digitoninmethode von WINDAUS in der Ausführungsform von THAYSEN (Biochem. Ztschr. 62. 89; C. 1914. II. 55). Als Vorbehandlung der Organe, um Cholesterin und seine Ester zu extrahieren, ist Trocknung im Luftstrom zu verwerfen, Behandlung mit 20%ig. NaOH, dann Extraktion mit Ä. zu empfehlen. — Der Gehalt an freiem u. gebundenem Cholesterin in der Leber zeigte in allen untersuchten Fällen nur sehr geringe Schwankungen. Das gleiche gilt für das freie Cholesterin in den Nieren, für gebundenes gleichfalls in n. Fällen; sowie in denen von Diabetes, in perniziöser Anämie, Lebercirrhose oder Sepsis, während bei Nervenkrankheiten diese beträchtlich erhöht waren. In den Nebennieren zeigen wieder die Werte für freies Cholesterin nur unbedeutende Variationen, diejenigen für gebundenes hingegen höchst beträchtliche; sie waren am höchsten in zwei Fällen von Nierenkrankheit und einem n. Falle, sind danach unter die physiologischen Variationen einzureihen. — Morphologisch konnte in der Leber Cholesterin in keinem Falle nachgewiesen werden, in den Nieren Cholesterinester bei länger dauernden Nierenkrankheiten in einem Gehalt, der sehr gut dem chemisch bestimmten entsprach, während in den Nebennieren eine solche Schätzung nicht möglich war. (Biochem. Ztschr. 104. 82—174. 23/4. [16/1.] Lund, Pathol. u. Medizin.-chem. Inst. der Univ.)
SPIEGEL.

Walter Sponsel, *Hunger und Durst.* Durch Verarmung des Blutes an abbaufähigen Stoffen werden bestimmte Stellen der Hirnstammes gereizt, u. von hier aus durch nervöse Zuleitung Kontraktionen des Magens ausgelöst, welche als Hunger empfunden werden. Das Durstgefühl wird durch eine Erhöhung des Salzgehaltes im Blute angeregt. Hunger und Durst sind keine einheitlichen Gefühlsregungen,

sondern setzen sich aus mehreren Organempfindungen zusammen. (Umsch. 24. 349 bis 350. 29/5.)

BORINSKI.

G. Sanarelli, *Über die Pathogenese der Cholera*. II. Mitteilung. Die „Cholera-peritonitis“ des Meerschweinchens. (I. Mitt. vgl. Ann. Inst. Pasteur 33. 837; C. 1920. I. 342.) Eingehende Beschreibung der Erscheinungen. Sie führen zu dem Schlusse, daß die Tiere nicht infolge der Peritonitis sterben, vielmehr erst, wenn die Infektion des Bauchfells bereits überwunden scheint, daß die Todesursache also in anderen Wrkgg. zu suchen ist. (Ann. Inst. Pasteur 34. 271—84. 1 Tafel. April. Rom, Hygieneinst. d. Univ.)

SPIEGEL.

A. Guieysse-Pellissier, *Untersuchungen über die Absorption von Öl in der Lunge*. (Vgl. BOSSAN und GUIEYSSE-PELLISSIER, C. r. soc. de biologie 82. 148; C. 1919. III. 75.) Das Öl wird nicht nur infolge Einw. lipolytischen Elementes absorbiert, sondern zum Teil unverändert von Epithelzellen aufgenommen, wobei eosinophile Zellen eine erhebliche Rolle zu spielen scheinen. (C. r. soc. de biologie 83. 809 bis 811. 29/5. [23/5.*] Sèvres, Inst. de Recherches biolog.)

SPIEGEL.

Lawrence J. Henderson, *Das Gleichgewicht zwischen Sauerstoff und Kohlensäure im Blute*. Es wird versucht, die gegenseitige Wrkg. beider Verb. auf Grundlage der Theorie des Säure-Basengleichgewichts zu deuten. Erörtert werden der isohydrische Übergang von völlig reduziertem zu völlig oxygeniertem Blut, die Übertragung von Base von der Kohlensäure zum Hämoglobin, die den Hauptzug in diesem Vorgange bildet, und die sie verursachende Änderung in der Stärke eines Teiles der Hämoglobinmolekel als Säure. Alle diese Erscheinungen können durch die Annahme erklärt werden, daß ein gewisses saures Radikal dieser Molekel für reduziertes Hämoglobin u. Oxyhämoglobin die respektiven Werte $k_R = 2,3 \times 10^{-3}$ und $k_O = 2,0 \times 10^{-7}$ hat. Dann muß das Salz des fraglichen Radikals für O größere Affinität haben, als die freie Säure. Wenn die Massengesetzkonstanten der Rk. von Salz u. Säure mit O k_s und k_a sind, sollte annähernd $\frac{k_s}{k_a} = \frac{k_O}{k_R} = 9$ sein.

Auf dieser Grundlage werden verschiedene Prozesse erörtert. (Journ. Biol. Chem. 41. 401—30. März. [24/1.] Cambridge, HARVARD UNIV.)

SPIEGEL.

P. Nolf, *Über die thromboplastische Wirkung des Chloroforms auf das Vogel- und Säugetierplasma*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 651; C. 1920. III. 110.) Vf. zeigt, daß die Ggw. von Ca-Salzen für die bei dem Vorgang stattfindende B. von Thrombin nicht unerläßlich ist. (C. r. soc. de biologie 83. 803—4. 29/5. [23/5.*])

SPIEGEL.

Karl Landsteiner, *Spezifische Serumreaktionen mit einfach zusammengesetzten Substanzen von bekannter Konstitution (organischen Säuren)*. XIV. Mitteilung über *Antigene und serologische Spezifität*. (XIII. Mitteilung vgl. Biochem. Ztschr. 93. 106; C. 1919. I. 579.) Mit diazotierter Metanilsäure, p-Arsanilsäure, Toluidinsulfosäure gekuppeltes Tyrosin, m-Oxybenzoesäure u. Salicylsäure heben die Präcipitirkk. der entsprechenden Azoproteine in spezifischer Weise vollständig oder bis auf Spuren auf. Man kann mit ihrer Hilfe auch schon gebildete Ndd. (nach Abzentrifugieren u. Waschen) wieder lösen. Schwächer, aber auch noch spezifisch, wirken die nicht diazotierten Aminosulfosäuren. Bei Prüfung einer großen Anzahl einfacherer organischer Säuren ergab sich folgendes: Alle geprüften *Arsinsäuren* mit Ausnahme der aliphatischen (Methylarsinsäure, Kakodylsäure) hemmen die Rk. des p-Aminophenylarsinsäure-I.-S. (I.-S. = Immuns Serum) vollständig (Arsensäure beträchtlich schwächer), diejenige des Metanilsäure-I.-S. sehr viel weniger, diejenige von p-Aminobenzoensäure-I.-S. und einigen anderen Seren nicht oder gering. *Aromatische Sulfosäuren* (mit und ohne NH_2) waren gegen p-Arsanilsäure-I.-S. und p-Aminobenzoensäure-I.-S. fast indifferent, dagegen von starker Hemmung, mehrfach völliger Aufhebung gegenüber der Fällung durch Metanilsäure-I.-S. (Äthylsulfosäure unwirksam). *Aliphatische Carbonsäuren* hemmten wenig oder gar nicht, *aro-*

matische und andere *cyclische Carbonsäuren* zum Teil vollständig oder stark die Fällung durch p-Aminobenzoesäure-I.-S., nicht durch die anderen I.-S. Stark wirken dabei die Säuren mit CO_2H am Benzolkern. Dessen Ersetzung durch andere Kerne (Naphthalin, Pyridin, Furan), unter Umständen auch Substitution in ihm, verminderte die Wrkg. in verschiedenen, Zusammentreffen mehrerer solcher Umstände in wachsendem Grade. Substanzen mit Benzoylrest (Hippursäure, Benzoylalanin) waren unwirksam. Bei Substitution von H des Kernes war das Ergebnis weniger von der Art des Substituenten (nur CO_2H von größerem Einfluß) als von ihrer Stellung abhängig (Abnahme der Hemmung in der Reihenfolge p-, m-, o-. (Biochem. Ztschr. 104. 280—99. 8/5. [24/1.] Den Haag, R. K. Ziekenhuis.) SPIEGEL.

P. Börnstein, *Über den Bau des Receptorenapparates der Proteus-X-Bacillen*. Die von FRIEDBERGER aus Bindungsvers. gezogenen Schlüsse hinsichtlich der Identität der Krankenagglutinine mit den Proteusimmunagglutininen sind nicht berechtigt. Für die Proteus-X-Bacillen sind zwei Receptorengruppen, eine proteusartspezifische Orthogruppe und eine für Fleckfieber spezifische Paragruppe anzunehmen. Beladung der einen Gruppe mit Agglutininen hebt die Bindungsfähigkeit der anderen mehr oder weniger auf. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 90. 206—16. 8/4. Berlin, Serolog. Abt. d. Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH“.) Bo.

W. v. Schuckmann, *Serologische Untersuchungen an Kulturamöben*. Der Inhalt deckt sich mit dem einer bereits referierten Abhandlung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 84. 304; C. 1920. III. 64.) (Berl. klin. Wchschr. 57. 545—47. 7/6. [2/2.*] Reichsgesundheitsamt.) SPIEGEL.

Axel Thomsen, *Komplementuntersuchungen mit besonderer Beziehung auf das gesunde und kranke Pferd*. Es wurde eine Anzahl immunhämolytischer Systeme durch Injektion der Blutkörper von Pferd, Rind, Hammel und Schwein bei Ziegen und Kaninchen, von Hund und Ziege bei Kaninchen hergestellt, und das Komplettierungsvermögen der Seren von Meerschweinchen, Kaninchen, Wasserwühlmaus (*Arvicola amphibius*), Pferd, Schwein, Rind, Hammel, Ziege, Hund, Mensch u. Taube gegenüber jenen Systemen geprüft. Ferner wurden diese Sera auf Ggw. natürlicher Hämolytine untersucht. Mit Hilfe des Systems Taubenhämolytine von der Ziege wurden an den Seren von gesunden und kranken Pferden Unters. angestellt mit dem Ergebnis, daß meist und in beträchtlichem Maße bei Pneumonie, in der Hälfte der Fälle bei Drüsengeschwulst eine Abnahme des Komplements festgestellt wurde. In Seren, die einige Zeit aufbewahrt waren, schienen sich hemmende Substanzen oder Funktionen zu entwickeln, bei frischen Pneumonieseren waren solche aber nicht nachzuweisen. (Kong. Vet.- og Landbohjskole Aarskrift 1918. 178 bis 228. Serumlabor.) SPIEGEL.

Stephan Rusznyák, *Chinin und Blut*. I. Mitteilung. *Ein Beitrag zur Pathogenese des Schwarzwasserfiebers*. Verschiedene hämolysierende Stoffe einerseits, Chinin andererseits beeinflussen sich gegenseitig. Säurehämolysen wird durch Chinin gehemmt, Laugenhämolysen gefördert; mit Chinin vorbehandelte Blutkörper zeigen dagegen gegen Säure verminderte, gegen Laugen vermehrte Widerstandsfähigkeit. CO_2 -Hämolysen wird an isolierten Blutkörpern wie im defibrinierten Blute durch Chinin gefördert, ebenso Wasser- u. Saponinhämolysen; Hämolysen durch Na-Oleat wird anfangs verlangsamt, im Endergebnis aber bedeutend gesteigert, diejenige durch ein Immunhämolytine gehemmt. Die Hämolysen durch Chinin selbst wird durch Säuren, auch CO_2 , gehemmt, durch Laugen gefördert. — Für die Verhältnisse des Schwarzwasserfiebers könnte der Förderung der CO_2 -Hämolysen Bedeutung zukommen. (Biochem. Ztschr. 104. 9—14. 23/4. 1920. [8/12. 1919.] Budapest, III. med. Klinik d. Univ.) SPIEGEL.

L. Launoy, *Die Antiproteasensera; ihre Spezifität. Die Antiproteasenreaktion*. (Vgl. Ann. Inst. Pasteur 33. 657; C. r. soc. de biologie 82. 1274; C. 1920. I. 100.

592.) Das Verhalten der mit Injektion von *Pyocyaneus* gewonnenen Antiprotease (vgl. C. r. soc. de biologie 82. 263; C. 1919. III. 170) wird eingehender beschrieben. Man kann mit ihrer Hilfe die Keime dieser Art kennzeichnen, wenn sie auch die Fähigkeit zur B. von Farbstoff verloren haben, u. sie von anderen fluoreszierenden Arten unterscheiden. Die Wrkg., die ein Antiproteaseserum auf die tryptische Einheit ausübt, ist von derselben Ordnung wie diejenige n. Seren, zuweilen etwas höher. Die Allgemeinheit der Wrkg. unterscheidet die Antiprotease von den Agglutininen, die sich übrigens auch ohne das Auftreten jener bilden können. (Ann. Inst. Pasteur 34. 249—70. April 1920. [10/12. 1919].) SPIEGEL.

W. Kolle und H. Schloßberger, *Zur Pathogenität der Diphtheriebacillen*. In Verss. an Meerschweinchen und weißen Mäusen wurde die Pathogenität der Diphtheriebacillen bewiesen. Es handelt sich um eine Intoxikation, und zwar ist das im Tierkörper erzeugte Toxin identisch mit dem in vitro gebildeten. Normales Pferdeserum hatte im Gegensatz zum antitoxischen Serum bei der Diphtherieerkrankung der Mäuse keinerlei Wrkg. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 90. 193—205. 8/4. Frankfurt a. M., Kgl. Inst. f. experimentelle Therapie.) BORINSKI.

K. W. Jötten, *Die Verwendung neutralisierter Antiformin-Bakterienauflösungen zur Gewinnung hochwertiger agglutinierender Ruhrimmunsera*. Die Verwendung derartiger Lsgg. für Immunisierungszwecke (vgl. UHLENHUTH und XYLANDER, Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 32. 153; C. 1909. II. 849) ermöglicht auch bei Verwendung hochgiftiger Stämme die Erzeugung hochwertiger Immunsereen ohne erhebliche Tierverluste, bei Benutzung ausreichender Antigenmengen schon nach einer Injektion, wenn Konz. und Einwirkungszeit des Antiformins richtig gewählt werden und danach mit 10%ig. Na_2SO_4 - und Na_2SO_3 -Mengen die Fl. sorgfältig neutralisiert und entchlort wird. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 29. 267—76. 5/3. 1920. [15/7. 1919.] Reichsgesundheitsamt.) SPIEGEL.

H. A. Gins, *Versuche über die Vaccination der Schafe*. Die Vaccination der Schafe ist eine völlig ungefährliche Operation, die als Hautimpfung oder in der Form der Inhalation von hochvirulentem Material zu einer kräftigen Immunität auch gegen tödliche Schafpockeninfektion führt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 90. 322—36. 4/3. Berlin, Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH“.) BORINSKI.

Tamézo Kabéshima, *Über das bakteriolytische Immunitätsferment*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 219; C. 1920. I. 847.) Es werden nochmals gegenüber den Ausführungen d'HERELLES (C. r. soc. de biologie 83. 247; C. 1920. I. 847) die Gründe auseinandergesetzt, die dazu nötigen, in dem bakteriolytischen oder bakteriziden Prinzip, dem angeblichen filtrierbaren Bakteriophagen, kein lebendes Wesen zu sehen, sondern eine Art Katalysator, aus einer bestimmten Drüse oder vielleicht aus Leukocyten im Darmkanal gebildet, der die inaktive Prodiastase des Bacillenleibes aktiviert und so durch dessen Autolyse aktive Diastase entstehen läßt. (C. r. soc. de biologie 83. 471—73. 17/4.* Paris, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

Karl Baerthlein und Eugen Thoma, *Über Bakteriotherapie (Vaccinetherapie) bei Grippe-Lungenentzündungen*. Bericht über günstige Heilerfolge bei Grippepneumonien durch Behandlung mit Autovaccine. Heterovaccine oder die Proteinkörpertherapie hat nicht die gleich günstige Wrkg. (Münch. med. Wchschr. 67. 563—66. 14/5. Würzburg.) BORINSKI.

Braun, *Die Ergebnisse der Friedmannschen Behandlung von 80 Fällen chirurgischer Tuberkulose*. Bericht über zum Teil günstige Ergebnisse. Von einer Massenbehandlung tuberkulöser Kranker mit dem Mittel wird gewarnt. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 596—98. 27/5. Zwickau.) BORINSKI.

S. Metalnikow, *Natürliche und erworbene Immunität der Raupen von *Galleria mellonella**. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 119; C. 1920. I. 780.) Für die natürliche Immunität kommt in Betracht, daß die Tiere gegen die l. Toxine völlig un-

empfindlich sind. Ferner spielt als aktives Abwehrmittel die Phagocytose eine Rolle, schließlich B. von Kapseln, in denen die Zerstörung der injizierten Bakterien sich vollendet. Gegen die ihnen schädlichen Bakterien (hauptsächlich sonst saprophytische) lassen sich die Galleriaraupe leicht immunisieren. Dabei zeigte sich stets eine Änderung in der Aktivität und Empfindlichkeit der Phagocyten als wesentliche Erscheinung. (C. r. soc. de biologie 83. 817—20. 29/5. [23/5.*] Brüssel, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

Wilhelm Eichholz, *Die Fortschritte der Immunitätsforschung während des Krieges und der jetzige Stand der Immuno- und Serumtherapie*. Vortrag über das angegebene Thema. (Ztschr. f. angew. Ch. 32. 367—68. 25/11. 370—71. 2/12. 1919. Darmstadt.) BORINSKI.

M. Nicolle und **E. Debains**, *Untersuchungen über den Pneumococcus*. 11. Mitt. Rassen des *Pneumococcus*. (10. Mitt. vgl. TRUCHE, Ann. Inst. Pasteur 34. 98; C. 1920. II. 747.) Wie bei anderen Bakterienarten sind auch bei den Pneumokokken von den spezifischen Antikörpern nur die Agglutinine, nicht die Lysine zur Differenzierung der einzelnen Rassen verwendbar. (Ann. Inst. Pasteur 34. 177—80. April.) SPIEGEL.

Fabre, A. Ranque und **Ch. Senez**, *Die Alkalinität der Lumbalflüssigkeiten* ist im allgemeinen bedingt durch eine Mischung von Carbonaten und Dicarbonaten des Na. Der Gehalt an Dicarbonaten hängt von der Temp., der Zeit nach der Lumbalpunktion u. dem Gehalt an Zellelementen ab. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 531; C. 1920. IV. 31.) (C. r. soc. de biologie 83. 533—35. 24/4. [20/4.*]) ARON.

G. Bogoslovsky und **V. Korentchevsky**, *Die innere Sekretion der Prostata und ihre Beziehungen zu den Hoden*. Versuche an 6 kastrierten und n. Hunden zeigten auf Injektion von Prostataemulsion eine geringe Vermehrung der Diurese und des N-Umsatzes. Bei gleichzeitiger Einspritzung von Prostata und Hoden trat aber eine besonders in den ersten 4 Stdn. sehr lebhafteste Steigerung der Diurese und des N-Umsatzes auf. Vf. schließen, daß die Prostata durch innere Sekretion einen gewissen Einfluß auf die chemischen Vorgänge im Organismus ausübt. (C. r. soc. de biologie 83. 718—19. 15/5.* Pétrograd, Milit. med. Akad.) ARON.

6. Agrikulturchemie.

Landesstelle für Spinnpflanzen. *Erfahrungen beim Nesselbau auf Moorboden*. Der Boden muß so gründlich vorbereitet werden wie für Rüben. Man drillt den Samen am besten im Spätsommer ein mit so großem Reihenabstand (40 bis 50 cm), daß man später hacken kann. (Deutsche Faserst. u. Spinnpf. 2. 49 bis 51. März. Berlin.) SÜVERN.

B. Waeser, *Die Chemie des Gartens*. Zusammenfassende Abhandlung über Pflanzenschutz, Bodenbearbeitung durch Sprengstoffe, Düngung, Elektrokultur und Beregnung. (Ztschr. f. angew. Ch. 33. 111—12. 4/5. 117—20. 11/5. [31/1.].) JUNG.

E. Haselhoff, *Versuche über die Wirkung von Flugstaub auf Boden und Pflanzen*. Die Flugstaubarten äußern je nach ihrer Zus. verschiedene Wrkg. auf die Pflanzen; schädlich wirken solche, die in W. l. Salze enthalten. Die einzelnen Kulturpflanzen sind verschieden empfindlich, Zuckerrüben, Bohnen, Gerste sind besonders, Weizen, Gras, Runkelrüben wenig empfindlich. Die Schädigungen treten auch bei denselben Pflanzen in verschiedenen Jahren, wohl unter der Einw. der Witterung, verschieden auf; im Boden zeigte sich beigemengter Flugstaub weit weniger schädlich. (Landw. Jahrb. 54. 289—319. Nov. 1919. Harleshausen.) VOL.

Heinrich Fuchner, *Die „Hysteresis“ wässriger Aufschwemmungen humoser Böden*. (Vgl. Kolloid-Ztschr. 25. 196; C. 1920. I. 235.) Fein verteilter Torf verhält sich beim Eindampfen in einer Platinschale ganz verschieden bzgl. des Zusammenhangs der Teilchen, je nachdem er nur kurz oder jahrelang vorher unter

W. aufbewahrt worden war. Bei letzterem entsteht leicht eine rhythmische Ablagerung in grauen, gelblichen u. goldbraunen konzentrischen Bändern. Zuweilen baut sich das Zentrum der eingetrockneten Haut aus so feinen Lamellen auf, daß es zum Irisieren kommt. (Kolloid-Ztschr. 26. 159—68. April 1920. [14/12. 1919.] Weihenstephan.)

LIESEGANG.

K. v. See, *Beitrag zur Kenntnis zweier Schwarzerdevorkommen in Deutschland*. Der in der vorliegenden Arbeit untersuchte Boden der Magdeburger Börde u. der Gegend von Mewe muß als echte Schwarzerde gelten, bei dem ersteren tritt der Schwarzerdecharakter in chemischer und struktureller Hinsicht schärfer hervor. (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde 8. 123—52; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 49. 81—84. März 1919. Ref. BLANCK.)

VOLHARD.

Kleberger, *Forschungen auf dem Gebiete des Hanfbaues*. Die Ergebnisse von Verss. über Samenmenge, Saatzeit, notwendige Zahl keimfähiger Körner, Bodenbearbeitung, Vorfrucht, Sortenauswahl und Düngung werden mitgeteilt. (Neue Faserstoffe 2. 61—64. März. 75—78. April. Gießen, Agrikulturchem. Lab. d. Univ.) SÜ.

H. C. Müller und **E. Molz**, *Versuche über die Einwirkung verschiedener Kulturmaßnahmen und anderer Einflüsse auf den Ertrag und den Gesundheitszustand der Kartoffel*. Vf. studiert die günstigsten Lebensbedingungen für die Kartoffeln, um diese Frucht vor Schwächezuständen und deren Folgen, Entartung und Krankheiten der verschiedensten Art, zu schützen. (Landw. Jahrb. 52. 343—85. und BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 49. 20—22. Jan. Versuchsstat. f. Pflanzenkrankh., Halle.)

VOLHARD.

R. Otto, *Düngungsversuche mit Gaswasser*. Man kann rohes Gaswasser (1,5 bis 3% NH_3) zur Düngung von Gemüsearten und Blumen verwenden. Es muß jedoch nach entsprechender Verdünnung mit W. möglichst frühzeitig vor dem Bepflanzen der Beete, am besten schon im Winter, in den Boden gebracht werden, um die Beimengungen des Gaswassers unerschädlich zu machen. Als Kopfdünger ist das Gaswasser nach den bisherigen Erfahrungen weniger zu empfehlen, dagegen kann es zweckmäßig auch dem Komposthaufen einverleibt werden, da in der Erde der NH_3 -N in HNO_3 übergeführt, und letztere von den Pflanzen direkt aufgenommen wird. (Jahresbericht d. chem. Versuchsstation der staatl. Lehranstalt f. Obst- u. Gartenbau zu Proskau. 1916/17. 76; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 49. 47—50. Febr. [Ref. CONTZEN.]

VOLHARD.

W. Kleberger, **L. Ritter**, **G. Weber**, **F. Schönheit**, *Studien über die Düngung der Kartoffel*. Über die Wrkg. verschiedener neuer N-haltiger Kalidüngemittel wurden vergleichende Verss. an Kartoffeln angestellt. Dabei zeigte sich die absolute Ertragshöhe der Kartoffel in erster Linie abhängig vom N-Vorrat des Bodens, und die günstigste N-Wrkg. wurde vom schwefelsauren und kohlen-sauren Ammonium erreicht. NH_4Cl vermehrte zwar den Ernteertrag, setzte aber den Ertrag an Stärke herab; ähnlich wirkte Natriumammoniumnitrat, noch ungünstiger wirkte Kaliumammoniumnitrat. NaNO_3 u. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ konnten die Wrkg. des kohlen-sauren Ammoniums nicht erreichen. Am schlechtesten schnitt Kalk-N ab. Kalidüngung in Form von konz. Kaliumsalz verbesserte den Ernteertrag, besonders auf leichten Böden; Kainit setzte den Stärkeertrag herab. P_2O_5 beeinflusste nicht nur den Rohertrag, sondern auch den Stärkeertrag günstig. (Landw. Ztg. 39. 64—65; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 49. 50—54. Febr. Gießen. [Ref. MERGE.] VOL.

O. Lemmermann, *Über Gründungsfragen*. Es wird der Einfluß einer Beigabe von Stalldünger auf die Wrkg. von Gründüngung besprochen, ferner die Wrkg. der Gründüngungswurzeln im Verhältnis zur Gesamtwrkg.; das Verhältnis Salpeter: Gründünger: Stalldünger wird auf 100:51:25 festgelegt. Die Wrkg. der Gründüngung ist nicht immer so gut; deshalb wird zum Schluß die Frage angeschnitten, wie man den Gründünger-N zur möglichst guten Wrkg. bringt; die

Wrgk. ist u. a. abhängig von der Zeit und der Tiefe des Unterbringens. (Landw. Vers.-Stat. 95. 139—45. Febr.) VOLHARD.

P. Ehrenberg, *Die Wirkung des Kalkes bei der Düngung*. Die speziellen Arbeiten des Vfs. auf diesem Gebiet verdichten sich zu folgendem „Kali-Kalkgesetz“: Wird für eine nur schwächer mit Kali versorgte Pflanze die Kalkzufuhr erheblich gesteigert, so tritt hierdurch eine Zurückdrängung der Kaliumaufnahme ein, die erhebliche Schädigung im Gefolge haben kann; durch einseitige Verstärkung der Kalidüngung kann aber wieder die Pflanze vor Kalküberschwemmung bewahrt u. zu günstiger, gegebenenfalls normaler Entw. gebracht werden. Es sind also nicht alle schwächer mit Kali versorgten Pflanzen schlecht mit Kali gedüngt. (Landw. Vers.-Stat. 95. 145—52. Febr.) VOLHARD.

Altmanberger, *Ergebnisse eines Düngungsversuchs mit verschiedenen Kalisalzen zu Kartoffeln 1918*. Kainit zeigt eine starke Erniedrigung des Stärkegehalts, 40%ig. Kali und 50%ig. KCl äußerten keinen verschiedenen Einfluß auf den Stärkegehalt, der Gesamtertrag spricht zugunsten des höherprozentigen Salzes. Schwefelsaures Kalium u. noch mehr schwefelsaures Kaliummagnesia zeigten auch diesmal wieder eine überlegene Wrgk. (Ernährung d. Pflanze 15. 78—79. 1. und 15/10. 1919.) VOLHARD.

Kleberger, L. Ritter und F. Schönheit, *Düngungsversuche zu Raps in den Jahren 1915—1918*. Hochzuchtsorten sind den Landsorten im Ölertrag und in der Ausnutzung der Nährstoffe überlegen. Stallmist wird von Raps besser verwertet, wie Düngesalze, derselbe muß daher die Grundlage der Düngung bilden und bedarf nur einer Ergänzung durch K_2O u. P_2O_5 . In Gegenden mit rauhem Klima ist trotzdem die winterharte Landsorte den ertrageicheren Hochzuchten vorzuziehen. (Mitt. d. D. L. G. 34. 29—33 und BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 48. 373—79. Okt. 1919. Ref. METGE. Gießen.) VOLHARD.

Margarete Wrangell, *Ein estländisches Rohphosphat und seine Wirkung auf verschiedene Pflanzen*. Die verschiedenen Pflanzen haben ein sehr ungleiches Aufschließungs-, bezw. Aufnahmevermögen für schwerlösliche Phosphate. Die eine Gruppe (Klee) kann ihr Nährstoffbedürfnis mit Rohphosphaten decken, die andere (Mais) verlangt lösliche Phosphate. Die Aufschließung kann durch physiologisch saure Nebendüngung wirksam unterstützt werden. Die einzelnen Rohphosphate sind in der Wrgk. verschieden. Krystalline Fluorapatite bleiben wirkungslos, Carbonatapatite (Staffelit, Lahnphosphorit, estländischer Obolensandstein) werden von einzelnen Pflanzen gut verwertet, letzterer wirkt öfters wie Thomasmehl. (Landw. Vers.-Stat. 56. 1—44. März. Hohenheim.) VOLHARD.

G. Ritter, *Über die gegenseitige Vermischung von mineralischer Erde und Moorerde (frische Moorerde, Torfstreu und Torfstreudünger)*. Aus den Verss. folgt, daß eine Düngung der mineralischen Böden mit Kalk und jauchehaltiger Torfstreu, bezw. Torfstreudünger noch vorteilhafter, als hohe Strohmistgaben sind. Als Einstreu sollte Torf vielmehr als bisher benutzt werden. Empfehlenswert ist auch die Zumischung zu mineralischen Erden von Weidewiesen. Vorteilhaft ist auch die Kompostbereitung; Torfstreu verbessert auch allgemein physikalisch den Boden. (FÜHLINGS Landw. Ztg. 1918. 16; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 49. 125—30. April.) VOLHARD.

v. Lochow, *Dauerdüngungsversuche auf denselben Ackerstücken, angestellt 1905—1918*. Vf. warnt davor, in Düngungsfragen nach allgemeinen Rezepten zu verfahren. Jeder soll auf eigener Scholle probieren, wie er düngen muß zur Erzielung von Höchstserträgen. Der vorliegende Boden reagierte in erster Linie auf N-Düngung, weniger auf K_2O , P_2O_5 , CaO . (FÜHLINGS Landw. Ztg. 67. 442; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 49. 130—32. April. Ref. WILCKE.) VOLHARD.

Friedrich Biedel, *Die Anwendung der Kohlensäurekultur im Großen*. CO_2 .

Düngung wirkt ungemein wachstumsfördernd; schwierig ist die Frage der Gewinnung von CO_2 . CO in Bomben ist zu teuer. Hochofengase, auch Abgase von Gasmotoren sind brauchbar, bedürfen einer besonderen Vorbehandlung (Reinigung, Oxydation von beigemengtem CO) nicht. Wo CO_2 gasförmig nicht zu beschaffen ist, muß der Düngung mit organischen Stoffen erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt werden. (Mitt. d. D. L. G. 1919. 427 ff., 451 ff., 467 ff.; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 49. 132—36. April. Ref. WILCKE.) VOLHARD.

J. Hölk, *Der anmoorige Boden und seine Behandlung*. Anmooriger Boden verlangt Wasserregulierung (Drainage), mehrfaches Pflügen, auch zur Queckenvertilgung, Kalken in Form von CaCO_3 , wenig N, konz. Kaliumsalz, P_2O_5 vor allem in Form von Thomasmehl. Er eignet sich für alle Früchte, nur nicht für Weizen und Flachs. (Mitt. des Vereins zur Förderung der Moorkultur im Deutschen Reich 37. 242—47; BIED. Zentralbl. f. Agrik.-Ch. 49. 121—22. April. Bucken. Ref. BLANCK.) VOL.

H. Müller-Thurgau und **Ad. Osterwalder**, *Versuche zur Bekämpfung der Kohlhernie*. Im Jahr 1917 wurden von den Vf. zur Bekämpfung der Kohlhernie Vers. an Kohlrabi und Wirsingkohl mit STEINERSchem Mittel und Kulturak angestellt. Das STEINERSche Mittel besteht in der Hauptsache aus gebranntem Kalk, Steinkohlen- u. Koksasche und Straßenabraum, mit einem Gehalt von 20% CaO . Kulturak soll ein mit Teer zusammendestilliertes Gaswasser sein, das stark nach NH_3 u. Teer riecht u. bräunlich aussieht. Daneben wurden Kalkhydrat, Calciumcarbid, Formaldehyd, gelöschter Kalk mit Schwefelpulver, Kalkstickstoff in ihrer Schutzwirkg. geprüft. Das STEINERSche Mittel, desgleichen gelöschter Kalk hatten sich bei der Bekämpfung der Kohlhernie gut bewährt; doch ist unter Umständen eine ätzende Wirkg. des Kalks auf die jungen Pflanzenwurzeln zu beobachten. Bei der starken Kalkung ist die dadurch bedingte Verarmung des Bodens an Nährstoffen zu berücksichtigen. CaCO_3 wirkt nur in sehr starken Gaben u. auch dann nicht sicher. Die anderen geprüften Schutzmittel können nicht empfohlen werden, da sie keinen oder nur ungenügenden Schutz gewähren. (Landw. Jahrbuch der Schweiz 1919; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 48. 480—85. Dezember 1919. Ref. CONTZEN.) VOLHARD.

A. Wöber, *Versuche zur Bekämpfung des roten Brenners und des falschen Meltaues der Reben im Jahre 1919*. Eine Erhaltung der Traubenernte mit Spritzmitteln war bei dem starken Befall des Jahres unmöglich, z. T. war schlechte Bearbeitung des Weingartens schuld. Bei starkem Auftreten der Peronospora muß man etwa 2%ige Kupferbrühe anwenden. Die verschiedenen Kupferpräparate Kupferkalkbrühe, Paste Bosna u. Cuprol, zeigten bei gleicher Konz. keinen Unterschied. Ein höherer Kalkzusatz würde die Spritzflecken noch sichtbarer machen. Bei Kupfer-Zinkbrühe erspart man 50% CuSO_4 bei gleicher Wirkg. Ein kolloidales Silberpräparat zeigte auch bei 0,05% Gehalt an Silber gute Wirkg. Die Bekämpfungsverss. gegen Oidium mit Schwefel, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und KMnO_4 waren wegen Zerstörung der Traubenernte durch Peronospora ergebnislos. Bestäubungsverss. mit NaF mußten wegen starker Verätzung von Trauben u. Blättern unterbrochen werden. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 23. 1—7. Jan.—April. Landw. bakteriologische u. Pflanzenschutzstat. Wien.) VOLHARD.

Spieß, *Bekämpfung der Pflanzenschädlinge. Uraniagrün* ist in der Form der Uraniagrün-Kupferkalkbrühe (60 g Uraniagrün, 1 kg Kupfervitriol, 1 kg gelöschter Kalk auf 100 l W.) bei rechtzeitiger Anwendung zur Bekämpfung der Obstbauschädlinge von guter Wirkg., dagegen für den Weinbau ungeeignet. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 60. 431. 20/4. Endersbach.) MANZ.

Janson, *Meltau auf Rosen*. Zur vorbeugenden Bekämpfung des Meltaues und der Insektenschädlinge auf Rosen ist „Prä^o-Schwefel“ der Firma UNSELT in Stuttgart geeignet. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 60. 444. 23/4. Eisenach.) MANZ.

Voigt, Mitteilungen über Getreidebrand. Es ist nötig, Saatgetreide auf Brand untersuchen zu lassen, da eine Feststellung des Brandes auf dem Felde nicht mehr eindeutig auf das Saatgut zurückgeführt werden kann, seitdem andere Infektionsmöglichkeiten einwandfrei erwiesen sind. (Landw. Vers.-Stat. 95. 136. Febr.) VOLH.

L. Hiltner, Über Anquellung, Beizung und Impfung des Saatguts. Anquellen von Saatgut in W. ist unvorteilhaft, besser ist Vorkeimen in Sand, noch besser in Torf. Beizen beseitigt Krankheitserreger im Saatgut selbst, u. schützt vor späterem Befall, auch vor Vögel- und Mäusefraß. Bei Leguminosensamen ist mit solchen Mitteln zu beizen, daß ev. später noch geimpft werden kann; daß diese kombinierte Behandlung möglich ist, wird an Sojabohnen nachgewiesen. Für Leguminosen insbesondere gilt folgendes: Impfung bei gesundem Saatgut und Boden, der frei ist von Müdigkeitserscheinungen. Beizen auf Boden, die durch vorausgehenden Leguminosenbau schon mit genügend Knöllchenbakterien versehen sind. In allen übrigen Fällen empfiehlt Vf., das kombinierte Verf. anzuwenden. (Prakt. Blätter für Pflanzenbau u. Pflanzenschutz 16. 73—83 u. 105—11; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 49. 140—42. April. München. Ref. SCHÄTZLEIN.) VOLHARD.

Honcamp, Bericht über die Beurteilung brandsporenhaltiger Kleie. Die Gefahren der Brandsporen für die Gesundheit der Tiere, bezw. der Neuinfektion von Getreide ist überschätzt worden; Brühen solcher Kleie, Beizen des Saatguts geben genügend Schutz. (Landw. Vers.-Stat. 95. 30—33. Febr. Rostock.) VOLHARD.

F. Bibliographie.

- Lunge G., und Berl, E.,** Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Herausgegeben unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner. 6., vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. 4 Bände. 1909—1911. Anastatischer Neudruck. Berlin 1919. gr. 8. 693, 885, 1044 u. 1080 SS. mit Tabellen (58 SS.), 4 Tafeln u. 507 Figg. Halbleinenband. Mark 280.
- Malpeaux, L.,** Les Industries de la Féculé et de l'Amylon. Féculerie; amidonnerie; glucoserie et dextrinerie. Paris 1919. 8. 100 pg. av. 38 figures. cart. (Fr. 2,50.)
- Mayer, C.,** d'Industrie Chimique aux Etats Unis. Paris 1920. 8. (Fr. 6.)
- Medicus, L.,** Einleitung in die Chemische Analyse. (4 Hefte.) Heft 1: Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse. 19. Auflage. Tübingen 1920. VIII und 186 SS. mit 4 Figg. Mark 6.
Heft 2—4 (Maßanalyse; Gewichtsanalyse; technisch-chemische Analyse). 10., 6. u. 2. Aufl. 1906—1913. 235, 216 u. 129 SS. mit Figg. Mark 14,50.
- Monographien aus dem Gesamtgebiet der Physiologie der Pflanzen u. der Tiere.** Redigiert von F. Czapek u. J. Parnas. Band 3. Berlin 1920. 8. VIII und 376 SS. Mark 28.
Inhalt: **Guggenheim, M.,** Die biogenen Amine u. ihre Bedeutung für die Physiologie u. Pathologie des pflanzlichen u. tierischen Stoffwechsels.
- Mossler, G.,** Lehrbuch der Chemie für Aspiranten der Pharmazie. 3., neubearbeitete Auflage. Wien 1920. gr. 8. XVI u. 568 SS. mit 1 farbigen Tafel u. 26 Figg. Mark 28.
- Neumann, R. O.,** Die im Kriege 1914—1918 verwendeten und zur Verwendung empfohlenen Brote, Brotersatz- und Brotstreckmittel unter Zugrundelegung eigener experimenteller Untersuchungen. Zugleich eine Darstellung der Brotuntersuchung u. der modernen Brotfrage. Berlin 1920. gr. 8. VII u. 304 SS. mit 5 Figg. Mark 28.
- Ostwald, Wilh.,** Grundriß der Allgemeinen Chemie. 6. Auflage. Dresden 1920. gr. 8. XVI u. 647 SS. mit 69 Figg. Mark 30.

- Patschke, A.**, Umsturz der EINSTEINSchen Relativitätstheorie. Einführung in die einheitliche Erklärung u. Mechanik der Naturkräfte. Berlin 1920. 8. Mark 7,50.
- Petersen, J.**, Metoder til kvantitativ Analyse. 2. oplag. Kjöbenhavn 1919. 8. 156 pg. Kr. 5,50.
- Planck, M.**, Das Wesen des Lichts. Berlin 1920. 8. 22 SS. Mark 1,60.
- Rochussen, F.**, Ätherische Öle und Riechstoffe. 2. Auflage. Berlin 1920. 12. 139 SS. mit 9 Figg. Mark 1,60.
- Ruff, O.**, Die Chemie des Fluors. Berlin 1920. gr. 8. VII und 136 SS. mit 30 Figg. Mark 14.
- Sammlung Chemischer und Chemisch-technischer Vorträge.** Herausgegeben von **W. Herz.** Band 26. Heft 1. Stuttgart 1920. gr. 8. 36 SS. Mark 2,50.
Inhalt: **Ott, E.**, Neuere Untersuchungen über Lactone. (1907—1915).
Preis des vollständigen Bandes (12 Hefte) Mark 30.
- **Vieweg.** Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik. Heft 38, 7. Auflage, und Heft 47. Braunschweig 1920. gr. 8 mit 1 Tafel u. Figg.
Heft 38: **Einstein, A.**, Über die spezielle u. die allgemeine Relativitätstheorie. 7. Aufl. IV u. 83 SS. mit 3 Figg. Mark 2,80. — Heft 47: **Berndt, G.**, Radioaktive Leuchtfarben. VI u. 188 SS. mit 1 Tafel u. Figg. Mark 7,60.
- Selter, H.**, Grundriß der Hygiene. Bearbeitet von P. DUNBAR, J. KAUP, E. KÜSTER u. a. 2 Bände. Dresden 1920. gr. 8. 538 u. 326 SS. mit 313 Abbildungen. Mark 70.
- Summers, A. L.**, All about Anthracite. The world's premier Coal. London 1920. 8. (7 s. 6 d.)
- Svedberg, T.**, Die Methoden zur Herstellung kolloidaler Lösungen Anorganischer Stoffe. Hand- u. Hilfsbuch für die Chemie u. Industrie der Kolloide. 2. Aufl. (anastatischer Neudruck der 1. Aufl., 1909). Dresden 1920. gr. 8. X und 507 SS. mit 60 Figg. Mark 30.
- Thomälen, A.**, Kurzes Lehrbuch der Elektrotechnik. 3. Auflage. Berlin 1920. gr. 8. VIII u. 504 SS. mit 499 Figg. Halbleinenband. Mark 24.
- Weyl, H.**, Raum; Zeit; Materie. Vorlesungen über allgemeine Relativitätstheorie. 3., umgearbeitete Auflage. Berlin 1920. gr. 8. VIII u. 272 SS. mit 13 Figg. Mark 20.
- Winther, C.**, Laerebog i Analytisk Kemi (kvalitativ Analyse) for Begynderne. 4. udgave. Kjöbenhavn 1919. 8. 102 pg. (Kr. 3,75.)
- Die Wissenschaft.** Sammlung von Einzeldarstellungen aus den Gebieten der Naturwissenschaft u. der Technik. Band 8, 4. Auflage, u. Bd. 65. Braunschweig 1920. 8. mit 66 Figg.
Band 8: **Werner, A.**, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. 4. Aufl. XX u. 432 SS. Mark 14. — Bd. 65: **Geiger, H.**, und **Makower, W.**, Meßmethoden auf dem Gebiete der Radioaktivität. IX u. 156 SS. mit 61 Figg. Mark 6.
- Zart, A.**, Bausteine des Weltalls: Atome u. Moleküle. 10. Auflage. Stuttgart 1920. 8. 100 SS. mit 44 Figg. Mark 3,60.
- Ziegler, O.**, Tabelle zur Bildung der Bezeichnung (Nomenklatur) der Salze und anderer chemischer Verbindungen. München 1920. 1 Tabelle gr. 4 mit Text (1 S.) in-8. Mark 1.