Chemisches Zentralblatt.

1920 Band III. Nr. 10. 8. September.
(Wiss. Teil.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Fester, *Wilhelm Greb* †. 27/4. 1885 bis 4/4. 1920. Nachruf. (Chem.-Ztg. **44**. 433. 10/6.) RÜHLE.

T. Komnenos, *Anastasios Konstantin Dambergis* †. Nachruf. (Chem.-Ztg. **44**. 585. 7/8. Athen.) WEGE.

W. R. Whitney, *Die kleinsten Dinge in der Chemie.* Autobiographie des Gelehrten und Zusammenstellung seiner Arbeiten. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **12**. 599—607. Juni. Schenectady, N. Y. General Electric Co.) GRIMME.

R. Ladenburg, *Atombau und periodisches System der Elemente.* Vortrag auf der 25. Hauptversammlung der Bunsengesellschaft vom 21—23/3. 1920 in Halle. (Ztschr. f. Elektrochem. **26**. 262—74. 1/7. Breslau.) J. MEYER.

H. H. Sheldon, *Aktivierung von Holzkohle.* Die Ergebnisse LEMONS (Proc. National Acad. Sc. Washington **5**. 291; C. **1919**. III. 843), daß die Adsorptionskraft der Holzkohle durch Hitze verschieden beeinflußt wird, kann durch die Annahme erklärt werden, daß die Struktur der Holzkohle durch die Hitze allein verändert wird, oder daß die Luft diese Veränderungen verursacht. Zur Aufklärung wurden neue Verss. in der von LEMON durchgeführten Weise angestellt, indem Holzkohle auf verschiedene Tempp. erhitzt und ihre Adsorptionskraft bestimmt wurde. Aus Verss. mit H_2 und mit N_2 geht hervor, daß die Aktivierung auf eine Oxydation zurückzuführen ist. Es scheint, daß KW-stoffe eine wichtige Rolle bei der Aktivierung spielen. Zwischen 600 u. 900° werden die KW-stoffe fortgekocht, so daß infolge Bloßlegung der Kohle Aktivierung eintritt. Bei höheren Tempp. aber findet ein Zerfall der KW-stoffe statt, so daß sich auf der aktiven Basis inaktiver C abscheidet, u. Inaktivierung eintritt. Diese KW-stoffe können auch bei gewöhnlicher Temp. durch langsame Oxydation beseitigt werden, so daß auch unter diesen Umständen Aktivierung stattfindet. Die Verss. sind durch Adsorptionskurven erläutert. (Proc. National Acad. Sc. Washington **6**. 178—82. April [20/2.] Chicago, Physik. RYERSON-Lab. d. Univ.) J. MEYER.

E. Newbery, *Der Widerstand einer elektrolytischen Zelle.* Es wird derjenige Teil des irreversibelen Widerstandes einer elektrolytischen Zelle, welcher beim Übertritt des Stromes aus der Elektrode in den Elektrolyten auftritt, an einer größeren Anzahl von Elementen untersucht. Als Elektroden dienten Ir, Rh, C, Ni, Cu, Ag u. Pt, als Elektrolyten wurden Lsgg. von H_2SO_4, Na_2SO_4, NaOH, $NiCl_2$, $CuSO_4$, $AgNO_3$ benutzt. Der Übergangswiderstand ist am größten, wenn sich an den Elektroden Gase entwickeln. Er ist noch erheblich groß, wenn die Stromleitung durch Ionen von Gasen bewirkt wird, wenn sich diese auch an den Elektroden nicht entwickeln können. Am kleinsten ist der Widerstand, wenn der Strom durch metallische Kationen transportiert wird, und durch Anionen, welche die Anode aufzulösen vermögen. Günstig für hohe Übergangswiderstände sind niedrige Stromdichten, niedrige Temp., polierte Oberflächen u. hohe Überspannung an den Elektroden. Alle die Umstände, welche die Natur der Elektrodenoberflächen beeinflussen, beeinflussen auch den Übergangswiderstand. Dieser ist auf einen mechanischen Widerstand zurückzuführen, welcher das Eindringen der Gasionen in die Elektrodenoberfläche verhindert. Durch Nichtbeseitigen des Über-

gangswiderstandes können bei *Leitfähigkeitsmessungen* erhebliche Fehler verursacht werden. (Trans. Faraday Soc. **15**. 126—36. Dez. 1919. Vortrag vor der Faraday-Gesellschaft am 21/1. 1919. Manchester, Elektrochem. Lab. d. Univ.) J. Meyer.

Nil Ratan Dhar, *Einige Betrachtungen zur elektrolytischen Dissoziationstheorie.* Im Anschluß an seine frühere Verteidigung der elektrolytischen Dissoziationstheorie (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 245; C. **1916**. II. 539) bespricht Vf. die Unters. von Snethlage (Ztschr. f. physik. Ch. **90**. 1. 139; C. **1915**. II. 302. 1125), der zufolge sich die Arrheniussche Theorie nicht auf Elektrolytlsgg. in A. u. W. anwenden lassen sollte. Eine eingehende Erörterung der experimentellen Grundlagen von Snethlages Ansichten führt aber zu dem Schluß, daß die Anwendbarkeit der Dissoziationstheorie auf alkoh. Lsgg. dadurch nicht beeinträchtigt wird. (Trans. Faraday Soc. **15**. 81—93. Dez. 1919. Vortrag vor der Faraday-Gesellschaft am 21/1. 1919. London, Imperial College of Science.) J. Meyer.

J. R. Partington, *Einige neue Untersuchungen über das Verdünnungsgesetz.* Im Anschluß an die frühere Zusammenstellung des Vfs. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1158; C. **1910**. II. 538) über die Verss., die Abweichungen vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz zu erklären, werden hier die seitdem erschienenen Arbeiten besprochen. Eine genügende Erklärung der Anomalien ist bisher nicht gegeben worden. Es dürften vor allem Unterss. sehr verd. Lsgg. in möglichst vollständig CO_2-freiem W. erforderlich sein. (Trans. Faraday Soc. **15**. 98—121. Dez. 1919. Vortrag vor der Faraday-Gesellschaft am 21/1. 1919.) J. Meyer.

Jnanendra Chandra Ghosh, *Die Anomalie der starken Elektrolyte.* Zur Erklärung der Anomalie der starken Elektrolyte hatte Vf. eine Theorie aufgestellt (Journ. Chem. Soc. London **113**. 449. 627. 707; C. **1919**. I. 587. 980. 982), welche die gegenseitige elektrostatische Beeinflussung der Ionen in Lsgg. in Betracht zieht. Die damals abgeleiteten Gleichungen waren von Partington (Trans. Faraday Soc. **15**. 110; vorst. Ref.) als unzutreffend hingestellt worden, da die Fundamentalannahme von Ghosh, daß nur elektrische Kräfte in den Lsgg. tätig seien, widerlegt sei. Vf. wendet sich jetzt gegen die Partingtonschen Darlegungen. (Trans. Faraday Soc. **15**. 154—62. Dez. 1919. Vortrag vor der Faraday-Gesellschaft am 21/1. 1919. Calcutta, Chem. Lab. des University College.) J. Meyer.

W. R. Bousfield, *Die Bestimmung der Ionisation einer wässerigen Lösung.* Zusammenfassende Darst. der früheren Unterss. des Vfs. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1789. **105**. 1821; C. **1914**. II. 1181). (Trans. Faraday Soc. **15**. 47—73. Dez. 1919. Vortrag vor der Faraday-Gesellschaft am 21/1. 1919.) J. Meyer.

Alfred W. Porter, *Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolyten mit wachsender Konzentration.* Nach einer Darlegung der Anomalie der starken Elektrolyte wird gezeigt, daß die Kurve, welche die Abhängigkeit des Wertes log $(\mu_\infty - \mu)$ vom log c darstellt, und wo c die molekulare Konz. ist, eine Gerade ist, deren Neigung ungefähr 0,33 ist. Man kann demnach auch die Gleichung $\mu_\infty - \mu$ = Konst. $\cdot\, c^{1/3}$ oder $(1 - \alpha)$ = konst. $\cdot\, c^{1/3}$ schreiben. Es werden dann die Gleichungen von van't Hoff $a^3/(1-a)^2 = KV$ u. von Storch $a/(1-a)^n = KV^{1-n}$ besprochen. Es werden dann noch die Erklärungsverss. von Lindemann und anderen zur Abweichung vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz erörtert. (Trans. Faraday Soc. **15**. 122—25. Dez. 1919. Vortrag vor der Faraday-Gesellschaft am 21/1. 1919.) J. Meyer.

W. R. Bousfield, *Über die Korrektion der Überführungszahlen der Ionen eines Elektrolyten.* Unter der Annahme, daß die Ionen hydratisiert und mit einer Anzahl von W.-Molekülen belastet sind, müssen die Überführungszahlen derartiger Ionen zu klein erscheinen. Es werden daher im Anschluß an frühere Unterss. Journ. Chem. Soc. London **105**. 1820; C. **1914**. II. 1181) die Ausdrücke für die

Hittorfschen Überführungszahlen n_1 u. n_2 korrigiert u. die Ausdrücke $\frac{U}{U+V} = n_1 + \mu(1-\alpha)(n_1 C - n_2 A)$ und $\frac{V}{U+V} = n_2 - \mu(1-\alpha)(n_1 C - n_2 A)$ abgeleitet, wo U und V die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen, μ die Konz. der Lsg. in Grammäquivalenten, α der Ionisationskoeffizient, C das Volumen eines Äquivalents des Kations und A das des Anions ist. Eine rechnerische Kontrolle am LiCl zeigt, daß diese Korrektion aber innerhalb der Versuchsfehler bleibt, solange die Konzz. kleiner als n. bleiben. (Trans. Faraday Soc. **15**. 74—80. Dez. 1919. Vortrag vor der Faraday-Gesellschaft am 21/1. 1919. St. Swithins, Hendon.) J. Meyer.

Henry J. S. Sand, *Bemerkung über die Hydratation der Ionen.* Die von Bousfield (Ztschr. f. physik. Ch. **53**. 257; C. **1905**. II. 1404) angewendete Methode zur Berechnung des Durchmessers von Ionen auf Grund der Annahme einer Ionenhydratation und der Gültigkeit der Stokesschen Regel liefert für das K-Ion einen Durchmesserwert von derselben Größe wie der eines W-Moleküls. Für das OH-Ion aber führt die Anwendung der Stokesschen Regel zu einem Volumwerte, der nur $^1/_{30}$ von dem nach anderen Methoden berechneten ist. Es ist daher zweifelhaft, ob sich die Stokessche Regel noch bei Partikelchen von molekularer Größe anwenden läßt, und ob daher die Grundlage der Bousfieldschen Theorie richtig ist. Möglicherweise nimmt die Konstante der inneren Reibung bei molekularen Dimensionen ab. (Trans. Faraday Soc. **15**. 94—97. Dez. 1919. Vortrag vor der Faraday-Gesellschaft am 21/1. 1919. Sir John Cass Technical Institute.) J. Meyer.

S. R. Milner, *Bemerkung über die Wirkung der Kräfte zwischen Ionen in Elektrolyten.* Die Annahme, daß zwischen den Ionen in Lsgg. elektrostatische Kräfte tätig sind, genügt zwar, um die Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz qualitativ zu erklären. Für die einzelnen besonderen Fälle aber müssen noch besondere Ursachen herangezogen werden. (Trans. Faraday Soc. **15**. 148—51. Dez. 1919. Vortrag vor der Faraday-Gesellschaft am 21/1. 1919. Sheffield, Univ.) J. Meyer.

H. M. Dawson, *Ionisation und Massenwirkungsgesetz.* Zur Best. des Dissoziationsgrades von Elektrolyten dient meistens die Leitfähigkeitsmethode von Kohlrausch. Es wird darauf hingewiesen, daß dieses Verf. nach Newbery (Journ. Chem. Soc. London **113**. 701; C. **1919**. II. 809) nicht ganz einwandsfrei ist. Indessen dürften die Fehler des Kohlrauschschen Verf. nicht zur Erklärung der Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz ausreichend sein. Diese Abweichungen sind eher darauf zurückzuführen, daß die ionisierende Kraft des Lsgs.-Mittels durch die große dielektrische Kapazität der in der Lsg. enthaltenen Verbb. u. Komplexe verändert wird, so daß eine Autoionisation eintritt. Diese gegenseitige ionisierende Wrkg. der Elektrolyte in Lsgg. von geringer dielektrischer Kapazität kann recht erheblich sein, und kann auf die Anomalie der starken Elektrolyte Licht werfen. (Trans. Faraday Soc. **15**. 152—53. Dez. 1919. Vortrag vor der Faraday-Gesellschaft am 21/1. 1919. Leeds, Univ.) J. Meyer.

Richard Lorenz, *Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen Nr. 15. Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit der einwertigen organischen Anionen.* (Vgl. Lorenz, Ztschr. f. Elektrochem. **26**. 221; C. **1920**. III. 224). Die einwertigen organischen Anionen verhalten sich anders als die einwertigen organischen Kationen, deren Regelmäßigkeiten bzgl. Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit früher behandelt worden sind (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **105**. 175; C. **1919**. III. 144). Da hier die Radien der Ionen mit der Atomzahl nicht parallel laufen, so lassen sich die früher dargelegten Beziehungen hier nicht rechnerisch erfassen. Nur das Volumen der Ionenkörper ist demjenigen der organischen Kationen analog. Es gehorcht

wie dieses dem Sterengesetz, und zwar ist die Stere $\delta = 5{,}75$. Die Sterenformel lautet wie früher $V_0 = \delta z$, wo V_0 das Volumen beim abs. Nullpunkte, δ die Stere, und z die Zahl der den Ionenkörper zusammensetzenden Atome ist. Die Ionenbeweglichkeiten und hieraus die Molvolume werden berechnet, woraus sich dann die Raumerfüllungszahlen $\Psi = \Phi / V_0$ ergaben. Das gesamte Material für Ionen aus 3—40 Atomen ist tabellarisch niedergelegt. Die Raumerfüllungszahlen sind konstant, so daß man die Ionenbeweglichkeiten im Mittel vorausberechnen kann. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **111.** 148—50. 1/7. [31/1.] Frankfurt a/M., Inst. f. physik. Ch. d. Univ.) J. MEYER.

A. E. Caswell, *Eine Erweiterung der Elektronentheorie der Metalle. I. Thermoelektrizität und metallische Leitung.* Theoretische, mathematische Erörterung ausgehend von der Theorie der freien Elektronen in der J. J. THOMSONschen Form. (Physical Review [2] **13.** 386—403; ausführliches Ref. s. Physikal. Ber. **1.** 32. Referent MEISSNER.) PFLÜCKE.

W. W. Coblentz, *Bemerkung über den Koeffizienten der Gesamtstrahlung eines gleichförmig erhitzten, eingeschlossenen Körpers.* In einer früheren Unters. (Proc. National Acad. Sc. Washington **3.** 504) hatte Vf. die Strahlungskonstante für einen gleichmäßig erhitzten schwarzen Körper auf Grund von 600 Messungen zu $5{,}72 \cdot 10^{-12}$ Watt cm^{-2} $Grad^{-4}$ angegeben. Vf. wendet sich gegen einige unzutreffende Bemerkungen von KAHANOWICZ (Nuovo Cimento [6] **13.** 142), der die Strahlungskonstante ebenfalls bestimmt hat. Bei Anbringung einiger Korrekturen an den Wert von KAHANOWICZ erhält man in guter Übereinstimmung mit den neuesten Messungen den Wert $5{,}69—5{,}72 \cdot 10^{-12}$ Watt cm^{-2} $Grad^{-4}$. (Journ. Washington Acad. of Sciences **9.** 185—87. 4/4. 1919. Bureau of Standards.) J. MEY.

Ernst Wagner, *Atombau und Röntgenspektra.* Vortrag auf der 25. Hauptversammlung der Bunsengesellschaft vom 21.—23/3. (Ztschr. f. Elektrochem. **26.** 260—62. 1/7. München.) J. MEYER.

L. B. Loeb, *Über die Natur der Wärmeentwicklung in einem System aus Platinschwarz, Alkohol und Luft.* Läßt man ein Gemisch von Luft u. Alkoholdampf auf Platinschwarz einwirken, so beginnt dasselbe nach wenigen Augenblicken zu glühen. Dies läßt sich durch die Annahme erklären, daß der Alkoholdampf zuerst auf dem Platinschwarz adsorbiert wird, daß die dabei freiwerdende Adsorptionswärme die Oxydationsgeschwindigkeit des A. steigert, bis die entwickelte Wärmemenge zum Glühen ausreicht. Nach einer zweiten Annahme rührt die Erhitzung ausschließlich von der Oxydationswärme des A. her, während die Adsorption keine Rolle spielt. Eine Entscheidung wurde zugunsten der letzteren Annahme herbeigeführt, indem Platinschwarz im Vakuum einmal mit Alkoholdampf, dann mit einem Gemisch von Alkoholdampf u. Luft behandelt, u. die Temperaturänderung gemessen wurde. Es ergab sich, daß die Adsorptionswärme durch Alkoholdampf allein nicht ausreicht, um den Vorgang zu erklären. Das steht auch mit den Annahmen LANGMUIRs (Journ. Americ. Chem. Soc. **40.** 1918; C. **1919.** I. 900) über die Adsorption im Einklang. Die Erhitzung des Pt-Schwarzes ist demnach auf die erhöhte Oxydationsgeschwindigkeit des A. an der Pt-Oberfläche zurückzuführen, wobei die geringe Adsorptionswärme keine Rolle spielt. (Proc. National Acad. Sc. Washington **6.** 107—10. März. [16/1.] Chicago, Physik. RYERSON-Lab. Univ.) J. MEYER.

B. Anorganische Chemie.

Eric K. Rideal, *Über die Absorption von Stickoxyden durch Salpetersäure.* Die Absorption von NO_2 durch W. und HNO_3 verläuft monomolekular. In wss. Lsgg. ist die Rk. pseudomonomolekular, d. h. eine physikalische Lsg., deren Verlauf vom partiellen NO_2-Druck in der Gasphase abhängt. Dagegen ist die Rk. in stark saurer Lsg. echt chemisch monomolekular, ihr Verlauf hängt ab von der

Konz. des N_2O_4. Die Grenze der Säurebildung liegt bei 64%, da von diesem Punkte an die andere Seite der umkehrbaren Gleichung:

$$2HNO_3 + N_2O_3 \rightleftharpoons H_2O + 2N_2O_4$$

in Wrkg. tritt. Das Gleichgewicht dieser Gleichung liegt bei gewöhnlicher Temp. ungefähr bei K = 0,81. Herst. stärkerer HNO_3 als 64%ig. gelingt durch Oxydation von N_2O_3 in NO_2 durch Schütteln mit O. Sie wird vervollständigt durch starke Abkühlung einer Gasmischung von NO_2, Wasserdampf u. O in molekularem Verhältnis. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **12**. 531—38. Juni 1920. [8/12. 1919] Urbana, Illinois, Univ.) Grimme.

Stephan Procopiu, *Doppelbrechung und Dichroismus des Chlorammoniumdampfes im elektrischen Felde.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1030; C. **1920**. II. 514.) In einem elektrischen Felde wurde durch Zusammenbringen von HCl und NH_3 Chlorammoniumdampf erzeugt. Der Dampf wird doppeltbrechend und erreicht sein Maximum nach 3 Min., um dann 18—20 Min. konstant zu bleiben. Der Dichroismus erlangt sein Maximum nach 1 Minute, um dann allmählich abzunehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 1445—47. [14/6.*].) J. Meyer.

Arthur John Allmand und **Wilfrid Gustav Polack**, *Die freie Verdünnungsenergie wässeriger Natriumchloridlösungen.* Die Differenz der EMK. zweier Zellen: Hg | Hg_2Cl_2 NaCl in W | Na-Hg, die sich nur durch die Konz. der NaCl-Lsgg. unterscheiden, ist ein Maß der freien Verdünnungsenergie des NaCl beim Übergang von der einen zur anderen Konz. Die Messungen wurden mit sieben NaCl-Konzz. zwischen 5,41-n. und 0,01-n. und drei Amalgamen mit 0,2234, 0,1657, 0,1389% Na bei 18 und 25° ausgeführt. Für die letztere Elektrode wurden, zum Teil durch Extrapolation, die folgenden Werte erhalten, aus denen sich die Abnahme der freien und gesamten Energie für 1 Grammäquivalent berechnen läßt, doch sind diese Größen wegen der Messungsfehler und des kleinen Temp.-Bereichs vielleicht nicht sehr zuverlässig. Durch Differenzenbildung aus allen EMKK. mit einer von

Konz. in Mol.	EMK. in Volt bei		Abnahme der freien Energie in Joules bei		Abnahme d. Gesamtenergie in Joules bei	Abnahme der freien und gesamten Energie bei Überführung von 1 NaCl auf 0,1-molare Lsg. bei		
p. 1000 g W.	18°	25°	18°	25°	18°	18°	25°	18°
6,12	2,0281	2,0283	195 795	195 815	195 000	21 090	21 660	—2640
3,196	2,0770	2,0784	200 520	200 650	195 030	16 365	16 825	—2670
1,022	2,1398	2,1430	206 575	206 885	193 690	10 310	10 590	—1330
0,5034	2,1724	2,1769	209 725	210 160	191 600	7 160	7 315	+ 760
0,1003	2,2466	2,2527	216 885	217 475	192 360	—	—	—
0,020 03	2,3206	2,3267	224 030	224 620	199 500	—7 145	—7 145	—7145
0,010 01	2,3520	2,3585	227 060	227 695	200 790	—10 175	—10 220	—8430

diesen lassen sich die EMK. der offenen NaCl-Konzentrationszellen, deren eine Lsg. immer dieselbe Konz., z. B. 0,1-n., hat, berechnen, womit dann weiter die Überführungszahlen des Elektrolyten ermittelt werden können; für $Na^{\cdot}$ findet man so 0,412 (0,02—0,01 Mol. per l), 0,400 (0,04—0,02), 0.394 (0,06—0,03). Ferner ergeben sich die in der Tafel angeführten Abnahmen der freien und gesamten Energie bei der Überführung von 1 Mol. NaCl von irgend einer Konz. in 0,1-molare Lsg., die in ihrem Verlaufe den Wärmetönungen der Zellrk. entsprechen. Die Übereinstimmung dieser Zahlen und der abgeleiteten Lösungswärme von 1 Mol. NaCl mit experimentellen Werten aus der Literatur ist nur gering. Wegen der Berechnung der Änderung der freien und gesamten Energie der Rkk.:

$$2Na + Hg_2Cl_2 \longrightarrow 2NaCl\ (fest) + 2Hg \text{ und } 2Na + Cl_2 \longrightarrow 2NaCl\ (fest)$$

und der freien Energie von 1 Mol. NaCl in wss. Lsgg. verschiedener Konzz. bei

18 und 25°, bezogen auf die gleich 0 gesetzten freien Energien von Na und Cl, sowie wegen der Berechnung des thermodynamischen Grades der Dissoziation des NaCl in wss. Lsgg. verschiedener Konzz. bei 25° und der entsprechenden Aktivitäten des $Na^{\cdot}$ muß auf das Original verwiesen werden. Aus den EMKK. zwischen den drei angewandten Na-Amalgamen ergeben sich Assoziationsfaktoren von 0,68 und 0,55, die scheinbaren Mol.-Geww. des Na von 15,6 u. 15,0 in Hg entsprechen, deren kleiner Wert offenbar durch B. von Verbb. aus Na und Hg zu erklären ist. Eine Stütze dieser Auffassung wäre mit dem Nachweis einer positiven Verdünnungswärme der Amalgame gegeben, doch konnte diese wegen des zu kleinen Bereiches für den Temp.-Koeffizienten der Zellen nicht berechnet werden. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1020—39. Sept. [31/5.] 1919. Liverpool, Univ. Muspratt-Lab.) Franz.

James W. McBain und **F. C. Coleman**, *Die Bedeutung von Wanderungswerten für die Leitfähigkeit in Lösungen. Die Elektrochemie von Natriumjodid in Aceton.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **105**. 1517; **1914**. II. 681.) Es soll die große Bedeutung der Wanderungsdaten auf die Natur der Ionen in wss. u. nichtwss. Lsgg. dargelegt werden. Es werden die verschiedenen Hypothesen zur Erklärung der Abweichungen vom Verdünnungsgesetz erörtert und als unzureichend abgelehnt. Auch die Annahme, daß das Lösungsmittel leitend wird, reicht nicht aus. Denn wenn der gesamte Strom durch die Summe der Beweglichkeiten beider Ionen dargestellt wird, kann das Lösungsmittel nicht merklich dissoziiert sein. Das trifft in sämtlichen wss. Lsgg. zu. Die verschiedenen Abänderungen der Dissoziationstheorie von Le Blanc, Noyes, Walden, Thiel u. a. sind daher nicht angebracht.

Um diese Darlegungen auch an nichtwss. Lsgg. zu prüfen, werden die Überführungszahlen des NaJ in Aceton u. des $AgBrO_3$ in Diäthylamin bestimmt. Aus den Ergebnissen muß man den Schluß ziehen, daß das Lösungsmittel auch hier nicht dissoziiert ist und nicht an der Leitung teilnimmt. Immerhin ist es möglich, daß in anderen Fällen auch das Lösungsmittel dissoziiert ist. Es drängt sich nach alledem der Schluß auf, daß die Leitfähigkeit nur ein ungefähres Maß für die Dissoziation ist, und daß ganz allgemein die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen mit der Konz. zunimmt. Dies ist wahrscheinlich auf eine Verringerung der Solvation zurückzuführen.

Die Verff. zur Ermittlung der Leitfähigkeitswerte für unendliche Verdünnungen beruhen entweder auf einer Extrapolation oder auf der Annahme der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes in äußerst verd. Lsgg. Beide Verff. haben keine genügende theoretische Basis und sind ungenau. Für NaJ in Aceton weichen die für unendliche Verdünnungen geschätzten Leitfähigkeitswerte bis zu 12% voneinander ab. Es werden die Leitfähigkeiten des NaJ in Aceton bei 0, 18, 25 und 40° zwischen den Verdünnungen $v = 0,6$ und $v = 10000$ l gemessen und tabellarisch wiedergegeben. Nach den Kp.-Beststt. in Aceton ist das Mol.-Gew. des NaJ hierin normal. Vielleicht liegt in den konzentrierteren Lsgg. eine kleine Neigung zur Assoziation der undissoziierten Moleküle vor. (Trans. Faraday Soc. **15**. 27—46. Dez. 1919. Bristol, Chem. Abteil. d. Univ.) J. Meyer.

Charles E. Fawsitt, *Die Wirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Eisen. III. Teil.* (I. u. II. vgl. Fawsitt u. Powell, Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 234; C. **1914**. I. 2018). Die Art der Zunahme der Einw. der Säure auf Fe bei abnehmender Konz. der Säure hängt von der Art des Fe ab. Verss. über die Einw. mechanischer Einflüsse zeigen, daß Schütteln die Schnelligkeit der Wrkg. vermehrt. Weitere Unterss. haben die Passivität des Fe gegen die Einw. der H_2SO_4 und die Erlangung dieses Zustands besonders durch vorherige kurze Behandlung des Fe mit konz. HNO_3 zum Gegenstande gehabt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **39**. T. 147—48. 31/5. Sydney, University, Chemical Dept.) Rühle.

Ingo W. D. Hackh, *Die Struktur der radioaktiven Elemente.* Vers., eine

Atomstruktur der radioaktiven Elemente aufzustellen, indem Vf. von dem bekannten Verschiebungsgesetz ausgeht und die Emission der α- und β-Strahlen aus dem Atominnern mit der Änderung des elektrochemischen Charakters der Folgeprodd. in Beziehung bringt. Vf. kommt dabei zu Schlüssen, die mit den bekannten Veränderungen der Kernladungszahlen bei den radioaktiven Umwandlungen im Widerspruch stehen. (Physical Review [2] **13**. 165—170.) HAHN.*

H. Braune, *Experimentelle Bestimmung der Dampfdruckkurven von flüssigem Cadmium und Zink und Berechnung der chemischen Konstanten von Cadmium, Zink und einatomigem Brom.* Es wurden die Dampfdrucke für fl. Cd zwischen 618,4 u. 845,6° und für fl. Zn zwischen 767,4 u. 994,3° nach der Durchströmungsmethode, für etwas größere Drucke bis zu 2 Atmosphären nach der Siedemethode gemessen. Die Ergebnisse lassen sich für Cd in die Gleichung:

$$\log p = -5763/T - 1{,}28 \log T + 12{,}282,$$

für Zn in die Gleichung:

$$\log p = -6655/T - 1{,}147 \log T + 12{,}046$$

zusammenfassen. Die Atomwärmen ber beiden fl. Metalle ergaben sich innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen in dem Temperaturbereich zwischen F. und Kp. als konstant. Für Cd wurde gefunden $C_{fl.} = 7{,}50$ und für Zn $C_{fl.} = 7{,}24$. Die chemische Konstante des Cd ergab sich, aus den Dampfdruckmessungen in guter Übereinstimmung mit der Theorie der chemischen Konstanten, zu $1{,}54 \pm 0{,}2$, die des Zn zu $1{,}11 \pm 0{,}7$. Die chemische Konstante des einatomigen Broms wurde aus den Messungen BODENSTEINS u. CRAMERS (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 327; C. **1916**. II. 871) über die Bromdissoziation berechnet und ergab sich nach Anbringung einiger Korrekturen zu 1,26. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **111**. 109—47. 1/7. [12/2.] Hannover, Elektrochem. Inst. der Techn. Hochsch.) J. MEYER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

George F. Kunz, *Alfred Joseph Moses* †. Lebenslauf des am 27/2. 1920 verstorbenen Mineralogen. (Mining and Metallurgy **1920**. Nr. 162. 20—21. Juni.) DI.

G. F. Herbert Smith, *Ein seltsamer Krystall aus dem Binntal, Schweiz.* Krystallographische Beschreibung eines den blaugrauen Mineralien aus dem Binntal ähnlichen, aber zu keiner der bekannten Arten gehörenden triklinen stahlgrauen Krystalls. Strich schwarz. Oberfläche stark angeätzt. D. 4,2. $a:b:c = 3{,}3425:1:3{,}5536$. Der Krystall hatte eine hohe innere Spannung. (Mineral. Magazine **19**. 40—42. Mai 1920. [4/11.* 1919].) BISTER.

Shimmatsu Ichikawa, *Einige Mitteilungen über japanische Minerale.* Eingehende Beschreibung mit sorgfältigen Zeichnungen von *Calcitkrystallen mit natürlichen Ätzfiguren* von Shimoshinjo, Provinz Echizen, und ebensolchen *Zinkblendekrystallen* aus der Kuratanimine in der Provinz Kaga. (Amer. Journ. Science SILLIMAN [4] **48**. 124—31. August 1919. [Mai 1918.] Kitashinjomura, Imatategun, Fukui-ken, Japan.) BISTER.

Waldemar T. Schaller, *Die Kupfersilicate Plancheit und Shattuckit sind nicht dasselbe Mineral.* (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **43**. 163; C. **1918**. I. 943.) Dem Shattuckit kommt die Formel $2CuO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ zu, während der Plancheit die Verb. $6CuO \cdot 5SiO_2 \cdot 2H_2O$ ist. Auch die Brechungsindices beider Mineralien sind verschieden. (Journ. Washington Acad. of Sciences **9**. 131—34. 4/3. 1919. Geological Survey.) J. MEYER.

A. F. Hallimond, *Meta Torbernit I, seine physikalischen Eigenschaften und seine Beziehung zu Torbernit.* N. L. BOWEN (Amer. Journ. Science SILLIMAN **48**. 195; C. **1920**. III. 76) hat eine „Varietät von Torbernit aus Spanien und Cornwall" mit anormaler Doppelbrechung untersucht, von der er vermutete, daß sie durch spontane Dehydratisierung in Meta-Torbernit I, identisch mit dem künstlich dargestellten,

übergegangen sei. Vf. hat jetzt ein als Torbernit vom Gunnislake in Cornwall bezeichnetes Mineral untersucht das tatsächlich Meta-Torbernit I ist. Die beiden Mineralien unterscheiden sich in der Doppelbrechung, in den Krystallwinkeln und im Krystallhabitus. Torbernit: D. 3,22, Zus. $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Meta-Torbernit I: D. 3,67, Zus. $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Der Übergang von Torbernit in Meta-Torbernit I durch Wasserverlust vollzieht sich unter homogener Deformation und Annahme neuer Krystallkonstanten. Der Unterschied in den physikalischen Eigenschaften rührt nur her vom Vorhandensein oder Fehlen des W. Die Eigenschaften des Meta-Torbernitmoleküls bestehen bereits in dem Raumgitter des Torbernits. Die vier Moleküle Krystallw. sind aller Wahrscheinlichkeit nach in basisparallelen Flächen im Raumgitter des Torbernits angeordnet, das beim Verlust dieser 4 Moleküle W. sich nur in der Ausdehnung der vertikalen Achse verändert. Die natürlichen VV. sind fast sämtlich Torbernit. Meta-Torbernit kommt in der Natur meist in schlecht ausgebildeten Krystallen als plattenartige Krusten mit etwas Perlmutterglanz vor. Oberflächliche und sogar vollständige Umbildung von Torbernitkrystallen kommt nicht selten vor. Das verhältnismäßig am besten ausgebildete Gunnislakevorkommen ist aber nicht nachträglich dehydratisierter Torbernit, sondern in der gegenwärtigen Form aus der Lsg. abgesetzt, wie das Fehlen jeder Trübung und Risse beweist. (Mineral. Magazine **19**. 43—47. Mai. [20/1.*] London.) Bister.

W. Campbell Smith, *Riebeckit-Rhyolith aus Nordkordofan, Sudan.* Beschreibung eines feinkörnigen blaugrauen, am Fuß des Jebel Katul gefundenen Gesteins u. einiger anderer Gesteinproben. Das erstere besteht aus einer farblosen Grundmasse aus Orthoklas oder Anorthoklas mit Quarz, worin ziemlich reichlich Riebeckit fluidal in parallelen Schnüren angeordnet ist. (Mineral. Magazine **19**. 48—50. Mai. [16/8.*].) Bister.

J. Walther, *Salzlagerstätten und Braunkohlenbecken in ihren genetischen Lagerungsbeziehungen.* Die Grenzen des Gebietes, in dem sich Braunkohlenflöze von abbauwürdiger Mächtigkeit finden, decken sich ungefähr mit der Verbreitung der deutschen Zechsteinsalze. Die Senkungsbecken, in denen die Braunkohlen entstanden, dürften durch vorübergehende, bald wieder zum Abschluß gekommene Bewegungen, Verlagerungen, Faltungen, Aufpressungen usw. der Salzmassen entstanden sein. (Ja. d. Halleschen Verbandes f. d. Erforschung d. mitteldeutschen Bodenschätze **1919**. 11—15. [23/3.* 1918.] Sep. v. Vf.) Bister.

Die vermutliche Entstehung der Gasausbrüche *auf dem Kaliwerk Craja.* Aus regelmäßigen Analysen scheint hervorzugehen, daß die Ausbrüche von CH_4 und CO_2 weniger mit dem Barometerstande, als mit den atmosphärischen Niederschlägen in Zusammenhang stehen. **Mie** zeigt durch allgemeine physikalische Ausführungen, daß es unter gewissen Bedingungen möglich ist, daß während eines starken Regens oder kurz nachher die Gasausbrüche stärker sind. (Ja. d. Halleschen Verbandes f. d. Erforschung d. mitteldeutschen Bodenschätze **1919**. 161—92. Sep. v. Vf.) Bister.

Auftreten von Kohlenoxyd *in den Urgasen der Kalisalzbergwerke.* Ein gewisser CO-Gehalt im Kalisalz eingeschlossener Gase ist verschiedentlich nachgewiesen worden. **Erdmann** erklärt die Entstehung desselben im Salzgebirge, ebenso wie die des H_2, durch radioaktive Wrkg. Die vom Radium ausgesandten α-Strahlen zers. CO_2 in CO und O und H_2O in H_2 und O. W. ist in Form von Krystallw. reichlich vorhanden im Salzgestein, CO_2 spärlicher durch Zers. mancher Carbonate, z. B. von $FeCO_3$. Die Radiumsalze des Meerw. haben sich mit Carnallit zusammen ausgeschieden. Sie sind zerfallen und nur noch nachweisbar durch ihre Prodd.: Helium, das verschiedentlich in den Halitgesteinen nachgewiesen worden ist, und die Reduktionsprodd. von W. und CO_2, H und CO. Der entstandene O hat FeO in Eisenglanz übergeführt. Ein weiterer Beweis für radioaktive Wrkgg.

ist das blaugefärbte Steinsalz. Auch das Endglied des Radiumzerfalls, Pb, findet sich nicht nur im unteren Zechstein u. im Kupferschiefer, sondern auch im älteren Steinsalz. (Ja. d. Halleschen Verbandes f. d. Erforschung d. mitteldeutschen Bodenschätze **1919**. 162—65. Sep. v. Vf.) BISTER.

O. Hackl, *Chemische Analyse der Schwefelquelle in Meidling-Wien.* Analyse der Schwefelquelle in Meidling-Wien, Vergleich mit der Analyse aus dem Jahre 1909 (JOLLES) u. mit anderen österreichischen Wässern. (Verh. geol. Reichsanst. Wien **1919**. 198—206. Juli.) JUNG.

Roger C. Wells, *Eine ungewöhnliche Ausscheidung von Aragonit aus Seewasser.* Aus mehreren Seewasserproben aus Kopenhagen, die in Glasröhren eingeschmolzen waren, hatten sich kleine Kryställchen niedergeschlagen, die sich chemisch und krystallographisch als Aragonit erwiesen. Vermutlich war in dem W. Calciumcarbonat gel. gewesen, das unter dem Einflusse des Alkaligehaltes des Glases in n. $CaCO_3$ übergegangen war und nach Überschreitung des Löslichkeitsprod. sich als Aragonit ausgeschieden hatte. Die Zus. des W. war 0,0019 n. an Alkali, die auf Carbonat und Bicarbonat zurückzuführende Alkalität war 0,0017. Der Gesamtgehalt an CO_2 im l wurde zu 0,057 g festgestellt. Der p_H-Wert, aus dem der $H^{\cdot}$-Ionengehalt des W. berechnet werden kann, wurde zu 8,18 festgestellt. Für ein solches W. wird das Löslichkeitsprod. des $CaCO_3$ zu $7{,}2 \cdot 10^{-10}$ bei 25° berechnet. Der Weg der Berechnung wird eingehend erörtert. (Journ. Washington Acad. of Sciences **10**. 249—54. 4/5. [26/4.] U. S. Geological Survey.) J. MEYER.

J. B. Ferguson, *Die Oxydation der Lava durch Dampf.* Krystalle von Olivin u. anderen Fe-haltigen Mineralien werden zusammen mit Glas in der Lava des Kilauea gefunden, u. es entstand die Frage, ob deren Ggw. einen Schluß auf den wahrscheinlichen Wassergehalt der vulkanischen Exhalationen zulasse. Frühere Verss. des Vfs. hatten bereits erkennen lassen, daß die Lava nicht wahrnehmbar durch Wasserdampf bei etwa 1000° angegriffen wird, u. daß der Gehalt der Lava an Fe im Ferrozustande nicht im Widerspruche steht mit dem Wassergehalte der Exhalationen nach DAY und SHEPHERD (Bull. Geol. Soc. Amer. **24**. 602). Diese Ergebnisse hat Vf. durch neu angestellte Verss. (Überleiten von H_2O-Dampf über gepulverte Lava des Kilauea bei 1000—1100°) bestätigen können. Danach ist H_2O-Dampf unter gewissen Bedingungen wohl fähig, Fe u. seine niederen Oxyde zu Fe_3O_4 u. Fe_2O_3 zu oxydieren, indes in der Lava wird FeO dadurch nicht oxydiert, u. es können somit hoher Gehalt an FeO in der Lava u. hoher Gehalt an Wasserdampf in den Exhalationen des Kilauea sehr wohl nebeneinander hergehen. Bei dem Studium der Chemie der Lavas muß die Art der Gasphase in Berührung mit der Lava volle Aufmerksamkeit finden. (Journ. Washington Acad. of Sciences 9. 539—46. 4/11. 1919. Washington, CARNEGIE Inst. Geophysical Lab.) RÜHLE.

D. Organische Chemie.

Lespieau und **Bourguel**, *Darstellung von echten Acetylenkohlenwasserstoffen aus Epidibromhydrin.* α-Epidibromhydrin, $CH_2Br \cdot CBr : CH_2$ reagiert mit Mg-Verbb. in der Kälte unter B. von Verbb. $CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot R$, die man durch sukzessive Behandlung mit Brom, Umsetzung mit Na und A. und mit Zn-Staub und A. über das Tribromid u. die Verb. $CHBr : CBr \cdot CH_2 \cdot R$ in das Acetylenderivat überführen kann. So entsteht mit $C_2H_5 \cdot MgBr$ *2-Brompenten-1* $CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Fl., Kp. 107—108°, D.° 1,277. Das daraus erhaltene *$CH_2Br \cdot CBr_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$*, Kp_{17} 108 bis 109°, D.° 2,03, liefert mit Na u. A. *1,2-Dibrompenten-1* $CHBr : CBr \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Farblose Fl., Kp_{19} 66—67°; sd. unter gewöhnlichem Druck unter Gelbfärbung bei 169—170°. D.° 1,73. Der von BRUYLANTS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **8**. 411) angegebene Kp. 190° ist wenig wahrscheinlich. Durch Behandlung des Dibromids mit Zn u. A. erhält man schließlich *Pentin-1*. Kp. 40°. Die mit ammoniakalischer

CuCl-Lsg. entstehende Cu-Verb. gibt mit J ein fl. Trijodid. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 1584—86. [28/6.*].) RICHTER.

Willy Möbius, *Über die Dispersion von Wasser und Äthylalkohol zwischen 7 und 35 mm Wellenlänge und Vorversuche zur Verwendung noch kürzerer elektrischer Wellen.* Die Dispersion wurde mit Luftwellen in dest. W. u. W.-freiem A. untersucht, und zwar einerseits mit Hilfe der an der Fl.-Oberfläche reflektierten Menge, andererseits mit Hilfe der Ablenkung durch Prismen unter Berücksichtigung der Absorption. Die Sender waren horizontal gelagert, die Sendereinrichtung wurde fest aufgestellt. Die Sender bestanden aus zwei Pt-Stäbchen. Um nicht für jede gewünschte Wellenlänge einen neuen Empfänger bauen zu müssen und doch die Wellenlänge wenigstens annähernd vorausbestimmen zu können, wurde mit sehr langem und stark gedämpftem Empfänger gearbeitet. Dadurch verringert sich allerdings die im Empfänger auftretende Energie, aber für größere Wellen, wie sie hier verwendet wurden, reicht sie auch so noch aus. Die Messung der Wellenlänge geschah teils mit BOLTZMANNschen Spiegeln, zwei gegeneinander mikrometrisch verstellbaren Messingplatten, an denen die Wellen reflektiert wurden, teils mit einem Interferometer aus zwei gegeneinander mikrometrisch verschiebbaren Quarzplatten. Eine große Anzahl der Wellenkurven zeigt außer der Grundschwingung des Senders oder den durch zu kleinen Empfänger bedingten ebenfalls großen Wellen noch übergelagerte kleine Wellen von 5 mm bis herab zu 0,10 mm. Die Vers.-Anordnung war von vornherein eigentlich für kleinere Wellen bestimmt als die hier untersuchten und daher optisch nicht ganz einwandfrei, hat aber doch befriedigende Ergebnisse gezeitigt. Die hauptsächlichste Beobachtungsreihe ergab für den Absorptionskoeffizienten, Absorptionsindex u. das Brechungsverhältnis ziemlich glatte Kurven, und zwar für W. einen Absorptionsstreifen bei 22 mm, für A. allmählichen Abfall der Kurven nach kleineren Wellenlängen. Die kleinsten Wellen, die wenigstens teilweise als Oberschwingungen des Senders anzusprechen sind, wurden in einigen Vorverss. isoliert, um sie auf ihre Dispersion zu untersuchen. (Ann. der Physik [4] **62**. 293—322. 17/6. 1920. [4/12. 1919]. Leipzig, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

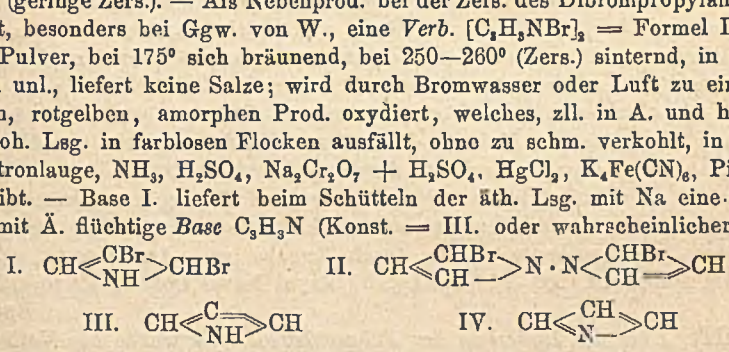
Marcel Delépine, *Über das Äthylensulfid*, C_2H_4S. Beim Schütteln von *α-Chlor-β-thiocyanäthan*, $NCS \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ mit wss. Na_2S-Lsg. entsteht an Stelle des nach LÖWIG (LIEBIGS Ann. **67**. 101) zu erwartenden Dichloräthylsulfids Äthylensulfid, das durch Dampf abgetrieben werden kann; analog reagiert *Äthylendithiocyanat*. Farblose Fl. von eigentümlichem, starkem Geruch. Kp. 55—56°. $D.^0_4$ = 1,0368 und 1,0342. n_D^{18} = 1,4914, bezw. 1,49001. Mol.-Refr. = 17,16; hieraus berechnet sich die At.-Refr. 7,93 für einfach gebundenen S. Unl. in W., sonst l. Wird durch HCl, HNO_3 und H_2SO_4 sofort polymerisiert. Dieselbe Veränderung bewirkt wss. NH_3 in wenigen Minuten, konz. NaOH nach $^1/_4$ Stde., Essigsäure nach 1 Stde.; beim Aufbewahren von Äthylensulfid im Dunkeln beginnt nach einigen Wochen gleichfalls Polymerisation zu einer weißen M. Pyridin erzeugt wie mit Äthylenoxyd ein dunkelbraunes Harz. Mit Br entsteht eine gefärbte, viscose M. $AgNO_3$, $HgCl_2$, $PtCl_4$ u. $AuCl_3$ liefern metallhaltige Ndd. Durch w. HNO_3 werden H_2SO_4 und eine Sulfosäure gebildet. CH_3J liefert ein in W. l. krystallinisches Sulfiniumjodid. Aus dem letzteren wurde mit AgCl ein krystallisiertes Chlorid u. aus diesem ein Chloroplatinat gewonnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **171**. 36—38. [5/7.*].) RICHTER.

E. Abderhalden und **M. Paquin**, *Neue Derivate des α-Amino-β,γ-dibrompropans und über eine neue Base C_3H_3N.* Es werden die bei der Zers. des *α-Amino-β,γ-dibrompropans* (vgl. HENRY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **8**. 399) entstehenden Prodd. untersucht. Aus der völlig trocknen Lsg. in Ä. scheiden sich bei mehrtägigem

Stehen im Sonnenlicht unter H-Entw. Prismenbüschel $C_3H_4NBr_2$ aus, das *Bromhydrat einer Base* $C_3H_3NBr_2$ = Formel I. (?) aus, vielleicht nach der Gleichung:

$$4\,C_3H_7NBr_2 = 2\,C_3H_3NBr_2 \cdot HBr + [C_3H_3NBr]_2 + 7\,H_2.$$

Es bildet Krystalle aus A. + Essigester, F. 170° (geringe Zers.), ll. in W. u. A., wl. in Essigester; gibt beim Erhitzen mit konz. HNO_3 Oxalsäure. — Die freie *Base* I., wie Aminodibrompropan gewonnen, zers. sich bei 70—80° heftig; die äth. Lsg. entfärbt wss. Permanganat, sie scheidet beim Stehen ihr Bromhydrat ab. Base I. nimmt in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Pt oder Pd 2 Atome H auf, wobei sich unter tiefgreifender Zers. neben HBr das Bromhydrat von I. bildet (die Salze lassen sich nicht hydrieren). Das Ausbleiben der Nitrilrk., das Verhalten gegen HPO_3 und $K_4Fe(CN)_6$ (keine Ndd.) und gegen $C_6H_5SO_2Cl$ (Fällung) weisen auf ein sekundäres Amin hin. — *Nitrat*, $C_3H_3NBr_2 \cdot HNO_3$, Blättchen aus Chlf. + A., F. 76° (geringe Zers.), sll. in W., A., Aceton, wl. in Essigester und Chlf., unl. in Ä. — *Sulfat*, $2\,C_3H_3NBr_2 \cdot H_2SO_4$, weißes Krystallpulver (aus sd. A.), F. 195° (geringe Zersetzung), zll. in W., wl. in A., swl. in Chlf., Essigester, Bzl., Aceton. — *Formiat*, $C_3H_3NBr_2 \cdot H_2CO_2$, Blättchen aus Chlf. + A., F. 105° (geringe Zers.), sll. in W., A., Aceton, wl. in Chlf. u. Essigester, unl. in Ä. — *Oxalat*, $C_3H_3NBr_2 \cdot H_2C_2O_4$, Krystallpulver aus A., F. 173° (Zers.), ll. in W., wl. in A., swl. in Essigester und Chlf. — *Pikrat*, $C_3H_3NBr_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln aus Chlf. + A., F. 169°, sll. in W. und A., wl. in Chlf. und Essigester, swl. in Ä. — *Benzoylverb.*, $C_{10}H_7ONBr_2$, aus dem Bromhydrat, Natronlauge und Benzoylchlorid, Krystalle aus A., F. 130°, ll. in Bzl., wl. in A., swl. in W. — *Benzolsulfonylverb.*, B. analog, weiße, unl. Krystalle aus A., F. 85°. — Das Bromhydrat liefert mit wss. Formaldehyd bei 130—140° in $3^1/_2$ Stdn. eine *Methylverb.* $C_4H_5NBr_2 \cdot HBr$, Nadeln aus Essigester + A., F. 188° (Zers.), sll. in A., W., wl. in Chlf., Essigester. — Base I. gibt in Ä. mit CS_2 sogleich eine *Verb.* $C_{10}H_7NBr_2S_4$, farblose Krystalle aus A., F. 161° (geringe Zers.). — Als Nebenprod. bei der Zers. des Dibrompropylamins (s. o.) entsteht, besonders bei Ggw. von W., eine *Verb.* $[C_3H_3NBr]_2$ = Formel II (?), hellgelbes Pulver, bei 175° sich bräunend, bei 250—260° (Zers.) sinternd, in allen Solvenzien unl., liefert keine Salze; wird durch Bromwasser oder Luft zu einem voluminösen, rotgelben, amorphen Prod. oxydiert, welches, zll. in A. und h. W., aus der alkoh. Lsg. in farblosen Flocken ausfällt, ohne zu schm. verkohlt, in wss. Lsg. mit Natronlauge, NH_3, H_2SO_4, $Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, $HgCl_2$, $K_4Fe(CN)_6$, Pikrinsäure Ndd. gibt. — Base I. liefert beim Schütteln der äth. Lsg. mit Na eine nicht isolierte, mit Ä. flüchtige *Base* C_3H_3N (Konst. = III. oder wahrscheinlicher IV.) von



erfrischendem, aminartigem Geruch; zers. sich bei 70°, wl. in W., nicht hydrierbar mit Pt oder Pd, wird von Bromwasser in $C_3H_3NBr_2 \cdot HBr$ zurückverwandelt. — *Oxalat*, $C_3H_3N \cdot H_2C_2O_4$, weiße Krystalle aus A., F. 127°, gibt mit Bromwasser das Oxalat der Base I. — *Pikrat*, $C_3H_3N \cdot C_6H_3O_7N_3$, verfilzte Nadeln aus Chlf. + A., A., F. 141° (geringe Zers.), sll. in A., ll. in Chlf. — *Verb. mit Mandelsäure*, $C_{10}H_7O_3N = C_3H_3N + C_8H_8O_3 - CH_4$, glänzende Blättchen aus Chlf., F. 124°, ll. in A., schwerer in Chlf., liefert mit Natronlauge und Ä. die Base C_3H_3N zurück. — Findet die Zers. des α-Amino-β,γ-dibrompropans in Ä. bei Ggw. von Aceton statt, entsteht eine *Verb.* $C_6H_5NBr_2 \cdot HBr$ (= V.) und eine *Verb.* $C_8H_8NBr_2 \cdot HBr$ (= VI.). V. entsteht auch aus $C_3H_3NBr_2 \cdot HBr$ in A. durch Aceton, bildet Krystalle aus Aceton u. A., F. 198° (Zers.); reagiert in wss. Lsg. mit Permanganat nur langsam, mit Bromwasser gar nicht, wird durch Natronlauge oder überschüssiges Brom in Base I. zurückverwandelt. — *Formiat*, $C_6H_5NBr_2 \cdot H_2CO_2$, aus dem Formiat von

I. beim Kochen mit Aceton. Krystalle aus Essigester, Aceton und A., F. 167° (Zers.). — *Verb.* VI., Krystalle aus W. oder A., F. 168° (Zers.), wl. in W., zl. in Aceton, wl. in Essigester. — *Oxalat*, $C_8H_8NBr_2 \cdot H_2C_2O_4$, aus VI. durch Natronlauge und Oxalsäure. Krystalle aus A., F. 116° (Zers.) — *Nitrat*, $C_9H_8NBr_2 \cdot HNO_3$, Krystalle aus Chlf. und Ä., sll. in A., Chlf., Essigester, F. 105° (geringe Zers.). Diese Salze werden durch konz. HNO_3 zu Oxalsäure oxydiert. — VI. läßt sich in Ä. mit Na enthalogenieren zu einem sehr luftempfindlichen Prod., das mit $HgCl_2$, Gerbsäure, Pikrinsäure, Salicylsäure charakteristische Ndd. gibt; die äth. Lsg. der freien Base zers. sich unter B. von VI. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 1125—43. 10/7. [16/2.] Halle, Physiol. Inst. der Univ.) Ilberg.

Em. Bourquelot und **M. Bridel**, *Biochemische Bildung von Rohrzucker aus Gentianose.* Gentianose läßt sich durch längere Einw. von Gentiobiase (Emulsin) in Glucose u. Rohrzucker zerlegen. Glucose wurde durch Überführung in Methylglucosid isoliert und aus dem Rückstand Rohrzucker in Krystallen abgeschieden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **171**. 11—15. 5/7. [28/6.*.]) Richter.

Joseph Reilly, Wilfred John Hickinbottom, Francis Robert Henley und **Aage Christian Thaysen**, *Die Produkte der „Aceton-n-butylalkoholgärung" von kohlenhydrathaltigem Material unter besonderer Berücksichtigung einiger dabei entstehender Zwischenprodukte.* (Vgl. Vff., Chem. Trade Journ. **65**. 331; C. **1920**. I. 112.) In der durch Gärung von *Stärke* erhaltenen Maische sind *Essigsäure* und *Buttersäuren* in wechselnden Mengen vorhanden. Während des Gärungsvorganges nimmt das Verhältnis der Buttersäure zur Essigsäure mit Zunahme der Acidität der Maische zu und erreicht den Höchstwert, wenn die Acidität am größten ist. Mit der Erzeugung von „Öl" nimmt das Verhältnis der Buttersäure zur Essigsäure ab, bis die Maische einen Überschuß an Essigsäure enthält. Wird die Acidität durch Zugabe von Calciumcarbonat neutralisiert, so treten an die Stelle von Aceton u. n-Butylalkohol, die dann in verschwindenden Mengen entstehen, die Calciumsalze der in der Maische vorhandenen Säuren. In Ggw. von Calciumcarbonat geht aber die Gärung so lange weiter, bis der dem Höchstwert der Acidität bei normaler Gärung entsprechende Punkt erreicht ist. Es ist sehr wahrscheinlich, daß Essig- u. Buttersäure nicht die einzigen bei der Gärung entstehenden Säuren sind. Am häufigsten bildet sich in der gärenden Maische *Milchsäure.* Wird Essigsäure zur Gärungsfl. zugegeben, so erhält man eine erhöhte Acetonausbeute, während die Ausbeute an n-Butylalkohol unverändert bleibt. *Propionsäure* und Buttersäure scheinen, wenn sie zugesetzt werden, in die entsprechenden Alkohole umgewandelt zu werden. Eine erhöhte Acetonausbeute wurde durch Zugabe von *Acetessigester* erhalten. (Biochemical Journ. **14**. 229—51. April [5/3.] Royal Naval Cordite Factory, Holton Heath.) Bugge.

E. Hildt, *Über die Hydrolyse der Polysaccharide.* Es wurde der Verlauf der hydrolytischen Spaltung einiger Polysaccharide durch das früher (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **167**. 756; C. **1919**. II. 434) empfohlene Gemisch $^1/_2 H_2SO_4 + C_6H_5 \cdot SO_3Na$ untersucht. Glucose u. Galaktose, sowie die keine Fructose liefernden Polysaccharide Lactose, Maltose, Melibiose u. Glykogen bleiben bei gewöhnlicher Temp. unverändert, während Saccharose, Raffinose und Inulin bei hinreichend langer Einw. quantitativ gespalten werden. In ca. 1%ig. $^1/_5$-n. saurer Lsg. bei 14° waren hierfür bei Saccharose 442, bei Inulin 472 Stdn. erforderlich. Für Saccharose und Raffinose ist der Geschwindigkeitskoeffizient praktisch konstant, während er bei Inulin ständig zunimmt. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Inulins ist so lange konstant, bis 66,8% umgesetzt sind. Da Inulin nach der von Kiliani vorgeschlagenen Formel $4C_6H_{10}O_5 + C_{12}H_{22}O_{11}$ 66,2% $C_6H_{10}O_5$ enthält, verläuft vielleicht die Hydratation von $C_6H_{10}O_5$ u. $C_{12}H_{22}O_{11}$ verschieden. Der Endwert der Drehung $[\alpha]_D^{15} = -87,3°$ zeigt, daß das Inulin von Inula Helenium auf 23 Fructose

1 Glucose liefert, so daß man die Formel von KILIANI nur mit 4 zu multiplizieren braucht. (C. r. d. d'Acad. des sciences **170**. 1505—7. 21/6. [14/6.*].) RICHTER.

Jean Meunier, *Über die katalysierende Wirkung des Aluminiums bei der Darstellung von Chlorbenzolen.* Bei der Einw. von Cl_2 auf Bzl. wirkt metallisches Al noch besser katalysierend als J. Es bildet sich vor allem C_6H_5Cl. Bei einem Vers., bei dem 1 Teil Al in Form von groben Spänen auf 1000 Bzl. angewendet wurde, entstanden 87% C_6H_5Cl u. 10% Dichlorbenzole. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 1451—52. 14/6.) J. MEYER.

William Kershaw Slater, *Versuche über die Darstellung von Oximinoderivaten.* In bezug auf die Umwandlung in Oximinoverbb. durch Alkylnitrit u. Mineralsäure kann man die Ketone in zwei Klassen einteilen, nämlich die, welche die Gruppe $R \cdot COCH_3$ enthalten, und jene mit der Gruppe $R \cdot COCH_2CH_3$. Die Oximinoderivate der ersten Klasse sind gegen HCl sehr empfindlich; bei ihrer Darst. muß man daher den Katalysator auf ein Minimum reduzieren, während bei anderen Ketonen die Konz. der Mineralsäure keine so große Rolle spielt. Die Aktivität des Katalysators ist nicht zum wenigsten abhängig von dem basischen Charakter des Lösungsmittels. In Ä. ist die nötige Menge HCl sehr gering; ihre Wrkg. wird durch Spuren von W. stark beeinflußt. Da Ä. sich nachher leicht entfernen läßt, wurde er als Lösungsmittel gewählt. Als Alkylnitrit wandte Vf. *Methylnitrit* an. Es wurde dargestellt durch Zutropfenlassen von verd. H_2SO_4 (1 : 2 H_2O) zu einem Gemisch von CH_3OH und $NaNO_2$ (in molekularem Verhältnis), das außerdem mit dem gleichen Volumen W. verd. war. Die Mischung wurde auf dem Wasserbad erhitzt; das Gas ging erst durch einen Rückflußkühler, dann durch eine mit Glaswolle angefüllte U-Röhre und schließlich durch ein $CaCl_2$-Rohr, bevor es in den Absorptionsapp. eintrat. Das Reaktionsgefäß war mit gut wirkendem Kühler, Rührer, Zuleitungsrohr für Methylnitrit und Einfüllrohr für HCl versehen. Die Rk. setzte man fort, bis kein Methylnitrit mehr absorbiert wurde. Etwa jede 15 Min. gab man 10 ccm HCl hinzu. Die Rk. dauerte 1—1½ Stdn.

Anhang. Die Darst. von Kupferron. (Ammoniumsalz von N-Nitroso-β-phenylhydroxylamin) 10 g rohes Phenylhydroxylamin (MARVEL und KAMM, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 276; C. **1919**. III. 524) in Ä. gelöst und filtriert. Die äth. Lsg. zuerst mit trocknem NH_3 gesättigt und dann unter weiterem Durchleiten von NH_3 ein Strom von Methylnitrit zugeführt. Nach einigen Minuten scheiden sich glänzende Platten ab. Die Rk. ist nach 20 Min. beendet. Die Ausbeute beträgt 12 g. (Journ. Chem. Soc. London **117**. 587—91. Mai. [26/3.] Manchester, Univ.) SONN.

J. Bougault und **P. Robin**, *Über die Jodamidine.* Salzsaures *Benzamidin* liefert beim Schütteln mit Natronlauge und Jodkaliumlsg. schwefelgelbe Blättchen von *Benzjodamidin*, $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NHJ$ oder $C_6H_5 \cdot C(:NJ) \cdot NH_2$. F. 117° unter Färbung. Unl. in W., l. in A., Ä., Bzl., Chlf. Beständig an der Luft; läßt sich aus sd. Bzl. unverändert umkrystallisieren. Überschüssige NaOH regeneriert das Amidin; mit $Na_2S_2O_3$ entstehen Amidin u. Na_2SO_4. Macht aus KJ in saurer Lsg. Jod frei. — Mit *Anisamidin* und *Piperonamidin* wurden analoge Verbb. erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **171**. 38—40. [5/7.*].) RICHTER.

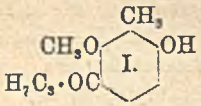
Richard Lorenz und **Erika Schmidt**, *Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen Nr. 16. Über die Leitfähigkeitseigenschaften der Arsinsäuren.* (Vgl. 15. Mitt. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **111**. 148; C. **1920**. III. 367.) Es wurden die Leitfähigkeiten mehrerer substituierter Arsinsäuren, die therapeutisch von Interesse sind, bei 25° u. Verdünnungen von 64—1024 nach der KOHLRAUSCHschen Methode gemessen. Auf Grund ihres elektrochemischen Verhaltens lassen sich die untersuchten Säuren in drei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe umfaßt die *Arsanil-*, *o-Toluidinarsin-*, *Dimethylaminophenylarsin- und o-Phenyldiaminarsinsäure.* Sie verhalten sich wie einwertige Säuren und sind amphotere Elektrolyte, so daß sie,

obwohl sie schwache Säuren sind, dem Massenwirkungsgesetz nicht gehorchen. Die zweite Gruppe umfaßt *Resorcinarsin-*, *3-Nitro-4-aminophenylarsin-*, *Dichlorphenolarsin-*, *3-Nitro-4-oxyphenylarsin-* u. vielleicht noch *Metanitrophenylarsinsäure.* Diese Säuren zeigen vollkommen n. und konstante Affinitätskonstanten. Sie gehorchen also dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetze und verhalten sich wie einwertige Säuren. Die dritte Gruppe umfaßt diejenigen Säuren, welche keine Affinitätskonstanten mehr zeigen, weil sie zu stark sind. Es gehören hierher die *p-Phenylendiarsin- und Dinitrophenolarsinsäure.* Zum Schluß wird der Grenzwert des molaren Leitvermögens nach der Ostwaldschen Regel u. nach einer Gleichung von Kendall zu extrapolieren, sowie aus den experimentell bestimmten Ionenbeweglichkeiten zu berechnen versucht. Übereinstimmung zwischen den extrapolierten μ_∞-Werten u. den gefundenen $(u + v)$-Werten war nur bei der Arsanil-, o Toluidinarsin-, o-Phenylendiaminarsin- und Dimethylaminophenylarsinsäure vorhanden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **111**. 175—92. 1/7. [28/2.] Frankfurt a. M., Inst. f. physik. Chemie d. Univ.) J. Meyer.

Fr. Fichter, Robert Brändlin und **Ernst R. Hallauer**, *Bildung und Zerstörung aromatischer Sulfosäuren durch elektrochemische Oxydation. Phenyldisulfid-4,4'-disulfosäure* läßt sich an der Pt-Anode zu *Benzol-p-disulfosäure* oxydieren. Die Rk. verläuft nicht glatt, weil unter denselben Umständen auch Benzol-p-disulfosäure anodisch angegriffen wird. Die Oxydation der Benzol-p disulfosäure gibt an Pt-Anoden mit 0,06 Amp./qcm ein wenig angreifbares Zwischenprod., das erst bei höherer Stromdichte zerstört wird. Die B. des Zwischenprod. erfolgt nicht über *Phenol-2,5-disulfosäure*, denn diese (zerfließliche Krystalle, wird durch konz. H_2SO_4 zerstört), aus Metanilsäure durch Diazotieren und Verkochen dargestellt, erleidet bei der elektrochemischen Oxydation sofort Abbau, indem vermutlich zuerst *Brenzcatechinsulfosäure* entsteht. *Benzol-m-disulfosäure* wird an der Pt-Anode ohne isolierbare Zwischenprodd. abgebaut. (Helv. chim. Acta **3**. 410—22. 1/5. [26/3.] Basel, Anorg. chem. Anstalt d. Univ.) Schönfeld.

P. I. Beger, *Die krystallographischen Eigenschaften einiger Brenzcatechinschwermetallsäuren und -salze.* (Vgl. Weinland und Heinzler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1316; C. **1919**. III. 755.) *Tribrenzcatechinarsensäure*: farblose, glasglänzende rhombisch bipyramidale Kryställchen. $a : b : c = 0{,}958 : 1 : 0{,}988$, F. 103°. Schwärzen sich im Licht bläulich, verwittern an der Luft sehr schnell. — *Chromsalz der Tribrenzcatechinarsensäure*: wohl infolge Zers. oberflächlich matte, grauschwarze kubische Krystalle. Auf frischen Bruchflächen glasglänzend u. grünlichschwarz. — *Kobaltsalz der Tribrenzcatechinarsensäure*: stumpf rötlichviolettes Pulver, kubische, dyakisdodekaedrische formenreiche Krystalle. — *Nickelsalz der Tribrenzkatechinarsensäure*: kubisch, Cr-, Ni- u. Co-Salz bilden auffälligerweise eine Reihe, in der mit abnehmendem Brechungsexponenten die Ausdehnung des Oktaeders zunimmt. — *Natriumsalz der Dibrenzcatechinnickelsäure*: monoklin-prismatisch. — *Ammoniumsalz der Brenzcatechinmolybdänsäure*: tiefschwarzrote, rhombisch bipyramidale Krystalle. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1920**. 129—42. [31/1.] Tübingen, Inst. f. Mineral. u. Petrogr.) Bister.

P. Karrer und **Fr. Widmer**, *Über Oxycarbonylverbindungen. IV. Die Synthese des Aspidinols.* (Vgl. Helv. chim. Acta **2**. 466; C. **1920**. I. 426). *Aspidinol* (vgl. Böhm, Liebigs Ann. **329**. 286; C. **1904**. I. 794) wurde hergestellt durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von 1,5 g Methylphloroglucin-β-methyläther, 10 ccm absol. Ä., 0,8 g Butyronitril u. 0,5 g wasserfreies $ZnCl_2$. Hierbei entstehen 2 isomere Ketone, die aus Lg. fraktioniert krystallisiert wurden. Aspidinol ist schwerer l. in Lg. Gibt grüne $FeCl_3$-Rk. — Das in Lg. leichter l. *Pseudoaspidinol* (I.)



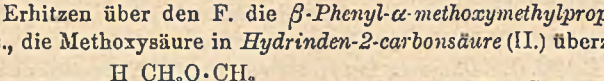
hat den F. 116,5°. Nadeln, swl. in W., ll. in A., $FeCl_3$-Rk. braunrot. (Helv. chim. Acta **3**. 392—95. 1/5. [23/3.] Zürich, Chem. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

Fr. Fichter und **Gérald Bonhôte**, *Die elektrochemische Oxydation des p-Nitrotoluols und seiner Isomeren.* Bei Wiederholung der Verss. von ELBS (Ztschr. f. Elektrochem. **2**. 522; C. **96**. I. 902) zur Oxydation des p-Nitrotoluols in Eg.-H_2SO_4 wurde als Kathodenfl. 2-n. H_2SO_4 gewählt. Aus 15 g p-Nitrotoluol wurden an der Platindrahtnetzanode neben 4,5 g p-Nitrotoluol 1,5 g „Harz", 3 g *p-Nitrobenzylalkohol*, 0,7 g *p-Nitrobenzylacetat*, 0,18 g eines Körpers vom F. 170° (Äther des Nitrobenzylalkohols) und einmal 0,5 g *p-Nitrobenzaldehyd* erhalten. Die B. der höheren Oxydationsprodd. wird durch höhere Stromdichte und größere Strommenge begünstigt. So gelang es mit 0,02 Amp./qcm und 2112 Amp.-Min. aus 15 g p-Nitrotoluol neben 0,6 g p-Nitrotoluol und 2,7 g „Harz" 0,2 g *p-Nitrobenzoesäure* zu erhalten; der Aldehyd fehlte. Es folgt daraus, daß bei der elektrochem. Oxydation des p-Nitrotoluols die n. Reihe der Oxydationsprodd. darstellbar ist, aber mit sukzessive abnehmender Ausbeute. Bei der Oxydation von p-Nitrobenzylalkohol, bezw. p-Nitrobenzaldehyd ist die Ausbeute an *p-Nitrobenzoesäure* bedeutend größer. Die Elektrolyse der 3 Verbb. in wss.-schwefelsaurer Lsg. ist dem Verlauf in Eg. insofern ähnlich, als Nitrobenzoesäure in immer besserer Ausbeute erhalten wird, je näher das Ausgangsmaterial dem Endprod. steht. p-Nitrobenzylalkohol ist aber im Gegensatz zum Verlauf in Eg. nicht mehr das Hauptprod. Das bei der Oxydation des p-Nitrotoluols entstehende „Harz" ist ein phenolartiger Stoff und enthält 3,51—3,79% N. Die beim Angriff des nitrierten Kerns freiwerdende HNO_3 unterstützt die Zerstörungswrkg. des anodischen O in hohem Maße. Eg. als Lösungsmittel hebt die schädliche Wrkg. der HNO_3 auf. Bei höherer Stromdichte ist auch die p-Nitrobenzoesäure zerstörbar und geht in Oxalsäure über. — *Die elektrochemische Oxydation des o-Nitrotoluols* in Eg.-H_2SO_4 ergibt „Harz", *o-Nitrobenzylalkohol*, *o-Nitrobenzaldehyd*. Bei weiterer Oxydation des Aldehyds entsteht *o-Nitrobenzoesäure*, aus dieser schließlich Oxalsäure. In wss.-schwefelsaurer Lsg. verlief die Zerstörung des o-Nitrotoluols viel rascher. Unter der Schutzwrkg. des Eg. ist also auch bei o-Nitrotoluol der A. darstellbar. — *Die elektrochemische Oxydation des m-Nitrotoluols* in Eg. — H_2SO_4 ergab *m-Nitrobenzaldehyd*, „Harz" usw. (bei genügender Strommenge m-Nitrobenzoesäure), aber keinen m-Nitrobenzylalkohol. *m-Nitrobenzylalkohol* u. m Nitrobenzaldehyd lassen sich in Eg.-H_2SO_4 glatt in *m-Nitrobenzoesäure* überführen. In wss.-schwefelsaurer Lsg. tritt völliger Abbau ein. Die theoretischen Ausführungen sind im Original einzusehen. (Helv. chim. Acta **3**. 395—409. 1/5. [24/3.] Basel, Anorgan Chem. Anstalt d. Univ.) SCHÖNFELD.

Philippe Landrieu, *Untersuchungen über die polysauren Salze einbasischer Säuren; Mononatriumtribenzoat.* In Fortsetzung der Unterss. über die sauren Salze zweibasischer Säuren (vgl. JUNGFLEISCH u. LANDRIEU, Ann. de Chimie [9] **2**. 333; C. **1915**. II. 275) hat Vf. jetzt die Bildungsbedingungen der sauren Salze der Benzoesäure festgestellt. Die Löslichkeitskurve, welche man, von der Löslichkeit der reinen Benzoesäure bei 14° ausgehend, auf Zusatz steigender Mengen von Na-Benzoat erhält, besteht aus drei Teilen. Dem ersten Teile entspricht als Bodenkörper reine Benzoesäure, dem zweiten Teile das saure Salz $C_6H_5COONa \cdot 2C_6H_5COOH$ und dem dritten Teile das n. Salz C_6H_5COONa. Im ersten Knickpunkt der Kurve stehen Benzoesäure und Mononatriumbenzoat im Gleichgewicht mit einer Lsg. von der Zus. 1,25 g Benzoesäure + 35,3 g Natriumbenzoat in 100 g Lsg., im zweiten Knickpunkt hat die Lsg. die Zus. 1,46 g Benzoesäure + 40,4 g Natriumbenzoat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 1452—54. 14/6. [7/6.*].) J. MEY.

John Lionel Simonsen, *Synthesen mit Hilfe von Monochlormethyläther.* Teil IV. *Kondensation von Natriumbenzylmalonsäureäthylester und Monochlormethyläther.* Die

Rk. ergab mit ausgezeichneter Ausbeute den gewünschten Ester (I.). Durch Verseifung mittels alkoh. KOH-Lsg. entstand die *Benzylmethoxymethylmalonsäure*, die beim Erhitzen über den F. die *β-Phenyl-α-methoxymethylpropionsäure* liefert. Alle Verss., die Methoxysäure in *Hydrinden-2-carbonsäure* (II.) überzuführen, schlugen fehl.



Beim Erhitzen mit konz. HCl erhielt man *α-Benzylacrylsäure*, die sich auch bildete bei der Behandlung des Malonesters und der Malonsäure mit Mineralsäure.

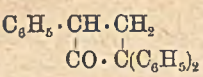
Experimentelles. *Benzylmethoxymethylmalonsäureäthylester*, $C_{16}H_{22}O_5$ (I.). 25 g Benzylmalonester allmählich zu einer Suspension von 2,3 g fein verteiltem Na in 200 ccm trocknem Ä. gegeben; die klare Lsg. vorsichtig mit 8 g Monochlormethyläther, durch das doppelte Volumen trockenen Ä. verd., versetzt. Kp.$_{19}$ 194—195°. Ausbeute: 23 g. Stark viscoses Öl, das nach einigen Wochen krystallisiert. Derbe Platten, F. etwa 49—50°. Sll. in gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln; ließ sich nicht umkrystallisieren. — *Benzylmethoxymethylmalonsäure*, $C_{12}H_{14}O_5$. Aus einem Gemisch von Ä. und Petroläther Nadeln. F. 160—162°; ll. in Ä., Chlf. oder Bzl. wl. in W. oder Petroläther. — *Ba-Salz*; amorph, swl.; *Ca-Salz*, $C_{12}H_{12}O_5Ca \cdot 6^1/_2 H_2O$. mikrokrystallinisch, swl. — *β-Phenyl-α-methoxymethylpropionsäure*. Viscoses Öl. — *Silbersalz*. $C_{11}H_{13}O_3Ag$. Körniges, weißes Pulver. — *α-Benzylacrylsäure*, $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot COOH$. Ester I. (20 g) mit HCl (100 g), Essigsäure (25 g) und W. (50 ccm) vermischt; 36 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aus dem isolierten Öl die Benzylmethoxymethylmalonsäure mit Hilfe von methylalkoh. KOH als K-Salz abgetrennt. Aus CH_3OH glänzende Prismen, F. 68—69°, wl. in W., ll. in allen üblichen organischen Lösungsmitteln. Ba-Salz ll. In alkal. Lsg. gegen $KMnO_4$ unbeständig. — *α,β-Dibrom-β-phenylisobuttersäure*, $C_{10}H_{10}O_2Br_2$. In Chlf.-Lsg. feine Nadeln aus verd. Essigsäure oder Chlf., F. 145—146°. Mit Na-Amalgam β-Phenylisobuttersäure. — *β'-Brom-β-phenylisobuttersäure*, $C_{10}H_{11}OBr$. Benzylacrylsäure mit Eg.-HBr (bei 0° gesättigt) 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Viscoses Öl. — *β'-Amino-β-phenylisobuttersäure*, $C_{10}H_{13}O_2N$. Monobromverbindung in konz. wss. NH_4OH einige Tage in der Kälte aufbewahrt. Aus Chlf. glänzende Blättchen, F. 128°; ll. in W. oder A., weniger in organischen Lösungsmitteln. — *β-Brom-β-phenylisobuttersäure*, $C_{10}H_{11}O_2Br = CHBr(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$. Aus α-Methylzimtsäure und Eg. HBr (s. o.). Aus HCOOH glänzende Prismen, F. 168—170°. Gegen Alkalilsgg., auch NH_4OH, unbeständiger als die isomere Verb. Die Aminosäure ließ sich daher nicht daraus gewinnen. Aus der Lsg. in Na_2CO_3 schied sich rasch ein Öl ab. In Chlf.-Lsg. mit Brom behandelt, ergab das Öl Nadeln von der Zus. eines Dibromallylbenzols, F. 65—66°. (Journ. Chem. Soc. London **117**. 564—69. Mai. [8/4.] Dehra Dun, Indien, Forest Research Institute and College.) Sonn.

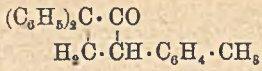
A. Werner † und Al. P. Smirnow, *Über optisch-aktive Iridiumverbindungen.* Es gelang, die *Dinitrodiäthylendiaminiridireihe*, $[(NO_2)_2Ir\,en_2]X$ (I.), und die *Triäthylendiaminiridireihe*, $[Ir\,en_3]X_3$ (II.), zu isolieren. Die Nitrogruppen der Reihe I. sind sehr fest an das Metallatom gebunden; die Salze geben mit H_2SO_4 + Diphenylamin, bezw. durch H_2SO_4 allein eine rote Färbung. Beide Reihen bilden farblose, sehr beständige Salze; die der Reihe I. sind wl., die der Reihe II. zehnmal leichter l. Es wurde nur eine Dinitroreihe gefunden, die mittels der α-Campher-sulfonate in optisch-aktive Komponenten gespalten werden konnte, sie ist also die cis-Reihe. Die Spaltung der Triäthyleniridireihe glückte ebenfalls, wie dies von der Theorie für ein oktaedrisches Schema gefordert wird, und zwar mittels Nitrocampher. Beide Reihen weisen n. Rotationsdispersion auf.

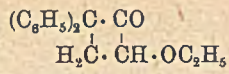
Experimentelles. Durch 10-stdg. Erhitzen von je 5 g *Natriumdichlorotetranitroiridiat*, $Na_3[IrCl_2(NO_2)_4] \cdot 2H_2O$, mit 8 ccm *Äthylendiamin*monohydrat auf 170°

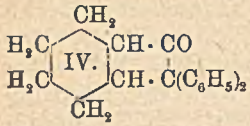
und Behandeln der Reaktionsprodd. mit HJ wurden in einer im Original näher beschriebenen Weise das *Jodid der rac. 1,2-Dinitrodiäthylendiaminiridireihe* und das *Jodid der Triäthylendiaminiridireihe* erhalten. — Salze der racemischen Reihe. *Jodid*, 1,2[$(NO_2)_2$Iren_2]J. Prismen aus W. — *Bromid*, [$(NO_2)_2$Iren_2]Br, aus dem d-(α-Brom)-π-camphersulfonat aus dem Jodid der Reihe mit HBr. Nadeln aus wss. A. — *Nitrat*, aus dem Bromid mit $AgNO_3$. Prismen. — *Perchlorat*, 1,2[$(NO_2)_2$·Iren_2]ClO_4. Krystallpulver. — *d-(α-Brom)-π-camphersulfonat*, 1,2[$(NO_2)_2$Iren_2]·d-$C_{10}H_{14}O_4SBr$, aus dem Jodid mit bromcamphersulfosaurem Ag auf dem Wasserbade. Glasig. — Behandelt man das Gemisch der Jodide der beiden Reihen mit α-d-camphersulfosaurem Ag, so krystallisiert das *d-Camphersulfonat der d-Dinitrodiäthylendiaminiridireihe.* Mittels HBr läßt es sich in das d-Bromid der Reihe verwandeln. Aus der Mutterlauge krystallisiert das *d-Camphersulfonat der rac. Triäthylendiaminiridireihe.* Diese Krystalle wurden in der Mutterlauge gel., mittels NaBr die Bromide der beiden Reihen gefällt u. mit einer Lsg. von Ag-α-l-camphersulfonat behandelt. Es krystallisiert das *l-Camphersulfonat der l-Dinitroreihe.* Aus dem Filtrat wurde in ähnlicher Weise das Bromid der rac. Triäthylendiaminiridireihe zur Abscheidung gebracht. — Salze der d-Dinitrodiäthylendiaminiridireihe. *d-Camphersulfonat*, d-[$(NO_2)_2$Iren_2]d-$C_{10}H_{15}O_4S$, $[\alpha]_D = +25,6°$. — *Bromid.* $[\alpha]_C = +17,2°$; $[M]_C = +83,45°$, $[\alpha]_D = +26°$, $[M]_D = +126,15°$, $[\alpha]_E = +40°$, $[M]_E = +194,07°$. — *Perchlorat.* $[\alpha]_C = +16,4°$; $[M]_C = +82,77°$, $[\alpha]_D = +24,8°$; $[M]_D = +125,07°$, $[\alpha]_E = +38,4°$; $[M]_E = +193,81°$. — *Nitrat.* $[\alpha]_C = +18°$; $[M]_C = +84,11°$, $[\alpha]_D = +27,2°$; $[M]_D = +127,10°$, $[\alpha]_E = +41,2°$; $[M]_E = +194,75°$. — Salze der l-Dinitrodiäthylendiaminiridireihe. *l-Camphersulfonat.* $[\alpha]_D = -26°$. — *Bromid.* $[\alpha]_C = -17,6°$; $[M]_C = -85,39°$, $[\alpha]_D = -26°$; $[M]_D = -126,15°$, $[\alpha]_E = -40°$, $[M]_E = -194,07°$. — *Perchlorat.* $[\alpha]_C = -16,8°$; $[M]_C = -84,79°$, $[\alpha]_D = -25,6°$; $[M]_D = -129,20°$, $[\alpha]_E = -39,2°$; $[M]_E = -197,85°$. — *Nitrat.* $[\alpha]_C = -17,6°$; $[M]_C = -82,24°$, $[\alpha]_D = -26,8°$; $[M]_D = -125,23°$, $[\alpha]_E = -41,6°$; $[M]_E = -194,40°$. — Salze der rac. Triäthylendiaminiridireihe. Hergestellt wurde das *Bromid*, [Iren_3]$Br_3 \cdot 3H_2O$. Prismen, das *Nitrat*, [Iren_3]$(NO_3)_3$ u. das *Perchlorat*, [Iren_3]$(ClO_4)_3$. Das Bromid der Reihe lieferte mit Na-d-camphernitronat das *d-Camphernitronat der l-Triäthylendiaminiridireihe.* Aus dem Filtrat wurde mit KJ das d-Jodid abgeschieden. — d-Triäthylendiaminiridireihe. *Jodid*, d-[Iren_3]I_3, $[\alpha]_C = +30°$; $[M]_C = +226,20°$, $[\alpha]_D = +42°$; $[M]_D = +316,72°$, $[\alpha]_E = +56°$; $[M]_E = +422,30°$. — *Nitrat.* $[\alpha]_C = +41,2°$; $[M]_C = +230,46°$, $[\alpha]_D = +57,2°$; $[M]_C = +319,97°$, $[\alpha]_E = +75,2°$; $[M]_E = +420,65°$. — *Perchlorat.* $[\alpha]_C = +34,5°$, $[M]_C = +231,75°$, $[\alpha]_D = +48,5°$; $[M]_D = +325,8°$, $[\alpha]_E = +64°$; $[M]_E = +429°$. — Salze der l-Triäthylendiaminiridireihe. *d-Camphernitronat*, l-[Iren_3](d-$C_{10}H_{15}O_3N)_3$. Krystallpulver; wl. in W. — *Bromid* (sll.). $[\alpha]_C = -36°$; $[M]_D = -240,16°$, $[\alpha]_D = -50°$; $[M]_D = -333,55°$, $[\alpha]_E = -66,5°$; $[M]_E = -443,63°$. — *Nitrat.* $[\alpha]_C = -41,5°$; $[M]_C = -232,14°$, $[\alpha]_D = -57,5°$; $[M]_D = -321,64°$, $[\alpha]_E = -76°$; $[M]_E = -425,12°$. — *Perchlorat.* $[\alpha]_C = -34°$; $[M]_C = -228,39°$, $[\alpha]_D = -47,5°$; $[M]_D = -319,07°$, $[\alpha]_E = -63°$; $[M]_E = -423,19°$. (Helv. chim. Acta 3. 472—86. 1/7. [4/5.] Zürich, Chem. Lab. d. Univ.) Schönfeld.

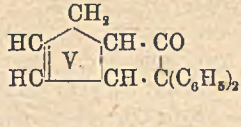
H. Staudinger und F. Suter, *Ketene. XXXII.: Cyclobutanderivate aus Diphenylketen und Äthylenderivaten.* (31. Mitt. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1085; C. 1920. III. 231.) Diphenylketen liefert mit Äthylenderivaten, soweit sie genügend reaktionsfähig sind, im allgemeinen Cyclobutanderivate (I. etc.), die sämtlich beim Erhitzen wieder in die Ausgangsprodd. zerfallen und durch Alkalien zu Säuren aufgespalten werden. N-Methylpyrrol lagert, auch bei Anwendung molekularer Mengen, 2 Mol. Diphenylketen an. Ebenso reagiert asymm. Diphenyläthylen mit 2 Mol. Diphenylketen, und zwar unter B. eines Cyclohexandionderivats (X.).

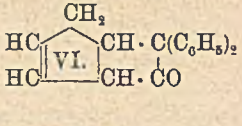
I. 

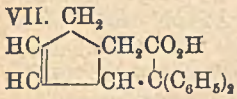
II. 

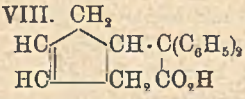
III. 

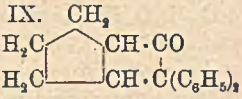


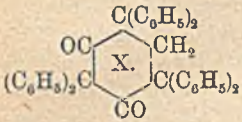




VII. 

VIII. 

IX. 



1,1,3-Triphenylcyclobutanon-2, $C_{22}H_{18}O$ = I., aus gleichen Molekülen Diphenylketen und Styrol im Rohr bei 60° (24 Stdn.); weiße Nadeln (aus A.), F. 135—136°, l. in Aceton, Essigester, Chlf., Bzl., Ä., h. A. Gibt keine Ketonrkk. Bei 8-stdg. Erhitzen mit methylalkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad entsteht *α,α,γ-Triphenyl-n-buttersäure*, $C_{22}H_{20}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$; weißes Pulver (aus Lg.), F. 178—179°; l. in Aceton, Bzl., A. und Ä.; zerfällt bei 3-stdg. Erhitzen auf 260° in Styrol u. Diphenylessigsäure. — *Triphenylbuttersäuremethylester*, $C_{23}H_{22}O_2$, weiße Krystalle (aus CH_3OH), F. 125—126°, fast unzers. destillierbar. — *1,1-Diphenyl-3-p-tolylcyclobutanon-2*, $C_{23}H_{20}O$ = II., aus Diphenylketen u. p-Methylstyrol analog I., weiße Nadeln (aus A.), F. 117°, l. in Essigester, Bzl., Chlf., Ä., h. A. Gibt bei Aufspaltung des Vierringes durch alkoh. NaOH *α,α-Diphenyl-γ-p-tolyl-n-buttersäure*, $C_{23}H_{22}O_2$; Krystallpulver (aus verd. A.), F. 207°.

Durch Kondensation von p-Chlorbenzaldehyd mit CH_3MgJ in Ä. unter guter Kühlung, Zers. mit W. und Dest. des entstandenen Carbinols über Kaliumpyrosulfat erhält man *p-Chlorstyrol*, C_8H_7Cl; Kp.$_{12}$ 74°, polymerisiert sich bei mehrwöchigem Stehen zu einer hochmolekularen M. Liefert analog I. das *1,1-Diphenyl-3-[p-chlorphenyl]-cyclobutanon-2*, $C_{22}H_{17}OCl$, krystallinisches Pulver (aus A.), F. 120 bis 121°, l. in Ä., Chlf., Bzl., Essigester, h. A.; wird durch alkoh. NaOH aufgespalten zu *α,α-Diphenyl-γ-[p-chlorphenyl]-n-buttersäure*, $C_{22}H_{19}O_2Cl$, Krystallpulver (aus verd. A.), F. 178—179°. — *1,1-Diphenyl-3-p-anisylcyclobutanon-2*, $C_{23}H_{20}O_2$, Konstitution und B. aus p-Methoxystyrol analog I. und II.; F. 77—78°, l. in Bzl., Essigester, Chlf., unl. in A. und PAe. — *Vinyläthyläther*, dargestellt durch Kochen von Acetal mit P_2O_5 in Ggw. von reinem synthetischem Chinolin, gibt mit Diphenylketen das *1,1-Diphenyl-3-äthoxycyclobutanon-2*, $C_{18}H_{20}O_2$ = III.; weiß, krystallinisch (aus PAe.), F. 71—72°, ll. in Bzl., Chlf., Essigester, CS_2, wl. in A. und PAe. Zerfällt schon bei schwachem Erhitzen oder längerem Stehen in die Komponenten. Die Aufspaltung durch alkoh. KOH führt zu einer schwer krystallisierbaren Säure, F. unscharf 116°. — *Verb. $C_{20}H_{20}O$* = IV., aus Tetrahydrobenzol analog I., weiße Nadelchen (aus h. A.), F. 129—130°, l. in Chlf., Bzl., Aceton, Ä., CS_2, h. A. Gibt mit alkoh. NaOH *Diphenylcyclohexylessigsäure*, $C_{20}H_{22}O_2$ = $(C_6H_5)_2 \cdot (C_6H_{11})C \cdot CO_2H$; Krystallpulver (aus verd. CH_3OH), F. 122°. — Verb. V. oder VI. aus Cyclopentadien, weiße Krystallwarzen (aus PAe.), F. 89—90°; gibt bei 4-stdg. Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 125° Diphenylessigsäurephenylhydrazid, F. 168°. Durch Kochen mit alkoh. NaOH entsteht die *Säure* $C_{19}H_{18}O_2$ = VII. oder VIII.; Krystallpulver (aus verd. CH_3OH), F. 125°. — Durch 6-stdg. Schütteln von V. in 96%ig. A. mit H in Ggw. von Platinmohr erhält man die *Verb. $C_{19}H_{19}O$* = IX. (bezw. deren analog VI. konstituiertes Isomeres); weiße Nadeln, F. 92°; spaltet sich beim Erhitzen in Diphenylketen und Cyclopenten.

Dimethylfulven gibt mit Diphenylketen kein krystallisiertes Prod., Methyl-

phenylfulven liefert *Verb.* $C_{27}H_{22}O$, weiße Krystalle (aus Essigester), F. 168—169°. — *Verb.* $C_{33}H_{27}O_2N$ aus N-Methylpyrrol und Diphenylketen; weißes Krystallpulver (aus h. Bzl.-Ä.), sintert bei 190°, F. ca. 200° unter Zers.; l. in Chlf. und h. Bzl., unl. in A. und Ä. — *N-[Diphenylacetyl]pyrrol*, $C_{18}H_{15}ON = C_4H_4N \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2$, aus Pyrrol und Diphenylketen in PAe.; Krystalle (aus Ä.), F. 122°. — *1,1,3,3,5,5-Hexaphenylcyclohexandion-(2,4)*, $C_{42}H_{32}O_2$ = X., aus asymm. Diphenyläthylen und Diphenylketen bei 100° (14 Tage); weißes Pulver (aus Lg.), F. 180—181°, l. in Chlf., CS_2, wl. in A. Gibt beim Kochen mit methylalkoh. NaOH *α,α,γ,γ,ε,ε-Hexaphenyl-δ-ketocapronsäure*, $C_{42}H_{34}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$; Nädelchen (aus viel PAe.), F. 121—123°, l. in Chlf., Ä., A., Essigester, Aceton, unl. in W. und k. PAe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 1092—1105. 12/6. [13/3.] Zürich, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) Höhn.

Hans Eduard Fierz und Paul Weissenbach, *Zur Kenntnis der 1-Naphthalinsulfosäure. α-Naphthalinsulfosäure* ist noch nicht genau beschrieben worden. Bei Einw. konz. H_2SO_4 auf Naphthalin entsteht unter allen Umständen *α-* u. *β-Naphthalinsulfosäure*, selbst unter 0° bildet sich mindestens 2% *β*-Säure. — Darst. der *α*-Naphthalinsulfosäure. In 260 g H_2SO_4-Monohydrat werden bei 0° rasch 128 g pulverisiertes Naphthalin eingetragen und mit roher *α*-Säure geimpft. Verd. mit 1—1½ l W. Filtrieren am nächsten Tage, Eindampfen im Vakuum bei 35° auf D. 1,29—1,30. Im Eisschrank krystallisiert das Dihydrat der 1-Naphthalinsulfosäure. Umkrystallisieren aus 20%ig. HCl. Säulchen mit spitzen Pyramiden u. Mk.; F. 90°. Zerfließt nicht. Aus der Mutterlauge läßt sich das Trihydrat der *β*-Säure gewinnen. — *Ammoniumsalz der α-Säure*: wasserfrei Blätter. — *K-Salz*, $C_{10}H_7SO_3K + \frac{1}{2}H_2O$; Blättchen. — *Bleisalz*, $(C_{10}H_7SO_3)_2Pb + 3H_2O$, verliert bei 85° 2 Mol. H_2O; Blätter. — *Zinksalz*, $(C_{10}H_7SO_3)_2Zn + 6H_2O$. Blättchen. — *Co-Salz*, $(C_{10}H_7SO_3)_2Co + 6H_2O$, rosa Blätter; wasserfrei blauviolett und wird an der Luft rot. — *Ni-Salz*, $(C_{10}H_7SO_3)_2Ni + 6H_2O$, grüne Blätter; verliert bei 185° 6 Mol. H_2O und wird gelb. — *Cu-Salz*, $(C_{10}H_7SO_3)_2Cu + 6H_2O$, blaue Blätter, verliert bei 180° 6 Mol. H_2O und wird orangegelb. — *Cd-Salz*, $(C_{10}H_7SO_3)_2Cd + 6H_2O$, Blättchen. (Helv. chim. Acta **3**. 312—18. 1/5. [24/1.] Zürich, Techn. Hochschule.) Schönfeld.

Hans Eduard Fierz und Paul Weissenbach, *Über die Reduktion der Nitronaphthalinsulfosäuren.* Nach einer Patentanmeldung von J. A. Geigy gelingt es, durch elektrolytische Reduktion der entsprechenden Nitronaphthalinsulfosäuren in ziemlich starker H_2SO_4 die *Naphthylaminsulfosäuren-1,6 u. -1,7* zu erhalten. Vff. fanden, daß sich die *Nitronaphthalintrisulfosäure-1,3,6,8* glatt zur Naphthylamintrisulfosäure reduzieren läßt, daß sich dagegen die Cleveschen *Säuren* weder an der Kathode aus Pb, Pb-Sn, Pb-Cu, noch durch Kochen mit Eisenpulver in Ggw. von $FeSO_4$ weiter als zur Hydroxylaminstufe reduzieren lassen. Nur ganz schwach saure Reduktion, z. B. mit Ferroacetat, gibt ein befriedigendes Resultat. — *Nitronaphthalinsulfosäure-1,8 u. -1,5, Nitronaphthalinsulfosäure-1,6 u. -1,7* u. *Nitronaphthalintrisulfosäure-1,3,6,8* wurden der Reduktion mit Fe und der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden unterworfen. Bei Einw. der 1,5- u. der 1,8-Säure auf Eisenspäne bildet sich zuerst der Hydroxylaminkörper, der bei längerem Kochen in das Amin übergeht (bei neutraler Rk.). Aus den Clevesäuren entstehen in beiden Fällen nur die Hydroxylamine, deren Reindarst. nicht gelang. Bei Einw. von CH_2O und Dimethylanilin auf die Lsg. des Hydroxylaminkörpers bildete sich die Schiffsche *Base* $SO_3H \cdot C_{10}H_6 \cdot N : CH \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ (aus der 1,6-Säure). — Die Nitronaphthalintrisulfosäure-1,3,6,8 liefert bei der Reduktion in mineralsaurer, essigsaurer u. neutraler Lsg. mit Fe u. an der Kathode quantitativ die sogen. Kochsche *Säure* (abgeschieden als saures Na-Salz). — *Dissoziationskonstanten*: *1,6-Nitronaphthalinsulfosäure*: $k = 0{,}10$. — *1,7-Säure*: $k = 0{,}13$. — *1,5-Säure*: $k = 0{,}15$. — *1,8-Säure*

$k = 0{,}094$. — *1,3,6,8-Nitronaphthalintrisulfosäure*: $k = 0{,}055$. — *α-Naphthalinsulfosäure*: $k = 0{,}18$. — *β-Naphthalinsulfosäure*: $k = 0{,}25$. (Helv. chim. Acta **3**. 305—11. 1/5. [24/1.] Zürich, Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

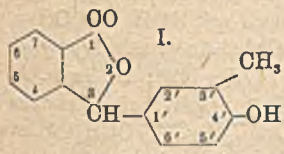
Henry Edward Cox, *Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen gewissen Alkyljodiden und β-Naphthol-Natrium.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **113**. 666. 821; C. **1919**. I. 734. 948). In der Hoffnung, eine Beziehung zwischen der Konst. eines Lösungsmittels u. seiner Wrkg. auf die Geschwindigkeit einer besonderen Rk. aufzufinden, wurde die Rk.-Geschwindigkeit zwischen *Na-β-naphtholat* u. *Methyl-*, *Äthyl-* u. *n-Propyljodid* in n-Lsg. in *Methyl-*, *Äthyl-*, *n-* und *iso-Propyl*, *n-*, *iso-*, *sec.-* u. *tert.-Butyl-*, *n-*, *iso-*, *sec.-* u. *tert.-Amyl-*, *Allyl-* u. *Benzylalkohol* u. *Äthylenglykol* bei 50,5° gemessen. Die Geschwindigkeit in den n-, iso-, sec.- u. tert.-Reihen nimmt mit steigendem Mol.-Gew. ständig ab, mit Ausnahme des anormalen Verhaltens von CH_3OH, der ein schlechteres Lösungsmittel ist als A. Für Alkohole von einem bestimmten Mol.-Gew. nimmt die Geschwindigkeit in folgender Reihe ab: iso-, sec.-, n-, tert.-Alkohol; sie ist unabhängig vom Alkyljodid. Die Doppelbindung im Allylalkohol vermindert die Geschwindigkeit. Benzylalkohol ist als Medium günstiger als ein Alkohol mit offener Kette vom gleichen Mol.-Gew. Die Geschwindigkeit in Äthylenglykol ist geringer als in A. Beim verd. A. liegt das Maximum der Geschwindigkeit bei 80% A. Nach alledem scheint es, daß ein Lösungsmittel an der Rk. teilnimmt, u. seine physikalischen Eigenschaften nur einen untergeordneten Einfluß ausüben. — Das Verhältnis der Aktivität von Na-Phenolat u. -Naphtholat ist unabhängig vom Alkyljodid, das Verhältnis von Naphtholat zu Äthylat ist nicht so unabhängig. — Der Einfluß der Anfangskonz. geht dahin, daß die Geschwindigkeit größer wird bei abnehmender Anfangskonz. — In CH_3OH u. A. unterliegt Na-β-naphtholat sowohl der Alkoholyse wie der Ionisation.

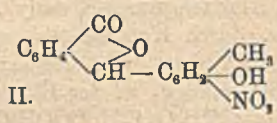
Die Darst. des *Na-β-Naphtholats* wurde verbessert. Man löst Na in frisch dest. absol. A. auf, fügt die berechnete Menge trockenes β-Naphthol hinzu und dampft dann im Vakuum zur Trockne. Das Prod. wird in möglichst wenig sd. Aceton gelöst, die Flasche noch in der Wärme verschlossen u. darauf gleich abgekühlt. Die abgeschiedenen kleinen Blättchen ($C_{10}H_7ONa$, C_3H_6O) werden schließlich im H_2-Strom bei 150° getrocknet. (Journ. Chem. Soc. London **117**. 493—510. Mai. [2/3.] Newport, Mon. 69 Dock Street.) SONN.

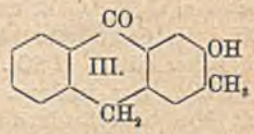
Hans Eduard Fierz, *Über die Einwirkung von wässerigem Ätznatron auf die α-Naphthylaminomonosulfosäuren.* Vf. hat die *Naphthylaminsulfosäuren 1,4-*, *1,5-*, *1,6-*, *1,7-*, *1,8-*, ferner *α-* u. *β-Naphthalinsulfosäure* der Alkalischmelze unterworfen. Die freie Naphthylaminsulfosäure wurde mit Natronlauge in Rotierautoklaven mit direkter Flamme erhitzt. Aufarbeitung: Zuerst wurde das Na-Salz der unveränderten Sulfosäure abfiltriert. Das Naphthylamin wurde mit Ä. extrahiert, mit CO_2 gesättigt und Amidonaphthol oder Naphthol ausgezogen, worauf das Dioxynaphthalin mit HCl gefällt wurde. Die Lsg. enthielt Naphtholsulfosäure und wenig Dioxynaphthalin, das mit Ä. entfernt wurde, worauf das Naphthalinderivat mit Nitrit + HCl, bezw. durch Kuppeln mit Phenyldiazoniumchlorid bestimmt wurden. Die erhaltenen Werte sind in den Dissertationen von G. SCHUDEL (Zürich 1919) und RAOUL V. MURALT (1919) beschrieben. In keinem Falle verlief die Rk. quantitativ. (Die Daten sind im Original in Kurventafeln aufgezeichnet.) *Naphthylaminsulfosäure-1,4* gibt bis zu 59% *α-Naphthol*, bis zu 54% NEVILE-WINTHERsche *Säure* (Naphtholsulfosäure-1,4), welche mit der Zeit in α-Naphthol und Harze verwandelt wird, Spuren von *Dioxynaphthalin-1,4*, kein Naphthylamin. — *Naphthylaminsulfosäure-1,8* gibt als Hauptprodukt *Dioxynaphthalin*, bis 32,5% *Naphthylamin*, *Naphtholsulfosäure-1,8*, welche durch verd. Alkali nur spurenweise in Dioxynaphthalin verwandelt wird; Spuren von *Amidonaphthol-1,8*, das durch verd. NaOH verharzt wird, durch

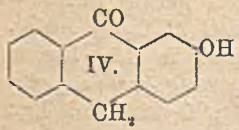
schm. Kali bei 230° dagegen in 1,8-Dioxynaphthalin verwandelt wird. — *Naphthylaminsulfosäure-1,5* gibt bis zu 60,7% *Dioxynaphthalin-1,5*, bis 52,4% *Amidonaphthol-1,5*, bis 7,8% *Naphthylamin*, sehr wenig *Naphtholsulfosäure-1,5*. — *Naphthylaminsulfosäure-1,6* gab mit 20%ig. oder 50%ig. NaOH und 260° *Naphtholsulfosäure-1,5* (?) (Hauptprod.), wenig *α-Naphthylamin*, *Dioxynaphthalin-1,6*, Spuren von *1,6-Amidonaphthol*. — *Naphthylaminsulfosäure-1,7* gab *Naphtholsulfosäure-1,7* (?), *Amidonaphthol-1,7*, *Dioxynaphthalin-1,7*. — Bei der Behandlung von α- u. β-Naphthalinsulfosäuren mit schm. NaOH wird eine gewisse Menge *Naphthalin* gebildet. (Helv. chim. Acta **3**. 318—29. 1/5. [24/1] Zürich, Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

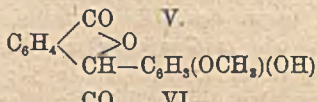
A. Bistrzycki und S. Zen-Ruffinen, *Über Abkömmlinge von α-Arylphthaliden und ihre Überführung in Anthracenderivate.* (Vgl. BISTRZYCKI, DE SCHEPPER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 2791; C. **99**. I. 32.) *3-(3'-Methyl-4'-oxyphenyl-)phthalid* oder *α-(o-Kresolyl-)phthalid* = I., erhalten durch Versetzen von 4,5 g Phthalaldehydsäure und 4,3 g o-Kresol mit 20 g H_2SO_4 (1,65); Prismen aus A.; F. 164,5—165,5°. — *Benzoylverb.*, $C_{22}H_{16}O_4$, B. nach REVERDIN (Helv. chim. Acta **2**. 729; C. **1920**. I. 880) Prismen; F. 123—124°; ll. in h. A., Bzl., Eg. — *3-(3'-Methyl-4'-methoxyphenyl-)phthalid*, $C_{16}H_{14}O_3$, B. analog mit o-Kresolmethyläther; Prismen aus Eg.; F. 124,5 bis 125,5°; ll. in h. Eg., weniger in Bzl.; wl. in A. Bleibt beim Kochen mit Zn + NaOH unverändert. — *3-(3'-Methyl-4'-äthoxyphenyl-)phthalid*, $C_{17}H_{16}O_3$, B. durch Erhitzen von 1,2 g o-Kresolylphthalid mit 2,7 g Äthyljodid, 1,25 g KOH u. 10 ccm A. auf 100°. Krystalle aus wss. A.; F. 96,5—97,5°; ll. in h. Solvenzien. Unl. in wss. KOH. — *3-(3'-Methyl-4'-oxy-5'-bromphenyl-)phthalid*, $C_{15}H_{11}O_3Br$, durch Bromieren des o-Kresolylphthalids in Eg. bei 50—60°. Prismen aus h. A. (zwl.); F. 185—186°; ll. in Aceton und verd. KOH. — *Acetylverb.*, $C_{17}H_{13}O_4Br$. Prismen aus A.; F. 131—132°. — *3-(3'-Methyl-4'-oxy-5'-nitrophenyl-)phthalid* = II., aus o-Kresolylphthalid in Eg. mit HNO_3 (1,45). Gelbliche Krystalle aus A. (wl.). L. in Methylalkohol. F. 182° unter Zers. — *3'-Methyl-4'-oxydiphenylmethan-2-carbonsäure*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3)(OH)$, durch Erwärmen von o-Kresolylphthalid mit NaOH und Zinkstaub. Krystalle aus wss. A., bezw. Essigsäure; F. 215—216°; ll. in A. und Lg.; zll. in Ä.; swl. in Bzl. — *Silbersalz*, $C_{15}H_{13}O_3Ag$. L. in W. — *3-Methyl-2-oxy-9-anthron* = III. B. aus der 3'-Methyl-4'-oxydiphenylmethan-2-carbonsäure

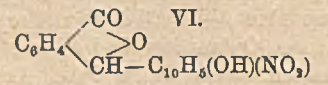


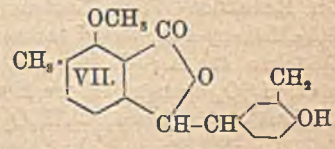












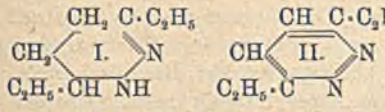
mit konz. H_2SO_4. Prismen aus wss. Pyridin und aus Eg. (swl.). F. 276—277° unter Zers.; swl. in A., Aceton, Chlf., Xylol. — Das *2-Oxyanthranol* von BISTRZYCKI und YSSEL DE SCHEPPER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 2792; C. **99**. I. 32) ist als *2-Oxy-9-anthron* (IV.) zu formulieren. — *3-Methyl-2,9-diacetoxyanthracen*, $C_{19}H_{16}O_4$, entsteht beim Kochen der Verb. III. mit Acetanhydrid und Na-Acetat; Blättchen aus Eg.; F. 171—172°; ll. in h. Chlf., zll. in h. Bzl. und Eg., mäßig in CH_3OH, swl. in Ä. Die Lsg. in Eg. fluoresciert blau. — *3-Methyl-2-acetoxyanthrachinon*, $C_{17}H_{12}O_4$, aus vorst. Verb. mit CrO_3 und Eg. Nadeln aus Eg.; F. 177°; zll. in h. Bzl. und Eg.; swl. in A.; l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. Liefert beim Kochen

mit alkoh. KOH *Methyloxyanthrachinon;* orange Blättchen aus A.; F. 298,5°. — *3-(3'-Methoxy-4'-oxyphenyl-)phthalid* oder *α-(Guajacolyl-)phthalid* = V., B. analog der Kondensation mit o-Kresol aus Phthalaldehydsäure und Guajacol. Krystalle aus Eg. + W.: ll. in h. A., Bzl., Eg.; swl. in CCl_4; F. 110,5—112,5°. — *Acetylverb.*, $C_{17}H_{14}O_5$; Krystalle aus Bzl. + Lg.; F. 142—143°. — *4'-Oxy-3'-methoxydiphenylmethan-2-carbonsäure*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OCH_3{}^{3'})OH^{4'}$; B. durch Reduktion des Phthalids mit Zn + NaOH. Krystalle aus wss. A.; F. 150—151°; ll. in k. Aceton, h. A.; zll. in Ä.; wl. in h. Bzl.; swl. in h. W. — *Ag-Salz*, $C_{15}H_{13}O_4Ag$; amorph. Liefert nach Übergießen mit konz. H_2SO_4 *2-Oxy-3-methoxy-9-anthron*, $C_{15}H_{12}O_3$; Nadeln aus Eg.; zll. in h. Eg.; swl. in Xylol, noch weniger in A.; F. 211—213°; braunrot l. in verd. KOH, auf Zusatz von Essigsäure fallen violette Flocken aus. — *2,9-Diacetoxy-3-methoxyanthracen*, $C_{19}H_{16}O_5$, durch Acetylieren des Oxymethoxyanthrons. Prismen aus Eg.; F. 158,5—160,5°; zll. in sd. Bzl.; wl. in A.; swl. in Ä. und CCl_4. Oxydation mit Eg. + CrO_3 führt zu *2-Acetoxy-3-methoxyanthrachinon*, $C_{17}H_{12}O_5$. Gelbliche Nadeln aus Eg.; F. 200,5—201,5°; swl. in sd. A.; zll. in sd. Eg. und Bzl.; braunrot l. in konz. H_2SO_4. Die Entacetylierung der Verb. führt zu *Hystazarinmonomethyläther;* dieser Äther kann auch durch Erhitzen von Dimethoxybenzoylbenzoesäure mit konz. H_2SO_4 auf 110—115° dargestellt werden. F. 234—235°. — *3-(3',4'-Dimethoxyphenyl-)phthalid* oder *α-(Veratrolyl-)phthalid*, B. analog aus Phthalaldehydsäure und Veratrol mit H_2SO_4. Krystalle aus Eg.; F. 144—145°; zll. in sd. Bzl.; swl. in CCl_4. Lsg. in k. H_2SO_4 gelb, nach Erhitzen grün, beim Erkalten violett. Beim Kochen mit A. und KOH wird der Lactonring aufgespalten unter B. des K-Salzes $KOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$; wird jetzt in der Hitze mit $KMnO_4$ oxydiert, so bildet sich *1-(3',4'-Dimethoxybenzoyl-)2-benzoesäure*, $HOOC^{(2)} \cdot C_6H_4 \cdot CO^{(1)} \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$; Krystalle aus A.; F. 231—232°. — Die Reduktion des Veratrolylphthalids mit NaOH + Zinkstaub ergibt nur wenig *Dimethoxydiphenylmethancarbonsäure.* — *3-(Nitro-β-oxynaphthyl-)phthalid* = VI., B. durch Nitrieren des β-Oxynaphthylphthalids. Gelbliche Blättchen aus Eg.; zers. sich bei 130,5°; ll. in h. Bzl.; zll. in h. Eg.; wl. in A. — *3-(3'-Methyl-4'-oxyphenyl-)mekonin* oder *α-(o-Kresolyl-)mekonin* = VII., durch Kondensation von o-Kresol mit Opiansäure mittels 73%iger H_2SO_4. Krystalle aus A.; F. 181°; wl. in Bzl.; ll. in sd. A. und Eg. Lsg. in konz. H_2SO_4 orange. — *3-(3'-Methyl-4'-methoxyphenyl-)mekonin*, $C_{18}H_{18}O_5$, B. durch Erhitzen von o-Kresolylmekonin mit KOH, CH_3OH u. CH_3J im Schließrohr, bezw. durch Kondensation von Opiansäure mit Methyl-o-tolyläther mittels H_2SO_4. Stäbchen aus wss. Aceton; F. 117,5—119°; zll. in h. A. und Bzl. Lsg. in konz. H_2SO_4 orange, in der Hitze violett. Geht beim Erhitzen mit KOH teilweise in die *Säure* $(CH_3O)_2C_6H_2(COOH)CH(OH)C_6H_3(CH_3)(OCH_3)$ über. Die Reduktion dieses Lactons, bezw. des o-Kresolylmekonins gelang nicht. — *3-(3'-Methoxy-4'oxyphenyl-)mekonin* oder *α-(Guajacolyl-)mekonin*, $C_{17}H_{16}O_6$, B. analog. Blättchen aus A.; F. 164—166°; ll. in h. Eg.; zll. in A.; zwl. in Bzl. Lsg. in konz. H_2SO_4 orange, in der Hitze blau. — *3-(3',4'-Dimethoxyphenyl-)mekonin* oder *α-(Veratrolyl-)mekonin*, $C_{18}H_{18}O_6$, aus Opiansäure und Veratrol; Krystalle aus Eg.; F. 120,5—121,5°; ll. in h. Solvenzien, außer Lg. u. PAe. Lsg. in H_2SO_4 braunrot. Die Oxydation mit CrO_3 + Eg. führt zu einer *tetramethoxylierten Benzoyl-2-benzoesäure*, F. 193°. — *3-(Orcyl-)mekonin*, $C_{17}H_{16}O_6$. Blättchen aus wss. A.; F. 223—225°: zll. in sd. Eg.; swl. in Bzl. Orange l. in konz. H_2SO_4 und verd. Lauge. — *3-(4'-Dimethylaminophenyl-)mekonin*, $C_{18}H_{19}O_4N$, B. durch Erhitzen von 2,1 g Opiansäure mit 1,6 g Dimethylanilin und 3 g wasserfreier Oxalsäure auf 120°. Blättchen aus A.; F. 132,5—134,5°; ll. in k. Chlf., h. Bzl. und Eg.; zwl. in CH_3OH. — *Hydrochlorid*, Nadeln. (Helv. chim. Acta 3. 369—91. 1/5. [23/3.] Freiburg-Schweiz, Chem. Lab. d. Univ.) Schönfeld.

Edward C. Franklin, *Metallsalze von Pyrrol, Indol und Carbazol.* (Proc.

National Acad. Sc. Washington **5**. 580—82. Dez. [20/10.] 1919. Leland Stanford-Univ. Chem. Abt. — C. **1920**. III. 249.) RICHTER.

E.-E. Blaise, *Einwirkung von Hydrazin auf acyclische 1,4-Diketone.* Vf. erhielt aus Acetonylaceton und N_2H_4 in salzsaurer Lsg. die schon von GRAY (Journ. Chem. Soc. London **79**. 682; C. **1901**. II. 188) und SMITH u. MC COY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2169; C. **1902**. II. 261) als fl. (nach GRAY ist die Verb. krystallinisch. Der Ref.) beschriebene *Verbindung* $C_{12}H_{20}N_4$. Krystalle aus PAe. F. 52—53°; Kp_{10} 155—156°. — *s. Dipropionyläthan* liefert mit N_2H_4 in essigsaurer Lsg. zu gleichen Mengen ein Pyridazin und ein Tetrahydropyridazin: *Diäthyltetrahydropyridazin* (I.), $Kp._{15}$ 100°. Schwache, nicht titrierbare Base. Monobenzoylderivat, $Kp._{16}$ 210°. — *Diäthylpyridazin* (II.), $Kp._{15}$ 121—122°. Sehr schwache Base, in W. viel leichter l. als die vorhergehende Verb. Reagiert nicht mit Benzoylchlorid und Phenylisocyanat. Chloroplatinat, F. bei langsamem Erhitzen 180—182°. Pikrat, F. 108—109°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 1324—26. [31/5.*].) RICHTER.



Constantin Kollo, *Über die Oxydation des Morphins.* Die beim Sterilisieren von Morphinhydrochloridlsgg. auftretende Dunkelfärbung rührt von einer Oxydation des Morphins zu *Pseudomorphin* u. *Morphinoxyd* her. Bei ca. ½-stünd. Erhitzen im geschlossenen Quarzrohr wird bei 70° 1%, bei 120° 3,8% des Morphins oxydiert; das Oxydationsprod. besteht zu 90% aus Pseudomorphin. Die braunen Lsgg. enthalten Methylamin. Man kann annehmen, daß unter den Bedingungen der Sterilisation das Salz in Säure und Base gespalten wird, und die nicht mehr neutralisierte Gruppe $\equiv N \cdot CH_3$ als Katalysator für kurze Zeit in freiem Zustande existieren kann. Sie reagiert dann mit W. unter B. von $CH_3 \cdot NH_2$ und H_2O_2, das die Oxydation bewirkt. So erklärt es sich, daß Zusatz einer Spur HCl die Oxydation zu verhindern vermag. Analog verhalten sich *Dionin* und *Kodein.* (Bulet. Societ. de Chim. din Românica **1**. 3—9. Januar-April. [7/5.] 1919. Bukarest, Lab. f. analyt. Ch. d. Univ.) RICHTER.

E. Biochemie.

1. Pflanzenchemie.

Marc Bridel, *Über die gleichzeitige Anwesenheit der Gentianose und Saccharose in den Gentianaarten.* Bericht über das gleichzeitige V. von Gentianose und Saccharose in frischen Wurzeln von Gentiana lutea L., Gentiana asclepiadea L., Gentiana punctata L., Gentiana cruciata L, Gentiana purpurea L (vgl. C. r. soc. de biologie **83**. 24; C. **1920**. I. 470.) (Journ. Pharm. et Chim. [7] **21**. 306—11. 16/4.) BO.

Wilson H. Low, *Sojabohnenöl.* Vf. hat filtriertes Sojabohnenöl in üblicher Weise untersucht und dabei gefunden: Gesamtfettsäuren 94,966%, Unverseifbares 1,16%, Glycerin 10,37%, Jodzahl des Öls 137,49—138,45, Jodzahl der reinen Fettsäuren 132,83. Mol.-Gew. der Gesamtfettsäure 283,18, desgleichen der reinen Fettsäuren 279,30. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **12**. 572—73. Juni 1920. [18/12. 1919.] Omaha, Nebraska. CUDAHY Packing Co.) GRIMME.

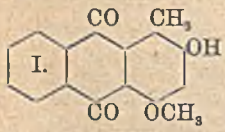
Em. Bonrquelot und **H. Hérissey**, *Anwesenheit von Glucosiden, die durch Hydrolyse mit Emulsin Cumarin liefern, in Melilotus und Asperula odorata.* (Vgl. auch GUÉRIN u. GORIS, C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 1067; C. **1920**. III. 199.) Die Verss. erstrekten sich auf Melilotus officinalis Willd., Mel. arvensis Wallr., Mel. leucantha Koch und Asperula odorata L. Wurden die grünen Teile kurze Zeit nach der Ernte durch Behandlung mit sd. W. sterilisiert, so ließen sich in den wss. Extrakten nennenswerte Mengen Cumarin nicht nachweisen. Durch

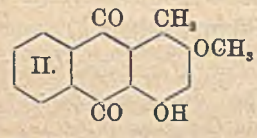
Kochen der Fl. mit H_2SO_4 oder Zusatz eines aus frischen Pflanzenteilen bereiteten Fermentpulvers wurde dagegen sofort Cumarin in Freiheit gesetzt. Emulsin bewirkt eine Änderung der Drehungsrichtung nach rechts und eine Zunahme des Reduktionsvermögens. Die untersuchten Pflanzen enthalten daher ein oder mehrere durch Emulsin unter B. von Cumarin und d-Glucose spaltbare Glucoside. Ob dieselben nur aus diesen Bestandteilen aufgebaut sind, bleibt einstweilen noch ungewiß. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 1545—50. [28/6.*].) RICHTER.

Jokichi Takamine jr. und Kokichi Oshima, *Die Eigenschaften eines speziell präparierten enzymatischen Extraktes, Polyzime, ein Vergleich seines Stärkeverflüssigungsvermögens mit Malzdiastase. Polyzime* ist ein wss. Extrakt diastatischer Enzyme aus speziell präparierten Kulturen des Pilzes Aspergillus Oryzae auf Weizenkleie enthaltenden Kulturmedien mit folgenden Eigenschaften: D. 1,03—1,06, Stärkeverflüssigungsvermögen nach WOHLGEMUTH $D.^{40}_{30\ Min.}$ = 3,000, $D.^{40}_{24\ Stdn.}$ =115,000, Stärkeverzuckerungsvermögen nach LINTNER = 43 bei 21°, bezw. 150 bei 50°. — Chem. Zus. in %. W. 87,5, Trockensubstanz 12,5, Asche 1,5, Säuregehalt gegen Rosolsäure: 10 ccm = 5 ccm $^1/_{10}$-n. Säure, Gesamt-N 0,5, Protein fällbar nach STUTZER 0,2, reduzierender Zucker als d-Glucose 2%, Aminosäuren als Glykokoll (nach der Formaldehydmethode) 1,5, Dextrin 1,3. Die diastatische Kraft tritt erst bei Temp. über 40° in Wrkg., Wirkungsoptimum bei 50° in 30 Min. bis 2 Stdn., bei 40° in 24 Stdn., in neutraler oder sehr schwach saurer Lsg. Polyzime wirkt 3 bis 5 mal so stark als gewöhnlicher Malzextrakt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 1261—65. Juni. [24/3.] Clifton, N. J.) GRIMME.

John Lionel Simonsen, *Notiz über die Bestandteile von Morinda citrifolia.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **113**. 766; C. **1919**. I. 855.) Aus dem Rückstand nach der Extraktion von Morindin ließen sich nur 2 Substanzen isolieren, nämlich *Rubiadinmonomethyläther* u. *Alizarin-α-methyläther*. Der *Rubiadinmonomethyläther* war identisch mit der Verb., die BARROWCLIFF u. TUTIN aus Morinda longiflora isoliert haben (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1907; C. **1908**. I. 397); er hat jedoch nicht die von diesen Forschern angegebene Konstitution, sondern entspricht der Formel I. oder II.

Experimentelles. Die tiefrote, wss. Lsg. des Ba-Salzes (vgl. PERKIN und HUMMEL, Journ. Chem. Soc. London **65**. 858; C. **94**. II. 847) mit verd. HCl angesäuert, der Nd. nach dem Trocknen mit Äther extrahiert. Die beim Einengen sich abscheidende gelbe M., sowie die aus dem halbfesten Rückstand durch





Herauslösen mit wenig CH_4OH gewonnene feste, gelbe Substanz durch Krystallisation aus Ä. und schließlich aus Eg. gereinigt: *Rubiadinmonomethyläther*, F. 291°, *Acetat*, F. 174°. Der Ä. wurde durch Erhitzen mit konz. HCl im Rohr (140—150°) in *Rubiadin* übergeführt, F. 290°. Der rote, harzige Rückstand des zur Trockene verdampften CH_3OH-Filtrats wurde analysiert; das Rohprod. ließ sich nach dem Entfernen des Essigsäureanhydrids durch Befeuchten mit Ä. reinigen. Durch Krystallisation aus A. und schließlich aus Essigester gelbe Nadeln des *Acetylalizarin-α-methyläthers*, F. 209—210°. Durch Hydrolyse den freien Äther, F. 177—178°. (Journ. Chem. Soc. London **117**. 561—64. Mai. [8/4.] Dehra Dun, Indien, Forest Research Institute and College.) SONN.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

E. de Wildeman, *Die Samen von Hevea und die Bedingungen zu ihrer Keimung.* (Vgl. Caoutschouc et Guttapercha **17**. 10175; C. **1920**. I. 483.) Männliche und weibliche Blüten verteilen sich nach SPRECHER u. MAAS nach bestimmten

Regeln in den Inflorescenzen. Die Bestäubung geschieht nicht durch den Wind, sondern durch Insekten. Nur 3% der weiblichen Blüten kommen zur Fruktifikation. Die Selektion der Samen ist außerordentlich schwierig und wird daher nur selten der ungeschlechtlichen Vermehrung vorgezogen. Die Samen der verschiedenen Bäume und auch des gleichen Baumes sind in Farbe und Größe wesentlich verschieden. Nur die Zeichnung ist meist deutlich die gleiche. Die Keimungsbedingungen hängen ab von ihrem Ursprung, ihrer Reife, ihrer Austrocknung, der Temp. nnd dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft bei der Keimung. Normale Samen keimen in 10 Tagen. Vf. gibt weiter Richtlinien zur Behandlung der jungen Keime. (Caoutchouc et Guttapercha **17.** 10429—31. 15/7.) FONROBERT.

L. Maquenne und **E. Demoussy**, *Fall einer günstigen Wirkung von Kupfer auf das Wachstum.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **169.** 937. **170.** 420; C. **1920.** I. 483. 897.) Das Wachstum von jungen Keimpflanzen von Pisum arvense und von Weizen, die sich in einer Lsg. von 1,687 g krystallisiert. $Ca(NO_3)_2$, 0,2 g KH_2PO_4 und 0,04 g krystalliert. $FeSO_4$ im Liter W. befanden, wurde durch Zusatz von 0,2 mg wasserfreiem $CuSO_4$ außerordentlich befördert. Keimpflanzen von Lattich wuchsen in einer Lsg. von 1,216 g $Ca(NO_3)_2$, 0,2 g $CaSO_4$, 0,2 g KH_2PO_4, 0,044 g NaCl, 0,09 g $MgSO_4$ und 0,02 g $FeSO_4$ im Liter W. erst nach Zusatz von 0,02 mg $CuSO_4$. Der günstige Einfluß erstreckt sich besonders auf das Wurzelwachstum, weniger auf das Stengelwachstum. Cu wirkt daher anscheinend in gewissen Lsgg. antitoxisch, von Ca insofern verschieden, als dieses unter allen Umständen und stets in der gleichen Weise wirkt, während Cu allein oder nur in Ggw. von Ca sich als indifferent oder toxisch erweist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170.** 1542 bis 1545. [28/6.*].) RICHTER.

Benjamin Moore und **T. Arthur Webster**, *Studien über Photosynthese bei Frischwasseralgen. — 1. Die Bindung von Kohlenstoff und Stickstoff gemeinsam aus der Atmosphäre zur Bildung organischer Gewebe bei den grünen Pflanzenzellen. — 2. Ernährung und Wachstum hervorgerufen durch stark verdünnte Gase einfacher organischer Verbindungen, wie Formaldehyd und Methylalkohol. — 3. Ernährung und Wachstum mittels starker Verdünnungen von Kohlensäure und Oxyden des Stickstoffs ohne Luftzutritt.* Die lebenden Urorganismen müssen gleich den anorganischen kolloidalen Systemen, ihren Vorläufern, die Fähigkeit besessen haben, C u. N zu binden, und unter Aufnahme von Energie, deren Quelle das Sonnenlicht war, zu reduzierten organischen Verbb. aufzubauen. Die Bakterien und auch die ultramikroskopischen filtrierbaren Organismen sind schon höher organisierte Prodd., und ihre Zellen benutzen Licht längerer Wellenlängen. Die den anorganischen kolloidalen Lsgg. nahestehendsten Zellen sind die grünen Pflanzenzellen; sie können nur kurzwelliges Licht verwerten. — Formaldehyd und Methylalkohol sind für diese Zellen sehr giftig, aber in genügend starker Verd. können sie als einzige C-Quelle bei Abwesenheit von CO_2 verwandt werden. Bei Fehlen aller anderer N-Quellen kann die einzellige Alge den elemetaren N der Luft binden, wachsen und Eiweißkörper bilden. Die Wachstumsgeschwindigkeit wird allerdings durch Zusatz von Nitriten oder Oxyden des N, wie solche besonders im Frühjahr und Sommer sich gasförmig auch in der reinen Landluft finden, wesentlich gesteigert. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **91.** 201—15. 12/5. [30/1.] Medical Research Committee, Depart. f. angewandte Physiol.) ARON.

E. Czaplewski, *Über neue Serumnährböden.* Vf. hat unabhängig von KLEIN (vgl. Dtsch. med. Wchschr. **46.** 297; C. **1920.** I. 713) ähnliche Verss. wie dieser angestellt und empfiehlt folgendes Verf.: 300 ccm Hammelblutserum werden mit 30 ccm N-Kalilauge versetzt. Von dem nach Sterilisation aufgetretenen geringen Bodensatz wird die überstehende klare Fl. abgegossen und zu je 2, 5 u. 10 ccm in sterile Röhrchen abgefüllt und diese abgeschmolzen. Die Röhrchen können

dann im Dampf (3 mal je 15 Min.) oder im Autoklaven sterilisiert werden. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 828—29. 22/7. Cöln.) BORINSKI.

Ludwig Bitter, *Tropon als brauchbarer Ersatz von Pepton zur Bereitung von Bakteriennährböden.* An Stelle des zurzeit fehlenden Peptons kann Tropon (Eisen- und Malztropon), und zwar in der doppelten Menge, angewendet werden. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 830. 22/7. Kiel, Hygien. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Paul Courmont und **A. Rochaix**, *Einwirkung der Mikrobenflora der nach dem Verfahren des „aktivierten Schlammes" gereinigten Abwässer auf die Kohlenhydrate.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 75; C. **1920**. II. 757.) Es wurde das Verhalten verschiedener Mikrobenarten gegen mehrwertige Alkohole, Xylose, Hexosen, Hexobiosen und andere Kohlenhydrate untersucht und ein mit der Art wechselndes Gärungsvermögen beobachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 1134—35. 10/5. [19/4.*].) RICHTER.

A. Goris, *Über die chemische Zusammensetzung des Tuberkelbacillus.* Extrahiert man trockene Tuberkelbacillen mit sd. Chlf., so scheidet sich aus der Lsg. beim Abdampfen des Chlf. eine gelatinöse M. aus, die durch Umfällen aus Chlf. mittels Ä. von Fetten befreit wurde, und dann eine hornartige M. darstellt. Aus 1500 g Bacillen wurden 7 g der *Hyalinol* genannten Substanz gewonnen. Sie enthält 55,50% C, 7,15% H, 37,35% O. Erweicht bei 175°. Unl. in W., A., Ä., PAe., k. Bzl. und k. Xylol, ll. in Chlf., namentlich in der Wärme; beim freiwilligen Verdunsten dieser Lsgg. erhält man es in Form von kollodiumartigen Häutchen. Beim Kochen mit NaOH entstehen *Crotonsäure* u. *Isocrotonsäure*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 1525—27. 21/6. [14/6.*].) RICHTER.

Bruno Lange, *Über einige den Tuberkelbacillen verwandte säurefeste Saprophyten.* Die in den Blasinstrumenten vorkommenden säurefesten Bakterien, sogen. Trompetenbacillen, sind weitverbreitete Saprophyten, die wahrscheinlich bei der Reinigung aus dem Leitungsw. in die Instrumente gelangen. Morphologisch und kulturell sind sie von den säurefesten W.- und Erdbakterien, den FRIEDMANNschen Schildkrötenbacillen und einer Blindschleichentuberkelbacillenkultur nicht verschieden. Eine Vermehrung der Trompeten- oder Schildkrötenbacillen im Warmblüterorganismus findet nicht statt. Bei der Verimpfung auf Kaltblüter zeigten sie nur eine schwache Pathogenität. Bei Immunisierungsverss. wurde mit Trompetenbacillen mindestens derselbe Impfschutz wie mit Schildkröten- und Blindschleichenbacillen erzielt. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 763—64. 8/7. Berlin, Hygien. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Felix E. R. Loewenhardt, *Bakteriologische Befunde bei Influenza.* Bei Grippekranken wurden die Influenzabacillen in 187 Fällen = 65,62% nachgewiesen. An der ätiologischen Bedeutung der Influenzabacillen für die pandemische Grippe ist festzuhalten. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 794—95. 15/7. Breslau, Hygien. Inst. d. Univ., Abt. Städt. Unters.-Amt.) BORINSKI.

E. Seligmann und **Georg Wolff**, *Influenzabacillen und Influenza* Der PFEIFFERsche Influenzabacillus kann nicht der Erreger der pandemischen Influenza sein. Er ist ein häufiger Begleiter des Influenzavirus, kommt hier aber auch nicht häufiger vor als bei Masern und Keuchhusten. Seine Rolle ähnelt der der Streptokokken beim Scharlach oder der Schweinepestbacillen bei der Schweinepest. Für derartige Begleitbakterien wird die Bezeichnung *Nosakoluthbakterien* vorgeschlagen. (Berl. klin. Wchschr. **57**. 677—79. 19/7.; 709—12. 26/7. Berlin, Medizinalamt der Stadt.) BORINSKI.

4. Tierphysiologie.

Torsten Thunberg, *Zur Kenntnis des intermediären Stoffwechsels und der dabei wirksamen Enzyme.* Zerschnittene Froschmuskulatur eines eben getöteten

Frosches, mit W. extrahiert, verliert das Vermögen, im O_2-freien Medium Methylenblau zu entfärben; dies Vermögen kann jedoch wieder hergestellt werden durch Zusatz bestimmter Stoffe, weil durch Vermittlung eines Enzyms 2 H-Atome unter B. der Leukoverb. des Methylenblaues dem zugesetzten Stoffe entzogen werden. Für diejenigen Stoffe, welche das Entfärbungsvermögen aktivieren, besitzen die Zellen spezifisch eingestellte Enzyme, und diese Stoffe repräsentieren deshalb wahrscheinlich Zwischenglieder, welche die primären einfachen Nahrungsstoffe der Zellen auf ihrem Wege zu den letzten Endprodd. passieren. Nach Auffassung des Vfs. passieren die einfachen Stoffe, wie Traubenzucker, Fette, Aminosäuren, eine ganze Reihe von Zwischenstufen durch indirekte Oxydation durch „Dehydrogenisierung". Die neu entdeckten Enzyme vermitteln als „*Hydrogentransportasen*" diesen Transport des H_2, welcher, dem Nahrungsstoff entzogen, entweder mit O_2 kombiniert wird oder zur Hydrierung anderer Stoffe verwendet wird. Nach dieser Auffassung sind alle Nahrungsstoffe, so wechselnd sie sind, im Grunde „*Wasserstoffdonatoren*". Der H_2 ist der gemeinsame Brennstoff aller Zellen; das Stellvertreten der verschiedenen Nahrungsstoffe für einander wird hierdurch unter einen gemeinsamen Gesichtswinkel gebracht.

Auf das verlorene Entfärbungsvermögen wirken kräftig reaktivierend: Ameisen-, Essig-, Butter-, Capron-, Bernstein-, Fumar-, Malein-, Tartron-, l-Äpfel-, i-Äpfel, i-Wein-, Trauben-, Mesowein-, 1 α-Oxyglutar-, Citronen-, Milch-, α-Oxybutter-, β-Oxybutter-, Pyrotrauben-, Glutaminsäure, Alanin. Dagegen erwiesen sich als unwirksam: Propion-, Isobutter-, Isovalerian-, Croton-, Allylessig-, Oxal-, Malon-, Glykol-, Oxyisobutter-, Methylbernstein-, Glutar-, Adipinsäure und eine Reihe anderer gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren, ferner Glykokoll, Leucin, Phenylalanin u. a. Aminosäuren, Kreatin, Kreatinin, Guanidinhydrochlorid, Taurin, Harnstoff, Glucosamin.

Durch rasche und starke Abkühlung, sowie Einw. höherer Tempp. gelingt es, die besonderen Enzyme aus der Enzym-(Muskel)masse zu differenzieren. Die auf die verschiedenen angeführten Säuren wirkenden Enzyme zeigen eine ungleiche Resistenz gegen Temperatureinww., eine ausgeprägte „*Kryolabilität*". (Skand. Arch. f. Physiol. **40**. 1—91. Juni 1920. [28/7. 1919.] Lund Physiol. Inst.) ARON.

V. W. Jensen und **A. J. Carlson**, *Der scheinbare Einfluß einer Kohlenhydratkost auf den Pankreasrest partiell pankreasektomierter Hunde.* Die Vff. bestätigen im allgemeinen die Anschauung, daß bei partiell pankreasektomierten Hunden durch eine reichliche Kohlenhydratkost ein leichter Diabetes in einen schweren verwandelt wird. Wenn die Funktionsfähigkeit des Pankreasrestes zu gering ist, einen Diabetes zu verhüten, so tritt trotzdem keine Hypertrophie ein. Die mangelnde Regenerationsfähigkeit des Pankreas im Vergleich zu anderen Drüsen hat aber nicht in einer Überlastung des Pankreas seinen Grund. (Amer. Journ. Physiol. **51**. 423 bis 429. 1/4. [22/1.] Chicago, HULL Physiol. Lab. Univ.) ARON.

Emma A. Kohman, *Die experimentelle Erzeugung von Ödem durch Eiweißmangel.* Bei Fütterung mit einer hauptsächlich aus Karotten bestehenden Nahrung, in der die Karotten die einzige Eiweißquelle darstellen, zeigen junge Ratten in einem großen Prozentsatz Ödeme. Fette, fettl. oder wasserl. Vitamin und Salze beeinflussen die Entw. der Ödeme nicht, dagegen ist der Wassergehalt der Nahrung von Bedeutung; Ödem entsteht viel häufiger u. stärker, wenn die Nahrung in Form wässeriger Breie verfüttert wird als bei Verabreichung trockener Nahrung. Eiweißzusatz heilt u. verhütet die Ödeme sicher. Der Säuregehalt der Nahrung begünstigt die Entstehung der Ödeme, ruft sie aber nicht hervor. Vf. schließt, daß die Entstehung der Ödeme nicht auf einfache Unterernährung u. ungenügende Calorienzufuhr, sondern auf unzureichende Eiweißzufuhr zurückzuführen ist. (Amer. Journ. Physiol. **51**. 378—405. 1/3. [2/1.] Chicago, HULL Physiol. Lab. Univ.) ARON.

W. Fahrion, *Fett und Vitamin.* Vf. verbreitet sich über die Rolle der Vitamine bei der Ernährung und bei Bekämpfung von Krankheiten und führt aus, daß die therapeutische Wrkg. des Lebertrans auf den Vitamingehalt zurückzuführen sein wird. Gehärtete u. extrahierte Öle werden kaum noch Vitamine enthalten. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **27**. 97—98. Mai. 109—10. Juni.) SCHÖNFELD.

Robert Mc Carrison, *Mangelkrankheit (deficiency-disease), mit besonderer Berücksichtigung von Magen-Darmstörungen.* Allgemeine Übersicht über die durch Vitaminmangel hervorgerufenen Krankheitserscheinungen und die Wrkg. der „Vitamine" auf die Zellen des Körpers. Die Empfindlichkeit für Vitaminmangel ist von Alter, Geschlecht und Individuum abhängig und wird durch die Umgebung beeinflußt. Von 36 gesunden Affen, welche Cysten von Entamoeba histolytica beherbergten, entwickelten die mit einer vitaminarmen Nahrung gefütterten Ruhrerscheinungen, während die mit vitaminreicher Nahrung gefütterten, welche im gleichen Stall waren u. der Fliegeninfektion ausgesetzt waren, frei blieben. Schweinepest befiel ausschließlich vitaminarm ernährte Tauben, Kontrolltiere blieben frei. Affen, welche infolge Fütterung mit einer vitaminarmen Nahrung starben, zeigten, verglichen mit n. gefütterten Affen, Atrophie der Muskulatur und Erweiterung im Magen-Darmkanal. Beim Menschen wurden bei ähnlicher Kost Störungen der Darmtätigkeit mit schmutzig weißen, fetthaltigen, stinkenden Stuhlentleerungen beobachtet, die auf Verabreichung eines „Vitaminextraktes" n. braunen Stühlen Platz machten. Daraus folgt, daß die Vitamine den Saftfluß von Galle und Pankreas fördern. (Brit. Medical Journ. **1920**. 822—26. 19/6.) ARON.

A. D. Waller, *Die physiologischen Ausgaben für Muskelarbeit gemessen an der Kohlensäureausscheidung.* 1. Teil. *Die Energieabgabe von Dockarbeitern bei „schwerer Arbeit".* Die Arbeitsleistung der Dockarbeiter wird pro Stunde und 1 qm Körperoberfläche bei Akkordarbeit auf 175 Cal., bei Zeitarbeit auf 100 Cal. geschätzt. Der Gesamtnährstoffbedarf beträgt in runden Zahlen 4000—5000 Cal. für den Tag mit 8 Stdn. Arbeit. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **91**. 166—85. 1/3. 1920. [22/11. 1919].) ARON.

A. D. Waller und **G. de Decker**, *Die physiologischen Ausgaben für Muskelarbeit gemessen an der Kohlensäureausscheidung.* II. Teil. *Die Energieabgabe der Arbeiter in Kühlräumen.* (Vgl. I. Teil: Proc. Royal Soc. London. Serie B. **91**. 166; vorst. Ref.) Die Arbeitsleistung der in dem Kühlraum bei —9° mit Aus- u. Einladen beschäftigten Arbeiter beträgt pro Stunde und 1 qm Körperoberfläche etwa 200—250 Cal. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **91**. 229—48. 1/6. 1920. [26/11. 1919].) ARON.

W. Blum, *Neue Versuche über Ausscheidung einiger Aminosäuren durch den Harn.* Für einzelne Aminosäuren sollte das Mindestquantum festgestellt werden, das ohne Gefahr für den Konsumenten und ohne allzu erheblichen Verlust durch den Harn als Nahrungsstoff verwendet werden kann. Von 10 g *Glykokoll* pro Tag scheidet der Mensch etwa 6—8% aus; das Schwein kann $^1/_2$ g Glykokoll pro kg und Tag erhalten. Das Pferd scheidet schon von 0,1 g Glykokoll pro kg Körpergewicht 37% durch den Harn aus. Die bei der technischen Darst. des Glykokolls leicht entstehende *Diglykolaminsäure* wurde in den in Frage kommenden kleinen Mengen von 1 u. 2 g ohne Steigerung des Aminosäuren-N vertragen. *d-Alanin* scheint vom menschlichen Organismus ziemlich quantitativ verwertet zu werden, von *d-l-Alanin* werden aber bei Aufnahme von 10 g 15—17% durch den Harn ausgeschieden. (Beitr. z. Physiologie **1**. 385—438. Berlin, Physiol. Inst. Tierärztl. Hochschule.) ARON.

Hellmuth Kniepf, *Über Jodresorption und -ausscheidung bei cutaner Anwendung von Jodlecithinsalben.* Bei Anwendung geringer Mengen von Jod- und Jod-

kaliumlecithinsalbe findet eine nennenswerte Jodausscheidung, insbesondere durch den Urin nicht statt. Die Jodresorption ist so gering, daß die Anwendung der 8%ig. Salbe für die Praxis nicht in Betracht kommt. (Therap. Monatsh. **34**. 382—85. 15/7. Rostock, Med. Poliklin. u. Pharmakol. Inst.) BORINSKI.

Ludwig Stein, *Nicotin und Sterilität*. Nicotingenuß bewirkt eine sehr starke Verengerung der Bauchgefäße und der Gefäße des Beckenraumes, wodurch der Blutzufluß zu den Organen dieser Partien und damit auch die Ernährung der Genitaldrüsen gestört wird. Hierauf wird zurückgeführt, daß Frauen, die in stärkerem Maße dem Nicotingenusse ergeben waren, steril blieben. (Wien. med. Wchschr. **70**. 1056. 29/5.) BORINSKI.

Alfred Trammer, *Nicotin und Sterilität*. Vf. bezweifelt die Hypothese von STEIN. (Vgl. vorst. Ref.) (Wien. med. Wchschr. **70**. 1233—34. 26/6. Tarnow.) BO.

A. Perutz und **E. Taigner**, *Beiträge zur experimentellen Pharmakologie des männlichen Genitales. I. Die Wirkung des Opiums und seiner Alkaloide auf den überlebenden Samenstrang*. Die Opiumalkaloide, untersucht am überlebenden Samenstrang der Ratte, entfalten zwei Wrkgg.: Die Vertreter der Isochinolinphenanthrengruppe Morphin, Kodein, Thebain wirken erregend, während von den Isochinolinbenzylopiumalkaloiden das Papaverin lähmend, das Narcotin in kleinen Dosen erregend, in größeren erst lähmend, und das Narcein in kleinen und großen Gaben erregend wirkt. Die gesamten Opiumalkaloide (Pantopon) wirken erst in größeren Dosen lähmend, ebenso das Meconin. Die lähmende Eigenschaft des Papaverins auf die glatte Muskulatur des Samenstranges läßt sich zur Verhütung der Ausbreitung eines entzündlichen Prozesses von der Harnröhre auf die Nebenhoden verwenden. (Wien. med. Wchschr. **70**. 1366—71. 24/7. Wien, Pharmakognost. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Schreiber, *Protargol in der Wundbehandlung. Protargolwundsalbe* (Herst. FRIEDR. BAYER & CO.) enthält neben Protargol 3% Cycloform. Sie hat sich bei den verschiedenartigsten traumatischen Affektionen der Haut bewährt. (Fortschr. d. Medizin **36**. 9/7; Sep. v. Vf.) BORINSKI.

Erich Leschke und **Max Berliner**, *Über die bakterientötende Wirkung von Silberpräparaten*. Siberpräparate erweisen sich im Reagensglasvers. als chemotherapeutische Mittel, deren baktericide Kraft im Blutserum nicht, bezw. nicht wesentlich abgeschwächt wird. Unter den kolloidalen Silberlsgg. wirken die feiner dispersen mit geringer Teilchengröße stärker bakterientötend und entwicklungshemmend als die gröber dispersen. Ihre Wirksamkeit wird jedoch noch übertroffen durch die *Silberfarbstoffverbb.* (*Argochrom* u. *Argoflavin*). (Berl. klin. Wchenschr. **57**. 706—7. 26/7. Berlin, II. medizin. Univ.-Klinik d. Charité.) BORINSKI.

Wilhelm Kaufmann, *Arsamon*. Arsamon (Herst.: Chem. Fabrik von HEYDEN) ist eine sterile 5%ig. Lsg. von monomethylarsensaurem Natrium in Phiolen à 1 ccm. Es hat sich bei schweren Anämien und kachektischen Zuständen, insbesondere in Begleitung der Tuberkulose gut bewährt. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 830. 22/7. Beelitz (Mark), Lungenheilstätte.) BORINSKI.

Julius Fürth, *Erfahrungen mit Coryfin in der Dermatologie*. Empfehlung von Coryfin für die Behandlung luetischer u. ulceröser Veränderungen der Haut. (Wien. med. Wchschr. **19**. 9/7. Sep. v. Vf.) BORINSKI.

Levy-Lenz, *Erfahrungen mit Novasurol*. Bericht über günstige Erfahrungen. (Therap. Halbmonatsh. **34**. 388—89. 15/7. Berlin.) BORINSKI.

A. D. Gorman, *Subcutane Campherinjektion*. Bei Herzschwäche wurden bis zu 10 grains (= etwa 0,7 g) Campher in Öl gelöst auf einmal injiziert; solche „heroischen" Dosen sind schmerzhaft, aber sehr wirksam. (Brit. Medical Journal **1920**. 828. 19/6. Boulogne.) ARON.

Kurt Lipschitz, *Ersatz für Secale (Tenosin).* Bericht über günstige Erfahrungen. (Med. Klinik **1919.** 9/7. Sep. v. Vf.) BORINSKI.

H. E. Kersten, *Fleckfieber und kolloidale Silbermittel.* Intravenöse Silberinjektionen beeinflussen den Verlauf einer Fleckfiebererkrankung bzgl. der Temp. und des Allgemeinbefindens günstig. Kollargol und Fulmargin zeigen dieselbe günstige Wrkg.; geringe Nebenwrkgg. des ersteren Präparates üben keinen schädigenden Einfluß aus; dem Fulmargin scheinen auch diese zu fehlen. (Dtsch. med. Wchschr. **46.** 831—32. 22/7. Konstantinopel, Deutsches Krankenhaus.) BORINSKI.

Julius Alsberg, *Zur Behandlung der Lungengangrän mit Neosalvarsan.* Beschreibung von vier Fällen. Die Wrkg. des Neosalvarsans war nicht unbedingt sicher. (Dtsch. med. Wchschr. **46.** 797. 15/7. Hamburg-Barmbeck, Allgem. Krankenh.) BORINSKI.

Julius Sonnenfeld, *Terpentinölinjektionen bei der Behandlung entzündlicher Adnextumoren.* Bericht über günstige Erfahrungen mit Terpentinöl, bezw. mit *Terpichin*, einer gereinigten und entharzten Terpentin-Chininlsg. mit Zusatz von Anästhesin (Herst.: Chem. Inst. von Dr. LUDWIG OESTREICH, Berlin). Die Einspritzungen mit Terpichin besitzen vor den Terpentinölinjektionen den Vorzug absoluter Schmerzlosigkeit. (Berl. klin. Wchschr. **57.** 707—8. 26/7. Berlin.) BORINSKI.

A. Mayer, H. Magne und **L. Plantefol**, *Über die toxische Wirkung des Dichloräthylsulfids.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **170.** 1421; C. **1920.** III. 290.) Dichloräthylsulfid besitzt außer seiner lokalen toxischen Wrkg. auf die Gewebe auch allgemeine toxische Eigenschaften, unabhängig vom Wege der Einführung in den Organismus. Die tödliche Dosis beträgt bei Injektion in das Peritoneum 0,002 g pro kg. Es bewirkt in kleinen Dosen Gliedersteife und Betäubung, in größeren Mengen epileptiforme Krämpfe. Daneben beobachtet man ein starkes Sinken des arteriellen Blutdruckes, Hypoleukocytose, vermehrte Tätigkeit der Verdauungsdrüsen und starke histologische Veränderungen (Cytolyse) der Leber, der Niere und des Verdauungstractus. Dichloräthylsulfid gehört zur Klasse der Lymphagoga. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170.** 1625—28. [28/6.*].) RICHTER.

Thomas H. Wignall, *Vergiftung durch Arsenwasserstoff.* AsH_3 in giftigen Mengen eingeatmet, erzeugt Hämolyse, verwandelt Hämoglobin in Methämoglobin und schädigt die Nieren, der Puls wird schwach. In diesem Zustand kann noch Heilung erfolgen. Die As-Ausscheidung im Urin ist noch mehrere Wochen nach der Vergiftung größer als n. In 5 Fällen wurden bis zu 796 mg As_2O_3 in 100 ccm Urin gleich nach der Vergiftung beobachtet. Die quantitative Best. der ausgeschiedenen As-Mengen zeigt, daß viel größere Mengen AsH_3 eingeatmet werden können, als man bisher annahm, ohne daß der Tod eintritt. (Brit. Medical Journal **1920.** 826—27. 19/6. Manchester.) ARON.

J. Stein, *Ein Fall von Luminalvergiftung.* Nach Einnehmen von 0,3 g Luminal wurden erhebliche Vergiftungserscheinungen beobachtet. Vf. fordert, daß die Packung des Luminals 0,10 pro Dosi nicht überschreiten soll. (Therap. Halbmonatsh. **34.** 387—88. 15/7. Saaz.) BORINSKI.

T. Harvey Thomson, *Tödliche Vergiftung durch Wasser-Rebenholde (Oenanthe crocata).* Beschreibung eines Vergiftungsfalles bei einem 40-jährigen Mann; Oenanthe crocata ist eine der giftigsten Pflanzen, giftiger noch als der Schierling (Conium maculatum). Das in Oe. enthaltene „Oenanthotoxin" wirkt auf das Rückenmark und ruft tödlich endende Kämpfe hervor. (Brit. Medical Journal **1920.** 795. 12/6.) ARON.

Alexander G. R. Foulerton, *Über Vergiftung durch Arsenobenzolverbindungen, die bei der Behandlung der Syphilis verwandt werden.* Durch die während des Krieges für das deutsche „606" in England benutzten Ersatzpräparate *Novarsenobillon* und *Kharsivan* kamen zahlreiche Todesfälle vor. Vf. kann aber nicht entscheiden, ob diese Ersatzpräparate giftiger sind als das Originalpräparat. Der Tod

erfolgt bei Vergiftung durch Arsenobenzolverbb. unter den Erscheinungen einer „toxischen Gelbsucht" und fettiger Infiltration von Leber und Nieren. Es handelt sich hauptsächlich um eine As-Wrkg., die aber wahrscheinlich durch den Benzolkern verstärkt wird. (Brit. Medical Journal **1920**. 864—67. 26/6.) ARON.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Dostal und **Weinbach**, *Tebecin, eine fettfreie Tuberkelbacillenvaccine und ihre immuntechnische Sonderstellung.* Darst. der wissenschaftlichen Grundlage, Beschreibung des Herstellungsverf. u. zusammenfassender Bericht über die bisherigen Erfolge mit Tebecin. (Wien. med. Wchschr. **70**. 1033—38. 29/5. 1077—84. 5/6.) Bo.

J. W. Mac Leod und **A. G. Ritchie**, *Die Serumreaktion bei bacillärer Dysenterie. Beobachtungen über Agglutination mit spezieller Berücksichtigung der Verwendung frisch hergestellter Bakterienemulsionen.* Im Gegensatze zu anderen Autoren fanden Vff., daß die durch die mannitvergärenden Stämme hervorgerufene bacilläre Dysenterie in der Regel mit Hilfe der agglutinierenden Wrkg. des Patientenserums diagnostiziert werden kann. Mindestens 80% der untersuchten Fälle besaßen einen Serumtiter von 1 : 40 oder darüber, während solche Grenzwerte bei den Seren nicht infizierter Personen sehr selten waren. Diese günstigen Resultate werden auf die besondere Technik zurückgeführt (makroskopische Methode, Bereitung frischer Emulsionen aus gut bewachsenen 18-stdg. Agarkulturen mit stets gleichen Mengen NaCl-Lsg., Verwendung von kurz vorher isolierten Stämmen, Prüfung jedes Serums sowohl mit Flexner- als auch mit Y-Emulsionen, da etwa 25% der positiv reagierenden Sera nur Y-Bacillen ausflockten). (Journ. of Pathol. and Bacteriol. **23**. 217 bis 223.) DOERR.**

J. Gray, *Die Beziehungen der Spermatozoen zu einigen Elektrolyten II.* (I. vgl. Journ. of Physiol. **53**. 308; C. **1920**. III. 12). Eine Aufschwemmung von Spermatozoen von Echinus miliaris in Meerwasser verhält sich gegenüber 3-wertigen positiven Ionen [$CeCl_3$ oder $La(NO_3)_3$] genau so wie eine Suspension negativ geladener Teilchen solcher Kolloide wie Albumin oder Globulin. Nur in solchen Lsgg., welche die negative Ladung der Spermatozoen aufrecht erhalten, behalten diese ihre Bewegungsfähigkeit. Wenn z. B. durch Zusatz von Na-Citrat den Spermatozoen die negative Ladung genommen wird, tritt Zusammenballung ein. Die Wrkg. der H-Ionen ist sehr intensiv und ändert die Oberflächenladung von Negativ zu Positiv ohne intermediäre Zusammenballung. — Die Art der Oberflächenladung ist für den Befruchtungsvorgang von großer Bedeutung, und auf die Beeinflussung der elektrischen Ladung sind viele künstliche Befruchtungen zurückzuführen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A u. B. **91**. 147—57. 1/3. 1920. [24/10. 1919.] Cambridge, King's College.) ARON.

M. Doyon, *Einfluß des Äthers oder des Alkohols auf die Gerinnung der Milch. Einfluß des Natriumnucleinats auf die Gerinnung der Milch und des Blutes.* Ä. u. A. begünstigen beträchtlich die Labgerinnung der Milch. Na-Nucleinat hindert sie, die Hemmung wird aber durch Zusatz von $CaCl_2$ sofort beseitigt. Wird Blut direkt in Na-Nucleinat aufgefangen, so gerinnt es nicht und erleidet schnell sehr starke Hämolyse. Auch hier ruft $CaCl_2$ die Gerinnung hervor. (C. r. soc. de biologie **83**. 918—19. 19/6.*) SPIEGEL.

6. Agrikulturchemie.

S. Osugi und **T. Uetsuki**, *Untersuchungen über die Acidität des Sauermineralbodens. I.* Wenn die Basen des Bodens durch starke Verwitterung schnell abnehmen, werden kolloidale Stoffe gebildet, welche die Basen stark absorbieren, wodurch freie Säuren entstehen, wenn man solchen Boden mit Salzlsgg. behandelt. Da der Boden Tonerde, bezw. -verbb. enthält, die durch HCl leicht, durch

CH_3COOH aber nicht leicht zers. werden, so findet man beim Behandeln des Bodens mit HCl-Lsg. im Filtrat viel Tonerde, bei Kaliumacetatbehandlung sehr wenig. Der Unterschied der Aciditätsintensität der Filtrate des Bodens mit den genannten Salzlsgg. wird in erster Linie bedingt durch die Wrkg. der durch Absorption des Bodens freigewordenen Säure. Man muß daher den Sauerboden mit Ramman als einen an Basen ungesättigten Boden betrachten. (Ber. d. Ōhara Inst. f. landwirtschaftl. Forsch. 1. 27—52. 1916. Kuraschiki, Japan.) Volhard.

Edgar T. Wherry, *Die Angabe der Acidität und Alkalität, im besonderen bei Böden.* Als neue Einheit wird die Menge von H- u. OH-Ionen eingeführt, die sich in einem Liter reinen W. befindet. Die Anzahl dieser Einheiten wird als *spezifische Acidität und spezifische Alkalität* bezeichnet. Die spezifische Alkalität reinen W. ist demnach gleich 10^0, seine spezifische Acidität ebenfalls 10^0. Einer OH-Ionenkonz. von 10^{-14} entspricht dann die spezifische Alkalität 10^{-7} und die spezifische Acidität 10^7. Man kann auch einfacher die Exponenten angeben, die aber im Gegensatz zu dem bisher üblichen Symbol p_H durch $\varkappa$ dargestellt werden sollen. Für neutrale Lsgg., z. B. W., ist dann $\varkappa_H = 0$ u. $\varkappa_{OH} = 0$. Um den Charakter der Medien in bezug auf ihren Säuren- und Alkaligehalt angeben zu können, werden Böden usw., deren $\varkappa_H$ zwischen 4 und 3, bezw. $\varkappa_{OH}$ zwischen —4 u. —3 liegt, als übersauer (superacid) bezeichnet. Dann folgen mittelsaure (mediacid) Böden mit $\varkappa_H$ zwischen 3 und 2, bezw. $\varkappa_{OH}$ zwischen —3 u. —2, untersaure (subacid) Böden mit $\varkappa_H$ zwischen 2 u. 1, bezw. $\varkappa_{OH}$ zwischen —2 u. —1, mindestsaure (minimacid) Böden mit $\varkappa_H$ zwischen 1 und 0, bezw. $\varkappa_{OH}$ —1 und 0, woran sich dann die mindestalkal., unteralkal., mittelalkal. und überalkal. Böden anschließen. Die Medien mit $\varkappa_H$ zwischen 1 und —1, bezw. mit $\varkappa_{OH}$ zwischen —1 und 1 werden auch als circumneutrale Medien bezeichnet. (Journ. Washington Acad. of Sciences **9**. 305—9. 4/6. 1919. Washington.) J. Meyer.

Sven Odén, *Die Bedeutung der Kalkung von Humusböden.* Der günstige Einfluß einer Kalkung auf Humusböden beruht in erster Linie auf der B. von nützlichen Kalkhumaten. Dabei werden toxische Säuren neutralisiert, und durch das gebildete Kalkhumat die B. von Säuren verhindert; ferner verdrängen die gelösten Ca-Salze adsorbierte Nährstoffe und machen sie zugänglich; ein nennenswerter Einfluß auf die Wasserversorgung findet nicht statt; doch spielt die Oxydationsfähigkeit der humussauren Salze eine große Rolle. (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde **9**. 375—90. Upsala, Chem. Univ.-Lab.) Volhard.

H. Claassen, *Die Begasung der Pflanzen mit Kohlensäure.* Obwohl Riedels Verss. (Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **49**. 132; C. **1920**. III. 165), betreffend die Begasung der Pflanzen mit den kohlensäurehaltigen Gasen der Hüttenwerke, Hochöfen, Kalkbrennereien etc., sowohl in Treibhäusern, als auch im Freiland günstige Ergebnisse gehabt haben, glaubt Vf., daß die Schwierigkeiten (Reinigung der Gase von allen den Pflanzen schädlichen Bestandteilen und gleichmäßige Verteilung des Gases) und Kosten der Übertragung dieser Verss. auf die große landwirtschaftliche Praxis vielfach sehr unterschätzt und die im günstigsten Falle möglichen Steigerungen der Erträge überschätzt werden. (Chem.-Ztg. **44**. 585—86. 7/8.) Wege.

O. Lemmermann, *Kalkdüngungsversuche.* Festgestellt wurde, daß sich eine durchschlagende Wrkg. einer Kalkdüngung nicht bemerkbar gemacht hat; hydraulischer Kalk übte keine schädliche Wrkg. auf Boden u. Pflanze aus; auch starke Düngung mit Kalk hat die Ertragsfähigkeit des Bodens nicht herabgesetzt. (Arbeiten der D. L. G. **269**. 1919. 152—60. Berlin. Sep. v. Vf.) Volhard.

Schluß der Redaktion: den 16. August 1920.