Chemisches Zentralblatt.

1920 Band III. **Nr. 12.** (Wiss. Teil.) **22. September.**

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Kloeppel, *Heinrich Theodor von Böttinger* †. Nachruf. (Ztschr. f. angew. Ch. **33**. 161. 6/7.) JUNG.

Friedrich Bayer †, *13. Oktober 1851—21. Juni 1920.* Nachruf. Würdigung seiner Tätigkeit bei den Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in Leverkusen bei Cöln a. Rh. (Chem.-Ztg. **44**. 505. 8/7.) RÜHLE.

Albert Neuburger, *Hermann Peters* †. Nachruf. (Chem.-Ztg. **44**. 549—51. 24/7. Berlin.) JUNG.

E. Fromm, *Ludwig Gattermann* †. Nachruf, Würdigung der wissenschaftlichen und Lehrtätigkeit GATTERMANNS. (Ztschr. f. angew. Ch. **33**. 185. 27/7. [1/7.] Freiburg.) JUNG.

R. Winderlich, *Kritische Betrachtung bekannter Metallsulfidversuche.* Die Vereinigung von S und Fe läßt sich genau genommen weder zum Nachweise des Satzes der festen Verbindungsverhältnisse, noch zur deutlichen Unterscheidung von Gemenge u. Verb. benutzen. Zur Darst. eines Gemenges dient besser Quarzpulver + NaCl; der S-Blumen-Eisenpulververs. dient besser als einfaches Beispiel eines chemischen Vorganges, der, an einer Stelle eingeleitet, infolge der hohen Reaktionswärme durch die ganze M. fortschreitet. Die in manchen Schulbüchern befindliche Angabe, daß H_2S in den Lsgg. der Ferrosalze keinen Nd. gebe, ist in den „mineralsauren Lsgg. der Ferrosalze" abzuändern. In dem SCHEIDschen Vorbereitungsbuche stimmen bei der Umsetzung der Metalloxyde mit S die vorgeschriebenen Gewichte nicht mit der Formelgleichung überein, z. B. sollen von Fe_2O_3 u. S je 4 g genommen werden, während die Formel $2Fe_2O_3 + 7S \longrightarrow 4FeS + 3SO_2$ ein Verhältnis $10Fe_2O_3$ zu 7 S fordert. Es liegt dies daran, daß zum Teil Ersatz für den bei der Rk. verdampfenden S vorhanden sein muß, zum Teil daran, daß die bei Ggw. von weniger S einsetzende Sulfatbildung durch einen Überschuß von S verhindert werden muß. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **33**. 100—3. Mai. Oldenburg i. O.) RÜHLE.

A. Stock, *Experimentalchemie und physikalische Chemie.* Über die Beziehungen zwischen Experimentalchemie und physikalischer Chemie. (Ztschr. f. angew. Ch. **33**. 149—50. 22/6. [2/6.].) JUNG.

Oliver Lodge, *Atomzerfall und Wärmeenergie.* Es wird die Frage erörtert, ob die Atomenergie nicht bereits unbewußt ausgenutzt wird. Diese Frage wird bejaht, und zwar für den Fall des Sehens, sowie für den Fall der Elektronenausstrahlung eines glühenden Drahtes. Die Theorie des Sehens von LODGE setzt in der Retina einen Stoff voraus, dessen Atome mehrere Millionen Ätherwellenimpulse strahlender Energie aufzunehmen fähig sind. Hierdurch wird so ein Atom zur Aussendung von ein oder mehr Elektronen veranlaßt, durch welche die Nervenendungen gereizt werden. (Nature **104**. 420. 1919.) SWINNE.*

A. Smekal, *Bemerkung zu meiner Notiz: „Spezielle Relativitätstheorie und Probleme des Atomkerns".* (Vgl. LENZ, Naturwissenschaften **8**. 181; C. **1920**. I. 768, und SMEKAL, Naturwissenschaften **8**. 206; C. **1920**. I. 865). Vf. macht zwei Bemerkungen zu speziellen Punkten der Arbeit von LENZ im Anschluß an seine eigene frühere hier zitierte Arbeit. (Naturwissenschaften **8**. 512. 25/6. [20/4.] Wien.) BYK.

W. Schottky, *Gleichgewichtssätze für die elektromagnetisch aufgebaute Materie.* Die Erfolge des Rutherford-Bohrschen Atommodells haben der zeitweise fast aufgegebenen Ansicht von neuem eine gewisse Glaubwürdigkeit verschafft, daß der Aufbau der Materie eine Art kinetischen Gleichgewichts darstelle, in dem die elektromagnetischen Kräfte, die durch Wechselwrkgg. und unter dem Einfluß von Strahlungsfeldern auf die kleinsten Bausteine der Materie wirken, im Mittel ausgeglichen werden nicht durch statische Gegenkräfte, sondern durch Trägheitskräfte, z. B. die Zentrifugalkräfte bewegter MM. Vf. nimmt eine energetische Einheit an, die aus der Energie, Bewegungsgröße usw. von kleinsten Systemen mit konstanter M., Kernen und Elektronen, gebildet, wird und zu der die Eigenfeldenergie der geladenen Teilchen in Ruhe und Bewegung mit hinzugerechnet wird. Dieser steht als einzige weiter in Betracht zu ziehende energetische Einheit die elektromagnetische gegenüber. Vf. stellt auf Grund seiner mit der Quantentheorie verträglichen Anschauungen eine Anzahl von Sätzen über das Gleichgewicht bei elektromagnetisch aufgebauter Materie auf, die Beziehungen zwischen kinetischer, elektromagnetischer und Gesamtenergie darstellen. Diese Beziehungen werden an der Kreis- und Ellipsenbahn des Rutherford-Bohrschen Wasserstoffmodells exemplifiziert und auf die in ihren Einzelheiten noch nicht übersehbaren Prozz. der Verdampfung, insbesondere beim absol. Nullpunkt, und des Zerbrechens eines festen Körpers angewandt. Es wird bei den festen Salzen (NaCl) eine Zunahme der kinetischen Gesamtenergie der Elektronen der äußersten Sphären gegenüber dem Dampfzustand gefolgert. Die Annahme eines elektromagnetisch aufgebauten Hantelmodells für die zweiatomigen Gase enthält eine innere Schwierigkeit, insofern keine ungestörte Superposition einer Rotationsenergie mit anderen Arten von innermolekularer Energie möglich ist. (Physikal. Ztschr. **21**. 232—40. 1/5. [3/2.] Schloß Schaumburg a. d. Lahn.) Byk.

Emil Kohlweiler, *Neuere Anschauungen über die chemischen Elemente und ihre Atome II.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **21**. 203; C. **1920**. III. 113). Vf. geht näher auf die Konfiguration der primären Bausteine H_2^{++}, He^{++} und Elektron in den Kernen der abgeleiteten Atome ein, wobei er das Verh. der Elemente durch ihre Anordnung in einem räumlichen periodischen System zum Ausdruck bringt. (Physikal. Ztschr. **21**. 311—16. 15/6. [Febr.] Stuttgart.) Byk.

Karl Fehrle, *Über eine neue periodische Beziehung zwischen den Atomgewichten der chemischen Elemente. II. Das Gesetz der gespiegelten Reste.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **21**. 162; C. **1920**. I. 866). Der Gang der Differenzen in den At.-Geww. gegenüber den sogen. idealen At.-Geww. des Vfs. ist von der Ordnungszahl 37 ab das Spiegelbild der Kurve der Ordnungszahlen 1—37. Dies wird dazu benutzt, um At.-Geww. unsicherer Elemente für höhere Ordnungszahlen zu korrigieren und unbekannte At.-Geww. vorauszusagen. (Physikal. Ztschr. **21**. 382—85. 15/7. [23/3].) Byk.

G. Masing, *Über elastische Nachwirkung und elastische Hysteresis bei Metallen.* (Ztschr. f. Metallkunde **12**. 33—43. 1/2. — C. **1920**. I. 446.) Byk.

Karl Lichtenecker, *Das Leitvermögen verdünnter mischkrystallfreier Legierungen.* (Bemerkungen zu der gleichnamigen Abhandlung des Herrn C. Burger.) (Vgl. Burger, Physikal. Ztschr. **26**. 73; C. **1919**. I. 686.) Die von Burger mitgeteilten Endformeln führen in bestimmten Fällen zu unmöglichen Werten für die Leitfähigkeit der Legierung. Es werden die beiden Grenzfälle betrachtet, daß nichtleitendes Material in einem Leiter, und daß leitendes Material in nichtleitendem Medium eingebettet ist. Gerade innerhalb des Gebietes, in dem die Burgersche Formel mit der Theorie verträgliche Ergebnisse liefert, vermag sie nichts Einwandfreies auszusagen. Wenn man der Burgerschen Formel etwas entnehmen kann, allerdings mit der ihrer Ableitung anhaftenden Unsicherheit, so ist es das, daß die Unterschiede in der Leitfähigkeit, die durch die Gestalt der Materialgrenzen

zwischen den Legierungsbestandteilen hervorgerufen werden, jedenfalls recht gering sind. (Physikal. Ztschr. **21**. 352—54. 1/7. [31/1.] Wien.) Byk.

Stanislaw Glixelli, *Über die Abhängigkeit der Elektroosmose von den chemischen Eigenschaften des Diaphragmas.* In der Theorie der Elektrosmose liegt die Annahme zugrunde, daß das Potential der beweglichen Schicht der Flüssigkeit φ_i von dem Potential φ_a der an der Wand des Diaphragmas haftenden Schicht verschieden ist. Es besteht eine Proportionalität zwischen dem Potentialunterschied $(\varphi_i - \varphi_a)$ der elektrischen Doppelschicht und der Geschwindigkeit der Elektroosmose, bezw. Kataphorese. Es fragt sich nur, welche Umstände den Potentialunterschied bewirken, u. welcher Mechanismus der Entstehung einer Ladung in der elektrischen Doppelschicht zugrunde gelegt werden soll. Unsere Kenntnisse hierüber beschränken sich nur darauf, daß die elektrische Doppelschicht durch Zusatz von Elektrolyten erheblich beeinflußt wird, und zwar insbesondere von den H- und mehrwertigen Ionen, von den Kationen der Schwermetalle und der zusammengesetzten organischen Basen, daß ferner die positiv geladenen Diaphragmen von den Anionen, die negativ geladenen dagegen von den Kationen entladen werden. Die bisher angewandten Methoden gestatten jedoch nicht, mit stärkeren Konzz. der Elektrolyte zu arbeiten. Vf. hat nun eine Methode der Beobachtung und angenäherten Messung der Geschwindigkeit der Elektroosmose ausgearbeitet, welche sich besonders zur Best. des isoelektrischen Punktes eignet. Die Methode kann bei Gelen und pulverartigen Stoffen angewandt werden und gestattet, mit Konz. der Elektrolyte zu arbeiten, die der 0,5-n. gleich kommen. Zunächst wurde auf diese Weise der Einfluß der H-, bezw. OH-Ionen auf die elektrische Ladung anorganischer Gele untersucht; nämlich der Kieselsäure und der Wolframsäure, des Antimonsäureanhydrids, der Zinn- u. Titansäure, des Berylliumoxyds u. Berylliumhydroxyds, des Zink-, Eisen- und Magnesiumoxyds, des Nickelhydroxyds u. Silberoxyds. Zum Teil ist die Konz. der H', bezw. OH' im isoelektrischen Punkte ermittelt worden, zum Teil die untere Grenze ihres Wertes. Hinsichtlich der H-Ionenkonz. im isoelektrischen Punkte zerfallen die untersuchten Stoffe ganz deutlich in vier Gruppen: Säuren, saure Ampholyte, basische Ampholyte und Basen. Die Ergebnisse der Unters. wurden vom Standpunkte der gegenwärtigen Theorien der Entstehung der elektrischen Ladung der Kolloidteilchen erörtert. (Krak. Anz. [A] **1917**. 102—28.) A. Schulze.*

Robert W. Lawson, *Photophorese.* Bericht über die Experimentalarbeiten von Ehrenhaft und seinen Schülern, sowie über einige theoretische und astronomische Untersuchungen zu demselben Thema. (Nature **103**. 514—15. 1919.) Seeliger.*

Robert W. Lawson, *Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 118. Der Aggregatrückstoß als Begleiterscheinung des Zerfalls α-strahlender Substanzen.* Es ist wiederholt beobachtet worden, daß elektrolytisch auf Metallbleche niedergeschlagenes Polonium die in seiner nächsten Umgebung befindlichen Gegenstände mit Aktivität infiziert. Die Erklärung dafür ist folgende. Das Polonium ist in Atomanhäufungen auf der metallischen Unterlage niedergeschlagen. Fliegt nun aus so einem Aggregat von Poloniumatomen ein α-Teilchen heraus, so erhält das Aggregat einen Rückstoß in entgegengesetzter Richtung und verläßt die Unterlage. Der Vf. bezeichnet die Erscheinung als Aggregatrückstoß und untersucht ihre Abhängigkeit von der Natur des als Unterlage benutzten Metalls u. vom herrschenden Gasdruck. Auch wird auf die Bedeutung dieses Rückstoßes bei Bestimmung der Lebensdauer des Poloniums hingewiesen. (Wien. Anz. **1919**. 86—88.) Meitner.*

Robert W. Lawson, *Der Aggregatrückstoß von radioaktiven Substanzen aus α-Strahlen.* Der Vf. weist unter Bezugnahme auf eine Arbeit von Ratner

(Fortschr. d. Phys. **74**. [2] 60—61. 1918) darauf hin, daß er die Tatsache, daß benachbarte Gegenstände von auf Metallblechen niedergeschlagenen α-strahlenden Substanzen infiziert werden, durch den sogenannten Aggregatrückstoß erklärt habe. (Nature **102**. 464—65. 1919.) Meitner.*

J. E. Lilienfeld und **Franz Rother**, *Untersuchungen über die sichtbare blaugraue Brennfleckstrahlung an der Lilienfeldröhre.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **21**. 249; C. **1920**. III. 328.) Berichtigung, die eine irrtümliche Inbezugsetzung der Polarisationsebene des Nikols zur Richtung des elektrischen Vektors betrifft. (Physikal. Ztschr. **21**. 360. 1/7. [8/7.] Leipzig, Physikal. Inst. d. Univ.) Byk.

Helmut Simon, *Über Fluorescenzabsorption.* Unters. der Frage, ob die Absorption von Lsgg. durch intensive Fluorescenzerregung verstärkt wird. Gemessen wird mit verschiedenen Spektralphotometern die Absorption von Fluorescein- und Eosinlsgg. zwischen 590 und 490 $\mu\mu$ ohne u. mit seitlicher Bestrahlung. Die Lsg. wird zum Teil dicht am Photometer, zum Teil in größerer Entfernung aufgestellt, so daß die in den Meßapp. dringende Fluorescenzhelligkeit gering ist, u. eine etwa vorhandene „Fluorescenzabsorption" leichter zu messen ist. In Übereinstimmung mit älteren Unterss. von Camichel, Kämpf, Becquerel u. a. wird niemals eine außerhalb der Meßfehler von 1—2% liegende Steigerung der Absorption während der Fluorescenzerregung gefunden (wie vom Standpunkt der Bohrschen Theorie auch nicht anders zu erwarten ist, da die seitliche Bestrahlung mehr Moleküle in den emissionsfähigen Zustand bringt, ohne die Zahl oder den Zustand der absorbierenden Moleküle zu ändern). (Beiblätter **43**. 730. 1919.) Ladenburg.*

F. O. Rice, *Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Ultraviolettabsorption einer reinen Substanz.* Ein Gehalt von 1 bis 2% eines zweiten Lösungsmittels ist ohne Einfluß auf die Absorption des *Acetons* oder anderer aliphatischer Ketone. Man braucht daher das Lösungsmittel nicht allzu sorgfältig zu reinigen. Das Keton selbst muß optisch rein sein, d. h. frei von absorbierenden Verunreinigungen. Der Einfluß irgendeines Umstandes auf das Absorptionsvermögen tritt bei den höheren Ketonen in der gleichen Weise hervor wie beim Aceton; nur quantitativ schwächer. *Hexamethylaceton* ändert seine Absorptionsbande nicht durch Auflösung in A. oder in W.-A.-Gemischen. Die sämtlichen Ketone mit Ausnahme von Aceton u. Methyläthylketon folgen dem Beerschen Gesetz. Ihre molekulare Extinktion ist konstant 21,2, gleichgültig ob das Keton rein oder gelöst ist. Die Abweichung bei den genannten beiden Ketonen ist wahrscheinlich auf Assoziation durch ein ionisierendes Lösungsmittel wie W. zurückzuführen. Die Regel von Kundt, nach der mit wachsender Refraktion des Lösungsmittels die Absorptionsbande nach Rot rücken soll, gilt in erster Annäherung. Ionisierende Lösungsmittel bewirken im allgemeinen eine Verschiebung nach Ultraviolett. Die Kundtsche Regel wurde an den folgenden Lösungsmitteln geprüft: Hexan, CCl_4, Methylacetat, Ä., Chlf., Propylalkohol, Essigsäure, Formamid, Methylalkohol. In der homologen Reihe der Alkohole als Lösungsmittel bewirkt der Übergang zum höheren Homologen eine konstante Verschiebung des Absorptionsstreifens mit Ausnahme von CH_3OH und A. Das gleiche gilt von der homologen Reihe der gesättigten KW-stoffe. (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 727—35. April. [28/1.] New York, Havemeyers Chem. Lab. d. Univ.) Byk.

J. Eggert, *Die chemische Theorie der Farbe von Hantzsch.* Vf. behandelt im Anschluß an die Arbeiten von Hantzsch und seiner Schule die Fragen, wie die Farbe eines Körpers von seinem Molekularzustand (fest, fl., gasförmig, gelöst) abhängt, und wie die Farbänderungen zu deuten sind. Die Hantzsche Auswertung der Absorptionsspektralanalyse hat bereits auf den drei wichtigen chemischen Gebieten der Wernerschen Koordinationslehre, der Dissoziationstheorie u. der Konstitutionserforschung der Säuren zu bedeutenden Erfolgen geführt. (Naturwissenschaften **8**. 529—33. 2/7. Berlin.) Byk.

F. Paul Liesegang, *Doppelbrechung und Polarisation. Ein Versuch, die physikalische Erklärung dieser Erscheinungen zu veranschaulichen.* Zur Erklärung der Vorgänge werden elastische Schwingungen fester Körper und einseitig befestigter Stäbe vergleichend herangezogen. Es wird das Auftreten der ordentlichen und außerordentlichen Welle beim Kalkspat erklärt und die Lage der Schwingungsrichtungen abgeleitet. (Dtsch. Opt. Wchschr. **1920.** 43—45.) Schulz.*

J. Elster † und **H. Geitel**, *Über eine scheinbare photoelektrische Nachwirkung am Kalium und über den Einfluß der Entgasung auf den Photoeffekt an Metallen.* Beim Gebrauche von photoelektrischen Alkalimetallzellen zur Vergleichung kleiner Lichtstärken z. B. bei der Photometrie des Fixsternlichtes kann sich als Fehlerquelle eine gewisse Nachwirkung nach voraufgegangener stärkerer Belichtung bemerklich machen. Sie besteht in einer schwachen Elektrizitätsströmung durch die Zelle nach vollkommenem Abschluß des Lichtes, die mit der Zeit schnell abklingt. Es ergibt sich, daß eine eigentliche Nachwirkung nicht vorliegt, sondern daß diese durch eine Phosphorescenz des Glases und des in der Zelle gebildeten Kaliumhydrids vorgetäuscht wird. Hieraus ergibt sich die Vorschrift, bei photoelektrischen Arbeiten an sehr schwachen Lichtquellen die Einw. starker Lichtreize auf die Alkalimetallzellen zu vermeiden. Ein weiteres Auskunftsmittel läge in der Herst. hydridfreier Zellen. Praktisch hat dieser Vorschlag keine Bedeutung, da die größte Empfindlichkeit der Zellen gerade erst durch die Einw. des Glimmstromes auf das Alkalimetall in verd. H_2 erzielt wird, die Entstehung der Hydride also zur Voraussetzung hat. Im Zusammenhang hiermit untersuchten Vff. die Frage, ob man den Gasgehalt des Metalles als notwendige Voraussetzung für das Zustandekommen der lichtelektrischen Elektronenemission aufzufassen hat. Vff. beabsichtigten, lange fortgesetzte Messungen der Intensität des lichtelektrischen Sättigungsstromes am K unter konstanter Belichtung und unveränderlicher beschleunigender Spannung auszuführen, während das Metall zwischendurch durch Sieden im Vakuum einer Gaedeschen Diffusionspumpe mehr u. mehr entgast wurde. Die unsichere u. häufig unterbrochene Belieferung des Arbeitsraumes der Vff. mit Gas und elektrischem Strom in den letzten Jahren zwang indes, diesen Plan aufzugeben, da es unmöglich war, die Diffusionspumpe in sicheren Betrieb zu setzen. Es wurde indes durch Änderung der Untersuchungsmethode wenigstens ein Beitrag zu der Frage geliefert. Zur Herst. des Vakuums wurde eine gewöhnliche Gaedesche Pumpe verwandt, deren Vorvakuum von einer Wasserstrahlpumpe unterhalten wurde. In zwei Versuchsreihen wurde einmal eine erhebliche Menge des Alkalimetalles dem Prozeß der Entgasung unterworfen; das andere Mal wurde der Photoeffekt an minimalen Mengen, nämlich an molekularen Schichten des Alkalimetalles untersucht, deren Vorhandensein eben nur durch ihr lichtelektrisches Verhalten erkannt wird. Die Hartnäckigkeit, mit der das K das Gas festhält, wurde auch durch die Verwendung dünner Schichten nicht völlig überwunden, u. es wurde deshalb statt des Metalles auch das Amalgam einem Entgasungsprozeß unterworfen. Der Entgasungsvers. wurde noch auf das im Vakuum leichtflüchtige Cd ausgedehnt. Da dies Metall nicht mehr auf sichtbares Licht anspricht, so kann es nur in Zellen aus Uviolglas als photoelektrisches Material bei Belichtung durch Ultraviolett untersucht werden. Die Unterss. haben keinen Anhalt dafür erbracht, daß der Gasgehalt eines Metalles für das Zustandekommen der lichtelektrischen Wrkg. notwendig sei. (Physikal. Ztschr. **21.** 361—67. 15/7. [2/3.].) Byk.

Martin Krause, *Der Wärmeinhalt feuchter Luft.* Der Wärmeinhalt Q feuchter Luft bei der Temp. t wird gewöhnlich dargestellt durch die Formel:

$$Q = c_{pL} \cdot t + \varphi \cdot G \cdot [\lambda_s + c_{pD}(t - t_s)],$$

in der φ die relative Feuchtigkeit, G die in 1 kg Luft bei der Sättigungstemp. t_s enthaltene Dampfmenge in Kilogrammen, λ_s die Gesamtwärme des Dampfes bei t

und c_{pL}, bezw. c_{pD} die spez. Wärmen von Luft, bezw. Dampf bedeuten. Setzt man den Temperaturkoeffizienten der Verdampfungswärme in erster Näherung gleich der Differenz der spez. Wärmen von Dampf und Flüssigkeit, so läßt sich jene Formel einfacher schreiben als $Q = c_{pL} \cdot t + \varphi \cdot G \cdot \lambda_t$. Hierbei bezeichnet λ_t die Gesamtwärme des Dampfes bei der Temp. t. (Ztschr. f. d. ges. Kälte-Ind. **27**. 13.) Henning.*

J. Narbutt, *Reduzierte Umwandlungs- und Schmelztemperaturen.* Unter bestimmten Ansätzen für die Entropie als Temp.-Funktion leitet Vf. die folgenden Sätze ab. Bei gleichen reduzierten Tempp. ist das Verhältnis von Umwandlungs-, bezw. Erstarrungsaffinität zur Umwandlungs-, bezw. Erstarrungswärme bei der Umwandlungs-, bezw. Schmelztemp. für alle Substanzen gleich. Bei gleichen reduzierten Tempp. ist das Verhältnis von Umwandlungs-, bezw. Erstarrungswärme zur Umwandlungs-, bezw. Erstarrungswärme bei der Umwandlungs-, bezw. Schmelztemp. für alle Substanzen gleich. Beide Sätze werden an Halogensubstitutionsprodd. des Bzl. hinreichend gut bestätigt. (Physikal. Ztschr. **21**. 341—49. 1/7. 1920. [August 1919.] Dorpat.) Byk.

B. Anorganische Chemie.

Henry Miers, *Einige Charakteristica im Wachstum der Krystalle.* Krystalle ändern ihre Form während des Wachstums nicht nur durch Entw. neuer Flächen, sondern zeigen häufig die Neigung, zuerst als Nadeln und dann in regulärer Form zu erscheinen. Bei Abkühlung einer übersättigten Lsg. in einem offenen Trog ist, wenn die Lsg. gerührt wird, bei einer bestimmten Temp. eine plötzliche Änderung des Brechungsindex festzustellen unter gleichzeitiger Ausscheidung neuer Krystalle oder vermehrtem Wachstum schon vorhandener. Bei $NaNO_3$-Lsg. findet z. B. die spontane B. von Kryställchen 10° unter der Sättigungstemp. statt. Weitere Verss. bezogen sich auf wss. Lsgg. und binäre Mischungen. (Nature **103**. 239—40. 1919.) Schulz.*

Oswald Blackwood, *Die Existenz homogener Gruppen großer Ionen.* Mittels des etwas abgeänderten Zelenyschen App. wird gezeigt, daß sich beim Versprühen von Wasser im Gegensatz zu dem Befunde anderer Forscher nicht verschiedene wohldefinierte Gruppen von großen Ionen bilden. (Proc. National Acad. Sc. Washington **6**. 253—56. Mai. [12/3.] Ryerson-Lab. d. Univ. Chicago.) J. Meyer.

O. U. Vonwiller, *Bemerkungen über die elastischen Eigenschaften des Selens.* In der glasigen Form besitzt Se eine Viscosität wie etwa Pech, so daß es unter dem Einfluß von Kräften fortgesetzt fließt. Durch Beleuchtung wird die Fließgeschwindigkeit vergrößert. Die Viscosität der krystallinischen Form ist geringer als die der glasigen. (Nature **104**. 347. 1919.) Berndt.*

G. Gruber, *Über die Verwandtschaft von Jod und Brom zum Sauerstoff.* Bei Einw. von Jod auf eine Lsg. von $KBrO_3$ in W. wird Br unmittelbar durch Jod verdrängt. Eine gleiche Einw. findet durch Br auf $KClO_3$ nicht statt. Auch die Einw. von Jod auf $KClO_3$ ist nicht so einfach, wie die Umsetzung von Jod u. $KBrO_3$; es bildet sich zunächst Dijodat nach:

$$2KClO_3 + 2J + H_2O = KHJ_2O_6 + KCl + HClO \quad \text{und weiter:}$$
$$KHJ_2O_6 + KCl + HClO = 2KJO_3 + H_2O + Cl_2 \quad \text{und:}$$
$$3HClO = HClO_3 + 2HCl.$$

(Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **33**. 107—8. Mai. Königsberg i. Pr.) Rühle.

Alois Bilecki, *Über das Atomgewicht des Wasserstoffs und seine Beziehung zur Proutschen Hypothese.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **108**. 113; C. **1919**. III. 842.) Die Maßzahl für das *At.-Gew. des H* muß ein ganzzahliges Verhältnis zwischen H u. O ermöglichen und mit $n = 0/52$ und der Einheit vereinbar sein. Nimmt man $O : Ag = 16 : 108$ an, so muß $^1/_{40}\, n = 0{,}007\,692\,307$ die zu suchende

Zahl sein. Die Zahl gibt mit den aus den neueren Werten für das Verhältnis der DD. H : O und das At.-Gew. des H berechneten Zahlen Differenzen, die etwa 8 Milliontel der Einheit betragen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **110**. 335—38. 29/4. 1920. [30/12. 1919.] Troppau, Staatshandelsschule.) Jung.

Alois Bilecki, *Das Atomgewicht des Phosphors im Verhältnis zu dem des Silbers.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **110**. 335; vorst. Ref.) Die Durchrechnung nach der Analyse des PBr von Baxter, Moore u. Boylston (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **74**. 379; C. **1912**. I. 1536) ergibt, daß das *At.-Gew. des P* 101 *n* für $n = 0{,}307\,350\,427$ innerhalb der Beobachtung liegt und mit dem internationalen At.-Gew. übereinstimmt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **110**. 339—40. 29/4. 1920. [30/12. 1919.] Troppau, Staatshandelsschule.) Jung.

Alois Bilecki, *Das Verhältnis des Atomgewichtes von Barium zu dem des Silbers.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **110**. 339; vorst. Ref.) Bei der Berechnung des *At.-Gew. des Ba* aus den Br- u. Cl-Verbb. im Verhältnis zu Ag zu 447 *n* für $n = 0{,}307\,350\,427$ liegt die Zahl innerhalb der Maxima u. Minima; nur in dem Verhältnis $BaCl_2 : 2Ag$ ist ein Mangel an Übereinstimmung mit dem geforderten Wert 447 *n* wahrzunehmen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **110**. 341—44. 29/4. 1920. [30/12. 1919.] Troppau, Staatshandelsschule.) Jung.

Carl Renz, *Lichtreaktionen mit Cerdioxyd.* Die Eigenschaft mancher Sorten des *Cerdioxyds*, in starkem Licht eine graue Färbung anzunehmen, die im Dunkeln wieder verschwindet, beruht auf einer geringen Beimischung von *Praseodymoxyd* oder *Terbiumoxyd* und ist jedenfalls durch eine wechselseitige Änderung der Oxydationsstufen bedingt. Unter der Annahme eines sich über die vertikalen Reihen des periodischen Systems bewegenden Aufbaues wären die in ihrer Stellung noch fraglichen seltenen Erdelemente in die dritte Gruppe derart einzustellen, daß sie sich, mit Praseodym beginnend, an das Lanthan nach oben anschließen. Sie werden als Metaelemente oder genauer als Metahomologe u. elementare Übergangsformen des Aufbaues innerhalb der dritten Familie betrachtet, und zwar in der Reihe Skandium—Yttrium—Lanthan—folgenden Lanthan—Homologe (noch unbekannt). (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **110**. 104—6. 24/2. 1920. [24/10. 1919.] Athen. Privatlab.) Jung.

Stefan Meyer und **Viktor F. Hess**, *Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 122. Über die Konstanz des Verhältnisses von Aktinium zu Uran in natürlichen Erzen.* Es wird seit langem angenommen, daß sich die Aktiniumreihe durch eine Seitenabspaltung aus der Uranradiumreihe herleitet. Hieraus ergibt sich, daß das Verhältnis von Aktinium zu Uran, bezw. Radium in beliebigen Uranmineralien einen konstanten Wert haben muß. Dieser Annahme lagen aber bisher nur spärliche und nicht sehr gut übereinstimmende Beobachtungen, hauptsächlich von Boltwood, zugrunde. Die Vff. haben daher die behauptete Konstanz des Verhältnisses Ac : U einer eingehenderen Prüfung unterzogen u. dabei Uranerze möglichst verschiedener Herkunft und Zus. verwendet. Zur Unters. gelangte amorphe Joachimsthaler Pechblende, krystallisierte Pechblende von Morogoro, Bröggerit und zwei verschiedene Proben von Thorianit. Die Substanzen wurden in Mengen, die etwa 30 g Uran entsprachen, mit konz. HNO_3 gelöst, mit W. auf 1 l verdünnt und in bestimmte Quirlflaschen gebracht; mittels eines konstanten Luftstromes wurde dann zuerst die Radiumemanation weggeblasen und dann unmittelbar darauf der aktive Nd. des Aktiniums (plus einem Teil des eventuell vorhandenen Thoriniederschlags) an einer negativ geladenen Platte gesammelt. Aus den bekannten Halbwertszeiten für Ac B + C und Th B + C konnte der von Ac B + C herrührende Betrag leicht ermittelt werden. Die erhaltenen Aktivitäten sind nicht groß; es wurde aber bei wiederholten Messungen recht befriedigende Übereinstimmung erzielt. Als Resultat ergab sich, daß tatsächlich das Ver-

hältnis Ac : U in sämtlichen Erzen ein konstantes ist. Damit erhält die Annahme, daß die Aktiniumreihe genetisch vom Uran abzuleiten ist, eine gesicherte Stütze. (Wien. Ber. **128**. [2a] 909—24. 1919.) HAHN.*

Wilh. Palmaer, *Zur Kenntnis des regulinischen Bleisuperoxyds.* Ermittelung der D., der Härte und der elektrischen Leitfähigkeit. (Medd. Kgl. Vetenskaps akad. Nobelinst. 5. Nr. 31. 15 S. 1919.) SCHEEL.*

Stefan Fabiani, *Über Dispersion und Extinktion einiger Metalle.* Brechungs- und Extinktionskoeffizient sind für Ta, As, V und eine HEUSLERsche Legierung von der Zus. 58,9% Cu, 26,5% Mn, 14,6% Al ermittelt worden in einem Wellenlängengebiet von etwa 480—720 $\mu\mu$. Monochromatisches, unter 45° zur Einfallsebene polarisiertes Licht wird von der Metallfläche reflektiert und durch eine drehbare $^1/_4\gamma$-Platte (für Na-Licht) in Verbindung mit dem KRAFT-ZAKRZEWSKIschen Halbschattenanalysator untersucht. Einflüsse von Verunreinigungen auf die Phasendifferenz werden durch Anwendung verschiedener Polierverf. ausgeschaltet. Mißt man die Phasendifferenzen δ für zwei Einfallswinkel φ, so kann man die Werte v_0 und $\varkappa_0$ für senkrechte Inzidenz berechnen durch sukzessive Näherung. Die gefundenen Werte sind:

λ	Tantal		Arsen		HEUSLERsche Leg.		Vanadium	
	v_0	$\varkappa_0$	v_0	$\varkappa_0$	v_0	$\varkappa_0$	v_0	$\varkappa_0$
473	2,10	2,18	2,84	2,71	—	—	—	—
497	2,15	2,16	2,96	2,59	1,90	2,92	2,55	3,08
544	2,19	2,16	3,17	2,48	2,08	3,18	2,78	3,12
579	2,17	2,14	—	—	—	—	2,90	3,17
589	2,18	2,16	3,58	2,40	2,24	3,42	2,90	3,13
638	2,10	2,23	3,59	2,32	2,39	3,65	3,06	3,21
707	1,95	2,40	3,62	2,25	2,28	3,93	3,14	3,23

Die spezifische Leitfähigkeit σ, die sich bei Annahme einer freien Elektronengattung nach DRUDE aus

$$v_0 \varkappa_0 = \frac{2\pi}{n} \frac{\sigma}{1 + n^2 \vartheta^2}, \qquad v_0^2 - \varkappa_0^2 = 1 - \frac{4\pi\sigma\vartheta}{1 + n^2\vartheta^2}$$

ergibt, ist nicht konstant, was auf die Einw. der Oberflächenschichten zurückgeführt wird. (Krak. Anz. [A] **1917**. 164—204.) SCHULZ.*

C. Mineralogische und geologische Chemie.

F. Streintz und **A. Wesely**, *Über unipolare Leitung an Krystallen.* II. Mitteilung. (Vgl. Physikal. Ztschr. **21**. 42; C. **1920**. I. 558.) Der große Übergangswiderstand an den Grenzflächen von Silberglanz ließ eine ungewöhnlich hohe Unipolarität erwarten. Die Beobachtung bestätigte diese Vermutung. Als Zuleitung erweist sich Messing als geeignet. Die Temp. übt keinen wesentlichen Einfluß aus. Unter Umständen bricht während der Messungen die Unipolarität des Silberglanzes plötzlich zusammen. (Physikal. Ztschr. **21**. 316—21. 15/6. 1920. [Weihnachten 1919.] Graz, II. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

Franz Streintz, *Über unipolare Leitung an Krystallen.* (III. Mitteilung.) (Vgl. STREINTZ und WESELY, Physikal. Ztschr. **21**. 316; vorst. Ref.) Wird die untere blanke Fläche eines leitenden Sulfidkrystalles gegen eine amalgamierte Pb-Platte gepreßt, die obere nicht gescheuerte mit einer Zuleitung aus Messing, Cu, Ag oder Pt versehen, so erhält man nur an der letzteren einen nennenswerten Übergangswiderstand, der durch die B. eines Molekularkondensators zwischen Erz und Metall entsteht. Eine derartige Anordnung nennt Vf. ein Krystalldetektorsystem. Die besonders ausgeprägten Eigenschaften des Silberglanzes ließen erwarten, daß ein aus diesem Sulfid hergestelltes System zu anschaulichen Vorstellungen über

die Natur der polaren Leitung führen dürfte. Es zeigt sich ein Peltiereffekt, der auf eine Abkühlung der Messingplatte gerichtet ist. Silberglanz sollte sich thermoelektronegativ gegen das Zuleitungsmetall verhalten. Dies wurde qualitativ nachgewiesen, während sich bei Bleiglanz die thermoelektrische Kraft messend verfolgen ließ. (Physikal. Ztschr. **21.** 367—74. 15/7. [6/3.] Graz, II. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

Roger C. Wells, *Mitteilung über Brannerit.* (Vgl. HESS u. WELLS, Journ. Franklin Inst. **189.** 225; C. **1920.** III. 124.) Bei der Unters. des *Brannerits* ließ sich mit den gewöhnlichen Verff. kein *Helium* isolieren. Nach dem Behandeln des mit Natriumbisulfat entwickelten Gases mit Holzkohle unter Kühlung mit fl. Luft konnte die Ggw. von He nachgewiesen werden. (Journ. Franklin Inst. **189.** 779—80. Juni.) JUNG.

O. Hackl, *Angeblicher Fuchsit aus dem Radlgraben bei Gmünd in Kärnten; Chromgehalte von Gesteinen derselben Lokalität.* Die äußere dünne grüne Schicht eines Gesteins aus dem Radlgraben ist seit langer Zeit in der Literatur u. neuerdings noch von F. BECKE als *Fuchsit* bezeichnet worden, was vom Vf. auf Grund chemischer Unters. bestritten worden ist, da Fuchsit 1—4% Cr_2O_3 enthält, während in dem fraglichen Mineral kein Cr gefunden wurde. Da die Angaben des Vfs. erneut von F. BECKE u. a. bestritten worden sind, so hat Vf. das Mineral und 7 Gesteine aus der Nachbarschaft nach den von ihm (Chem.-Ztg. **44.** 63; C. **1920.** II. 478) angegebenen Methoden qualitativ und quantitativ untersucht und festgestellt, daß minimale Spuren von Cr in allen vorhanden sind (0,006—0,11% Cr_2O_3), aber in dem vermeintlichen Fuchsit mit am wenigsten (0,017% Cr_2O_3), so daß die Behauptung, es liege Fuchsit vor, endgültig widerlegt ist. (Verh. geol. Reichsanst. Wien **1920.** 112—16. Mai-Juni.) BISTER.

H. D. Miser und **J. G. Fairchild**, *Hausmannit im Batesvilledistrikt Arkansas.* Ein in den Manganlagerstätten des Batesvilledistrikts gefundenes, bisher als Braunit angesprochenes Mineral ist auf Grund der chemischen Analyse und der Unters. der opt. und physikalischen Eigenschaften als Hausmannit erkannt worden. Es ist spröde, stahlgrau, mit rotbraunem Strich und schwach metallischem Glanz, schwach magnetisch. D. ca. 4,8. Härte 5,5. Die Krystalle sind klein und nicht meßbar. V. im Fernvalekalkstein, meist aber in dessen Zers.-Prod., Ton. Das einzige Mn-Oxyd, mit dem der Hausmannit, innig gemischt, zusammen vorkommt, ist Psilomelan, dessen kompakte MM. vielfach von dem mehr oder weniger grobkörnigen Hausmannit vollständig durchwachsen sind. Auch in dem sorgfältig mit der Lupe ausgesuchten Analysenmaterial, das scheinbar völlig von Psilomelan befreit war, konnte dieser auf polierten Flächen noch als Rißfüllung erkannt werden. Der Hausmannit ist völlig frei von SiO_2. Die Prüfung auf gelatinöse SiO_2 ist das beste Unterscheidungsmittel vom Braunit. — Die Vff. halten das von R. A. F. PENROSE jr. (Arkansas Geol. Survey, Ann. Rept. **1890.** 148) als SiO_2-freien Braunit beschriebene Mineral nach seiner Beschreibung für eine zufällige Mischung von Hausmannit und Psilomelan im Verhältnis Mn_2O_3. (Journ. Washington Acad. of Sciences **10.** 1—8. 4/1.) BI.

F. Rinne, *Die geothermischen Metamorphosen und die Dislokationen der deutschen Kalisalzlagerstätten.* Zusammenfassende Darstellung der Bedeutung, welche die Salzgesteine für die Metamorphosen- und Dislokationslehre haben, so weit letztere das petrographische Wesen des Materials beeinflußt. Nach der Besprechung des theoretischen Salzprofils werden die natürlichen Salzfolgen und ihre Abhängigkeit von Lagerstättenpseudomorphosierung, Deszendenzbildung, geothermischen Metamorphosen und Retromorphosen beschrieben. — Der Abschnitt über die Dislokationen der Salzgesteine ist wesentlich von geologischem Interesse. (Fortschr. d. Mineral., Krist. u. Petr. **6.** 101—36. Leipzig, Inst. für Min. u. Petr.) BISTER.

Karl Hinterlechner, *Über die alpinen Antimonitvorkommen: Maltern (Nied.-*

Österr.), Schlaining (Ungarn) und Trojane (Krain). Nebst Mitteilungen über die Blei Quecksilbergrube Knapovče in Krain. Die VV. von Maltern im Bezirk Kirchschlag und Schlaining im Tauchental bilden zusammen eine Antimonprovinz. Auch das auf den ersten Blick eine davon ganz abgesonderte Stellung einnehmende V. von Trojane erweist sich durch die Nebenmineralien, die Form der Erzlager und das V. zahlreicher Thermen u. Mineralquellen als von demselben primären Magmaherde gebildet. Für die Schleininger Antimonerze gelten der dortige Serpentin u. die benachbarten Basalte, für Trojane die Dacite und Andesite als Erzbringer. — Die geologischen und petrographischen Verhältnisse werden unter Verarbeitung der gesamten Literatur eingehend behandelt. (Jahrb. geol. Reichsanst. Wien **67**. 341 bis 404. Sept. 1918.) Bister.

Wilhelm Hammer, *Die Erzführung des Verrucano in Westtirol.* Eingehende Beschreibung der geologischen u. stratigraphischen Verhältnisse des als Verrucano bezeichneten, aus groben Quarzkonglomeraten mit quarzig-serizitischem Bindemittel bestehenden klastischen Gesteins, das durch einen allgemein verbreiteten Gehalt an Erzmineralien ausgezeichnet ist, die nirgends eine bedeutende, abbaulohnende Konz. erreichen. Der an den Schichthorizont des Verrucano geknüpfte Erzgehalt ist zum Teil auch in angrenzende Schichten eingewandert. (Verh. geol. Reichsanst. Wien **1920**. 77—88. April.) Bister.

Erwin Kittl, *Das Magnesitlager Hohenburg zwischen Trofaiach und Oberdorf a. d. Lamming. (Mit 5 Textfiguren.)* (Vgl. Verh. geol. Reichsanst. **1919**. 160; C. **1920**. III. 78.) Die petrographischen und genetischen Verhältnisse des neuen Magnesitlagers werden eingehend behandelt. Die Zus. des als Pinolitmagnesit u. als krystallinisch-körniger homogener Magnesit in Begleitung von Talk auftretenden Minerals und des hauptsächlich aus Dolomit bestehenden Nebengesteins wurde durch mehrere Analysen festgestellt. Zum Vergleich wird das Magnesitlager Wiesergut herangezogen, das sich durch das V. von Pyrit im Magnesit unterscheidet, während im Lager Hohenburg sich die Imprägnation mit Pyrit nur auf einen Teil des braunen Schiefers (im Liegenden des Talklagers!) und des Talkes beschränkt. (Verh. geol. Reichsanst. Wien **1920**. 91—111. Mai—Juni. 1920. [Juli 1919.] Leoben.) Bister.

Karl Schulz, *Die Koeffizienten der thermischen Ausdehnung der Mineralien und Gesteine und der künstlich hergestellten Stoffe von entsprechender Zusammensetzung.* Zusammenstellung von Referaten über meist ältere wärmephysikalische Arbeiten. (Fortschr. d. Mineral., Krist. u. Petr. **6**. 137—206. Berlin.) Bister.

J. E. Hibsch, *Über den Sonnenbrand der Gesteine.* Die verschiedenen Ursachen u. der Verlauf der in einem kokkolithischen Zerfall bestehenden, besonders bei manchen Basalten, aber auch bei Basaniten, Tephriten, Phonolithen u. a. Gesteinen auftretenden Krankheit werden besprochen. Es wird empfohlen, die verschiedenen angegebenen Untersuchungsmethoden zur Erkennung der Sonnenbrenner (mehrmaliges Erhitzen und Abkühlen, Kochen in HCl und danach in Na_2CO_3-Lsg., Kochen in $(NH_4)_2CO_3$-, Na_2CO_3-, NH_3-, KOH-, NaOH-Lsgg.) sämtlich anzuwenden, da die eine oder die andere unberechenbar versagen kann, sämtlich überhaupt unsicher sind. (Ztschr. f. prakt. Geologie **28**. 69—78. Mai 1920. [März 1919.] Wien, Mineral.-petrogr. Inst. d. Univ.) Bister.

Fritz v. Kerner, *Geologische Statistik der radioaktiven Quellen Tirols.* Die bisherigen Erfahrungen lassen es wenig aussichtreich erscheinen, Beziehungen zwischen der mineralogischen Zus. der Gesteine oder ihren physikalischen Eigenschaften und der Quellenaktivität zu ermitteln. Vf. versucht, das reiche, von Bamberger u. Krüse gesammelte Material an Messungen des Emanationgehaltes der Quellen Tirols statistisch zu verwerten. (Verh. geol. Reichsanst. Wien **1918**. 103—14. 1/5. 1918.) Bister.

Egon v. Schweidler, *Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektrizität.* Nr. 60. *Über das Gleichgewicht zwischen ionenerzeugenden und ionenvernichtenden Vorgängen in der Atmosphäre.* (*2. Mitt.*) Die Ausführungen der I. Mitt. (Sitzungsber. 1918) werden experimentell und theoretisch erweitert. Bei Vorhandensein von leichten Gasionen, schweren Ionen und ungeladenen Kernen stellt sich bei kleiner Ionisierungsstärke das Gleichgewicht so ein, daß man für die Zahl n, die den Gehalt der Luft an leichten Ionen darstellt, die Formel $q = \beta' n$ benutzen kann, wo β' die sogenannte Verschwindungskonstante ist. β' ist praktisch nur abhängig von der Anzahl vorhandener Kerne. Messungen von β' ergeben Werte zwischen den Grenzen $16{,}6 \cdot 10^{-8}$ sec und $42{,}2 \cdot 10^{-8}$ sec je nach den örtlichen Bedingungen der Reinheit der Luft. Daraus folgt, daß bei gegebener Ionisierungsstärke die Zahl der Ionen nicht nur durch Wiedervereinigung, sondern ganz wesentlich auch durch Adsorption verringert wird. (Wien. Anz. **1919**. 240—41.) FRANCK.*

John C. H. Mingaye, *Über ein Meteoreisen, gefunden bei Yenberrie, Nordaustralien.* Von dem ca. 132 kg schweren Meteoreisen sind drei Analysen gemacht worden. In dem metallischen Anteil fällt ein spurenweiser Gehalt an Pt auf. Metallische Stücke eines dunklen Kerns im Innern waren mit einer schwarzen, spröden Hülle bedeckt, die eine Mischung von Sulfiden, Phosphiden, Oxydationsprodd. und C darstellt. Die Analyse des dritten, außerordentlich brüchigen und magnetischen Anteils erweist denselben als hauptsächlich aus Schreibersit und Magnetit bestehend. (Journ. Washington Acad. of Sciences **10**. 314—16. 4/6. [14/4.].) BISTER.

Henry S. Washington, *Italit, ein neues Leucitgestein.* Beschreibung und Analyse einer ziemlich grobkörnigen, sehr bröckeligen, zu 90% aus kugeligen Leucitkrystallen bestehenden Lava von der Rocca Monfina, nördlich Neapel. Die zementierende Grundmasse besteht aus etwas farblosem Glas mit sehr wenig Ägirinaugit, Ti-haltigem Melanit, Biotit, Magnetit u. Apatit. Das Gestein enthält mit 17,94% den höchsten bekannten K_2O-Gehalt. — Ferner wird beschrieben ein dem vorigen nahestehendes Leucitgestein, ein Auswürfling des Monte Somma, mit ca. 65% ganz ähnlichen Leucitkrystallen und einem größeren Gehalt an Augit u. besonders Melilith, der das Glas völlig ersetzt. Vf. bezeichnet das *Vesbit* benannte Gestein als *Melilithitalit*, das ein Zwischenglied zwischen Italit und Venanzit darstellt. (Journ. Washington Acad. of Sciences **10**. 270—72. 4/5. Washington, Geophys. Lab. CARNEGIE-Inst.) BISTER.

D. Organische Chemie.

W. Herz, *Einige Beziehungen kritischer Daten zu anderen Eigenschaften organischer Flüssigkeiten.* Aus dem konstanten Wert für den Quotienten aus kritischer Temp. und kritischem Druck dividiert durch die Zahl der Wertigkeiten (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **109**. 293; C. **1920**. III. 230) läßt sich ableiten, daß auch der Quotient aus *kritischem Volumen* und der Zahl der Wertigkeiten konstant ist. Ferner leitet Vf. folgende Beziehung zwischen der Verdampfungswärme L beim Kp. T_s einer nicht assoziierten Fl. der kritischen D. d_k und der Zahl der Wertigkeiten z ab: $L = \frac{T_s}{0{,}45 \cdot d_k \cdot z}$. Ebenso ist die Molekularrefraktion $MR = 1{,}8 \cdot 0{,}45\, z$. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **111**. 52—54. 21/5. [27/1.] Breslau, Physik.-chem. Abt. d. Univ.) JUNG.

K. A. Hofmann, *Die elektromotorische Wirksamkeit von Kohlenoxyd.* (*III. Mitteilung.*) (II. s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1185; C. **1919**. III. 321.) CO wird von Kupferoxyd in Ggw. von Cu u. Alkali zu CO_2 oxydiert. Die auf dieser Rk. beruhende galvanische Kette: CO | Cu, 15%ige Kalilauge, CuO | Luft liefert 1,04 V., wobei auf 1 Vol. O_2 2 Vol. CO verbraucht werden. Es wird der Verlauf der Rk.,

durch die sich CO elektromotorisch betätigt, untersucht. Schon beim Stehenlassen des nicht geschlossenen Elements geht CO allmählich in H_2 über, wobei neben sehr wenig *Formiat* und Spuren von *Oxalat Carbonat* entsteht:

$$CO + 2KOH = K_2CO_3 + H_2 \text{ (I.)}.$$

Daß auch bei Stromschluß diese Rk. vorausgeht, hält Vf. aus folgenden Gründen für sehr wahrscheinlich: 1. Cu hat in hohem Maße die Fähigkeit, die Einw. von CO auf Lauge zu katalysieren. — 2. Während es nicht gelingt, molekularen H_2 an Cu elektromotorisch zu betätigen, gelingt es mit nascentem H_2. Dies tritt z. B. ein, wenn die Cu-Elektrode der Kette: Cu, Natronlauge, HgO, Hg in einem zweiten, von einem Akkumulator gespeisten Stromkreise als Kathode geschaltet wird, so daß sich H an ihr entwickelt, oder wenn in der Kette: Oxydiertes Cu, Kalilauge, Braunstein durch Formalinzusatz H-Entw. am Cu hervorgerufen wird. — Dadurch tritt die CO-Kette in Parallele zu den von HABER u. BRUNER (Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 697; C. **1904.** II. 1091) bearbeiteten Ketten. Der nach (I.) intermediär entstehende H_2 vermag auch rein chemische Wrkgg. zu entfalten, z. B. *Nitrobenzol* und — besonders rasch — *Pikrinsäure* zu reduzieren. Die Katalyse des Cu bei Rk. (I.) wird darauf zurückgeführt, daß CO durch Betätigung seiner Nebenvalenzen am Cu bei gewöhnlicher Temp. Alkali zu binden fähig wird unter B. des *iso-ameisensauren* Salzes Cu····C(OH)·OK, das weiter reagiert:

$$Cu\cdots C(OH)\cdot OK + KOH \rightarrow Cu + 2H + K_2CO_3.$$

Diese Auffassung wird durch den Nachweis gestützt, daß CuO, Cu, KOH und CO zusammenwirken müssen; experimentelle Einzelheiten s. im Original. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53.** 914—21. 12/6. [7/4.] Berlin, Anorgan.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) ILBERG.

K. Zakrzewski, *Über die spezifische Wärme der Flüssigkeiten bei konstantem Volumen.* Aus den Messungen von SEITZ und LECHNER (Ann. d. Phys. **49.** 93; C. **1916.** I. 823) werden die Werte für $\left(\frac{\partial p}{d t}\right)_v = \frac{\alpha}{\mu}$ abgeleitet. Während diese Werte beim Äthylalkohol für verschiedene Temperaturen (zwischen 0 und —90°) mit genügender Genauigkeit im $\partial p / \partial t$-Volumendiagramm auf einer Geraden liegen, liegen sie für Äthyläther und CS_2 auf verschiedenen, jedoch zueinander parallelen Geraden. Demnach ist (in diesem Beobachtungsintervall) für Alkohol $\partial^2 p / d t^2 = 0$ und mithin c_v vom Volumen unabhängig. Für Äther und CS_2 gilt hingegen $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = A + B v$, wo A Temperaturfunktion ist. Mithin ist

$$\frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{T}{J} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = \frac{T}{J} \frac{\partial A}{\partial t}.$$

Da die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme c_p dieser Fll. in diesem Temperaturbereich nach BATTELLI (Physikal. Ztschr. **9.** 671; C. **1908.** II. 1488) bekannt ist, läßt sich $c_{\bar{v}}$ (für ein mittleres Volumen $\bar{v}$) berechnen. Es ergibt sich diese Größe für:

	0°	—20°	—30°	—50°	—70°	—90°
Äthylalkohol . .	—	—	0,406	0,386	0,370	0,358
Äthyläther . . .	—	0,397	—	0,386	0,376	0,362
Schwefelkohlenstoff	0,160	0,139	—	0,121	0,114	0,110

Die graphische Darst. dieser Temperaturabhängigkeit von c_v zeigt nur für Äther eine Krümmung, wie man sie nach der PLANCK-EINSTEINschen Formel erwarten sollte; die entgegengesetzte Krümmung beim Alkohol und beim CS_2 will Vf. durch die Annahme von agglomerierten Molekülen in diesen Fll. erklären. (Krak. Anz. [A] **1917.** 86—101.) SCHAMES.*

Richard Moore Beesley und **Jocelyn Field Thorpe**, *Die Bildung und Be-*

ständigkeit von alicyclischen Ringsystemen. Teil I. *Ein Nomenklatursystem. Einige Derivate von Methan-II-cyclopropan und Methan-III-cyclopropan.* Zunächst wird ein neues Nomenklatursystem aufgestellt, da die älteren (vgl. BAEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33.** 3771; BORSCHE, LIEBIGS Ann. **377.** 70; C. **1911.** I. 156; BREET u. SAVELSBERG, Journ. f. prakt. Ch. **97.** 1; C. **1918.** II. 713) Mängel aufweisen. Man kann bei Verbb. mit kondensierten Ringen 2 Fälle unterscheiden. (A) Die Verb. kann so entstanden gedacht werden, daß eine neue Verkettung zwischen einem C-Atom einer Seitenkette und einem C-Atom des ursprünglichen Ringes zustande kommt. Aus n-Propylcyclopentan z. B. Verbb. der Formeln I., II., III. In der Bezeichnung behalten die Seitenkette und der Ring ihre gewöhnlichen Namen, die Zahl der Verkettungen drückt man durch eine Seite der röm. Zahl u. die einzelnen C-Atome in den beiden Ringen durch Indexzahlen an der betreff. Seite der röm. Zahl aus. Es ist demnach: I. = Äthylmethan-$II^{1:2}$-cyclopentan, II. = 2-Methyläthan-$^{1:2}II^{1:2}$-cyclopentan, III. = Propan-$^{1:3}II^{1:2}$-cyclopentan. Auch wenn ein 2., 3. oder n. Ring durch Verkettung von mehr C-Atomen der Seitenkette und des ursprünglichen Rings gebildet wird, läßt sich dies Prinzip anwenden: IV. = 2-Methyläthan-$^{1:1:2}III^{1:2:4}$-cyclobutan. (B) Die Verkettung kommt zustande zwischen 2 C-Atomen von 2 Ringen, die schon miteinander verbunden sind, wie z. B. in V. Die Benennung ist die gleiche wie bei (A). VI. = Cyclopropan-$^{1:2}II^{1:2}$-cyclopentan. Für die Benennung gelten die allgemeinen Regeln: (a) Eins der verketteten C-Atome im Ring und das entsprechende C-Atom in der Seitenkette (A) oder im anderen Ring (B) erhält die Ziffer (1). Die Bezifferung erfolgt dann im Sinne des Uhrzeigers bei Ringen, in der Seitenkette wie üblich. (b) Der Name des einfachsten Teils der Seitenkette (A) oder des einfachsten Rings (B) kommt zuerst. Beispiele: VII. = 2-Methyläthan-$^{1:2}III^{1:2:6}$-cyclohexan, VIII. = Dimethylmethan-$II^{1:4}$-1-methylcyclohexan-2-on. Doppelbindung wird durch Wiederholung der betreffenden Ziffer angezeigt: IX. = 2-Methyläthan-$^{1:2:2}III^{1:4:4}$-cyclobutan. Auch heterocyclische Verbb. lassen sich in dieses neue Schema einordnen, z. B. Ecgonin = Methylamin-$II^{1:5}$-cycloheptan-3-ol-2-carbonsäure; Cocain = Methylamin-$II^{1:5}$-3-benzoylcycloheptan-4-carbonsäuremethylester.

Die hier beschriebenen neuen Verbb. wurden schon früher kurz erwähnt (vgl. Proceedings Chem. Soc. **29.** 346 [1913]). Der Ausgangspunkt ist *β,β-Dimethylpropantricarbonsäure* (X.) (THORPE und WOOD, Journ. Chem. Soc. London **103.** 1583; C. **1913.** II. 1749). Sie wird durch Br u. PBr_5 in den *Dibromäthylester* (XI.) verwandelt. Mit Pyridin geht dieser Ester in den *Dilactonester* (XII.) über. Wird XI. mit konz. wss. KOH bei höherer Temp. behandelt, so entsteht die Säure XIII., nach der neuen Nomenklatur *Carboxymethan-$II^{1:3}$-3-methycyclopropan-1 : 2-dicarbonsäure.* Sie enthält 2 asymm. C-Atome (*). Da die freie Rotation um diese beiden C-Atome nicht mehr vorhanden ist, sollte ferner eine fumaroide u. eine maleinoide Form existieren. Es sind theoretisch aber nur 3 inaktive Formen (XIV., XV., XVI.) möglich. Die vierte noch mögliche Form ist das Spiegelbild von XVI. Von diesen Stereoisomeren sollte XIV. sehr leicht, XVI. weniger leicht ein Anhydrid geben, XV. dagegen nicht. Diese Voraussage traf zu. Die beiden aufgefundenen Anhydride erhielten deshalb die Formel XVII. Die Anhydride ließen sich durch Kochen mit W. leicht wieder in die entsprechenden Säuren zurückverwandeln; die Säuren ließen sich jedoch nicht gegenseitig ineinander überführen. Bei diesen Verss. wird gewöhnlich die *Dilactonsäure* XVIII. erhalten. — Die drei Säuren bilden sich bei der Darst. meist zu gleichen Teilen nebeneinander. Da die Anhydride im Gegensatz zu den Säuren in Ä. ll. sind, kann man sie leicht trennen, indem man das Gemisch der Säuren zuerst erhitzt, das Anhydrid XIV. in Ä. aufnimmt, den Rückstand mit Essigsäureanhydrid behandelt und das Anhydrid von XVI. entfernt. Die Säuren sind ziemlich beständig; sie reduzieren nicht alkal.

I. $CH_2 \cdot CH_2 > CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$; $CH_2 \cdot CH$

II. $CH_2 \cdot CH_2 > CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$; $CH_2 \cdot CH$

III. $CH_2 \cdot CH_2 > CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$; $CH_2 \cdot CH$ — CH_2

IV. $CH_2 < CH > CH \cdot CH$; CH — $CH \cdot CH_3$

V. $CH_2 \cdot CH_2 > CH \cdot CH < CH_2$; $CH_2 \cdot CH_2$; CH_2

VI. $CH_2 \cdot CH > CH \cdot CH < CH$; $CH_2 \cdot CH_2$; CH_2

VII. $CH_2 < CH_2 \cdot CH > CH \cdot CH$; $CH_2 \cdot CH$ — $CH \cdot CH_3$

VIII. $CH_3 \cdot C < CH_2 \cdot CH_2 > CH$; $C(CH_3)_2$; $CO \cdot CH_2$

IX. $C = C \cdot CH_3$; $CH_2 < CH \cdot CH_2$; CH_2

X. $CH_3 \cdot C < CH_2 \cdot COOH$; $CH_2 \cdot COOH$; $CH_2 \cdot COOH$

XI. $CH_3 \cdot C < CHBr \cdot CO_2C_2H_5$; $CHBr \cdot CO_2C_2H_5$; $CH_2 \cdot COOC_2H_5$

XII. O — CH — CO ; CO | O ; $CH_2 \cdot C \cdot CH_3 \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5$

XIV. $C \cdot CH_3$; C — $COOH$; C — H $COOH$; C — $COOH$ H

XV. $C \cdot CH_3$; C — $COOH$; C — $COOH$ H ; C — H $COOH$

XVI. $C \cdot CH_3$; C — $COOH$; C — $COOH$ H ; C — $COOH$ H

XIII. $CH_3 \cdot C < CH \cdot COOH$; $C \cdot COOH$; $CH \cdot COOH$ (*)

XVII. $CH_3 \cdot C < CH$ — CO ; $C \cdot COOH$ O ; CH — CO (*)

XIX. $C \cdot CH_3$; C — $COOC_2H_5$; C — Br $CO_2C_2H_5$; C — $CO_2C_2H_5$ H

XX. $C \cdot CH_3$; C — $CO_2C_2H_5$; C — $CO_2C_2H_5$ O — CO H

XXI. $C \cdot CH_3$; C — $COOH$; C — $COOH$; C — $COOH$

XVIII. O — CH — CO ; CO | O ; $CH_2 \cdot C \cdot CH_3 \cdot CH \cdot COOH$

XXII. O — CH — CO ; CO | O ; CH — $C \cdot CH_3$ — CH ; C — CO

$KMnO_4$-Lsg. in der Kälte und entfärben nicht Brom. Durch Kochen mit wss. Säuren oder Basen werden sie nicht verändert. — Die Richtigkeit der angenommenen Formeln wird bestätigt durch ihr Verhalten bei der Bromierung. Aus Säure XIV. erhielt man einen *Monobromester* XIX., der durch sd. Pyridin nicht verändert wurde u. mit Lauge die entsprechende Bromsäure lieferte. Das Bromatom ist außerordentlich wenig reaktionsfähig. Wie erwartet, konnte die Säure leicht in ihr *Anhydrid* verwandelt werden. Der aus Säure XVI. erhaltene Bromester ging bei dem Erhitzen mit Pyridin in den *Lactonester* XX. über. Die Säure XV. schließlich lieferte nach der Behandlung mit Br und PBr_5 beim Eingießen in Ä. ein bromfreies Öl und daraus durch Verseifung die Säure XXI. Diese Säure (*Methylmethan-III*$^{1:2:3}$*-cyclopropan-1:2:3-tricarbonsäure*) ist identisch mit der früher (Proceedings Chem. Soc. a. a. O.) erwähnten. Sie bildet sich in kleiner Menge auch, wenn *β.β-Dimethylpropantricarbonsäure* (X.) in ihren *Tribromester* verwandelt und dieser mit wss. Lauge bei höherer Temp. behandelt wird. Durch sd. Pyridin wird dieser *Tribromester* in das *Trilacton* (XXII.) übergeführt. Die Säure XXI. konnte nur in einer Form isoliert werden. Sie gibt kein Anhydrid. Sie reduziert nicht $KMnO_4$ in der Kälte, in der Wärme wird sie jedoch zu *Methylbernsteinsäure* oxydiert. Sie entfärbt nicht Brom. Sie ist beständig gegen sd. Säuren u. Laugen; beim Erhitzen mit konz. HCl oder HBr unter Druck wird sie vollständig in das *Trilacton* XXII. verwandelt.

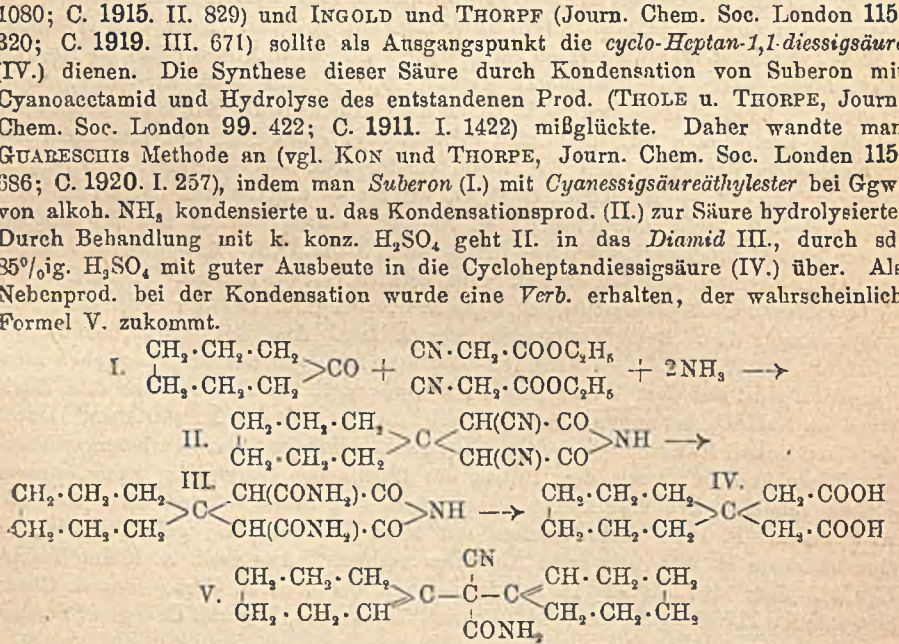
C. K. Ingold (vgl. Thorpe u. Ingold, Journ. Chem. Soc. London **115.** 320; C. **1919.** III. 671) berechnet den Winkel, unter dem 2 Cyclopropanringe geneigt sind (vgl. Beesley, Ingold und Thorpe, Journ. Chem. Soc. London **107.** 1080; C. **1915.** II. 829). Je nachdem er für die Resultanten der Valenzen gerade Linien oder Maximalkurven annimmt, findet er für den Winkel die Werte 150° 32′ 28″ und 110° 9′ 40″. Um den wirklichen Wert, der zwischen diesen beiden liegen muß, zu erhalten, macht er ferner die Annahme, daß jedes Paar C-Atome in direkter Bindung gleich weit voneinander entfernt ist. Ist die Entfernung der beiden nicht gemeinsamen C-Atome im Dicyclopropanderivat gleich der Entfernung der α,α-C-Atome von β.β-Dimethylglutarsäure, so beträgt die Krümmung der Valenzen mehr als 16,5 % des theoretischen Maximums, ist aber wahrscheinlich beträchtlich größer. Unter der weiteren Annahme schließlich, daß der Neigungswinkel in der Verb. von der Formel XXI., in der noch eine Brückenbindung hinzugekommen ist, mit der im Dicyclopropanderivat übereinstimmt, daß ferner auch hier die direkt miteinander verbundenen Atome gleichen Abstand haben, berechnet sich der Neigungswinkel zu 144° 44′ 8″. Mit diesen theoretischen Ableitungen steht in Einklang, daß sich die Verb. XXI. leicht aus dem Dicyclopropanderivat bildet.

Experimentelles. *Dibrom-β.β-dimethylpropantricarbonsäure*, $C_{14}H_{22}O_6Br_2$ (XI.). Zu einem fl. Gemisch von 50 g Säure u. 317 g PBr_5 läßt man sehr langsam (Temp. dauernd etwa 20°) 80 g Br zutropfen; schließlich ½ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Langsam in das dreifache Volumen absol. A. gegossen; Temp. auf etwa 25° gehalten. Nach 12 Stdn. W. hinzugegeben, das Öl in Ä. aufgenommen, mit W. u. dann mit verd. Na_2CO_3-Lsg. gewaschen. Der Ester zers. sich zum Teil bei der Dest., auch unter vermindertem Druck, indem sich C_2H_5Br abspaltet. Der gebildete Dilactonester (XXIII.) läßt sich vom Dibromester durch k. Bzl. trennen. — *Dilacton von β.β-Dioxydimethylpropantricarbonsäuremonoäthylester*, $C_{10}H_{12}O_6$ (XII.). 60 g Dibromester mit 100 g Pyridin 6 Stdn. auf dem Sandbade erhitzt. Man gießt in verd. HCl, nimmt das Öl in Ä. auf, wäscht mit verd. HCl. $Kp._{20}$ 230°; wird in der Vorlage fest. Aus Bzl. kleine, flache Nadeln; aus W. glänzende Tafeln. F. 140°. L. in k. Laugen. — *Dilacton von β,β-Dioxydimethylpropantricarbonsäure.* Monoester 4 Stdn. mit verd. HCl (16 %) gekocht; stark eingeengt.

Aus A. glänzende Nadeln. F. 186°, wl. in k., l. in h. W. Krystallisiert nicht aus h. W.; wahrscheinlich bilden sich *Oxysäuren*. Die Nadeln verwandeln sich bei längerem Erhitzen auf 100° in ein feines Pulver. — *Ag-Salz*, $C_8H_9O_6Ag_3$. Weißer, mikrokrystallin. Nd. — Die *3 stereoisomeren Formen von Carboxymethan-II*[1:3]*-3-methylcyclopropan-1 : 2-dicarbonsäure* (XIII.). 60 g KOH in 50 ccm W. dampft man über freier Flamme ein, bis die Temp. von 150° erreicht ist. Dazu gibt man eine Lsg. von 15 g Dibromester in dem gleichen Volumen A. so rasch als möglich hinzu (großes Gefäß!). Nachdem die heftige Rk. zu Ende gegangen, säuert man die konz. wss. Lsg. mit HCl an. Das Gemisch der ausgefallenen Säuren wird nach dem Trocknen mit der gleichen Menge reinen, weißen Sandes verrieben u. 6 Stdn. unter häufigem Schütteln auf 160° erhitzt. Nach dem Abkühlen im Soxhlet mit sorgfältig getrocknetem und reinem Ä. extrahiert. Der feste Rückstand des äth. Auszugs wird mit wenig W. gekocht, mit dem gleichen Volumen konz. HCl vermischt, abgekühlt: dünne Nadeln von der *meso-cis-Säure*, $C_8H_8O_6$ (XIV.), F. 154°, entwickelt bei etwas höherer Temp. Gas. Unl. in trockenem Ä. oder Bzl. Läßt sich am besten aus HCl umkrystallisieren. — Ag-Salz, $C_8H_5O_6Ag_2$. Weißer, amorpher Nd. — *Anhydrosäure* (XVII.), $C_8H_6O_5$ (Konfiguration XXV.). Aus XIV. mit CO_3COCl. Aus Bzl. + wenig PAe. (60—80°) kleine Platten, F. 103°. Beim Kochen mit W. die Säure regeneriert. — Zur Gewinnung der *racemischen Säure* (XVI.) wird der Rückstand im Soxhlet mit Essigsäureanhydrid im Rohr 6 Stdn. auf 220° erhitzt. Nach dem Verdampfen des Anhydrids wird wieder im Soxhlet mit Ä. extrahiert. Das Anhydrid geht beim Erwärmen mit W. leicht in die Säure über; sie fällt auf Zusatz des gleichen Volumens HCl. Kleine Prismen, F. 165°; bis 300° unverändert. Unl. in trockenem Ä. oder Bzl. Unl. Ca-Salz. Ag-Salz; ähnlich wie das der meso-cis-Säure. — *Anhydrosäure* (XVII., Konfiguration XV.). Aus Bzl. glänzende Nadeln, F. 121°. — Die *meso-trans-Säure* (XV.) extrahiert man aus dem Rückstand der beiden anderen mit h. W.; man dampft etwas ein u. fügt verd. HCl hinzu. Krystallinisches Pulver, F. 193°. Destilliert in kleinen Mengen unzers. Unl. in trockenem Ä. u. Bzl. — *Ag-Salz*, $C_8H_5O_6Ag_3$. Weißes, sandiges Pulver. Ca-Salz, ähnlich wie das der rac. Säure. Aus NH_4-Salz + $CaCl_2$ beim Kochen; löst sich wieder beim Abkühlen. — *Cis-Bromcarbäthoxymethan-II*[1:3]*-3-methylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{19}O_6Br$ (XIX.). 10 g meso-cis-Säure (XIV.) + 64 g PBr_5 + 8,5 g Br; in A. gegossen. Klares, ziemlich bewegliches Öl, Kp.$_{12}$ 207°. Durch Kochen mit Pyridin nicht verändert. Durch Erhitzen mit alkoh. KOH-Lsg. ($1^1/_2$ Mol.) hydrolysiert. $C_8H_7O_6Br$. Aus h. W. kleine Nadeln, F. 171°. — Aus dieser Säure mit CO_3COCl (1 Stde.; Wasserbad) das *Anhydrid* $C_8H_5O_5Br$. Aus Bzl. farblose Platten, F. 139°. Beim Erhitzen mit W. entsteht die Säure. In allen diesen Bromverbb. ist das Br wie in aromatischen Kernen fest gebunden. — *rac. Bromcarbäthoxymethan-II*[1:3]*-3-methylcyclopropan-1 : 2-dicarbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{19}O_6Br$. Aus der rac. Säure (XVI.). Zers. sich beim Dest. unter vermindertem Druck. — *Lacton der Oxycarbäthoxymethan-II*[1:3]*-3-methylcyclopropan-1-carbäthoxy-2-carbonsäure* (XX.). Bromester wird mit dem dreifachen Volumen Pyridin 3 Stdn. erhitzt; in verd. HCl gegossen; mit Ä. extrahiert. Aus Bzl. kleine Nadeln, F. 87°. L. in k. Lauge. Beim Kochen mit Alkalien zum *Lacton der Oxycarboxymethan-II*[1:3]*-3-methylcyclopropan-1 : 2-dicarbonsäure* verseift. Aus Bzl. Nadeln, F. 137°. — *Ag-Salz*, $C_8H_5O_7Ag_3$. Bei der Bromierung der meso-trans-Säure (XV.) (wie bei der cis-Säure) der *Methylmethan-III*[1:2:3]*-cyclopropan-1 : 2 : 3-tricarbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{18}O_6$. Farbloses, ziemlich bewegliches Öl, Kp.$_{12}$ 183°. — Daraus durch Erhitzen mit KOH ($1^1/_2$ Mol.; 2 Stdn.) die *Säure* $C_8H_6O_6$ (XXI.). Aus verd. HCl kleine Prismen, F. 149°. — *Ag-Salz*, $C_8H_3O_6Ag_3$. Weißer, mikrokrystallinischer Nd. — Die Säure ist ll. in h. W., unl. in Ä. oder Bzl. In kleinen Mengen unzers. destillierbar. — *Trilacton von α-Oxy-β,β-dioxydimethylpropantricarbonsäure*, $C_8H_6O_6$ (XXII.). Säure

XXI. mit konz. HCl 10 Stdn. im Rohr auf 220° erhitzt. Aus viel Bzl. schlecht ausgebildete Krystalle, F. 206°. Ag-Salz der Trioxytricarbonsäure, $C_8H_9O_9Ag_3$. Weißer, amorpher Nd. L. in h. W.; krystallisiert aber nicht beim Abkühlen. — *α-Brom-β,β₁-dibromdimethylpropantricarbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{21}O_6Br_3$. Wie bei der Dibromverb.; 120 g Br statt 80 g. 24 Stdn. bei 60°; schließlich auf dem Wasserbad erwärmt. Feuchtigkeit durch $CaCl_2$ abhalten. Eine Spur J wirkt günstig. — Enthält etwas Lacton; durch Bzl. gefällt. Aus dem Filtrat ein Öl; nicht destillierbar. — *Trilacton* (s. o.). Tribromester mit dreifachem Volumen Pyridin gekocht; in verd. HCl gegossen. Auch beim Erhitzen mit konz. KOH-Lsg. (vgl. beim Dibromester) neben wenig Säure XXI. (12%). (Journ. Chem. Soc. London **117**. 591 bis 620. Mai 1920. [1/10.* 1919.] Sheffield, Univ. The Sobry Research Lab. und South Kensington, The Imperial College of Science and Technology.) SONN.

James Nelson Edmond Day, George Armand Robert Kon und **Arnold Stevenson**, *Die Darstellung von cyclo-Heptan-1,1-diessigsäure.* Für die Fortsetzung der Arbeiten von BEESLEY, INGOLD und THORPE (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1080; C. **1915**. II. 829) und INGOLD und THORPE (Journ. Chem. Soc. London **115**. 320; C. **1919**. III. 671) sollte als Ausgangspunkt die *cyclo-Heptan-1,1-diessigsäure* (IV.) dienen. Die Synthese dieser Säure durch Kondensation von Suberon mit Cyanoacetamid und Hydrolyse des entstandenen Prod. (THOLE u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London **99**. 422; C. **1911**. I. 1422) mißglückte. Daher wandte man GUARESCHIs Methode an (vgl. KON und THORPE, Journ. Chem. Soc. Londen **115**. 686; C. **1920**. I. 257), indem man *Suberon* (I.) mit *Cyanessigsäureäthylester* bei Ggw. von alkoh. NH_3 kondensierte u. das Kondensationsprod. (II.) zur Säure hydrolysierte. Durch Behandlung mit k. konz. H_2SO_4 geht II. in das *Diamid* III., durch sd. 85%ig. H_2SO_4 mit guter Ausbeute in die Cycloheptandiessigsäure (IV.) über. Als Nebenprod. bei der Kondensation wurde eine *Verb.* erhalten, der wahrscheinlich Formel V. zukommt.



Experimentelles. *Korksäure* (MARKOWNIKOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 3089; C. **94**. I. 269). Im Laufe von mehreren Tagen wurden 100 kg verd. HNO_3 (D. 1,25) allmählich zu 50 kg Ricinusöl hinzugegeben; noch einen Tag lang erhitzt. Durch Extrahieren des gummiartigen Prod. mit h. W. erhielt man 5 kg einer mit Öl durchtränkten, dunklen, festen M. Je 500 g aus 750 ccm W. unter Zusatz von 40 g Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 3 kg. F. 110—130°. Um *Korksäure* u. *Azelainsäure* zu trennen, suspendierte man je 300 g in 1500 ccm Bzl. und brachte sie durch absol. A. (etwa 390 ccm gewöhnlich) in Lsg.; beim Abkühlen fast reine Korksäure vom F. 136—138°. Ausbeute 120 g. Im ganzen 1500 g Korksäure neben 200 g Azelainsäure. — Zur Umwandlung in *Suberon* wurde das Ca-Salz (über das NH_4-Salz dargestellt) nach sorgfältigem Trocknen bei 100° in Anteilen von nicht mehr als 28 g unter Durchleiten eines inerten Gases destilliert (vergl. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **59**. 621). Die Fraktion 174—183° aus dem Rohdestillat (362 g aus 1400 g Säure) war für die Kondensation mit Cyanessigester rein

genug. Aus den unreineren Fraktionen wurden mit Hilfe von Bisulfit noch 50 g reines Suberon gewonnen. — *Imid des $\alpha\alpha_1$-Dicyanocycloheptan-1,1-diessigsäure*, $C_{13}H_{15}O_2N_3$ (II.). Die Mischung von 44 g Suberon, 90 g Cyanessigester u. 200 ccm mit NH_3 gesättigtem A. bewahrte man 3 Tage lang in einer verschlossenen Flasche auf. Zu der stark gelb gefärbten Lsg., aus der sich etwas Cyanacetamid ausgeschieden hatte, gab man 800 ccm W., extrahierte die wss. Schicht 2-mal mit Ä., säuerte dann an: es fielen 11 g einer krystallinischen, festen M. aus; 1,5 g aus der Mutterlauge. Aus verd. A. farblose, glänzende Platten. F. 203,5—204°. — *Imid der $\alpha\alpha_1$-Dicarbaminocyclohepten-1,1-diessigsäure*, $C_{13}H_{19}O_4N_3$ (III.). Imid II. mit der 10-fachen Menge k., konz. H_2SO_4 24 Stdn. aufbewahrt; auf Eis gegossen. Durchsichtige Prismen; sie werden bei 295° dunkel und zersetzen sich gegen 305°, ohne zu schmelzen. In allen Lösungsmitteln swl.; aus viel Eg. umkrystallisierbar. — *Cycloheptan-1,1-diessigsäure*, $C_{11}H_{18}O_4$ (IV.). 20 g Dicyanoimid in 70 ccm konz. H_2SO_4 + 15 ccm W. gelöst, auf dem Sandbad langsam erhitzt, bis kräftige CO_2-Entw. einsetzt, 1 Stde. bei dieser Temp. gehalten, nach dem Abkühlen 50 ccm W. hinzugefügt und schließlich 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen mit W. verdünnt und wiederholt ausgeäthert; aus dem Ä. die Säure in Na_2CO_3-Lsg. übergeführt; durch Ansäuern gefällt (13,5 g). Aus verd. A. lange, flache Nadeln. F. 156—157°. Swl. in W. oder Bzl. Die neutrale NH_4-Salzlsg. gibt mit n. $BaCl_2$-Lsg. keinen Nd., mit $CaCl_2$ beim Kochen einen Nd., der sich beim Abkühlen oder Verdünnen mit W. nicht wieder löst. — *Silbersalz*, $C_{11}H_{17}O_4Ag$. Käsiger Nd.; wl. — *Anhydrid*, $C_{11}H_{16}O_3$. Säure + CH_3COCl in der Hitze. Aus PAe. (60—80°) schillernde Platten. F. 75—76°. Durch Kochen mit W. langsam in die Säure zurückverwandelt. — *Halbanilid*, $C_{17}H_{23}O_3N$. Anhydrid und Anilin in Bzl.-Lsg. einige Minuten erhitzt. Aus verd. A. kleine Platten. F. 139,5—140°. — *Cycloheptandiessigsäureimid*, $C_{11}H_{17}O_2N$. Nebenprod. bei der Verseifung des Dicyanoimids (II.). Beim Verdampfen der Ä.-Lsg. Aus Bzl. große, schillernde Platten. F. 177—178,5°. — *Verb. V.* Die äth. Lsg. von der ursprünglichen Kondensation wird auf dem Wasserbad stark eingeengt, das Suberon aus dem Rückstand an $NaHSO_3$ gebunden, die feste Verb. filtriert und mit Ä. verrieben. Durch Zers. mit Alkali läßt sich $^1/_5$—$^1/_4$ der angewandten Menge Suberon wiedergewinnen. Der Waschäther wird mit dem Filtrat der Bisulfitverb. vereinigt; beim längeren Stehen scheidet sich eine kleine Menge eines swl. festen Körpers aus. Aus viel A. Prismen. F. 187°. Beim Kochen mit konz. HCl (10 Min.) geht die Verb. in eine halbfeste M. über, die beim Abkühlen verharzt. Aus verd. A. kleine Tafeln. F. 137°. Sehr viel löslicher in A. Isomer mit der anderen Verb. (Journ. Chem. Soc. London **117**. 639—46. Mai. [28/4.] South Kensington, Imperial College of Science and Technology.) Sonn.

Fréderic Reverdin und **André Roethlisberger**, *Über einige Derivate des Sulfons des o-Kresols (o-Oxytolylsulfon).* o-Oxytolylsulfon wurde nach Zehenter (Monatshefte f. Chemie **33**. 333; C. **1912**. II. 250) dargestellt; die Ausbeute blieb jedoch hinter der von Zehenter angegebenen zurück; diese kann aber erhöht werden, wenn man die Verflüchtigung des o-Kresols vermeidet. — *Acetylverb.*, $[CH_3 \cdot C_6H_3(OC_2H_3O)]_2SO_2$. Blättchen aus verd. A.; F. 130—131°. — *Benzoylverb.*, $C_{28}H_{22}O_6S$. Krystalle aus Essigsäure; F. 183—184°; swl. in Lg., sll. in Chlf., zll. in h. Bzl. und A., fast unl. in Ä. — Die von Zehenter dargestellte *Nitroverb.*, $[CH_3 \cdot C_6H_2(OH)NO_2]_2SO_2$ wurde auch erhalten durch Einw. von HNO_3 (1,46) auf die essigsaure Lsg. des Sulfons bei 40—50°. — *Acetylverb.*, $[CH_3 \cdot C_6H_2(OCOCH_3)NO_2]_2SO_2$. Gelbliche Krystalle aus Essigsäure, F. 204—205°. — *Benzoylverb.*, $[CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot (OCOC_6H_5)NO_2]_2SO_2$, Krystalle aus A. und wss. Aceton; F. 179—180°. — Überschüssige HNO_3 wirkte auf die Dinitroverb. nicht ein. — Bei Einw. von $NaNO_2$ auf die Dinitroverb. des Sulfons in konz. H_2SO_4 in der Wärme wurde diese in ein

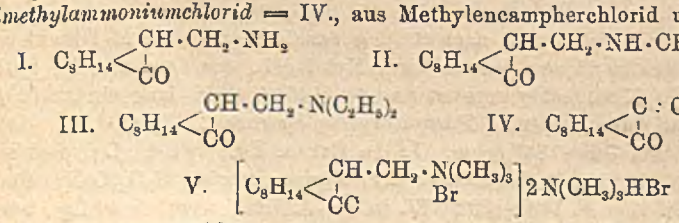
in W. l. Prod. verwandelt, wohl unter B. einer Nitrokresolsulfosäure. Beim Versetzen der Dinitroverb. in rauchender H_2SO_4 (20% SO_3) mit $NaNO_3$ in der Kälte wurde eine *isomere Dinitroverb.*, $C_{14}H_{12}O_8N_2S$, F. 209—210° (gelbe Krystalle aus Essigsäure) erhalten. — *Acetylverb.*, gelbe Krystalle aus A., F. 200—201°. Bei der Rk. bildet sich ferner *Dinitro-3,5-o-kresol.* Diese Umwandlung in die isomere Verb. vom F. 209—210° läßt sich durch Eintragen der Dinitroverb. vom F. 243° in k. rauchender H_2SO_4 ebenfalls durchführen. — Die Nitrierung des Acetylsulfons verlief unvollständig und ergab Krystalle vom F. 190°, die nach Verseifung die Dinitroverb. vom F. 243° lieferten. Bei energischer Einw. der HNO_3 wird das Mol. der Acetylverb. angegriffen. Die Einw. von HNO_3 (1,51) auf das Benzoylsulfon ergab ein m-Nitrobenzoyl-o-kresolsulfon. — Die Reduktion der Dinitroverb. vom F. 243° mit Sn + HCl in Essigsäure ergab das Sn-Doppelsalz des Aminosulfons (sll. in W.). Die *Base* bildet hellbraune Nadeln aus wss. Aceton; F. 212°; wird sl. oxydiert. — *Diazoderivat*, sehr beständig; gelbe Nadeln. Das Reduktionsprod. aus der Dinitroverb. vom F. 209—210° oxydiert sich in Lsg. durch Luft nicht und liefert ein weniger beständiges Diazoniumsalz. (Helv. chim. Acta **3**. 486—92. 1/7. [5/5.] Genf, Chem. Lab. d. Univ.) Schönfeld.

F. Mauthner, *Die Synthese des Metadimethoxybenzaldehyds.* Die Synthese wurde auf 3 verschiedenen Wegen durchgeführt: 1. Reduktion des vom Vf. dargestellten *Metadimethoxybenzamids* (vgl. Journ. f. prakt. Ch. **87**. 403; C. **1913**. I. 2118) in wss. alkoh. Lsg. mittels Na-Amalgam zu dem *m-Dimethoxybenzylalkohol* (vgl. Marx, Liebigs Ann. **263**. 249; C. **91**. II. 469, und Guareschi, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **7**. 1462; C. **74**. 789). Darauf Oxydation dieses Alkohols mittels $K_2Cr_2O_7$ und verd. H_2SO_4 zu dem gesuchten *m-Dimethoxybenzaldehyd.* Sehr geringe Ausbeute. — 2. Elektrolytische Reduktion der *Metadimethoxybenzoesäure*, welche nicht zum Dimethoxybenzylalkohol, sondern, da die Rk. in alkoh. Lsg. ausgeführt wurde, zum Metadimethoxybenzyläthyläther führte (vgl. Mettler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1745; C. **1905**. I. 1637). — 3. Katalytische Reduktion des *Metadimethoxybenzoylchlorids* zum m-Dimethoxybenzaldehyd durch H_2 (vergl. Rosenmund und Zetsche, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 585; C. **1918**. I. 1008). Auf diesem Wege ist der Aldehyd in größeren Mengen bequem zugänglich.

Experimenteller Teil von **Anna Neményi**. *m-Dimethoxybenzylalkohol*, $C_9H_{12}O_3$. Darst. nach Verf. 1. Farblose Nadeln aus Lg. vom F. 47—48°. Ll. in Ä., A. und Bzl., swl. in k. Lg., leichter in w. Lg. Bequemer gewinnt man den Alkohol aus m-Dimethoxybenzaldehyd nach der Canizzaroschen Rk. 5 g Aldehyd, in 15 ccm A. gel., werden mit 45 ccm einer konz. alkoh. Kalilsg. versetzt ($1^1/_2$ Stdn. auf dem Wasserbade). — *Metadimethoxybenzyläthyläther*, $C_{11}H_{16}O_3$, Kp.$_{11}$ 156—158°. — *m-Dimethoxybenzaldehyd*, $C_9H_{10}O_3$, durch Oxydation von 2 g m-Dimethoxybenzylalkohol mit einem Gemisch von 4,5 g $K_2Cr_2O_7$, 8 g konz. H_2SO_4 und 60 ccm H_2O; kurze Zeit erwärmt. Extraktion des Reaktionsgemisches mit Ä. u. Reinigung über die Natriumbisulfitverb. Krystalle aus Lg. vom F. 45—46°. Ll. in A. und Bzl., unl. in k. W., swl. in w. W. In k. PAe. und Lg. swl., leicht dagegen in der Wärme. Bequemer ist die Darst. nach 3. 5 g frisch destilliertes m-Dimethoxybenzoylchlorid werden in 15 ccm wasserfreiem Xylol gel., die Lsg. mit 2 g Palladiumbariumsulfat als Katalysator versetzt und bei 140° 7 Stdn. lang ein kräftiger, trockener H_2-Strom durchgeleitet. *Paranitrophenylhydrazon*, $C_{15}H_{15}O_4N_3$. Rote Nadeln aus A., die bei 183—184° schm. Ll. in Bzl. u. Eg., swl. in Lg., fast unl. in PAe., swl. in k. A., leicht dagegen in der Wärme. *Oxim*, $C_9H_{11}O_3N$. Farblose Nadeln aus Lg. vom F. 119—120°. Ll. in A., Ä., Bzl. Swl. in k. Lg., leicht dagegen in der Wärme. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{13}O_3N_3$. Farblose Nadeln aus W. vom F. 177—178°. Ll. in A. u. w. Bzl. Swl. in w. Lg. u. unl. in PAe. — *3',4'-3,5-Tetramethylchalkon*, $C_{19}H_{20}O_5$. Zu einer Lsg. von 1,2 g m-Dimethoxybenzaldehyd

und 1,1 g Acetoveratrol in 40 ccm A. fügt man 5 g einer 50%ig. Natronlauge. Gelbe Nadeln aus verd. A. vom F. 103—104°. Ll. in A., Bzl. u. w. Lg., fast unl. in PAe. Konz. H_2SO_4 löst die Verb. mit blutroter Farbe. (Journ. f. prakt. Ch. **100**. 176—82. Juli. [11/5.] Budapest, II. chem. Inst. d. Univ.) Wege.

Hans Rupe und **Walter Kussmaul**, *Die Reduktionsprodukte des Oxymethylencamphers.* IV. Abhandlung. *Anlagerung von Basen an Methylencampher.* (III. s. Helv. chim. Acta **2**. 221; C. **1919**. III. 490.) Vff. versuchten, Methylcampheramin (I.) 1. durch Umsetzung des Camphylbrommethans mit NH_3, 2. durch Red. des Aminomethylencamphers herzustellen. Es entstanden ganz andere Verbb. Bei der Einw. von Camphylbrommethan auf NH_3 bildete sich Dicamphomethylamin. Die gleiche Base entsteht aus Methylencampher und NH_3, ebenso aus Camphylcarbinol u. NH_3. Aus Methylencampher oder Camphylbrommethan und Diäthylamin wurde Diäthylcamphomethylamin erhalten. Durch Red. von Aminomethylencampher mit Al-Amalgam wurde eine sec. Base erhalten, die mit der oben erwähnten isomer ist. — *Dicamphomethylamin* = II., erhalten durch Behandeln von Camphylbrommethan in Bzl. + A. mit NH_3-Gas und Versetzen des Reaktionsprod. mit HBr (neben 50% Methylencampher). Das *Bromhydrat* ist l. in A., zwl. in h. W.; Blättchen aus W.; schm. nicht bei 350°. — *Oxalat*; Krystalle aus W.; zers. sich bei 190—191°. In ähnlicher Weise kann Verb. II. aus Methylencampher oder aus Camphylcarbinol hergestellt werden. — *Chlorhydrat*, $C_{22}H_{35}O_2N \cdot HCl$, bitter schmeckende Nädelchen; schm. nicht bei 350°; ll. in n. A., schwerer in h. W.; swl. in k. W., unl. in Ä. — *Chloroplatinat*, $(C_{22}H_{36}O_2N)_2PtCl_6$; orange Blättchen aus A. (wl.); fast unl. in W.; zers. sich bei 240°. — Die freie *Base* ist amorph; F. 124°; sll. — *Nitrosamin*, $C_{22}H_{34}O_3N_2$; Nädelchen; F. 106°. — *Benzoylverb.*, $C_{29}H_{39}O_3N$, Krystalle aus Lg. — *Dicamphomethylphenylthioharnstoff*, $C_{29}H_{40}O_2N_2S$, aus der Base mit Phenylsenföl; Krystalle aus A.; F. 160—161°. (Einmal wurde ein isomerer Körper vom F. 129 bis 130°; ll. in Bzl., wl. in Ä. u. CH_3OH, swl. in Bzn. erhalten.) — *Isodicamphomethylimid*, entsteht durch Red. von Amidomethylencampher mit Al-Amalgam (neben Methylcampher; wird das Reaktionsprod. mit Wasserdampf destilliert, so entsteht auch Oxymethylencampher). Das *Chlorhydrat*, $C_{22}H_{35}O_2N \cdot HCl$, ist swl. in h. W. (Blättchen); zeigt keinen F. — *Chloroplatinat*, fleischfarbene Kryställchen; swl. in h. W. und A.; zers. sich bei 230°. — F. der *freien Base* 145—146°. — *Oxalat*, Blättchen aus W.; F. 258° unter Zers.; ll. in A., leichter in h. W. als das isomere Oxalat. — *Nitrosamin*, $C_{22}H_{34}O_3N_2$, Krystallpulver aus A. + W.; F. 164°. — Bei der Red. des Methylencampherimids mit Al-Amalgam bildete sich *Dicamphomethylamin.* — Beim Vers., Methylencampher-p-amidobenzoesäureäthylester zu reduzieren, trat eine tiefgehende Veränderung ein. — *Diäthylcamphomethylamin* = III., aus Camphylbrommethan oder Methylencampher und Diäthylamin bei 100°, Fl.; ll. in organischen Mitteln, unl. in W., $Kp_{3,5}$ 137,5°. — *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{27}ON \cdot HCl$. Nädelchen aus A. + Ä.; F. 167—168,5°; ll. in W. — *Chloroplatinat*, $C_{30}H_{56}O_2N_2Cl_6Pt$. Orange Krystalle aus W. (zll.); F. 194°; zers. sich bei 212°. — *Methylencampher-trimethylammoniumchlorid* = IV., aus Methylencampherchlorid und Trimethylamin



in absol. A. unter Kühlung. Hygroskopische Krystalle; sll. in W., schmeckt bitter; zll. in absol. A.; unl. in trockenem Ä. — *Chloroplatinat*, $C_{28}H_{48}O_2N_2Cl_6Pt$, orange Prismen aus W.; F. 169—170°. Das Chlorid wird durch Kochen mit HCl nicht

zers. NaOH verwandelt es in *Oxymethylencampher*. Kochen mit Sodalsg. verwandelt das Chlorid in das *Anhydrid des Oxymethylencamphers*, F. 187°. — *Methylcamphertrimethylammoniumbromid* = V., aus Camphylbrommethan und Trimethylamin in absol. A. bei 100°. Blättchen; F. 192°, wird dann wieder fest und schm. bei 286°; ll. in W., aber weniger hygroskopisch als IV., ll. in A. und Chlf., unl. in Ä. und Bzn. (Helv. chim. Acta **3**. 515—40. 1/7. [20/5.] Basel, Anst. f. organ. Chemie.) SCHÖNFELD.

Henry Stephen, Wallace Frank Short und **Geoffrey Gladding**, *Die Einführung der Chlormethylgruppe in den aromatischen Kern.* Es wird die Darst. von *Benzylchlorid* und ähnlichen Verbb. durch direkte Einführung der Chlormethylgruppe in den aromatischen Kern beschrieben. Dazu läßt man eine aromatische Verb. bei Ggw. eines wasserentziehenden Mittels mit *s-Dichlormethyläther* reagieren. Die B. von Benzylchlorid wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$(CH_2Cl)_2O + 2C_6H_6 = 2C_6H_5 \cdot CH_2Cl + H_2O.$$

Als Nebenprod. der Kondensation entsteht *Diphenylmethan*, besonders bei Anwendung von H_2SO_4 statt $ZnCl_2$ (Temp. nicht über 35°). — In folgenden Fällen verlief die Rk. nicht glatt oder garnicht. *Diphenyl* gab zwar *ω,ω'-Dichlor-p-ditolyl*, aber nur ein unreines Prod. Mit *Naphthalin* entstand die *Verb.*, die WHEELER u. JACKSON (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 752) aus Naphthalin und Formaldehyd erhalten hatten. *Anthracen* und *Anthrachinon*, *m-Dinitrobenzol* und *s-Trinitrotoluol* wurden unverändert wiedergewonnen. *Phenol* gab das wohlbekannte „Bakelit"; mit *Anisol* wurde in guter Ausbeute *pp'-Dimethoxydiphenylmethan*, das ebenso leicht aus *Anisylchlorid* und *Anisol* entsteht, erhalten. Mit *Anilin*, *o-*, *m-* und *p-Toluidin* erhielt man die sogenannten Anhydrobasen. Dimethyl- und Diäthylanilin lieferten leicht *Tetramethyl-* und *Tetraäthyldiaminodiphenylmethan*. Mit *o-* und *p-Chlornitrobenzol*, *p-Dichlorbenzol* oder *p-Chlortoluol* wurde keine Rk. beobachtet. — Der Eintritt der Chlormethyl- oder Brommethylgruppe in monosubstituierte Benzolderivate, wie Toluol oder Chlorbenzol, scheint ausschließlich in p-Stellung zu erfolgen; o-Derivate wurden nicht gefunden. Entsprechend liefert *Benzylchlorid ω-ω'-Dichlor-p-xylol*. Die Nitrogruppe dirigiert die Chlormethylgruppe in die m-Stellung.

Experimentelles. Einw. von HCl auf Formaldehyd (1.), Paraformaldehyd (2.) und Hexamethylentetramin (3.). 1. Der App. besteht aus einem mit Glasperlen gefüllten Rohr, dessen unteres Ende in dem einen Hals einer WOULFEschen Flasche steckt, während es oben einen Kühler trägt. Man läßt Formaldehydlsg. (40%) langsam durch das Rohr hindurchgehen und leitet gleichzeitig einen raschen Strom HCl-Gas durch die andere Öffnung der Flasche nach oben. Die Reaktionswärme ist günstig für die Ausbeute. Die Temp. übersteigt selten 60°. — 2. Zu einer Suspension von 30 g Paraformaldehyd in 40 g konz. H_2SO_4 (D. 1,73) gibt man bei 0° langsam 175 g (1,5 Mol.) Chlorsulfosäure, so daß die Temp. nicht über 10° steigt. Ausbeute an Ä. 95% (vgl. CARR, Journ. Soc. Chem. Ind. **38**. R. 468; C. **1920**. IV. 223). — 3. In eine eisgekühlte Lsg. von 20 g Hexamethylentetramin in 150 konz. HCl leitet man einen raschen Strom von HCl-Gas. Nach 10 Min. beginnt sich an der Oberfläche eine Ölschicht zu bilden, während sich gleichzeitig NH_4Cl ausscheidet. Das Öl siedet bei 105°, Ausbeute 50%. — Für die folgenden Verss. wurde der Äther nach Methode (1.) angestellt („Rohöl".) Um schnell eine kleine Menge „Rohöl" darzustellen, trägt man allmählich NaCl in eine Suspension von Paraformaldehyd in konz. H_2SO_4 ein; das Öl scheidet sich als obere Schicht ab. Eigenschaften des „Rohöls". Durch Schütteln mit Na_2SiO_3, Borax oder K_2CO_3 kann man die überschüssige freie HCl entfernen; das Öl wird dabei nur wenig zers. unter B. von Paraformaldehyd; eine stärkere

Zers. tritt beim Trocknen mit Na_2SO_4 ein. Getrocknetes Öl wird durch Ätznatron oder Ätzkali nur langsam angegriffen, während vor dem Trocknen das Rohöl durch Alkali vollständig zerstört wird. Gegen konz. H_2SO_4 ist das Öl in jedem Fall beständig. H_2SO_4 greift das Rohöl heftig an unter B. von Paraformaldehyd, das trockene Öl jedoch nur wenig. Das Öl ist mit Wasserdämpfen flüchtig; dabei wird aber die Hälfte zerstört. Es wird durch $KMnO_4$ leicht oxydiert. — *s Dibrommethyläther.* Zu einer Suspension von 30 g Paraformaldehyd in 80 g H_2SO_4 (1,84) gibt man unter Eiskühlung 155 g (1,5 Mol) fein gepulvertes NaBr langsam unter beständigem Schütteln hinzu; die Mischung erwärmt man dann 10 Min. auf dem Dampfbad. Der Paraformaldehyd verschwindet schnell, und eine ölige Schicht von s-Dibrommethyläther scheidet sich oben ab. Ausbeute: 80 g an reinem Ä., Kp. 154—155°. Ähnliche Eigenschaften wie der Chloräther. — *Benzylchlorid.* Für die Berechnung der Mengen Bzl. und Dichloräther legt man die Gleichung:

$$ZnCl_2 + 4C_6H_6 + 2(CH_2Cl_2)O = 4C_6H_5 \cdot CH_2Cl + ZnCl_2 \cdot 2H_2O$$

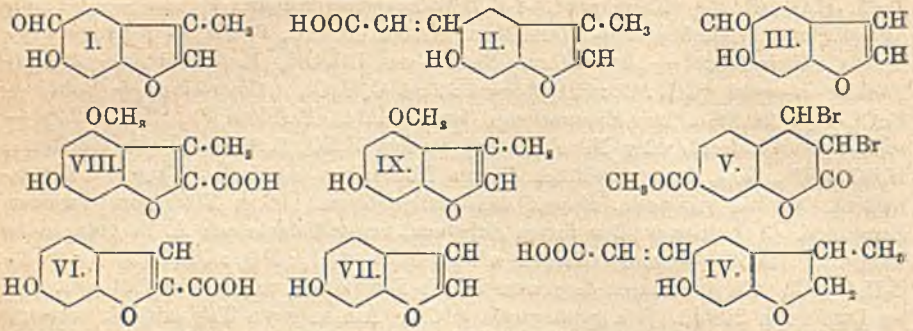
zugrunde. Ein Überschuß von Bzl. ist vorteilhaft. Zu 105 g Bzl. u. 68 g gepulvertem $ZnCl_2$ gibt man unter Schütteln 79,5 g Rohöl (s. o.) allmählich hinzu (Temp. unter 25°). Nach 1 Stde. mit Eiswasser versetzt, wobei die rote Farbe verschwindet, und das Gemisch mit Wasserdampf destilliert. Man wechselt die Vorlage, sobald das übergehende Öl schwerer ist als W. Im Kolben bleibt ein öliger Rückstand, der beim Abkühlen teilweise erstarrt. Die wss. Suspension des Öls mit verd. $KMnO_4$ behandelt, bis der Geruch nach CH_2O verschwunden ist, das Öl über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Ausbeute: 44 g. Bessere Ausbeuten erhält man, wenn man das Rohprod., wie es bei der Darst. des Dichloräthers entsteht, d. h. Öl und konz. HCl zusammen, mit Bzl. u. so viel $ZnCl_2$, als zur Bindung des W. in Form von $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ nötig ist, kondensiert. Aus 100 ccm CH_2O (40%), 104 g Bzl. und 140 g $ZnCl_2$ wurden 57 g $C_6H_5CH_2Cl$ erhalten. Das Schütteln bei der Rk. kann vermieden werden, wenn man fein verteilte Kieselgur hinzusetzt. — 30 g Paraformaldehyd und 127 g $ZnCl_2$ in 100 g Bzl. suspendiert, in die mit Eis gekühlte Mischung mehrere Stunden trocknes HCl-Gas eingeleitet. Ausbeute: 35 g. — 104 g Bzl. mit 100 ccm Formalin (40%) durch starkes Rühren emulgiert, HCl-Gas unter Eiskühlung eingeleitet u. allmählich fein gepulvertes $ZnCl_2$ (140 g) im Laufe von 4 Stdn. eingetragen. Ausbeute: 23 g; ohne Anwendung von $ZnCl_2$: 10 g. — *ω,ω'-Dichlor-p-xylol.* 39 g Bzl. im Laufe von 10 Stdn. zu einem beständig geschüttelten Gemisch von 172 g Rohöl und 34 g fein gepulvertem $ZnCl_2$ hinzugegeben; die Temp. soll 35° betragen. Bzl. und $C_6H_5CH_2Cl$ mit Dampf überstreichen, der Rückstand nach dem Abkühlen ausgeäthert u. die beim Verdampfen des Ä. zurückbleibende halbfeste M. unter vermindertem Druck destilliert: 22 g eines weißen festen Körpers. $Kp._{20}$ 120°, F. 97—99°. Aus A. Blättchen. F. 100,5°. — ω,ω'-Dichlor-p-xylol kann auch aus Benzylchlorid und Rohöl mit $ZnCl_2$ dargestellt werden. Ll. in k. Chlf. oder Aceton, in h. A. und $CH_3 \cdot OH$, wl. in Essigester, Benzylchlorid, Ä. oder Eg. Durch Erwärmen mit W. auf 80° wird es leicht hydrolysiert. — *Benzylbromid.* Ausbeute wie beim Benzylchlorid. $Kp._{15}$ 114°. — *ω,ω'-Dibrom-p-xylol.* Aus A. glänzende Blättchen, F. 144°. — *ω-Chlor-p-xylol.* Farblose Fl. 35 g aus 55 g Toluol. $Kp._{20}$ 92—94°, $Kp._{760}$ 192°. — *ω-Brom-p-xylol.* Schweres, farbloses Öl, nach zweimaliger Dest. ($Kp._{15}$ 109°) fest, F. 38°. — *Di-p-tolylmethan.* Im Rückstand von ω-Chlor-p-xylol. Schwachgelbes Öl vom $Kp._{13}$ 180°. Nach Dest. unter gewöhnlichem Druck farblos, Kp. 293°. Zeigt schwachblaue Fluorescenz, unl. in W., ll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. In Kältemischung fest. Erstarrungspunkt nach dem Schmelzen: 27,5°. — *ω(1)-Chlor-ψ-cumol,* ($CH_2Cl : CH_3 \cdot CH_3 = 1 : 3 : 4$). Gewöhnliches Xylol + Rohöl. $Kp._{760}$ 215—216°, $Kp._{15}$ 105°. Geruch ähnlich wie $C_6H_5CH_2Cl$. — *p-Chlorbenzylchlorid,* C_6H_5Cl + Rohöl. Gute Ausbeute bei Anwendung von $ZnCl_2 \cdot H_2O$; Temp. 65°.

Mit 97%ig. H_2SO_4 bei 40°. — *4,4'-Dichlordiphenylmethan* in nahezu theoretischer Ausbeute. — *p-Chlorbenzylchlorid*, auch aus *Chlorbenzol* mit *Monochlormethyläther*. F. 29°, Kp.$_{20}$ 117°, Kp.$_{758}$ 214°. — *4,4'-Dichlordiphenylmethan*. Aus dem Rückstand nach der Wasserdampfdest. Kp.$_{15}$ 208—210°. Aus CH_3OH weiße Nadeln, F. 55°. — Auch aus *p-Chlorbenzylchlorid* (1 Mol., 5 g) und *Chlorbenzol* (1 Mol., 3,5 g) mit der vierfachen Gewichtsmenge 97%ig. H_2SO_4. Ausbeute: 5 g. — *4,4'-Dichlor-3,3'-dinitrodiphenylmethan*, $C_{13}H_8O_4N_2Cl_2$. 3 g *4,4'-Dichlordiphenylmethan* in 20 ccm HNO_3 (D. 1,42) 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt; in W. gegossen. Aus Eg. 2 Mol. krystallisiert; F. 196°. Aus der ersten Mutterlauge *4,4'-Dichlor-3,3'-dinitrobenzophenon*. Nadeln, F. 132°. — *p-Brombenzylchlorid*. *Brombenzol* + Rohöl + $ZnCl_2 \cdot H_2O$. F. 40° Nebenprod. *4,4'-Dibromdiphenylmethan*, F. 64°. — *p-Chlorbenzylbromid*. *Chlorbenzol* + *Bromäther*. Nadeln aus A., F. 48°. — *p-Brombenzylbromid*. *Brombenzol* + *Bromäther*. Nadeln aus CH_3OH, F. 60—61°. — *2-ω-(4)-Dichlor-p-xylol* ($CH_3 : Cl : CH_2Cl = 1 : 2 : 4$) $C_8H_8Cl_2$, *Chlortoluol* + Rohöl + $ZnCl_2 \cdot H_2O$ 24 Stdn. bei Zimmertemp. aufbewahrt. Farblose Fl., Kp.$_{20}$ 124°. — *m-Nitrobenzylchlorid*. 63 g Nitrobenzol + 80 ccm H_2SO_4 (1,84) + 10 ccm rauchende H_2SO_4 (10% SO_3), dazu allmählich 45 ccm Rohöl; das Gemisch 3 Tage bei 50° gehalten. In W. gegossen, Dampf hindurchgeblasen. 56 g Nitrobenzol wiedergewonnen. 3 g einer weißen festen Substanz, krystallisierte aus A. in glänzenden Tafeln, F. 44,5°. — *ω(4)-Chlor-2-nitro-p-xylol*, ($CH_3 : NO_2 : CH_2Cl = 1 : 2 : 4$) $C_8H_8O_2NCl$. Zu der klaren Lsg. von 20 g o-Nitrotoluol und 20 g Rohöl gibt man im Laufe von 2 Stdn. fein gepulvertes $AlCl_3$. Am anderen Tag mit W. versetzt; mit Wasserdampf gingen ω-(4)-Chlor-2-nitro-p-xylol und o-Nitrotoluol über, zurück blieb ein braunes Öl (s. u.). — *ω-(4)-Chlor-2-nitro-p-xylol* durch Dest. unter vermindertem Druck vom o-Nitrotoluol getrennt. Krystallisiert aus CH_3OH, F. 45°. Wirkt heftig auf die Haut ein, und der Dampf greift Augen- und Nasenschleimhäute an. Ll. in Bzl., Chlf., Aceton oder A. — *3,3'-Dinitrodi-p-tolylmethan*. Das braune Öl (s. o.), erstarrte beim Abkühlen in Eis; mehrmals mit wenig A. verrieben. Aus Eg. dünne, glänzende Tafeln. F. 170°, Wl. in h. A. und CH_3OH, sll. in k. Aceton. — *ω-(2)-Chlor-4-nitro-o-xylol*, ($CH_3 : CH_2Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4$) $C_8H_8O_2NCl$. 10 g p-Nitrotoluol + 20 g Rohöl + 50 g rauchende H_2SO_4 (20% SO_3). Nadeln aus CH_3OH. F. 50°. Ll. in A., Bzl. oder Ä., wl. in Aceton oder PAe. Wirkt physiologisch wie ω-(4)-Chlornitro-p-xylol. Als Nebenprod. bei der Kondensation *5,5'-Dinitro-o-tolylmethan*, F. 153°. — *5,5'-Dinitrobenzophenon-2,2'-dicarbonsäure*, $C_{15}H_8O_9N_2$. Durch Oxydation des entsprechenden Diphenylmethanderivats mit CrO_3 in Eg. zum Keton und weiter mit $KMnO_4$. Aus A. gut ausgebildete Nadeln, F. 300°. (Journ. Chem. Soc. London **117**. 510—27. Mai. [6/3.] Manchester, Univ. The Chemical Department.) Sonn.

R. Meyer und **K. Taeger**, *Pyrogene Acetylen-Kondensationen. (VI.)* (V. s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 1571; C. **1918**. II. 941.) Aus dem über 300° sd. Destillat des Prod. der C_2H_2-Kondensation werden durch Pikrinsäure abgeschieden und isoliert: *Fluoren*, F. 112°, *Acenaphthen*, *Anthracen*, *Phenanthren*, *Pyren*, *Fluoranthen*, breite Nadeln aus A., F. 108—109°, dessen *Pikrat*, rotgelbe Nadeln, F. 183°, sowie ein *KW-stoff* $C_{17}H_{10}$ oder $C_{17}H_{12}$, gelbe, rhombische Tafeln aus A., F. 183—186°, in Lsg. dunkelblau fluorescierend, dessen *Pikrat*, braune Nadeln aus A., F. 231°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 1261—65. 10/7. [4/5.] Braunschweig, Chem. Lab. der Techn. Hochschule.) Ilberg.

P. Karrer, A. Glattfelder und **Fr. Widmer**, *Synthesen in der Gruppe des Bergaptens*. Vff. haben einfache Cumaroncumarinderivate herzustellen versucht. Aus 2-Methyl-5-oxycumaron konnte durch Kondensation mit HCN und HCl *2-Methyl-5-oxycumaron-4-aldimidchlorhydrat* erhalten werden, das beim Verkochen mit W. *2-Methyl-5-oxycumaron-4-aldehyd* = I. liefert. Beim Erhitzen des Aldehyds mit

Essigsäureanhydrid und Na Acetat entstand nicht das erwartete Cumarin. Durch Verkochen des Zwischenkörpers mit W. bildete sich *2-Methyl-5-oxycumaron-4-acrylsäure* = II. Mit Dimethylsulfat wurde aus der Säure der Methyläther (*2-Methyl-5-methoxycumaron-4-acrylsäure*) hergestellt, in alkal. Lsg. entstand *2-Methyl-5-methoxycumaron4-acrylsäuremethylester*. Dem Körper ist vielleicht Cumarsäure statt Cumarinsäurekonfiguration zuzuschreiben. — *4-Chloraceto-2-methyl-5-oxycumaron* zeigt keine Neigung HCl abzuspalten u. Ringbildung einzugehen. Der Grund der „Hinderung" ist noch nicht aufgeklärt. 5-Oxycumaron liefert mit HCN u. HCl usw. den *5-Oxycumaron-4-aldehyd* = III. Die Anwendung der Perkinschen Rk. auf den Aldehyd führte nicht zum erwarteten Cumarin.



Experimentelles. *2-Methyl-5-oxycumaron-4-aldehyd*, $C_{10}H_8O_3$ = I., erhalten durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von 4 g 2-Methyl-5-oxycumaron in absol. Ä., 1 g $ZnCl_2$ und 5 ccm wasserfreie HCN. Das Aldimidchlorhydrat wird mit W. verkocht. Krystalle aus W.; unl. in k., wl. in h. W., ll. in A.; Fl. 181°. — *Oxim*, $C_{10}H_9O_3N$. Nadeln aus W., F. 168° unter Zers.; ll. in A. und Ä., wl. in Lg. — *Anil*, $C_{16}H_{13}O_2N$. Gelbe Nadeln, F. 160° unter Zers. — *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$; F. 165° unter Zers. (aus verd. A.). — *2-Methyl-5-oxycumaron-4-acrylsäure*, $C_{12}H_{10}O_4$ = II. Durch Kochen des Aldehyds I. mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat wurde ein gelbes Krystallpulver (aus Lg.) erhalten; ll. in Ä., Bzl., A., unl. in k. W. und Alkalien; F. 114°. Durch Auflösen in h. W. oder h. A. geht es in die Säure II. über. Gelbe Nadeln, F. 201°, unl. in k., etwas l. in h. W., sll. in Alkalien. — *2-Methyl-5-methoxycumaron-4-acrylsäuremethylester*, $C_{14}H_{14}O_4$ (B. s. oben). Gelbe Nadeln aus Bzl.; F. 216°; ll. in Bzl., A., Ä., wl. in Lg., unl. in k. W. u. Alkalien. — *2-Methyl-5-methoxycumaron-4-acrylsäure*, $C_{13}H_{12}O_4$. Nadeln aus Lg.; F. 209°; ll. in Alkali. — *2-Methyl-5-oxycumaran-4-aldehyd*, $C_{10}H_{10}O_3$, B. analog aus 2-Methyl-5-oxycumaran. Nädelchen aus W.; F. 185°; ll. in A., wl. in sd. W., swl. in k. W. — *Oxim*, $C_{10}H_{11}O_3N$; F. 190° unter Zers. Auch das *Anil* und das *Hydrazon* wurden dargestellt. — *2-Methyl-5-oxycumaran-4-acrylsäure*, $C_{12}H_{12}O_4$ = IV. B. analog wie Verb. II. Gelbliche Krystalle aus Bzl.; F. 208°; ll. in A., Ä., Alkali. — *7-Acetoxycumarindibromid*, aus 7-Acetoxycumarin in Chlf. mit Br. Blättchen aus A.; F. 114°. Zers. sich leicht. — *5-Oxycumarilsäure* = VI., durch Verkochen des Dibromids mit alkoh. KOH; Krystalle aus W.; F. 234—236° (unkorr.) unter Zers.; l. in wss. Alkali mit blauer Fluorescenz. $FeCl_3$-Rk. braun. — *5-Oxycumaron*, $C_8H_6O_2$ = VII., B. durch rasche Dest. der 5-Oxycumarilsäure mit frisch gefälltem Kalk. Nadeln aus Lg.; F. 56°; ll. in A. und Ä.; schwerer in Bzl. und Lg.; ll. in Alkali, $FeCl_3$-Rk. grün, verharzt mit konz. H_2SO_4. Die Acetonlsg. entfärbt Permanganat. — *5-Oxycumaron-4-aldehyd* = III., B. siehe oben. Krystalle aus verd. A.; ll. in Ä. und A., swl. in W., zers. sich bei ca. 260°. — Durch Anwendung der Perkinschen Rk. auf den Aldehyd III. wurde ein in W. unl., in Ä., Lg., A. swl., in Amylalkohol etwas besser l., in Bzl. ll. Körper erhalten. Er ist l. in sd. Alkali.

— *Methylmethoxyoxycumaroncarbonsäureäthylester* = VIII. (?), B. durch Kochen einer Lsg. von 1 Mol. Na in absol. A. mit 1 Mol. Phloroglucinmonomethyläther und 1 Mol. Chloracetessigester. Krystalle aus A.; F. 230°; ll. in Ä., weniger in k. A. — *Freie Säure.* Ll. in A., Ä., NaOH, unl. in W., F. 202° unter Zers. — *Methylmethoxyoxycumaron* = IX. (?), durch Sublimation der Säure VIII. mit Kalk; F. 75°. — *4-Chloraceto-2-methyl-5-oxycumaron*, $C_{11}H_9O_3Cl$, durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von 2-Methyl-5-oxycumaron in absol. Ä., Chloracetonitril u. $ZnCl_2$ u. Verkochen des gebildeten Ketimidchlorhydrats, F. 192°; ll. in NaOH. (Helv. chim. Acta 3. 541—58. 1/7. [26/5.] Chem. Lab. Univ. Zürich.) Schönfeld.

A. Bistrzycki und **Bruno Brenken**, *Synthese von Abkömmlingen des 1,3-Oxthiophans. Thiobenzilsäure* wurde auf ihr Verhalten gegen Aldehyde, Ketone und Ketosäuren hin geprüft. — *4,4-Diphenyl-1,3-oxthiophanon-5* = I., B. durch Einleiten von HCl in 9,8 g Thiobenzilsäure und 1,2 g Paraformaldehyd in Eg. in der Siedehitze. Krystalle aus wss. CH_3OH; F. 99—100°; ll. in k. Bzl., Chlf., Aceton, h. CH_3OH u. Eg., wl. in PAe. Wird durch langes Kochen von Soda gel. unter B. von Thiobenzilsäure. Schneller tritt die Spaltung mit starker KOH ein. Erhitzen mit NH_3 auf 100° führt zu *Diphenylacetamid* u. *Diphenylessigsäure.* Verb. I. wird durch HCl nicht verändert. L. in konz. H_2SO_4 mit gelber, dann violetter Farbe. Wird in Chlf. durch Brom nicht verändert. Wird durch Zinkstaub und Eg. zu Diphenylessigsäure gespalten. — *4,4-Diphenyl-1,3-oxthiophanon-5-dioxyd-3* = II., B. durch Oxydation der Verb. I. mit CrO_3 + Eg. Krystalle aus Eg. + W.; F. 92—94°; ll. in k. Aceton, Chlf., h. A. Mit Cuprifarbe l. in konz. H_2SO_4; l. in sd. KOH, beim Ansäuern SO_2-Entw. — *2-Methyl-1,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-3*, $C_{16}H_{14}O_2S$, B. analog aus Thiobenzilsäure mit Acetaldehyd; Krystalle aus wss. CH_3OH; F. 89—91°; ll. in k. Aceton, h. Ä., A., Eg., Bzl.; zwl. in Lg. — *2-Methyl-4,4-diphenyl-1,3-oxythiophanon-5-dioxyd-3-(α-Form)*, $C_{16}H_{14}O_4S$, B. analog wie Verbindung II. Krystalle aus wss. CH_3OH; F. 79—91°; ll. in k. Bzl. und Aceton, in h. A. und Eg., swl. in PAe., l. in h. konz. H_2SO_4 rotbraun. — Die *β-Form* der Verb. entsteht bei Anwendung von überschüssigem CrO_3. Mkr. Rhomboeder aus Eg. und W., F. 98°, unl. in Soda. Die *α*-Form geht beim Kochen mit Eg. in die *β*-Form über. — *2-Trichlormethyl-4,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-5* = III., B. analog mit Chloral. Krystalle aus wss. CH_3OH; F. 107°; ll. in k. Aceton und Bzl., zll. in h. CH_3OH, wl. in PAe., l. in H_2SO_4 in der Wärme violett, blau, schließlich grün. — *2,4,4-Triphenyl-1,3-oxthiophanon-5*, $C_{21}H_{16}O_2S$, B. analog mit Benzaldehyd. Krystalle aus wss. Aceton oder CH_3OH; F. 94—96°; ll. in h. Solvenzien, l. in k. Chlf., swl. in PAe. Ist reaktionsträger als Verb. I. Liefert nach Erhitzen mit NH_3 kleine Mengen einer Substanz vom F. 163—165°. — *Additionsprod. mit Anilin*, $C_{21}H_{16}O_2S \cdot C_6H_5NH_2$. Blättchen aus CCl_4 + PAe.; F. 77,5°. Das Oxthiophanonderivat ist in konz. H_2SO_4 rot l. Wird durch Kochen mit Br in Chlf. zers. Wird durch Kochen mit CH_3J nicht verändert. — *2,4,4-Triphenyl-1,3-oxthiophanon-5-oxyd-3* = IV., durch Einw. von Eg. + CrO_3 auf Triphenyloxthiophanon. Prismen aus wss. CH_3OH; F. 158,5—160,5°; ll. in sd. Bzl., weniger in Chlf., Aceton, Eg. Grüngelb l. in konz. H_2SO_4, beim Erwärmen violettbraun. — Ähnlich verlief die Paarung der Thiobenzilsäure mit substituierten Benzaldehyden. Nur bei Salicylaldehyd mußte Bzl. statt Eg. angewandt werden. — *2-(4'-Chlorphenyl)-4,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-5*, $C_{21}H_{15}O_2SCl$, aus p-Chlorbenzaldehyd. Krystalle aus Eg. oder wss. CH_3OH; F. 125—126°; wl. in h. CH_3OH; zll. in Lg., ll. in Bzl. — *2-(2'-Nitrophenyl)-4,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-5*, $C_{21}H_{13}O_4SN$, aus o-Nitrobenzaldehyd. Krystalle aus A.; F. 116,5—117,5°; ll. in h. Aceton, Eg., Bzl., zwl. in A., swl. in Lg. Braunrot l. in konz. H_2SO_4. — *2-(3'-Nitrophenyl)-4,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-5*, aus m-Nitrobenzaldehyd. Krystalle aus wss. A.; F. 132—133°; ll. in sd. Aceton, Eg., Bzl., swl. in A. und Lg. — *2-(2'-Oxyphenyl)-4,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-5*,

$C_{21}H_{16}O_3S$, aus Salicylaldehyd. Krystalle aus wss. A.; F. 147° unter Zers.; ll. in sd. A., Eg., Bzl., swl. in Lg., l. in k. H_2SO_4 grünlichrot, in h. violettbraunrot. — *Acetylverb.*, $C_{23}H_{18}O_4S$. Krystalle aus wss. A.; F. 104—105°; ll. in h. A., Eg., Bzl., swl. in PAe. — *2-(4'-Methoxyphenyl)-4,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-5*, $C_{22}H_{18}O_3S$, aus Anisaldehyd. Krystalle aus wss. A.; F. 103—104°; ll. in h. Eg. u. Bzl., zwl. in Methylalkohol. Lsg. in H_2SO_4 grüngelb, dann orangebraun. — *S-(Phthalidyl)-α-mercaptodiphenylessigsäure* = V., B. durch Einleiten von HCl in eine Lsg. von o-Phthalaldehydsäure und Thiobenzilsäure in Eg., besser in Bzl. Krystalle aus A., zers. sich bei 168°. Krystalle mit 1 Mol. H_2O aus wss. A. (erweicht bei 115°). Ll. in sd. A., zll. in Eg., wl. in Bzl. Braunrot l. in H_2SO_4. Rasch l. in 0,5-n. KOH, langsam l. in n. KOH. — *Ba Salz*, wasserfrei. — *2-Cinnamenyl-4,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-5*, $C_{23}H_{18}O_2S$. Krystalle (aus Chlf. mit Methylalkohol), bezw. aus Eg. + W.; F. 156—157° unter Zers.; zll. in sd. Chlf. und Bzl., l. in Eg., zwl. in Aceton, swl. in CH_3OH. Lsg. in k. H_2SO_4 orange, in h. braunrot.

I. $(C_6H_5)_2 : C{=}S > CH_2$ (CO·O) II. $(C_6H_5)_2 : C{\cdot}SO_2 > CH_2$ (CO·O) III. $(C_6H_5)_2C{=}C > CH\cdot CCl_3$ (CO·O)

IV. $(C_6H_5)_2 : C{\cdot}SO > CH\cdot C_6H_5$ (CO·O) V. $(C_6H_5)_2 : C{\cdot}S{\cdot}CH(O)CO$ (?) (COOH, C_6H_4) VI. $(C_6H_5)_2 : C{-}S > C(CH_3)_2$ (CO·O)

Die Vereinigung von Thiobenzilsäure mit Ketonen u. Ketosäuren ist schwieriger als mit Aldehyden. — *2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-5* = VI., aus Thiobenzilsäure u. Aceton in Eg.-Lsg. und Einleiten von HCl-Gas. Prismen aus wss. A.; F. 119,5—120,5°; ll. in sd. Aceton und Bzl., zll. in A., mäßig in Lg. Braunrot l. in konz. H_2SO_4. Zerfällt durch alkoh. KOH in die Komponenten. — Acetophenon, Benzophenon usw. ließen sich mit Thiobenzilsäure nicht kondensieren. — *2-Methyl-2-carboxy-4,4-diphenyl-1,3-oxythiophanon-5*, $C_{17}H_{14}O_4S$ (aus Brenztraubensäure); Krystalle aus Eg.; F. 160,5—162°; ll. in Aceton, sd. A. und Eg., swl. in Lg. *Ag-Salz*, *Ba-Salz*: amorphe Ndd. — *2-Methyl-2-carbäthoxymethyl-4,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-5*, $C_{20}H_{20}O_4S$. Die Kondensation mit Acetessigester in Eg. führt zum gleichen Prod., wie Aceton. Die Paarung gelang ohne Anwendung eines Lösungsmittels. Prismen aus wss. A.; F. 65—66,5°; ll. in h. Solvenzien, zwl. in PAe., l. in k. H_2SO_4 orange. Unl. in KOH.

Anhang. Zur *Darst. der Thiobenzilsäure* nach BECKER, BISTRZYCKI wurden keine Änderungen angegeben. Näheres im Original. — *Diphenyläthylxanthogenessigsäure*, $(C_6H_5)_2 : C(COOH)S{\cdot}CS{\cdot}OC_2H_5$, erhalten durch Schütteln von 9,9 g Diphenylchloressigsäure mit 9,6 g Kaliumxanthogenat mit 5,7 g Soda in W. Prismen aus wss. A.; F. ca. 167°; ll. in sd. A. und Aceton, zwl. in Bzl., swl. in PAe. Violettrot l. in konz. H_2SO_4, in der Wärme orangebraun. — *Ba-Salz*, $C_{17}H_{15}O_3S_2Ca$, hygroskopisch. (Helv. chim. Acta 3. 447—67. 1/7. [4/5.] Freiburg (Schweiz), Chem. Univ.-Lab.) SCHÖNFELD.

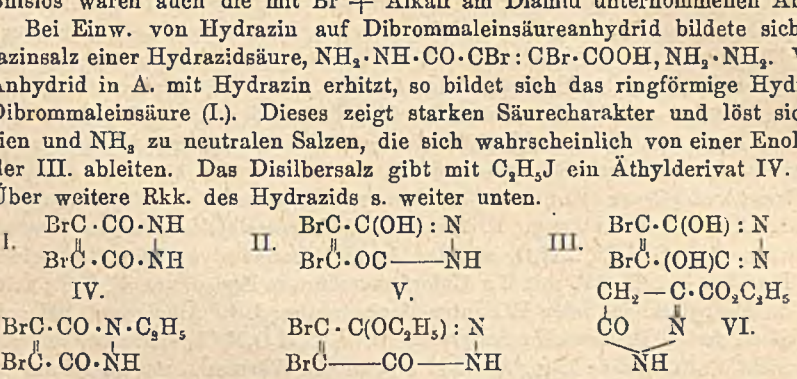
A. Bistrzycki und **Bruno Brenken**, *Benzilsäure und Aldehyde.* (Vgl. BISTRZYCKI, BRENKEN, Helv. chim. Acta 3. 447; vorst. Ref.) *Benzilsäuremethylenätherester* = I., B. durch Einleiten von HCl in eine sd. Lsg. von 9,1 g Benzilsäure und 1,2 g Paraformaldehyd in Eg. Krystalle aus Eg. mit W.; F. 43—44°; ll. in Bzl., Aceton, Eg., h. A. u. Chlf.; zwl. in PAe. Wird durch konz. H_2SO_4 blau gefärbt.

I. $(C_6H_5)_2 : C{-}O > CH_2$ (CO·O)

— *Benzilsäurebenzylidenätherester*, $C_{21}H_{16}O_3$, B. analog aus Benzaldehyd. Prismen aus wss. A.; F. 94—95°; ll. in h. Bzl., A., Eg., swl. in PAe. Violett l. in H_2SO_4. Aceton ließ sich mit Benzilsäure nicht kondensieren. (Helv. chim. Acta 3. 468 bis 472. 1/7. [4/5.] Freiburg [Schweiz], Chem. Univ.-Lab.) SCHÖNFELD.

Paul Ruggli und **Carl Hartmann**, *Über Abbauversuche mit Dibrommalein-*

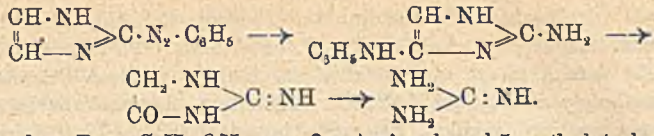
säure und Chlorfurmarsäure. Vff. versuchten, auf Dibrommaleinsäure diejenigen Abbaumethoden anzuwenden, welche eine Säure in ein Amin mit einem C-Atom weniger verwandeln. Verss., das Dibrommaleinsäureimid mit Br und Alkali abzubauen (nach A. W. v. HOFMANN), führten nur zu einer Verseifung des Imids. Ergebnislos waren auch die mit Br + Alkali am Diamid unternommenen Abbauverss. Bei Einw. von Hydrazin auf Dibrommaleinsäureanhydrid bildete sich das Hydrazinsalz einer Hydrazidsäure, $NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr : CBr \cdot COOH, NH_2 \cdot NH_2$. Wird das Anhydrid in A. mit Hydrazin erhitzt, so bildet sich das ringförmige Hydrazid der Dibrommaleinsäure (I.). Dieses zeigt starken Säurecharakter und löst sich in Alkalien und NH_3 zu neutralen Salzen, die sich wahrscheinlich von einer Enolform II. oder III. ableiten. Das Disilbersalz gibt mit C_2H_5J ein Äthylderivat IV. oder V. Über weitere Rkk. des Hydrazids s. weiter unten.



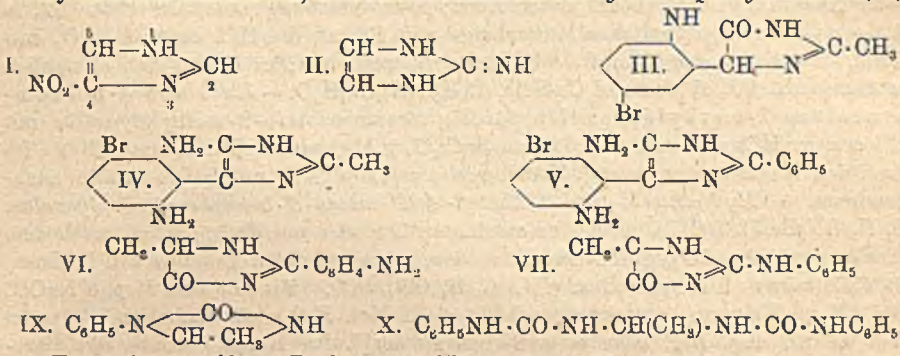
Experimentelles. *Dibrommaleinsäurediäthytester*, $C_8H_{10}O_4Br_2$, B. durch Einleiten von HCl in Dibrommaleinsäureanhydrid und absol. A. bis zur Sättigung und Erhitzen auf dem Wasserbade, Kp.$_{16}$ 158—160°. Umsetzungsverss. mit GRIGNARDschen Mg-Verbb. führten zu keinen einheitlichen Verbb. — *Saurer Dibrommaleinsäureäthylester*, $C_6H_6O_4Br_2$, entsteht neben dem neutralen Ester; Nadeln aus PAe.; F. 65—67°, zll. in W. — *Dibrommaleinsäurediamid*, $C_4H_4O_2N_2Br_2$, aus dem Ester mit konz. wss. NH_3. Nädelchen, zers. sich gegen 200°, wl. in k. W., l. in h. W. unter Verseifung, ebenso in A., zwl. in w. Aceton und Ä. Geht beim Erhitzen mit Br in *Dibrommaleinsäureimid* über. Das aus Dibrommaleinsäureanhydrid und Harnstoff dargestellte Dibrommaleinsäureimid (F. 227° aus Acetylentetrachlorid) wird durch A. teilweise gespalten. Läßt sich aus Xylol, Chlf., Anisol, Eg. umkrystallisieren, am leichtesten l. in Aceton. — *Hydrazinsalz der Dibrommaleinhydrazidsäure*, $H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CBr : CBr \cdot COOH, NH_2 \cdot NH_2$, B. durch Zusammenschütteln von 1 Mol. Dibrommaleinsäureanhydrid und 2 Mol. Hydrazinhydrat in Methyl- oder Äthylalkohol mit W. unter Kühlung; F. ca. 130° unter Zers. Wird beim Umkrystallisieren aus wss. A. teilweise hydrolysiert. Liefert mit $AgNO_3$ (durch Hydrolyse) dibrommaleinsaures Ag; mit verd. H_2SO_4 fällt Hydrazinsulfat; mit Benzaldehyd B. von Benzalazin. — *Dibrommaleinsäurehydrazid* = I., B. analog in der Wärme. Aus wss. Ammoniak krystallisiert das *Ammoniumsalz des Hydrazids*, $C_4H_2O_2N_2Br_2, NH_3$. Aus der wss. Lsg. des Ammoniumsalzes fällt verd. Säure das freie Hydrazid. Gelbliche Nädelchen; zers. sich über 300°; swl. Krystalle aus viel absol. A. oder Amylalkohol, ll. in Alkalien u. Sodalsg.; l. in konz. H_2SO_4, wird durch W. unverändert gefällt. — *Ammoniumsalz*, ll. in W.; reduziert nicht FEHLINGsche Lsg. Verliert beim Erhitzen NH_3 unter B. des Hydrazids. Liefert durch doppelte Umsetzung die anderen Salze. — *Prim. Silbersalz*, $C_4HO_2N_2Br_2Ag$ (durch k. Fällung); gelbe, amorphe M. — *Sek. Silbersalz*, $C_4O_2N_2Br_2Ag_2$ (h. gefällt); l. in viel NH_3; durch HNO_3 Abscheidung des Hydrazids. Verpufft auf der Flamme. — *Prim. Bariumsalz*, $(C_4HO_2Br_2N_2)_2Ba, 6H_2O$. Krystalle aus W. Das wasserfreie Salz ist gelb. — *Dibrommaleinsäureäthylhydrazid* (V.), B. durch Kochen von 2 g Hydraziddisilbersalz mit 12 ccm Äthyljodid und 5 ccm A. Krystalle aus Bzl.; F. 206°; ll. in CH_3OH; etwas l. in h. W.; l. in h. wss. NH_3. — *Silbersalz*, $C_6H_5O_2N_2Br_2Ag$, amorph. — Verss., Dibrommaleinsäurehydrazid mit ω,ω'-Dibrom-o-xylol umzusetzen, waren erfolglos. — *Monoacetylverb. des Dibrommaleinsäurehydrazid*, $C_6H_4O_3N_2Br_2$. Krystalle aus Eg. + Essigsäureanhydrid; F. 228°; unl. in W., swl. in k. A. und Eg., ll. in

Aceton. — *Dibrommaleinsaures Äthylendiamin*, $C_4H_2O_4Br_2 \cdot C_2H_8N_2$, aus Dibrommaleinsäureanhydrid und Äthylendiamin in Methylalkohol; Krystalle aus verd. A.; zers. sich über 170°. — Ein Glykolester konnte aus Dibrommaleinsäureanhydrid nicht hergestellt werden. — *Dibrommaleindihydroxamsäure*, HON : C(OH)·CBr : CBr·C(OH) : NOH, erhalten durch Versetzen von 1,4 g Hydroxylaminchlorhydrat in Methylalkohol mit Na in A. und Behandeln des Filtrats mit 3,3 g Dibrommaleinsäurediäthylester in Methylalkohol. Das so erhaltene *Na-Salz* ist amorph. Es liefert mit Cu-Acetat in Essigsäure das *Cu-Salz*. Die freie Hydroxamsäure wurde nicht erhalten. — *Chlorfumarsäurechlorid*, ClCO·CCl : CH·COCl, nach PERKIN (Journ. Chem. Soc London **53**. 696) dargestellt, ist stark mit Phosphorchloriden verunreinigt, die durch Schütteln mit W. entfernt werden können. — *Pyrazolon-3-carbonsäureäthylester* (VI.), aus Chlorfumarsäureäthylester und Hydrazinhydrat in A. oder Eg. unter Kühlung, F. 178°. — *Hydrazinsalz des Bismonochlorfumarylhydrazins*, $C_8H_{14}O_6N_6Cl_2 . 2H_2O$, erhalten durch Behandeln von 1,6 g Hydrazinhydrat in 4 Tln. Eg. + 1 Tl. W. mit 2 g Chlorfumarsäure in Essigsäure, F. 218°; teilweise l. in h. Methylalkohol oder W. unter Veränderung; l. in Alkali und NH_3; daraus fällt Säure freies *Bismonochlorfumarylhydrazin*, $C_8H_6O_6N_2Cl_2$. F. über 360°; reduziert nicht FEHLINGsche Lsg., Ag-Lsg. erst in der Wärme; l. nur in Alkali. (Helv. chim. Acta **3**. 493—514. 1/7. [8/5.] Basel, Anstalt f. organ. Chem.) SCHÖNFELD.

Robert George Fargher, *Die Konstitution von Nitro- und Arylazoglyoxalinen. Die Spaltung von Glyoxalonkernen.* Beim Glyoxalin tritt die Nitrogruppe in 4- oder 5-Stellung. (Vgl. FARGHER und PYMAN, Journ. Chem. Soc. London **115**. 217; C. **1919**. III. 370.) Bei der Behandlung von *Nitroglyoxalin* (I.) mit der genau berechneten Menge $SnCl_2$ in k. HCl erhielten die Vff. außer NH_3 *Glycin*, ebenso aus *Nitro-2-methylglyoxalin*, während *Nitro-5-methylglyoxalin Alanin* lieferte. Nitro-2-methylglyoxalin wird auch in der Weise gespalten, daß *α-Amino-α-iminoäthan* entsteht: $\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}\!\!>\!C \cdot CH_3$. Durch diese Art Spaltung erhält man aus *2-Benzolazoglyoxalin* etwas *Guanidin*. Überraschenderweise liefert nun *4-Nitro-5-methylglyoxalin* eine kleine Menge *4-Amino-5-methylglyoxalin*. Im Gegensatz zum 2-Aminoglyoxalin, das vielfach nach der tautomeren Formel (II.) reagiert, verhält sich 4-Amino-5-methylglyoxalin wie ein aromatisches Amin. — Auch bei den Arylazoderivaten (vgl. frühere Arbeit) konnte die Stellung der Arylazogruppe durch Red. bestimmt werden. *p-Brombenzolazo-2-methylglyoxalin* ergab das *Glyoxalin* (III.). Fast die ganze Menge des *Reduktionsprod.* (wahrscheinlich IV.) fiel als unl. *Zinndoppelsalz* aus, da bei der Umwandlung in das Hydrochlorid annähernd molekulare Mengen von NH_4Cl und Glyoxalon (III.) erhalten wurden. Danach kann man annehmen, daß auch das früher beschriebene Reduktionsprod. von *Brombenzolazo-2-phenylglyoxalin* (a. a. O.; S. 258) *5-Amino-4-(2'-amino-5'-bromphenyl)-2-phenylglyoxalin* (V.) darstellt. Die Red. von *4-Benzolazo-5-methylglyoxalin* mit k. $SnCl_2$-Lsg. ergab außer der schon beschriebenen Base $C_9H_{10}ON_2$ (a. a. O.; S. 254) noch eine Base $C_{10}H_{11}ON_3$, die sich als nicht identisch erwies mit der durch Red. mit Zn und Essigsäure früher (a. a. O.; S. 255) erhaltenen Verb. gleicher Zus.; diese neue Base ist *2-p-Aminophenyl-5-methyl-4-glyoxalon* (VI.), während die isomere Verb. *2-Anilino-5-methyl-4-glyoxalon* (VII.) darstellt. Die Red. mit Zn und Essigsäure begünstigt demnach die Semidinumlagerung, die Red. mit $SnCl_2$ dagegen die Benzidinumlagerung. Die Rk. verläuft jedoch nicht ganz in der einen Richtung; so entsteht z. B. bei der Red. von *2-p-Brombenzolazoglyoxalin* eine kleine Menge *2-5'-Brom-2'-aminoanilinoglyoxalin* (a. a. O.; S. 246), während *Guanidin*, das bei der Reduktion von *2-Benzolazoglyoxalin* (VIII.) sich bildet, wahrscheinlich im Sinne folgender Reihe entsteht:



Die B. der *Base* $C_9H_{10}ON_2$ aus 2-p-Aminophenyl-5-methyl-4-glyoxalon oder 2-Anilino-5-methyl-4-glyoxalon läßt sich mit Hilfe der beiden oben angenommenen Spaltungsweisen nicht erklären; vielleicht tritt hier Spaltung zwischen 4,5- u. 2,3-Stellung ein. Aus der Anilinverb. könnte ein *cyclisches Harnstoffderivat* (IX.) entstehen. Verss., diese Verb. durch Kondensation von Acetal oder Acetaldehyd mit Phenylcarbamid aufzubauen, führten immer nur zum *Äthylidenbisphenylcarbamid* (X.).



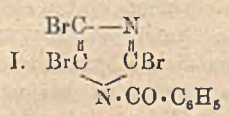
IX. $C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}CO\\CH\cdot CH_3\end{matrix}>NH$ X. $C_6H_5NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NHC_6H_5$

Experimentelles. Red. von 4-Nitroglyoxalin. Zu einer Lsg. von 33 g Nitroglyoxalin in 100 ccm konz. HCl gibt man allmählich bei einer Temp. unter 5° 175 ccm $SnCl_2$-Lsg. (40 g $SnCl_2$ mit HCl zu 100 ccm aufgefüllt). Die Mutterlauge vom Zinndoppelsalz des NH_4Cl eingedampft, vom gelösten Sn befreit und wieder unter vermindertem Druck eingedampft. Der sirupöse alkoh. Extrakt des Rückstands nach dem Abfiltrieren von NH_4Cl gab auf Zusatz von wss. Pikrinsäure nur Spuren eines unl. Pikrats; aus 60 g Nitroglyoxalin nur 0,5 g. Der Analyse nach *Aminoglyoxalindipikrat*, $C_3H_5N_3, 2C_6H_3O_7N_3$. Aus W. Nadeln, die oberhalb 200° rasch sich dunkel färbten und bei 234° (korr.) schm. Zur Mutterlauge gab man wieder HCl, dampfte im Vakuum zur Trockne und löste in A. Durch fraktionierte Krystallisation erhielt man *Glycinsesquihydrochlorid*, $(C_2H_5O_2N_2)_2HCl$. Aus wenig W. große, abgeflachte Prismen. F. 189° (korr.) nach vorhergehender Sinterung. Aus der Mutterlauge auf Zugabe von HCl *Glycinhydrochlorid*, $C_2H_5O_2N\cdot HCl$. Etwas hygroskopische, abgeplattete Prismen. F. 182° (korr.); Sinterung von 150° an. Aus den letzten Fraktionen der ursprünglichen alkoh. Lsg. wurden die seidigen Nadeln des *Glycinäthylesterhydrochlorids* erhalten. F. 145°. — Red. von 4-Nitro-2-methylglyoxalin. Der alkoh. Extrakt des Rückstands nach der Red. von 12,7 g Nitroverb. und der Entfernung von Sn wurde zum Sirup eingedampft, in 50 ccm W. aufgenommen und mit einer sd. Lsg. von 13 g Pikrinsäure in 250 ccm W. versetzt. Ausbeute von rohem Pikrat: 7,7 g. *Pikrat* des *α-Amino-α-iminoäthans*. Aus W. glänzende, orangefarbene Prismen; Sinterung von 245° an; F. 252° (korr.). Daraus mit HCl das *Hydrochlorid* von *α-Amino-α-chinoäthan*, $C_2H_6N_2,HCl$ = $H_2N—C(:NH)—CH_3$. Aus wenig A. lange, farblose, prismatische Nadeln. F. 174°. — Au-Salz, $C_2H_6N_2HCl, AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln aus W. F. 266°. — Pt-Salz, $(C_2H_6N_2)_2\cdot 2HCl, PtCl_4$. Aus W. kleine, orangefarbene, abgeplattete Prismen oder große, rote, flache Prismen. F. 242° (korr.). Aus der Mutterlauge von *α*-Amino-*α*-iminoäthan ließ sich Glycinäthylesterhydrochlorid isolieren. — Red. von Nitro-5-methylglyoxalin. Der sirupöse Rückstand des alkoh. Extrakts (wie oben) in 25 ccm W. aufgenommen, dazu 8 g Pikrinsäure in 200 ccm W. Aus 11 g Nitro-

verb. 4 g mit Öl durchtränkte Nadeln des *Pikrats*, $C_4H_7N_3$, $C_6H_3O_7N_3$. Aus A. Nadeln; Dunkelfärbung oberhalb 180°; F. unter Zers. 195° (korr.). Daraus das *Hydrochlorid*. Aus A. rasch umkrystallisiert, kleine, farblose Prismen. F. 189°. *4-Amino-5-methylglyoxalin*, $C_4H_7N_3 \cdot 2HCl$. Reduziert ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. Mit Nitroprussidnatrium in alkal. Lsg. eine braune Färbung; mit diazobenzosulfosaurem Na in sodaalkal. Lsg. eine prachtvolle gelbe Farbe; auf Zusatz von HNO_2 und Na-β-naphtholat eine tief rotbraune Lsg.; mit $FeCl_3$ keine Färbung; mit FEHLINGscher Lsg. Red. beim Erwärmen; mit $KMnO_4$ in k., saurer Lsg. sofort Red.; mit $AuCl_3$ ein brauner Nd., der sich beim Erwärmen unter Red. löst. — *Benzylidenverb.*, $C_{11}H_{11}N_3$. Hydrochlorid + Na-Acetat + C_6H_5CHO. Aus Essigester Nadeln. F. 217° (korr.) unter Zers.; Dunkelfärbung oberhalb 190°. Ll. in A. — Aus der ursprünglichen Mutterlauge vom Pikrat, die HCl durch Ag_2CO_3 entfernt, zum Sirup eingedampft. Mit etwas A. verrieben; es schied sich allmählich *α-Alanin* ab. F. 287° (korr.). Cu-Salz, $(C_3H_6O_2N)_2Cu,H_2O$. — Red. von 4-p-Brombenzolazo-2-methylglyoxalin. 13,2 g Brombenzolazo-2-methylglyoxalin mit 120 ccm k. HCl versetzt, mit 72 ccm $SnCl_2$-Lsg. behandelt (Temp. unter 10°). Im Sn-freien Rückstand vom unl. Zinndoppelsalz (0,3 g) NH_3 und p-Bromanilin nachgewiesen. — *Hydrochlorid* von *2-Methyl-4-(2'-amino-5'-bromphenyl)-5-glyoxalon*, $C_{10}H_{10}ON_3Br$, HCl (III.). Aus der entzinnten Lsg. des unl. Doppelsalzes nach dem Eindampfen. Aus 10%ig. HCl in glänzenden, langgestreckten, rhombischen Prismen. F. 273° (korr.). Die *freie Base* (III.) $C_{10}H_{10}ON_3$, H_2O. Mit der ber. Menge NaOH. Bei 60° im Vakuum getrocknet, scheint sie 1 Mol. H_2O zurückzuhalten. Zersetzt sich in h., wss. Lsg. oder beim Stehen an der Luft. Keine Färbung mit diazobenzolsulfosaurem Na in Na_2CO_3-Lsg. Auf Zusatz von HNO_2 u. Na-β-naphtholat schwach gelbe Färbung. Eine ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. in der Kälte reduziert. Mit FEHLINGscher Lsg. ein bläulichgrüner Nd., beim Erwärmen dunkelgrün. Mit Nitroprussidnatrium bei Ggw. von NaOH eine rötlichbraune Färbung, wird beim Ansäuern mit CH_3COOH grün. Die wss. Lsg. reduziert k. $KMnO_4$-Lsg. Das *Benzylidenderivat* wurde nicht krystallisiert erhalten. — *Pikrat*, $C_{10}H_{10}ON_3Br$, $C_6H_3O_7N_3$, $2H_2O$. Aus W. glänzende, orangefarbene Platten. Schwache Sinterung oberhalb 140°; F. 157°. Verliert 1 Mol. W. bei 60° im Vakuum. — Red. von 4-Benzolazo-5-methylglyoxalin. 3,7 g Azoverb., 20 ccm HCl, 12 ccm $SnCl_2$-Lsg. Aus dem unl. Zinndoppelsalz 1,8 g Hydrochlorid der Base $C_9H_{10}ON_2$ (s. o.); in der Mutterlauge NH_4Cl und etwas Anilinchlorhydrat. Aus dem l. Zinndoppelsalz des *Hydrochlorids* von *2-p-Aminophenyl-5-methyl-4-glyoxalon* (VI.) 1,2 g. $C_{10}H_{11}ON_3$, $2HCl$. Kleine Nadeln. Ll. in W., wl. in A. Aus 10%iger HCl umkrystallisiert, wurden sie bei 300° dunkel, ohne zu schmelzen. Gegen Lackmus sauer. Mit HNO_2 und Na-β-naphtholat eine tiefrote Färbung. Mit diazobenzolsulfosaurem Na in Na_2CO_3-Lsg. keine Färbung. Mit Nitroprussidnatrium bei Ggw. von NaOH eine schwach braune Färbung, beim Ansäuern mit CH_3COOH grün. $KMnO_4$ und ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. in der Kälte reduziert. — *Benzylidenderivat*, $C_{17}H_{15}ON_3$, $C_2H_4O_2$. Hydrochlorid + Na-Acetat + Benzaldehyd. Wl. in A. und Essigester. Zersetzt sich beim Kochen mit W. Bei 60° im Vakuum getrocknet; erweicht oberhalb 153°; F. 156° (korr.). — Kondensation von Acetaldehyd mit Phenylcarbamid. Unter verschiedenen Bedingungen immer *Äthylidenbisphenylcarbamid*, $C_{16}H_{18}O_2N_4$ (X.). Praktisch unl. in W., Ä., Essigester oder Bzl., swl. in A.; daraus verfilzte seidige Nadeln. F. 220° (korr.). Partielle Hydrolyse und Ringschluß mißglückten. (Journ. Chem. Soc. London **117**. 668—80. Juni. [5/5.] London, WELLCOME Chemical Research Laboratories.) SONN.

Paul Ruggli, *Über Versuche zur Darstellung von Derivaten des Diamidoacetylens.* (*IV. Mitteilung über Acetylenderivate.*) (Vgl. III. Mittlg.: LIEBIGS Ann. **412**. 1; C. **1916**. II. 800.) Beim Vers., Acetylentetrachlorid mit Diphenylamin zu

kondensieren, erfolgte nur HCl-Abspaltung ohne Kondensation. Der Vers., Acetylendicarbonsäure mit PCl_5 in das Chlorid ClCOC : CCOCl umzuwandeln, führte zum Chlorfumarsäurechlorid. Thionylchlorid wirkte auf Acetylendicarbonsäure nicht ein. Dibromfumarsäurechlorid liefert mit Hydrazinhydrat in Ä.-PAe. Dibromfumarsäuredihydrazid, $H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CBr : CBr \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, das mit HNO_2 in das sehr explosive Diazid, $N_3CO \cdot CBr : CBr \cdot CO \cdot N_3$, umgewandelt wurde. Dieses geht durch Verkochen mit A. in den Carbaminsäureester des Diamidodibromäthylens, $C_2H_5 \cdot OCO \cdot NH \cdot CBr : CBr \cdot NH \cdot COOC_2H_5$, über. Zu der Darstellungsmethode der *Acetylendicarbonsäure* nach Bandrowski u. v. Bayer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 677. 2269) werden ergänzende Angaben gemacht. Zers. sich bei 177°. — Bei Einw. von Zinkstaub auf *Dibrommaleinsäure* in Pyridinlsg. in der Kälte entstand nur das *Monopyridinsalz*, $C_4H_2O_4Br_2, Py$; F. 120° (Zers.). In der Wärme trat Verharzung ein. — *Acetylendicarbonsäurediäthylester* (s. Michael, Journ. f. prakt. Ch. [2] **46**. 224; C. **92**. II. 863). Krystalle; F. 1 bis 2°, $D.^{15}_4$ 1,0690. B. durch Kochen von Dibrommaleinsäureester mit Bzl. und Zinkstaub. — Versetzt man eine Lsg. von Hydroxylaminchlorhydrat in Methylalkohol u. Na in A. mit Acetylendicarbonsäureester unter Kühlung, so erhält man das Na-Salz der Hydroxamsäure, NaOOC·C : C·C(ONa)(: NOH). Hygroskopisch; verpufft beim Erhitzen. Zers. sich beim Ansäuern. Mit sauren Cu-Lsgg. grüne, mit $AgNO_3$ gelbliche Fällung. — *Chlorfumarsäurechlorid* (s. oben). Kp.$_{20}$ 73—75°. — *Dibromfumarsäuredihydrazid*, $C_4H_6O_2N_4Br_2$ (B. s. oben). Krystalle; zers. sich bei ca. 154°; wl. in Bzl.; ll. in h. A.; zll. in k. W. — *Dibromfumarsäurediazid*, aus dem Dihydrazid in W. und $NaNO_2$ in verd. Essigsäure unter Kühlung. Pulver; explodiert beim Reiben. — *Benzoyltribromimidazol* = I., aus Tribromimidazol in Pyridin mit Benzoylchlorid unter Kühlung. F. 101—102° aus PAe. (Helv. chim. Acta **3**. 559—72. 1/7. [27/5.] Basel, Anstalt f. organ. Chemie.) Schönfeld.



I.

Walther Herzog, *Über eine neue Bildungsweise von Hexamethylentetramin.* Antwort an Sander (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **33**. 84; C. **1920**. III. 88.) (Ztschr. f. angew. Ch. **33**. 156. 22/6.) Jung.

H. Kunz-Krause, *Emetin. Ein Wort zur Klarstellung seiner Entdeckung.* Bemerkungen zu Diergarts (vgl. Chem.-Ztg. **44**. 199; C. **1920**. I. 895) Ausführungen. (Chem.-Ztg. **44**. 556. 27/7. [März.] Dresden.) Jung.

Paul Diergart, *Emetin. Ein Wort zur Klarstellung seiner Entdeckung.* Antwort an Kunz-Krause (vgl. Chem.-Ztg. **44**. 556; vorst. Ref.) (Chem.-Ztg. **44**. 556—57. 27/7. [Mai.] Bonn.) Jung.

Edwin J. Cohn, *Die Beziehung zwischen dem isoelektrischen Punkte eines Globulins und seiner Löslichkeit und seinem Säurebindungsvermögen in Salzlösungen.* Das *Kartoffelprotein Tuberin* ist in Salzen starker Säuren und starker Basen l. Durch Dialyse des Kartoffelsaftes kann es hieraus ausgefällt werden und löst sich dann in Neutralsalzen wieder auf. Die Wrkg. der Neutralsalze ändert sich aber mit der H-Konz. der Lsgg. Die Natur dieser Änderung soll hier untersucht werden. Das Tuberin wurde mit NaCl-Lsg. und wechselnden Mengen HCl und NaOH behandelt, worauf die Löslichkeit festgestellt wurde, indem der N-Gehalt der Lsg. analytisch bestimmt wurde. Der H-Ionengehalt wurde elektrometrisch gemessen. Die Löslichkeit des Tuberins nimmt mit wachsendem NaCl-Gehalt zu. In sauren Lsgg. ist die Löslichkeit unbedeutend, wenn die H-Ionenkonz. kleiner als 10^{-4} ist. In stärker sauren Lsgg. wird es erheblich besser gel. Der isoelektrische Punkt der Tuberinlsgg. wurde durch Überführungsverss. bei einer H-Ionenkonz. dicht unter 10^{-4} n. gefunden. Unterhalb dieser Konz. ist das Tuberin negativ geladen, so daß es sich mit Basen zu verbinden vermag. Oberhalb 10^{-4} n. H-Ionenkonz. verbindet es sich mit Säuren. In diesen Lsgg. wird die Löslichkeit durch NaCl

herabgesetzt. (Proc. National Acad. sc. Washington **6**. 256—63. Mai. [11/3.] New York, HARRIMAN-Lab. des ROOSEVELT-Hospitals.) J. MEYER.

E. Biochemie.

A. **Meyer**, *Die Plasmabewegung, verursacht durch eine geordnete Wärmebewegung von Molekülen.* Das Cytoplasma ist eine optisch homogene wss. Lsg. von Molekülen, Partikeln kolloidal gel. Stoffe und von Vitülen. Da, wo sich Cytoplasmabewegung einstellt, wird nun die ungeordnete Wärmebewegung einer Anzahl von Molekülen einer Cytoplasmaregion in eine geordnete Bewegung umgewandelt, bei in Rotation befindlichem Cytoplasma ist in einem großen Bereich desselben die Richtung aller dem Cytoplasma zu diesem Zweck zur Verfügung stehenden Moleküle gleichsinnig parallel geordnet. Abhängigkeit der Molekularbewegung und der Rotationsgeschwindigkeit von der Temp. läßt sich durch mathematische Formulierung, bezw. Kurven zum Ausdruck bringen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **38**. 36—43. April.) VOLHARD.

I. Pflanzenchemie.

M. **Samec** und H. **Haerdtl**, *Studien über Pflanzenkolloide.* IX. *Zur Kenntnis verschiedener Stärkearten.* (Vgl. VIII. Mitt.: SAMEC, Kolloidchem. Beihefte **11**. 37; C. **1919**. III. 921.) Auch andere als Kartoffelstärkelsgg. bestehen aus einem elektrodialytisch fällbaren, hoch viscosen, elektrisch leitenden Anteil (A. MEYER, β-Amylose, MAQUENNEs Amylopektin) und einem Anteil ohne diese Eigenschaften (MAQUENNES Amylosen). Die relative Menge dieser beiden Anteile ist bei verschiedenen Stärken verschieden. Ebenso der Wassergehalt der Körner, die Resistenz gegen Diastase u. Alkalien, der (stets vorhandene) P-Gehalt u. der Dispersitätsgrad der Lsgg. (Kolloidchem. Beihefte **12**. 281—300. 15/6. 1920. [8/12. 1919.] Wien, Lab. f. phys.-chem. Biol. d. Univ.) LIESEGANG.

Kurt Stern, *Untersuchungen über Fluorescenz und Zustand des Chlorophylls in lebenden Zellen.* Das *Chlorophyll* fluoresciert nur in echter Lsg., kolloide Chlorophyllsgg. und festes Chlorophyll fluorescieren nicht merklich. Die Beobachtung der Fluorescenz trüber Medien mit freiem Auge ist durchaus irreführend, nur spektroskopische Unters. ergibt die wahre Stärke der Fluorescenz. Das Chlorophyll ist in der intakten Zelle in lipoider, echter und fluorescierender Lsg. enthalten. Der Assimilationsprozeß verläuft teils in lipoider, teils in hydroider Phase. Oberflächenaktive Stoffe verändern die Grenzfläche beider Phasen und hemmen oder sistieren dadurch die Assimilation. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **38**. 28—35. 10/4. K. W. I. für physik. Chemie, Berlin-Lichterfelde.) VOLHARD.

G. **Paris**, *Studien und Untersuchungen über die Biochemie des Tabaks.* III. *Über den Stickstoffwechsel bei der Entwicklung des Tabaks.* (Frühere Mitteilung vgl. Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 405; C. **1916**. II. 1079 und Boll. tecn. colt. tab. **13**. 288.) Beststt. des Nicotins unter N-Verteilung in beschnittenen u. unbeschnittenen Tabakpflanzen führten zu folgenden Feststellungen: In der n. wachsenden Pflanze nimmt der Nicotingehalt von der Basis zur Spitze ab. Der Gehalt der Gipfelblätter beträgt ca. 1,25% des Trockengewichtes. Die Blütenstengel enthalten nur noch Spuren. Der entwickelte Same ist frei von *Nicotin.* Umgekehrt nimmt der Gesamt-N von der Basis zum Gipfel zu. Die l. N-Substanzen bestehen in den Blättern der beschnittenen Pflanzen hauptsächlich aus eiweißartigen u. basischen Stoffen, welche 60—70% derselben ausmachen. Bei den n. Pflanzen betragen diese nur ca. 20%, während der Hauptanteil (ca. 50%) der l. N-Verbb. auf die Amide entfällt. Das in den Blättern der beschnittenen Pflanzen gebildete Nicotin ist offenbar ein Umwandlungsprod. der amidartigen Stoffe, welche bei n. Entw. im Samen zu Reservematerial verarbeitet werden. Aus biologischen Gründen erscheint es unwahrschein-

lich, daß die Alkaloide im allgemeinen, das Nicotin im besonderen Abfallprodd. oder Abwehrstoffe des pflanzlichen Organismus darstellen. Es scheinen vielmehr enge Wechselbeziehungen zwischen ihnen und den Eiweißbausteinen zu bestehen. (Staz. sperim. agrar. ital. **53**. 81—96. Avellino, Lab. f. Landwirtschaftl. Chem.) GU.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Mantarō Kondō, *Über Nachreife und Keimung verschieden reifer Reiskörner* (*Oryza sativa L.*). Schon milchreife Körner besitzen geringe Keimkraft, die beim Nachreifen n. wird; ähnlich verhalten sich gelbreife. Vollreife Körner verbessern beim Lagern ihre Keimkraft, totreife nicht mehr. Das Nachreifen verlangt trockenes Aufbewahren, jedoch nicht in den Halmen, bezw. Rispen. Sonnenwärmetrocknung fördert die Keimung frisch geernteter Körner, Tageslicht beeinflußt nur unvollständig gereifte Körner. (Ber. d. Ōkara Inst. f. landwirtschaftl. Forsch. **1**. 361—87. Nōgaku-Hakuschi. Japan.) VOLHARD.

Günther Schmid, *Centaurium pulchellum* (*Druce*) *Sw. auf Bittersalzboden*. Vf. zeigt, wie sich die an und für sich salzliebende Pflanze unter dem Einfluß ihres Standorts (trockener, bittersalzhaltiger Gipsboden) umwandelt zur Zwergform; die Pflanze wird einblütig, unverzweigt und geht von der pentameren Form zur Tetramerie über. Folgeerscheinungen der ungünstigen Ernährung. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **38**. 58—68. April.) VOLHARD.

Th. Pfeiffer, *Der Wasserbedarf der Gerste und des Hafers*. Die praktische Erfahrung, daß die Gerste im Gegensatz zu Hafer die Halmfrucht ist, welche die geringsten Ansprüche an den Wasservorrat des Bodens stellt, läßt sich auf eine Anzahl wissenschaftlicher Beobachtungen stützen, die Vf. zusammenfassend zur Darst. bringt. (FÜHLINGS Landw. Ztg. **67**. 1; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **49**. 172—74. Mai. Breslau. Ref. WILKE.) VOLHARD.

G. de Angelis d'Ossat, *Nochmals über den Kalk und die amerikanischen Weinreben*. Bestätigungen der in der früheren Mitteilung (Staz. sperim. agrar. ital. **47**. 603; C. **1915**. I. 392) aufgestellten These über die relative Unabhängigkeit der Chlorose der Weinreben vom CaO-Gehalt des Bodens auf Grund neuer Analysen. (Staz. sperim. agrar. ital. **53**. 97—100.) GUGGENHEIM.

Th. Pfeiffer und **A. Rippel**, *Über den Verlauf der Nährstoffaufnahme und Stofferzeugung bei der Gerstenpflanze*. Sortenunterschiede, Düngung u. namentlich Witterungsverhältnisse beeinflussen Stoffbildung und Nährstoffaufnahme in hohem Maße. Die Verss. haben für die Erzeugung der organischen Substanz, sowie Aufnahme der Aschenbestandteile, den Höchstertrag = 100 gesetzt, einen ziemlich gleichmäßigen Verlauf der Zahlenreihen u. Kurven ergeben. Die Aschenbestandteile sind also nicht zu Anfang der Entw. stärker herangezogen worden, als der B. der organischen Substanz entspricht. (Gegensatz zu LIEBSCHER.) Die Beobachtungen decken sich mit MITSCHERLICHS Wachstumskurve. Abwanderung von K_2O, CaO und etwas MgO gegen Ende der Vegetationsperiode wurde beobachtet; abweichend von früheren, anderweitigen Beobachtungen nahm K_2O schließlich auch in den Ähren ab; Vff. vermuten Beziehungen zwischen SiO_2-Aufnahme und Abwanderung der Alkalien. (FÜHLINGS Landw. Ztg. **68**. 81—101; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **49**. 245—51. Juli. Breslau. Ref. METGE.) VOLHARD.

Th. Pfeiffer, W. Simmermacher und **A. Rippel**, *Beitrag zur Frage über die Wirkung des Chroms, bezw. Mangans auf das Pflanzenwachstum*. Eine deutliche Wrkg. von Chrom in Form von Chromeisenstein konnte bei Hafer weder im günstigen, noch im ungünstigen Sinne nachgewiesen werden, ebensowenig eine Beeinflussung des Fichtelgebirgs- im Gegensatz zum Ligowohafer durch das Mangan. (FÜHLINGS Landw. Ztg. **1918**. 313; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **49**. 259—63. Juli. Ref. WILCKE.) VOLHARD.

Oscar Dieterich, *Versuche über den Einfluß des elektrischen Stroms auf Pflanzen.* Der Säftedruck der Pflanzen wird durch den elektrischen Strom beeinflußt und damit das Wachstum gefördert. Nach Ansicht des Vfs. dienen die zugeführten Ströme nur dem Transport der Salze; alles weitere, wie vermehrtes Wachstum, ist nur sekundäre Erscheinung. (Umschau **24**. 226—28. März.) VOL.

4. Tierphysiologie.

E. V. Mc Collum, *Ernährung und physische Widerstandskraft.* Ausgehend von der Zus. der Nährmittel und der verschiedenen Ergänzungsnährstoffe, die als „Vitamine" bezeichnet werden, erörtert Vf. die verschiedenen Arten der Nahrung, die in den verschiedenen Ländern u. Klimaten von Menschen genossen wird und eine wesentliche, wenn nicht die bedeutendste Ursache ist für seine geistige, sittliche, körperliche u. kulturelle Entw. u. seine Widerstandskraft gegen Krankheiten. Dies wird eingehend auf Grund von Erfahrungen, die sich auf ein umfangreiches Tatsachenmaterial stützen, ohne Angabe der Ergebnisse im einzelnen besprochen. (Journ. Franklin Inst. **189**. 421—40. April 1920. [13/11.* 1919.] Baltimore, Md. JOHNS HOPKINS University. School of Hygiene and Public Health.) RÜHLE.

Rubner, *Über die Frage des Kalkmangels in der Kost.* Es wird die Frage erörtert, ob die seit der Hungerblokade von dem deutschen Volke bis auf den heutigen Tag genossene Nahrung so viel ärmer an Ca-Salzen ist, daß dadurch eine gesundheitlich ungünstige Beeinflussung des menschlichen und namentlich des wachsenden Organismus eingetreten ist. Ferner, ob durch ein Aufnehmen der kalkhaltigen Mineralwässer u. Präparate, wie sie auf den Markt gebracht werden sollen, eine Verhütung oder Heilung der beobachteten Knochenerkrankungen ohne weiteres erreicht werden kann, oder ob nicht dadurch Schädigungen der menschlichen Gesundheit entstehen können. Zur ersten Frage wird gesagt, daß eine Veränderung in der Zus. und dem Aschengehalt der hauptsächlichsten Nahrungsmittel nicht beobachtet wurde. Zu einem Mangel an Ca kann es nur kommen, wenn überhaupt ein Nährstoffmangel vorhanden ist. Für diesen Fall könnte eine Ca-Zufuhr auch keinen Nutzen stiften, weil Ca ohne die organischen Nährstoffe ein Wachstum nicht ermöglichen kann. Ein allgemeines Bedürfnis nach größerer Ca-Zufuhr besteht nicht. Gesundheitsschädigungen sind von ihr jedoch nicht zu befürchten. Gegen die Verwendung der Kalkzusätze sprechen aber hygienische Bedenken, insoweit es sich um allgemeine Zusätze zum Mehl oder Brot handelt. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] **60**. 1—26. Juli.) BORINSKI.

Henry Prentiss Armsby, J. August Fries und **Winfred Waite Braman**, *Das Verhältnis von Kohlendioxyd zur Wärme beim Rindvieh.* Das Verhältnis der vom Rinde gelieferten CO_2-Menge in g zu der Wärmeproduktion in kg-Cal. in derselben Zeit wurde im Atwater-Rosa-Respirationscalorimeter bestimmt. Die Verss. von 188 24 Stdn.-Perioden ergaben im Mittel das Verhältnis 2,4947 ± 0,0085, wobei aber die aus der Methangärung stammende CO_2 mit einberechnet ist. Bei stehendem Rindvieh wurde die Zahl 2,5129 ± 0,0185, bei liegendem die Zahl 2,2529 ± 0,0149 gefunden. Diese Verhältniszahlen hängen vom Futter ab, und zwar nehmen sie mit steigenden Futtermengen ab. Bezeichnet x die Anzahl g lufttrockenen Futters pro kg Lebendgewicht, so läßt sich das Verhältnis CO_2 : Wärme durch die Gleichung $y = -0{,}0226x + 2{,}802$ ausdrücken. Es ist demnach möglich, aus dem Futterverbrauch und der erzeugten CO_2-Menge die Wärmeproduktion zu berechnen. (Proc. National Acad. Sc. Washington **6**. 263—65. Mai. [24/3.] Inst. f. Tierernährung. The Pennsylvania State College.) J. MEYER.

Alfred Szenes, *Drüsenbestrahlung und Blutgerinnung.* Die Röntgenbestrahlung der Milz bewirkt eine Gerinnungsbeschleunigung des Blutes, die ungefähr der durch Calciuminjektion bewirkten entspricht. Der Gerinnungsbeschleunigung geht

eine initiale Gerinnungsverzögerung voraus. Die Gerinnungsbeschleunigung läßt sich durch intravenöse Injektion von 10% NaCl-Lsg. steigern. Ihr Grund ist in dem Zellverfall (Lymphocyten der Milzfollikel), in dem Freiwerden thromboplastisch wirkender Substanzen zu suchen. Die Röntgenbestrahlung anderer reaktibler Zellen (Tumorzellen, lymphoide Zellen) bewirkt ebenfalls eine wenn auch geringgradigere Gerinnungsbeschleunigung. (Münch. med. Wchschr. **67**. 786—88. 2/7. Wien, I. Chirurg. Klinik.) Borinski.

A. C. Jordan, *X-Strahlen in der Medizin.* Allgemein gehaltene Abhandlung. (Nature **104**. 237—39; Physik. Ber. **1**. 186—87. Ref. Berndt.) Pflücke.

Aufrecht, *Das Morphium.* Kurze Besprechung der Anwendungsgebiete und Anwendungsformen des Morphiums. (Therap. Halbmonatsh. **34**. 412—16. 1/8. Magdeburg.) Borinski.

Jacoby, *Über Mercedan.* Mercedan, paranucleinsaures Hg-Natrium (Herst. Knoll & Co., Ludwigshafen), kommt als 25%ig. Lsg. (1 ccm = 0,025 Hg) u. als Mercedantabletten, die eine Tannatverb. des paranucleinsauren Quecksilbers enthalten u. zum innerlichen Gebrauch bestimmt sind, in den Handel. Über günstige Erfahrungen wird berichtet. (Berl. klin. Wchschr. **57**. 761—62. 9/8. Magdeburg-Sudenburg, Innere Abteil. d. Krankenhauses.) Borinski.

Giambattista Franceschi, *Die gerichtliche Bedeutung des Methylalkohols.* Diskussion einiger Fälle von Vergiftungen durch methylalkoholhaltige Getränke. (Giorn. Farm. Chim. **69**. 85—89. April. [Dez. 1919.] Bologna.) Guggenheim.

Fritz Rohrer, *Über Brommethylvergiftung.* Beschreibung eines durch Einatmen des Gases erfolgten Vergiftungsfalles mit tödlichem Ausgang. Zwischen Einatmung des Giftez und Ausbruch der schweren letalen Erscheinungen lag ein freies Intervall von 24 Stunden. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] **60**. 51—59. Juli. Basel, Bürgerspital.) Borinski.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

R. Magnus, *Cholin als Hormon der Darmbewegung.* Im lebenden Darm befindet sich Cholin in diffusionsfähigem Zustande in solchen Mengen, daß sie den Auerbachschen Plexus erregen müssen. Hierdurch ist eine der Bedingungen für das Zustandekommen der rhythmischen Darmbewegungen und die Erregung des Auerbachschen Plexus gegeben. Man kann daher Cholin als Hormon der Darmbewegung bezeichnen. (Naturwissenschaften **8**. 383—88. 14/5. Utrecht.) Borinski.

B. Scholz, *Zur Frage der Kochsalzretention.* Bemerkungen zu dem Aufsatz von Rothstein (vgl. Berl. klin. Wchschr. **57**. 154; C. **1920**. I. 481). Die einfache chemische Best. des Cl-Gehaltes in den Organen erlaubt keinerlei Schluß auf die Art der NaCl-Bindung. Dazu sind die Faktoren, die zu einer Steigerung des Chlorgehaltes führen können, zu mannigfaltig, die Methode zu einseitig. (Berl. klin. Wchschr. **57**. 760—61. 9/9. Frankfurt a/M., Bürgerhospital.) Borinski.

Hans Finsterer, *Lokalanästhesie und Allgemeinnarkose.* Erörterung der Vor- und Nachteile der genannten Verff. bei verschiedenen chirurgischen Eingriffen. (Wien. klin. Wchschr. **33**. 623—30. 15/7.) Borinski.

W. Denk, *Die Gefahren und Schäden der Lokal- und Leitungsanästhesie.* Zusammenstellung der Schäden, die im Anschluß an die lokale u. Leitungsanästhesie auftreten können. Von einer Ungefährlichkeit der örtlichen Schmerzverhütung kann nicht die Rede sein. Es ist eine individualisierende Auswahl des Anaestheticums erforderlich. (Wien. klin. Wchschr. **33**. 630—36. 15/7. Wien, I. Chirurg. Klinik.) Borinski.

Alex. Fraenkel, *Über kombiniertes („distributives") Anästhesierverfahren.* Die Schmerzbetäubung bei operativen Eingriffen ist zweckmäßig so vorzunehmen, daß man in planmäßiger Kombination und Verteilung nacheinander, „distributiv", die

jenige Methode heranzieht, welche, sei es zum Zwecke der Vorbehandlung, sei es als selbständiger Anästhesierungsakt, für die Operation als solche oder ihre verschiedenen Phasen am angemessensten erscheint. Es werden Richtlinien für die Befolgung dieses Grundsatzes mitgeteilt. (Wien. klin. Wchschr. **33.** 636—38. 15/7.) Bo.

Oliver J. Lodge, *Atomenergie.* Die Wrkg. des Lichtes auf die Netzhaut erklärt Vf. in der Weise, daß die in der Retina befindlichen Atome Lichtenergie aufspeichern, bis die aufgenommene Energiemenge zur Aussendung von Elektronen hinreicht. Die ausgesandten Elektronen verursachen erst die Lichtempfindung. Nur bei pathologischer Beschaffenheit könnte die hieraus zu entnehmende Abhängigkeit der Empfindungsstärke von der Intensität des einfallenden Lichtes aufgehoben werden. (Nature **104.** 435. 1920.) Schulz.*

H. Stooff, *Der Geschmack von Trinkwasser.* Vf. hat unter Berücksichtigung früherer Verss. (Henning, Der Geruch, Leipzig 1916. S. 497) Schmeckverss. mit Leitungswasser, ohne und mit Zusatz verschiedener Salze, Hydroxyde und A. anstellen lassen. Dabei wurden 3 „Schwellenwerte" festgelegt, Grenze der Empfindung, Wahrnehmung und Genießbarkeit. Die Grenzen der Empfindung u. Wahrnehmung lagen am niedrigsten bei Ferro-, am höchsten bei Kalisalzen. Von einzelnen Anionen war die Hydroxylgruppe am leichtesten zu schmecken, dann folgten Cl, HNO_3, SO_4. Na war leichter als K, Mg leichter als Ca, Fe leichter als Mn herauszuschmecken. Ammonsalz war durch eine niedrige Empfindungsschwelle ausgezeichnet. KOH war, im Gegensatz zu den Salzen, leichter herauszuschmecken als NaOH; A. wurde noch in einer Verdünnung 1 : 50000 erkannt. (Umschau **24.** 228—29. März. Berlin-Dahlem.) Volhard.

C. G. Peters und **W. H. Souder**, *Einige physikalische Eigenschaften des Zahnmaterials.* Der Wärmeausdehnungskoeffizient von verschiedenen Schnitten von Zähnen betrug angenähert $6{,}5 \times 10^{-6}$/Zentigrad für die Wurzel und 10×10^{-6} für die Glasur. Der spezifische Ausdehnungskoeffizient des synthetischen Porzellans beträgt unter ähnlichen Bedingungen ungefähr 8×10^{-6}. Ähnliche Amalgamproben wiesen 24 bis 28×10^{-6}/Zentrigrade auf. Die verschiedene Ausdehnung zwischen Zahnstruktur und Amalgam steigt bis auf 2 Mikron/Zentimeter und Zentigrad. Die Beobachtung der dimensionalen Änderungen des Materials während der Amalgamation ergab innerhalb 20 Min. eine Kontraktion, der aber eine Ausdehnung von 4—8 Mikron-Zentimeter nach 3 Stdn. folgte. Amalgamstückchen, welche einen konstanten Druck von ungefähr 3000 Pfund auf den Quadratzoll unterworfen wurden, zeigten in allen Fällen am Schluß von 5 Tagen ein Überfließen von weniger als 2%. In einigen Fällen bewirkte dieser Druck eine Änderung von 10% oder einen Bruch des Materials. (Physical Review [2] **13.** 302—3. 1919.) Belowsky.*

E. Weil und **A. Felix**, *Über die Bedingungen der Agglutininbildung durch das Fleckfiebervirus.* Die intraperitoneale Injektion von Fleckfiebervirus ruft beim Kaninchen konstant Agglutination gegen X_{19} hervor. (Wien. klin. Wchschr. **33.** 655—57. 22/7. Prag, Hygien. Inst. d. deutschen Univ.) Borinski.

F. Maier, *Behandlung der Grippe mit Formol abspaltenden Präparaten. Neohexal* hat sich bei allen Formen der Grippe gut bewährt. (Therap. Halbmonatsh. **34.** 417—20. 1/8. Triesdorf.) Borinski.

P. Mühlens, **W. Weygandt** und **W. Kirschbaum**, *Die Behandlung der Paralyse mit Malaria- und Recurrensfieber.* Durch fiebererzeugende Impfungen mit Malaria- und Recurrenserregern wurde der Zustand von Paralytikern in den meisten der behandelten Fälle erheblich verbessert. (Münch. med. Wchschr. **67.** 831—33. 16/7. Hamburg, Staatskrankenanst. und Hamb. psychiatr. Univ.-Klinik Friedrichsberg u. Inst. f. Schiffs- und Tropenkrankheiten.) Borinski.

Hans Much, *Zur Lösung des Tuberkulinrätsels.* (*Zugleich der Schlußstein der Partigenbehandlung.*) Die bei der Tuberkulose gefundenen Partialantigene haben

allgemeine Gültigkeit. Jede Reaktivstoffmischung läßt sich durch Säurebehandlung in ein in W. l. und ein unl. Partigen zerlegen. Der Rückstand kann in Eiweiß, Lipoid und Neutralfett zerlegt werden. Alle vier Partigene sind reaktiv u. biologisch völlig selbständig. Sie machen beim Menschen örtliche oder allgemeine Erscheinungen, die sich aber wesentlich voneinander unterscheiden. Vf. erörtert die von ihm aufgestellten Partigengesetze und die aus ihnen zu folgernden Richtlinien für die Tuberkulinbehandlung. Das wasserl. Reintuberkulin wird als „*Partigen L*" in den Handel gebracht. (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 845—47. 29/7.) BORINSKI.

W. Kopaczewski, A. H. Roffo und **H. L. Roffo**, *Anästhesie und Anaphylaxie.* Narkotica, die die Oberflächenspannung verringern, verhindern den anaphylaktischen Shock. Vorherige intravenöse Injektion der Narkotica hat dieselbe Wrkg., ohne Narkose zu verursachen. Hieraus wird gefolgert, daß der anaphylaktische Shock in der Hauptsache nicht in einer Wrkg. auf das Nervensystem beruht, sondern auf einer kolloidalen Flockungsrk. und Asphyxie, die durch Verstopfung der Lungencapillaren eintritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 1409—11. 7/6.) BORINSKI.

Ernst Jolowicz, *Beziehungen der Nirvanolvergiftung zur Anaphylaxie.* Mitteilung eines Falles von Nirvanolvergiftung, der mit einer Lähmung der Darmmuskulatur verbunden war. Die häufig beobachtete Tatsache, daß eine einmalige große Dose Nirvanol keine Schädigungen verursacht, während wiederholte kleine Dosen solche bewirken, fordern den Vergleich mit anaphylaktischen Erscheinungen heraus. (Therap. Halbmonatsh. **34**. 416—17. 1/8. Posen.) BORINSKI.

6. Agrikulturchemie.

E. Haselhoff, *Über die Ermittlung des Düngebedürfnisses des Bodens.* Zurzeit ist der Vegetations- oder Düngungsvers. immer noch das beste Mittel, die Düngebedürftigkeit des Bodens zu erkennen. Doch sind jahrelange Beobachtungen, Berücksichtigung des Fruchtwechsels u. aller sonstigen Maßnahmen des praktischen Betriebs erforderlich, um eindeutige Resultate zu erzielen, wie Vf. an eigenen Verss. nachweist. (FÜHLINGS Landw.-Ztg. **67**. 193; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **49**. 165—68. Mai. Ref. WILCKE.) VOLHARD.

G. Hager, *Weiteres über die Ursachen der schädlichen Wirkung der Kali- und Natronsalze auf die Struktur des Bodens.* Verhältnismäßig geringe Zusätze von NaCl haben die Durchlässigkeit der Böden erheblich herabgesetzt. Die trübe Beschaffenheit der Drainwasser zeigt gleichzeitig an, daß eine Peptisation des hochdispersen Tons stattgefunden hat, die auf eine elektrische Aufladung der Bodenteilchen zurückgeführt werden muß. Da eine Sodabildung infolge Fehlens von $CaCO_3$ u. CO_2 vollständig ausgeschlossen ist, zumal in der Bodenlsg. erhebliche Mengen $CaCl_2$ vorhanden sind, die eine Rückbildung etwa entstandener Soda bedingen würden, so kann nur Ionenaustausch mit seinen Folgen die Ursache der Aufteilung der Bodenkrümel sein. Hierauf ist die Verkrustung schwerer Böden nach Düngung mit Kalirohsalzen zurückzuführen. (Journ. f. Landw. **68**. 73—105. Juni. Kempen a. Rh., Landwirtschaftl. Versuchsstation.) VOLHARD.

E. Pantanelli, *Kultur des Ghessab in Rom* (*Pennisetum spicatum*). (Vgl. Staz. sperim. agrar. ital. **52**. 405; C. **1920**. I. 471.) Kulturverss. mit der afrikanischen Graminee Pennisetum spicatum in der Campagna hatten ein aussichtsreiches Resultat ergeben. (Staz. sperim. agrar. ital. **53**. 47—66. [Nov. 1919.] Rom.) GUGGENHEIM.

A. Mitscherlich, *Feldversuche mit Kartoffeln.* Der Vers. behandelt Größe der Teilstücke bei Feldverss., Standweite, Größe der auszulegenden Knolle, Wrkg. verschiedener Kalisalze, Sortenanbau. Die Verschiedenheit des Bodens beeinflußte den Knollen-, die verschiedenen Kalisalze den Stärkeertrag; Chloride setzten den Stärkeertrag herab. (Landw. Jahrbb. **54**. 703—46. Juni. Königsberg, Landw. Institut.) VOLHARD.

S. D. Conner, *Der relative Düngewert von sauren Phosphaten und rohen Gesteinsphosphaten bei Feldversuchen in Indiana.* Bericht über vergleichende Düngeverss. auf Basis Gesamt-P_2O_5 und citratlöslicher P_2O_5. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **9.** 154—55. Februar 1917. Lafayette, Landwirtschaftl. Vers.-Station für Indiana.) Grimme.

O. Lemmermann, *Einfluß der Zeit der Anwendung auf die Wirkung verschiedener Stickstoffdünger.* Der Salpeter hat durchweg am besten gewirkt, dann folgt schwefelsaures Ammon, dann Kalkstickstoff. Für Wintergetreide (Roggen) wirkte die N-Düngung am besten, wenn $^1/_3$ derselben im Herbst, $^2/_3$ im Frühjahr gegeben wurde; durchaus zu vermeiden ist auf leichteren Böden die Anwendung größerer Mengen von ll. N-Salzen im Herbst. Für Sommergetreide gibt man Ammonsalz oder Chilesalpeter vor der Saat oder als frühe Kopfdüngung; Kopfdüngung mit Kalk-N ist zu vermeiden. (Arbeiten der D. L. G. **269.** 1919. 109 bis 119. Berlin. Sep. v. Vf.) Volhard.

O. Lemmermann, *Phosphorsäuredüngungsversuche.* Thomasmehl und Superphosphat zeigten bzgl. der Wrkg. keinen wesentlichen Unterschied. Vergleichende Düngungsverss. in Zylindern mit Superphosphat, Thomasmehl und Rohphosphat auf drei verschiedenen Böden ergaben zunächst, daß alle Böden entsprechend ihrem sauren Charakter dankbar waren für eine Kalkdüngung, denn eine Düngung mit Superphosphat und kohlensaurem Kalk lieferte die höchsten Mehrerträge. Ein Zusammenhang der Citronensäurelöslichkeit der Bodenphosphorsäure mit dem P_2O_5-Bedürfnis ließ sich nicht erkennen. Trotz des sauren Charakters der Böden blieb die Wrkg. der Rohphosphate gegenüber dem Superphosphat u. Thomasmehl zurück. Die Bewertung der Thomasmehle, bezw. anderer Phosphate nach der Citronensäurelöslichkeit deckt sich nicht immer mit dem Wirkungswert der betr. Phosphate. (Physiologisch saure N-Körper verbesserten die Wrkg. schwerlöslicher Phosphate.) (Arbeiten der D. L. G. **269.** 1919. 120—43. Berlin.) Volhard.

O. Lemmermann, *Kalidüngungsversuche.* Es wurde festgestellt, wie eine Kalidüngung überhaupt auf dem vorliegenden Boden zur Wrkg. kommt, wie verschiedene Formen des Kalis wirken, und welchen Einfluß die Zeit der Anwendung auf die Wrkg. hat. Die Ausnutzung bewegte sich in 7 Versuchsjahren zwischen 0,4 bis 47,1%, im Mittel 10—20%, einen Unterschied in der Wrkg. von 40%igem Kalisalz und Kainit konnte man nicht feststellen; die Verss. mit Phonolith ergaben keine eindeutigen Resultate; der Kaligehalt der Pflanzen gab einen Maßstab für das Kalibedürfnis der Böden nicht ab. (Arbeiten der D. L. G. **269.** 1919. 44—151. Berlin. Sep. v. Vff.) Volhard.

H. Fischer, *Der gegenwärtige Stand der Kohlensäurefrage für Pflanzenkulturen.* Man hat in Horst an der Ruhr eine Anlage geschaffen, die es ermöglichte, die kohlensäurereichen Abgase von Hochöfen der pflanzlichen Produktion zugänglich zu machen. Die Verss. fielen verheißungsvoll aus; es konnten Ernteteigerungen bis zu 300% an Tomaten festgestellt werden. Vf. verlangt die Schaffung einer wissenschaftlich geleiteten Arbeitsstätte. (Angew. Botanik **1.** 138—46. Aug.-Okt. 1919.) Volhard.

Clausen, *Wirkung und Nachwirkung der Düngemittel bei Kartoffeln.* Es wird gezeigt, daß nicht nur P_2O_5, sondern auch K_2O eine mehrjährige Nachwkg. bei Kartoffeln äußern, ferner, daß eine unterlassene Düngung mit einem der beiden Nährstoffe auch nach Volldüngung sich noch für weitere Jahre rächt. (Ernährung d. Pflanze **16.** 65—67. Juli. Heide.) Volhard.

Hoffmann, *Zur Frage der Tabaksdüngung.* Es wird festgestellt, daß zur Erzeugung guten, glimmfähigen Tabaks eine besondere Zufuhr von K_2SO_4 nötig ist, nicht KCl. Für das P_2O_5 und N-Bedürfnis reicht die Stallmistdüngung aus. (Ernährung d. Pflanze **16.** 77—78. 1.—15. Juli.) Volhard.

H. C. Müller und **E. Molz**, *Weitere Versuche zur Bekämpfung der Rübennematoden (Heterodera Schachtii A. Schmidt) mittels des abgeänderten Fangpflanzenverfahrens.* Statt der Vernichtung der Fangpflanzen nach KÜHN durch kostspielige Gespannarbeit kann eine Abtötung der Pflanzen durch 30%ige $FeSO_4$-Lsg. treten. Es wird zwar nur der oberirdische Pflanzenteil vernichtet, aber die in den Wurzeln lebenden Parasiten werden so geschädigt, daß es bei rechtzeitiger Anwendung niemals zur Eientw. kommt. (Landw. Jahrbb. **54**. 747—68. Juli. Halle a. S., Versuchsstation f. Pflanzenkrankh.) VOLHARD.

F. Bibliographie.

Angersbach A., Das Relativitätsprinzip; leichtfaßlich entwickelt. Leipzig 1920. kl. 8. 57 SS. mit 9 Figuren. Mark 1,40.

Antropoff, A. v., Experimentelle Einführung in die Chemie. Karlsruhe 1919. 8. XVI u. 104 SS. mit 15 Figuren. Mark 6.

Arnold A., Über den Wert der Konzentrationsschwelle für die Beurteilung der Süßigkeit eines Stoffes. Marburg 1918. 8. 26 SS.

Bordeaux A., Histoire des Sciences Physiques, Chimiques et Géologiques au 19. siècle. Paris 1920. gr. in-8. (Fr. 20.)

Bremer, W., Trinkbranntweine und Liköre. Ausführliche Darstellung des gesamten Brennereiwesens einschließlich der Preßhefegewinnung, mit Berücksichtigung der Gesetzgebung usw. (Aus: Das Lebensmittelgewerbe.) Leipzig 1920. gr. 8. VI u. 234 SS. Mark 28.

Buchka, K. v., und **Kreutz A.**, Die menschliche Nahrung und die Bekämpfung der Lebensmittelverfälschung vom ernährungsphysiologischen und volkswirtschaftlichen Standpunkt gemeinfaßlich dargestellt. (Aus: Das Lebensmittelgewerbe.) Leipzig 1920. gr. 8. IV u. 87 SS. Mark 12.

Classen, A., Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 6., neubearbeitete und erweiterte Auflage. Berlin 1920. gr. 8. X u. 346 SS. mit 2 Tafeln u. 52 Fig. Halbleinenband. Mark 26.

Dannemann, F., Leitfaden für die Übungen im Chemischen Unterricht in den oberen Klassen höherer Lehranstalten. 6., vermehrte Auflage. Leipzig 1920. gr. 8. IV u. 57 SS Mark 2,80.

Delacre, M., Histoire de la Chimie. Paris 1920. gr. in-8. (Fr. 24.)

Diels, O., Einführung in die Organische Chemie. 2. Auflage. Leipzig 1919. 8. XII u. 326 SS. mit 34 Figuren. Halbleinenband. Mark 20.

Eichelberg, Die thermischen Eigenschaften des Wasserdampfes im technisch wichtigen Gebiet. Berlin 1920. Lex. 8. 31 SS. mit 9 Figuren. Mark 7,50.

Einzeldarstellungen aus dem Gebiet der angewandten Naturwissenschaften. Herausgegeben von **H. W. Frickhinger**. Nr. 2 u. 3. München 1920. gr. 8. mit 17 Figuren.

Nr. 2: **Zörnig, H.**, Der Anbau der Arzneipflanzen. 112 SS. Mark 6.

Enzyklopädie der Technischen Chemie. Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben von **F. Ullmann**. (Etwa 10 Bände.) Bd. VII: Kautschukersatzstoffe—Mandarin. Wien 1919. gr. 8. 734 SS. mit 316 Figuren.

Band I—VI (Abanon—Kautschuk). 1914—1919, 824, 858, 524, 816, 737 u. 753 SS. mit 2407 Fig. Preis jedes Bandes Mark 75, in Halbfranzband Mark 108.

Eversheim P., Starkstromtechnik. Leipzig 1920. kl. 8. IV u. 136 SS. mit 97 Figuren. Pappband. Mark 3,50.

Fischer, E., Anleitung zur Darstellung organischer Präparate. 9. Auflage, herausgegeben von **B. Helferich**. Braunschweig 1920. kl. 8. XVI und 102 SS. Mark 4.

E. Gehe, Codex der Bezeichnungen von Arzneimitteln, kosmetischen Präparaten

und wichtigen technischen Produkten, mit kurzen Bemerkungen über Zusammensetzung, Anwendung u. Dosierung. 3. Auflage. Dresden 1920. gr. 8. VIII und 680 SS. Mark 28.

Pizzighelli, G., Leitfaden der praktischen Photographie. (14. Auflage der Anleitung zur Photographie), neubearbeitet von **P. Hanneke**. Halle 1920. 8. VIII u. 448 SS. mit 9 Tafeln u. 269 Figg. Mark 8,80.

Ramm, E., Caro, N., Haber, F., und **Sohn, E.**, Aus Luft durch Kohle zum Stickstoffdünger, zu Brot u. reichlicher Nahrung. Oldenburg 1920. 8. 32 SS. Mark 2.

Reichert, E. T., Biochemic Basis for de Study of Problems of Taxonomy, Heredity, Evolution etc. 2 parts. Washington (Publ. Carnegie Inst.) 1920. 4. (Doll. 18.)

Reinau, E., Kohlensäure u. Pflanzen. Beitrag zur Kohlenstoffdüngung der Pflanzen und Versuch zu einer geophysischen Pflanzenphysiologie. Halle 1920. gr. 8. XII u. 193 SS. mit 3 Figg. Mark 16,40.

Remsen, J., Einleitung in das Studium der Chemie. Deutsche Ausgabe, bearbeitet von **K. Seubert**. 6. Auflage. Stuttgart 1920. gr. 8. XIV und 347 SS. mit 2 Tafeln u. 50 Figg. Mark 11.

Richard, J., Einführung in die chemische Formellehre. Nürnberg 1920. 8. 44 SS. Mark 1,60.

Rideal, E. K., and **Taylor, H. S.**, Catalysis in Theory and Practice. New York 1920. 8. (Doll. 6.)

Rubinstein, H., Untersuchungen über Beziehungen zwischen Schwerschmelzbarkeit und Plastizität der Tone, unter besonderer Berücksichtigung ihres Gehaltes an Aluminiumoxyd u. Aluminiumhydroxyd. Berlin 1919. gr. 8. 78 SS. Mark 5.

Ruska, J., Methodik des Mineralogisch-geologischen Unterrichts. Stuttgart 1920. gr. 8. VIII u. 520 SS. mit 1 Tafel u. 35 Figg. Mark 36.

Sachsse, R., und **Habernoll, E.**, Leitfaden der Landwirtschaftlichen Chemie. 6. Auflage. Bautzen 1920. 8. IV u. 193 SS. mit Figg. Pappband. Mark 8.

Salvetat, H., Produits Hydrauliques; Céramique; Verrerie. Paris 1920. gr. in-8. av. figures. (Fr. 35.)

Schlenk, W., Entwicklungsmöglichkeiten der Chemischen Industrie in Deutsch-Österreich. Wien 1919. 8. 13 SS. Mark 1,50.

Schöppach, C., Die neuen Deutschen Stickstoffdüngemittel, ihre Herstellung, Anwendung und Wirkung. Leipzig 1920. 8. 14 SS. Mark 1,10.

Shanahan, E. W., Animal Foodstuffs. Their production and consumption. London 1920. 8. (10 s. 6 d.)

Villavecchia, V., Traité de Chimie Analytique appliquée. Méthodes et règles pour l'examen chimique de principaux produits industriels et alimentaires. Traduit et annoté par **P. Nicolardot**. (2 volumes.) Vol. I. Paris 1919. gr. in-8. 526 pg. av. 59 figures. (Fr. 24.)

Vortmann, G., Allgemeiner Gang der qualitativen Chemischen Analyse ohne Anwendung des Schwefelwasserstoffgases. 2. Auflage. Wien 1920. 8. 38 SS. Mark 2,25.

Wendell, L., The systematic Development of X-ray Plates and Films. St. Louis 1920. 8. (Doll. 2.)

Witte, H., Raum u. Zeit im Lichte der neueren Physik. Allgemeinverständliche Entwicklung des raumzeitlichen Relativitätsgedankens bis zum Relativitätsprinzip der Trägheitssysteme. 3. Auflage. Braunschweig 1920. gr. 8. IV u. 88 SS. mit 18 Figg. Mark 2,80.

Schluß der Redaktion: den 30. August 1920.