

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Frederick Corrigan, *Isotopie*. Die Arbeit behandelt die Entw. der Theorie der Isotopie, die Definition der Isotopen und Isobaren und den Einfluß der Isotopie auf die Theorie des Atomaufbaues. (Chem. News 121. 88—90. 20/8. 102—4. 27/8.) JÜ.

Edmund Neusser, *Bemerkungen zur Arbeit von Hocheder über Nebenvalenz und Molekülverbindungen*. Es wird auf experimentelle Widersprüche hingewiesen, auf welche die Theorie HOCHEDERS (Ztschr. f. physik. Ch. 94. 129; C. 1920. I. 809) hinführt. (Ztschr. f. physik. Ch. 95. 438—40. 21/9. [11/7.] Wien.) J. MEYER.

Paul Pfeiffer, *Beitrag zur Theorie der Molekülverbindungen*. Vf. versucht die *Koordinationsformeln der Molekülverb.* ohne die Begriffe der Nebenvalenz u. der indirekten Bindung zu entwickeln, um einen möglichst engen Anschluß an die Verb. erster Ordnung, die sogen. reinen Valenzverb., zu erreichen. Während WERNER zwei ganz verschiedene Prinzipien anwendet, um einerseits die Gleichwertigkeit der  $\text{NH}_3$ -Moleküle in den *Metallammoniaksalzen*, andererseits die Gleichwertigkeit der negativen Reste in den *Doppelsalzen* zu erklären, führt Vf. beide Tatsachen auf ein Prinzip, das des *Affinitätsausgleichs der Valenzen* zurück unter Aufgabe des Begriffes der *indirekten Bindung*. Die Vereinfachung der Begriffsbildung wird durch enge Anlehnung an die klassische Valenz möglich. Hierbei hat sich der Begriff der *Nebenvalenz* ebenfalls als entbehrlich herausgestellt; dagegen hat der Begriff der *Koordinationszahl* (der koordinativen Valenz) seine zentrale Stellung behalten. Die Schreibung der Formeln lehnt sich an die WERNER-

sche Schreibart an. In dem Pentaminkobaltchlorid  $\left[ \begin{array}{cc} \text{H}_3\text{N} \cdot & \cdot \text{Cl} \\ \text{H}_3\text{N} \cdot \text{Co}^{\text{VI}} \cdot \text{NH}_3 & \\ \text{H}_3\text{N} \cdot & \cdot \text{NH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}_2$ , z. B. wird

angenommen, daß das angelagerte Cl und die eingelagerten  $\text{NH}_3$ -Moleküle unter völligem Ausgleich des Affinitätsinhaltes an Co, welches nach den neuen Formeln in allen Kobaltisalzen konstant sechswertig auftritt, gebunden sind; N wird dabei als vierwertig angenommen. Die ionogenen Cl-Atome treten in gleichmäßigen Affinitätsaustausch zu allen H-Atomen, für welche sich keine Valenzzahlen angeben lassen, da sich diese nur auf Bindungen von Einzelatom zu Einzelatom beziehen. Ferner hat man zu unterscheiden zweiwertiges Co (in den Verb.  $\text{CoX}_2$ ), dreiwertiges (in den Verb.  $\text{CoX}_3$ ) und koordinativ sechswertiges Co (in den Molekülverb.). In den Molekülverb. kommen also zu den 3 Valenzen des Co noch drei neue Valenzen hinzu; ein Unterschied zwischen den Zusatzvalenzen u. den übrigen ist aber wegen des Affinitätsausgleiches nicht zu machen. Ähnliches gilt für die übrigen anorganischen Molekülverb.

Um die *Koordinationslehre* auch für die *organischen Molekülverbindungen* geeignet zu machen, ist eine wesentliche Erweiterung dieser Theorie erforderlich. Bei der B. von Molekülverb. hat man es im allgemeinen mit der gegenseitigen Absättigung polyatomarer Valenzfelder, die als einheitliches Ganzes wirken, zu tun (vgl. auch die Existenz polyatomarer Koordinationszentren in den Krystallen). Es ist Aufgabe der Einzelforschung, in jedem Falle festzustellen, welche Atome sich am Aufbau solcher Affinitätsfelder beteiligen. Bilden sämtliche Atome eines Moleküls ein einheitliches Affinitätsfeld, so geht das polyatomare in ein molekulares Feld über. Wenn beiderseits Einzelatome die Affinitätskräfte ausstrahlen, dann liegen

monoatomare Affinitätsfelder vor, und man hat es mit gewöhnlichen Valenzkräften zu tun. Derartige Affinitätsverhältnisse liegen offenbar auch in den Ammoniakaten, Hydraten, Doppelsalzen usw., ferner auch in den vielen anorganisch-organischen Molekülverb. (z. B. zwischen  $\text{SnCl}_4$  und Ketonen) vor. Den Übergang zwischen den beiden Gruppen von Molekülverb. bilden Verb., bei denen ein polyatomares Valenzfeld durch ein monoatomares abgesättigt wird (z. B. Chinhydrone). Verb. mit monoatomaren Valenzkräften (Valenzen erster Art) bezeichnet Vf. als Molekülverb. erster Art, Verb. mit polyatomaren Affinitätskräften (Valenzen zweiter Art) als Molekülverb. zweiter Art. Bei den rein organischen Molekülverb. findet man im allgemeinen die einfachsten Molekularverhältnisse (1 : 1 oder 1 : 2). Es liegen hier offenbar ähnliche Verhältnisse wie bei den anorganischen Krystallen vor, welche (vgl. PFEIFFER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 92. 376. 97. 161. 105. 26; C. 1915. II. 579. 1916. II. 838. 1919. I. 410) als Molekülverb. aufzufassen sind. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 112. 81—96. 17/8. Karlsruhe, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

Droste, *Harmonie der Atomgewichte und Mathematik*. Die Darlegungen von SCHMIZ (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 29. 504; C. 1918. III. 740), der auf Grund der Zahlenverhältnisse im harmonischen Kreis u. harmonischen Dreieck auf harmonische Verhältnisse bei den At.-Geww. schloß, sind unbegründet, da sich auf diese Weise eine sehr große Anzahl von Zahlen ergibt, die nach Bedarf ausgewählt werden können. (Pharm.-Ztg. 65. 822—23. 20/10.)

J. MEYER.

P. Walden, *Über den Assoziationsgrad der Molekeln binärer Salze in nicht-wässrigen Lösungen. Ein Beitrag zur Kolloidchemie*. Die Annahme, daß binäre Salze im geschmolzenen Zustande hochassoziierte Molekeln bilden u. Autoionisation aufweisen, wird auch auf das *Tetraamylammoniumjodid* übertragen. Es wird dann auf Grund von Mol.-Gew.-Bestst. gezeigt, daß diese Assoziation in Lösungsmitteln abnimmt, u. zwar um so stärker, je größer die DE. des Lösungsmittels ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 94. 374; C. 1920. III. 297.) Es besteht also zwischen dem Assoziationsgrade eines Salzes u. der DE. des Lösungsmittels ein Zusammenhang. In den Isolatoren Bzl. oder  $\text{CCl}_4$  würde das gelöste Salz in einem Zustande sein, welcher dem kolloidalen Zustande entspräche. Es können demnach die hochpolymeren binären Elektrolyte beliebig alle Zustände der Molekularkomplexität durchlaufen, indem man sie aus dem festen krystallinischen Zustand durch geeignete Lösungsmittel in den gelösten Zustand überführt. Solvenzien mit den kleinsten DEE. ( $\epsilon > 2$ ) üben auf die Molekularkomplexität solcher Salze eine Schutzwrkg. aus, indem sie den Polymerigrad der Salz-molekeln auf einer Höhe erhalten, welche den Kolloiden gleichkommt. (Kolloid-Ztschr. 27. 97—101. Sept. [4/6.] Rostock, Chem. Inst. d. Univ.)

J. MEYER.

Robert Fricke, *Eine thermokinetische Erklärung der gegenseitigen Anziehung kolloidaler Teilchen. (Eine Möglichkeit zur Erklärung der Gravitation.)* Das Zusammenballen u. die Koagulation kolloidaler Teilchen braucht nicht allein auf der Attraktion zu beruhen, sondern kann auch eine thermokinetische Grundlage haben. Auf jedes kolloidale Teilchen üben die Moleküle des Lösungsmittels infolge ihrer thermokinetischen Bewegung einen gleichförmigen Druck aus. Nähern sich aber zwei Partikelchen so weit, daß sie in die „gegenseitige Stoßsphäre“ kommen, so wird dieser Druck einseitig, u. die beiden kolloidalen Teilchen werden zusammengeführt, indem die wenigen, zwischen den Teilchen sich befindenden Moleküle des Lösungsmittels infolge ihrer eingeeengten Weglänge nicht mehr mit der ursprünglichen Wucht aufrallen können. Man kann auch annehmen, daß der gleichmäßige Druck der Lösungsmittel oder der Gasmoleküle auf ein größeres Teilchen dadurch einseitig aufgehoben wird, daß die Stöße von der einen Seite her durch ein zweites größeres Teilchen aufgefangen werden. Dieses zweite Teilchen übt dann eine thermo-



kinetische Schattenwrkg. aus, mit deren Hilfe man auch die Gravitation erklären kann. (Ztschr. f. physik. Ch. 95. 441—56. 21/9. [20/7.] Gießen.) J. MEYER.

Karl Przibram, *Der Vorsprung der negativen Entladung vor der positiven.* Mittels einer von P. O. PEDERSEN zum Zwecke der Vergleichung der Ausbreitungsgeschwindigkeiten elektrischer Figuren von entgegengesetztem Vorzeichen angegebenen Versuchsordnung kann gezeigt werden, daß die Entladung, die die elektrischen Figuren erzeugt, an der Kathode etwas früher — unter bestimmten Versuchsbedingungen am  $2 \cdot 10^{-8}$  sec — beginnt als an der Anode. (Wien, Anz 1920. 110.) K. PRZIBRAM.\*

Alexander Frumkin, *Über die Theorie der Elektrocapillarität. I.* Im Gegensatz zur herrschenden Meinung ist Vf. der Ansicht, daß eine Tropfelektrode die Zus. der Lsg. nur in ihrer unmittelbaren Nähe ändert, und daß sich bald ein stationärer Zustand ausbildet, der von dem Betrage der Oberflächenvergrößerung und dem der Diffusion abhängt. Wenn die Konz. des Hg in der Lsg. niedrig ist, und das Ende des kontinuierlichen Teiles des Strahles sich gerade in der Oberfläche der Lsg. befindet, so verschwindet der Einfluß der Diffusion fast völlig, und das Potential der Tropfelektrode soll dem Maximum der Elektrocapillarkurve entsprechen. Zur Prüfung dieser Anschauung maß Vf. beide Größen in verschiedenen Lsgg. organischer Substanzen mit anomalen Elektrocapillarkurven. Die maximale EK. wurde mit einem empfindlichen Elektrocapillarelektrometer gemessen, wobei eine große Hg-Elektrode in eine  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von KCl tauchte. Ebenso wurde eine PASCHEsche Tropfelektrode gegen eine  $\frac{1}{10}$ -n. Kalomelektrode gemessen. Vf. leitet ab, daß die Oberflächenspannung von Zn-Amalgam gegen eine ZnSO<sub>4</sub>-Lsg. von dessen Konz. abhängen soll. Es wurde deshalb mit dem Capillarelektrometer die Oberflächenspannung von Zn-Amalgam gegen Lsgg. von ZnSO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gemessen. Die experimentellen Werte entsprechen der Theorie. Doch ist der Meniscus nicht beweglich genug, um sehr genaue Resultate zu gestatten. Der Zusatz von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhöht entsprechend der Theorie stark die Potentialdifferenz. Die Existenz einer Potentialdifferenz zwischen der Lsg. u. dem Hg soll nicht mit dem Austausch von Hg-Ionen zusammenhängen. Die Potentialdifferenz, die man für die Verschiebung des Maximums der Oberflächenspannung verantwortlich machen muß, kann nur durch adsorbierte Schichten von Kationen und Anionen hervorgerufen werden. Vf. bezeichnet diese Potentialdifferenzen daher als eine solche der Adsorption. (Philos. Magazine [6] 40. 363—75. Sept. Odessa, Physikal. Chem. Lab. d. Univ.) BYK.

Alexander Frumkin, *Über die Theorie der Elektrocapillarität. II.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 40. 363; vorst. Ref.). Die Theorie von GIBBS über den Zusammenhang von Adsorption und Oberflächenspannung wird unter Berücksichtigung der elektrischen Ladung der Trennungsfäche ergänzt. Es wird so die horizontale Entfernung zwischen den aufsteigenden und absteigenden Zweigen der Elektrocapillarkurven bei verschiedenen Konz. berechnet und gezeigt, daß die so berechneten Entfernungen sich in guter Übereinstimmung mit den vorliegenden Beobachtungen befinden. (Philos. Magazine [6] 40. 375—85. Sept. Odessa, Physikal.-Chem. Lab. d. Univ.) BYK.

Carl T. Compton, *Über die Ionisation durch hintereinander erfolgende Stöße und ihre Wirkung in tiefer Lichtbogenanspannung.* Das Brennen eines Lichtbogens bei Elektrodenspannungen, die unterhalb der Ionisierungsspannung liegen, ist verschiedentlich durch die Annahme gedeutet, daß die Ionisation nicht in einem Zuge erfolgt, sondern daß ein durch einen Elektronstoß angeregtes Atom, ebe es durch Ausstrahlung in seinen Normalzustand zurückkehrt, wiederum durch ein Elektron getroffen wird und so durch andere hintereinander erfolgende Stöße ionisiert wird, Vf. rechnet die Wahrscheinlichkeit der Mehrfachstöße aus unter Benutzung der be-

kannten Werte der Lebensdauer angeregter Atome. Er findet, daß wirksame Mehrfachstöße selbst unter günstigen Bedingungen zu selten sind, um als etwaige Ursache des Brennens des Lichtbogens bei abnorm kleinen Spannungen dienen zu können. (Physical Review [2] 15. 130.)

FRANCK.\*

T. C. Hebb, *Das Ionisationspotential des Quecksilberdampfes als eine Funktion der Kathodentemperatur.* Die Elektrodenspannung eines Lichtbogens in Quecksilberdampf wird in der Abhängigkeit von der Temp. der Glühkathode untersucht. Es zeigt sich, daß bei hohen Temp. auch unter 4,9 Volt, dem Wert der Resonanzspannung, der Lichtbogen brennen kann. (Physical Review [2] 15. 130; Physical Bericht 1. 1088. Ref. FRANCK.)

PFLÜCKE.

S. Dushman and C. G. Found, *Studien an Ionisationsdruckmessern. I. Konstruktion und Methode der Kalibrierung.* Dem von BUCKEY beschriebenen Ionisationsdruckmesser für kleine Drucke wird von den Vff. folgende Form gegeben. Von einer langgestreckten Wolframspirale, die geglüht wird, gehen Elektronen aus, sie werden mit 250 Volt beschleunigt auf eine den Heizdraht umgebende, aus Wolfram gewickelte Drahtspirale zu. Durch die Zwischenräume zwischen den Windungen dieser Spirale treten die Elektronen in einen durch einen konaxial angebrachten Zylinder aus Molybdän abgegrenzten Raum ein. Hier werden sie mit 270 Volt verzögert, so daß sie den Zylinder nicht erreichen können. Dagegen treffen auf den Zylinder die beim Zusammenstoß mit den Gasmolekülen erzeugten positiven Ionen. Der Strom positiver Ionen ist bei gegebenem Primärstrom der Elektronen um so größer, je mehr Moleküle getroffen werden, also je höher der Gasdruck ist. Argon wurde zur Kalibrierung benutzt, indem zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-4}$  mm Hg die Angaben des Druckmessers mit dem MACLEODSchen verglichen werden. Bei tieferen Drucken wurde die nach KNUDSEN berechenbare Druckdifferenz an den Enden einer gasdurchflossenen Capillare zur Eichung gebraucht. Der Druck auf der Seite höheren Druckes wurde mit dem MACLEODSchen Druckmesser bestimmt. Von  $10^{-3}$  bis  $10^{-6}$  mm Hg ergab sich eine lineare Abhängigkeit der Anzeigen des Druckmessers vom Argondrucke. (Physical Review [2] 15. 133 bis 134.)

FRANCK.\*

S. Dushman und G. G. Found, *Studien mit Ionisationsdruckmessern. II. Beziehung zwischen dem Ionisationsstrom zum konstanten Druck und Zahl der Elektronen im Gasmolekül.* Der von den Vff. beschriebene Druckmesser (Physical Review [2] 15. 133; vorst. Ref.) wird bei gleichem Druck mit verschiedenen Gasen betrieben, und das Verhältnis  $k$  von Ionisationsstrom zum Strom primärer Elektronen in ihm verglichen. Es zeigt sich, daß  $k$  proportional der Atomnummer  $n$  ist, wie folgende Tabelle zeigt:

Gas	$n$	$(k/n) 10^6$	Gas	$n$	$(k/n) 10^6$
A . . . . .	18	0,097	N <sub>2</sub> . . . . .	14	0,107
Hg . . . . .	80	0,105	CO . . . . .	14	0,099

Auch für J<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub> soll sich diese Beziehung nach Angaben der Vff. verifizieren. Weiter wird für eine nicht näher angegebene Elektronengeschwindigkeit die freie Weglänge der Elektronen in den verschiedenen Gasen aus den Messungen berechnet. Die zugrunde gelegte Annahme ist die, daß jeder Zusammenstoß eines Primärelektrons mit einem Elektron im Atom eine Ionisation hervorruft. (Physical Review [2] 15. 134—35.)

FRANCK.\*

R. Seeliger und G. Mierdel, *Anregung der Atome zur Lichtemission durch Elektronenstoß. I. Experimentelle Bestimmung der Anregungsfunktion.* Vff. verstehen unter Anregungsfunktion einer Frequenz die Abhängigkeit der in dieser Frequenz unter sonst gleichen Umständen bei Anregung durch Elektronenstoß



emittierten Energie von der Geschwindigkeit der Elektronen (vgl. SEELIGER, Ann. d. Phys. [4] 59. 613; C. 1919. III. 905). Um einen Überblick für die Unters. des hier vorliegenden Problems zu bekommen, wird zunächst ein Elektronenstrahl kontinuierlich abnehmender Geschwindigkeit hergestellt, und der leuchtende Strahl wird auf den parallel gestellten Spalt des lichtstarken Spektrographen abgebildet, so daß der Schwärzungsverlauf der Spektrallinien ein Maß für die Abhängigkeit der ausgesandten Intensität von der Geschwindigkeit der erregenden Elektronen liefert. Hierzu dient folgende Versuchsanordnung: Die an einer Wehneltkathode  $K$  erzeugten Elektronen treten durch einen Schlitz von  $1 \times 3$  mm der gegenüberstehenden ebenen Anode  $A$  in ein verzögerndes Feld zwischen  $A$  u. einer zweiten parallelen Metallplatte  $K'$ . Die Spannungsdifferenz  $KA$  beträgt 230 Volt,  $AK'$  310 Volt, so daß die Elektronen im verzögernden Feld umkehren und den gleichen Weg zurücklaufen. Der Gasdruck ist etwa 0,003 mm Hg und wird nach der Strömungsmethode konstant gehalten. Als Gasfüllung kam vorläufig reiner Wasserstoff zur Verwendung, der durch Kühlung mit fester Kohlensäure in  $\text{Å}$ . von Hg-Dampf befreit werden konnte. Das schmale Elektronenbündel erzeugt einen leuchtenden Streifen im Gas, der auf den ihm parallel stehenden Spalt eines lichtstarken Spektrographen abgebildet wird; der Schwärzungsverlauf der entstehenden Spektrallinien wird ausphotometriert. Zur Beurteilung der Geschwindigkeit der Elektronen in verschiedenem Abstand zwischen  $A$  u.  $K'$  werden Elektronen bekannter Anfangsgeschwindigkeit in das Feld  $AK'$  hineingeschossen und die Stelle bestimmt, wo der Strahl aufhört, zu leuchten, und daraus der Umkehrpunkt des Strahles ermittelt. So wird die Abweichung des Potentialverlaufs vom linearen Abfall zwischen den Platten festgestellt. Es ergibt sich für die verschiedenen Spektrallinien der Balmer-, des Viellinien- und des Quecksilberspektrums bei einer bestimmten Geschwindigkeit der erregenden Elektronen ein Maximum der Schwärzung, also eine bestimmte maximale Energie. Die betreffende Elektronengeschwindigkeit in Volt beträgt für die verschiedenen Linien:

Balmerserie . . . . .	$H_{\beta}$ 90	$H_{\gamma}$ 120	$H_{\delta}$ 150
Viellinien . . . . .	40		
Hg 4358. 4047 . . . . .	30		
Hg 4347, 4078 . . . . .	60		
Hg 4339 . . . . .	>80		

Zwischen der Art des Schwärzungsverlaufs der Viellinien u. ihrer elektrischen Aufspaltung beim Starkeffekt bestehen Beziehungen. Die Reihenfolge der Hg-Linien entspricht der der Zahl der Ladungen, die nach STARK die Träger der betreffenden Linien besitzen: Das Intensitätsmaximum liegt bei um so höheren Geschwindigkeiten, je größer die Ladung der Träger ist. Die Verss. sollen am Helium fortgesetzt werden. (Ztschr. f. Physik 1. 355—64.)

R. LADENBURG.\*

Alois F. Kovarik, *Über die automatische Registrierung von  $\alpha$ -Teilchen,  $\beta$ -Teilchen, sowie der  $\gamma$ -Strahlen und Röntgenstrahlenimpulse*. Der Vf. beschreibt eine Zählordnung, die es gestattet, die pro Zeiteinheit ausgesendete Zahl von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Teilchen automatisch zu registrieren. Die Brauchbarkeit der Anordnung wurde für  $\alpha$ -Strahlen dadurch geprüft, daß die von einem Poloniumpräparat ausgesendete Zahl von  $\alpha$ -Teilchen einerseits mittels des Zählapp. und andererseits durch Auszählen der auf einem Zinksulfidschirm hervorgerufenen Scintillationen bestimmt wurde. Die Übereinstimmung war stets befriedigend. Für die  $\beta$ -Strahlen wurde die Kontrolle durch die Aufladungsmessungen durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente  $\text{Ra D} + \text{Ra E}$ . Wurden (durch Einschieben von Aluminiumplatten) nur die durchdringenden  $\beta$ -Strahlen verwendet, so erhielt der Vf. sehr gute Übereinstimmung nach beiden Methoden. Wurden dagegen alle  $\beta$ -Strahlen ohne Abschirmung der langsameren zugelassen, so ergab die Zählmethode eine geringere Zahl als die

Auflademethode. Schließlich zeigt der Vf. noch, daß man mittels des Zählapp. auch  $\gamma$ - u. Röntgenstrahlenimpulse zählen kann. (Physical Review [2] 13. 272—80. 1919; ausführl. Ref. s. Physikal. Ber. 1. 1090. Ref. MEITNER.) PFLÜCKER.

W. Kossel, *Zum Bau der Röntgenspektren*. Die kürzlich erschienene Dissertation von STENSTRÖM (Experimentelle Untersuchungen der Röntgenspektren, Lund 1919) enthält neues experimentelles Material, das weitere Prüfung der früher entwickelten Auffassung von der Erregung der Röntgenserien erlaubt. I. Der Aufbau des Absorptionsspektrums. Im Röntgengebiet waren bisher keine Absorptionslinien bekannt, indes war früher gefolgert worden, daß am Ende jeder Röntgenserie auf engem Gebiet Absorptionslinien auftreten müssen, weil nach den Modellvorstellungen dort auf engem Gebiet die Bedingungen herrschen, die nach BOHR die optischen Absorptionslinien entstehen lassen. STENSTRÖM beobachtet nun mehrere Absorptionsmaxima. Sie werden in diesem Sinne gedeutet, und ihr Aufbau wird im einzelnen besprochen. II. Additionsbeziehungen und Feinstruktur. Von Additionsbeziehungen zwischen den verschiedenen Röntgenserien eines Atoms erwies sich mit der weiteren Steigerung der Meßgenauigkeit die zwischen den Grenzen, etwa  $\nu_{K\beta} = \nu_{K\alpha} + \nu_{L\beta}$ , die als die fundamentalere galt, bisher als streng gültig, während bei dem auf Linien bezüglichen Typ  $\nu_{K\beta} = \nu_{K\alpha} + \nu_{L\alpha}$  kleine Abweichungen von der Größenordnung 1% zutage traten. Diese Abweichungen sind vielfach behandelt worden, einerseits, indem man sie als ein Mittel ansah, über die Einzelvorgänge im Atominnern Näheres zu erfahren, andererseits, indem sogar an grundlegende Abweichungen von BOHRs Frequenzansatz  $E = h\nu$  gedacht wurde. Vf. ist der Meinung, daß die Erscheinung durch das Zusammenwirken von Auswahlvorgängen (vgl. W. SOMMERFELD (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 240; C. 1919. III. 416) mit der Feinstruktur der Terme zustande kommt. In der obigen Gleichung, die sich auch so auflösen läßt:  $(\nu_{K\beta} - \nu_{M\beta}) = (\nu_{K\beta} - \nu_{L\beta}) + (\nu_{L\beta} - \nu_{M\beta})$ , können  $\nu_{L\beta}$  und  $\nu_{M\beta}$  mehrere Einzelwerte besitzen, die für  $M\beta$  erst jetzt durch die STENSTRÖMschen Messungen bekannt geworden sind. Vf. zeigt, daß ein Auswahlvorgang, nach dem in der  $K\beta$ -Linie (links) die dritte STENSTRÖMsche  $M$ -Grenze, in der  $L\alpha$  Linie (rechts) die erste funktioniert, einen Defekt ergibt, der sich den beobachteten Defekten zwanglos einfügt, — sieht also einen aus der Optik wohlbekannten Vorgang, der wegen seines allgemein elektrodynamischen Ursprungs universell sein muß, auch hier im Röntgengebiet im Spiele, und hält es nicht für berechtigt, wahre Defekte, d. h. Verstöße gegen die Additionsbeziehungen oder BOHRs Frequenzansatz anzunehmen. Gegenüber der Ansicht SOMMERFELDS (Ztschr. f. Phys. 1. 135; folg. Ref.) glaubt Vf. sich nicht in demselben Maße auf Wasserstoffähnlichkeit der äußeren Atomschalen stützen zu dürfen, wie es die SOMMERFELDSche Beweisführung tut. (Ztschr. f. Physik 1. 119—34.) KOSSEL\*

A. Sommerfeld, *Bemerkungen zur Feinstruktur der Röntgenspektren*. Die Messungen von STENSTRÖM in der  $M$ -Serie (vgl. KOSSEL, Ztschr. f. Phys. 1. 119; vorst. Ref.) bestätigen aufs neue die bereits mehrfach in optischen und Röntgenspektren gemachte, von der Theorie des Vfs. vorausgesehene Erfahrung, daß die charakteristische Feinstrukturbreite sich vielfach nicht zwischen den stärksten Linien, sondern zwischen einer starken und dem schwachen Begleiter einer anderen finde. Es wird gezeigt, daß die von KOSSEL angenommenen Auswahlvorgänge sich streng als Folgen des allgemeinen Auswahlprinzips (RUBINOVICZ, BOHR, KOSSEL und SOMMERFELD) verstehen lassen, wenn man den Röntgenspektren die in der bisherigen SOMMERFELDSchen Feinstrukturtheorie angenommenen Quantenzahlen zuschreibt. Dies wird im einzelnen genau belegt. Indes bietet die dort gegebene Auffassung der  $K\beta$ -Linie (mit der dritten  $M$ -Grenze) insofern eine Schwierigkeit,



als hier nach dem Auswahlprinzip noch ein stärkerer Begleiter, von  $Mg_2$ , aus, existieren sollte. Im Gegensatz dazu sieht Vf. das beobachtete  $K-\beta$  als das von  $Mg_2$ , ausgehende an und betont, daß die KOSSELSche Auffassung eine sehr weitgehende Abweichung der  $M$ -Terme von der Wasserstoffähnlichkeit erfordere, so daß Vf. lieber die Existenz wirklicher Defekte annimmt. Zusammenfassend kommt er zum Schlusse, daß bei den Kombinationsdefekten Auswahlvorgänge zwar mitspielen, aber nur einen kleinen Bruchteil davon erklären können, „es sei denn, daß die Annahme einer auch nur angenäherten Wasserstoffähnlichkeit der  $M$ - und  $N$ -Grenzen irreführend ist“. (Ztschr. f. Physik 1. 135—46.) KOSSEL.\*

T. Heurlinger, *Über Atomschwingungen und Molekülspektren*. Unter konsequenter Anwendung unserer Quantenvorstellungen und insbesondere des BOHRschen Analogieprinzips auf die Schwingungen der Atome im Molekülverband läßt sich eine Reihe von Aussagen machen über die Spektren der Moleküle. In den vorerst zu besprechenden Teilen I und III wird von der Molekülrotation ganz abgesehen. Die Bindung der Atome wird naturgemäß als nicht rein quasielastisch angenommen und entsprechend der Energieansatz für den Oszillator nach höheren Potenzen der Quantenzahl erweitert. Gemäß Analogieprinzip sind dann auch höhere Quantensprünge mit entsprechender Intensitätsabstufung zuzulassen, wie schon von BOHR hervorgehoben. Die hieraus sich ergebenden Schwingungsspektren werden entwickelt (I). Die Anwendung auf die kurzwelligen Bandenspektren liefert das Bandkantengesetz in einer dem Kombinationsprinzip entsprechenden Form, wie sie übrigens auch neuerdings von DESLANDRES aufgestellt wurde. Betrachtungen über die Größe der anzunehmenden Quantensprünge und numerische Daten für die Koeffizienten der Kantenformel sämtlicher Bandengruppen des Stickstoffs ergänzen das so gewonnene Bild der Bandenstruktur. In Teil II wird der Einfachheit halber die Atomschwingung quasielastisch genommen und das Spektrum eines zugleich schwingenden und rotierenden Moleküls in Strenge quantentheoretisch berechnet. Es ergibt sich eine wenn auch ziemlich kleine, Abweichung von dem einfachen BJERRUMSchen Ausdruck für die Rotationsschwingungsbande. (Ztschr. f. Physik 1. 82—91.) LENZ.\*

J. A. Anderson, *Das Spektrum elektrisch zerstäubter Drähte*. Die Zerstäubung von feinen Drähten durch die Entladung eines Kondensators mit hoher Spannung (26000 Volt) ermöglicht es, Absorptionsspektren bei hohen Temp. gleich denen der Sonne und einiger Sterne zu erhalten. — Ein Verf. zur Herst. feiner Drähte (0,01 mg pro cm) wird angegeben. (Astrophysical Journal 1920. Januar; Chem. News 120. 307—8. 25/6.) JUNG.

George Jaffé, *Zur Theorie der Hochvakuumentladung*. Die Raumladungstheorie der Hochvakuumentladung wird nach zwei Richtungen vervollständigt, indem bei ebener Anordnung der Einfluß positiver Ionen, sowie eines positiven Gradienten untersucht wird, und bei zylindrischer Anordnung der Einfluß positiver Ionen. Der Vergleich mit der Erfahrung wird an den Verss. von LILIEFELD (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math. phys. Kl. 71. 113; C. 1920. I. 600) vorgenommen und ergibt, daß sich sämtliche vorliegenden Stromspannungscharakteristiken durch die gewonnenen Formeln wiedergeben lassen; die wesentliche Konstante hat jedoch einen viel kleineren Wert, als die Theorie verlangt. (Ann. der Physik [4] 63. 145 bis 174. 28/9. [4/4.] Leipzig.) BYK.

J. E. Lilienfeld, *Bemerkung zu Herrn G. Jaffés vorstehender Arbeit*: „Zur Theorie der Hochvakuumentladung“. (Vgl. JAFFÉ, Ann. der Physik [4] 63. 145; vorst. Ref.) Zwischen dem Vf. und JAFFÉ besteht eine Unstimmigkeit hinsichtlich der Art und Weise, wie die im höchsten Vakuum beobachteten Kurven von beiden Seiten gedeutet werden. Eine der Grundgleichungen JAFFÉs entspricht nicht den Bedingungen von LILIEFELDS Verss. Es ist dies die Gleichung, welche besagt,

daß die kinetische Energie der Elektronen in einem Querschnitt durch die Potentialdifferenz dieses Querschnittes gegenüber der Glühkathode bestimmt ist. Widerspricht so bereits der Ansatz den Bedingungen der Verss., so kann man auch nicht verlangen, daß weitere Folgerungen aus den Grundgleichungen mit den Verss. in Einklang stehen. Zur Behebung des Widerspruches schlägt Vf. die Annahme vor, daß im Entladungsgebilde positive, unabhängig von der Stoßionisation der Gasreste durch einen besonderen Dissoziationsvorgang entstandene Elektrizität sich befindet. Was in entscheidender Weise zur Erklärung der Beobachtungen von LILJENFELD zu berücksichtigen sein wird, ist das eigenartige Verhalten der Isolatoren im Hochvakuum Ionenstoß gegenüber, und zwar besonders die Tatsache, daß die Isolatoren sich auch nicht annähernd auf das volle der Elektronengeschwindigkeit entsprechende Potential aufladen. (Ann. der Physik [4] 63. 175—78. 28/9. [29/3.] Leipzig, Physikal. Inst. d. Univ.)

BYK.

**K. Schreiber**, *Begriff und Zählung der Temperatur*. Es wird dargetan, wie man sich die Entstehung des Temperaturbegriffes zu denken hat, und wie die zahlenmäßige Festlegung der Temperaturskala stattgefunden hat, die zunächst willkürlich durch GAY-LUSSAC erfolgte und später von KELVIN auf thermodynamische Grundlage gestellt wurde. (Naturw. Wechschr. [N. F.] 19. 1—11.) HENNING.\*

**Ernst Rie**, *Einfluß der Oberflächenspannung auf Schmelzen und Gefrieren*. Unter Bezug auf eine Arbeit von PAWLOW (Ztsch. f. physik. Ch. 65. 1) gibt Vf. einen Ausdruck für die Abhängigkeit des Schmelzpunktes  $T_s$  kleiner Krystallkörner von der Oberflächenspannung  $S_{33}$  (freie Energie der Oberflächenheit in der Form  $T_k - T_0 = -T_0 \cdot \frac{2S_{33}}{s_3 \cdot r \cdot q}$ , worin  $T_0$  der Grenzschnmelzpunkt (ohne Berücksichtigung der Oberflächenenergie),  $s_3$  das spez. Gewicht der festen Phase,  $r$  der Radius des kugelförmig gedachten Krystallkornes u.  $q$  seine Schmelzwärme bezeichnet. Diese auf rein thermodynamischem Wege aus der GIBBSschen Gleichgewichtsbedingung abgeleitete Gleichung, die auch in sinngemäßer Abänderung für einen Tropfen im Innern eines Krystalles gilt, gibt andere Resultate, als sie von PAWLOW erhalten worden sind. Welche der Bedingungen  $S_{11} \geq S_{11} + S_{33}$  gültig ist, läßt sich aus noch anzustellenden Beobachtungen über das Schmelzen von Krystallen ermitteln. Wahrscheinlich sind die meisten amorphen Körper besonders fein krystallinisch mit Korngrößen  $< 10^{-5}$  cm und das Fehlen eines definierten F. auf den Einfluß der Oberflächenspannungen zurückzuführen. (Wien. Anz. 1920. 137—39.) H. R. SCHULZ.\*

**F. Y. Edgeworth**, *Über die Anwendbarkeit von Wahrscheinlichkeiten auf die Bewegung von Gasmolekülen*. Die erste Reihe von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen bezieht sich auf einen eindimensionalen Fall der Bewegung von Stempeln in einem langen Rohr. Für die Ermittlung von Geschwindigkeitsverteilungen werden drei verschiedene Behandlungsweisen benutzt. Die erste ist die des Fehlergesetzes. Die zweite beruht auf dem BOLTZMANNschen H-Theorem, die dritte auf einer vereinfachten Form des letzteren Theorems. Dann geht Vf. zu dem zweidimensionalen Fall der Bewegung von Scheiben in einer Ebene über, der wieder nach den drei angedeuteten Methoden behandelt wird. Dabei erfolgt nacheinander die Berechnung mit KARTESISchen u. allgemeinen LAGRANGESchen Koordinaten; im letzteren Falle bei zwei verschiedenen Arten von Scheiben, d. h. Molekülen. Als Kraftgesetz werden elastische Reflexion und Zusammenstöße auf Basis von Wirkungssphären der Moleküle angenommen. (Philos. Magazine [6] 40. 249—70. Sept.)

BYK.

**Cyril H. Meyers**, *Eine Dampfdruckgleichung*. (Vgl. TODD u. OWEN, Philos. Magazine [6] 38. 655; C. 1920. I. 194.) Vf. hält die Dampfdruckgleichung für theoretisch unbefriedigend, da sie noch andere Voraussetzungen enthält, als die von



TODD u. OWEN ausdrücklich angegebenen. Auch kann die Übereinstimmung der Gleichung mit den Verss. auch für eine empirische Gleichung nicht als ausreichend angesehen werden. (Philos. Magazine [6] 40. 362—63. September. [15/4.] Bureau of Standards Department of Commerce.)

BYK.

F. May, Zur Endlichkeit des Gliedes  $\int_0^T \frac{C'}{T} dT$  in der Wegscheiderschen Dampf-

druckformel. Mathematische Ergänzung zu einer thermodynamischen Unters. WEGSCHEIDERS (Ztschr. f. physik. Ch. 94. 739; C. 1920. III. 299). (Ztschr. f. physik. Ch. 95. 434. 21/9. [10/7.])

J. MEYER.

Rudolf Wegscheider, Zur Endlichkeit des Ausdrucks  $\int_0^T \frac{c'}{T} dT$ . Erwiderung

auf MAY (Ztschr. f. physik. Ch. 95. 434; vorst. Ref.). (Ztschr. f. physik. Ch. 95. 435—37. 21/9. [20/8.] Wien, I. Chem. Univ.-Lab.)

J. MEYER.

## B. Anorganische Chemie.

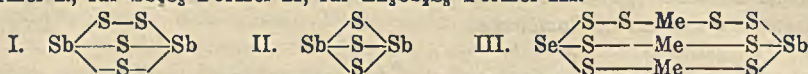
Carl T. Compton, In Helium durch 20 Voltstöße hervorgerufene Strahlung und Ionisation. Vf. findet, daß He bei hohem Druck durch stoßende Elektronen von 20 Volt nicht nur zur Lichtemission angeregt wird, sondern auch ionisiert wird. Mit abnehmendem Druck geht die Ionisation zurück zugunsten der Strahlung. Vf. deutet diese Erscheinung durch die mit wachsendem Druck steigende Wahrscheinlichkeit, daß die Elektronen angeregte He-Atome treffen. Die Anregung der Atome erfolgt durch Absorption von Licht, das benachbarte Atome ausgestrahlt haben. (Physical Review [2] 15. 131—32.)

FRANK.\*

F. Kirchhof, Zur Kenntnis des Goldschwefels. Ein Beitrag zur Chemie des Antimongoldschwefels und verwandter Verbindungen. Reiner, orangegelber Antimongoldschwefel besitzt die Formel  $Sb_2S_4$  (Antimontetrasulfid) und stellt einen Spezialfall eines allgemeinen Typus von Verbb. der Formel  $Me_x(SbS_y)_z$  dar, in welcher  $Me = Sb$  und  $x = y$  ist. Er ist daher als Antimonsulf- oder -thioantimoniat,  $Sb[SbS_x]$ , aufzufassen. Salze dieses Typus bilden sich ganz allgemein durch doppelte Umsetzung von Natriumsulfantimoniat mit neutralen Schwermetallsalzlsgg., welche Sulfide bilden können. So geben die Salze von  $Cd^{++}$ ,  $Mn^{++}$  orangerote,  $Hg^{++}$ ,  $Sn^{++}$ ,  $Fe^{+++}$  ockergelbe,  $Pb^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Ag^+$ ,  $Bi^{+++}$  schokoladenbraune,  $Fe^{++}$ ,  $Co^{++}$ ,  $Ni^{++}$  schwarze,  $Ba^{++}$  weiße Ndd. Ebenso reagiert auch  $SbCl_3$  unter B. von  $Sb[SbS_x]_z$ . Cr, Al, Mg zers. die Lsg. unter  $H_2S$  Entw. und B. von Metallhydroxyd, S u.  $Sb_2S_3$ . — Näher untersuchte Vf. Darst. und Eigenschaften von Zinksulfantimoniat (Zinkgoldschwefel),  $Zn_3(SbS_4)_2$  (chromgelber, feinkörniger Nd.). Es verfärbt sich beim Erhitzen auf  $160^\circ$  und zers. sich bei  $200^\circ$  völlig unter B. von S u. violettem  $Sb_2S_3$ . Bei Behandlung mit verd. Säuren bildet sich glatt reines  $Sb_2S_3$  ohne extrahierbaren S und von gleichen Eigenschaften wie extrahierter Orangegoldschwefel nach der Gleichung:  $Zn_3Sb_2S_8 + 6HCl = Sb_2S_4 + 3ZnCl_2 + H_2S + 2H_2S$ .

Hiermit ist die verbreitete Ansicht, daß Orangegoldschwefel  $Sb_2S_3$  oder ein Gemisch von  $Sb_2S_3$  und  $Sb_2S_5$  darstelle, als unhaltbar erwiesen; ebenso die Behauptung, daß Goldschwefel durch  $CS_2$  zers. werde. Auch der reinste technische Orangegoldschwefel enthält stets etwa 8% durch  $CS_2$ , Aceton, Bzl. usw. extrahierbaren Schwefel. Das nach der Extraktion zurückbleibende Prod. hat die Zus.  $Sb_2S_4$ , bezw.  $Sb_2S_4 + Sb_2S_3$ , der dunkle, carminrote Goldschwefel die Zus.  $Sb_2S_3$ . Eine wohldefinierte chemische Verb. der Formel  $Sb_2S_5$  (Antimontpentasulfid) existiert nicht. — Vf. nimmt an, daß  $Sb_2S_4$  und alle Sulfoantimoniate als polysulfidartige Verbb. des dreiwertigen Sb anzusehen sind. Da die Eigenschaft der „Farbigkeit“ bloß

den Schwermetallsulfoantimoniaten zukommt, so muß man als Erklärung „Ringbildung“, bezw. den dadurch bewirkten Spannungszustand heranziehen: für  $Sb_2S_4$  Formel I, für  $Sb_3S_5$  Formel II, für  $Zn_3Sb_2S_8$  Formel III.



Nachtrag: Nach Mitteilung des Reichspatentamtes sind bereits von POGENDORFF (Ann. der Physik [2] 52. 222 [1841]) *Schwermetallsulfantimoniate* dargestellt worden, welche mit den des Vfs. qualitativ übereinstimmen. Die abweichenden Angaben in der Zus. besonders bei der Zn-Verb. dürften auf Analysenfehler zurückzuführen sein. Die Deutung des Goldschwefels als Sulfantimoniat erscheint dagegen neu. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 112. 67—80. 17/8. [24/3.] Wimpasing, Chem. Lab. der Vereinigten Gummiwarenfabriken Harburg-Wien.) GROSCHUFF.

J. C. Mc Lennan und W. W. Shaver, *Über die Durchlässigkeit von dünnen Geweben und Häutchen für Wasserstoff und Helium*. Im Anschluß an Verss. von ELWORTHY u. MURRAY (Proceedings of the Royal Society of Canada, Mai 1919), die sich mit der Durchlässigkeit von Ballonstoffen für verschiedene Gase beschäftigten, haben Vff. die Durchlässigkeit von ff. Schichten, wie Seifenlag., für Gase untersucht. Die Menge des diffundierenden Gases wurde dabei mit einem Katharometer nach SHEAKSPEAR u. einem Interferometer nach JAMIN gemessen. Angeschlossen wurde die Unters. der Durchlässigkeit von Membrangeweben, denen eine physiologische Bedeutung zukommt. Die Durchlässigkeit von Seifenlagg., deren Schichtdicke durch rotgrüne Interferenzfarben charakterisiert ist, stellte sich für He auf 670 l pro Quadratmeter u. Tag u. für  $H_2$  auf 960 l bei  $20^\circ$ . Der Betrag von Transfusion des He durch Seifenhäutchen ist gleich 0,70 desjenigen des  $H_2$ , durch dieselben Schichten. Durch eine W.-Schicht, die die Zwischenräume eines feuchten Baumwollgewebes ausfüllt, ist die Transfusion sehr gering. (Philos. Magazine [6] 40. 272—80. September. [15/5.] Toronto, Physikal. Lab. d. Univ.) BYK.

E. Cohen und A. L. Th. Moesveld, *Die Metastabilität unserer Metallwelt als eine Folge der Allotropie und ihre Bedeutung für Chemie, Physik und Technik*. VI. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 25. 743.) Kritische Bemerkungen zu den Arbeiten von BURGESS und KELLBERG (Journ. Washington Acad. of Sciences 5. 657; C. 1916. I. 500), BRIDGMAN (Proc. Americ. Acad. of Arts and Sciences 52. 635), JAENECKE (Ztschr. f. physik. Ch. 91. 548; C. 1916. II. 547) und anderen über diese Fragen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 762—66. 31/1.\* Utrecht, VANT'HOFF-Lab.) HA.

E. Tomkinson und G. Barker, *Über Natriumphosphid*. Die Vff. machen vorläufige Mitteilungen über die Einw. von Na auf roten und gelben Phosphor. Die Rk.-Prodd. entwickeln mit W.  $PH_3$ . (Chem. News 121. 104—5. 27/8. [9/8.] Barrow in Furness.) JUNG.

Duncan A. Mac Innes und James A. Beattie, *Die freie Energie der Verdünnung und die Überführungszahlen von Lithiumchloridlösungen*. Druckfehlerberichtigung zu Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1117; C. 1920. III. 661. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1455. Juli.) J. MEYER.

Erwin Fues, *Vergleich zwischen den Funkspektren der Erdalkalien und den Bogenspektren der Alkalien*. Die Arbeit beschäftigt sich mit der Prüfung des Verschiebungssatzes von KOSSEL u. SOMMERFELD (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 240; C. 1919. III. 416). Vf. nimmt an, das sich die Serie der Erdalkalien durch die RITZsche Formel oder durch ihre von SOMMERFELD vorgezeichnete quantentheoretische Erweiterung darstellen lassen, wenn man ihren Termen die theoretisch geforderten Zähler  $4N$  ( $N$  RYDBERGSche Konstante) streng beilegt, sowie daß die Alkaliserien sich diesen Formen mit dem Termzähler  $N$  fügen. Die Erwartung hat sich inner-



halb der Beobachtungsgenauigkeit völlig bestätigt. Nunmehr konnten auch die von der Theorie geforderten Beziehungen zwischen den für jedes Element charakteristischen Konstanten, den Größen  $s$ ,  $p$ ,  $b$ ,  $d$  der Alkaliserien einerseits, der Erdalkaliserien andererseits nachgeprüft werden. Es sollte näherungsweise für diese ein Verdopplungsgesetz gelten, das sich auch im großen u. ganzen bestätigt hat. Einige Abweichungen davon, das negative Vorzeichen bei einem Teil dieser Konstanten, ferner die starke Abweichung von der RITZschen Formel führten aber dazu, beim Ansatz des Atomfeldes eine allgemeine Reihenentw. anzunehmen, die es erlaubt, beliebigen Rückwrgg. des Emissionselektrons auf die inneren Ringe in Rechnung zu ziehen. Es ergab sich, daß durch sie sehr wohl jene Abweichungen zustande kommen können, daß aber trotzdem die Vorstellung ringförmiger Elektronenanordnung noch zu eng ist u. nicht zur Berechnung der Serienkonstanten hinreicht. Um dem ionisierten Atom noch das zweite Elektron zu entziehen, muß, wie sich ergibt, doppelt soviel Energie aufgewandt werden als zur Ionisierung erster Stufe nötig ist. Für diese auffallende u. zunächst nicht aus der Theorie von KOSSEL u. SOMMERFELD sich ergebende Gesetzmäßigkeit wird vom Vf. eine modellmäßige Begründung gegeben. Es werden im unregten Zustand der Atome zwei Elektronen in der Anordnung des neutralen BOHRschen He angenommen, die gemeinsam die Grundbahn durchlaufen. (Ann. der Physik [4] 63. 1—27. 16/9. [5/2.] München, Inst. f. theoretische Physik.)

BYK.

B. Gudden und R. Pohl, *Zur Kenntnis des Sidotblendenphosphors*. Die Änderung der DE. von GIESELSchem Zinksulfid (Sidotblende) unter der Einw. von spektral zerlegtem Licht (Quarz-Flußspat Optik. Hg-Lampe, Thermosäule) wird dadurch gemessen, daß die bei Bestrahlung erfolgende Kapazitätsänderung eines kleinen, mit dem Krystallpulver gefüllten Kondensators durch die Änderung der Frequenz in einem mit Elektronenröhre betriebenen Schwingungskreise bestimmt wird, dessen Resonanz mit einem Schwingungskreise meßbar variabler Frequenz durch Auslöschung der Schwebungen im Telephon eingestellt wird. Es zeigt sich, daß die DE. dünner Pulverschichten sich auf den doppelten Betrag erhöhen läßt. Der Effekt steigt in monochromatischem Licht langsamer als proportional der Lichtintensität bis zu einem Sättigungswert. Diese Erscheinung deuten die Vf. dahin, daß am Sättigungspunkt ein Gleichgewichtszustand zwischen einer die Kapazität erhöhenden und einer sie zerstörenden Wrkg. des Lichtes eintritt. Der Effekt ist spektral stark selektiv, bei  $390 \mu\mu$  sechsmal größer, als bei  $300$  u.  $460 \mu\mu$ , und ist nicht identisch mit den aktinodielektrischen Leitfähigkeitsercheinungen. (Ztschr. f. Physik I. 365—75.)

SEEMANN.\*

N. E. Eberly, C. V. Gross und W. S. Crowell, *Das System Zinkoxyd, Phosphorpentoxyd und Wasser bei 25 und 37°*. Es wurden die isothermen Löslichkeitskurven des ternären Systems  $ZnO \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$  bei 25 und 37° bis zu einem Gehalte von 55%  $P_2O_5$  festgelegt. Bei 25° wurden folgende feste Phasen festgestellt:  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $ZnHPO_4 \cdot 3H_2O$  u.  $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . Bei 37° trat noch eine neue Phase  $ZnHPO_4 \cdot H_2O$  auf. Zur Darstellung des Zinkorthophosphat-Tetrahydrats sättigt man eine Lsg. von 50%  $P_2O_5$  in W. beim Kp. mit  $ZnO$ , wobei das verdampfte W. zu ergänzen ist. Dann wird rasch auf Zimmertemp. und schließlich in Eis abgekühlt. Nach dem Zugeben von 10 Volumen eiskalten W. wird kräftig gerührt u. die Lsg. in eine Porzellanschale filtriert, die dann unter Rühren auf dem Wasserbade erwärmt wird. Es scheiden sich bald durchsichtige Platten des Tetrahydrates ab, die abgesaugt, mit kochendem W. gewaschen und auf Tontellern getrocknet werden können. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1432—39. Juli. [4/5.] Philadelphia Lab. der S. S. White Dental Manufacturing Company.) J. MEYER.

Stefan Meyer, *Zur Frage nach der Existenz von Isotopen mit gleichem Atomgewicht*. Thorblei aus Thorit besitzt nur  $\alpha$ -Strahlung, die sich quantitativ aus dem

Po erklären läßt, welches infolge der kleinen Beimengung von Ur im Ausgangsmaterial vorhanden sein muß. Sowohl die Strahlungsverhältnisse wie auch die Analysenergebnisse machen es wahrscheinlich, daß die bei dem gegabelten Zerfall des ThC auf verschiedenem Wege entstehenden Anteile des ThD beide stabil sind. Es liegt kein zwingender Grund für die Annahme vor, es könne Isotope mit gleichem At.-Gew., aber verschiedener Zerfallswahrscheinlichkeit geben. Die Unterss., ob die Unstimmigkeiten der Ac-Zerfallreihe durch das Vorhandensein von Isotopen nach Art der Stoffe zwischen Th und ThX erklärt werden könnten, ergaben, daß sich kein Isotop, weder zu RdAc, noch AcX, noch ein  $\beta$ -strahlendes Isotop zu Ac, noch ein solches in der Urangruppe finden ließ. Die Ac-Zerfallsreihe muß daher als einheitlich aufgefaßt werden.

Das Verhältnis Ac zu U erwies sich in einer Reihe von Erzen trotz der großen Verschiedenheit ihrer geographisch weit auseinanderliegenden Fundstätten, der Verschiedenheit ihres Entstehens und ihres geologischen Alters und der großen Unterschiede in ihrem Th-Gehalt als konstant. Damit erhält die Annahme, daß die Protactinium-Actiniumreihe genetisch aus dem U herzuleiten ist, eine gesicherte Stütze. In den gleichen Erzen wurde das Verhältnis  $UX_1 : UY$  gemessen und ebenfalls konstant gefunden. Damit ist der Zerfallsgang  $U II \rightarrow UY \rightarrow Pa$  gesichert. Das Abzweignungsverhältnis der Ac-Reihe aus der U-Reihe wurde zu etwa 4% gefunden. Zum Schluß werden die verschiedenen Deutungsmöglichkeiten für die Herkunft der Ac-Familie im Zusammenhang mit der Frage nach dem Vorkommen von „Isotopen höherer Ordnung“ mit gleichem At.-Gew. erörtert, und es wird auf die Folgerungen für die Anschauungen über die Größe der Binnenkräfte, welche das Atomkerninnere zusammenhalten, hingewiesen. (Ztschr. f. physik. Ch. 95. 407—33. 21/9. [3/7.])

J. MEYER.

J. Gróh und G. v. Hevesy, *Die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit des geschmolzenen Bleis*. Die Selbstdiffusion ist theoretisch einfacher zu übersehen, als die Diffusion in eine zweite Molekulgattung hinein. Die Schwierigkeit liegt aber in der Charakterisierung der diffundierenden Moleküle, die zunächst mit denjenigen identisch sind, innerhalb deren die Diffusion stattfindet. Bei der Selbstdiffusion der Gase pflegt man sich so zu helfen, daß man  $N_2$  in  $O_2$  diffundieren läßt, wobei man nahezu die gleichen Mol.-Gew. u. Molekularradien hat u. deshalb einigermaßen den Fall der Selbstdiffusion realisiert. Beim Pb verwendet Vf. als diffundierende Substanz isotopes Pb (Th B), das durch seine Aktivität im Gegensatz zum gewöhnlichen Pb identifiziert werden kann. Die kleine Atomgewichtsdifferenz spielt keine Rolle, um so mehr als die Diffusionsgeschwindigkeit bei konstanter Temp. praktisch allein vom Radius abhängt u. man Grund zu der Vermutung hat, daß die Radien der Isotopen einander gleich sind. Die Hauptschwierigkeit bei der experimentellen Anordnung bildet die Vermeidung der Konvektion sowohl beim Aufeinanderschichten der Fll. wie während des Diffusionsvorganges u. der darauf folgenden Trennung. Nach dem Ablauf der Diffusionszeit von  $\frac{1}{2}$  bis 2 Tagen schaltete man den Heizstrom aus u. ließ das Pb im Ofen erstarren. Die Pb-Säule wurde in vier gleiche Stücke von je 1,5 cm abgeschnitten. Aus den Spaltstücken wurden dünne Pb-Blättchen gewalzt u. ihre  $\alpha$ -Aktivitäten im Elektroskop verglichen; deren Verhältnis gab unmittelbar die Verteilung des aktiven Pb zwischen den vier Schichten nach der Diffusion u. der durch die Möglichkeit der Berechnung der Diffusionskonstante des aktiven Pb im inaktiven. Berechnet man nach der Formel von EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI aus der ermittelten Diffusionskonstante den Radius des diffundierenden Pb-Atoms, bezw. Moleküls, da Assoziation vorliegt, so erhält man  $0,78 \cdot 10^{-8}$  cm. Berechnet man sie nach der von SUTHERLAND modifizierten Formel, so ergibt sich  $1,16 \cdot 10^{-8}$  cm. Doch wird diesen Absolutwerten eine besondere Bedeutung nicht beigemessen, sondern der Hauptwert auf das Verhältnis von Diffusionsgeschwindig-



keiten u. damit von Molekulardimensionen gelegt. Es wurde die Diffusionsgeschwindigkeit des Pb-Ions in W. mit der des Pb-Atoms im geschmolzenen Pb verglichen. Dabei muß sie auf die gleiche Temp. u. gleiche Zähigkeit des Mediums reduziert werden. Auf die Zähigkeit des W. u. Zimmertemp. reduziert, ergibt sich für die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit für geschmolzenes Pb der Wert von 2,1 qcm/Tag. Dieser beträgt rund das Dreifache der Diffusionsgeschwindigkeit des Pb-Ions in W. Daraus folgt, daß der Radius des Pb-Ions mindestens dreimal so groß ist, als der der Atome (Moleküle) des geschmolzenen Pb, somit im Einklang mit theoretischen Vorstellungen die starke Hydratation des ersteren. (Ann. der Physik [4] 63. 85 bis 92. 16/9. [23/3.] Budapest, Chem. Inst. d. Tierärztlichen Hochschule, 1914 bis 1920.)

BYK.

A. L. Williams, *Über die elektrische Leitfähigkeit von mit Glimmer geschmolzenem Kupfer mit einer Einleitung von J. C. Mc Lennan.* Mc LENNAN teilt Verss. mit, die WILLIAMS während des Krieges gemacht hatte, und die von Fr. ISABEL MACKAY und Fr. I. Giles in Laboratorium von MC LENNAN fortgesetzt worden sind. Verss. von WILLIAMS. Die Cu-Glimmermischung wurde auf einer Cu-Platte als Anode hergestellt, der ein Kohlestab als Kathode gegenüberstand. Es wurde zuerst der Glimmer geschmolzen und dann das Cu zugegeben. Von beiden wurden etwa gleiche Gewichtsteile verwendet. Widerstandstemperaturkurven der Mischungen wurden zwischen 27 und 850° aufgenommen. Dabei ging der Widerstand von 16000, auf 0,5 Ohm herunter. Der Widerstand nimmt also ungewöhnlich stark mit steigender Temp. ab. Es wurden sehr dünne Schichten aus dem Material hergestellt, die wegen ihrer abnormen Temp.-Koeffizienten des Widerstandes empfindlich gegen ultrarote Strahlen waren, und die eventuell für Signalzwecke in Betracht kommen. Es wurden auch einige wenig erfolgreiche Verss. zum Zusammenschmelzen von Glimmer mit Sn, Ag, Pt, Fe gemacht. Verss. von Fr. Mackay. Sie arbeitete mit verschiedenem Glimmergehalt und fand, daß in Cu-Glimmergemischen eine Erhöhung des Glimmergehaltes den Widerstand bei gewöhnlicher Temp. erhöht und die Widerstandsverminderung bei hoher Temp. verstärkt. In Fe-Glimmergemischen trat zwischen 25 und 300° ein Widerstandsabfall von 1300 auf 100 Ohm ein. Die Härte war die des Glases, und das Material war weit brüchiger als Cu-Glimmer u. hatte stärkeren metallischen Glanz. X-Strahlen. — Unterss. zeigte das Material als homogen. Erfolgreiche Verss. wurden mit Glimmer und Al, Sb, Bi gemacht. Durch Glimmer und Co, bzw. Ni ließen sich leitende Gemische erhalten. Es wurden noch Leitfähigkeitsmessungen an Si-Cu, Se-Cu, Fe-Si angestellt. Verss. von Fr. Giles. Diese dienen dem mikroskopischen Studium von eben polierten Flächen der geschmolzenen Cu-Glimmerlegierungen. Es wurde bei Zimmertemp. und bei höherer Temp. im elektrischen Ofen gearbeitet. Der Zweck der Verss. war, zu ermitteln, ob die geschmolzenen Gemische eine kristallinische Struktur besitzen, und ob der abnorme Temp.-Koeffizient des Widerstandes etwa mit Änderungen in der Kristallstruktur zusammenhänge. Proben mit einem hohen Temp.-Koeffizienten des Widerstandes ergaben bei starker und schwacher Vergrößerung keine merkliche Strukturveränderung, weder bei senkrechter, noch bei schiefer Beleuchtung, wenn sie bis zu 400° erhitzt wurden. Wegen der äußeren Ähnlichkeit der Glimmer-Metallgemische mit Glas wurde auch der Temp.-Koeffizient des Widerstandes des Glases untersucht. Doch konnten in bezug auf den Widerstand beim Glas keine ähnlichen Verhältnisse aufgefunden werden. (Philos. Magazine [6] 40. 281—90. September [15/5.] Toronto, Physikal. Lab. d. Univ.)

BYK.

### C. Mineralogische und geologische Chemie.

H. Quiring, *Die tertiären Manganerzlager bei Kissóc am Nordrande der Niederen Tatra.* Das Hauptflöz wird gebildet durch einen Manganschiefer, der einen hohen

Gehalt an Kieselsäure und an Calcium-Magnesiumcarbonaten besitzt. Das Mn ist als Oxyd im Schiefer enthalten. Es handelt sich um alttertiäre Mn-Seifen, älteren erodierten Manganerzvv. der südlich anstoßenden Niederen Tatra entstammend. (Ztschr. f. prakt. Geologie 28. 117—23. August. Berlin.) BISTER.

George W. Stose, *Manganerze in den südlichen Staaten*. Manganerzlager kommen in einigen südlichen Staaten, hauptsächlich in Virginia, Georgia, Tennessee und Arkansas, vor. Die dortige Gewinnung betrug im Jahre 1914 94% der gesamten Manganerzproduktion der Vereinigten Staaten. Über die Produktions- und Preisverhältnisse bis zu diesem Jahre und während der Kriegszeit werden nähere Angaben gemacht. Die Manganmineralien sind hauptsächlich Oxyde, gewöhnlich sind Psilomelan, Manganit, Pyrolusit und Wad vorhanden, in manchen Distrikten Hausmannit und Braunit. Manche Erze sind Mischungen von Mn- und Fe-Oxyden, andere enthalten auch  $MnCO_3$ , neben Ca- und Mg-Carbonat und auch silicatische Mn-Mineralien. Über den Charakter der Erzlager und die Art des V. der Erze im südlichen Appalachian- und Arkansasdistrikt werden nähere Angaben gemacht. (Engin. Mining Journ. 110. 256—62. 7/8.) DITZ.

Otto M. Reis, *Über die Rolle des Vaterits und gallertigen Kalkcarbonats bei der diagenetischen Erhärtung der Sedimentkalle*. Eine früher vom Vf. (Geogn. Jahresh. 1916/17 und 1918) beschriebene Achatart besteht bis zu 80% aus  $CaCO_3$  und ist durch rhomboedrische Spaltbarkeit ausgezeichnet. Diese tritt auch bei sedimentären Quarziten häufig auf. Mit HCl läßt sich Dreiviertel der M. unter  $CO_2$ -Entw. herauslösen, und es bleibt ein feiner weißlicher Pulverstaub übrig, der gestaltlich fast amorphes  $SiO_2$  ist, kristallographisch und mineralchemisch aber die Eigenschaften des Chalcedons hat. Dieser „Feinchalcedon“ bildet als unentwickelt bleibender Nd. aus  $SiO_2$ -Lsg. eine Vorstufe des *Calcitachats*, welche sich später durch Einw. einer  $CaCO_3$ -Lsg. zu einer festeren, achartartigen, mit einer mittleren inneren Quarzdruse ausgestatteten Blasenfüllung ergänzt. Diese BB. finden sich häufig in den Blasenräume führenden Porphyriten des Nahetals von Oberstein, Duchroth-Thalböckelheim und Niedermohr. In vielen Fällen zeigen diese Calcitachate das Bild einer Zerreißung infolge von Raumverringering des Vorstadiums und eines dadurch bedingten Zuzuges von Kalklsg. ohne neue Feinchalcedonausfüllung. Die Entstehung dieser BB. kann nur durch Umwandlung von kolloidalem  $CaCO_3$ , Vaterit, erklärt werden, der vielfach noch durch die Reste einer ursprünglichen Faserstruktur nachzuweisen ist; auch ist manchmal noch die alte Oberfläche des wachsenden Vaterits in Kugelform erhalten. — Diese hauptsächlich in den Gesteinen der effusiven Eruptiva festgestellten Tatsachen werden mit der Entstehung der sog. Entoolithe, der Stromatolithen, der Tubenkonkretionen, mit der im Wellenkalk beobachteten Sigmoidalzerklüftung und mit der Entstehung der Septarienrisse bei Kalkmergelgeoden in Zusammenhang gebracht. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1920. 237—43. Aug.) BISTER.

Alfred Eppler, *Der Heliodor*. Die von der deutschen Kolonialgesellschaft für Deutsch-Südwestafrika unter diesem Namen nach Deutschland gebrachten Steine sind eine grünlichgelbe Abart des Berylls, von einer brasilianischen und madagassischen Varietät durch nichts unterscheidbar, außer durch ihre prächtige Lumineszenz im Kathodenlicht. Dieser Unterschied genügt aber nicht, um für die südwestafrikanischen Berylle die Qualität einer neuen Edelsteinart mit eigenem Namen in Anspruch nehmen zu können, da z. B. die Rubine und Topase verschiedener Herkunft auch teils Lumineszenzlicht zeigen, teils nicht. (Umschau 24. 497—500. 21/8.) BISTER.

Edmund M. Spieker, *Erdöl in Persien und in den benachbarten Gebieten*. Die dortigen Erdölvorkommen sind wahrscheinlich die reichsten und ausgedehntesten der Welt. Nach einer allgemeinen Erörterung des V. in Mesopotamien und Persien



werden einzelne, besonders ergiebige Ölfelder hinsichtlich ihrer Lage, Ausdehnung und Produktion näher beschrieben, und auch auf das V. von *Asphalt* und *bituminösen Gesteinen* in Arabien, Syrien und Palästina hingewiesen. (Engin. Mining Journ. 110. 316—23. 14/8.) DITZ.

J. P. Rowe, *Öl und Gas in Montana*. Auf Grund der einschlägigen Literatur werden die geologischen Verhältnisse der wichtigsten VV. von Erdöl und -gas in Montana besprochen. (Engin. Mining Journ. 110. 412—17. 28/8.) DITZ.

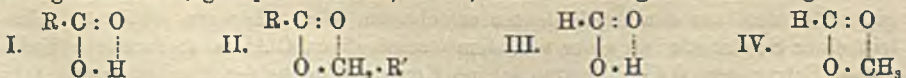
Rudolf Halter, *Eiserscheinungen in fließenden Gewässern*. Im Gegensatz zu stehendem W. kann bei fließenden Gewässern die Eisbildung erst dann einsetzen, wenn die ganze Wassermasse auf 0° abgekühlt ist. Die mit dieser Tatsache in Zusammenhang stehenden Verhältnisse werden erläutert. (Ztschr. f. Wasservers. 7. 94—96. 16/12. 1919. Wien.) SPLITTGERBER.

Frederick C. Fearing, *Die Zinnlager in Alaska*. Das V. von Sn im nord-westlichen Alaska war schon 1900 bekannt. Die dortigen Zinnerzlager befinden sich im Herzen des York Mountain-Distriktes. Die vorkommenden niedriggradigen Erze enthalten Cassiterit u. würden für einen wirtschaftlichen Abbau weitgehende Aufschließungsarbeiten erfordern. (Engin. Mining Journ. 110. 154—58. 24/7.) DITZ.

## D. Organische Chemie.

Fritz Eisenlohr und Edgar Wöhlisch, *Molekularer Brechungskoeffizient, sein additives Verhalten und seine Verwendbarkeit zur Konstitutionsbestimmung* (I.). Es wurde früher gezeigt (vgl. EISENLOHR, *Spektrochemie organischer Verbindungen*, Stuttgart 1912), daß das als „molekularer Brechungskoeffizient“ bezeichnete Prod. Mol.-Gew.  $\times n_D^{20}$  innerhalb bestimmter Grenzen einen zahlenmäßigen Ausdruck ergibt, der ähnlich wie die Ausdrücke der Mol.-Refr. und -Dispersion einen in Zahlenwerten wiedergegebenen Zusammenhang zwischen Molekül u. Atomen bzw. Bindungsart darstellt. Die Erwartung, daß dieser Ausdruck sich infolge stärkerer Betonung konstitutiver Einflüsse zu einer wertvollen Ergänzung der älteren Methoden ausgestalten lassen würde, hat sich bestätigt. Bei der Ableitung des Äquivalents für  $\text{CH}_2$  wurde die BRÜHLSche Methode befolgt, jedoch unter ausschließlicher Kombination n. Ketten und Ausschaltung der Reihen der n. sek. Alkohole. Aus den Reihen der Paraffine, prim. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren und Ester ergab sich als Grundwert für  $\text{CH}_2$  20,56. Für die weitere Ableitung der Einzeläquivalente konnten Carboxyl- u. Carboxyalkylverb. infolge ihres optisch anomalen Verhaltens nicht verwendet werden. Es wurden daher die Äquivalente für H, und einfach gebundenen C aus den Paraffinen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , berechnet und dann mit Hilfe der Alkohole und Äther die betreffenden Größen für Alkohol- und Äthersauerstoff ermittelt. Die aus der Reihe der Aldehyde und Ketone errechneten Werte für Aldehyd- und Ketonsauerstoff differieren infolge der bei den Ketonen eintretenden Verzweigung deutlich voneinander. Entsprechend der Vergrößerung des Molekülvolumens bei ungesättigten Verb. äußert sich der Einfluß der Äthylenbindung als Dekrement; dieselbe Erscheinung kehrt bei O wieder, der als Hydroxylsauerstoff den höchsten, als Carbonylsauerstoff den niedrigsten Wert besitzt. Als Fehlergrenze für den Ausdruck des molekularen Brechungskoeffizienten gelten 0,2 Einheiten. Zur Nachprüfung der Reinheit einer fl. Verb. eignet sich infolge der gegenseitigen Kompensation der Einflüsse von D. u. n die Mol.-Refr. bei weitem weniger gut als der molekulare Brechungskoeffizient. Der Eintritt einer Seitenkette in eine acyclische Verb. an der dem endständigen C-Atom benachbarten Stelle erniedrigt den Betrag des molekularen Brechungskoeffizienten um 0,2 Einheiten gegenüber dem aus den Äquivalenten errechneten Wert, dagegen erhöht der Eintritt einer Seitenkette an einer von dem endständigen C-Atom entfernteren Stelle diesen Betrag um 0,45 Einheiten. Eine Kombination beider Erscheinungen läßt

einen Mittelwert erwarten, der vom Zahlenwert der n. Kette nur unwesentlich abweicht. Während ringförmige Bindung den Wert der Mol.-Refr. nur im Falle des Drei- u. Vierrings beeinflußt, liefert die Methode des molekularen Brechungskoeffizienten vom Achtring zum Dreiring hin stetig ansteigende Dekremente, deren Werte in der Klasse der Sechsringe bei KW-stoffen einerseits, Alkoholen und Ketonen andererseits aus noch nicht aufgeklärten Gründen etwas differieren, während bei Fünf- u. Siebenringen der Einfluß der Ringbindung sich im KW-stoff und Keton mit dem gleichen Wert zum Ausdruck bringt. Die erste in den Kern eintretende Seitenkette bewirkt zu der Ringdepression eine erneute Depression von ca. 0,75 Einheiten. Bei mehrfach substituierten Verb. zeigt das o-Derivat gegenüber dem monosubstituierten Körper in der Regel eine über das m- zum p-Derivat ansteigende Vergrößerung der Differenz. Durch gem.-Substitution wird der Wert des Dekrements für die entsprechende einfache Substitution nur unwesentlich geändert, außer wenn sie in p Stellung zu einem bereits vorhandenen Substituenten erfolgt, wodurch sich der Koeffizient dem für den Stammkörper berechneten Wert nähert. Die Äthylenbindung übt auf das Ringdekrement der Polymethylenstammkörper keinen Sondereinfluß aus. Im Falle der einfachen Substitution am doppelt gebundenen C, auch im Falle der semicyclischen Doppelbindung bleibt der Normalwert erhalten, während bei Entfernung von Substituent und Doppelbindung erneute Depression eintritt. Substitution an beiden doppelt gebundenen C-Atomen hat einen erheblichen Plusbetrag zur Folge, wogegen entfernte Stellung von Äthylenbindung und einer bzw. beiden Seitenketten zu erhöhten Depressionen führt. Besonders bemerkenswert ist hier das gleichartige Verhalten von semicyclischen und endocyclischen Doppelbindungen. Für heterocyclische Systeme gelten die an homocyclischen Verb. ermittelten Ringdepressionen nicht ohne weiteres. Äußert sich der Einfluß der Ringbindung bei Benzolderivaten auf die Mol.-Refr. bereits in einem geringen Dekrement, dessen Existenz durch erneute Berechnung der wichtigsten Atomkonstanten bestätigt wurde, so läßt sich auch der molekulare Brechungskoeffizient nicht aus dem für Hexamethylene gültigen Wert und dem Einfluß von drei Doppelbindungen berechnen, vielmehr wird der aromatischen Kernbindung durch Einsetzen eines Wertes von -21,20 Einheiten Rechnung getragen. Bei Eintritt von Seitenketten wachsen im Gegensatz zu den Polymethylenen mit steigender Anzahl der Seitenketten die positiven Überschüsse, und zwar am stärksten bei der am wenigsten symmetrisch gebauten Form. Die Überschüsse der am wenigsten symmetrisch gebauten Form gegenüber der symmetrischen unterscheiden sich durch das Prod. 0,5-mal der Zahl der Substituenten. Der Überschuß für den Parakörper (bzw. symmetrische Form) gegenüber der Metaverb. (bzw. asymmetrische Form) beträgt stets 0,7:1; für Cyclohexane gilt das Verhältnis in beiden Fällen im umgekehrten Sinne. Aliphatische Säuren zeigen gegenüber den mit Hilfe der Konstante für Keton-sauerstoff errechneten Werten ein starkes Dekrement von ca. 2,48 Einheiten; Ameisensäure nimmt mit einem Dekrement von nur 0,97 Einheiten eine Sonderstellung ein. Da der molekulare Brechungskoeffizient bei den Estern gegenüber den berechneten Werten starke Schwankungen aufweist, ist die Aufstellung einer besonderen Konstante für den Carbonylsauerstoff in Säuren nicht angängig. Da sich der Einfluß eines konjugierten Systems von ungesättigten Bindungen durch ein beträchtliches Inkrement äußert, liefert auch die Annahme einer Konjugationswirkung zwischen Doppelbindung und Nebervalenzen nicht voll abgättigter Atome (vgl. Spektrochemie, S. 157) keine befriedigende Erklärung des be-







W. Dentschmann, *Die spezifische Drehung optisch-aktiver Flüssigkeiten im reinen Zustande und in Lösung*. Nach BIOT hängt die optische Drehung einer optisch aktiven Substanz nur von der Gewichtsmenge aktiver Substanz ab, d. h. jedes Molekül übt eine bestimmte Drehkraft aus, unabhängig davon, in welchem Abstände es sich von seinem Nachbarmolekül befindet. Es wird gezeigt, wie man unter Zuhilfenahme der DOLEZALEKschen Theorie der konz. Lsgg. auf Grund dieses Satzes die spezifische Drehung aktiver Stoffe in Lsgg. berechnen kann. Scheinbare Abweichungen erklären sich aus der B. aktiver Verbb. zwischen den Komponenten oder durch Assoziation der aktiven Substanz. An dem Beispiel *Äthylendibromid-Diäthylidacetyltartrat* wurde gezeigt, wie man im Falle, daß beide Einflüsse sich gleichzeitig geltend machen, die Rechnung zu gestalten hat, wobei der Einfachheit halber angenommen wurde, daß die spezifische Drehung der Doppelmoleküle gleich derjenigen der einfachen Moleküle ist. Die geringen Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung erklären sich aus dem Nichtzutreffen dieser Voraussetzung in Übereinstimmung mit anderen Überlegungen. Die starke Temp.-Abhängigkeit der spezifischen Drehung bei vielen reinen aktiven Stoffen erklärt sich aus der Änderung des Assoziationsgrades der betreffenden Substanz mit der Temp. und aus dem Umstand, daß die Doppelmoleküle eine andere spezifische Drehung besitzen als die einfachen Moleküle. (Ztschr. f. physik. Ch. 95. 385–406. 21/9 [23/6.] Charlottenburg, Physik.-Chem. Institut d. Techn. Hochsch.) J. MEX.

L. Hngouneq und G. Florence, *Über d-Glutaminsäure*. Zur Darst. von Glutaminsäure aus dem salzsauren Salz dampft man 2 Teile des letzteren mit 1 Teil Anilin u. 5 Teilen 95%ig. A. bis zur breiartigen Konsistenz ein, entzieht dem Rückstand das salzsaure Anilin mit k. A. u. krystallisiert die zurückbleibende Säure aus sd. W. um. Durch Neutralisation von salzsaurer Glutaminsäure mit Kalkmilch entsteht das in 90%ig. A. unl., in W. ll. Doppelsalz  $\text{CaC}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \cdot [\alpha]_D^{20} = -2,25^\circ$  (5,0914 g in 100 ccm W.). Reagiert schwach alkal. Das in der Literatur angegebene Verf. zur Darst. von Glutaminsäure aus dem salzsauren Salz durch Behandlung mit Kalkmilch u. Lösen des entstandenen  $\text{CaCl}_2$  in A. ist infolge B. dieses Doppelsalzes nicht gangbar. Ein Salz  $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N})_2 + 4\text{CuO} + 7,5\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Sättigen einer wss. Lsg. von salzsaurer Glutaminsäure mit  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in der Kälte u. Eindampfen im Vakuum. Dunkelblaue, zentrisch gruppierte Prismen. 1 l W. löst bei  $24,5^\circ$  1,076 g. Cd-Salz,  $\text{CdC}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{N}$ . Durch Neutralisation von salzsaurer Glutaminsäure mit  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ . Swl. Nadelchen. Das salzsaure Salz liefert mit den Oxyden von Hg, Ni u. Co Cl-freie Ndd. Die Glutamate von Ba u. Zn entstehen durch direkte Einw. von Glutaminsäure auf die Oxyde oder aus dem salzsauren Salz. Mit den Oxyden von Ba, Zn, Hg, Ni, Co, Cd konnten keine Doppelsalze erhalten werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 750–54. 5.—20/9. [10/7.] Lyon, Lab. der med. Fakultät für biolog. Ch.) RICHTER.

Amé Pictet und Marc Cramer, *Über die Konstitution des Lävoglucosans*. Läßt man Lävoglucosan mit überschüssigem Acetylchlorid 4–5 Tage stehen, so bildet sich unter Ringöffnung  $\beta$ -Acetochlorglucose. Hierdurch wird die Schlußfolgerung von KARRER (Helv. chim. Acta 3. 258; C. 1920. I. 806), wonach Lävoglucosan ein inneres Anhydrid der  $\beta$ -Glucose ist, bestätigt und gleichzeitig bewiesen, daß eines der an der Ringbildung beteiligten Hydroxyle an das C-Atom 1 (I.) gebunden ist. Die früher für das Lävoglucosan aufgestellten Formeln (vgl. PICTET und SARASIN, Helv. chim. Acta 1. 87; O. 1918. II. 710) müssen daher verlassen und durch die wahrscheinlicheren Formeln II. und III. ersetzt werden. Beim Erwärmen von Lävoglucosan mit etwas mehr als der 2 At. O entsprechenden Menge  $\text{KMnO}_4$  in neutraler oder schwach alkalischer Lsg. auf dem Wasserbade entsteht ein geschmackloser, in W. ll., in A. u.  $\text{CH}_3\text{OH}$  zl., in Ä. unl. Sirup, der bis jetzt nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Er reduziert FEHLINGSche Lsg.





glucosan (IV.) als Anhydrid der  $\beta$ -Glucose (vgl. PICTET, CRAMER, *Helv. chim. Acta* 3. 640; zweitvorst. Ref.) erkannt worden ist, kann die Richtigkeit dieser Formeln keinem Zweifel mehr unterliegen. Da die beiden Anhydride gänzlich verschiedene Konst. besitzen, sollten die von VONGERICHTEN und MÜLLER eingeführten Bezeichnungen  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Glucosan dafür nicht mehr gebraucht werden. (*Helv. chim. Acta* 3. 649—52. 1/10. [20/8.] Genf, Univ. Lab. f. anorg. Chem.) RICHTER.

Max Falch, *Über die Darstellung von Maltose*. Versuche, zu leicht krystallisierenden Maltosesirupen zu gelangen durch Ausfällen von Dextrin mit Alkohol und Barytwasser. Vf. gelangte zu folgendem Verf.: 300 g Kartoffelstärke werden mit 1 l W. und 30 ccm Malzauszug 1:4, bereitet aus hellem Darr- oder Grünmalz durch 3 stündige Extraktion, angerührt und schnell in 2 l kochendem W. eingerührt. Nach Sinken der Temp. auf 60° werden noch 30 ccm Malzauszug zugegeben, und diese Temp. nach Verschwinden der Jodreaktion noch 2 Stdn. gehalten. Dann wird aufgeköcht, blank filtriert und so viel W. zugegeben, bis eine Konz. von 7° Balling erreicht ist. Darauf werden noch 240 ccm Malzauszug und zu je 100 ccm Fl. 7 mg Flußsäure zugegeben. Nachdem das Ganze in verkorktem Kolben 3 Tage auf 30° gehalten wurde, während welcher Nachverzuckerung der Saft sich nicht trüben soll, wird nach Zugabe von CaCO<sub>3</sub> filtriert und aufgeköcht. Die Fl. wird im Vakuum auf 30% Wassergehalt eingedampft, mit Maltosekrystallen geimpft und bei 40° der Krystallisation überlassen. Geht die Krystallisation nur langsam weiter, so werden dreimal in Zeitabständen von einem Tag je 70 ccm 90%ig. A. zugegeben, der Krystallbrei abgenutscht, der Filtrerrückstand nochmals mit 90%ig. A. angerührt und abgenutscht. Je 100 g des trocken gepreßten Prod. werden mit 30 ccm W. auf dem Wasserbad gelöst, mit 260 ccm 90%ig. A. versetzt, zum Kochen erhitzt und filtriert. Die erkaltete Lsg. wird mit Maltosekrystallen geimpft, worauf die Maltose rein auskrystallisiert. 30% Ausbeute, bezogen auf lufttrockene Stärke. (*Ztschr. f. ges. Brauwesen* 43. 281—83. 18/9. 289—91. 25/9. 297—99. 2/10. 306—9. 9/10. München, Gärungschem. Lab. d. Techn. Hochsch.) RAMMSTEDT.

P. Karrer, *Zur Kenntnis der Polysaccharide. I. Methylierung der Stärke*. Wie Molekulargewichtsbest. an kolloidalen Ag-Lsgg. zu gänzlich falschen Vorstellungen über die Molekulargröße von Ag führen müßten, da die von Natur vorhandene Unlöslichkeit des Ag und die Unzulänglichkeit unserer Methodik die Herst. molarer Ag-Lsgg. in W. nicht gestatten, ebenso müssen auch Molekulargewichtsbest. an Stärke und Cellulose, die ebenfalls als Krystalloide aufzufassen sind, welche ihrer Natur nach in W. unl. sind, viel zu hohe Werte liefern. Die Stärkemolekeln werden nach Ansicht des Vfs. nicht durch besondere Restaffinitäten (vgl. HESS, *Ztschr. f. Elektrochem.* 26. 232; C. 1920. III. 232), sondern durch analoge Kräfte zusammengehalten, wie jene, die die Ag-Atome im Ag-Krystall zusammenhalten, und die nur wegen der völligen Unlöslichkeit dieser Körper nicht gesprengt werden können. Durch Methylierung mit Jodmethyl und Ag<sub>2</sub>O in W. oder mit Dimethylsulfat und Barytwasser läßt sich nun Stärke in l. Derivv. überführen. Ein Präparat (I), das auf 1 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> 1 OCH<sub>3</sub> enthielt, löste sich spielend in W., nicht in A. und Chlf. Ein Präparat (II.) mit 1,5 OCH<sub>3</sub> war in W. spielend l., in A. wl., in Chlf. unl. Ein Präparat (III.) mit 2 OCH<sub>3</sub> löste sich in W., A., Chlf. glatt auf. Ein Abbau der Stärkemolekel tritt unter den Bedingungen der Methylierung nicht ein. Daß mit zunehmender Löslichkeit des Stärkederiv. eine Zerkümmerung der Stärkekristalloide Hand in Hand geht, beweist das Verh. gegen Jod, durch das I. rotviolett, II. bräunlichgelb, III. fast unmerklich gelblich gefärbt wird. Vorläufige Molekulargewichtsbest. an III. in W. und Chlf. haben ergeben, daß der Stärke nur ein Mol.-Gew. von ca. 1000—2000 zukommt, sie kann daher nur aus verhältnismäßig wenigen Monosacchariden zusammengesetzt sein.



Als Folge der Anschauung des Vfs. ergibt sich, daß jede Substitution der Stärke, welche die B. l. Derivv. bewirkt, zu einer molaren Auflösung führen muß. Da sich die einzelne Cellulose- und Stärkemolekel von der Cellulose und Stärke nicht anders als eine Molekel vom Krystall unterscheidet, ist die Einführung eines neuen Namens wie „Cellulose“ entbehrlich. (Helv. chim. Acta 3. 620—25. 1/10. [12/7.] Zürich. Chem. Lab. d. Univ.)  
RICHTER.

Alph. Mailhe und F. de Godon, *Neue Synthese der Cyanwasserstoffsäure auf katalytischem Wege.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 737—39. 5—20/9. 1920. [28/2. 1918.] — C. 1920 III. 184.)  
RICHTER.

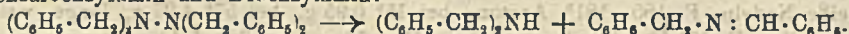
Clifton G. Found, *Ionisationspotentiale des Argons, Stickstoffs, Kohlenoxyds, Heliums, Wasserstoffs, des Quecksibers und Joddämpfe.* Durch Aufnahme von Stromspannungskurven in einem Glühkathodenrohr wurden in verschiedenen Gasen die angeführten Werte der Ionisierungsspannung ermittelt. Vf. gibt folgende Werte an: Argon 15—16 Volt, N etwa 16 Volt, CO 13,5—14 Volt, Hg 10—11 Volt, H etwa 15 Volt (dieser Wert wird als besonders unsicher bezeichnet), He zweifelhafter Reinheit 20,5 Volt. (Physical Review [2] 15 132—33.)  
FRANCK.\*

Louis Desvergnès, *Über die Löslichkeit und die Krystallisation von Trinitro-m-xylol in verschiedenen Lösungsmitteln.* Trinitro-m-xylol, F. 176°, diente als Versuchspräparat. Es wurden mit je 100 ccm der verschiedensten Lösungsmittel folgende Werte erzielt: A. (96%) l. bei 15°, 0,09 g, bei 78° 0,65 g, kleine, schneeweiße Nadeln, F. 181—181,5°, Amylalkohol: bei 15° 0,14 g, bei 90° 1,29 g, bei 128° 10,30 g, lange, weiße Nadeln, F. 180—181°, Aceton: bei 15° 0,95 g, bei 57° 4,27 g, lange, weiße Krystalle, F. 181,5°, Äthylacetat: bei 15° 0,77 g, bei 76° 5,43 g, lange, weiße Krystalle, F. 181,5—182°, Eg.: bei 15° 0,40 g, bei 90° 5,30 g, bei 115° 15,03 g, lange, weiße Krystalle, F. 182,5—183,5°, Anilin: bei 15° 3,87 g, bei 90° 34,48 g, lange, orangegelbe Nadeln, F. 180,5—181,5°, HNO<sub>3</sub> (48°): bei 15° 5,51 g, bei 90° 51,10 g, 40—45 mm lange, durchsichtige Krystalle, F. 181—182°, Bzl.: bei 15° 0,92 g, bei 80° 10,00 g, gelbweiße Krystalle, F. 180,5—181°, Chlorbenzol: bei 15° 1,06 g, bei 90° 11,49 g, bei 108° 108,68 g, weiße Nadelchen, F. 182°, Nitrobenzol: bei 15° 2,56 g, bei 90° 19,60 g, schneeweiße Nadelchen, F. 180,5—181,5°, CCl<sub>4</sub>: bei 15° 0,08 g, bei 75° 0,96 g, sehr kleine, weiße Nadeln, F. 180,5—181°, Toluol: bei 15° 1,11 g, bei 90° 9,25 g, bei 110° 21,7 g, sehr große, schwach gelbliche Krystalle, F. 180—181°, m-Xylol: bei 15° 0,83 g, bei 90° 9,25 g, hellgelbe Krystalle, F. 182,5°, Xylolessenz: bei 134° 20,61 g, kleine, weiße Krystalle, F. 182—182,5°. — Anilin wirkt bei höherer Temp. zers. auf Trinitro-m-xylol ein. 25 g wurden mit 100 ccm Anilin 2 Stdn. gekocht, abkühlen auf 80°, eingießen in 250 ccm A., unter Rühren abkühlen, Nd. abfiltrieren und mit 150 ccm k. A. auswaschen. Es wurden so erhalten 18,5 g goldglänzende, braune Plättchen, F. 178°, unl. in sd. A., aus sd. Aceton Nadelchen, F. 180—181°, also unzers. Trinitro-m-xylol, aus der braunen Mutterlange nach Verdampfen des A. und Verjagen des Anilins mit Wasserdampf nach Umkrystallisieren aus A. 4,9 g schwarzbraune, krystallinische M., F. 131°, und durch Abdampfen der zweiten Mutterlange 3,4 g amorphe, pastenartige M. Eine ähnliche, wenn auch bedeutend geringere Zers. wurde beobachtet bei 20-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 2. 278 bis 284. 15/9.)  
GRIMME.

H. Wieland und E. Schamberg, *Über gemischt-aromatische tertiäre Hydrazine und über Tetrabenzylhydrazin. (XXIII.: Über tertiäre Hydrazine.)* (XXII. Mitt. s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1313; C. 1920 III. 821.) Synm. Dimethyl- und Diäthylphenylhydrazin sind beträchtlich schwerer zu Derivaten des Diphenylstickstoffs aufspaltbar als Tetraphenylhydrazin; vgl. WIELAND, FRESSEL (LIEBIGS Ann. 392. 133; C. 1912. II. 2073). Das zum Vergleich dar-

gestellte asymm. Dimethyldiphenylhydrazin,  $(\text{CH}_5)_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , zeigt sich noch erheblich beständiger. Als sehr stabil erweist sich Tetrabenzylhydrazin.

*Asymm. Dimethyldiphenylhydrazin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2$ ; man läßt asymm. *Diphenylhydrazin* erst mit Dimethylsulfat, dann mit Natriummethylet u. Dimethylsulfat reagieren. Farblose Prismen aus PAe., F.  $52^\circ$ , in organischen Solvenzien ll; beständig in sd. Xylollsg., gegen Säuren viel empfindlicher als asymm. Diphenylhydrazin. Durch Einw. von 15%ig. HCl entstanden unter Gelb- u. Rotfärbung Dimethylamin u. Diphenylamin (die zugehörigen Hydroxylamine waren nicht faßbar), ferner intermediär p-Dimethylaminodiphenylamin, dessen Umsetzung mit dem Diphenylamin schließlich zu einem dem Emeraldin ähnlichen, grünen *Farbstoff* führt, der bei der Red. mit Zn-Staub in Eg. die *Leukoverb.*  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_8$  gibt, Krystalle aus PAe., F.  $175$  bis  $176^\circ$ . — *N,N,N,N'-Tetramethylhydrazoniumjodid*,  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{J} = \text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$ , aus *Hydrazomethanbishydrochlorid* (B. siehe THIELE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2575; C. 1909. II. 587), NaOH in  $\text{CH}_4\text{O}$  und  $\text{CH}_3\text{J}$ . Farblose Prismen aus Aceton, F.  $226,5^\circ$ , l. in W. — *Tetrabenzylhydrazin*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_2$ , beim Erhitzen von *Tribenzylhydrazin* (B. siehe FRANZEN, KRAFT, Journ. f. prakt. Ch. [2] **84**. 137; C. 1911. II. 614) mit Benzylbromid, neben Tribenzylhydrazinhydrobromid. Farblose Prismen aus h. A., F.  $139,5^\circ$ , wl. in h. A., zwl. in den meisten Solvenzien; liefert keine Salze. Wird weder durch Lösen in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , noch durch Kochen mit Zn-Staub in Eg. verändert, aber von konz. HCl bei  $160$ – $205^\circ$  in Hydrazin u. Benzylchlorid gespalten. Zerfällt bei  $260^\circ$  unter 32 mm Druck in geringem Maße in Benzalbenzylamin und Dibenzylamin:



Die gemeinsam mit E. Haas ausgeführte Oxydation des *Dicyclohexylamins* mit  $\text{KMnO}_4$  in Aceton führte nicht zum perhydrierten Tetraphenylhydrazin, sondern zu *Adipinsäurecyclohexylamid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N} = \text{HO}_2\text{C}\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}$ , farblose Nadeln aus W., Bzl. oder A., F.  $138$ – $139^\circ$ , das durch 20%ig. HCl bei  $150^\circ$  in Adipinsäure und *Hexahydroanilin (Chlorhydrat)*, Krystalle aus A.-Ä., F.  $205^\circ$  gespalten wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 1329–35. 18/9. [17/5.] München, Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

ILBERG.

G. P. Baxter, F. K. Bezenberger und C. H. Wilson, *Die Dampfdrucke einiger Stoffe: Chlorpikrin, Bromcyan, Methylchlorarsin, Phenylchlorarsin, Diphenylchlorarsin und Arsenrichlorid*. Die Dampfdrucke der untersuchten Stoffe wurden dynamisch gemessen, nur beim  $\text{AsCl}_3$  statisch. Die Dampfdrucke, die tabellarisch wiedergegeben werden, lassen sich durch die Gleichungen wiedergeben: Chlorpikrin  $\log v \cdot p = 8,2424 - 2045,1/(273 + t)$ ; Bromcyan  $\log v \cdot p = 10,3282 - 2457,5/(273 + t)$ ; Methylchlorarsin  $\log v \cdot p = 8,6944 - 2281,7/(273 + t)$ ; Phenylchlorarsin  $\log v \cdot p = 9,150 - 3164/(273 + t)$ ; Diphenylchlorarsin  $\log v \cdot p = 7,8930 - 3288/(273 + t)$ ;  $\text{AsCl}_3$ ,  $\log v \cdot p = 7,5183 - 1720/(273 + t)$ . Zum Schluß werden die Verdampfungswärmen des Chlorpikrins, Bromcyans und  $\text{AsCl}_3$  nach der CLAUSIUS-CLAPEYRON'schen Formel für verschiedene Temp. berechnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 1386–93. Juli [3/5.] Cambridge, Mass. HARVARD-Univ.)

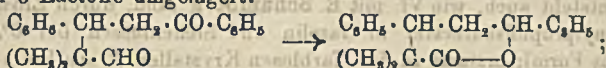
J. MEYER.

Hans Meerwein, *Über Anlagerung aliphatischer Aldehyde an ungesättigte Verbindungen: eine neue Synthese von  $\delta$ -Lactonen*. (Vorläufige Mitteilung.) Wie Desoxybenzoin u. Phenylacetaldehyd (Journ. f. prakt. Ch. [2] **97**. 225; C. 1919. I. 165) addieren sich auch aliphatische Aldehyde, sofern sie an dem der Aldehydgruppe benachbarten C mindestens ein H-Atom enthalten, an  $\alpha\beta$ -ungesättigte Aldehyde und Ketone; so verbindet sich Isobutyraldehyd mit  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrolein zu  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -Trimethyl- $\beta$ -äthylglutardialdehyd,  $\text{HCO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CHO}$ , mit Zimtaldehyd zu  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -Trimethyl- $\beta$ -äthylglutardialdehyd,  $\text{HCO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CHO}$ , mit Zimtaldehyd zu  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl-n-butyraldehyd,



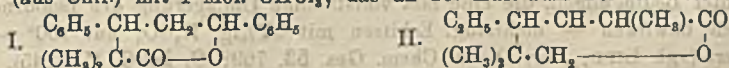
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHO$ . — Die Anlagerungsfähigkeit der aliphatischen Aldehyde hängt vermutlich mit ihrem, wenn auch wenig hervortretenden, tautomeren Charakter zusammen. Während durch Einw. von Na, Na-Alkoholat oder Na-Amid auf äth. Lsg. der Aldehyde selbst bei  $-40^\circ$  keine Na-Salze derselben, sondern Aldole entstehen, verläuft die Aldolisation in alkoh. Lsg. erheblich langsamer als in allen anderen Lösungsmitteln, u. zwar weil sich die *aliphatischen Aldehyde* ganz allgemein mit Alkoholen unter mehr oder weniger starker Wärmeentw. zu *Aldehydalkoholaten* oder *Hemiacetalen*,  $R \cdot CH(OH) \cdot OR$ , verbinden. Die Rk. ist umkehrbar, so daß in der alkoh. Lsg. stets eine gewisse Menge von reaktionsfähigem freiem Aldehyd enthalten ist.

Die 1,5-Dialdehyde und 1,5-Ketaldehyde werden durch Alkoholat glatt in die isomeren  $\delta$ -Lactone umgelagert:



bei Verwendung von wss. oder wss.-alkoh. Lauge entstehen die entsprechenden  $\delta$ -Oxysäuren. Zur Gewinnung der  $\delta$ -Lacton-, bzw.  $\delta$ -Oxysäuren ist die Isolierung der 1,5-Dialdehyde u. 1,5-Ketaldehyde nicht erforderlich (allgemein anwendbare Darstellungsmethode, Ausbeuten bis zu 90%). —  $\alpha, \beta$ -Ungesättigte Säureester addieren aliphatische Aldehyde unter B. von  $\delta$ -Aldehydosäuren, z. B. entsteht der Ester  $HCO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$  aus Isobutyraldehyd u. Benzal-malonsäuremethylester. — Ferner addieren sich  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Aldehyde, die in dem der Doppelbindung benachbarten C-Atom mindestens ein H-Atom enthalten, leicht an andere ungesättigte Verb., z. B.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrolein an Benzalacetophenon zu dem Ketaldehyd  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH : C(CH_3) \cdot CHO$ ; analog kondensiert sich das aus 2 Mol. Acetophenon entstehende Dypnon weiter zu „Dypnopinakon“,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

Anlagerung von Isobutyraldehyd an Benzalacetophenon (mit Georg Killing).  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl-*n*-butyraldehyd,  $C_{19}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHO$ , aus je 30 g Benzalacetophenon und Isobutyraldehyd in 90 ccm  $CH_2OH$  mit 3,5 ccm 10%ig. K-Methylatlg. bei  $40^\circ$  (5 Stdn.); Ausbeute 47%. Nadeln (aus Acetal), F. 105—106°, ll. in Bzl., Chlf.,  $CCl_4$ , Aceton, schwerer in A., Essigester, Paraldehyd, Acetal, swl. in Ä. Zerfällt beim Erhitzen über den F. wieder in die Komponenten; gibt mit  $CrO_3$  in Eg.  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl-*n*-buttersäure. — Verwendet man bei obigem Ansatz mehr Methylat und erwärmt länger, schließlich unter Zusatz von W., so erhält man  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\beta, \delta$ -diphenyl- $\delta$ -oxy-*n*-valeriansäure,  $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ , Ausbeute 93%. Prismen (aus verd. Eg.), F. 154—155°, oder prismatische Tafeln (aus Chlf.) mit 1 Mol.  $CHCl_3$ , das an der Luft zum Teil entweicht; ll. in



A., Eg., Bzl. und Essigester, fast unl. in Ä. Gibt bei  $200^\circ$  das entsprechende Lacton (I.) (Nadeln aus A., F. 106—107°), mit  $CrO_3$  in Eg.  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzoyl-*n*-buttersäure.

Kondensation von Isobutyraldehyd mit  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrolein (mit Karl Steinacker). Man kondensiert mit K-Methylat in  $CH_2OH$  u. spaltet das Lacton durch alkoh. KOH zur Oxysäure auf, die beim Abscheiden aus alkal. Lsg. sofort wieder quantitativ in das  $\alpha, \gamma, \gamma$ -Trimethyl- $\beta$ -äthyl- $\delta$ -valerolacton,  $C_{14}H_{18}O_3 = II$ . übergeht; fast farbloses Öl von angenehmem, pfefferminzartigem Geruch,  $Kp_{17-18} 140^\circ$ ,  $D_{20}^{20} 0,9892$ ,  $n_D^{20} = 1,46412$ ; ziemlich leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Aus einer mit Alkali genau neutralisierten Lsg. der Oxysäure entweicht beim Kochen das Lacton mit den Wasserdämpfen. — Mit  $KMnO_4$  geht die Oxysäure



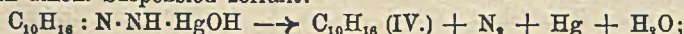
über in  $\alpha, \alpha, \alpha'$ -Trimethyl- $\beta$ -äthylglutarsäure,  $C_{10}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ ; kleine Prismen (aus W.), F. 135—136°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1829—35. 16/10. [11/8.] Bonn, Chem. Univ.-Inst.) HÖHN.

**H. Wieland**, *Die Addition von Stickstoffdioxyd an Phenylpropionsäureester*. (Unter Mitwirkung von **H. Wagner**.) Bei langsamem Einleiten von  $NO_2$  in Phenylpropionsäureäthylester, gel. in Gasolin, im Kältegemisch entsteht eine sehr labile Additionsverb. aus je 1 Mol. der Komponenten. Schneeweiße Prismen; zerfließt unter  $NO_2$ -Entw. an der Luft; leicht und farblos l. in Ä.; liefert mit  $1/10$ -n. KOH Phenylpropionsäureester, Nitrit und Nitrat. Geht beim Stehen unter Gasolin in Phenylpropionsäureester u.  $\alpha, \beta$ -Dinitrozimtsäureester,  $C_{11}H_{10}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot C(NO_2) : C(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , über.

Dieser entsteht auch, wie Vf. mit **E. Schamberg** fand, durch Einw. von 2 Mol.  $NO_2$  auf Phenylpropionsäureester in Gasolin und Stehenlassen bei 0°. Gelbes Öl [vermutlich cis-Form]; erstarrt zu fast farblosen Krystallen [trans-Form (?); vgl. Anlagerungsprodd. des Tolans (SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 619; C. 1901. I. 834)]. Nadeln aus A., F. 66,5°, ll. außer in PAe. — Bei der B. des labilen Additionsprodd. werden wahrscheinlich Partialvalenzen in Anspruch genommen (vgl.

THEILE, LIEBIGS Ann. 306. 92; C. 99. II. 38), indem die Quantität von Restvalenz, die jedes der dreifach gebundenen C-Atome zur Verfügung hat, die Hälfte der freien Affinität des  $NO_2$  absättigt (s. nebenst. Formel). Beim Methylester war ein labiles Additionsprodd. nicht zu fassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1343—46. 18/9. [17/5.] München, Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) ILBERG.

**Hans Meerwein** und **Konrad van Emster**, *Untersuchungen in der Camphenreihe. I. Über den Reaktionsmechanismus der Isoborneol  $\rightleftharpoons$  Camphen-Umlagerung*. Zur Erklärung dieser Umlagerung hat man bis jetzt als Zwischenprodd. teils Tricyclen V., teils die ein zweiwertiges C-Atom enthaltende Verb. IV. angenommen. Letztere Verb. müßte sich intermediär bilden, wenn die durch Einw. von gelbem  $HgO$  auf *Campherhydrazon* zunächst entstehende Quecksilberverb. bei längerem Erhitzen in alkoh. Suspension zerfällt:



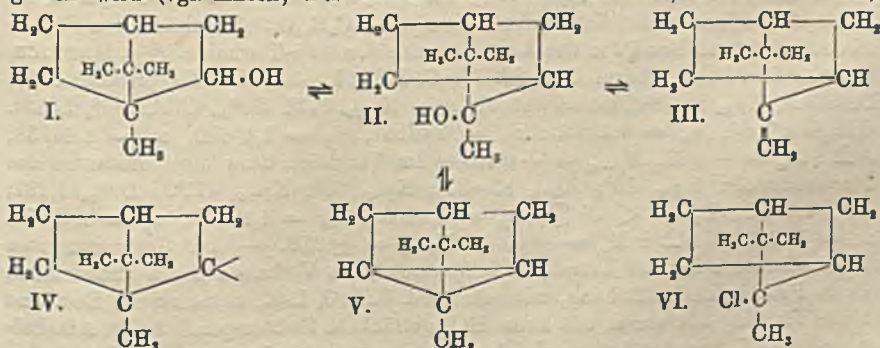
unter den eingehaltenen Bedingungen erfolgt dabei jedoch fast ausschließlich (nebenbei scheint etwas Camphen zu entstehen) Isomerisation zu *Tricyclen*,  $C_{10}H_{16} = V.$ , Reinausbeute ca. 75% (Darstellungsmethode!); Kp. 153,5°, E. 65,3°,  $D_4^{20} 0,8373$ ,  $n_D^{20} = 1,43890$ . Verb. IV. kommt demnach als Zwischenprodd. bei der Isoborneol  $\rightarrow$  Camphen-Umlagerung nicht mehr in Frage; Tricyclen aber ebenfalls nicht, denn es wird unter Bedingungen, die eine fast vollständige Umlagerung des Isoborneols in Camphen bewirken — mehrstdg. Erhitzen mit 33%ig.  $H_2SO_4$  auf 100° — nicht verändert (vgl. LIPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 769; C. 1920. III. 145). Auch bei der umgekehrten Rk., Anlagerung organischer Säuren an Camphen (III.) unter B. von Isobornylestern, ist seine B. als Zwischenprodd. nicht anzunehmen, denn es lagert Chloressigsäure mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit an als Camphen. Bei dieser Umwandlung des Tricyclens entstehen zunächst Ester des *Camphenhydrats* II., die sich in zweiter Phase zu Estern des Isoborneols I. isomerisieren. Damit stimmt überein, daß der Trimethylenring des Tricyclens anscheinend ganz allgemein am leichtesten zwischen dem quaternären C-Atom u. einem der beiden tertiären gespalten wird; so liefert Tricyclen mit  $H + Ni$  bei 100—200° glatt *Isocamphan* (Kp. 163°, F. 57°, E. 56,4°), wahrscheinlich unter vorheriger Isomerisation zu Camphen; beim Überleiten über Ni (180—200°) im langsamen N-Strom wird es quantitativ in *Camphen* (III.) umgelagert. Anlagerung von Br an Tricyclen führt



zu einem fl. Dibromid, aus dem sich auch nach Impfung kein Pinen- oder Camphen-dibromid abscheidet; ein Br-Atom wird leicht durch sd. alkoh. Lauge abgespalten.

Leitet man in eine Lsg. von Tricyclen in etwa  $\frac{1}{2}$  Mol. Ä. unter guter Kühlung HCl-Gas, so beginnt nach kurzer Zeit Abscheidung des wahren *Camphenhydrochlorids* (VI.) (*Chlorid des Camphenhydrats* II.), Ausbeute ca. 70%, das unter gleichen Bedingungen auch aus Camphen entsteht und zweifellos identisch mit der von ASCHAN (LIEBIGS Ann. 383. 7; C. 1911. II. 1227) im „rohen“ Camphenhydrochlorid vermuteten und als  $\beta$  *Camphenhydrochlorid* bezeichneten Verb. ist; weiße, farnkrautartig verzweigte Krystalle, P. 125–127°, von starkem, ausgesprochen mentholartigem und von dem des Pinenhydrochlorids und Isobornylchlorids durchaus verschiedenem Geruch; ausgezeichnet durch außerordentliche Beweglichkeit des Chloratoms u. die Leichtigkeit, mit der es unter HCl-Abspaltung das Camphen regeneriert. Die HCl-Abspaltung beginnt schon kurz nach der Darst. u. wird anscheinend durch Säuren katalysiert; nicht ganz reine Präparate schm. deshalb unter lebhafter HCl Abspaltung, während bei reinem Camphenhydrochlorid die Zers. erst bei ca. 150° beginnt. Die sich abspaltende HCl bewirkt gleichzeitig allmähliche Umlagerung in Isobornylchlorid (s. u.). — Camphenhydrochlorid (VI.) wird schon durch k. W. in wenigen Stunden, noch leichter durch Alkalien in *Camphenhydrat* (II.) umgewandelt; die nach Zusatz von  $\frac{1}{2}$ -n. alkoh. Lauge auftretende alkal. Rk. verschwindet wie bei Pseudosäuren nach kurzer Zeit wieder, bis die gesamte HCl abgespalten ist; Camphenhydrochlorid läßt sich demnach glatt in der Kälte mit  $\frac{1}{2}$ -n. alkoh. Lauge titrieren, die Rk. ist nach Zusatz überschüssiger Lauge praktisch in  $\frac{1}{2}$  Stde. vollständig.

Langsam schon beim Aufbewahren, rasch beim Erhitzen auf 130–140° im Rohr oder beim Digerieren mit methylalkoh. oder äth. HCl bei gewöhnlicher Temp. lagert sich Camphenhydrochlorid in *Isobornylchlorid* (Konst. entsprechend I.) vom F. 158° um; das bisherige Darstellungsverf. für Camphenhydrochlorid, Sättigen der konz., alkoh. oder äth. Camphenlsg. mit HCl und Umkrystallisieren aus methylalkoh. HCl, konnte nur zu einem mehr oder weniger camphenhydrochloridhaltigen Isobornylchlorid führen. Isobornylchlorid (F. 157–159° aus Amylalkohol) enthält das Cl erheblich fester gebunden als Camphenhydrochlorid und wird von  $\frac{1}{2}$ -n. alkoh. Lauge in der Kälte kaum angegriffen; bei 1-stdg. Erhitzen mit überschüssigem,  $\frac{1}{2}$ -n., alkoh. Lauge spaltet es indes das Cl quantitativ ab, während das stereoisomere *Bornylchlorid* (*Pinenhydrochlorid*) unter diesen Bedingungen kaum angegriffen wird (vgl. HESSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1127; C. 1906. I. 1423).



Es ist daher möglich, durch ein einfaches Titrationsverf. den Gehalt eines Chloridpräparats an Camphenhydrochlorid, Isobornylchlorid und Pinenhydrochlorid annähernd quantitativ zu bestimmen. Ein Camphenhydrochlorid mit 13,0% Isobornylchlorid enthielt nach 14-tägigem Stehen in HCl-Atmosphäre 30,2% Isobornylchlorid,

ein Präparat mit 8,1% Isobornylchlorid nach  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen im Rohr auf 140 bis 150° 5,1% Camphenhydrochlorid, 63,0% Isobornylchlorid, Rest ganz oder teilweise Bornylchlorid, nach 5-tägigem Stehen mit methylalkoh. HCl 93,0% Isobornylchlorid. Anscheinend verläuft die Umlagerung des Camphenhydrochlorids in Isobornylchlorid nie vollständig, sondern besteht ein Gleichgewicht zwischen Isobornylchlorid, Camphenhydrochlorid und wahrscheinlich auch Bornylchlorid; tatsächlich geht Isobornylchlorid bei kurzem Erhitzen auf 160—170° im Rohr zu ca. 4% in Camphenhydrochlorid über. Die rätselhaften Übergänge aus der Campber- in die Camphenreihe und umgekehrt dürften demnach auf eine Art Tautomerie zwischen Camphenhydrochlorid und Isobornylchlorid zurückzuführen sein; die B. von Isobornylestern aus Camphen erfolgt durch Isomerisation der primär entstehenden Camphenhydratester, die von Camphen aus Pinenhydrochlorid, Isobornylchlorid und anderen Isobornylestern, deren primäre B. bei der Einw. saurer Agenzien auf Isoborneol anzunehmen ist, nach vorheriger Umlagerung derselben in Camphenhydrochlorid, bezw. andere Camphenhydratester.

Die Analogie zwischen der Isoborneol-Camphen-Umwandlung und der sog. Retro-Pinakolin-Umlagerung bleibt auch bei der geänderten Auffassung des Reaktionsmechanismus bestehen. Vermutlich handelt es sich um wahre intramolekulare Atomverschiebung, d. h. um direkten Platzwechsel zwischen Alkyl und Halogen. Hierdurch wird auch die B. des gleichen Gemisches von Methylcamphen u. Methyl- $\alpha$ -fenchon sowohl aus Methylborneol, als auch aus Methylfenchylalkohol (RUZICKA, *Helv. chim. Acta* 1. 110; C. 1919. I. 355) verständlich, indem die beiden Alkohole unter der Einw. saurer Agenzien bis zu einem bestimmten Gleichgewicht ineinander übergehen.

Nach LIPP (Kunststoffe 1. 7) ist das Camphen aus Isoborneol, auch aktivem, stets inaktiv; das gleiche gilt im allgemeinen auch für das aus Camphen gewonnene Isoborneol. Dies würde sich durch die Annahme erklären, daß neben der Hauptreaktion: I.  $\rightleftharpoons$  II.  $\rightleftharpoons$  III. eine zweite umkehrbare II.  $\rightleftharpoons$  V. läuft, so daß die Inaktivierung auf dem Seitenweg über das Tricyclen erfolgt; hierdurch erklärt sich auch die leichte Racemisierbarkeit des Camphens durch Säuren, sowie das Vork. geringer Mengen Tricyclen im Camphen aus Isoborneol. (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 53. 1815—29. 16/10. [11/8.] Bonn, Chem. Univ.-Inst.) HÖHN.

A. Mailhe, *Katalytische Verseifung der Nitrile*. (*Bull. Soc. Chim. de France* [4] 27. 754—56. 5—20/9. [28/6]. — C. 1920. III. 621.) RICHTER.

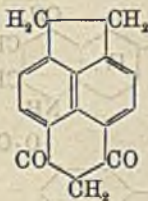
Heinrich Wienhaus, *Hydrierung des Furfuralkohols und des Furfurols zu Tetrahydrofurfuralkohol*. Tetrahydrofurfuralkohol,  $C_5H_{10}O_2$ . Reduktion von Furfuralkohol mit PAAL'schem Pd in wss. Lsg. oder unverd. mit Pd-Tierkohle. (Vgl. MANNICH, THIELE, *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* 26. 37; C. 1916. I. 812.) Die Hauptfraktion des Destillats,  $Kp_{28}$  85—86°, ist so gut wie rein.  $Kp_{760}$  177°.  $D_{20}^{20}$  1,054,  $D_{20}^{20}$  1,0544.  $C_5H_{10}O < O$ ;  $n_D = 1,44933$ ;  $n_D = 1,45167$ ,  $n_B = 1,45680$ ,  $n_\gamma = 1,46138$ ;  $E_D$ :  $M_\alpha = -0,17$ ,  $M_{\beta-\alpha} = +0,01$ . — Im Vergleich dazu die Konstanten des Furfuralkohols:  $Kp_{31}$  80°;  $Kp_{25}$  82—83°;  $Kp_{45}$  96°;  $Kp_{760}$  171°.  $D_{20}^{20}$  1,131;  $D_{20}^{20}$  1,1296.  $C_5H_6O < O$  |  $\bar{7}$ ;  $n_D = 1,48108$ ,  $n_D = 1,48477$ ,  $n_B = 1,49398$ ,  $n_\gamma = 1,50192$ ;  $E_D$ :  $M_\alpha = -0,44$ ,  $M_{\beta-\alpha} = \pm 0,01$ . — Im Gegensatz zum Furfuralkohol zeigt der Tetrahydrofurfuralkohol im Verhalten gegen Bromwasser, Br in PAe. keine Entfärbung, mit sehr verd.  $KMnO_4$ -Lsg., keine rasche Red. und keine Färbung mit einem mit konz. HCl getränkten Fichtenspan. Beide Alkohole vermögen W. aus der Luft anzuziehen. — Brenztraubensäureester des Tetrahydrofurfuralkohols,  $C_7H_{12}O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ . 1 g Tetrahydroalkohol + 2 g Brenztraubensäure 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Esterfraktion,  $Kp_{17}$  110—130°. — Semicarbazon,  $C_5H_{15}O_4N_3$ . Weiße Blättchen, F. 184—186°. — Phenylurethan,  $C_7H_{11}O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 = C_{12}H_{16}O_2N$ . Aus PAe. winzige, flache Kryställchen



von brikkettförmigem Umriß, aus Ä. etwas größer. F. 61°. Sll. in A. und Bzl., ll. in Ä., swl. in PAe. — *Phenylurethan des Furfuralkohols*,  $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NHC_6H_5 = C_{12}H_{11}O_3N$ . Zarte, weiße Nadelchen, F. 45°. Ll. in Bzl. u. Ä., swl. in PAe. — *Diphenylurethan des Tetrahydrofurfuralkohols*,  $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2 = C_{18}H_{19}O_3N$ . Harte Krystalltäfelchen, F. 81°. — Bei der Hydrierung des Furfurols mit Pd Tierkohle ist Tetrahydrofurfuralkohol das Hauptprod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1656–66. 16/10. [26/7.] Univ. Göttingen, Allg. Chem. Lab.)

SONN.

**Karl Fleischer, Heinrich Hittel und Paul Wolff, Über Malonylbromid und eine Synthese des peri-Acenaphthindandions.** Verss., mit Hilfe der von FREUND und FLEISCHER aufgefundenen Indandionsynthese (vgl. LIEBIGS Ann. 373. 291; C. 1910. II. 314) unter Anwendung von Malonylchlorid zu nicht substituierten Indandionen zu gelangen, scheiterten an der Zersetzlichkeit des Säurechlorids. Wie Oxalylbromid (vgl. FLEISCHER und WOLFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 929; C. 1920. III. 509) ist nun auch Malonylbromid zu Ringschlüssen geeigneter als das Chlorid. Dasselbe wurde durch Behandlung des Chlorids bei 0° mit dem Vierfachen der theoretisch erforderlichen Menge HBr erhalten. Hellgelbe, schwere Fl. von deutlich grüner Fluoreszenz, die an der Luft starke Nebel bildet und sich beim Stehen allmählich braun färbt. Kp.<sub>11</sub> 55–57°. — *peri-Acenaphthindandion* (s. nebenst. Formel). Aus 15,4 g Acenaphthen in 75 ccm CS<sub>2</sub>, 30 g AlCl<sub>3</sub> u. 25 g Malonylbromid; man löst zur Reinigung in NaOH; Ausbeute 1 g. Gelbbraune Säulchen aus Eg., schm. bei 300° noch nicht. L. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit hellgelber Farbe u. blauer Fluoreszenz. L. in Alkalien. Bei der Oxydation mit HNO<sub>3</sub> bei 150° entstehen Mellophan-säure u. dieselbe Naphthalintetracarbonsäure, die FREUND und FLEISCHER (LIEBIGS Ann. 402. 74; C. 1914. I. 548) durch Oxydation von Acenaphthen-5 dimethylacetyl-6-carbonsäure und Acenaphthalsäure erhalten hatten. Durch die gleichzeitige Entstehung von Mellophan-säure ist nun bewiesen, daß die Kondensation des Acenaphthens mit Malonylbromid in peri-Stellung erfolgt ist und die Tetracarbonsäure die Konst. einer *Naphthalintetracarbonsäure 1,4,5,8* besitzen muß. Gleichzeitig ist hiermit der Beweis für die Formulierung des *Pyrens* als dipericyclisches Naphthalinderivat (vgl. FREUND und FLEISCHER, LIEBIGS Ann. 402. 77; C. 1914. I. 550) u. für die Konst. der früher beschriebenen *peri-Acenaphthdialkylindandione* (FREUND und FLEISCHER, LIEBIGS Ann. 402. 59; C. 1914. I. 548) erbracht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1847–52. 16/10. [9/8.] Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.)

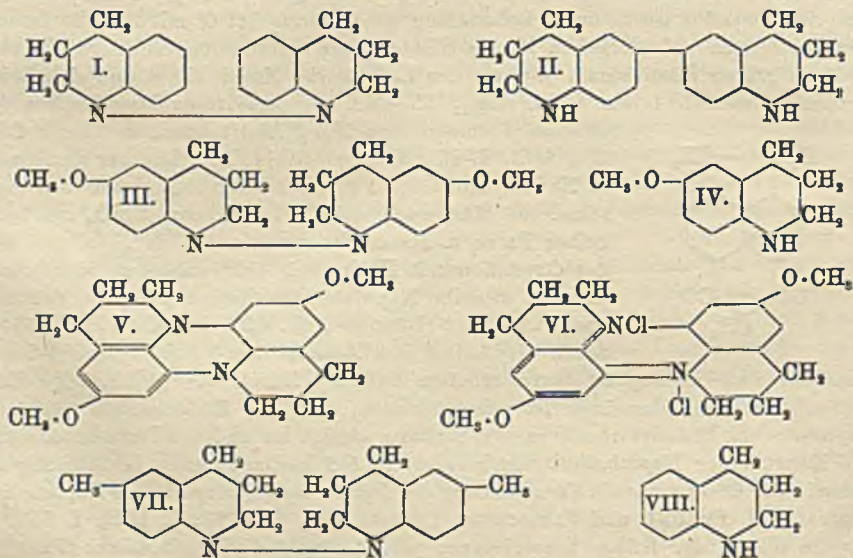


RI.

**H. Wieland und E. Haas, Über tertiäre Hydrazine der Chinolinreihe. XXIV.: Über ditertiäre Hydrazine.** (XXIII. Mitteil. s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1329; C. 1920. III. 881.) Die zu ditertiären Hydrazinen führende Oxydation sekundärer Amine wird auf tetrahydrierte Chinoline ausgedehnt. Die Tendenz dieser Hydrazine zur Dissoziation zu Derivaten des Diphenylstickstoffs wird durch Beteiligung der gesättigten Kette am Ring merklich vermindert.

*N,N'*-Bis-[tetrahydro-1,2,3,4-chinoly],  $C_{18}H_{29}N_2 = (I)$ , durch Einw. von  $KMnO_4$  auf Tetrahydrochinolin (VIII.) in Aceton. Farblose Prismen aus Bzl. + A., F. 141 bis 142°, sll. in h. Bzl., zl. in Ä. u. Aceton, wl. in A. u. Eg., unl. in wss. Säuren; die braunrote Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird durch wenig W. blutrot. Beim Kochen mit Xylol keine wahrnehmbare Veränderung; die Lsg. in sd. Benzoesäureester färbt sich intensiv braungelb; mit äth. HCl entsteht ein amorphes, braungelbes Spaltprod.; ähnlich wirkt Eg. Die farbigen Prodd. scheinen der Perazinreihe anzugehören, nebenher entsteht immer Tetrahydrochinolin. — *Tetrahydrochinobenzidin* [6,6'-Bis-(tetrahydro-1,2,3,4-chinoly)],  $C_{18}H_{29}N_2 = (II)$ , beim Schütteln der Verb. (I.)

in Ä. mit wss. 2-n. HCl (Benzidinumlagerung). Farblose Nadeln aus A. oder Aceton, F. 128—129°; ausgesprochen basisch; wird durch FeCl<sub>3</sub> oder CrO<sub>3</sub> in saurer Lsg. zu einem gelbroten, chinoiden Salz oxydiert; gelbrot l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — *N,N'*-Dinitrosamin, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus (II.) in A. durch HCl und NaNO<sub>2</sub>. Goldgelbe Stäbe aus Bzl., F. 196° (Zers.), swl. in Ä., Aceton, Essigester, A., zwl. in h. Bzl., leichter in Chlf.; in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelbrot l.; von sd. Benzoesäurester wird NO abgespalten. — *Hydrazin aus p-Tolotetrahydrochinolin*, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> = (VII.), aus p-Tolotetrahydrochinolin in Aceton durch KMnO<sub>4</sub>. Weiße Nadeln aus absol. A., F. 107—108°, bedeutend löslicher in organischen Mitteln als (I.), bildet keine n. Salze; 2-n. HCl gibt eine grüne, später rote Färbung unter B. von p-Tolotetrahydrochinolin; Eg. gibt grüne, dann gelbbraune, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schmutzviolette, dann rotbraune Färbungen. — *Hydrazin aus Thallin* (p-Methoxytetrahydrochinolin), C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = (III.). B. wie oben. Krystalle aus Aceton oder aus Bzl. + A., F. 117—118° (Rötung), sl. in Bzl.; wl. in h. A.; Ä. löst 0,3%; von Säuren viel leichter zerlegbar als (I.) und (VII.) (auflockernder Einfluß der Methoxye). Eg.



löst mit rosenroter, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit braunvioletter, konz. HCl mit dunkelroter, 2-n. HCl mit smaragdgrüner Farbe. Beim Schütteln mit 2-n. HCl entsteht neben Thallin das Perazin (V.) (außerdem eine H-ärmere Verb.?). Die Spaltung verläuft (nicht glatt) nach dem Schema: 2 Mol. Hydrazin (III.) → 2 Mol. Thallin (IV.) + 1 Mol. Thalloperazin (V.). — *Thalloperazin*, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Krystallsterne aus Essigester, schm. bei 160°, ll. in Bzl. und Ä., weniger in k. A. und Essigester, unl. in verd. wss. HCl; die anfangs kirschrote Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird rot-oliv-fluoreszierend, wird durch W. rosenerot gefärbt (V.). Gibt mit äth. HCl das scharlachrote Hydrochlorid eines merichinoiden Azoniumsalzes (VI.), verbunden mit 1 Mol. Thalloperazin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1336—43. 18/9. [17/5.] München, Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) ILBERG.

L. C. Maillard und E. Murlay, *Additionelle Verbindung des Cinchonins mit Kakodylchlorid* C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub> + (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>AsCl. Durch Erwärmen gleicher Teile der Komponenten im CO<sub>2</sub>-Strom auf 80°. Weiße Nadelchen aus h. gesättigter Lsg. in Chlf. Wird durch A. u. Aceton kaum verändert, durch W. unter B. von Kakodyloxid hydrolytisch gespalten. Da sich das Cl durch Alkali oder AgNO<sub>3</sub> leicht ab-



spalten läßt, ist die Verb. nicht durch Addition des  $(\text{CH}_3)_3\text{AsCl}$  an die Doppelbindung, sondern an eines der N-Atome entstanden. Bei freiwilliger Verdunstung der Lsg. des Additionsprod. in Chlf. oder einer Mischung der drei Komponenten bei Zimmertemp. erhält man die Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{ON}_2 + (\text{CH}_3)_3\text{AsCl} + 2\text{CHCl}_3$ . Durchsichtige Krystalle. Bläht sich bei  $110^\circ$  auf und schm. bei ca.  $155^\circ$ . Versetzt man die Lsg. der Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{ON}_2 + (\text{CH}_3)_3\text{AsCl}$  in Chlf. mit gewöhnlichem Ä. bis zur beginnenden Trübung, so krystallisieren zentimeterlange schillernde Nadeln von wasserfreiem, basischem Cinchoninhydrochlorid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{ON}_2 + \text{HCl}$ , das auch durch Fällen des synthetisch bereiteten Hydrochlorids aus Chlf. mit Ä. dargestellt werden kann. F.  $181^\circ$  (MAQUENNEScher Block). Die Zers., bei welcher Kakodyloxyd entsteht, beruht wahrscheinlich auf dem Feuchtigkeitsgehalt des Ä. (Bull. Soc. Chim. [4] 27. 756—69. 5—20/9. 1920. [28/11. 1919.] RICHTER.

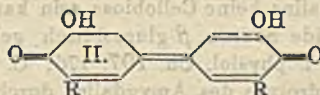
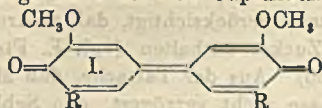
P. Karrer, C. Nägeli und L. Lang, *Glucoside*. VII. Beitrag zur Konstitutionsfrage des Amygdalins. (6. Mitt. vgl. KARRER, Helv. chim. Acta 3. 258; C. 1920. I. 806.) Die Synthese des Mandelnitrilglucosids (vgl. E. FISCHER und BERGMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1047; C. 1917. II. 534) gelingt auf dem schon früher beschrittenen Wege (vgl. KARRER, Helv. chim. Acta 3. 252; C. 1920. I. 806), indem man mandelsaures Ag mit Acetobromglucose umsetzt u. die Tetraacetylglucosidomandelsäure über Chlorid u. Amid in das Nitril verwandelt. Ein Vers. Mandelsäurenitrilcellosid in analoger Weise darzustellen, scheiterte an der geringen Ausbeute von Heptaacetylcellosidomandelsäure. Ein Vergleich derselben mit der nach H. SCHIFF (LIEBIGS Ann. 154. 349) bereiteten Heptaacetylamygdalinsäure ergab völlige Verschiedenheit der beiden Verbb. Hierdurch ist bewiesen, daß das Disaccharid des Amygdalins keine Cellobiose sein kann, wenn man berücksichtigt, daß wahrscheinlich beide Säuren  $\beta$ -glucosidisch gebundenen Zucker enthalten (vgl. E. FISCHER, Ztschr. f. physiol. Ch. 107. 176; C. 1920. I. 86). Aus der Tatsache, daß Maltose die Hydrolyse des Amygdalins durch Amygdalase nicht verzögert, den Schluß zu ziehen, daß Amygdalin keine Maltose enthält (vgl. AULD, Journ. Chem. Soc. London 93. 1279; C. 1908. II. 1034; FRANKLAND ARMSTRONG, Die einfachen Zuckerarten u. Glucoside, 2. Aufl., S. 136), erscheint den Vff. nicht angängig, da primär ev. nur Glucose auftritt, welche nach TER MEULEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 461; C. 1905. II. 1254) diese Verzögerung in der Tat bewirkt. Anschließend wird die Darst. des Äthylcellosids beschrieben.

$\beta$ -Tetraacetyl-d-glucosido-d,l-mandelsäurechlorid,  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_{11}\text{Cl}$ . Aus Tetraacetylglucosidomandelsäure u.  $\text{PCl}_5$ . Nadeln. F.  $117$ — $119^\circ$ . — Amid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ . Farbloses Pulver aus Bzl. + Lg. F. nach vorherigem Sintern unterhalb  $100^\circ$ . — Heptaacetylcellosido-d,l-mandelsäure,  $\text{C}_{34}\text{H}_{49}\text{O}_{30}$ . Aus Acetobromcellobiose und d,l-mandelsaurem Ag in Tetrahydronaphthalin. Farblose Nadelchen. F.  $179$ — $182^\circ$ . Ll. in Chlf. u. h. A., schwerer in k. A., swl. in Ä. u. W.  $[\alpha]_D = \text{ca. } -44^\circ$  (in Chlf.). FEHLINGSche Lsg. wird erst nach Hydrolyse mit HCl reduziert. Heptaacetylamygdalinsäure ist amorph, schm. unscharf zwischen  $60$  und  $100^\circ$  u. zeigt  $[\alpha]_D = +21^\circ$ . — Heptaacetyläthylcellosid,  $\text{C}_{28}\text{H}_{49}\text{O}_{18}$ . Aus Acetobromcellobiose und  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  in A. Ausbeute sehr gut. Nadeln. F.  $184^\circ$ . Ll. in Chlf. und h. A., schwerer in k. A., swl. in Ä. u. W. FEHLINGSche Lsg. wird beim Kochen auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren sehr schwach reduziert.  $[\alpha]_D = -24,76^\circ$  (0,5746 g in 20,826 g Chlf.). Beim Schütteln mit Barytwasser entsteht Äthylcellosid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Amorph, hygroskopisch. Ll. in A., wl. in Ä. Reduziert FEHLINGSche Lsg. beim Aufkochen, wahrscheinlich infolge einer hartnäckig anhaftenden Verunreinigung oder Zers. durch die h. Lauge.  $[\alpha]_D = -9,55^\circ$  (in W.;  $p = 0,998$ ; D. 1,0705). Bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat wird die Heptaacetylverb. zurückgewonnen. (Helv. chim. Acta 3. 573—83. 1/10. [16/6.] RICHTER.  
Zürich, Chem. Lab. d. Univ.)

## E. Biochemie.

## I. Pflanzenchemie.

Rikō Majima und Gitaro Takayama, *Über den Hauptbestandteil des Japanlacks. VII. Der Urushiolmonomethyläther und der Mechanismus der Oxydation des Urushiols.* (VI. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1606; C. 1915. II. 1139.) Durch partielle Methylierung von Urushiol,  $C_6H_5(C_{15}H_{21})(OH)_3^3$ , erhält man 2-Oxy-3-methoxyurushiol,  $C_6H_5(C_{15}H_{21})(OH)_2(OCH_3)^3$ , dessen Konstitution sich aus der Analogie seines Reduktionsproduktes des Hydrourushiolmonomethyläthers,  $C_6H_5(C_{15}H_{21})(OH)^2(OCH_3)^3$  mit 2-Oxy-3-methoxytoluol (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1488; C. 1916. II. 175) ergibt. Derselbe Hydrourushiolmonomethyläther entsteht auch durch partielle Verseifung des betreffenden Dimethyläthers. Sowohl das 2-Oxy-3-methoxytoluol wie der genannte Hydrourushiolmonomethyläther geben bei der Oxydation mit  $FeCl_3$  entsprechende Derivate des Diphenochinons (I. R =  $CH_3$ , bezw.  $C_{15}H_{21}$ ). Auch das Oxydationsprod. des 2,3-Dioxytoluols ist offenbar das Fe Salz des entsprechenden Diphenochinons (II. R =  $CH_3$ ) und auch Hydrourushiol liefert einen schwarzen Nd. entsprechender Zus. mit  $FeCl_3$ . 2,3-Dioxytoluol und Hydrourushiol konnten bei Ggw. von Laccase auch durch Luft zu Diphenochinonen oxydiert werden. Im Falle des Urushiols selbst müssen die Oxydation und die Polymerisation auch in der ungesättigten Seitenkette wie bei trocknenden Ölen stattfinden. Zweifellos geht aber auch hier außerdem die Oxydation zum Diphenochinontypus vor sich. Diese Erscheinung spielt vielleicht eine wichtige Rolle bei der Frage nach der dem Japanlack eigentümlichen Farbe.



Versuche. *Urushiolmonomethyläther*,  $C_6H_5(C_{15}H_{21})(OH)^2(OCH_3)^3$ . Aus Urushiol mit Dimethylsulfat u. Natriumäthylat. Wurde nicht ganz rein erhalten. Öl.  $Kp_{0,1}$  ca. 176–190°. Liefert mit  $H_2$  und Pt in Ä. *Hydrourushiolmonomethyläther*,  $C_{22}H_{32}O_2 = C_6H_5(C_{15}H_{21})(OH)^2(OCH_3)^3$ . Nadeln aus  $CH_3OH$ , F. 44,5–45°. Die alkoh. Lsg. gibt mit alkoh.  $FeCl_3$  grünblaue Färbung, mit wss.  $FeCl_3$  erst gelbbraunen, dann rotbraunen Niederschlag. Entsteht auch aus Hydrourushiol dimethyläther mit HJ, (D. 1,7). — *Acetylhydrourushiolmonomethyläther*,  $C_{24}H_{40}O_3 = C_6H_5(C_{15}H_{21})(OCO-CH_3)^2(OCH_3)^3$ . Blättchen aus verd.  $CH_3OH$ , F. 45,5–46,5°. — *3,3'-Dimethyl-5,5'-dimethoxy-4,4'-diphenochinon*,  $C_{16}H_{18}O_4$  (I. R =  $CH_3$ ). Aus 2 Oxy-3 methoxytoluol in verd. A. mit  $FeCl_3$ . Dunkelviolette Nadeln aus absol. A., F. 202 bis 203°. — *3,3'-Dimethyl-5,5'-dimethoxy-4,4'-dioxydiphenyl*,  $C_{16}H_{18}O_4 = [(CH_3)^2(OH)^4(OCH_3)^2C_6H_2-]_2$ . Aus vorstehender Verb. mit Zinkstaub u. Eg. Krystalle aus Eg., F. 188,5–189,5°, l. in A., Chlf. und Bzl., unl. in W. und Ä. Gibt mit  $FeCl_3$  das Chinon zurück. — *3,3'-Dimethyl-4,4',5,5'-tetraoxydiphenyl*,  $[(CH_3)^2(OH)^4(OCH_3)^2C_6H_2-]_2$ . Aus vorstehender Verb. und HBr (D. 1,48) bei 150°. Krystalle aus Essigester. Wird über 220° etwas schwarz, F. 230–231° unter Zers., l. in A., Bzl., Chlf. Die alkoh. Lsg. gibt mit alkoh.  $FeCl_3$  erst blaue, dann violetschwarze Färbung, mit wss.  $FeCl_3$  schwarzen Nd. — *Tetraacetylverb.*,  $C_{22}H_{22}O_6$ . Nadeln, F. 193,5–194,5°. — *3,3'-Dimethyl-4,4',5,5'-tetramethoxydiphenyl*,  $[(CH_3)^2(OCH_3)^4C_6H_2-]_2$ . Aus Dimethyldimethoxydioxydiphenyl mit Methyljodid u. Natriumäthylat bei 120°. Blätter aus verd. A., F. 102–103°.  $Kp.$  im Vakuum 210–230°. — *3,3'-Dimethyl-5,5'-oxy-4,4'-diphenochinon* (II. R =  $CH_3$ ). Die Fe-Verb. entsteht anscheinend aus 2,3-Dioxytoluol im W. mit  $FeCl_3$ . Die freie Verb. wurde nicht dargestellt. — Fe Verb.,  $Fe(C_{15}H_{21}O_4)_2$ . Blauschwarzer Nd. Wurde nicht ganz rein erhalten. Dunkelgrün l. in Alkali. Liefert durch Red. mit Zinkstaub und Eg. und Kochen des Prod.

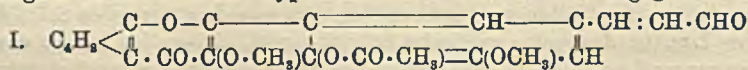


mit Essigsäureanhydrid *3,3'-Dimethyl-4,4',5,5'-tetraacetoxydiphenyl* vom F. 193 bis 194° (s. vorher). Hydrourushiol liefert mit  $\text{FeCl}_3$  in A. + W. eine analoge blauschwarze *Fe-Verb.*,  $(\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{O}_4)_2\text{Fe}$ . Hydrourushiolmonomethyläther liefert in analoger Weise mit  $\text{FeCl}_3$  ein *Diphenochinon* (I. R =  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ). Rotbrauner, kristallinischer Nd. vom F. 120–122°. Läßt sich nur unter schwacher Zers. umkristallisieren. Gibt mit Zinkstaub und Eg. das *Hydrochinon*  $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{O}_4 = [(\text{C}_{15}\text{H}_{31})_2\text{O}_4(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2]_2$ . F. 80–81,5°. Nicht ganz rein erhalten. Das oben beschriebene *3,3'-Dimethyl 5,5'-dimethoxy-4,4'-diphenochinon* entsteht auch, wenn man durch eine mit Laccase versetzte Lsg. von 2-Oxy-3-methoxytoluol in verd. A. Luft leitet. Auch 2,3-Dioxytoluol läßt sich bei Ggw. von Laccase durch Luft oxydieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1907–16. 10/10. [30/8.]) POSNER.

Peter Klason, *Über Lignin und Ligninreaktionen* (II). (1. Mitteilung vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 706; C. 1920. III. 97; vgl. auch Svensk Kem. Tidskr. 32. 47; C. 1920. III. 200.) Tertiäre Salze können mit Lignosulfosäure kein cyclisches Salz bilden; so gibt salzsaures Chinolin in salzsaurer Lsg. zwar eine weiße Fällung, welche aber sekundär nicht in Gelb übergeht. Die mit Naphthylaminsalz zunächst entstehenden weißen Fällungen bestehen demnach aus dem normalen Salz, das erst in saurer Lsg. in das gelbe cyclische Salz übergeht. Bisweilen erfolgt der Ringschluß in saurer Lsg. so leicht, daß das an die Aldehydgruppe reversibel gebundene Sulfid nicht erst entfernt zu werden braucht. Verss., deren Ziel eine Orientierung über die Verbreitung der Acroleingruppe  $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHO}$  des Fichtenholzlignins im Pflanzenreich war, ergaben, daß das Lignin aus dem Holz der *Kiefer, Birke, Buche, Eiche, Linde, Erle, Espe* u. *Salweide* durch Sulfitkochen vollständig herausgelöst werden kann. Aus allen Lsgg. werden gelbe Naphthylaminsalze von nahe derselben Zus. erhalten. Das Lignin dürfte daher in allen diesen Holzarten nach demselben Typus gebaut sein. Auch aus krautartigen Pflanzen wird das Lignin beim Sulfitkochen gelöst; die daraus erhältlichen cyclischen gelben Arylammoniumsalze besitzen jedoch eine andere Zus. Der Acroleinkomplex dürfte daher in phanerogamen Pflanzen allgemein verbreitet sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1862–63. 16/10. [18/8.] Svensk Kem. Tidskr. 32. 154–56. Okt.) RICHTER.

Peter Klason, *Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Fichtenholzlignins*. (Vgl. KLASON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 706. 1862; C. 1920. III. 97; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1862; vorst. Ref.). Derjenige Teil des Lignins, der eine Acroleingruppe enthält, und dessen Lignosulfosäure cyclische Arylammoniumsalze gibt, wird als Acroleinlignin oder  $\alpha$ -Lignin bezeichnet; von ihm leitet sich das mit  $\text{CaCl}_2$  fällbare lignosulfosaure Ca ab. Das eine Carboxylgruppe enthaltende lignosulfosaure Ca, das kein cyclisches Salz liefert und nicht durch  $\text{CaCl}_2$  gefällt wird, leitet sich von einem Carboxyl- oder  $\beta$ -Lignin ab. — 1.  $\alpha$ -Lignin,  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_7$ . Die vom Vf. für die Zus. des lignosulfosauren Ca aufgestellte Formel  $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{O}_{13}\text{S}_2\text{Ca}$  (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. Nr. 5; Svensk Kem. Tidskr. 1917. 8; vgl. auch Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 6. Nr. 15; C. 1919. I. 92) stimmt recht gut mit den Angaben von HÖNIG und SPITZER (Monatshefte f. Chemie 39. 1; C. 1918. II. 374) überein. Hieraus ergibt sich im Verein mit weiter unten angeführten Gründen die Bruttoformel des  $\alpha$ -Lignins im lignosulfosauren Ca zu  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6$ . Die beim Sulfitkochen und weiterem Erhitzen der von Essigsäure befreiten Lsg. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhaltene Menge Essigsäure läßt auf das Vorhandensein von 1 abspaltbaren Acetylgruppe im  $\alpha$ -Lignin des Holzes schließen u. führt für dieses zu der Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_7$ . Da dieselbe Menge Essigsäure (2,86% des trockenen Holzes) auch bei der trockenen Dest. des Holzes erhalten wird, beruht die Entstehung der Säure dabei auf der Abspaltung der Acetylgruppe durch gleichzeitige Einw. des Wasserdampfes u. der Hitze. Der Ligningehalt des Fichtenholzes beträgt nach KLASON (Verein d. Zellstoff- u. Papierchemiker, Hauptvers. 1908) und HAGGLUND (Arkiv för Kemi, Min.

och Geol. 1918. 11) 28%, bzw. unter Berücksichtigung der abgespaltenen Acetylgruppe 30%. Hiervon bestehen 63% aus  $\alpha$ - und 37% aus  $\beta$  Lignin, wie sich aus der Trennung mit salzsaurem Naphthylamin ergibt. Das cyclische Naphthylaminsalz des  $\alpha$ -Lignins erhält die Formel  $C_{30}H_{30}O_5SN$  und enthält nur eine Acrolein-Gruppe. Durch Methylierung des Lignins mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. (vgl. auch KLASON, Schriften des Vereins f. Zellstoff- und Papierchemiker 1911, Heft 2) und Fällen der neutralisierten Lsg. mit A. läßt sich ein Salz erhalten, das ebenfalls ein cyclisches Salz liefert. Dasselbe enthält 19,7%  $OCH_3$ . Da demnach der ganze Salzkomplex 1 Hydroxyl und 2 Methoxygruppen enthält u. das Hydroxyl im Holz acetyliert ist, enthält das  $\alpha$ -Lignin im Holz kein freies Hydroxyl. Das methylierte Salz fällt im Gegensatz zum nicht methylierten Leimsg. nicht. Es muß daher Hydroxyl bzw. Acetoxyl in dem Coniferylaldehydkern enthalten sein. Da Sulfitlauge rein goldgelb gefärbt ist und sich durch Tierkohle gar nicht, durch Zn in alkal. Lsg. nur vorübergehend entfärben läßt, ist das Lignin vermutlich nach dem Flavonotypus gebaut. Die Gesamtheit der angegebenen Tatsachen führt für das  $\alpha$ -Lignin zu der teilweise hypothetischen Formel I. Die angegebene Stellung



des Chromokerns folgt aus der Tatsache, daß Lignosulfosäure nicht mit Diazoverbb. kuppelt. Das von HÖNIG und SPITZER bei der fraktionierten Fällung der Ba-Salze erhaltene Restsalz,  $C_{87}H_{57}O_{14}S_3Ba$ , ist wahrscheinlich eine Verb. von Lignosulfosäure mit einem Kohlenhydrat, denn bei längerem Erwärmen der durch Naphthylamin von  $\alpha$ -Lignin völlig befreiten Ablauge auf dem Wasserbade erhält man mit Naphthylamin aufs neue eine geringe gelbe Fällung desselben Salzes. — 2.  $\beta$ -Lignin,  $C_{12}H_{18}O_6$ . Die Formel desselben ergibt sich aus der Zus. des Fichtenholzes. Das Ca-Salz seiner Sulfosäure läßt sich nach Ausfällung der  $\alpha$  Säure mit Naphthylamin durch Neutralisation des Filtrats mit  $CaCO_3$  und Fällen der eingeeengten Lsg. mit  $CH_3OH$  gewinnen. Aus der Zus.  $C_{19}H_{18}O_{12}SCa$  folgt die Anwesenheit einer Carboxyl- bzw. Acrylsäuregruppe. Das Salz hält 1 Methoxyl. — Die von HAGGLUND (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 1918. 13) u. vom Vf. ausgeführten Analysen von Lignin, das durch Säurebehandlung gewonnen war, lassen erkennen, daß hierbei außer Essigsäure auch  $2H_2O$  abgespalten worden sind. Der Methoxylgehalt des Fichtenholzes wurde in sorgfältig ausgeführten Verss. zu 4,09 bzw. 4,04% gefunden; diese Zahlen stimmen mit der berechneten (3,78%) und den Daten der Literatur hinreichend überein, wenn man berücksichtigt, daß der gebräuchliche Zusatz von P bei der *Methoxylbest.* zur B. von  $PH_3$  Anlaß geben kann, und daß, abgesehen von der Möglichkeit eines wechselnden Methoxylgehaltes des Fichtenholzes, der dem Ligninkomplex nahestehende Coniferylalkohol nach TIEMANN neben  $CH_3J$  auch etwas  $C_2H_5J$  liefert. So fand Vf. auch im *Coniferin* 9,73% Methoxyl (ber. 8,20%). Das mittels Säure dargestellte Lignin gibt 14,3% Methoxyl (ber. 14,5%). Die etwas schwankende Elementarzus. des Holzes u. die wechselnden Angaben über seine Verbrennungswärme weisen auf Schwankungen der relativen Mengen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Lignin hin. Da dieselben ungefähr im molekularen Verhältnis 2:1 stehen, dürfte der größte Teil des Lignins eine Verb. zwischen ihnen sein, die durch die Carboxylgruppe direkt an Cellulose gebunden ist. Beim Sulfitkochen müßten an das Lignin von 1 kg Fichtenholz 79,1 g  $SO_2$  und 34,6 g  $CaO$  (gefunden: ca. 76 g, bzw. 32 g) gebunden werden; der Aldehydkomplex des  $\alpha$ -Lignins ist in der Ablauge nicht völlig mit Sulfit gesättigt. Die Carboxylgruppe des  $\beta$ -Lignins und die abgespaltene Essigsäure finden sich ungebunden in der Ablauge. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1864—73. 16/10. [18/8.] Stockholm, Forstakademie; Svensk Kem. Tidskr. 32. 156—65. Okt.)

RICHTER.



Clemens Grimme, *Über einige Hülsenfrüchte aus der Levante und aus Kamerun*. Bericht über Unters. von vier Sorten Hülsenfrüchten aus der Levante: Knotenfrüchtige Wicke, Kichererbse, Saubohne und Linse, sowie 12 aus Kamerun: 4 Arten Sojabohnen, Strauchbohne, Fetischbohne, schwarze Buschbohne, Bamumbohne „Njumbiere“ u. „Nkung“, sowie 3 Sorten Erderbsen. Berücksichtigt wurden Farbe und Aussehen, Größe nach Länge, Breite und Dicke, 1000-Korngewicht, Gehalt an Rohnährstoffen und verdaulichen Nährstoffen, sowie Stärkewert. Außerdem sind die Kennzahlen für die Sojabohnenöle und ihre Fettsäuren angegeben (vgl. Chem.-Ztg. 44. 194; C. 1920. I. 710). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 40. 37—40. 15/7. [29/5.] Hamburg, Inst. f. angew. Botanik.) GRIMME.

Clemens Grimme, *Ein Beitrag zur Maisstatistik*. Ergebnisse der Unters. von 25 Maisproben, angebaut von der Versuchsanstalt für Landeskultur in Victoria (Kamerun). Die Rohnährstoffe sind tabellarisch für natürliche u. Trockensubstanz angegeben. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 40. 41. 15/7. [29/5.] Hamburg, Inst. f. angew. Botanik.) GRIMME.

## 2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Ed. Verschaffelt, *Einiges über die Wirkung gasförmiger Gifte auf Pflanzen*. Die Gifte wirken durch Diffusion durch die Cuticula, durch Eintritt durch die Spaltöffnungen und die Lenticellen der Korkschieben. Die letzteren verhalten sich bei verschiedenen Pflanzen verschieden. Eine wichtige Rolle spielen die verseifbaren Stoffe im Cutin und Suberin. Dichte Flaumhaare hindern die Diffusion nicht merklich. Rote Anthocyanfarbstoffe gehen beim Vergiftungstod in weiße Isomere über und werden z. T. durch HCl-Dämpfe regeneriert. Vielleicht spielen bei einigen Pflanzen Enzyme eine Rolle. Verschiedenartig verhalten sich gelbe Farbstoffe. Auffallend ist die B. starker Riechstoffe nach Vergiftung mit Chlf. bei Allium und einigen anderen Gattungen. Wahrscheinlich werden aus Glucosiden Alkylsulfide abgespalten; nachweisbar durch Pb-Acetatpapier.

Bäume und Sträucher lassen bei Einw. von Leuchtgas und Nelkenöldampf oft die Blätter sehr schnell fallen. Sehr schnell wirkende Gifte, wie Chlf., HCl und NH<sub>3</sub>, verhindern die B. einer meristematischen Trennungszelllage: die Blätter fallen nicht vor dem Tode des Pflanzenteils ab. Einige Coniferen mit Korkzellagen in den Nadeln lassen ihre Nadeln fallen bei Ggw. von Chlf. und anderen Giften, zwar um so schneller in dem Maße, als diese Stoffe von Kork aufgenommen werden. Kork nimmt in sieben Tagen auf: 334,7% Chlf., 56,6% Ä., 26,4% CCl<sub>4</sub>, 178,7% alkoh. KOH (10% ig.), 317,8% Trichloressigsäure (25 g in 10 g H<sub>2</sub>O). (Pharm. Weekblad 57. 1163—75. 25/9.) HARTOGH.

Otto Meißner, *Colorimetrische Untersuchungen VI*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 21. 159; C. 1920. I. 869.) Die Unters. betreffen Vergleichsmessungen bei Tages- u. Gaslicht, die Änderungen der Laubfärbung im Verlaufe des Sommers, den Zusammenhang zwischen Farbton und Schwarzgehalt der Blätter. (Physikal. Ztschr. 21. 493 bis 494. 15/9. [29/4.] Potsdam.) BYK.

Paul Lindner, *Die Säurefestigkeit bei fettspeichernden Mikroben*. Es wurde festgestellt, daß die säurefesten Bacillen in sich Fett speichern, und daß ihr Verh. gegen die Fettfarbstoffe durchaus im Einklang mit dem der Hefen steht; es ist nur bei den Hefen leichter, alle Einzelheiten zu studieren. (Wchschr. f. Brauerei 37. 285—87. 11/9. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) RAMMSTEDT.

Wilhelm Windisch, Wilhelm Henneberg und Walter Dietrich, *Über die Einwirkung oberflächenaktiver Nonylsäure und einiger oberflächenaktiver höherer Homologe der Alkoholreihe (Amylalkohol und Octylalkohol) auf die Hefezellen und die Gärung*. (Wchschr. f. Brauerei 37. 291—93. 18/9. 298—300. 25/9. 303—5. 2/10. — C. 1920. III. 802.) RAMMSTEDT.



Otto Olsen, *Untersuchungen über den Pfeifferschen Influenzabacillus während der Grippepandemie 1918—19—20.* II. In Fortsetzung einer früheren Mitteilung wesentlich epidemiologischen und morphologischen Inhalts wird die *Bedeutung des Blutes für das Wachstum des Influenzabacillus* behandelt, worüber in der Literatur sehr abweichende Angaben vorliegen. Vf. stellte Verss. an 3 Stämmen an, die auf gewöhnlichem Agar ohne Blutzusatz nie wuchsen. Reines Serum, sowie äth. Extrakt aus sorgfältig gewonnenen Blutkörperchen war unwirksam, reines Oxyhämoglobin, Methämoglobin wirksam, Hämatine und Hämin ohne Ggw. wachstumfördernder Bakterienarten unwirksam, Hämatoporphyrin auch in Ggw. solcher, ebenso Bilirubin, Chlorophyll, Pyrrol. Beim Wachstum der Bacillen findet Reduktion des Oxyhämoglobins zu Hämoglobin (spektroskopisch nachgewiesen) statt. Die PFEIFFERSche Annahme, daß der locker gebundene O des Oxyhämoglobins Bedingung für das Wachstum sei, wird durch die Ergebnisse mit Methämoglobin unwahrscheinlich, auch dadurch, daß das Cu-haltige, aber angeblich auch zu lockerer Bindung von O befähigte Hämocyanin das Hämoglobin nicht ersetzen kann. Es scheint vielmehr auf die katalytische, O aktivierende Fähigkeit anzukommen, mit der die Ergebnisse für das Wachstum der Influenzabacillen stets parallel gehen. — Unabhängig von der Ggw. von Hämoglobin vermag der Influenzabacillus bei Ggw. von Nährmaterial Methylenblau zu reduzieren. — Die künstliche Peroxydase WOLFFS (stark verd. Lsg. von  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) ermöglicht das Wachstum auf gewöhnlichem Agar nicht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 85. 12—27. 27/9. Freiburg i. B., Hygien. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

#### 4. Tierphysiologie.

Paolina Novaro, *Vergleichende calorimetrische Untersuchungen über den Hunger und über Avitaminosen.* Bei Ernährung mit poliertem Reis sinkt das Körpergewicht von Tauben nicht nur entsprechend der nachlassenden Nahrungsaufnahme, sondern sogar mehr als beim Hungern. Ferner sinkt die Körpertemp., es muß also verminderte Wärmezeugung angenommen werden. Bei folgender Vitaminzufuhr tritt innerhalb 24 Stdn. oder weniger eine Steigerung der Wärmeabgabe und Ansteigen der Körpertemp. auf, jedoch sinkt das Körpergewicht weiter, solange die Nahrungsaufnahme noch mangelhaft ist. (Pathologica 12. 133—56. Genova, Univ., Ist. fisiol.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 3. 48. Ref. LOEWY.) SPIEGEL.

B. Kusserow, *Gärungserreger und biochemische Vorgänge beim Verdauungsprozeß.* (Vgl. Brennereiztg. 37. 8547; C. 1920. III. 206.) Beschreibung der Gärungsvorgänge im Magen-Darmkanal des Menschen: Hefe-, Milchsäure-, Buttersäure-, Essigsäure-, Ameisensäuregärung, Fäulnisvorgänge. Vf. empfiehlt der Heilkunde, sich mehr mit den Gärungsvorgängen zu beschäftigen. (Brennereiztg. 37. 8609—10. 7/9. 8633. 5/10. Sachsenhausen-Mark.) RAMMSTEDT.

Paul Grosser, *Stoffwechseluntersuchungen an Rachitiskern.* Es wurden Verss. angestellt: 1. mit Injektion u. Fütterung von Phosphorsalzen (Natrium- u. Natriumglycerophosphat). 2. Verss. mit Kalkfütterung (Calcium glycerophosphoricum, C. chloratum, C. lacticum). 3. Vergleichende Injektions- und Fütterungsverss. an demselben Individuum (C. glycerophosphoricum, C. chloratum, C. lacticum, C. aceticum). Das Verhalten der  $\text{CaO}$ -,  $\text{P}_2\text{O}_5$ - und N-Bilanz war in den verschiedenen Perioden der Stoffwechselverss. verschieden u. muß im Original nachgelesen werden, hervorgehoben sei nur die nach Injektion u. Fütterung der Salze des öfteren beobachtete Retention von Kalk und Phosphorsäure. (Ztschr. f. Kinderheilk. 25. 141—211. Frankfurt a. M., Univ.-Kinderklinik.) GROLL.\*\*

Carl Bachem, *Sammelreferat aus dem Gebiete der Pharmakologie.* (April bis Juni 1920.) Die übliche Berichterstattung (vgl. Zentralblatt. f. inn. Med. 41. 385;



C. 1920. III. 104) für den genannten Zeitraum. (Zentralblatt f. inn. Med. 41. 705 bis 716. 9/10. Bonn.) SPIEGEL.

E. H. Jannink und T. P. Feenstra, *Die Ersetzbarkeit der Kaliumionen durch Uranylionen bei der Durchströmung des überlebenden, isolierten Kaninchenherzens.* Wird ein Kaninchenherz nach dem Verf. von LANGENDORFF mit K-freier RINGERScher Lsg. durchströmt, tritt zunächst eine schnell verschwindende Verstärkung der Kontraktionen ein, dann bleibt das Herz viel schneller als ein Froschherz stehen. Das KCl der RINGERSchen Fl. ist durch durchschnittlich 30 mg Uranyl nitrat im Liter ersetzbar. Es treten dabei die gleichen paradoxen Erscheinungen auf, wie von ZWAARDEMAKER beim Froschherz gefunden. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 64. II. 1406—11. 9/10. [Juni.] Utrecht, Physiol. Lab. d. Reichsuniv.) HARTOGH.

V. Ducceschi, *Wirkung des Äthylalkohols auf den Körper.* Bei Hunden wie bei Menschen bedingt Zufuhr von A. erhebliche Steigerung des Cholesteringehaltes im Blute, ferner der Fettsäuren, schwächer und nicht konstant der Phosphatide. Die mit A. vergifteten Hunde hatten eine Steigerung des Gesamtfettes der Leber (bis zu 300%) bei geringer Zunahme des Cholesterins. Der Trockenrückstand der Leber war gegen die Norm erhöht. Umgekehrt war die Cholesterinmenge in den Nebennieren um ca. 40% vermindert, die Fettmenge mäßig erhöht, häufig auch der Trockenrückstand. In den Hoden fand sich eine geringe Abnahme des Fettes, in den Nieren wurden nur an 2 Tieren, die keine Nahrung zu sich nahmen, Gesamtfett und Cholesterin vermehrt gefunden. — Vf. nimmt als Ursache dieser Erscheinungen und der bei der Vergiftung mit A. gefundenen sklerotischen Veränderungen eine Lipolyse an. — Der Vergleich, der durch verschiedene alkoh. Getränke bei intravenöser Einverleibung zu beobachtenden Wrkkg. führt zu der Überzeugung, daß diese zum Teil nicht auf Rechnung des A., sondern auch anderer Bestandteile zu setzen sind. (Ann. d'ig. 30. 91—108. Cordoba, Univ. naz.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 3. 103. Ref. LOEWY.) SPIEGEL.

Günther Hertwig und Werner Lipschitz, *Mechanismus der Giftwirkung aromatischer Nitroverbindungen.* II. Mitteilung. *Beinflussung der Lebensfunktion isolierter Zellen.* (I. Mitteilung vgl. LIPSCHITZ, Ztschr. f. physiol. Ch. 109. 189; C. 1920. III. 261.) Hydroxylamine übertreffen die Nitroverb. an Giftigkeit in ihrer Wrkg. auf Bac. Proteus vulgaris und Froschspermatozoen. Die Giftwrkg. geht dem Auftreten der Nitrophenylhydroxylaminrk. parallel wie vergleichende Unterss. mit m-Nitrophenylhydroxylamin und m-Dinitrobenzol, sowie  $\beta$ -Phenylhydroxylamin und Nitrobenzol zeigen. — Durch Kombination mit A., Chloralhydrat, Nicotin und Saponin wird die Giftigkeit von m-Dinitrobenzol erheblich gesteigert. Es handelt sich besonders beim A. um einen potenzierenden Synergismus von Giften heterogener Wirkungsart. A. greift an der Zellstruktur an und steigert die Zellatmung, durch diese Atmungssteigerung wird die Nitrogruppe in die giftige Hydroxylamingruppe in erhöhtem Maße umgewandelt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 183. 275—88. 18/9. [17/5.] Frankfurt a. M., Anat. u. Pharmakol. Univ.-Inst.) ARON.

L. Eerland und W. Storm van Leeuwen, *Adsorption von Giften an Bestandteile des Tierkörpers.* I. *Das Bindungsvermögen von Serum und Hirnsubstanz für Cocain.* Die Cocainwrkg. kann beträchtlich geschwächt werden durch die Beigabe von Seris von Mensch, Hund, Kaninchen und Meerschweinchen, von Hirnsubstanz von Kaninchen und Katze, vom äth. Extrakt getrockneter Katzenhirne und von Lecithin. Es liegt keine chem. Bindung, sondern physik. Adsorptionswrkg. vor. Hirnsubstanz und Lecithin haben, selbst wenn mit HCl und A. extrahiert, keine schädlichen Wrkkg. auf Froschnerven. (Koninkl. Akad. van Wetensc. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 735—54. 31/1.\* [Jan.]) HARTOGH.

Prior, *Humagsolan bei Alopecia areata.* Humagsolan hat sich in einem Fall



von Alopecia areata gut bewährt. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 1114. 1/10. Köln.) BORINSKI.

**Julius Pohl**, *Experimenteller Vergleich des Pavons mit Pantopon*. Pavon (von CIBA-Basel) enthält: 24,6% Morphin, 20,6% Nebenalkaloide, davon 11,7% Narkotin, 1,6% Papaverin, 2,3% Asche. Im Gegensatz zu Angaben von UHLMANN u. ABELIN (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 21. 75; C. 1920. III. 210) macht es Atemverlangsamung, oft nach kurzdauernder Erregung (sogar schon nach 1 ccm pro 1½ kg Tier). Ein Vergleich am ausgeschnittenen Darmmuskel ergab (1 Pantopon = 2 Pavon) ein wesentlich gleiches Resultat, gleichfalls im Gegensatz zu UHLMANN u. ABELIN. (Therap. Halbmonatsh. 34. 534—36. 1/10. Breslau, Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

**L. Veilchenblau**, *Über kombinierte Anwendung von Kakodyl und Strychnin in der Praxis*. Vf. empfiehlt als Tonicum folgende Kombination: Natr. Kakodyl. 1,0; Strychnin. nitr. 0,01; Aq. dest. ad. 20,0 und teilt günstige Erfahrungen bei Herzneurosen, Hysterien und Tuberkulose mit. (Therap. Monatsh. 34. 508—10. 15/9. Arnstein.) BORINSKI.

**John Mc Cartney**, *Natriumborat bei der Behandlung der Epilepsie in einem Asyl*. Eine Mischung von NaBr und Na-Borat bewährte sich sehr gut. (Brit. Medical Journal 1920. II. 548. 9/10. Lankark, Distrikt-Asyl.) ARON.

**Fr. Steinmann**, *Antisepsis mit gasförmigen Antiseptics*. Bei der vom Vf. geübten Behandlung stinkender Abszesse mit kontinuierlichem O<sub>2</sub>-Strom ist die Wrkg. teilweise mechanisch, indem der Eiter aus der Tiefe herausbefördert wird, zum Teil wohl auch durch den austrocknenden Effekt des Gases bedingt, in der Hauptsache aber chemisch-antiseptischer Natur. Neuerdings wurden dem O<sub>2</sub> andere Antiseptica in Gas- oder Dampfform mitgegeben (Jodtinktur, Formalinlg., Chlf. u. a.). Nach bakteriologischen Unterss. fördert das Jod das Aufhören der eitrigen Sekretion durch energische Einw. auf die Anaerobier. Chlf. ist imstande, in 3 Min. Verbandstoffe vollständig zu sterilisieren (Abtöten von Läusen, aller Eiterbakterien und Sporen). Dabei wird das gasförmige Chlf. von der Haut u. den Wundflächen gut getragen. (Schweiz. med. Wchschr. 50. 509—12. 1920. [5/6. 1919.\*]; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 3. 112. Ref. NAEGELI.) SPIEGEL.

**W. Dietrich**, *Yatren, ein ungiftiges Tiefenantisepticum*. Bericht über bakteriologische Prüfung des Präparates. Es erwies sich bei völliger Unschädlichkeit als sehr geeignet zur Tiefenantisepsis bei eiternden und diphtherisch infizierten Wunden und Schleimhautflächen, ferner zur Behandlung lokal begrenzter Infektionen, wie Furunkeln, Bubonen nach Ulcus molle, infizierten Gelenken, zu Eempyem-, Blasen- und Uterusspülungen. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 1080—81. 23/9. Berlin.) BORINSKI.

**Toshinobu Ohira**, *Über die baktericide Wirkung des Urotropins*. Die von DEUTSCH (Wien. klin. Wchschr. 32. 1086; C. 1920. I. 137) behauptete baktericide oder wachstumshemmende Kraft des Urotropins an sich besteht nicht in nennenswertem Maße. Die als Beweis betrachtete Hemmung in Urotropinharn bei Ggw. von Alkali wird durch dieses allein bewirkt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 85. 63—68. 27/9. Utrecht, Hygien. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

**Robert Piowaty**, *Syphilisbehandlung mit Modenol*. Arsen-Quecksilbersalicylat wird an Stelle von „Enesol“ als Modenol in sterilen 2 ccm-Ampullen zu 0,06 g Substanz (0,6% As, 0,4% Hg) in den Handel gebracht. Intraglutaale Injektion. Dreijährige Erfahrungen. Keine sehr energische und langdauernde, aber prompte Hg-Wrkg. mit gleichzeitiger Allgemeinkräftigung. Vf. nimmt an, daß die Kombination von As u. Hg besonders günstig ist. (Wien. med. Wchschr. 70. 1663—64. 25/9. Wien, FRANZ-JOSEF-Ambulatorium.) MÜLLER.

**Hermann Ewer**, *Ungewöhnliche Ursache gehäufter Fälle von Nitrobenzolvergiftung bei Säuglingen*. Infolge Verwendung von mit nitrobenzolhaltiger Stempel-



farbe gezeichneten Wäschestücken erkrankten 5 Säuglinge, zum Teil in schwerer Form. Die Aufnahme des Giftes erfolgte durch die Haut. Im Blut und im Harn war Nitrobenzol nicht nachweisbar. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 1078—80. 23/9. Berlin, Kaiser- und Kaiserin-Friedrich-Kinderkrankenhaus.) BORINSKI.

G. Zoniczer, *Über Urikämie bei Kohlenoxydvergiftungen*. In 4 von 5 Kohlenoxydvergiftungsfällen erwies sich der Harnsäuregehalt des Blutes nahezu verdoppelt, in einem Fall war die Urikämie mäßig. Diese ist als regelmäßiges Symptom der Kohlenoxydvergiftung anzusehen. (Münch. med. Wchschr. 67. 1121. 24/9. München, II. medicin. Klinik.) BORINSKI.

M. Bannister, *Vergiftung durch Arsenwasserstoff*. Beschreibung eines Falles von tödlicher Vergiftung mit  $AsH_3$  bei einem 46 Jahre alten Arbeiter, welcher mit der Bereitung von  $ZnCl_2$  aus Zinkaschen und  $HCl$  beschäftigt wurde. Die  $HCl$  enthielt 10,0 mgm  $As_2O_3$  in 100 g, die Zinkasche 5,0 mgm. Nach dem Tode fanden sich in den Haaren 5 mgm  $As_2O_3$  in 100 g, in der Niere 1,0 mgm, in dem Magen 0,3 mgm und in der Leber 0,8 mgm  $As_2O_3$ . Die Braunfärbung der Haut und der bluthaltigen Organe war charakteristisch vorhanden. (Brit. Medical Journal 1920. II. 476. 25/9.) ARON.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Fritz Schanz, *Wirkungen des Lichts bei den toxischen Amblyopien*. Vf. bringt Angaben über die Wrkg. einer Reihe von Giftstoffen (*Chinin, Optochin, Nitrobenzol, Äthylalkohol* usw.) auf das Sehvermögen. Auch bei *Arsen-, Arsacetin-, Atozyl-, Jodoform-* mit *Joduret*vergiftungen sind ähnliche Krankheitserscheinungen, nämlich zeitweilige Erblindung, zurückbleibende Einengungen des Gesichtsfeldes, zentrale Skotome und Hemeralopie beobachtet worden. Nach Ansicht des Vfs. wird durch die Giftstoffe eine optische Sensibilisierung von Eiweißkörpern bewirkt, derart, daß Licht, welches für das normale Auge unschädlich ist, bei dem sensibilisierten Auge bereits schädliche Rkk. auslöst. Spektralaufnahmen mit einem Quarzspektrographen zeigten auch, daß im Gegensatz zum A. der  $CH_3OH$  u. eine große Reihe der obengenannten Giftstoffe starke Absorption im Ultraviolett aufweisen. Durch Tiervers. ist nachgewiesen, daß durch Einw. von Licht die Wrkg. des  $CH_3OH$  und des Optochins auf die Netzhaut gesteigert wird. (Ztschr. f. Augenheilkunde 43. 73 bis 86.) H. R. SCHULZ\*.

Emil Aberdalden und Ernst Gellhorn, *Das Verhalten des Herzstreifenpräparates (nach Loewe) unter verschiedenen Bedingungen*. Durchleitung von Luft durch die RINGERSche Fl., in welcher der Herzstreifen suspendiert ist, hat einen fördernden Einfluß auf Pulsgröße, Frequenz und Dauer der spontanen Automatie. Die durchschnittliche spontane Arbeitsleistung eines Herzstreifens bei geeigneter Belastung (4,2 g) wird auf etwa 100 g·m berechnet. — Ganglienzellenreiche Herzstreifen übertreffen ganglienzellenfreie durch Frequenz, Pulsgröße und Lebensdauer, beginnen auch nach wenigen Minuten in der Nährlsg. zu schlagen, während dies bei ganglienzellenfreien erst nach mehreren Stdn. oder nach Anwendung von Reizen stattfindet. —  $BaCl_2$  ( $\frac{m}{1200}$ ) ist das wirksamste Mittel zur Anregung der Automatie des Herzstreifens.  $\frac{m}{1200} - \frac{m}{150} CaCl_2$ ,  $\frac{m}{600} - \frac{m}{200} MgCl_2$ ,  $\frac{m}{500} FeCl_2$  und  $\frac{m}{300} SrCl_2$  sind wirkungslos auf die Automatie. Vorbehandlung des Herzstreifens mit  $CaCl_2$  und  $SrCl_2$  bewirkt Vergrößerung der Pulse, bedeutende Verlängerung der Dauer der Automatie und dadurch Erhöhung der spontanen mechanischen Arbeitsleistung des Herzstreifens.  $MgCl_2$  wirkt gerade entgegengesetzt.  $FeCl_2$  wechselte in der Art der Wrkg.  $BaCl_2$  besitzt wahrscheinlich eine direkte



Muskelwirkung., da es an Herzstreifen mit und ohne Ganglienzellen die Automatie anregt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 183. 303—32. 18/9. [14/6.] Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

J. P. Sedgwick und Mildred B. Ziegler, *Der Stickstoff- und Zuckergehalt des Blutes der Neugeborenen*. Aus den in einer Tabelle zusammengestellten Werten der Unters. nach FOLINS Methoden ergibt sich folgendes: Beim Neugeborenen u. in den ersten Lebenstagen sind die Werte für Kreatin + Kreatinin und für Nicht-eiweiß-N, ebenso wie für Harnsäure im Blut hoch, Kreatinin und Zucker sind in gleichem Prozentsatz vorhanden wie im Blute des Erwachsenen, Harnstoff-N erreicht die obere Grenze der Normalwerte des Erwachsenen. (Americ. Journ. of dis. of children 19. 429—32; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 3. 59. Ref. ARON.) SPIEGEL.

Ralph A. Kinsella und Goronwy O. Broun, *Blutveränderungen bei Influenza*. Unterss. typischer Influenzafälle ergaben verzögerte Blutgerinnung, Abnahme der Plättchenzahl, Fehlen von Leukocytose oder Vorhandensein von Leukopenie, wahrscheinlich auch herabgesetzte Resistenz der Erythrocyten. (Journ. of the Americ. med. assoc. 74. 1070—72. St. Louis Univ. School of med.) KLIENEBERGER.\*\*

L. Borchardt, *Erhöhung des Agglutininspiegels durch Organpräparate als Ausdruck leistungssteigernder Wirkungen in der Organotherapie*. Einmalige Injektion von Adrenalin oder Hypophysin erhöht bei 2—3 Wochen zuvor gegen Typhus immunisierten Menschen schon nach 24 Stdn. den Agglutinititer, Maximum am 8.—11. Tage 1 : 10240. Asthmolyisin (Nebennierenextrakt 0,0008 g + Infundibular-extrakt 0,04 g) steigert nach 4 Tagen auf 1 : 10240, ebensohoch in 1 Tage Spermininjektion oder je 4 Schilddrüsentabletten an 2 Tagen innerlich. — Organpräparate steigern also die Antikörperbildung. Man kann davon bei Infektionskrankheiten Nutzen ziehen. (Therap. Halbmonatsh. 34. 536—41. 1/10. Königsberg.) MÜLLER.

John A. Kolmer und Mary E. Trist, *Ein Versuch der Darstellung spezifischer Immunagglutinine und Hämoly sine für die vier Gruppen menschlicher Blutkörperchen*. Vff. immunisierten Kaninchen mit den vier Typen (Sandford, Moos) menschlicher Blutkörperchen. Spezifische Agglutinine und Hämoly sine für die als Antigen verwandte Gruppe traten nicht auf, doch zeigten die Sera mehr Agglutinine und Hämoly sine für die homologe Gruppe als für die anderen. Bindungsverss. mit den einzelnen Gruppen von Blutkörperchen führten zu keinem Ergebnis. Eine Gruppe absorbierte die Antikörper für alle. Menschliche Isoantikörper enthaltende Sera eignen sich besser für die Trennung der einzelnen Typen menschlicher Blutkörperchen. Die Konservierung der Sera erfolgt am besten in fl. Zustand bei etwa 0°. (Journ. of immunol. 5. 89—96.) FRIEDBERGER.\*\*

G. A. Talbert, *Änderungen in der Wasserstoffionenkonzentration des Urins infolge Arbeit und Wärme*. Intensive Muskelarbeit von 15—20 Min. Dauer, ebenso Aufenthalt in einem Schwitzraum erhöht die H<sup>+</sup>-Konz. des Urins. (Amer. Journ. Physiol. 50. 579—88. 1/1. 1920. [1/12. 1919.] JOHNS HOPKINS Univ.) ARON.

H. Bechhold und L. Reiner, *Die Stalagmone des Harns*. Ausführliche Beschreibung der Verss., über deren Ergebnisse schon an anderer Stelle (vgl. Münch. med. Wechr. 67. 891; C. 1920. III. 531) berichtet wurde. (Biochem. Ztschr. 108. 98—108. 28/8. Frankfurt a/M., Inst. f. Kolloidforschung.) BORINSKI.

Ch. Porcher, *Die Zurückhaltung der Milch*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 963—65. 19/4. — C. 1920. I. 848.) MANZ.

Ch. Porcher, *Das Hungern und die chemische Zusammensetzung der Milch*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 963; vorst. Ref.) Beim Hungern der Kuh bis zur Dauer von 2 Tagen ändert sich wohl der Ertrag der Milch, nicht aber ihre Zus., falls regelmäßig gemolken wird. Das entgegengesetzte Ergebnis von LAMU



(C. r. d. l'Acad. des sciences 89. 259) ist auf Vernachlässigung dieses wichtigen Faktors zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1461—64. 14/6.) SP.

**Robert W. Keeton** und **Frank C. Becht**, *Die Beziehung der Hypophyse zur Glykogenolyse.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 39. 109; C. 1916. I. 799.) Reizung der Hypophyse ruft bei Hunden unabhängig von der Äthernarkose Hyperglykämie hervor. Diese Hyperglykämie bleibt aus nach Durchschneidung des Rückenmarks in Höhe des zweiten Brustwirbels und der Splanchnicusnerven, nicht aber nach Durchschneidung der Nerven des Leberstiels. Nach Entfernung der Hypophyse tritt für 3—5 Stdn. Hyperglykämie ein, dann bleibt der Zuckerspiegel bis zum Tode normal. Wenn durch die Reizung der Hypophyse ein Hormon in Freiheit gesetzt wird, so muß dieses zentral angreifen und auf nervösem Wege über die Splanchnicusnerven auf die Nebennieren und Leber wirken. Die Hypophyse wirkt wahrscheinlich nicht auf die B. von Zucker aus Glykogen ein, sondern auf die Ausnutzung des Zuckers durch den Organismus. (Amer. Journ. Physiol. 49. 248—53. 1/7. [3/5.] 1919. Chicago, Illinois Univ., Northwestern Univ.) ARON.

**George Bevier** und **A. E. Shevky**, *Harnstoffausscheidung nach Entfernung der Nebennieren.* Bei Kaninchen bewirkt Exstirpation der Nebennieren Abnahme der Harnstoffausscheidung durch die Nieren. — Der AMBARDsche Quotient ändert sich dabei ebenso, wie nach subcutaner Injektion von Pituitrin (0,25 ccm), u. umgekehrt wie nach Adrenalineinspritzung (0,25 ccm). — Im Blut besteht Gleichgewicht zwischen Adrenalin u. Pituitrin, das die Funktion der Niere reguliert. (Amer. Journ. Physiol. 50. 191—203. 1/11. [23/7.] 1919. San Francisco, Stanford medic. school.) MÜLLER.

**W. Langdom Brown**, *Diabetes in Beziehung zu den Drüsen ohne Ausführungsgang.* Der Sympathicus mobilisiert den Zucker mit Hilfe der endokrinen Drüsen u. führt ihn ins Blut über. Der Parasympathicus häuft den Zucker in den Geweben an. Echter Diabetes zeigt keine anderen Störungen des endokrinen Systems. Glykosurie infolge Störung der Korrelation dieses Systems ist immer noch von anderen Symptomen begleitet. Diabetes kann erstens durch organische, strukturelle Schädigungen bedingt sein, die Hypofunktion des Pankreas oder Hyperfunktion von Schilddrüse oder Hypophysis oder Nebennieren zur Folge haben. Diabetes kann zweitens sympathischen Ursprungs, rein funktioneller Natur sein. Nur Prüfung des Blutzuckerspiegels bei verschiedener Diät bringt Klarheit. Im allgemeinen hilft dem Diabetiker Einschränkung der Calorienzufuhr. Er muß dauernd unterernährt sein. Fasttage u. Eier-Gemüsetage müssen öfters eingeschoben werden. (Brit. medical Journal 1920. II. 191—94. 7/8. London, BARTHOL. Hospital.) MÜLLER.

## 6. Agrikulturchemie.

**O. Lemmermann**, *Versuche über die Wirkung einer Düngung mit Stickstoff, Phosphorsäure, Kali und Kalk neben Stalldünger und ohne Beigabe von Stalldünger auf die Erträge und den Nährstoffhaushalt des Bodens.* Durch die Verss. soll festgestellt werden, wie sich auf dem Versuchsfeld das Fehlen der Nährstoffe Stickstoff, Phosphorsäure, Kali und Kalk in der Düngung im Laufe der Jahre auf die Höhe der Ernten geltend macht, bzw. wie lange man eine Düngung mit K, P, Ca ohne Schaden aussetzen kann. Ferner wird geprüft, bis zu welcher Höhe wir unter den durch Boden, Klima usw. gegebenen Verhältnissen mit der N-Düngung hinaufgehen können, und welche Höchsterträge zu erzielen sind. Drittens soll beobachtet werden, welchen Einfluß der Stalldünger an sich auf den Fruchtbarkeitszustand des Bodens ausübt, bzw. wie sich die Erträge auf dauernd ohne Stalldünger bewirtschaftetem Boden gestalten. Endlich wird untersucht, wie der Nähr-

stoffhaushalt des Bodens an N,  $P_2O_5$  und  $K_2O$  durch Düngung und Ernte beeinflußt wird. (Arbeiten der D. L. G. 297. 1—28. Berlin; Sep. v. Vf.) VOLHARD.

**O. Lemmermann, Gründungsversuche.** Die Ertragssteigerung, die durch eine Beigabe von Stalldünger zu einer Gründung meist erzielt wird, ist nicht dadurch bedingt, daß der Stalldünger die Wrkg. der Gründung verbessert, bezw. spezifisch günstig beeinflusst. Sie kommt vielmehr dadurch zustande, daß zu der Wrkg. der Gründung die Wrkg. des Stalldüngers hinzutritt. Die Einzelwrkgg. des Stalldüngers und der Gründung bei getrennter Anwendung sind gleich der Gesamtwrkg. bei gemeinsamer Anwendung. Ein Einfluß von Stroh auf die Wrkg. der Gründung ließ sich aus den vorliegenden Verss. nicht ableiten. Gründung liefert, im Frühjahr untergebracht, höhere Erträge als im Herbst, bedingt durch die verschiedenartige Zers. und Auswaschung der zu verschiedenen Zeiten untergebrachten Gründung. Tieferes Unterbringen wirkt etwas besser wie flaches Unterpfügen. Im Verhältnis zur Salpeterwrkg. = 100 ergibt sich bei Gründung 45%, bei Stalldünger 22%. Impfung war bei dem vorliegenden Boden ohne Erfolg. (Arbeiten der D. L. G. 297. 29—55. Berlin; Sep. v. Vf.) VOLHARD.

**O. Lemmermann, Feldversuche über die Wirkung verschiedener Stickstoffdünger.**  
 1. Verss. über die Wrkg. von Chilesalpeter, schwefelsaurem Ammoniak, Kalkstickstoff und Ammoniaksalpeter. Am besten wirkte Ammonsalpeter, dann folgte Chilesalpeter, schwefelsaures Ammoniak und Kalkstickstoff. — 2. Feldverss. über die Wrkg. von Chilesalpeter, schwefelsaurem Ammoniak, Kalk-N, N-Kalk, Ammoniaksalpeter, Kalksalpeter und Jauche. Resultate ähnlich wie vorher, Jauche hat besonders gut abgeschnitten, was wohl auf bessere Wasserversorgung des ganz leichten Sandbodens zurückzuführen ist. — 3. Feldverss. in der Provinz über die Wrkg. von Chilesalpeter, schwefelsaurem Ammoniak und Kalkstickstoff. In den Jahren 1905—1908 ist eine Düngung mit 30 kg N pro 1 ha auf den typischen lehmigen Sandböden der Mark im allgemeinen zu den verschiedenen Früchten gut zur Wrkg. gekommen; am besten hat in den meisten Fällen der Chilesalpeter gewirkt, die schlechte Wrkg. des schwefelsauren Ammoniaks und Kalkstickstoffs im Jahre 1905 in Görsdorf ist darauf zurückzuführen, daß diese beiden Düngemittel in voller Gabe bereits im Herbst angewendet wurden, versagt hat Kalk-N nur auf einem sehr leichten Sandboden. — 4. Feldverss. über die Wrkg. von Harnstoff, salpetersaurem Harnstoff, Harnstoffsalpeter, Chlorammonium, Kaliammonsalpeter im Vergleich zu Chilesalpeter, haben die gute Wirksamkeit der sauren N-haltigen Düngemittel erwiesen. — Verss. über die Frage, ob die Wrkg. des Kalkstickstoffs durch katalytisch wirkende Stoffe, wie Eisenoxyd, verbessert werden kann, sind negativ ausgefallen. Verss. über den Einfluß einer Beigabe von Kochsalz auf die Wrkg. von Kalkstickstoff und schwefelsaurem Ammoniak zeigten keinen merklichen Einfluß auf die Düngewrkg. dieser Salze. (Arbeiten der D. L. G. 279. 61—79. Berlin; Sep. v. Vf.) VOLHARD.

**O. Lemmermann, Siebenjährige Versuche in eingegrabenen Zylindern über die Wirkung von Natronsalpeter, schwefelsaurem Ammoniak und Kalkstickstoff in den Jahren 1910—1916.** Die Verss. zeigen zunächst, daß die Wrkg. der verschiedenen N-Dünger zueinander in den verschiedenen Jahren und auf den verschiedenen Böden bei derselben Pflanze oft ganz verschieden sein kann. Des weiteren wird unter gewissen Umständen eine schädliche Wrkg. des sauer reagierenden schwefelsauren Ammoniaks gezeigt, das gilt besonders bei der Anwendung von Ammonsulfat auf sauren oder kalkarmen Böden. Bei Gefäßverss. konnte diese schädliche Wrkg. durch Beigabe von Kochsalz aufgehoben werden. (Arbeiten der D. L. G. 297. 80—89. Berlin; Sep. v. Vf.) VOLHARD.