

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Berl, *Georg Lunge* †. Nachruf auf den am 15/9. 1839 geborenen, am 3/1. 1923 verstorbenen Forscher. (Chem.-Ztg. 47. 157—58. 20/2.) SPIEGEL.

Wilhelm Ostwald, *Zur Geschichte der Zeitschrift für physikalische Chemie*. Ein Rückblick. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 1—8. 17/3. 1922.) WOLF.

H. Hermann, *Trockene Luft für Gasgesetze*. Angabe einiger Verff. zur Trocknung von Glaskolben. Das Auswägen des Kolbeninhalts geschieht mit trockenem Sande. (Korresp.-Blatt f. d. höheren Schulen Württembergs 29. 22—24. 1922; Physikal. Ber. 3. 1198. Ref. SCHWERDT.) PFLÜCKE.

A. Byk, *Zur Quantentheorie der Gase und Flüssigkeiten*. (Vgl. Ann. der Physik [4] 66. 157; C. 1922. I. 614.) Vf. dehnt sein Quantentheorem nunmehr auf das Gesamtgebiet der vom Theorem der übereinstimmenden Zustände beherrschten Erscheinungen aus. Die in Betracht kommenden Phänomene innerhalb der reinen Thermodynamik werden dabei in die Lehre von der Zustandsgleichung (negativer Differentialquotient der freien Energie nach dem Vol.), von der Entropie (negativer Differentialquotient der freien Energie nach der Temp.) mit ihren Beziehungen zur chem. Gleichgewichtslehre, sowie in die Lehre von der inneren Energie (HELMHOLTzsche Differentialgleichung der freien Energie) mit besonderer Berücksichtigung der spezif. Wärme (Temp.-Koeffizient der inneren Energie) u. der Verdampfungswärme (Volumkoeffizient der inneren Energie) eingeteilt. Dazu kommen als Anwendungsgebiete außerhalb des Rahmens der reinen Thermodynamik die innere Reibung, Capillarität u. Mol.-Refr. Es zeigt sich, daß die sogenannten thermodynam. Invarianten, deren universelle Konstanz das klass. Theorem der übereinstimmenden Zustände fordert, in der Tat über das ganze von der VAN DER WAALSschen Theorie der Aggregatzustände umfaßte Erscheinungsgebiet hin entsprechend dem Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände sich als Funktionen des reduzierten Wirkungsquantums w darstellen, die sich im Falle kleiner w bestimmten Grenzwerten, eben den Invarianten des klass. Theorems, nähern. Sofern man nunmehr durch den individuellen Parameter w den Grad des klass. bzw. quantenhaften Verh. einer jeden Substanz quantitativ charakterisieren kann, darf man von einem chem. Individuum als im Verhältnis zu anderen chem. Individuen u. nicht nur von bestimmten Zuständen der gleichen Substanz behaupten, daß bei ihm die Quanteneffekte stärker oder schwächer hervortreten. Es sind gerade die einfachsten Moleküle der ein- u. zweiatomigen Gase wie He, H₂ u. O₂, von denen die ältere, klass. Molekulartheorie als von den gewöhnlichsten die Erfüllung der Forderungen der klass. Molekularmechanik am ehesten erwarten zu dürfen glaubte, die ihr infolge ihres großen reduzierten Wirkungsquantums in Wahrheit am fernsten stehen. Während in Übereinstimmung mit der herrschenden Meinung Vf. die kleinsten unregelmäßigen Schwankungen der Quasiinvarianten der mangelnden geometr. bzw. mechan. Ähnlichkeit der einzelnen Moleküle zuschreibt, führt er die beiden Arten grober Abweichungen vom klass. Theorem der übereinstimmenden Zustände auf völlig verschiedene Ursachen zurück. Im Gegensatz zu der Abweichung der assoziierten Substanzen, die sich auf dem Boden der klass. Theorie durch die B. von Doppelmolekülen erklären lassen, werden in den Abweichungen der tief siedenden Substanzen typ. Quanteneffekte gefunden. In der Kontroverse

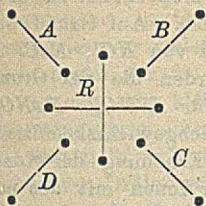
zwischen Agglomerations- u. Quanten-Hypothese scheinen sich, soweit der fluide Aggregatzustand in Betracht kommt, beide Auffassungen nicht gegenseitig auszuschließen, sondern zu ergänzen. Die Art der Einführung der Quanten in die Theorie der Aggregatzustände erfolgt methodisch in analoger Weise wie ihre ursprüngliche Einführung in die Wärmestrahlung, u. das Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände erscheint somit als eine natürliche Fortbildung der Quantenstatistik. (Ann. der Physik [4] 69. 161—201. 16/11. [20/5.] 1922. Berlin.) BYK.

E. T. Whittaker, *Über den Quantenmechanismus im Atom*. Vf. betrachtet die experimentellen Tatsachen, die über den Zusammenstoß eines Elektrons mit einem Atom bekannt sind. Liegt die Geschwindigkeit des Elektrons unterhalb der zur Ionisation erforderlichen, so sind vor allem zwei Fälle möglich: 1. Die Geschwindigkeit bleibt unterhalb einer gewissen Grenze u. das Elektron erfährt einen elast. Rückstoß seitens des Atoms. 2. Die Geschwindigkeit u. damit die kinet. Energie des Elektrons ist so groß, daß ein ganz bestimmter Betrag davon ans Atom abgegeben wird: $U = h\nu$, ein Elektron aus seiner Ruhelage entfernt wird u. bei seiner Rückkehr in dieselbe die Emission von Strahlung der Frequenz ν erfolgt. Von diesen Tatsachen ausgehend betrachtet Vf. den Mechanismus des Zusammenstoßes u. folgert, daß das nahende Elektron im Atom ein elektr. Feld erzeugt, indem es primär etwas wie einen „magnet. Strom“ darin hervorruft. Dieser Vorgang, den Vf. vor allem aus der Tatsache der Abstoßung des Elektrons folgert, stellt ein Analogon zu EWINGS Auffassung des Mechanismus der induzierten Magnetisierung in diamagnet. Körpern dar. Um zu zeigen, wie diese Auffassung rückschließend zu den richtigen Differentialgleichungen u. vor allem zur quantenhaften Energieübertragung im Sinne der Erfahrung führt, konstruiert Vf. ein Modell, bestehend aus einem um den einen Pol als Achse drehbaren Stabmagneten, auf den ein Elektron mit verschiedenen Geschwindigkeiten zufliegt. Das Elektron setzt den Magneten in Schwingungs- oder Drehbewegung, woraus sich sowohl das von der Erfahrung geforderte elektr. Feld ergibt, als auch mit Hilfe der Bewegungsgleichung des Magneten u. des Elektrons die quantenartige Energieaufnahme, bezw. elast. Reflexion des Elektrons. Vf. entwickelt weiter Vorstellungen für die Umwandlung der kinet. in Strahlungsenergie im Atom, indem er die Äquivalenz des „magnet. Stromes“ mit einer elektr. Hülle seinen Betrachtungen zugrunde legt, weiterhin das strahlende Element im Atom als einen elektr. Kondensator auffaßt u. analog einem HERTZschen Oszillator behandelt. Vf. leitet hieraus die Herausschleuderung eines Elektrons auf eine höhere Bahn durch den Elektronenstoß ab u. die Existenz des PLANCKschen Wirkungsquantums. — In einem Zusatz wird für die Umwandlung in strahlende Energie eine andere Vorstellung entwickelt, die die Schwierigkeit der Annahme eines elektr. Kondensators vermeidet, dafür aber das Modell kompliziert. Mittels dieses Modells wird das Zustandekommen des lichtelektr. Effekts demonstriert u. der Anschluß an BOHRs Theorie der Serienspektren. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 42. 129—42. 2/6. 1922.) KYROPOULOS.

H. Stanley Allen, *Der magnetische Charakter des Quantums*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. betrachtet das von WHITTAKER angegebene Modell als System magnet. Induktionsröhren, untersucht die Verteilung der magnet. Kraftlinien in dem Modell u. diskutiert die Folgerungen, die sich daraus für die von WHITTAKER betrachteten Probleme ergeben. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 42. 213—20. 4/7. 1922.) KY.

J. Alfred Ewing, *Bemerkung über Prof. Whittakers Schrift „Über den Quantenmechanismus im Atom“*. (Vgl. vorvorst. Ref.) Vf. bespricht WHITTAKERS Modell u. befaßt sich besonders krit. mit der Frage der Umwandlung der kinet. Energie des Elektrons in Strahlungsenergie u. WHITTAKERS Auffassung des Systems als eines HERTZschen Oszillators. Vf. hebt hervor, daß der „magnet. Strom“, der durch einen unelast. Stoß zustande kommt, in einer Richtung läuft u. damit wohl einem

einfachen geladenen Kondensator, nicht aber einem schwingenden äquivalent ist. Vf. ändert das magnet. Modell dahin ab, daß es beim Elektronenstoß Schwingungen ausführt, ähnlich der Unruhe einer Uhr. In der Ebene betrachtet, ergibt sich das skizzierte Modell (s. nebenstehend), in dem die nach außen gerichteten Pole des „Rades“ R und der Magnetstäbe $ABCD$ gleichnamig sind, so daß beim Passieren eines Elektrons u. Bewegung der Stäbe in der Papierebene Schwingungen in die Ruhelage auftreten, deren Energie als Strahlung erscheint. Weiter weist Vf. auf die Notwendigkeit der Mitwirkung des Äthers hin in der Vorstellung von WHITTAKER u. auf eine vereinfachte Vorstellung vom Zustandekommen des lichtelektr. Effekts. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 42. 143—46. 6/6. [6/5.] 1922.) KYROPOULOS.



L. Dede, *Das Reiben der Gefäßwand mit dem Glasstabe* (Bemerkung zu der Erwiderung des Herrn FRICKE). Vf. kommt auf die Erwiderung FRICKES (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 365; C. 1922. III. 1111) zurück; die Verss. mit $MgNH_4PO_4$ zeigen deutlich, daß in dem Fall, wo die Glassuspension vorhanden war, die Krystallisation ausblieb, während sie bei Reiben mit dem Gummiwischer eintrat. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 543. 1/12. [7/10.] 1922. Bad Nauheim, Inst. f. Quellenforschung.) REGLIN.

K. Jabłozyński und F. J. Wisniewski, *Das Gesetz des Gleichgewichts für Elektrolyte*. In einer früheren Arbeit (Sprawozd. Tow. Nauk W. 1918. 351) stellten die Vff. an Stelle der OSTWALDSchen Gleichung: $\frac{n^2}{n_0} = K$ eine neue Gleichgewichts-gleichung für Elektrolyte auf: $\frac{n^{1/2}}{n_0} = K$. Auf Grund kryoskop. Messungen wurde

der Koeffizient K für KCl , $NaCl$ u. $LiCl$ berechnet u. erwies sich nur für KCl konstant, während er für die beiden anderen Chloride mit der Konz. der Lsg. stieg u. bei hohen Konz. für $LiCl$ sogar negative Werte annahm. Diese Tatsache wurde durch die Hydratation der Ionen erklärt. Die Einführung der VAN'T HOFFschen Korrektur für die Berechnung der Ionenzahl aus kryoskop. Daten führte zu einer bemerkenswerten Konstanz für K ; für KCl wurde K : 3,09, für $NaCl$: 3,10 u. für $LiCl$: 2,93 erhalten. Der Hydratationsgrad der Ionen wurde für K' : 0, für Na' : 3, für Li' : 11 u. für Cl' : 0 Mol. H_2O gefunden. Analog verhält sich HCl . Nach Annahme der Hydratation des Ions $H = 9 H_2O$ wird der Gleichgewichts-koeffizient konstant $K = 4,74$.

Selbst für schwache organ. Säuren, wie CH_3COOH , wächst der aus dem OSTWALDSchen Gesetz abgeleitete Koeffizient K mit der Konz. der Lsg. Die von den Vff. aufgestellte Gleichung führt dagegen zu einem konstanten Wert für CH_3COOH . K : 0,00504. Ferner wurde die Gleichung der Vff. auch an ebullioskop. Daten für KCl , $NaCl$ u. $LiCl$ geprüft. Es zeigte sich auch hier, daß die Werte für K mit der Konz. der Lsgg. wachsen, für KCl u. $NaCl$ sogar in höherem Maße, als dies bei den kryoskop. Messungen der Fall war. Dies läßt sich nur erklären, indem man für die Ionen einen höheren Hydratationsgrad bei 100° als bei 0° annimmt. In Einklang damit steht die Tatsache, daß die Assoziation der Wassermoleküle sich mit der Erhöhung der Temp. verringert u. nur einzelne Wassermoleküle eine hydratisierende Wrkg. ausüben. Bei Annahme der Hydratation bei 100° für KCl : $4H_2O$, für $NaCl$: $6,5 H_2O$ u. für $LiCl$: $11 H_2O$ wurden für K konstante Werte, für KCl $K = 2,11$, für $NaCl$ $K = 2,14$, für $LiCl$ $K = 1,87$ erhalten. K ist kleiner bei 100° als bei 0° , d. h. der Ionisationsgrad fällt mit der Erhöhung der Temp. Dies läßt sich nur damit erklären, daß der dielektr. Koeffizient des W. mit der Erhöhung der

Temp. geringer wird. Die Vf. schliesen aus dieser Tatsache, daß der Gleichgewichtskoeffizient für wss. Lsgg. dem dielekt. Koeffizienten proportional ist, d. h. $K = \alpha \cdot \epsilon$ (α ist eine für jedes einzelne Salz konstante Größe). Auf Grund der Durchschnittswerte von K berechnen sie den Ionisationsgrad von KCl , $NaCl$ u. HCl bei verschiedenen Konz. u. Temp. Schließlich werden die auf Grund kryoskop. u. ebullioskop. Daten berechneten Werte von K für $LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3 u. $CsNO_3$ zusammengestellt. Es zeigte sich, daß der Gleichgewichtskoeffizient dieser Nitrate u. der Sauerstoffsäuren überhaupt, mit der Erhöhung der Konz. kleiner wird. Dieses Verh. läßt sich durch Assoziation der Ionen mit den undissoziierten Teilchen, sowie der Assoziation der undissoziierten Teilchen untereinander erklären. (Roczniki Chemji 1. 116–34. 1921. Warschau, Univ.-Inst. f. anorgan. Chemie.)

LORIA.

Svante Arrhenius, *Einige Bemerkungen zur Ghoshschen Theorie der Elektrolytlösungen*. Vf. weist auf die vielen Widersprüche hin, welche die Erfahrung gegen die Theorie von GHOSH (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 211; C. 1921. III. 1055) erhebt. Nach NERNST ist die Fundamentalgleichung GHOSHs, was den darin auftretenden Zahlenfaktor betrifft, Bedenken unterworfen. Hieraus folgert Vf., daß, wenn der Zahlenfaktor anscheinend stark unrichtig ist, die recht gute numer. Übereinstimmung der nach GHOSH berechneten Werte mit den Beobachtungsdaten gänzlich verloren geht. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 9–35. 17/3. [Jan.] 1922. Stockholm.) WOLF.

Herbert Schönborn, *Über die Beweglichkeit radioaktiver Ionen in der Bunsenflamme*. Gemessen wird die Beweglichkeit der beim Zerfall von $Th\ C$ entstehenden positiv geladenen Rückstoßatome ThC'' . In der Flamme eines Mekerbrenners sind zwei durch W. gekühlte Elektroden übereinander angeordnet, von denen die obere netzförmig ausgebildet ist u. in Th-emanation aktiviert werden kann, während die untere aus einem einfachen Röhrchen besteht. Wird die Elektrodenspannung derart angelegt, daß die beim Zerfall des radioakt. Nd. der oberen Elektrode entstehenden Rückstoßatome gegen die Flammengase nach unten wandern, so können sie die untere Elektrode erreichen, also durch ihren Zerfall im Elektroskop nachgewiesen werden, wenn ihre im Bereich des kleinsten Potentialgradienten erlangte Geschwindigkeit die Flammengeschwindigkeit gerade übersteigt. Durch Messungen der Flammengeschwindigkeit u. der Potentialverteilung mittels Sonden läßt sich dann die Beweglichkeit bestimmen. Dieselbe liegt je nach der Temp. zwischen 200 u. 400°, in Übereinstimmung mit den von LUSBY für Metallionen in der Bunsenflamme gefundenen Werten. (Ztschr. f. Physik 4. 118–130. 1921.)

SCHÖNBORN.*

Maria Hornyak, *Über Oberflächenionisation*. Unter Verwendung der Meßanordnung u. Methode von FONOVIČS (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 128. 5) prüfte Vf. die Beeinflussung der Form des Feldes in einem Plattenkondensator bei verschiedener Plattendistanz. Es zeigt sich, daß das Feld bei 11 cm Plattendistanz noch hinreichend gleichartig ist. Durch Variieren der Plattendistanz bei bestimmter Restreichweite wurde versucht Oberflächenionisation zu erhalten. Die Vers. zeigen hinsichtlich der Abhängigkeit der Kurvenform von Stromstärke u. dem Verhältnis Restreichweite u. Plattendistanz, daß nur ungefähr bis zu 4 Volt/cm eine Übereinstimmung der Kurven mit der theoretischen von RUTHERFORD erhalten wird. Es werden die Beweglichkeiten der positiven u. negativen Ionen berechnet u. gefunden, daß von fast fünfmal so großer Plattendistanz als Reichweite angefangen für ein Präparat, das auf 1,4 cm Reichweite abgeschirmt, eine Stärke von ungefähr 68 e. s. E. hat, bei 10 bis 15 Volt Potentialdifferenz, mit anderweitig erhaltenen Werten befriedigende Übereinstimmung sich ergibt. Bei höheren Spannungen als 15 Volt ist die Voraussetzung, daß das Spannungsgefälle an der ionisierten Platte gleich Null wird, für die RUTHERFORDSche Theorie nicht mehr hinreichend erfüllt. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 130. 135–47. 27/1. 1921.)

WOLF.

W. Romanoff, *Über selektive Absorption elektrischer Wellen in Dielektrika.* (Vgl. Ann. d. Physik 40. 281; C. 1913. I. 1171.) Vf. vermutet in den selektiven Absorptionen im Gebiete der elektr. Wellen Eigenschwingungen der Solvate sowie komplizierterer molekularer Gruppen. Die von ihm ausgearbeitete Methode eignet sich speziell für die Unters. stark absorbierender Substanzen. Die elektr. Wellen hatten eine sehr kleine Dämpfung von 0,01—0,005. Der Vibrator wird vom Hochspannungsstrom eines TESLA-Transformators erregt. Zum Schutze der Drähte gegen die unmittelbare Wrkg. des TESLA-Transformators dient eine metall. Schutzkammer. Längs der Drähte verbreiten sich reine starke Wellen, deren Periode von derjenigen des erregenden Systems abhängt. Bringt man zwischen die Drähte eine kleine Menge, einige Tropfen, des zu untersuchenden Dielektrikums, das die elektr. Wellen absorbiert, so kann man aus seiner Erwärmung Schlüsse auf den Absorptionskoeffizienten ziehen. Man erhält so allerdings keine absol. Werte des Absorptionskoeffizienten. Die Erwärmung des Tropfens wird mittels eines Thermoelements bestimmt; dieses bestand, um chem. Wrkgg. auszuschließen, aus einem mit Pt-Rh verlöteten Pt-Draht. Das Wellenlängeintervall betrug 57—88 cm. Durch schrittweise Verlängerung der Wellenlänge ist es möglich, die Kurve, welche die Abhängigkeit der Erwärmung des Dielektrikums von der Länge der absorbierten Wellen darstellt, in diesem Intervall zu konstruieren. Da diese Erwärmung von der Dämpfung der absorbierten Welle abhängen kann, muß man das logarithm. Dämpfungsdekrement der Welle bestimmen. Auch ist notwendig, um die Absorption der Wellen bei verschiedener Länge zu vergleichen, die Erwärmung des Tropfens bei ein u. derselben Energie der auf den Tropfen fallenden Welle zu messen. Zu diesem Zwecke war der Brücke des Resonators ein Thermoelement parallel geschaltet, dessen Angaben proportional der Energie der im Meßresonator erregten Wellen waren. Das Thermoelement ist, um Störungen zu vermeiden, nicht im Bauche der elektr. Kraft, sondern in der Nähe der Brücke in einem solchen Abstand von dieser angebracht, daß die Absorption der Wellen durch das Dielektrikum noch genügend groß ist, um mittels eines empfindlichen DUBOIS-RUBENSschen Panzergalvanometers gemessen zu werden. Eine besondere Konstruktion des Thermoelements sorgte außer seiner Lage für vollständige Beseitigung der schädlichen Reflexionen. Die Absorption wurde an den 5 Alkoholen: *Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl-, Amylalkohol* gemessen, die alle eine starke Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge zeigen, wobei sich bei der Halbwellenlänge von 285 mm offenbar ein Gebiet maximaler Absorption befindet. Die sekundären Maxima zeigen eine Abhängigkeit von der Vorgeschichte des Alkohols, was Vf. auf einen verschiedenen Zustand der schweren molekularen Gruppen schiebt, die bei diesen langen Wellen die Eigenschwingungen bedingen sollen. Schmale Absorptionsstreifen treten in dem untersuchten Wellenlängegebiet nicht auf. Doch ist selektive Absorption für alle 5 untersuchten Alkohole unzweifelhaft vorhanden. (Ann. d. Physik [4] 69. 125—46. 2/11. 1922. [1917.] Moskau.)


BVK.

G. F. Rochat, *Quantitative Studie über die binokulare Verschmelzung von Komplementärfarben.* Die bisherigen Verss. zu vergleichswisen Studien der monokularen u. binokularen Farbenmischung leiden unter dem Umstand, daß der binokulare u. der monokulare Vers. nicht unmittelbar aneinander schlossen, so daß der Farbenvergleich nach dem Gedächtnis gemacht werden mußte. Vf. gibt eine Anordnung an, welche gestattet, das gleiche Farbenpaar unmittelbar nacheinander monokular u. binokular zu betrachten. Meßbare Verbreiterung von Spektroskopspalten gestattet die einzelnen Spektralfarben in einem meßbaren Verhältnis zu physiolog. Weiß zu mischen. Die folgenden Farbenpaare wurden so zusammengesetzt: 585 $\mu\mu$ (gelb) u. 485 $\mu\mu$ (blau), 617 $\mu\mu$ u. 489 $\mu\mu$, 656 $\mu\mu$ u. 492 $\mu\mu$, 671 $\mu\mu$ u. 493 $\mu\mu$. Farben, die bei monokularer Betrachtung komplementär sind, bleiben

es auch bei binokularer. Das Mischungsverhältnis zu Weiß ist in beiden Fällen nahezu das gleiche. Doch gehört dazu bei binokularer Betrachtung im allgemeinen etwas mehr von der kurzwelligeren Komponente. Die Gleichartigkeit der Mischungsregeln in beiden Fällen spricht gegen die Auffassung, daß die physiolog. Farbmischung auf einem chem. Prozeß in der Retina beruhe. In diesem Falle könnte eine Mischung von Farben auf den Retinen der beiden Augen nicht stattfinden. (Archives néerland. sc. exakt. et nat. [3] 7. 263—67. 1922. Groningen, Univ.) BYK.

M. Tscherning, *Die Youngsche Theorie des Farbensehens*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86 227; C. 1922. II. 550.) Die photometr. Gläser benutzt Vf. zum Studium der Farbenempfindlichkeit. Die YOUNGSche Theorie formuliert er so, daß beim Farbensehen gewissermaßen drei voneinander unabhängige Augen vorhanden sind, die bezw. Rot, Grün u. Violett wahrnehmen. Das Violettauge ist im Dunklen allein empfindlich. Bei abnehmender Helligkeit bleibt das Gesichtsfeld des Violettauges unverändert, während sich diejenigen der beiden anderen zusammenziehen. Daher erscheint bei schwacher Beleuchtung eine Flamme in unmittelbarer Umgebung des Fixpunktes des Auges rot, in größerer Entfernung davon violett. Wie die Verss. zeigen, werden die Eindrücke des Violettauges vom Gehirn etwas später perzipiert als die der beiden anderen. (Archives néerland. sc. exakt. et nat. [3] 7. 450—53. 1922. Kopenhagen) BYK.

J. Lifschitz und Georg Beck, *Zur Optik disperser Systeme*. V. (IV. vgl. Kolloid-Ztschr. 26. 58; C. 1920. III. 82.) Vf. berichtigen zunächst einige nicht im Ref. enthaltene Berechnungsrirrtümer in Teil III. (Kolloid-Ztschr. 26. 10; C. 1920. I. 547). Zur Beseitigung der Unstimmigkeiten über das Verh. von *Arsentrisulfid-solen*, die zwischen ihren Angaben u. denen von WINTGEN bestand, unternommene Verss. ergaben, daß ein feiner Beschlag von Sulfiden an der Einfallsfläche des PULFRICH-Prismas die früheren Ergebnisse der Vf. gefälscht hatte. Vermeidung dieser Fehlerquelle führte zu recht befriedigender Übereinstimmung mit WINTGEN in den gemessenen Werten der D. u. der spezif. Refraktion. (Kolloid-Ztschr. 31. 13—15. Juli [15/5.] 1922. Groningen, Univ.) BEHRLE.

R. Cornubert, *Molekulare Brechung und Dispersion*. (Vgl. Rev. gén. des Sciences pures et appl. 33. 432; C. 1923. I. 569.) Vf. bespricht zunächst die störenden Einflüsse auf die molekulare Brechung infolge der Konst. der Verbb. Es werden an Hand der Arbeiten von BRÜHL, EISENLOHR, v. AUWERS, LANDOLT, WILLSTÄTTER usw. die Einflüsse verschiedener Arten konjugierter Doppelbindungen u. konjugierter dreifacher Bindungen diskutiert, die sich durch Anwachsen der Brechung u. Dispersion äußern. Weiter führt Vf. Material an über die Einww. von elektronegativen Radikalen, Ringschließung, Doppelgruppen. Aus den Ergebnissen folgert Vf., daß eine *Erhöhung der molekularen Brechung* auf ein konjugiertes System, einen Dreiring, einen Vierring oder eine halbcyclische Doppelbindung vom Typus  C=CH₂, schließen läßt. Bei Nichterhöhung darf auf

Fehlen konjugierter Doppelbindungen nicht geschlossen werden. In diesem Sinne hält Vf. Konstitutionsklärungen in fraglichen Fällen für möglich. Schließlich erörtert Vf. die Möglichkeit, tautomere Gemische wie Keto-Enolgleichgewichte oder Pseudo-säure-Säuregleichgewichte refraktometr. zu analysieren. Im allgemeinen scheint die Refraktometrie zwar nicht sehr empfindlich zu sein, jedoch zusammen mit den anderen Methoden zur Klärung der Tautomerieverhältnisse beizutragen. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 33. 471—83. 15/8. 1922.) LINDNER.

G. Szivessy, *Über die Temperaturabhängigkeit der Dispersion der magnetischen Doppelbrechung*. (Vgl. Ann. der Physik [4] 68. 127; C. 1923. I. 568.) Die Temp.-Abhängigkeit der Dispersion der magnetischen Doppelbrechung bildet eine weitere Möglichkeit zur Prüfung der LANGEVINschen Theorie der magnetischen Doppel-

brechung. Für die COTTON-MOUTONSche Konstante C soll das HAVELOCKsche Gesetz: $C = h \frac{(n^2 - 1)^2}{n \lambda}$ gelten, wo n der Brechungsindex, λ die Wellenlänge, h eine von der Natur u. der Temp. der Fl. abhängende Konstante ist. Nach LANGEVIN sollte $h \vartheta \delta$ (ϑ absol. Temp., δ D.) bei derselben Fl. für alle Temp. u. Wellenlängen denselben Wert haben. Die Prüfung wurde an Nitrobenzol durchgeführt, das sich durch sein großes C für genaue Messungen besonders eignet. Da es nicht anging die Temp. der Fl. länger als $\frac{1}{2}$ Stde. konstant zu halten, wurde die Temp. bei konstant gehaltener Wellenlänge variiert. Zur Verwendung kamen die Wellenlängen 486, 540, 589, 620, 656 $\mu\mu$. Die Best. des Brechungsindex u. seiner Temp.-Abhängigkeit wurde für 486, 589 u. 656 $\mu\mu$ durchgeführt; die den übrigen Wellenlängen entsprechenden Werte wurden durch Interpolation ermittelt. Die COTTON-MOUTONSche Konstante nimmt nach den Messungen des Vf. für alle Wellenlängen schneller zu, als die LANGEVINSche molekulare Orientierungstheorie verlangt. Die Dispersion der magnet. Doppelbrechung gehorcht bei allen Temp. dem HAVELOCKschen Gesetz. Die LANGEVINSche Theorie vermag die Temp.-Abhängigkeit der Dispersion nicht richtig wiederzugeben. (Ann. der Physik [4] 69. 231—40. 16/11. [26/5.] 1922. Münster, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Georges A. Dima, Beitrag zum Studium der photoelektrischen Wirkung an Metallverbindungen. Vf. hat den photoelektr. Effekt an Verb. von Metallen verschiedener Valenz mit elektronegativen Elementen untersucht. (Tabelle im Original.) Die Verb. mit der höheren Valenz des Metalls erzeugt den kleineren photoelektr. Effekt. Die Leitfähigkeit erhöht die Emission nicht, PbO_2 z. B. mit besserer Leitfähigkeit wie PbO , hat eine niedrigere photoelektr. Emission als letztere. Die höheren Oxyde zeigen die Erscheinung der Ermüdung nicht; dagegen ermüden die niederen Oxyde rasch, vielleicht durch eine oberflächliche Oxydation. MoO_3 zeigt unter Einw. des ultravioletten Lichts eine Erhöhung des photoelektr. Effekts unter Umschlag der Farbe in violett; wahrscheinlich findet eine Red. statt. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Cluj 1. 63—64. Dezember [14/4.] 1921. Cluj [Rumänien], Univ.) JUNG.

L. Hamburger, Über Lumineszenzcentra und Änderungen des Gasdruckes bei elektrischen Entladungen in Spektralröhren. I. (Vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 18. 1; C. 1918. II. 1013.) Beim Durchgang elektr. Entladungen durch eine Spektralröhre wurden an den Anoden, bezw. an der Kathode Änderungen des Gasdruckes beobachtet. Dieser Druckeffekt ist hauptsächlich zurückzuführen auf die verschiedene Zahl der Molekeln, die bei der Entladung der positiven u. negativen Ionen an Anode u. Kathode entstehen. Der elektr. Wind spielt dabei so gut wie gar keine Rolle. Eine physikal. Deutung der Faktoren, die den Druckeffekt (Δp) verursachen, erscheint möglich, Δp ist abhängig von den elektr. Variablen, vom Gasdruck u. der Art des Gases, d. h. die Größe der Druckunterschiede verändert sich mit der Zahl, M , Ladung u. Beweglichkeit der positiven u. negativen Ionen. — In der leuchtenden positiven Säule kommen mit M . beladene positive u. negative Ionen vor wie auch in erheblicher M . Elektronen, welche letztere hauptsächlich den Strom transportieren. — Die für Δp abgeleiteten theoret. Formeln werden an den experimentellen Ergebnissen geprüft u. bilden auf dem Gebiete der Elektrolumineszenz eine Stütze für die Anschauungen von CHILD (Physical Review [2] 15. 33; C. 1921. I. 757) bezw. FRANCK u. HERZ (Physikal. Ztschr. 20. 132; C. 1919. III. 145). — Die katalyt. Eigenschaften werden durch die äußeren Elektronen des Atoms bestimmt, u. die Erfahrungen auf opt. Gebiet bestätigen die Zulässigkeit der Annahme von gelockerten Zuständen bei der Theorie der Katalyse. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 545—53. 1/12. [12/10.] 1922. Dordrecht.) BEHRLE.

Ludwig Schiller, Dimensionsbetrachtungen unter Zugrundelegung des Gleichverteilungssatzes. Unter Hinweis auf die Bedeutung der Dimensionsbetrachtungen

als heurist. Prinzip zum Aufsuchen von Gesetzmäßigkeiten wird gezeigt, daß man durch Dimensionierung des At.-Gew. als Masse (Masse des Atoms) u. der Temp. als Energie (eines Freiheitsgrades des Atoms d. h. unter Zugrundelegung des Gleichverteilungssatzes) so auf eine Anzahl wichtiger Gesetzmäßigkeiten geführt wird: DULONG-PETIT'sches Gesetz, WIEDEMANN-FRANZ'sches Gesetz, CROMPTON-WALDEN'sche Regel usw. Zwei neue Beziehungen

$$\frac{\alpha \cdot \Sigma}{\sigma} = \text{Konst. u. } \alpha \cdot \Sigma \cdot A = \text{Konst.},$$

(α Ausdehnungskoeffizient, Σ Schmelzwärme, σ spezif. Wärme) werden aufgestellt, die für eine Anzahl fester Elemente (Pb, Cd, Au, K, Co, Cu, Na, Ag, Sn, Bi) gute Übereinstimmung mit der Erfahrung zeigen. (Ztschr. f. Physik 5. 159—62. 23/5. [24/3.] 1921; Physikal. Ber. 3. 1199. Ref. SCHILLER.) PFLÜCKE.

W. Herz, *Über Verdampfungswärmen*. Die von YOUNG (Proc. R. Dublin Soc. 12. 374) mitgeteilten Angaben über die *Verdampfungswärmen* bei wechselnden Temp. liefern ein Beispiel für die Theorie der übereinstimmenden Zustände, indem die Quotienten aus den Verdampfungswärmen bei gleichen Bruchteilen der krit. Temp. eine vortreffliche Konstanz ergeben. Aus einer Tabelle ist diese Konstanz ersichtlich. Auch ist die Differenz Δ aus zwei hintereinander kommenden Quotienten

$$\Delta = \frac{L}{T}$$

d. h. Verdampfungswärme : Temperatur konstant, u. in der Nähe der

krit. Temp. werden die Differenzen größer. Dieses Verh. zeigen *Pentan*, *Hexan* u. andere KW-stoffe, sowie *Chlor*-, *Brom*- u. *Jodbenzol*, *CCl₄*, *Zinnchlorid*, *Äthyläther*, *Methyl*, *Äthyl*- u. *Propylformiat*, *Methyl*-, *Äthyl*- u. *Propylacetat*, *propionat* u. *butyrat* u. *Methyl*-, *Äthyl*- u. *Propylalkohol*. Mit steigendem Mol.-Gew. tritt innerhalb der Reihen eine geringe Abnahme für Δ auf. Abweichend ist das Verh. der *Essigsäure*, bei der die Verdampfungswärme zwischen 293—403° zunimmt, erst dann erfolgt der Abfall. Diese Anomalie hängt mit den Assoziationserscheinungen der *Essigsäure* zusammen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124. 56—58. 21/9. [19/6.] 1922. Breslau, Univ.) JUNG.

J. E. Verschaffelt, *Die Verlängerung der Dampfdruckkurve und vom „Durchmesser“*. Gemäß der Gleichung von VAN DER WAALS werden die D.D. der koexistierenden Phasen oberhalb des krit. Punktes konjugiert imaginär. Ihr Mittelwert ist also reell, und der „Durchmesser“ der Grenzkurve besitzt eine reelle Verlängerung. Die Ordinate des Durchmessers strebt für $T = \infty$ dem Wert 0 zu, so daß das Gesetz des geradlinigen Durchmessers jenseits der krit. Temp. einen Übergang zu negativen Ordinaten zur Folge haben würde. — Die Dampfdruckkurve besitzt ebenfalls eine reelle Verlängerung, die bis ins Unendliche reicht. Nach der von VAN DER WAALS gegebenen empir. Formel würde ein Maximalwert asymptot. erreicht. (Physica 2. 143—45. 1922; Physikal. Ber. 3. 1191—92. Ref. HENNING.) PFLÜCKE.

Hugh S. Taylor, *Katalyse und Katalysatoren bei chemischen Prozessen*. Zusammenfassende Darst. des im Titel genannten Problems. 1. *Einleitung*: Katalysatoren werden im Verlauf der katalysierten Rk. chem. nicht, wohl aber physikal. an der Oberfläche verändert, was durch einige Photographien erläutert wird. Bezüglich der Wirkungsweise ist Vf. der Ansicht, daß z. B. bei der Hydrierung des Äthylens das Ni vorübergehend mit den reagierenden Gasen labile Anlagerungsverbb. bildet. 2. *Methoden zur Aufsuchung von Katalysatoren*. In einer Tabelle werden die wichtigsten katalysierbaren Rk. mit den dazugehörigen Katalysatoren aufgezählt u. erläutert. 3. *Die Form der Katalysatoren; Trägersubstanzen*. Es wird betont, daß bei festen Katalysatoren möglichst große Oberfläche ein wesentlicher Faktor ist, u. eine Reihe von Trägersubstanzen aufgezählt. 4. Hierauf gibt Vf. eine Übersicht über die *Theorien der Katalyse* u. bespricht zum Schluß noch die katalysatorenfördernden Substanzen u. die Katalysatortgifte. (Journ. Franklin Inst. 194. 1—27. Juli [23/2.] 1922. Princeton, Univ.) MARK.

B. Anorganische Chemie.

F. Martin und O. Fuchs, *Über die Gewinnung von Schwefeldioxyd aus Erdalkalisulfaten und Eisen bezw. Eisensulfid*. Fe bewirkt als Reduktionsmittel bei Erdalkalisulfaten einen vorteilhaften Verlauf der Rk. Es oxydiert sich bis zum Eisenoxyd u. bindet das Erdalkalioxyd, so daß das energieärmere Ferrit entsteht. — Bei den Verss. wurde das Substanzgemisch in einem Porzellschiffchen im elektr. Ofen in einem konstanten N_2 -Strom erhitzt u. die Menge des SO_2 durch Absorption in gemessener J-Lsg. ermittelt. Um den zeitlichen Verlauf zu verfolgen, wurde eine bestimmte Menge J in die Vorlage aus einer aufgesetzten Bürette zufließen gelassen u. die Entfärbung abgewartet. — Die Best. des im Rückstand gebliebenen Sulfids erfolgte durch Dest. in Ggw. von $SnCl_2$ zur Vermeidung der Zers. des H_2S durch Fe^{III} . Der in NaOH aufgefangene H_2S wurde durch Eingießen in angesäuerte J-Lsg. u. Zurücktitrieren des Überschusses bestimmt (vgl. App. im Original). In alkal. Lsg. wird H_2S bis zur H_2SO_4 oxydiert; die sulfidhaltige NaOH wurde deshalb vor dem Eingießen in die J-Lsg. durch H_2SO_4 fast neutralisiert. — Durch Einw. hinreichend bemessenen Fe ist vollständige Red. der Erdalkalisulfate zu Sulfid zu erzielen; die Einw. beginnt bei Temp. wesentlich unter den für C erforderlichen. Die Red. ist bei $CaSO_4$ bei etwa 750° , bei $SrSO_4$ bei etwa 850° , bei $BaSO_4$ bei etwa 950° in einer halben Stde. vollständig. — Wendet man zur vollständigen Red. nicht ausreichende Mengen Fe u. um rund 150° höhere Temp. an, so tritt B. von SO_2 in rascher Rk. ein. Das Optimum der Ausbeute an SO_2 liegt für $CaSO_4$ bei $CaSO_4 + \frac{16}{15} Fe$ mit theoret. 80% SO_2 , für $SrSO_4$ bei $SrSO_4 + \frac{9}{8} Fe$ mit theoret. 83,9% SO_2 . — Bei der Einw. von Fe bilden sich Ferrite von gut definierter Zus.: $3CaO \cdot 2Fe_2O_3$; $2SrO \cdot Fe_2O_3$; $BaO \cdot Fe_2O_3$. — Von dieser Zus. ist das Optimum der Ausbeute u. die Zus. des Rückstandes abhängig. — Dieser enthält neben dem Ferrit überschüssiges Sulfat u. Sulfid bei Anwendung von wenig Fe innerhalb der Grenzen beim $CaSO_4$ von $0 - \frac{16}{15}$, bei $SrSO_4$ von $0 - \frac{9}{8} Fe$ auf 1 Mol. Sulfat. Er enthält bei gesteigertem Zusatz neben dem Ferrit Erdalkalisulfid u. FeS , beim $CaSO_4$ innerhalb der Grenzen $\frac{16}{15} - \frac{11}{6}$, beim $SrSO_4$ $\frac{9}{8} - \frac{5}{4} Fe$ auf 1 Mol. Sulfat, bei weiterhin gesteigertem Fe-Zusatz FeS u. FeO neben Ferrit bei $CaSO_4$ innerhalb $\frac{11}{6} - \frac{10}{3}$, beim $SrSO_4$ innerhalb $\frac{5}{4} - \frac{7}{2} Fe$ auf 1 Mol. Sulfat. Für die Grenzwerte $\frac{10}{3}$ bzw. $\frac{7}{2}$ tritt vollständige Red. zu Sulfid ein. — Die Einw. von FeS auf Erdalkalisulfate unter Entw. von SO_2 erweist sich als wesentliche, rasch verlaufende Teilrk. Für die techn. Anwendung erscheint auch Pyrit unter Fe_2O_3 -Zusatz brauchbar. — In geringem Maße tritt die B. von elementarem S ein; beim $CaSO_4$ beträgt die Ausbeute etwa $\frac{1}{8}$ des SO_2 , beim $SrSO_4$ weniger. — Für die techn. Anwendung ist die Tatsache bedeutsam, daß die Erdalkaliferrite mit reduzierenden Gasen zu metall. Fe nebst freiem Erdalkalioxyd reduziert werden können. Die freien Basen können mit h. W. ausgezogen bezw. ausgeschlemmt werden. Die im Rückstand befindlichen Reste von Erdalkalisulfat werden zu Sulfid reduziert, es bildet sich FeS ; der S wird also dem zweiten Prozeß restlos zugeführt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 125. 307—48. 18/12. [31/5.] 1922. Darmstadt, Techn. Hochsch.) JUNG.

G. Bredig und J. Michel, *Zur chemischen Kinetik der Überchlorsäure und ihrer Salze*. (Vgl. auch J. MICHEL, Dissertation, Karlsruhe 1921.) Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Red. wss. Überchlorsäure durch Ti^{III} u. Mo^{III} , sowie durch Cr^{II} in salzsaurer u. schwefelsaurer Lsg. wurde gemessen. Im Falle des Ti ist die Geschwindigkeit proportional der ersten Potenz der Konz., sowohl des Ti^{III} , wie des Perchlorates bzw. der Überchlorsäure. Die Konz. der H_2SO_4 oder HCl hat in verd. Lsgg. derselben nur geringen Einfluß, ihr Einfluß steigt von einer gewissen Säurekonz. an ungefähr linear mit dieser. Die Form der kinet. Gleichung ist von viel niedrigerer Ordnung, als sie von der Bruttork. verlangt wurde. Es muß daher hier eine die Geschwindig-

keit bestimmende Stufenrk. von niedrigerer Ordnung angenommen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Ti-Wrkg. steigt pro 10° Temperaturerhöhung auf ungefähr den dreifachen Wert. (Ztschr. f. physik. Ch. **100**. 124—38. 17/3. 1922. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) WOLF.

Roscoe G. Dickinson, *Die Krystallstruktur des Phosphoniumjodids*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 276; C. 1922. III. 27.) Unter Benutzung von LAUESchen Photogrammen untersuchte Vf. mittels Röntgenstrahlen die Krystallstruktur des regulär erscheinenden, tatsächlich jedoch tetragonalen PH_4J . Die Ergebnisse der Röntgenaufnahmen führen dazu, in der Einheit $6,34 \times 6,34 \times 4,62 \text{ \AA}$. P-Atome bei (000) u. $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ u. J-Atome bei $(0\frac{1}{2}, u)$ u. $(\frac{1}{2}, 0, \bar{u})$ anzunehmen, wo u sehr nahe 0,40 ist. Eine einfachere Struktur läßt sich zur Wiedergabe der Versuchsergebnisse nicht finden. Auf die Ähnlichkeit der Krystallstruktur mit derjenigen des NH_4Cl unterhalb 184° wird hingewiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 1489—97. Juli. [1/5.] 1922. Pasadena [Californien], Technol. Inst.) BÖTTGER.

Engen Stoll, *Die Dispersion der Luft und ihrer Hauptbestandteile im Spektralintervall: 4388—9224 \AA.-E.* Bei allen genauen Wellenlängenbestimmungen ist die genaue Kenntnis der Refraktion u. Dispersion der Luft unentbehrlich, u. für serien-theoret. Arbeiten dient sie zur Berechnung der Vakuumwellenlängen u. damit der Wellenzahlen. Die Messungen wurden nach der JAMINSchen Refraktometermethode ausgeführt. Die Best. des absol. Brechungsexponenten erfordert dabei außer der genauen Kenntnis der Druckvariation, der Temp. des Versuchsgases u. der Länge der Refraktometerrohren, insbesondere die Ermittlung der Zahl der Interferenzen für die verschiedenen Wellenlängen bei der betreffenden Druckänderung. Doch läßt sich die Ermittlung der Dispersion wesentlich vereinfachen, wenn man nur für eine einzige Wellenlänge eine Absolutbest. des Brechungsexponenten ausführt. Die Messungen wurden teils mit Laboratoriums-, teils mit Gartenluft ausgeführt. Die Mittelwerte der Beobachtungen ergaben als Dispersionsverlauf die Formel:

$$(n_0 - 1)_{00}^{760} \cdot 10^7 = 2871,87 + \frac{16,170}{\lambda^2} (\lambda \text{ in } \mu).$$

Die der Gartenluft angehörenden Absolutwerte übertreffen die in Laboratoriumsluft um 2—3 Einheiten in der ersten Dezimale des Refraktionswertes $(n_0 - 1) \cdot 10^7$, was auch in den Konstanten der beiden nahezu äquivalenten Dispersionsformeln zum Ausdruck kommt. Die nahezu konstante Wertdifferenz ist dem in Laboratoriumsgegenüber Gartenluft verminderten O_2 - u. entsprechend erhöhtem CO_2 -Gehalt zuzuschreiben. Mit der gleichen Anordnung u. Methode wurden die Dispersionsmessungen der drei Hauptbestandteile der atmosphär. Luft O_2 , N_2 u. CO_2 vorgenommen. Die erreichte Genauigkeit von $(n_0 - 1)$ beträgt für die Absolutbest. etwa 0,02%, für die Relativbest. (Dispersionsmessung) etwa 0,01%. (Ann. der Physik [4] **69**. 81—111. 2/11. [Juni.] 1922. Zürich, Univ.) BYK.

Umberto Sborgi und Lelio Ferri, *Über Borate. Das System $(\text{NH}_4)_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ (bei 45° und 90°).* Das Studium dieses Systems bei 0° , 10° u. 30° hatte die Existenz stabiler Verbb. vom Typus 1-5-8 u. 1-2-4 zu Tage gefördert, u. bei 60° wurde noch eine von der Zus. 1-4-6 gefunden. Bei 45° haben sich nun alle drei erwähnten Zuss. als stabil erwiesen. Die Verhältnisse sind in einem Zustandsdiagramm wiedergegeben. Bei 90° erwies sich die Unters. als noch wesentlich schwieriger, doch ließen sich auch hier mit Sicherheit die 3 Verbb. 1-5-8, 1-2-4 u. 1-4-6 feststellen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **31**. I. 324—29. 23/4.* [5/3.] 1922. Pisa, Univ.) MARK.

John Marshall, *Die Quantentheorie des sekundären Wasserstoffspektrums*. Vf. betrachtet die Spektrallinien, die ausgesandt werden, wenn ein Elektron eine Bahn um zwei Anziehungszentren beschreibt, indem er die allgemeinen Annahmen der

Quantentheorie von SOMMERFELD u. WILSON zugrunde legt u. die Zentren ruhend annimmt. Die Annahmen entsprechen einem Wasserstoffmolekül, welches ein Elektron verloren hat u. dessen anderes um die positiven Kerne kreist. Vf. behandelt das Problem allgemein mathemat. u. faßt so das vorliegende Untersuchungsmaterial zusammen. Die ausführlich wiedergegebenen Berechnungen vgl. im Original. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 42. 247—56. 6/7. [18/3.] 1922.) KYROPOULOS.

V. Kohlschütter und K. Steck, *Zur Kenntnis topochemischer Reaktionen: Über die Krystallbildung in kolloiden Metallen.* Die Vff. untersuchen, ob in kolloiden Systemen bei Ausschaltung chem. Zwischenvorgänge Krystallb. beobachtet werden kann und ob, bzw. mit welchem Effekt die Krystallb. hervorgerufen wird. Durch ausgedehnte systemat. Unterss. mit geschützten Solen unter Anwendung von LEASCHMAG Ag, Collargol und Elektrargol, mit ungeschützten Solen (Ag-Sol nach KOHLSCHÜTTER, Au-Sol nach DONAU [Monatshefte f. Chemie 26. 525; C. 1905. II. 21.] und den entsprechenden unter W. aufgehobenen Gelen wird festgestellt, daß in reinen ungeschützten Au-Solen, die außer den in ihren Micellen u. in der intermicellaren Fl. vorhandenen geringen Mengen von Ag⁺ bzw. Au⁺ keine Fremdstoffe enthalten, sowie in ihren unter W. verwahrten Gelen selbst in langen Zeiten keine erkennbare Krystallb. stattfindet. — Verss., bei denen die Einw. von Fe⁺⁺⁺ u. Ag⁺ auf koagulierte Gele u. andere Bildungsformen des Ag studiert wurden, beweisen, daß auf dem Umwege über die umkehrbaren Rkk. $Ag + Fe^{+++} \rightleftharpoons Ag^+ + Fe^{+++}$ u. $Ag + Ag^+ \rightleftharpoons Ag_2^+$ Silber von mkr. nicht erkennbarer kristalliner Beschaffenheit bei gewöhnlicher Temp. in ausgebildete Krystalle umgewandelt werden kann; dabei scheint die erstere Rk. deutlich die wirksamere zu sein. Die Krystallb. in kolloiden Metallsgg. erscheint als sehr charakterist. Äußerung einer intermicellaren chem. Umsetzung. — Auch bei der Red. von Ag⁺-Lsgg. mit Fe⁺⁺, die vorübergehend kolloiddisperses Metall liefern, bilden sich innerhalb eines gewissen Konzentrationsgebietes kristalline Formen. Die Krystallb. erfolgt nicht durch Zusammenschluß kleiner kristalliner Teilchen, sondern durch eine chem. „Reifungs“rk. infolge Einbeziehung des Ag der Micellen in die angeführten umkehrbaren Rkk., wobei dem topochem. Moment der räumlichen Zusammendrängung der Reaktionskomponenten in u. an den kolloiden Teilchen wahrscheinlich sowohl für den Eintritt der Rk. als auch die spezif. Ausbildungsform des kristallinen Ag maßgebende Bedeutung zukommt. — Die Krystallisationsformen des Ag wurden an verschiedenen Oxyden u. Sulfiden beobachtet. An Cu₂O in AgNO₃ traten bei n. Lsg. nach einigen Min., bei 1/10 n. Lsg. nach einigen Stdn. schon mit bloßem Auge sichtbare, feine Fäden von weißglänzendem Ag auf, die von den Oxydulaggregaten mit einer mittleren Anfangsgeschwindigkeit von ca. 0,3 mm in 5 Min. in die Lsg. hineinwuchsen. Ähnlich reagierten unter anderen BeS, Cu₂S; ZnO, PbO; deutliche Polyederb. bei ZnO, u. PbS. Änderungen der Konz. wirken auf die Größe der Gebilde, nicht auf die typ. Form; bei erhöhter Temp. erfolgen die Ag-Ausscheidungen rascher. Bei sämtlichen Verss. geht die Ag-Ausscheidung von einem festen Körper aus u. wird in die Lsg. getragen. Die oft beträchtliche Ag-Abscheidung ist im Verhältnis zu den angewendeten Substanzmengen rein chem. nicht zu erklären; die Abscheidungsform erinnert an die vielfach durch Elektrolyse erhaltene. Am Cu₂O konnte bewiesen werden, daß die Fortsetzung der rein chem. Rk. auf eine EK. zurückzuführen ist, die durch den Konzentrationsunterschied an Ag⁺ unmittelbar am festen Pulver gegenüber der Lsg. entsteht, sei es durch Adsorption, sei es durch Verarmung infolge einer anfänglichen chem. Ausscheidung. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 554—68. 1/12. [14/10.] 1922. Bern, Univ.) REGLIN.

W. E. Ringer, *Beobachtungen, betreffend die Strahlung der Kaliumsalze und über die Frage, ob Caesium radioaktiv ist.* Es ist überraschend, daß in der Reihe der Alkalien im Gegensatz zu den Erdalkalien das Element mit dem höchsten At-

Gew. Cs nicht radioaktiv ist, wohl aber die leichteren Elemente K u. Rb. Die Strahlung des Cs, falls vorhanden, dürfte sehr weich sein. Vf. trifft deshalb eine Anordnung, die auch sehr weiche Strahlen berücksichtigt. Jedoch gelingt es ihm nicht, eine Aktivität von Cs nachzuweisen. Aus physiolog. Gründen vermutet Vf. eine Beeinflussung der Aktivität des K durch Fe. Doch auch in dieser Beziehung sind die Verss. negativ. Die Aktivität des $K_4Fe(CN)_6$ u. $K_3Fe(CN)_6$ ist wie die des KCl dem K-Gehalt genau proportional, u. metall. Fe oder Ni in Blättchenform hat keinen spezif. Einfluß auf die Strahlung des K. Die schwache Radioaktivität, die man regelmäßig an käuflichen Cs-Salzen beobachtet; ist auf radioaktive Verunreinigungen zurückzuführen, da sie verschwindet, wenn man in der Lsg. Ndd. von $Fe(OH)_3$, CuS oder $BaSO_4$ erzeugt. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3] 7. 431—40. 1922. Utrecht, Univ.)

BYK.

A. Smits, *Das elektromotorische Verhalten des Aluminiums. Antwort auf die Erwidernng des Herrn A. Günther-Schulze.* Vf. wendet sich nochmals gegen die Theorie von GÜNTHER-SCHULZE (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 523; C. 1922. I. 1223) u. betont, daß seine Resultate nicht für u. auch nicht gegen die Annahme eines Oxydhäutchens von molekularer Dicke, das die Elektronen durchläßt, sprechen. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 543—45. 1/12. [15/10.] 1922. Amsterdam, Univ.)

G. Urbain, *Über das Keltium, Element der Atomnummer 72.* Gegenüber COSTER u. HEVESY (Nature 111. 78; C. 1923. I. 1005), die das Element 72 als von ihnen entdeckt u. mit dem Namen *Hafnium* bezeichnen, hält Vf. nach von ihm u. von DAUVILLIER ausgeführten röntgenspektrograph. Unterss. daran fest, daß die Priorität der Entdeckung ihm u. DAUVILLIER gebühre, die das Element 72 als erste als *Keltium* bezeichneten u. wovon COSTER u. HEVESY bloß zum erstenmal eine es in größerer Menge enthaltende Substanz in Händen gehabt hätten. Zum Nachweis der Priorität erfolgt die besondere Feststellung, daß die von Dauvillier im Zirkon bestätigten Linien des Elements 72 sich auch in Präparaten aus den früheren keltiumhaltigen Fraktionen finden. Letztere enthalten kein Zr, so daß keine Verwechslung mit dessen Linien vorliegen kann. Der Grund, daß das Element 72 als vierwertig die dreiwertigen seltenen Erden nicht begleiten könne, ist gegenüber der Tatsache, daß es eben doch vorliegt, nicht stichhaltig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 469—70. 19/2.*)

BEHRLE.

H. M. Hansen und S. Werner, *Das optische Spektrum des Hafniums.* Vf. haben während des Fortschritts der Arbeit von COSTER u. HEVESY (Nature 111. 78; C. 1923. I. 1005) eine große Zahl von deren Präparaten in der Region 2500 bis 3500 Å. spektrograph. gemessen. Die Spektria wurden von einem gewöhnlichen Kohlebogen erzeugt, wobei die Salze sich an der Kathode befanden. In einer Probe von ca. 90% an Hafnium (festgestellt durch Röntgenstrahlenanalyse) waren dessen Linien die intensivsten, u. diese sind in einem intensiven Spektrum von gereinigtem Zr nicht sichtbar. Von den Linien, die URBAIN bezw. DAUVILLIER (vgl. vorst. Ref.) dem von URBAIN entdeckten Element Keltium zuschreiben, konnte auf den photograph. Platten nicht die leiseste Spur entdeckt werden. Obgleich die von COSTER u. HEVESY benutzten Ausgangsminerale eine beträchtliche Menge seltener Erden enthielten, so konnten doch neben Hafnium in den Präparaten nur Zr u. Ti spektroskop. gefunden werden. Schon frühere Forscher, wie BACHEM (Diss. Bonn 1910), erhielten im Zr-Spektrum schwache Linien, die sich jetzt als einige der hervorstechendsten Hafniumlinien erweisen. (Nature 111. 322. 10/3. [23/2.] Kopenhagen, Univ., Inst. f. theoret. Physik.)

BEHRLE.

D. Coster, *Hafnium, ein neues Element.* An Betrachtungen über die Atomstruktur, bezw. die Quantenzahlen der Elektronen der einzelnen Elemente zeigt Vf., wie BOHR zum Schluß kommt, daß das neue Element 72 nicht zu den seltenen Erden gehören könne, die mit 71 (Lutetium) abschließen, sondern ein Homologes des

Ti, Zr u. Th sein müsse. Auf diese Überlegungen hin begann Vf. in Gemeinschaft mit v. Hevesy Unterss., um das Element 72 in Zr-Mineralien aufzufinden, wozu Röntgenspektren von Mineralien verschiedenen Ursprunges aufgenommen wurden. Es gelang dabei, Linien der L-Serie aufzunehmen u. auszumessen. Der Hafniumgehalt der Präparate wurde durch Zugabe einer bekannten Menge Ta (Ordnungszahl 73) u. Vergleich der Intensität der Ta- u. Hafniumlinien festgestellt. Es konnte Hafnium von solcher Reinheit erhalten werden, daß nur Zr als Beimengung vorlag. Das opt. Spektrum nahmen HANSEN u. WERNER (vorst. Ref.) auf. Ferner wurde gänzlich hafniumfreies Zr gewonnen. (Chem. Weekblad 20. 122—23. 10/3. [25/2.] Kopenhagen.) BEHRLE.

D. Coster und G. v. Hevesy, *Über das Element der Atomzahl 72*. Die Ausführungen decken sich mit denen des vorst. Ref. (Naturwissenschaften 11. 133. 23/2. [31/1.] 1922. Kopenhagen, Univ., Inst. f. theoret. Physik.) BEHRLE.

D. Coster und G. v. Hevesy, *Über das neue Element Hafnium*. Vf. schätzen den Hafniumgehalt der Erdkruste auf mehr als 1 Teil' auf 100000 u. polemisieren gegen die Auffassung von URBAIN u. DAUVILLIER, daß Hafnium mit Keltium identisch sei, wobei die Ausführungen sich mit denen des zweitvorst. Ref. decken. (Nature 111. 252. 24/2. [9/2.] Kopenhagen.) BEHRLE.

T. E. Thorpe, *Hafnium und Titan*. In einer histor. Übersicht wird gezeigt, daß schon lange vermutet wird, daß in verschiedenen Titanmineralien das Ti mit einem unentdeckten Element zusammen vorkäme, worauf wohl auch die Tatsache zurückgeht, daß bis 1885 das At.-Gew. des Ti um 2 Einheiten zu hoch gefunden u. angenommen war. In diesem Zusammenhang teilt Vf. mit, daß ein bei Menaccan (Cornwallis) gefundenes Mineral Menaccanit, in dem das jetzt Ti genannte Element zuerst entdeckt u. damals Menachin genannt wurde, unzweifelhaft ähnlichen Charakter hat wie ein schwarzer Eisensand aus Neuseeland, in dem SCOTT eine Substanz fand, die er als wahrscheinlich identisch mit einem Oxyd des *Hafniums* ansieht. (Nature 111. 252. 24/2. Whinfield, Salcombe, South Devon.) BEHRLE.

H. Gieseler, *Serienzusammenhänge im Bogenspektrum des Chroms*. (Vgl. LANDÉ, Ztschr. f. Physik 5. 231; C. 1921. III. 1342.) Die LANDÉ'sche Theorie des anomalen ZEEMAN-Effektes wird am Cr geprüft. Die Messungen der Effekte wurden zur Hauptsache an einer Cr-Aufnahme gemacht, die von S. POPOV an der großen Gitteraufstellung des Tübinger Physikal. Institutes ausgeführt worden war. Die Aufnahme war in Luft gemacht. Als Elektroden dienten Kohlenlamellen, die in einer Schmelze von AgNO_3 u. Chromnitrat gekocht worden waren. Die Stärke des Magnetfeldes betrug 37750 Gauss. Eine zweite Aufnahme hat Vf. selbst an dem gleichen Gitter u. zwar im Vakuum gemacht. Als Elektroden dienten diesmal Metallplättchen aus einer Mischung aus Cr- u. Mg-Pulver. Da die Aufnahme weitlichtschwächer war als die POPOV'sche, so wurde sie mehr zur Orientierung benutzt. Als Lichtquelle für eine dritte Aufnahme ohne Magnetfeld diente eine Abreißfunkenlampe mit Elektroden aus Cr-Metall. Die Aufnahme wurde in H_2 unter geringem Druck gemacht, um das Auftreten von Banden zu vermeiden. Die Übereinstimmung der gemessenen ZEEMAN-Effekte mit der LANDÉ'schen Theorie ist namentlich bei den Gliedern mit niedriger Quantenzahl eine sehr gute. (Ann. der Physik [4] 69. 147—60. 2/11. [19/6.] 1922. Tübingen.) BYK.

Frank E. E. Germann, *Ein neues Hydrat des Uranyl-nitrats*. Die D. der wss. Lsgg. von $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$ wurde pyknometr. bei 24° in ihrer Abhängigkeit von der Konz. ermittelt. Für die einzelnen Konz. wurden alsdann nach dem Verf. der therm. Analyse Abkühlungs- u. Erwärmungskurven aufgenommen, aus denen die Existenz eines Ikositetrahydrats vom Uranyl-nitrat hergeleitet wird $[(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$. Die Verb. entsteht spontan bei etwa -35° u. zers. sich unterhalb -20° . Gegenüber der Annahme von HOWES (Physical Review 6. 195. [1915]), daß das

Uranylнитрат fünf verschiedene Spektren besitzt, die beim Abkühlen auftreten, wird als Erklärung gegeben, daß das reine Spektrum des Hexa- u. des Ikositetrahydrats sowie verschiedener Mischungen beider Hydrate von der Konz., der Abkühlungsgeschwindigkeit u. anderen Umständen abhängt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1466—69. Juli. [3/4] 1922. Boulder [Colorado], Univ.)

BÖTTGER.

Marya Kahanowicz, *Über das Emissionsvermögen des Silbers im Zusammenhang mit der Krystallisation*. Beim Studium des Emissionsvermögens des Ag wurde beobachtet, daß das Gesetz $E = 20,19 \times 10^{-15} T^{5.0}$ (E = emittierte Energie) nur bis etwa 700° gilt u. dann an seine Stelle ein anderes tritt, welches ein vermindertes Emissionsvermögen zum Ausdruck bringt. Das wird darauf zurückgeführt, daß von 700—900° eine Umwandlung (Rekrystallisation) des Werkstückes vor sich geht, welche Energie absorbiert. Bei 920° beginnt wieder ein rascher Anstieg des Emissionsvermögens. Durch mkr. Betrachtung von Schlifen, welche auf 700°, 800°, 850°, 870° u. 920° erhitzt worden waren, ließ sich direkt die in diesem Temperaturgebiet stattfindende Rekrystallisation beobachten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 313—15. 23/4.* 1922. Neapel, Univ.)

MARK.

J. A. M. von Liempy, *Nachtrag zu meiner Arbeit: Die Gleichgewichte von Wolfram und seinen Oxyden mit Wasserstoff und Wasserdampf; Kohlenoxyd und Kohlensäure und Sauerstoff*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 267; C. 1922. III. 118.) Berichtigung eines Fehlers im Original, der auf die Schlußfolgerung ohne Einfluß ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 126. 226. 26/1. 1923. [Nov. 1922.] Eindhoven [Holland], PHILIPS Glühlampenfabriken A.-G.)

JUNG.

Martin Meyer, *Eine andere Zeitreaktion*. Der von FORBES, ESTILL u. WALKER (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 97; C. 1922. III. 656) beschriebene Vers. kann auch mit Sb-Salzen ausgeführt werden, falls durch die Ggw. einer genügenden Menge von KOH für einen hinreichend großen Sb-Gehalt der Lsg. gesorgt wird. 40 Vol. einer annähernd molaren Lsg. von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ werden mit 20 Vol. einer Lsg., die im Liter 1,67 Mol. KOH u. 0,67 Mol. Seignettesalz enthält u. mit sorgfältig gereinigtem Sb_2O_3 gesätt. wurde (44,46 g Sb im Liter), versetzt u. 10—15 Vol. 4-molarer HCl (oder Essigsäure) hinzugefügt. Das Ende der Induktionsperiode ist scharf markiert; 30—60 Sekunden nach dem Auftreten der ersten Trübung scheidet sich Sb_2S_3 mit der charakterist. orangefarbenen Farbe aus. Die Dauer der Induktionsperiode ändert sich in roher Annäherung linear mit der Konz. an Thiosulfat. Bei Verwendung von Essigsäure wird die Induktionsperiode so stark verlängert, daß es nicht gelingt, hinreichende Reaktionszeiten zu erhalten. Aus Salzen vom Sn u. Au scheiden sich beim Kochen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ keine Sulfide aus, in Pb-Salzen entstehen beim längeren Stehen geringe Mengen PbS. Cu-Salze zeigen die Rk.; die Induktionsperiode ist jedoch sehr unscharf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1498—1500. Juli. [6/4.] 1922. New York [N. Y.], Coll. of the City of New York.)

BÖTTGER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

N. Kapzov, *Über die Diffraction Hertzscher Wellen in einem Raumgitter*. Infolge der Bedeutung, die die Raumgitter der Krystalle in der Röntgenspektroskopie gewonnen haben, erscheint es von Interesse, Raumgitter von sichtbaren Dimensionen zu erbauen u. experimentell das Studium der Diffractionserscheinungen in einem solchen Gitter bei verschiedener Beschaffenheit u. Form der Gitterelemente u. verschiedener Gitterstruktur vorzunehmen. Im Fokus eines sphär. Metallspiegels befindet sich dabei der HERTZsche Wellen von 3 cm erzeugende Vibrator. Das vom Spiegel herkommende parallele Strahlenbündel wird durch ein Diaphragma abgegrenzt u. fällt, nachdem es vom Raumgitter abgelenkt oder reflektiert worden ist, auf eine Glaslinse, in deren Fokus sich ein Resonator befindet, der mit einem mit Galvanometer verbundenen Thermolement versehen ist. Durch Best. der Galvanometer-

ausschläge bei verschiedenen Lagen des Gitters u. der Linse wird die Richtung u. relative Intensität der vom Gitter abgelenkten oder reflektierten Strahlen ermittelt, welche verschiedenen Einfallswinkeln zwischen primärem Strahlenbündel u. Gitter entsprechen. Die Gitterelemente des Raumgitters sind hohle Cu-Zylinder von 12 mm Länge u. 3 mm Durchmesser, welche in vertikaler Lage auf Leinenfäden aufgehängt sind. Der Abstand zwischen zwei Nachbarschichten, die Periode des Gitters, kann variiert werden. Folgende Verss. wurden mit der Anordnung ausgeführt. Das Gitter wurde so aufgestellt, daß die Fläche der ersten Schicht durch die Achse ging u. die Richtung des primären Strahlenbündels mit dieser Fläche einen bestimmten Gleitungswinkel bildete. Durch Verschiebung der Linse wurde die Stellung bestimmt, bei welcher der Maximalausschlag bei gegebenem Gleitungswinkel stattfand. So wurde die Richtung des reflektierten Strahlenbündels u. der Winkel zwischen dieser Richtung u. dem Primärstrahlenbündel gefunden. Die relative Intensität des reflektierten Strahlenbündels wurde bei verschiedenen Gleitungswinkeln gemessen. Sie besitzt bestimmte Minima u. Maxima. Die Wellenlänge im reflektierten Strahlenbündel wurde bestimmt, indem der Gleitungswinkel dem ersten Intensitätsmaximum des reflektierten Strahlenbündels entsprach. Es wurde die Intensität eines Strahlenbündels, das von einem aus nur einer einzigen Schicht bestehenden Gitter bei verschiedenen Gleitungswinkeln reflektiert wurde, mit der Intensität des primären, ungestört die Linse treffenden Strahlenbündels verglichen. Es ergibt sich allgemein ein Diffraktionsbild, welches analog der Diffraktion der Röntgenstrahlen bei der Versuchsanordnung in BRAGGS Spektrometer ist. Ein Raumgitter, dessen Elemente eine Eigenperiode haben, die beinahe der Resonanz mit den einfallenden HERTZschen Wellen entspricht, besitzt eine große Absorptions- u. Zerstreuungsfähigkeit. (Ann. der Physik [4] 69. 112—24. 2/11. [10/4.] 1922. Moskau, Univ.)

BYK.

J. W. Florian und T. Nowosielski, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Erdöls aus Małopolska*. Die Vff. bringen eine Reihe von Laboratoriumsanalysen verschiedener Gattungen des Erdöls aus Małopolska. (Przemysł Chemiczny 4. 167—69. November. 1920.)

LORIA.

I. P. Voitegti, *Betrachtungen über den Ursprung und die Entstehung der Thermalquellen von Herkulesbad*. Vf. erörtert die geolog. Bildung dieser Thermalquellen und gibt eine Zusammenstellung der Analysen der Quellen. (Bulet. Societăţii de Ştiinţe din Cluj 1. 124—31. 9/12. 1921. [1/11. 1920.] Cluj [Rumänien], Univ.)

JUNG.

G. P. Pamfil, *Bestimmung und Gehalt an NH_4Cl in den Thermalwässern von Mehadia*. Vf. teilt die Analyse zweier Thermalquellen von Herkulesbad [Mehadia] (vgl. VOITEŞTI, Bulet. Societăţii de Ştiinţe din Cluj 1. 124; vorst. Ref.) mit. Der Gehalt an NH_4Cl beweist den vulkan. Ursprung. (Bulet. Societăţii de Ştiinţe din Cluj 1. 132—135. 9/12. 1921. [15/12. 1920.] Cluj, Univ.)

JUNG.

D. Organische Chemie.

Thomas Percy Hilditch und Charles Watson Moore, *Auswählende Hydrierung*. Hierunter verstehen Vff. die *Hydrierung* gewisser ungesätt. Bindungen vor anderen; z. B. werden in einem Gemische von *Estern der Ölsäure* u. weniger gesätt. Säuren (wie Linol- u. Linolensäure) erst diese zu Isomeren der Ölsäure hydriert, ehe die Ölsäure in Stearinsäure übergeht. Aus Anlaß von Mißverständnissen, die hierüber entstanden sind (vgl. NORMANN, Ztschr. f. angew. Ch. 35. 437; C. 1922. IV. 768), geben Vff. eine zusammenfassende Besprechung ihrer bisherigen Arbeiten (vgl. Proc. Royal Soc. London [Serie A.] 102. 21. 27; C. 1922. III. 1322) hierüber. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 15—17. 12/1.)

RÜHLE.

Charles Edmund Wood und Frank Scarf, *Die Verwendung von Paraformaldehyd (gasförmigem Formaldehyd) und Paraldehyd (gasförmigem Acetaldehyd) bei der Synthese von Alkoholen.* (Vgl. SCHLENK u. OCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49 608; C. 1916. I. 743. GRÜTTNER u. KRAUSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2666; C. 1917. I. 208). Es wird die unmittelbare Umsetzung *gasförmigen Formaldehyds* u. *Acetaldehyds* mit dem GRIGNARDSchen Reagens beschrieben; die beiden Aldehyde wurden unmittelbar aus Paraform u. Paraldehyd dargestellt. Jener wurde depolymerisiert durch Erhitzen in einem N-Strome, dieser durch Erhitzen mit 5% 5-n. H_2SO_4 auf dem Wasserbade. Um bei den Rkk. Nebenrkk. zu verhüten, sowohl bei Zugabe des Aldehyds als auch bei Darst. des GRIGNARDSchen Reagens, ist es nötig, stark zu rühren u. zu kühlen. Die zur Darst. der beiden Aldehyde u. für ihre Einw. auf das GRIGNARDSche Reagens verwendeten App. werden an Hand zweier Abbildungen beschrieben.

a) Verwendung von Paraldehyd. Darst. von *sekundärem Butylalkohol*, $C_4H_9CH(CH_3) \cdot OH$. Verwendet wurden 144 g Mg-Späne, 680 g (462 ccm) Äthylbromid, 300 g Paraldehyd, gemischt mit 15 ccm 5-n. H_2SO_4 u. 1,5 l Ä. (mit konz. H_2SO_4 u. dann mit W. gewaschen u. getrocknet). Die Fraktion zwischen Kpp. 95 bis 100° entsprach 67% der theoret. Ausbeute. — *Sekundärer Amylalkohol*, $C_5H_7(CH_3)CH \cdot OH$. Verwendet wurden 144 g Mg Späne, 768 g n-Propylbromid (molekulare Mengen H_2SO_4 , NaBr u. n-Propylalkohol gaben 91% Ausbeute), 300 g Paraldehyd gemischt mit 15 ccm 5-n. H_2SO_4 u. 1,5 l Ä. Die Fraktion zwischen Kpp. 118,5—119,5° entsprach 76% der theoret. Ausbeute.

b) Verwendung von Paraformaldehyd. Darst. von *sekundärem Butylcarbinol*, $C_4H_9(CH_2)CH \cdot CH_2 \cdot OH$. Verwendet wurden 27 g Mg-Späne, 150 g sekundäres Butylbromid (Einw. von PBr_3 in 5% Überschuß auf sekundären Butylalkohol, Ausbeute bei wirksamem Rühren 83%), 38 g Paraformaldehyd (im Vakuum über $CaCl_2$ getrocknet), 600 ccm Ä. (mit NaOH, dann mit W. gewaschen, getrocknet). Die Fraktion zwischen Kpp. 127—128° entsprach 67% der Theorie. — *Sekundäres Amylcarbinol*, $C_5H_7(CH_3) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH$. 48 g Mg-Späne, 302 g sekundäres Amylbromid (aus sekundärem Butylbromid analog dargestellt, Ausbeute 92%), 65 g trocknes Paraform, 1200 ccm Ä. Die Fraktion zwischen Kpp. 146—147° entsprach 53% der Theorie. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 13—15. 12/1. Birmingham, Univ.) RÜHLE.

A. Miolati, *Über das Komplexsalz von Quecksilberacetat und -sulfid.* Vf weist darauf hin, daß das von BERNARDI u. ROSSI (Gazz. chim. ital. 52. I. 139; C. 1922. III. 430) ausgegebene Komplexsalz schon vor 60 Jahren von PALM dargestellt worden ist, u. daß BORELLI (Gazz. chim. ital. 39. I. 455; C. 1909. II. 967) andere analoge Komplexsalze des HgS untersucht hat. (Gazz. chim. ital. 52. II. 27. Juli [April] 1922. Padua, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

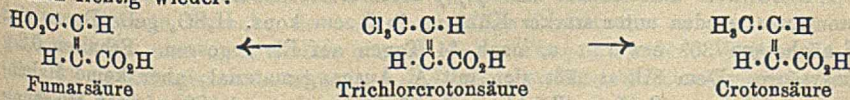
Herbert S. Harned und Robert Pfanstiel, *Eine Untersuchung über die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Essigester.* Vf. haben die Konstanten der Verseifungsgeschwindigkeit von *Essigester* für verschiedene HCl-Konz. — die Mengen Ester u. W. waren bei diesen Verss. immer dieselben — bei 25° bestimmt. Die Säure wurde mit NaOH oder $Ba(OH)_2$ titriert. Von allen Lsgg. bestimmten sie auch die DD., so daß die Rechnungen auch auf die Gewichtseinheit bezogen durchgeführt werden konnten. — Sie stellen eine allgemeine Gleichung auf, nach der sie die Konstanten berechnen können. — Der Quotient Geschwindigkeitskonstante: Konz. der HCl hat ein Minimum bei einer Konz. von 0,06—0,100 Mol. HCl. — Der spezif. H^+ -Aktivitätskoeffizient (vgl. HARNED, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 252; C. 1922. I. 1258) in reinen HCl-Lsgg. ist gegeben durch die Gleichung:

$$\log F_H = 0,330 c_1 - 0,284 c_1^{0,471}$$

(F_H = Aktivitätskoeffizient von H^+ ; c_1 = Konz. der HCl in Mol.). — Die Kurve:

$\frac{K_1' F_e \times 10^4}{c_1}$ gegen $\log c_1$ (F_e = Aktivitätskoeffizient des Esters; $K_1' F_e \times 10^4$ = Geschwindigkeitskonstante) weist bei einer Konz. von 0,07–0,08 Mol. HCl ein Minimum auf, desgleichen die Kurve: F_H gegen $\log c_1$ bei einer Konz. von 0,15 bis 0,18 Mol. Es sind daher die Quotienten: Geschwindigkeitskonstante durch Prod. der Aktivitätskoeffizienten für das H⁺ u. das H₂O-Molekül bei den verschiedenen Säurekonz. nicht konstant; man hat ein Maximum bei einer Konz. von 0,3 Mol. HCl. — Die Kinetik der Hydrolyse des Essigesters ist demnach sehr verwickelt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2193—2205. Okt. [11/7.] 1922. Philadelphia, Univ.)
SONN.

K. v. Auwers und H. Wissebach, *Über die Konfiguration der Crotonsäuren*. Vff. erörtern die verschiedenen Theorien der Konfigurationsbest. stereoisomerer Äthylenverb. Auch die von WERNER (Lehrbuch der Stereochemie, 1904, 202ff.; C. 1904. II. 1560) u. PFEIFFER (Ztschr. f. physik. Ch. 48. 40; C. 1904. II. 298) werden der Tatsache nicht gerecht, daß nicht nur trans-, sondern auch cis-Addition vorkommt, infolgedessen Anlagerungs- u. Abspaltungsrrk. kein sicheres Mittel zur Best. der Konfiguration bieten. Die Verschiedenheit der Esterifizierungsgeschwindigkeit stereoisomerer Säuren (SUDBOROUGH) bildet ebenso wenig eine geeignete Grundlage wie die Umlagerung stereoisomerer Verb. durch ultravioletes Licht (STOERMER). Auch physikal.-chem. Methoden haben bisher keinen Aufschluß gebracht. — Um die Konfiguration der *Crotonsäuren* auf rein chem. Wege zu bestimmen, verfahren Vff. so, daß die doppelt gebundenen C-Atome an den Rkk. nicht unmittelbar beteiligt waren. Sie behandelten γ, γ, γ -Trichlorcrotonsäure (vgl. v. AUWERS u. SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 490; C. 1913. I. 1336) mit h. 60°/ig. H₂SO₄, um sie in das um 1 HCl ärmere gechlorte Lacton überzuführen (FITZIG), erhielten aber statt dessen glatt *Fumarsäure* ohne Beimischung von *Maleinsäure*, ebenso mit konz. H₂SO₄ bei Zimmertemp. *Maleinsäure* wird unter den gleichen Versuchsbedingungen nicht oder nur unwesentlich verändert, auch konnte keine *Chlorbernsteinsäure* nachgewiesen werden, die aus zunächst gebildeter *Maleinsäure* u. HCl hätte entstehen müssen (vgl. SKRAUP, Monatshefte f. Chemie 12. 107). Die *Trichlorcrotonsäure* ist also unmittelbar in *Fumarsäure* übergegangen u. besitzt zweifellos die *fumaroide* Konfiguration. — Darauf wurde die *Trichlorcrotonsäure* reduziert. Die gleichzeitige Eliminierung der drei Cl gelingt nicht, aber die zunächst in saurem Medium erhaltene γ, γ -*Dichlorcrotonsäure* gibt bei der Behandlung mit Na-Amalgam beide Cl ab unter fast quantitativer B. von *fester Crotonsäure*. Der Austausch des fern von der Doppelbindung stehenden Halogens kann keine Umlagerung an ihr hervorbringen, u. das folgende Schema gibt daher die Tatsachen richtig wieder:



Die feste *Crotonsäure* ist also die *trans*-Form, die *Isocrotonsäure* die *cis*-Form.

Auf dieser Grundlage lassen sich auch die Raumformeln der halogenierten *Crotonsäuren* bestimmen, wenn man erstens bedenkt, daß die Formen, bei denen die elektrochem. Gegensätze am vollkommensten ausgeglichen sind, die begünstigten sein werden, u. zweitens, daß Anlagerung von Halogen u. Abspaltung von Halogenwasserstoff normalerweise in gleicher Stellung erfolgen (MICHAEL). Dann muß aus jeder der beiden *Crotonsäuren* durch Addition von Halogen u. Abspaltung des β -ständigen Halogens als Halogenwasserstoff ein α -Halogenderiv. der stereoisomeren Säure entstehen. Wenn ferner bei milder Red. die β -Chlorcrotonsäure nur feste

Crotonsäure, die β -Chlorisocrotonsäure ein Gemisch beider Crotonsäuren liefert, so wird die β -Chlorisocrotonsäure mit der Isocrotonsäure gleiche Konfiguration besitzen. Es ergeben sich so dieselben Raumformeln, wie sie MICHAEL u. PFEIFFER entwickelt haben. — Aus Analogiegründen muß der Tiglinsäure die trans-, der Angelicasäure die cis-Form zugeschrieben werden.

Vf. haben sodann einige physikal. Konstanten der beiden Crotonsäuren, ihrer Monochlorderivv., der Tiglin- u. Angelicasäure u. sämtlicher Äthylester miteinander verglichen, um sie vielleicht als Hilfsmittel für die Konfigurationsermittlung zu benutzen. Die FF. scheinen zu bestätigen, daß die fumaroiden Formen meist höher schm. als die malenoiden, aber es sind auch zahlreiche Abweichungen bei den Derivv. der Stammkörper bekannt geworden, so daß man höchstens bei diesen letzteren vom F. auf die Konfiguration schließen darf, da eben auch die Natur der Substituenten mitbestimmend ist. — Die fumaroiden Ester siedend höher als die malenoiden, was der Regel von STOERMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1283. 1289; C. 1920. III. 339. 340) entsprechen würde, aber ob diese sich in der Acrylsäurereihe auch so ausnahmslos bewähren wird wie in der Zimtsäurereihe, bleibt abzuwarten. — Die D.D. u. Indices der Ester scheinen nicht so sehr von der gegenseitigen Lage der CH_3 - u. CO_2H -Gruppe als von der Verteilung der Gesamtmasse des Moleküls bestimmt zu werden. Bemerkenswert ist, daß die Annäherung zweier CH_3 -Gruppen diese Konstanten stärker erhöht als die Nachbarschaft von CH_3 u. CO_2H . — Die Isosäuren haben im allgemeinen die höheren KK ; daß die β -Chlorcrotonsäuren eine Ausnahme bilden, erklärt sich zwanglos aus der Nachbarschaft des negativen Cl zum CO_2H . Aus der falschen Vorstellung über den „positiven“ Charakter der CH_3 -Gruppe hat man früher der Croton- u. Tiglinsäure als den schwächeren Säuren die cis-Form zugelegt, ohne das elektrochem. Verhältnis zwischen Alkylen u. H in Betracht zu ziehen. Jetzt ist es gut zu verstehen, weshalb Isocrotonsäure die stärkere Säure ist, denn auch o-Toluylsäure ist erheblich stärker als Benzoesäure.

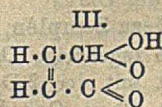
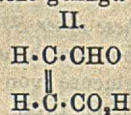
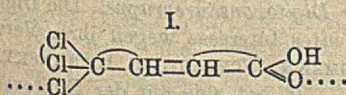
Obwohl sich die MICHAEL-PFEIFFERSchen Formeln der Crotonsäuren als richtig erwiesen haben, sollten die üblichen Struktur- u. Raumformeln nicht zugunsten der PFEIFFERSchen geometr. Formeln aufgegeben werden. Diese erklären z. B. nicht das Auftreten oft erheblicher Mengen cis-Isomerer neben den „normalen“ trans-Additionsprodd. Nur darf die Valenz nicht mehr als „gerichtete Einzelkraft“ aufgefaßt werden. Die Art der Anlagerung an die mehrfache Bindung wird durch die im Gesamtmolekül wirksamen Kräfte u. die Natur der Addenden bestimmt, auch können vor der Anlagerung Verschiebungen im Molekül des Stammkörpers stattfinden.

Versuche. *Fumarsäure* aus γ,γ,γ -Trichlorcrotonsäure. 1. 0,5 g Trichlorcrotonsäure werden unter starker Kühlung in 5 ccm konz. H_2SO_4 gel. Dann wird auf höchstens 30° erwärmt u. nach 14 Tagen auf Eis gegossen. Erhalten 0,2 g Fumarsäure. Dem Filtrat läßt sich mit Ä. Ausgangsmaterial, aber keine Maleinsäure entziehen. — 2. 5 g Trichlorcrotonsäure werden mit 30 g einer Mischung gleicher Voll. H_2SO_4 u. W. 15 Min. gekocht. Es bildet sich reichlich Fumar-, aber keine Maleinsäure. — 3. Trichlorcrotonsäure wird mit der 5-fachen Menge W. mehrere Stdn. gekocht. Beim Einengen scheidet sich Fumarsäure ab, das Filtrat enthält eine unbekannte chlorhaltige Verb. — 4. Eine Lsg. von 0,35 g maleinsaurem Na u. 0,36 g NaCl in 5 ccm konz. H_2SO_4 , wochenlang auf 30° erwärmt, gibt, auf Eis gegossen, nur Spuren von Fumarsäure neben unveränderter Maleinsäure. — 5. Eine Lsg. von maleinsaurem Na (aus 1 g Säure) u. 1 g 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-ketodihydrobenzol in 15 ccm konz. H_2SO_4 gibt, nach 8 Tagen mit Eisw. verdünnt, nur Spuren Fumarsäure. — 6. Maleinsäure gibt mit sd. 60% ig. H_2SO_4 erst nach 25 Min. sehr wenig Fumarsäure. — 7. Unter Zusatz von NaCl fällt schon nach

wenigen Minuten Fumarsäure aus. — 8. 0,9 g Isocrotonsäure mit 5 ccm 60%ig. H_2SO_4 erhitzt, lagert sich quantitativ in feste Crotonsäure um. — γ,γ -Dichlorcrotonsäure, $C_4H_4O_2Cl_2$. 10 g Trichlorcrotonsäure werden in 20 ccm A. gel., 5 ccm W. u. 8 g Eg. zugegeben u. bei 50–60° in 15 Min. 4–4,5 g Zinkstaub eingetragen. Das Filtrat wird in W. gegossen u. ausgeäthert, der Ä.-Rückstand im Vakuum dest. Kp.₁₂ 123°. Das Destillat krystallisiert. Ausbeute 50–60%. (Eigenschaften vgl. nachst. Ref.). — Crotonsäure aus γ,γ -Dichlorcrotonsäure. 10 g Dichlorcrotonsäure werden im Laufe von 2 Tagen mit 350 g 3%ig. Na-Amalgam behandelt, die Fl. mit H_2SO_4 neutral gehalten. Nach dem Ansäuern wird ausgeäthert. Erhalten 5,2 g, daraus 4,1 g fast reine feste Crotonsäure u. wenig Buttersäure, aber keine Isocrotonsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 715–31. 7/3. [18/1.] Marburg, Chem. Inst. der Univ.)

LINDENBAUM.

K. v. Auwers und H. Wissebach, Über γ,γ,γ -Trichlorcrotonsäure, γ,γ -Dichlorcrotonsäure und Maleinaldehydsäure. Für die Darst. der γ,γ,γ -Trichlor- β -oxybuttersäure, des Ausgangsmaterials für γ,γ,γ -Trichlorcrotonsäure, geben Vff. eine gegen früher verbesserte Methode an. — Chlorid, Nitril u. Ester der letzteren besitzen etwas geringere spezif. Exaltationen als die gleichen Derivv. der Crotonsäure. — Ein Cl-Atom der Trichlorcrotonsäure u. besonders ihrer Ester wird leicht durch H ersetzt (vgl. vorst. Ref.), wie im Chlf., der Ester scheidet aus einer Lsg. von NaJ in Aceton sofort NaCl ab. Formel I., abgeleitet aus der THIELESchen Theorie u. den Anschauungen von FINKELSTEIN (Verh. Ges. Dtsch. Naturf. u. Ärzte 1911. II. 176) über gechlorte Radikale, macht das verständlich, ebenso daß die Säure infolge Fehlens größerer Restaffinitäten an den doppelt gebundenen C-Atomen kein Br₂ addiert, im Gegensatz zur γ,γ -Dichlorcrotonsäure. — Mit der Auffindung letzterer Säure sind sämtliche in γ chlorierte Crotonsäuren bekannt. Wie in der Essigsäurereihe schm. die zweifach chlorierte Säure am niedrigsten. Auch die Kpp. der Nitrile beider Reihen zeigen eine gewisse Gesetzmäßigkeit; das erste Cl-Atom erhöht den Kp. beträchtlich, das zweite bewirkt in der Essigsäurereihe eine geringe Senkung, in der Crotonsäurereihe nochmals eine kleine Steigerung, das dritte drückt den Kp. in beiden Reihen herunter. — In opt. Hinsicht zeigt das Nitril der Dichlorcrotonsäure zwar ein seiner Struktur gemäß erhöhtes Brechungs- u. Zerstreuungsvermögen, während sich die freie Säure, ihr Ester u. Chlorid fast n. verhalten, obwohl auch sie eine konjugierte Doppelbindung enthalten. — Vff. haben sich anschließend mit der Maleinaldehydsäure (II.) beschäftigt (vgl. FECHT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1272; C. 1905. I. 1367). Da ihr auch die Formel III. eines cycl. Oxy lactons zukommen kann, haben Vff. auf spektrochem. Wege eine Entscheidung herbeizuführen gesucht. Sie fanden $M_p^{29,3} = 21,56$, während sich für II. 21,75, für III. 21,18 berechnet. Formel II. kommt danach für die geschmolzene Substanz nicht in Betracht, da nach ihr kräftige Exaltationen zu erwarten wären. Berücksichtigt man ferner, daß der bei hoher Temp. gefundene Wert um –0,2 bis –0,3 zu korrigieren ist u. andere Δ^1 -Lactone erhöhtes Brechungsvermögen besitzen, so daß der gefundene Wert für die Formel eines Oxy lactons eher zu niedrig als zu hoch erscheint, so darf man schließen, daß die Verb. im Schmelzfluß überwiegend in der cycl. Form III. vorliegt. — Ein Vers., Maleinaldehydsäure über das Oxim u. Nitril in Maleinsäure überzuführen, ergab Fumarsäure. — Verss., die γ,γ -Dichlorcrotonsäure in Fumaraldehydsäure umzuwandeln, waren ohne Erfolg. Mit konz. H_2SO_4 liefert sie fast quantitativ Bernsteinsäure, im Gegensatz zur Maleinaldehydsäure, bei der diese Umwandlung nicht gelingt.

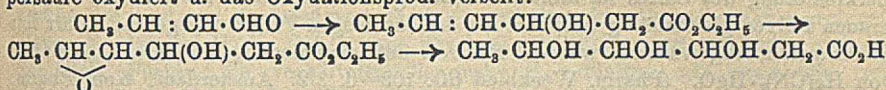


Versuche. γ,γ,γ -Trichlor- β -oxybuttersäure. Aus 1 Mol. Chloralhydrat u. 1 Mol. Malonsäure in 1,5 Mol. Pyridin (Wasserbad, 3–4 Std.). Unter starker Kühlung wird mit H_2SO_4 1:1 übersäuert u. in Ä. aufgenommen, der Ä. Rückstand aus Bzl. umkrystallisiert. Ausbeute fast quantitativ. — γ,γ,γ -Trichlorcrotonsäurechlorid, $C_4H_3OCl_4$. Mit $SOCl_2$ auf dem Wasserbad. Öl, Kp_{11} 75°, D_{20}^{20} 1,526, $n_D^{20} = 1,5172$, $E \Sigma_D = +0,56$, $E \Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +25\%$. — Amid, $C_4H_4ONCl_2$. Blättchen aus Bzl. + Bzn., F. 83°, meist ll., wl. in W., PAe. — Nitril, $C_4H_3NCl_2$. 3 g Amid werden mit 3,5 g P_2O_5 1 Stde. im Vakuum auf 50–60° erwärmt u. dann dest. Fl., Kp_{15} 91°, von angenehmem Geruch. D_{20}^{20} 1,420, $n_D^{20} = 1,5083$, $E \Sigma_D = +0,67$, $E \Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +24\%$. — Anilid, $C_{10}H_8ONCl_2$. Blättchen erst aus verd. A., darauf aus Bzl. + Bzn., F. 162,5–163,5°. — γ,γ -Dichlorcrotonsäure, $C_4H_4O_2Cl_2$. (Darst. vgl. vorst. Ref.). Prismen aus Bzn., F. 42–43°, Kp_{12} 123°, ll. in A., Ä., Eg., Chlf., CS_2 , wl. in k. Bzn., W. D_{20}^{20} 1,3327, $n_D^{20} = 1,45966$, $E \Sigma_D = +0,22$, $E \Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +8\%$. Gegen sd. W. beständig. Das Ag-Salz zers. sich beim Kochen unter Abscheidung von $AgCl$ u. B. eines Ag-Spiegels, die Lsg. zeigt Aldehydrk. Die Lsg. in k. konz. H_2SO_4 , nach einiger Zeit auf Eis gegossen, gibt fast quantitativ Bernsteinensäure. — α,β -Dibrom- γ,γ -dichlorbuttersäure, $C_4H_4O_2Cl_2Br_2$. Aus der vorigen mit 1 Mol. Br_2 in Chlt. unter Kühlung im Sonnenlicht. Blättchen aus Bzl. + Bzn., F. 120–121°, ll. in A., Eg., Chlf., wl. in Bzl., fast unl. in W., Bzn. — γ,γ -Dichlorcrotonsäureäthylester, $C_6H_8O_2Cl_2$. Die Lsg. von 25 g Trichlorcrotonsäureäthylester in 20 ccm A. wird mit W. versetzt, so daß der Ester noch gel. bleibt, dann 14 g Eg. u. bei 50–60° in $\frac{1}{2}$ Stde. 8,5 g Zinkstaub zugegeben. Das Filtrat wird in W. gegossen u. nach Zusatz von Soda ausgeäthert, das Rohprod. im Vakuum dest. Öl, Kp_{12} 82°. Ausbeute 90%. D_{20}^{20} 1,229, $n_D^{20} = 1,4619$, $E \Sigma_D = +0,05$, $E \Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +1\%$. Polymerisiert sich schnell. — α,β -Dibrom- γ,γ -dichlorbuttersäureäthylester, $C_6H_8O_2Cl_2Br_2$. Aus der vorigen Verb. mit 1 Mol. Br_2 in CS_2 . Öl, Kp_{11} 158–159°. D_{20}^{20} 1,830, $n_D^{20} = 1,5235$, $E \Sigma_D = +0,21$, $E \Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +4\%$. — γ,γ -Dichlorcrotonsäuremethylester, $C_5H_8O_2Cl_2$. Fl. von angenehmem Geruch, Kp_{14} 77°. D_{20}^{20} 1,302, $n_D^{20} = 1,4694$, $E \Sigma_D = -0,04$, $E \Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +3\%$. Die opt. Werte sind wegen der Depression fragwürdig. — α,β -Dibrom- γ,γ -dichlorbuttersäuremethylester, $C_5H_8O_2Cl_2Br_2$. Kp_{10} 145°, Blättchen aus Bzn., F. 37°, meist ll., wl. in Bzn. — γ,γ -Dichlorcrotonsäurechlorid, $C_4H_3OCl_3$. Mit sd. $SOCl_2$. Kp_{12} 66–67°, D_{20}^{20} 1,442, $n_D^{20} = 1,4991$, $E \Sigma_D = +0,06$, $E \Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +7\%$. — Amid, $C_4H_4ONCl_2$. Nadeln aus Bzl. + Bzn., Blättchen aus verd. CH_3OH , F. 82–83°, meist ll.; wl. in w. W., Bzn. — Anilid, $C_{10}H_8ONCl_2$. Nadeln aus Bzl. + Bzn., F. 83°, meist ll.; wl. in Bzn., unl. in W. — Nitril, $C_4H_3NCl_2$. Öl von Mandelgeruch, Kp_{12} 82–83°, D_{20}^{20} 1,3049, $n_D^{20} = 1,49735$, $E \Sigma_D = +0,59$, $E \Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +21\%$. — α,β -Dibrom- γ,γ -dichlorbuttersäureamid, $C_4H_3ONCl_2Br_2$. Aus dem Dichlorcrotonsäureamid u. Br_2 in Chlf. im Sonnenlicht. Blättchen aus Bzl., Zers. bei 162°, ll. in A., Chlf., Eg., zl. in Bzl., wl. in W., Bzn. — Maleinaldehydsäure oder α -Keto- α' -oxy- α,α' -dihydrofuran oder γ -Oxy- Δ^1 -crotonlacton (II. u. III.). Darst. nach FECHT (l. c.). Öl, $Kp_{1,5-2}$ 108–110°, Blättchen aus Ä. + Bzn., F. 55°, D_{20}^{20} 1,2621, $n_D^{20} = 1,45632$, $E \Sigma_D = +0,38$, $E \Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +13\%$. Rötet fuchsin-schweifige Säure nur schwach. — *p*-Nitrophenylhydrazon, $C_{10}H_8O_4N_2$. Citronengelbe Flocken, F. 221°. Scheidet sich aus Nitrobenzol in Prismen, aus A. in ziegelroten Nadelchen mit 1 Mol. Krystallalkohol, F. 211–212°, ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 731–41. 7/3. [18/1.] Marburg, Chem. Inst. der Univ.)

LINDENBAUM.

Geza Zemplén, *Synthese einer Säure der Digitoxonsäuregruppe*. Die Digitoxose u. die zugehörige Digitoxonsäure haben erneutes Interesse wegen ihrer Verwandtschaft mit der 2-Desoxyglucose von BERGMANN, SCHOTTE u. LECHINSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 158; C. 1922. I. 449). Vf. hat eine mit der Digitoxonsäure

strukturident. Säure synthetisiert. An Crotonaldehyd wird mit Bromessigester u. Zn Essigester angelagert, der entstandene *OxyhydroSORBINSÄUREESTER* mit Benzopersäure oxydiert u. das Oxydationsprod. verseift:



Die Säure gibt wie die natürliche Digitoxonsäure ein gut kristallisiertes Phenylhydrazid. Ob *dl*-Digitoxonsäure vorliegt, ist noch nicht festgestellt worden.

Versuche. *OxyhydroSORBINSÄUREÄTHYLESTER*. In ein Gemisch von 240 g Crotonaldehyd u. 550 g Bromessigester werden unter Schütteln u. Kühlen mit Kältemischung 450 g Zinkgries (durch Anätzen mit verd. HCl aktiviert) in 18 Stdn. eingetragen. Nach weiterer 12-std. Kühlung u. 2-tägigem Stehen bei Zimmertemp. wird Ä. u. die nötige Menge verd. H₂SO₄ zugesetzt. Aus der äth. Lsg. wird das Prod. durch Vakuumdest. (schließlich bei 0,5 mm) isoliert. Ausbeute 160—170 g. K_p 0,5 86°. — β, γ, δ -*Trioxy-n-capronsäure* (synthet. Digitoxonsäure), C₈H₁₂O₆. Zu 300 ccm einer Lsg. von Benzopersäure in Chlf. (Gehalt 14,7 g) werden unter Eiskühlung 15 g Ester gegeben. Die Oxydation ist nach ca. 6-wöchigem Stehen in k. W. beendet. Das Chlf. wird im Vakuum verdampft, der Rückstand in 100 ccm A. gel. u. mit 50 g Baryt in 500 ccm W. in 4 Tagen unter zeitweisem Schütteln verseift. Nach Ausfällen des Ba mit verd. H₂SO₄ wird das Filtrat im Vakuum auf 50 ccm eingedampft, die ausgeschiedene Benzoesäure durch Filtrieren u. der Rest mit Ä. entfernt. Die Lsg. wird im Vakuum zum Sirup eingedampft. Ausbeute 6,7 g. — *Ba-Salz*, (C₈H₁₁O₆)₂Ba, bildet nach umständlicher Reinigung ein farbloses Pulver. — *Phenylhydrazid*, C₁₂H₁₃O₄N₂. Die sirupöse Säure wird durch wiederholtes Eindampfen mit A. im Vakuum entwässert u. in alkoh. Lsg. mit Phenylhydrazin behandelt. Nach u. nach wird absol. Ä. zugesetzt. Die Krystalle werden mit Ä. gewaschen u. aus A. umkristallisiert. F. 159°, zl. in W., ll. in h., wl. in k. A., unl. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 686—89. 7/3. [22/1.] Budapest, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

C. W. Schonebaum, *Die Wirkung des Ozons auf reine Lactoselösungen*. Es sollte festgestellt werden, unter welchen Bedingungen der Rk. u. Temp. sich solche Lsgg. unter der Einw. des Ozons zersetzen. Verwendet wurde zu den Verss. ozonisierte Luft einer Konz. von 3 g O₃ in 1 cbm; die Schnelligkeit der Luft war 200 l in 1 Stde. Gebraucht wurden zu jedem Vers. 5 g Lactose in 100 ccm u. zwar in W., 1/10-n. H₂SO₄ u. 1/10-n. NaOH; ozonisiert wurde 3 Stdn. lang bei gewöhnlicher Temp. u. bei 70°; dann wurde auf 200 ccm aufgefüllt u. analysiert. Danach wird *Lactose* in alkal. Lsg. durch O₃ zers.; die Alkalität der Lsg. sinkt schnell, infolge B. von Ameisensäure; ozonisiert man in 4-n. Lsg., so bildet sich CO₂ schon nach Verlauf 1 Stde., während sie in 1/10-n. Lsg. auch nach 3 Stdn. noch nicht zu bemerken ist. In neutraler Lsg. zers. sich *Lactose* auch bei erhöhter Temp. durch die Einw. des O₃ nicht. Schwachsaure Lsg. verursacht fast keine Inversion. Durch Behandlung der Zwischenprodd. bei der Darst. der *Lactose* mit O₃ werden Farbe u. Geruch sehr verbessert, ohne daß man eine Zers. des Zuckers zu befürchten braucht. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 422—24. 15/6. [6/5.] 1922. Amsterdam.) RÜHLE.

J. J. Lijst Zwikker, *Über die Konstitution der Polysaccharide*. Richtigstellung einiger Fehler im Aufsätze gleichen Namens (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 49; C. 1922. III. 666). Danach leitet sich aus: 6 Glucose — 3H₂O die Formel der Stärke zu C₆₀H₁₀₀O₅₃ ab; die Formel der *Cellulose* ergibt sich nach 9 Glucose — 4H₂O. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 152. 15/3. [3/2.] 1922. La Haye.) RÜHLE.

D. van Os, *Explosion bei der Bereitung von Oxycyanatum hydrargyricum*. Be-

schreibung einer Explosion von 5 kg $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$ im Laboratorium der Kon. Pharmaceutische Handelsvereinigung im Jahre 1920, wobei der mit der Zerkleinerung des Salzes im Mörser beschäftigte Arbeiter mit einem feinen dunkelgrauen Pulver gleichmäßig bespritzt wurde, das wegen Vergiftungsgefahr sofort mit Seifenwasser abgewaschen wurde. Hinweis auf verschiedene ähnliche Explosionen von $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$. (Pharm. Weekblad 60. 102—6. 3/2. Amsterdam, Kon. Pharm. Handelsvereinig.) GROSZFELD.

Victor Ehrlich, *Zersetzung und Bildung von Calciumcyanamid*. Die Zers. von Kalkstickstoff, die oberhalb 1100° einsetzt, ist durch die Temp. allein nicht eindeutig bestimmt (vgl. LE BLANC u. ESCHMANN, Ztschr. f. Elektrochem. 17. 20; C. 1911. I. 543). Oberhalb 1200° , stärker bei 1300° , erfolgt Sublimation von CaCN_2 . Bei 1300° läßt sich ferner eine Nachbildung von CaC_2 in der M. nachweisen aus dem bei der Kalkstickstoffrk. abgeschiedenen freien C u. dem aus dem Carbid stammenden CaO. Das hierbei gebildete CO zers. das anfangs rein abgeschiedene sublimierte CaCN_2 teils unter B. von CaO u. Abscheidung von C, teils unter B. von CaC_2 . — Reines CaCN_2 sublimiert bei 1300° , ohne zu schmelzen. CaO-Zusätze (bis 15%) drücken den F. auf $850\text{--}900^\circ$ herab. C-freies CaCN_2 zers. sich oberhalb 1000° unter Abgabe von N_2 vermutlich nach: $\text{CaC} + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{CaCN}_2$ (A); Anwesenheit von freiem C erhöht hierbei den Zers.-Druck, wahrscheinlich unter dem Einfluß der Rk. (B): $\text{CaC}_2 \rightleftharpoons \text{CaC} + \text{C}$, die unterhalb 1100° im Sinne der CaC_2 -Spaltung, oberhalb dieser Temp. im Sinne der B. verläuft. Es handelt sich um eine heterogene Rk., deren Ablauf durch die Oberflächenbeschaffenheit der festen Phasen bzw. die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt ist. Die übliche Formulierung der Gleichgewichtsrk. $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$ läßt sich als Bruttogleichung der beiden Einzelrkk. A u. B auffassen. Eine primäre B. von CaCN_2 ist unwahrscheinlich. Wahrscheinlich stellt die Rk. ein zweifach variantes System dar, das z. B. bei konstanter Temp. gegeben ist durch den N_2 -Druck u. den Azotierungsgrad. — Die Wärmetönung der CaCN_2 -Bildung nach Gleichung (A) wurde auf Grund des NERNST'schen Wärmesatzes zu 61400 cal berechnet. Die Wärmetönung der „Kalkstickstoff“-Rk. dürfte von diesem Wert nicht wesentlich abweichen, eher etwas höher liegen. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 529—42. 1/12. [April.] 1922. Wien u. Ruße [Jugoslawien].) REGLIN.

A. Pieroni, *Azoxycamide und Diazoverbindungen*. (Kurzes Ref. nach Atti R. Accad. dei Lincei, Roma vgl. C. 1922. III. 41.) *Phenylazocarbonamid*. Darst. aus Phenylhydrazin in verd. Eg. u. mit KMnO_4 oxydierter alkal. KCN-Lsg. Das entstandene Phenylsemicarbazid wird bei Ggw. von MgSO_4 mit KMnO_4 oxydiert. — *Phenylazoxycarbonamid*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Aus vorstehender Verb. mit Eg. u. H_2O_2 (25 Tage). Krystalle aus W., F. 150° (Zers.). — Das Azocarbonamid gibt mit Br in Chlf. *2,4-Dibromphenylazocarbonamid*, $\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Orangegelbe Nadeln aus A., F. 194° . Ließ sich nicht mit H_2O_2 oxydieren. — *p-Bromphenylazocarbonamid*, $\text{C}_7\text{H}_6\text{ON}_3\text{Br} = \text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Aus diazotiertem p-Bromanilin mit KCN u. Behandlung des Cyanids in Ä. mit HCl-Gas. Krystalle aus W., F. 175° (Zers.). Gibt mit Eg. u. H_2O_2 *p-Bromphenylazoxycarbonamid*, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Gelbe Nadeln aus A. oder W., F. 201° (Zers.); daneben entsteht *p,p'-Bromazoxybenzol*, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$. Das gebromte Azoxycarbonamid liefert mit Zn u. Eg., dann mit KMnO_4 das Azocarbonamid zurück. — *p-Nitrophenylazoxycarbonamid*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Gelbe Nadeln aus CH_3OH , F. 203° (Zers.). (Gazz. chim. ital. 52. II. 32—43. Juli [April] 1922. Florenz, Ist. di Studi Superiori.) POSNER.

Walter G. Christiansen, *Der Schwefelgehalt von Arsphenamin, seine Beziehung zur Synthese und Giftigkeit*. III. (II. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 854; C. 1922. III. 286.) Die bei der Red. von *3-Nitro-4-oxypheylarsonsäure* zu *Ars-*

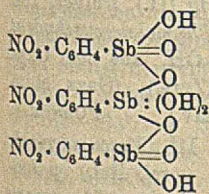
phenamin entstehenden relativ giftigen Prodd. mit hohem S-Gehalt sind nicht Verunreinigungen des käuflichen Na-Hydrosulfits zuzuschreiben. Während der ganzen Reduktionsdauer bildet sich immer das gleiche Arsphenamin. Aminoxyarsenoverbb., die man aus Aminosäuren darstellt, enthalten im allgemeinen die geringste Menge S. Ist der H der OH-Gruppe durch ein Radikal ersetzt, so bilden sich bei der Red. Verb., die verhältnismäßig mehr S enthalten, als wenn die freie OH-Gruppe vorhanden ist. Die OH-Gruppe in o-Stellung scheint eine besondere Rolle bei diesem Reduktionsprozeß zu spielen. — Der in einigen Arsphenaminen nachgewiesene SO_3H -Rest scheint über die Sulfaminsäurestufe in den Ring eingetreten zu sein.

Experimentelles. *3-Nitro-4-methoxyphenylarsonsäure*. Man nitriert bei 0° in einer Lsg. von konz. H_2SO_4 mit 1 Mol. HNO_3 + gleichem Volumen H_2SO_4 . Nachdem die Temp. auf 10° gestiegen ist, gießt man in die vierfache Menge W. Aus W. umkrystallisiert. — *3-Nitro-4-oxo-5-methylphenylarsonsäure*. Gelbe Nadeln. — *4-Methoxy-5-methylphenylarsonsäure*. Aus 4-Oxy-5-methylphenylarsonsäure mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$. Aus W. Nadeln, die nicht unter 260° schm. — *3-Nitro-4-methoxy-5-methylphenylarsonsäure*. Man läßt nach der Nitrierung die Temp. auf 15° steigen. Hellgelbe Nadeln. — *3-Nitro-4-oxoessigsäurephenylarsonsäure*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_8\text{Na}_3\text{H}_2\text{O}$. Endtemp. bei der Nitrierung 20° . Aus W. gelbe Prismen. Sl. in h., ziemlich schwierig in k. W. — *2,4-Dimethoxyphenylarsonsäure*. Mit überschüssigem Dimethylsulfat, zuletzt auf dem Wasserbade. Aus 50% ig. Essigsäure Nadeln, F. $238-239^\circ$ (unkorr.). — *3-Nitro-4,6-dimethoxyphenylarsonsäure*. Schwach grünlichgelbe Nadeln. — *3-Acetoamino-4-methoxyphenylarsonsäure*. B. durch Behandlung von *3-Acetoamino-4-oxophenylarsonsäure* mit Dimethylsulfat. — *3,3'-Diamino-4,4'-dimethoxyarsenobenzoldichlorhydrat*. Man erwärmt die Acetaminoverb. mit verd. HCl , macht nach dem Abkühlen schwach alkal., dampft auf etwa das halbe Vol. ein, filtriert, macht deutlich alkal., verd. auf das Vierfache u. reduziert durch eine etwa 20% ig. wss. Lsg. von Natriumhydrosulfit bei Ggw. von $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Man l. die Base in methylalkoh. HCl u. gießt die klare gelbe Lsg. in Ä. Enthält 2 Mol. Krystallwasser; der S-Gehalt wurde zu $0,47\%$ gefunden. — Eine wss. Lsg. gibt mit p-Dimethylaminobenzaldehyd einen orange gefärbten Nd. — FeCl_3 färbt die Lsg. allmählich rot. — *3,3'-Diamino-4,4'-dioxo-5,5'-dimethylarsenobenzoldichlorhydrat*. Enthält 2 Mol. Krystallwasser. Der S-Gehalt betrug $3,68\%$. — *3,3'-Diamino-4,4',6,6'-tetramethoxyarsenobenzoldichlorhydrat*. Hellgelbe Verb., die 2 Mol. Krystallwasser enthält. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2334—42. Okt. [11/7.] 1922. Boston [Massachusetts], Harvard Medical School.)

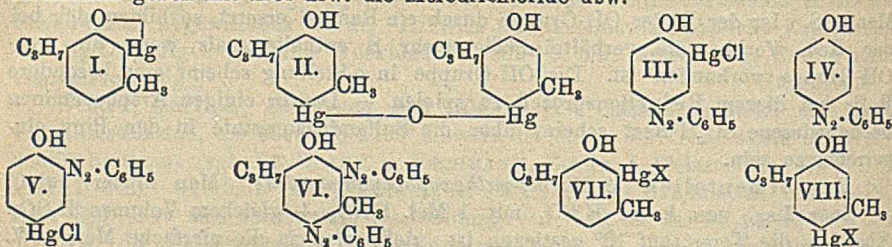
SONN.

G. Charrier, Über die p-Nitrophenylstibinsäure. p-Nitrophenyläzoniumchlorid addiert SbCl_5 zu einer Verb. $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{SbCl}_4$, die mit Alkali p-Nitrophenylstibinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_{17}\text{N}_2\text{Sb}_2 = [3(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SbO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, wahrscheinlich von nebenst. Struktur gibt. Chromgelbes, amorphes Pulver, Zers. ca. 300° ohne zu schm., unl. in konz. HCl , ll. in alkoh. HCl , l. in sd. Eg. (Gazz. chim. ital. 52. II. 16—18. Juli [März] 1922. Pavia, Chem. Inst. d. Univ.) Po.

Efsio Mameli und Anna Mameli-Mannessier, Mercurierung in der aromatischen Reihe. II. Thymolmercuriacetate sowie deren Derivate. (I. vgl. MAMELI, Gazz. chim. ital. 52. I. 352; C. 1923. I. 746.) Vf. haben bei Einw. von Hg -Acetat auf Thymol unter verschiedenen Bedingungen Thymoldimercuriacetat u. o- u. p-Thymolmonomercuriacetat erhalten. Die Konst. der Monoverbb. ergibt sich daraus, daß die Mercurhydrate mit CO_2 bei o-Stellung von OH u. HgOH ein inneres (I.), bei p-Stellung ein dimolekulares Oxyd (II.) liefern. Außerdem kuppeln die o-Verb. unter Erhaltung der HgX -Gruppe in p-Stellung (III.) mit Diazoniumverb., die

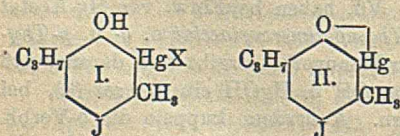


p-Verbb. hauptsächlich unter Verdrängung von HgX in p-Stellung (IV.) unter nur geringfügiger B. von p-mercurierter o-Azoverb. (V.). Vf. erhielten aus p-Thymolmercuriacetat hauptsächlich *Thymolbisazobenzol* (VI.). Die alkal. Lsgg. der Mercuriacetate geben mit KCl usw. die Mercurichloride usw.



Versuche. Bei kürzerer Einw. (in A. + wenig Eg.) u. Anwendung von überschüssigem Thymol entstehen überwiegend die Monomercuriacetate, mit überschüssigem Hg-Acetat (in Eg.) das Dimercuriacetat. Trennung durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl. (+ wenig Eg.). — *o-Thymolmercuriacetat*, $C_{12}H_{16}O_2Hg$ (VII.). Krystallin. Pulver aus Bzl., F. 147° (Zers. 182°) bei schnellem Erhitzen, ll. in A., Bzl., Chlf., Eg., Ä., unl. in W., liefert mit HCl Thymol zurück. — *p-Thymolmercuriacetat*, $C_{12}H_{16}O_2Hg$ (VIII.), Krystalle aus Bzl., F. 163° (Zers. 178–180°) weniger ll. als die o-Verb. — *Thymol-2,4-bisazobenzol*, $C_{22}H_{22}ON_4$ (VI.), dunkelrote Nadeln aus A. oder Eg., F. 181°. Daneben entsteht in kleiner Menge eine Hg-haltige Azoverb. — *o,p-Thymoldimercuriacetat*, $C_{14}H_{18}O_4Hg_2$, Krystalle aus Eg. oder Eg. + Ä., F. 216°, unl. in den meisten Lösungsm. außer Eg. — *o-Thymolmercurichlorid*, $C_{10}H_{14}OHgCl$, Krystalle aus mäßig w. A., F. 144 bis 145° (Zers. ca. 160°), ll. in A. u. Bzl., wl. in W. — *p-Thymolmercurichlorid*, $C_{10}H_{14}OHgCl$, Nadeln, F. 188° (Zers. 195°), weniger ll. als die o-Verb. — *o,p-Thymoldimercurichlorid*, $C_{10}H_{12}OHg_2Cl_2$, unl. in den üblichen Lösungsm., F. 210 bis 211° (Zers.). — *o-Thymolmercuribromid*, $C_{10}H_{14}OHgBr$, Krystallin. Pulver aus A. + HBr, F. 180° Sublimation u. Rotfärbung. — *p-Thymolmercuribromid*, F. 149° (Rotfärbung, Zers.). — *o-Thymolmercurisulfat*, $C_{20}H_{26}Hg_2O_6S$. Amorphes Pulver, 220° Rötung, ohne zu schm. — *p-Thymolmercurisulfat*, 235° Zers. ohne zu schm. — *o-Thymolmercurinitrat*, $C_{10}H_{14}O_4HgN$, schwach rosafarbenes Pulver, zers. sich am Licht, F. 148–150° (Zers. 155°). — *p-Thymolmercurinitrat*, F. 167° (Zers.) — *o-Thymolmercurioxyd*, $C_{10}H_{12}OHg$ (I). Weißer Nd., unl. in den üblichen Lösungsm., F. 195° (Schwärzung, Zers.). — *p-Thymolmercurioxyd*, $C_{20}H_{24}O_2Hg$ (II), Pulver, 180° Schwärzung, 205° Zers. zu einer gummiartigen M. — *p-Thymolmercurihydrat*, $C_{10}H_{14}O_2Hg$ (VIII., X = OH), aus dem p-Acetat u. 10%ig. NaOH, aus dem Oxyd beim Kochen mit A. u. einer Spur Eg., Pulver, F. 190–195° (Zers.). (Gazz. chim. ital. 52. II. 1–16. Juli [März] 1922. Parma, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Effisio Mameli, *Mercurisierung in der aromatischen Reihe*. III. *Mercuriderivate des p-Jodthymols*. (II. vgl. MAMELI u. MAMELI-MANNESSIER, vorst. Ref.) *p-Jodthymol* liefert mit Hg-Acetat in sd. A. + Eg. leicht ein Mercuriacetat (I), dessen Konst. aus der B. des inneren Oxyds (II.) hervorgeht. Die Einw. von J auf p-Jodthymolmercuriacetat soll später beschrieben werden; sie liefert u. a. ein amorphes

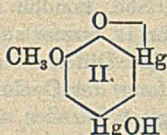
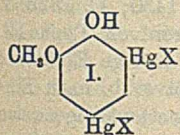


Prod., das mit dem aus Thymol u. J techn. hergestellten Aristol identisch ist. — Versuche. *p-Jodthymol-o-mercuriacetat*, $C_{12}H_{16}O_2HgJ$ (I). Krystalle aus Chlf., Aceton oder A., 170° Rotfärbung, 175° Zers., l. in k. Ä. u. Bzl. HCl liefert

Jodthymol zurück. — *p*-Jodthymol-*o*-mercurichlorid, $C_{10}H_{13}OHgClJ$. Krystalle aus A., F. 122—124° (119° Gelbfärbung). — *p*-Jodthymol-*o*-mercuribromid, $C_{10}H_{13}OHgBrJ$, F. 105—108° (102° Gelbfärbung). — *p*-Jodthymolmercurioxyd, $C_{10}H_{11}OHgJ$ (II.). Aus der Lsg. obigen Acetats in 5%ig. NaOH mit CO_2 . Krystalle aus Chlf. Zers. 162—165° (Rotfärbung). (Gazz. chim. ital. 52. II. 18—23. Juli [Mai] 1922. Parma, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Efsio Mameli, Mercurierung in der aromatischen Reihe. IV. *Dimercuri-derivate des Guajacols*. (III. vgl. vorst. Ref.) Bei Einw. von Hg-Acetat auf Guajacol entstehen je nach den Bedingungen Mono- u. Dimercuriacetate in wechselnden Mengen. Das Dimercuriacetat (I.) wird vorwiegend in A. + Eg. erhalten, liefert mit HNO_3 2,4-Dinitroguajacol, beim Fällen der alkal. Lsg. mit CO_2 das



innere Oxyd (II.) u. mit Alkalisalzen die entsprechenden Mercurisalze, die schon mit W. oder wss. A. den Säurerest verlieren. — *o,p*-Guajacoldimercuriacetat, $C_{11}H_{12}O_6Hg_2$ (I.). Zers. sich beim Umkrystallisieren aus h. Eg., wird aus alkal.

Lsg. mit Eg. umgefällt. Färbt sich beim Erhitzen gelb bis rot ohne zu schm., unl. in den üblichen Lösungsm. außer h. Eg. Gibt mit HCl Guajacol, mit W. oder wss. A. anscheinend ein Dimercurimonohydratmonoacetat, eine unschmelzbare Verb. — *o,p*-Guajacoldimercurioxydhydrat, $C_7H_6O_8Hg_2$ (II.). 200—210° Braunfärbung, ohne zu schmelzen, unl. in den üblichen Lösungsm., außer Eg., mit dem es wieder Diacetat liefert. — *o,p*-Guajacoldimercurichlorid, $C_7H_6O_2Hg_2Cl_2$. Krystallin. Pulver, 179—180° Braunfärbung ohne schmelzen. — *o,p*-Guajacoldimercurinitrat, $C_7H_6O_8N_2Hg_2$. Krystallin. Pulver, unschmelzbar, unl. in organ. Lösungsm., wl. in W. (teilweise Zers.). (Gazz. chim. ital. 52. II. 23—27. Juli [Mai] 1922. Parma, Chem. Inst. d. Univ.)

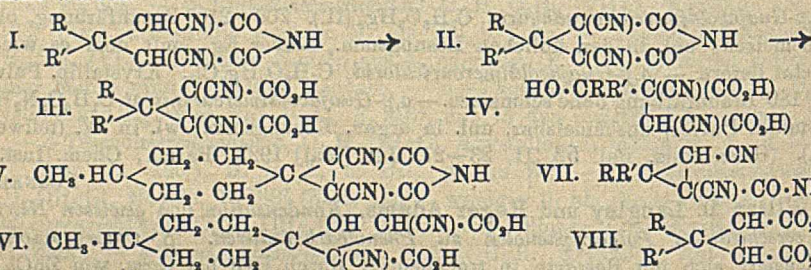
POSNER.

Wilson D. Langley und Roger Adams, Kondensation von gewissen Nitrilen mit verschiedenen Polyoxyphenolen zu Phenolcarbonsäuren. β -Chlorpropionitril kondensiert sich mit Resorcin in trockenem Ä. durch HCl bei Ggw. von $ZnCl_2$ zu einem Prod., das bei der Hydrolyse β -(2,4-Dioxyphenyl)propionsäure liefert. In ähnlicher Weise erhält man aus Resorcinmonomethyläther, Orcin u. Phloroglucin Kondensationsprodd. — γ -Chlorbutyronitril gibt mit Resorcin schließlich γ -(2,4-Dioxyphenyl)-buttersäure.

Experimentelles. β -Chlorpropionitril. Aus $OHCH_2CH_2CN$ u. PCl_5 bei Ggw. von Toluol. — β -(2,4-Dioxyphenyl)propionsäure, $C_9H_{10}O_4$. Das bei der Kondensation entstandene Zwischenprod. wurde in W. gel. u. 4 Stdn. auf dem Dampfbad erwärmt. F. 165°. — β -(2,4-Dioxyphenyl)propionsäurelacton, $C_9H_8O_5$. Man erhitzt die Säure 2 Stdn. auf 130—135°. Bildet sich auch aus dem ursprünglichen Kondensationsprod. mit k. W. — Aus Toluol würfelförmige Krystalle, F. 132—133°. — β -(2-Oxy-4-acetoxyphenyl)propionsäurelacton, $C_{11}H_{10}O_4$. B. durch Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (1 Stde). Aus 20%ig. CH_3OH Krystalle, F. 111—112°. — β -(2,4-Dimethoxyphenyl)propionsäure, $C_{11}H_{14}O_4$. Mit Dimethylsulfat. Aus W. nadelförmige Krystalle, F. 102,5—103,5°. — β -(5-Nitroso-2,4-dioxyphenyl)propionsäurelacton, $C_9H_7O_4N$. Aus der Säure mit Butylnitril u. HCl. F. 147,5—148° (Zers.). — β -(2-Oxy-4-methoxyphenyl)propionsäure, $C_{11}H_{14}O_4$. Aus W., F. 138—139,5°. — β -(2-Oxy-4-methoxyphenyl)propionsäurelacton. B. durch Erhitzen der Säure auf 132°. Ölig. — β -(2-Oxy-4-methoxyphenyl)propionitril, $C_{10}H_{11}O_3N$. Als Nebenprod. bei der Kondensation. Aus verd. A., F. 126,5 bis 127,5°. — γ -(2,4-Dioxyphenyl)buttersäure, $C_{11}H_{14}O_4 \cdot H_2O$. F. 89—99°. Die wiedererstartete Schmelze (frei von Krystallwasser) krystallisiert aus Bzl. in Tafeln, F. 118,5—119°. — β -(2,4-Dioxy-6-methylphenyl)propionsäurelacton, $C_{10}H_{10}O_5$. Aus

10%ig. CH_3OH , F. 140—141,5°. — Wl. in h. W., ll. in h. Alkali. — β -(2,4,6-Trioxycyclohexyl)propionsäurelacton. Viscoses Öl. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2320—30. Okt. [10/7.] 1922. Urbana [Illinois], Univ.) SONN.

Stanley Francis Birch und Jocelyn Field Thorpe, *Die Bildung und Stabilität von Spiroverbindungen*. Teil IX. *Der Einfluß von Gruppen hohen Molekulargewichts auf die Stabilität*. (VIII. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 513; C. 1922. III. 1223.) Vff. haben nach der allgemein anwendbaren, von KON (Journ. Chem. Soc. London 119. 818; C. 1921. III. 1080) verbesserten Methode von GUARESCHI, ausgehend von Cyclopentanon, Diäthyl-, Methyl-n-hexyl- u. Methylbenzylketon, über I. u. II. die Dicyandicarbonensäuren III. dargestellt, deren Stabilität gegenüber den entsprechenden Derivv. in der gem. Dimethyl-, bezw. Cyclohexanreihe interessierte (vgl. DESHAPANDE u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 121. 1430; C. 1923. I. 154). Es stellte sich heraus, daß Hydrolyse von II. immer zu Säuren vom Typus IV. führt u. infolge der Schnelligkeit der Zers. keine Differenzierung infolge Einflusses der Substituenten erkennbar ist. — Bei Prüfung der Cyclohexanverb. nach Eintritt eines Methyls in 3-, bezw. 4-Stellung (vgl. V.) erwies sich merkwürdigerweise die charakterist. Stabilität der unsubstituierten Ringdicyansäure als zerstört, u. es konnten nur Oxyssäuren (vgl. VI.) als Reaktionsprodd. gefaßt werden. — Aus den cycl. Imiden (III.) können über die Amide (VII.) gut Säuren vom Typus VIII. dargestellt werden.



Versuche. Derivv. des Diäthylcyclopropan. 2,3-Dicyan-1,1-diäthylcyclopropan-2,3-dicarbonensäureimid (vgl. II., $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$). Aus dem Dicyanimid (vgl. I.) in HCOOH unter Zugabe von Br (Schütteln) u. Verkochen der Dibromverb. mit W . F. 202—204°. — Hieraus das 2,3-Dicyan-1,1-diäthylcyclopropan-2-carbonsäureamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}_3$ (vgl. VII.), Prismen aus Bzl. , F. 123—124°. — Daraus mit HNO_2 die 2,3-Dicyan-1,1-diäthylcyclopropan-2-carbonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$, Nadeln aus verd. HCl , F. 148°. — Erhitzen mit W . (180°) führt zum 1,1-Diäthylcyclopropan-2,3-dicarbonensäuredinitril, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2$, hellgelbes Öl, Kp._{760} 184°. — Hydrolyse liefert die stereoisomeren Formen der 1,1-Diäthylcyclopropan-2,3-dicarbonensäure (VIII., $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$), die nach DESHAPANDE u. THORPE (l. c.) getrennt wurden. *trans*-Form, Prismen aus W ., F. 241°, wird zu mehr als 90% gebildet. *cis*-Form, F. der unreinen Substanz 155—160°. — Lacton der γ -Oxy- γ -äthylpentan- α, α, β -tricarbonensäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Aus dem Amid (vgl. VII.) mit wss. KOH , Prismen aus W . oder verd. HCl , F. 172° (Zers.). — Daraus mit sd. 50%ig. H_2SO_4 (3 Stdn.) das Lacton der γ -Oxy- γ -äthylpentan- α, β -dicarbonensäure, Oktaeder aus W ., F. 105°. — α, β -Dicyan- γ -oxy- γ -äthylpentan- α, β -dicarbonensäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$ (vgl. IV.). Aus dem Imid (vgl. II.) mit sd. 10%ig. KOH ($\frac{1}{2}$ Stde.) Prismen aus W ., F. 194—195° (starke Zers.).

Derivv. des Methyl-n-hexylcyclopropan. 2,3-Dicyan-1-methyl-1-n-hexylcyclopropan-2,3-dicarbonensäureimid (vgl. II., $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_{13}$). Darst. nach GUARESCHI (Mem. R. Accad. Sci. Torino 50. 235; C. 1901. I. 577) über das Dibromderiv. u. Erhitzen mit 50%ig. Essigsäure mehrere Tage. Wird erst nach öfterem Umkrystallisieren mit verd. Essigsäure rein erhalten. — 2,3-Dicyan-1-methyl-

1-n-hexylcyclopropan-2-carbonsäureamid, $C_{12}H_{19}ON_2$ (vgl. VII.). Aus dem rohen Imid mit etwas über 1 Mol. sd. 10%ig. KOH. Nadeln aus Bzl. oder CH_3OH , F. 119°. — *2,3-Dicyan-1-methyl-1-n-hexylcyclopropan-2-carbonsäure*, $C_{12}H_{19}O_2N_2$, farbloses Öl. Ag-Salz, $C_{12}H_{17}O_2N_2Ag$, gelblich. — *1-Methyl-1-n-hexylcyclopropan-2,3-dicarbon-säure*, $C_{12}H_{19}N_2$, Kp.₁₇ 205°. Fl. mit charakterist. Geruch. Hydrolyse mit überschüssiger wss.-alkoh. KOH ergab neben wenig *trans-1-Methyl-1-n-hexylcyclopropan-2,3-dicarbon-säurediamid*, $C_{12}H_{22}O_2N_2$, das sich zuerst ausschied, aus verd. A., F. 277°, das *trans-1-Methyl-1-n-hexylcyclopropan-2-carbonsäure-3-carbonsäureamid*, $C_{12}H_{21}O_3N$, aus A., F. 206—207° (woraus mit wss. KOH die *trans-1-Methyl-1-n-hexylcyclopropan-2,3-dicarbon-säure* [vgl. VIII.]: Ag-Salz, $C_{12}H_{19}O_4Ag$), u. schließlich das *Anhydrid der cis-1-Methyl-1-n-hexylcyclopropan-2,3-dicarbon-säure*, $C_{12}H_{18}O_3$, Kp.₁₃ 180°. Langsame Zers. durch W., gibt mit wss. KOH die *cis-Säure*, $C_{12}H_{20}O_4$ (vgl. VIII.). Nadeln aus Bzl., F. 106—107° (leichte Zers.). — *Anilsäure*, $C_{18}H_{15}O_3N$, Platten aus A., F. 137,5° (Zers.). — *Lacton der γ -Oxy- γ -methylnonan- α,β -tricarbon-säure*. Aus dem Amid mit überschüssigem wss. KOH, gibt in sd. verd. H_2SO_4 das *Lacton der γ -Oxy- γ -methylnonan- α,β -dicarbon-säure*, $C_{12}H_{20}O_4$, Platten aus CH_3OH , F. 183°. — α,β -Dicyan- γ -oxy- γ -methylnonan- α,β -dicarbon-säure, $C_{14}H_{20}O_5N_2$ (vgl. IV., R = CH_3 , R' = C_6H_{13}). Aus dem Imid mit sd. wss. KOH. Platten aus verd. HCl, F. 183° Zers.).

Deriv. des Benzylmethylcyclopropans. *2,3-Dicyan-1-benzyl-1-methyl-cyclopropan-2,3-dicarbon-säure* (vgl. II.). Nadeln aus verd. A., F. 261—262°. Darst. ähnlich den vorigen. Wss. sd. KOH ergibt *2,3-Dicyan-1-benzyl-1-methylcyclopropan-2-carbonsäureamid*, $C_{14}H_{19}ON_2$ (vgl. VII.). Nadeln aus verd. A. oder Bzl., F. 123,5°. — *2,3-Dicyan-1-benzyl-1-methylcyclopropan-2-carbonsäure*. Aus dem Imid (26 g) mit 56 cem sd. 10%ig. KOH + dasselbe Vol. CH_3OH (1/2 Stde., Rückfluß). Hierbei wurde isoliert das *1-Benzyl-1-methylcyclopropan-2-carbonsäure-2,3-dicarbon-säuredi-amid*, $C_{14}H_{16}O_4N_2$, durchweg wl., Prismen aus Essigester, F. 197° (Zers.). — *trans-1-Benzyl-1-methylcyclopropan-2,3-dicarbon-säuredinitril*, $C_{13}H_{12}N_2$. Aus der Rohsäure mit W. (180°). Durchscheinende Platten aus verd. CH_3OH , F. 91°. — Die nicht isolierte *cis-Form* wurde durch alkal. Hydrolyse nachgewiesen, wobei sich in den Waschwässern das *cis-1-Benzyl-1-methylcyclopropan-2,3-dicarbon-säureimid*, $C_{13}H_{13}O_2N$, Nadeln aus verd. A., F. 102—103°, fand. — *trans-1-Benzyl-1-methylcyclopropan-2,3-dicarbon-säure*, $C_{13}H_{14}O_4$ (vgl. VIII.). Aus ihrem Dinitril. Nadeln aus verd. A., F. 210°. *Diamilid*, $C_{25}H_{24}O_2N_2$, aus A. flockige M., F. 245°. — *cis-1-Benzyl-1-methyl-cyclopropan-2,3-dicarbon-säure*, $C_{13}H_{14}O_4$. Aus dem Imid vom F. 102—103° mit KOH. Nadeln aus verd. A., F. 179—180°, Zers. bei 185°. *Anhydrid*, $C_{13}H_{11}O_3$, aus Bzl. + PAe. Prismen, F. 105°. *Anilsäure*, $C_{15}H_{13}O_3N$, aus A. Platten, F. 152°. — *Lacton der γ -Oxy- γ -benzylbutan- α,β -tricarbon-säure*, $C_{14}H_{14}O_6$. Aus dem Amid mit KOH. Platten aus W., F. 173° (Zers.). Daraus mit sd. 10%ig. H_2SO_4 zwei mit h. Bzl. trennbare Säuren, von denen die in Bzl. lösliche als *Lacton der γ -Oxy- γ -benzyl-but- α,β -dicarbon-säure*, $C_{15}H_{14}O_4$, Prismen, F. ca. 140°, erkannt wurde. — α,β -Di-cyan- γ -oxy- γ -benzylbutan- α,β -dicarbon-säure, $C_{15}H_{14}O_5N_2$ (vgl. IV., R = CH_3 , R' = $CH_2C_6H_5$). Aus dem Imid mit sd. 10%ig. KOH (1/2 Stde.) Platten aus verd. A., F. 203° (starke Zers.).

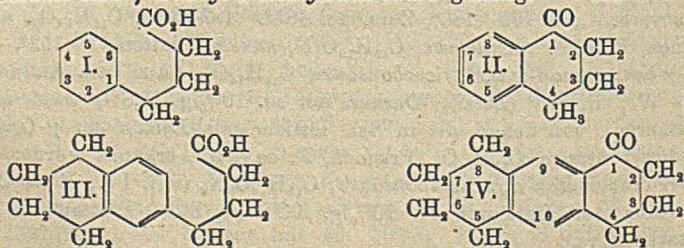
Deriv. des Cyclopentanspirocyclopropans. *Cyclopentanspiro-2,3-di-cyancyclopropan-2,3-dicarbon-säureimid*, $C_{11}H_9O_2N_2$ (vgl. II., RR' = C_4H_6 :). Nadeln aus A., F. 195—196°. Daraus mit KOH *Cyclopentanspiro-2,3-dicyancyclopropan-2-carbonsäureamid*, $C_{10}H_{11}ON_2$ (vgl. VII.). Nadeln aus A. oder Bzl., F. 150°. — *Cyclopentanspiro-2,3-dicyancyclopropan-2-carbonsäure*, $C_{10}H_{11}O_2N_2$. Prismen aus W., F. 169—170°. — *Cyclopentanspirocyclopropan-2,3-dicarbon-säuredinitril*, $C_9H_{10}N_2$. Nadeln aus A. + PAe., F. 43°, Kp.₁₃ 186°. Hydrolyse mit KOH ergab die *Cyclo-pentanspirocyclopropan-2,3-dicarbon-säuren*, wovon die *trans-Form*, Nadeln aus W.,

F. 210° (vgl. BECKER u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 117. 1579; C. 1921. I. 730) zu ca. 90° entsteht u. in W. weniger l. ist als die *cis*-Form, welche letztere als *Anilsäure*, Prismen aus A., F. 191–192°, nachgewiesen wurde. — *Lacton der 1-Oxycyclopentyläthan- α,α,β -tricarbonsäure*, C₁₀H₁₄O₆. Aus dem Amid mit überschüssiger KOH-Lsg. Prismen aus verd. HCl oder W., F. 159°. Daraus mit sd. 20%ig. H₂SO₄ das *Lacton der 1-Oxycyclopentyläthan- α,β -dicarbonsäure*, C₉H₁₀O₄, Platten aus W., F. 104°. — α,β -*Dicyan-1-oxycyclopentyläthan- α,β -dicarbonsäure*, C₁₁H₁₀O₄N₂ (vgl. IV.). Aus dem Imid mit KOH. Rhomb. Platten aus W., F. 188° (starke Zers.).

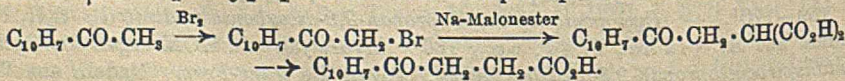
Derivv. der 3- u. 4-Methylcyclohexanspirocyclohexane. α,β -*Dicyan-1-oxo-3-methylcyclohexyläthan- α,β -dicarbonsäure*, C₁₂H₁₄O₆N₂. Aus dem entsprechenden Imid (analog V.) mit 3 Mol. sd. 10%ig. wss. KOH (1/2 Stde.). Prismen aus verd. A., F. 212° (starke Zers.). — α,β -*Dicyan-1-oxo-4-methylcyclohexyläthan- α,β -dicarbonsäure*, C₁₂H₁₄O₆N₂ (VI.). Prismen aus W., F. 207° (starke Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 121. 1821—37. Sept. [24/6.] 1922. South Kensington, Imp. Coll. of Science and Techn.)

BEHRLE.

F. Krollpfeiffer und W. Schäfer, *Über Ringschlüsse von γ -Aryl-*n*-buttersäuren zu Derivaten des 1-Ketotetrahydronaphthalins*. Die γ -Phenyl-*n*-buttersäure (I.) u. ihre Homologen sind durch Red. (nach CLEMMENSEN) der entsprechenden β -Benzoylpropionsäuren, die ihrerseits durch Kondensation von Bernsteinsäureanhydrid mit arom. KW-stoffen erhalten werden, leicht zugänglich. Ihre Chloride lassen sich mit AlCl₃ zum 1-Ketotetrahydronaphthalin (II.) u. seinen Derivv. kondensieren (vgl. KIPPING u. HILL, Journ. Chem. Soc. London 75. 146; C. 99. I. 792). Der Ringschluß gelingt jedoch auch bei den Säuren selbst mit konz. H₂SO₄, je nach Art der Substitution des Arylrestes mehr oder weniger leicht. Die Phenyl-, 4-Methylphenyl- u. 4-Äthylphenylbuttersäure geben leidlich gute, die 2,4-Dimethylphenylbuttersäure viel geringere Ausbeute. Bei der letzteren ist das H-Atom in 5 durch die beiden CH₃-Gruppen in o u. p so beweglich, daß es durch SO₂H ersetzt wird, bevor Ringschluß stattfindet. Die Darst. des Ringketons wird hier vorteilhafter über das Chlorid vorgenommen. Bei der 3,4-Dimethylphenylbuttersäure schließt sich der Ring dagegen besonders leicht, da der H in 6 durch die CH₃-Gruppe in p u. die Seitenkette in o aktiviert wird; allerdings entstehen, wie zu erwarten, zwei Kondensationsprodd., deren Trennung noch nicht sicher erzielt wurde. Die 4-Methoxyphenylbuttersäure wird nur sulfuriert; das Ringketon wird aus dem Chlorid erhalten; dagegen verhält sich γ -Phenyl- α -methylbuttersäure günstig. — Auch Tetralin läßt



sich mit Bernsteinsäureanhydrid kondensieren, wobei nur β -2-Tetroylpropionsäure erhalten wird. Die entsprechende γ -2-Tetralylbuttersäure (III.) liefert das schon durch SCHRÖTER (Chem.-Ztg. 1920. 759) bekannt gewordene 1-Octhracenon (IV.). — Naphthalin gibt mit Bernsteinsäureanhydrid ein schwer trennbares Gemisch, doch kann die β - α -Naphthoylpropionsäure vom α -Naphthophenon aus erhalten werden:



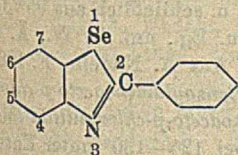
In den Ringketonen ist ein H der CH_2 -Gruppe 2 durch Br austauschbar, darauf läßt sich mit Diäthylanilin HBr abspalten (vgl. v. AUWERS u. LÄMMERHIRT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 430; C. 1920. I. 831). — Durch Red. gehen die Ringketone in die entsprechenden Tetraline über, deren spezif. Exaltationen mit denen der entsprechend gebauten Alkylbenzole gut übereinstimmen, während diejenigen der Ringketone ein wenig höher sind als die der entsprechenden Acetophenone (vgl. v. AUWERS, LIEBIGS Ann. 415. 120; C. 1918. II. 347).

Versuche. Die γ -Ketosäuren werden zur Red. mit der 10-fachen Menge amalgamiertem Zn u. 30%ig. HCl über Nacht stehen gelassen u. dann 6–10 Stdn. gekocht. Die rohen Buttersäuren werden aus Soda umgefällt, eventuell im Vakuum dest. — *1-Keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin* (II). Aus γ -Phenyl-n-buttersäure u. der 5-fachen Menge konz. H_2SO_4 (Wasserbad, 3 Stdn.). Auf Eis u. mit Dampf dest. Ausbeute ca. 50%, Kp.₁₃ 127°. *Semicarbazon*, F. 217–220° (vgl. KIPPING u. HILL). — *7-Methyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$. Aus γ -p-Tolyl-n-buttersäure. Sternförmige Krystalle aus PAe., F. 32,5–33,5°, meist ll., von minzenartigem Geruch. D_{20}^{20} 1,072, $n_D^{20} = 1,563$, $E\Sigma_D = +0,96$, $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +42\%$. *Semicarbazon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}_3$, Nadeln aus A., F. 224–225°. — *2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin*. Durch Red. der vorigen Verb. nach CLEMMENSEN u. Dampfdest. Kp. 224–226° (vgl. SCHRÖTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2248; C. 1921. III. 1420). D_{20}^{20} 0,950, $n_D^{20} = 1,535$, $E\Sigma_D = +0,44$, $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +17\%$. — *7-Methyl-1-keto-2-brom-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{OBr}$. Durch Bromieren des Ketons in CS_2 . Nadeln aus PAe. + Bzl., F. 80,5°. Verursacht Brennen auf der Haut. — *7-Methyl-1-naphthol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$. Aus dem vorigen mit sd. Diäthylanilin, Eingießen in verd. H_2SO_4 , Aufnehmen in Ä. u. Vakuumdest. Kp.₁₃ 158–159°. Nadeln aus PAe. + wenig Bzl., F. 109°, mit den Eigenschaften des α -Naphthols. — β -p-Äthylbenzoylpropionsäure. Aus 60 g Bernsteinsäureanhydrid, 100 g Äthylbenzol, 160 g AlCl_3 , 400 g Bzl. (3 Tage in Eisw.). Ausbeute ca. 70 g. F. 98–99° aus Bzl. — γ -p-Äthylphenyl-n-buttersäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Blättchen aus PAe., F. 69–70°. — *7-Äthyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$, wird mit 50–55% Ausbeute erhalten. Öl von minzenartigem Geruch, Kp.₁₃ 152–153°, D_{20}^{20} 1,053, $n_D^{20} = 1,559$, $E\Sigma_D = +0,86$, $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +42\%$. *Semicarbazon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, Nadeln aus A., F. 223–225°. — *2-Äthyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin*. Kp. 245–246° (vgl. FLEISCHER u. SIEFERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1255; C. 1920. III. 247). D_{20}^{20} 0,948, $n_D^{20} = 1,534$, $E\Sigma_D = +0,41$, $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +18\%$. — β -2,4-Dimethylbenzoylpropionsäure, F. 111–112° aus Bzl. — *5,7-Dimethyl-1-ketotetrahydronaphthalin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$, wird aus der γ -m-Xylyl-n-buttersäure mit nur 10–15% Ausbeute erhalten. Aus dem Rückstand der Dampfdest. wird durch Aussalzen das Na-Sulfonat der γ -m-Xylyl-n-buttersäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{SN}_2$, in reichlicher Menge erhalten. Blättchen aus W. — Besser wird die Xylylbuttersäure mit PCl_5 in das Chlorid verwandelt u. dieses entweder im Vakuum dest. oder mit AlCl_3 in PAe. behandelt. Ausbeute an Keton 40%. Kp.₁₄ 180–182°, F. 49–50° aus PAe. D_{20}^{20} 1,061, $n_D^{20} = 1,563$, $E\Sigma_D = +0,82$, $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +41\%$. *Semicarbazon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, Nadeln aus A., F. 234–235°. — *ar-1,3-Dimethyltetralin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$. Öl, Kp. 250–252°. D_{20}^{20} 0,960, $n_D^{20} = 1,541$, $E\Sigma_D = +0,41$, $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +19\%$. — β -2-Tetroylpropionsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Aus 100 g Tetralin in 300 g Bzl. mit einem innigen Gemisch von 50 g Bernsteinsäureanhydrid u. 135 g AlCl_3 . Ausbeute 60 g. F. 121–122° aus Bzl. — γ -2-Tetralyl-n-buttersäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (III). Schüppchen aus A., F. 49–50°. — *1-Ketooctahydroanthracen* (I-Octhracenen), $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$ (IV). Mit Dampf schwer flüchtig, daher wird das Rohprod. in Ä. aufgenommen. Ausbeute 75%. Kp.₁₃ 202°, F. 46 bis 47° aus PAe. *Semicarbazon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ON}_3$, Schüppchen, F. 252–253°, wl. in A. Durch Red. geht es in Octhracen über. — *1-Keto-2-bromoctahydroanthracen*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{OBr}$, Nadeln aus A., F. 110°. Verursacht Brennen auf der Haut. — *5,6,7,8-Tetrahydro-1-*

— *Diacetonverb. des Mannitans*, farblos, glänzende Blättchen, F. 155°. — Für Isomannid ergibt sich durch B. des zweiten Oxydringes sehr wahrscheinlich die Formel IV., die dementsprechend auch kein Acetonderiv. lieferte. — Entsprechend den Formeln wurde für Isomannid bei Ggw. von B(OH)₂ keine wesentliche Erhöhung der elektr. Leitfähigkeit, für Mannitan eine sehr starke, mehr als 2,5-fache des Mannits gefunden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 426—31. 11/12. [28/10.*] 1923. Utrecht, Univ.) GROSZFELD.

J. Martinet und M. J. Grosjean, *Über das Anhydroanthranilidoisatin*. Nach einer Einleitung über die bisherige Herst. des Körpers wird eine Konstitutionsformel aufgestellt, nach welcher Ringschluß zwischen der COOH-Gruppe u. der NH-Gruppe des Isatins stattfindet. Das Anhydroanthranilidoisatin liefert ein *Phenylhydrazon*, aus Essigsäure oder Pyridin orangegelbe Nadeln, F. 242—247°, u. ein *Oxim*, F. 265°, mit *Indoxyl* ein *Kondensationsprod.*, aus Pyridin braunrote Nadeln, F. 267°, welches aus der Küpe färbt, praktisch aber kein Interesse hat. Die Herst. des Anhydroanthranilidoisatins durch Oxydation von Indigo mit KMnO₄, ferner mittels Luft, durch Oxydation von Isatin mit KMnO₄, durch Kondensation von Isatinchlorid mit Anthranilsäure oder ihren Derivv., von Isatinanilid u. von o-Methylisatin mit Anthranilsäure, aus Indoxylen u. o-Nitrosobenzoesäure, durch Zers. von Methylisatoid durch KOH, durch Oxydation von 2,3-Benzoylen-4-keto-tetrahydrochinazolin mit CrO₃ in Essigsäure ist näher erläutert. Zum Schluß wird die Herst. verschiedener bereits bekannter Homologen u. Derivv. beschrieben. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 28. 3—7. Januar.) SÜVERN.

Marston Taylor Bogert und Yü-Gwan Chen, *Untersuchungen über organische Selenverbindungen*. I. *Synthese von 2-Methyl-4-selenochinazolone, 2-Phenylbenzoselenazol und einigen Derivaten des letzteren*. Vff. haben *2-Methyl-4-selenochinazolone* aus Anthranilsäurenitril synthetisiert. — *2-Phenylbenzoselenazol* (vgl. nebenst. Formel) entsteht in guter Ausbeute aus Benzalanilin u. Se. Bei der Nitrierung tritt die Nitrogruppe in den Benzolkern des Benzothiazols ein.



Experimentelles. *o-Aminobenzoselenamid*, H₂N·C₆H₄·CSe·NH₂. Man sättigt eine Lsg. von Anthranilsäurenitril in absol. A. bei 0° mit trockenem H₂Se u. trockenem NH₃ u. erhitzt dann 10 Stdn. auf 105—110°. — Aus W., F. 116° (korr.). Ausbeute gering. —

2-Methyl-4-selenochinazolone, NH·CSe·C₆H₄·N : C·CH₃ = C₉H₇N₂Se. In eine Lsg. von 20 g Acetylanthranilsäurenitril in absol. A. leitet man bei 60° 3 Stdn. lang trockenen H₂Se u. NH₃ ein. Beim Abkühlen Krystallisation. Ausbeute 10%. Beim Erhitzen der bei 0° gesätt. Lsg. auf 110° entstand die Verb. in einer Ausbeute von 16%. Man erhitzt eine Mischung von 50 g Na-Selenid u. 20 g Nitril auf 115° u. läßt dann in einer N₂-Atmosphäre 40 g Essigsäureanhydrid zutropfen. Ausbeute 20—25%. Aus verd. A. bräunliche Nadeln oder Prismen, F. 213,5° (korr.). Wl. in Bzl. u. Chlf., unl. in W., ll. in Alkali. Zers. sich am Licht u. an der Luft unter Abscheidung von Se. — *2-Phenylbenzoselenazol* (vgl. Formel). B. durch Erhitzen von Benzalanilin (aus 106 g Benzaldehyd u. 93 g Anilin) mit 160 g Se auf dem Sandbad. Aus A. Nadeln, F. 117,5°. Unl. in W., wl. in k. CH₃OH, Ä., Aceton, Chlf., Essigsäure u. Essigsäureanhydrid, leichter l. in der Wärme; ll. in h. A., Essigester u. CCl₄. — *6-Nitro-2-phenylbenzoselenazol*, C₁₅H₉O₂N₂Se. Mit konz. H₂SO₄ + HNO₃. Aus Essigsäure oder A. hellgelbe Nadeln, F. 202,4° (korr.). Unl. in W., wl. in k. A., Essigsäure, Bzl., Toluol, Nitrobenzol u. o-Nitrotoluol. — *6-Amino-2-phenylbenzoselenazol*, C₁₅H₁₀N₂Se. Mit Sn + HCl. Aus A. gelbliche Nadeln, F. 201,2—202,3° (korr.). Unl. in W. u. Ä., wl. in k. A., Bzl., Toluol u.

Nitrobenzol, löslicher in der Hitze; mäßig l. in k. Anilin. — *Acetylderiv.*, $C_{15}H_{12}ON_2Se$. F. 188,1—188,7° (korr.). L. in A., Essigester, Amylacetat, Aceton u. Essigsäure, mäßig l. in Toluol, wl. oder unl. in Ä., Bzl. u. CS_2 . — *Benzalderiv.*, $C_{27}H_{14}N_2S$. Aus CS_2 gelbe Tafeln, F. 156,7—157,6° (korr.). L. in A., Ä., Aceton, CCl_4 u. Bzl., wl. in Lg. — *2-Phenylbenzoselenazolazo- β -naphthol*, $C_{23}H_{16}ON_2Se$. Aus A. + Anilin tiefrotes Pulver, F. 284,2°. — *Dinitro-2-phenylbenzoselenazol*, $C_{13}H_7O_4N_2Se$. Aus Essigsäure hellgelbe Nadeln, F. 246,8° (korr.). Unl. in W., l. in h. A., Essigsäureanhydrid, Nitrobenzol u. Nitrotoluol. — *Diamino-2-phenylbenzoselenazol*, $C_{13}H_{11}N_2Se$. Mit Sn + HCl. Aus A. oder Pyridin glänzende Nadeln, F. 269—270,5° (korr.). — *Acetylderiv.*, $C_{17}H_{15}O_2N_2Se$. Aus verd. A. Würfel, F. 239,5—240,5° (unkorr.). — *Dibenzalderiv.*, $C_{27}H_{19}N_2Se$. Aus CS_2 gelbe Tafeln, F. 186—187° (unkorr.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2352—57. Okt. [15/7.] 1922. New York, Columbia Univ.) SONN.

Arthur J. Hill und Erwin B. Kelsey, *Untersuchungen über Thiocyanate und Isothiocyanate*. XV. Die Natur der intramolekularen Umlagerung von Isothiocyanatoacetaniliden. (XIV. vgl. JOHNSON, HILL u. KELSEY, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1711; C. 1921. I. 497.) *Chloraceto-p-chloranilid*, *Chloraceto-p-anisidid* u. *Chloraceto-m-toluidid* wurden nach der früher beschriebenen Methode in die entsprechenden Isothiocyanate umgewandelt, die sich sofort in die isomeren n. *2-Thiohydantoin*e umlagern. Von diesen Thiohydantoinen wurden charakterist. Derivv. dargestellt.

Experimentelles. *Chloraceto-p-anisidid*. B. aus Amin in Bzl.-Lsg. u. $ClCH_2COCl$. L. in warmem Bzl., F. 90°. — *Aminoaceto-p-chloranilid*, $C_8H_6ON_2Cl \cdot H_2O$. Man bewahrt eine Lsg. von 100 g Chloraceto-p-chloranilid in $2\frac{1}{2}$ l alkoh. NH_3 (bei 10° gesätt.) bei Zimmertemp. 6 Tage auf. Nach dem Abdampfen des A. in 500 cem W. gegossen, vom sekundären Amin abfiltriert, bis auf 150° eingedampft, mit NH_3 gesätt. Aus W. Nadeln, F. 81°. Sll. in A. u. Aceton, weniger l. in W., unl. in Ä. u. Bzl. Absorbiert CO_2 . F. des wasserfreien Amins 64°. — *Imidodiessigsäure-di-(p-chlorphenylamid)*, $C_{18}H_{15}O_2N_2Cl_2$. Aus Aceton, aus Eg. u. schließlich aus 95% ig. A. Nadeln, F. 170—171°. Sll. in A., Aceton, Essigester u. Eg., unl. in W., Ä. u. Bzl. — *Carbäthoxyaminoaceto-p-chloranilid*, $C_{11}H_9O_2N_2Cl$. Aus A. Nadeln, F. 198°. Ll. in A. u. Aceton, swl. in Ä. u. h. W., unl. in Bzl. — *Benzoylaminoaceto-p-chloranilid*, $C_{15}H_{13}O_2N_2Cl$. Aus A., F. 217—218°. — *Aminoaceto-p-chloraniliddithiocarbonat*, $C_{17}H_{13}O_2N_4Cl_2Se_2$. Aus w. W. Tafeln, die sich bei 125—130° unter Entw. von H_2S zu zers. beginnen; beim raschen Erhitzen F. 155°, gelbe Fl., die sich alsbald zers. Ziemlich l. in A. u. Aceton, wl. in W., unl. in Ä., PAe. u. Bzl. — *Carbäthoxyaminoaceto-p-chloraniliddithiocarbonat*, $C_{12}H_{11}O_2N_2S_2Cl$. B. durch Schütteln vorst. beschriebener Verb. mit $ClCOOC_2H_5$ in trockenem Ä. Nicht frei vom Urethan, $p-ClC_6H_4NHCOC_2H_5 \cdot NH \cdot COOC_2H_5$, erhalten. — *1-(p-Chlorphenyl)-2-thiohydantoin*, $C_9H_9ON_2SCl$. B. durch Erhitzen des Carbäthoxydithiocarbonats bei 40 mm Druck auf 140—145° (Ölbadtemp.). Durch Erwärmen von Aminoaceto-p-chloraniliddithiocarbonat mit einer wss. Lsg. von $HgCl_2$. — Aus A. gelbe Nadeln, F. 225—227° (Zers.). L. in Eg., sll. in Aceton, swl. in h. W., unl. in Ä., Bzl. u. Toluol. — *1-(p-Chlorphenyl)-hydantoin*, $C_9H_9O_2N_2Cl$. B. durch Erhitzen von 3 g Thioverb. mit einer Lsg. von 6 g Chloressigsäure in 50 g W. auf dem Wasserbade (3 Stdn.). Aus Carbäthoxyaminoaceto-p-chloranilid durch Behandlung mit alkoh. KOH bei Zimmertemp. — Aus A. oder W. Nadeln, F. 174°. — *1-(p-Chlorphenyl)-2-thio-4-benzalhydantoin*, $C_{16}H_{11}ON_2SCl$. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 257°. — *1-(p-Chlorphenyl)-2-benzylmercapto-4-benzalhydantoin*, $C_{22}H_{17}ON_2SCl$. Mit Na-Äthylat u. Benzylchlorid. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 176,5°. — *1-(p-Chlorphenyl)-4-benzalhydantoin*, $C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 274°. — *Aminoaceto-p-anisidid*, $C_9H_9O_2N_2$. Aus 25% ig. A. Nadeln, F. 98—99°. Sll. in W., Ä., Aceton u. Essigester, unl. in Ä. u. Bzl. — *Imidodiessigsäure-di-(p-methoxyphenylamid)*, $C_{18}H_{21}O_4N_2$. Aus 30% ig. A. Tafeln oder Nadeln, F. 143°. Sll. in A., Aceton u. Essigester, fast unl. in W., Bzl.

u. Ä. — *Tri-(p-methoxyphenylamid) der Triglykolamidsäure*, $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{COCH}_2)_3\text{N} = \text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_4$. Aus A. Tafeln, F. 192–193°. Ziemlich wl. in A., unl. in W. — *Carbäthoxyaminoaceto-p-anisidid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. Aus A. Tafeln, F. 154°. — Sll. in A., unl. in W. u. Bzl. — *Aminoaceto-p-anisidididithiocarbamat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$. Aus A. Blättchen; sie färben sich bei 130° rot u. zers. sich bei 140–145° (Entw. von H_2S). — L. in W., ziemlich ll. in h. A., Aceton u. Essigester, unl. in Ä. u. Bzl. — *Carbäthoxyaminoaceto-p-anisidididithiocarbamat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$. Das Rohprod. zers. sich bei 120°. — *1-(p-Methoxyphenyl)-2-thiohydantoin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 207–209°. Mäßig l. in A. u. Eg., swl. in h. W., unl. in Ä. u. Bzl. — *1-(p-Methoxyphenyl)-hydantoin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus 20%ig. A. Nadeln, F. 208°. — *1-(p-Methoxyphenyl)-2-thio-4-benzalhydantoin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Aus A. gelbe Tafeln, F. 203°. — *1-(p-Methoxyphenyl)-2-benzylmercapto-4-benzalhydantoin*, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 174°. — *1-(p-Methoxyphenyl)-4-benzalhydantoin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus A. gelbe Nadeln, F. 238°. L. in Eg., wl. in A. — *Aminoaceto-m-toluidid*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ON}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Aus W. oder A. Nadeln, F. 74–75°; wasserfrei, F. 54–55°. — Sll. in W., A., Aceton u. Essigester, unl. in Ä. u. Bzl. — *Di-(m-tolylamid) der Diglykolamidsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$. Aus 50%ig. A. Nadeln oder Tafeln, F. 136°. Sll. in A., Aceton, Essigester u. Eg., unl. in Ä. u. Bzl. — *Benzoylaminoaceto-m-toluidid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus A. Nadeln, F. 186°. — *Carbäthoxyaminoaceto-m-toluidid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus Bzl. prismat. Krystalle, F. 103°. — Sll. in Bzl., A. u. Essigester, swl. in W. u. Ä. — *Aminoaceto-m-toluidididithiocarbamat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$. Aus Essigester körnige Krystalle, zers. sich bei 138°. Sll. in A. u. Aceton, wl. in Ä., Bzl. u. W. — *Carbäthoxyaminoaceto-m-toluidididithiocarbamat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$. Aus A. gelbe Nadeln, die sich scharf bei 113° zers. — *1-(m-Tolyl)-2-thiohydantoin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$. Aus A. citronengelbe Nadeln, F. 187° (Zers.). L. in A., Aceton u. Eg., swl. in W., unl. in Ä. u. Bzl. — *1-(m-Tolyl)-hydantoin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus 25%ig. A. Nadeln, F. 123°. — Sll. in A., weniger ll. in W., unl. in Ä. u. Bzl. — *1-(m-Tolyl)-2-thio-4-benzalhydantoin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}$. Wl. in A., daraus Nadeln, F. 183°. — *1-(m-Tolyl)-2-benzylmercapto-4-benzalhydantoin*, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{ON}_2\text{S}$. Aus A. Nadeln; sie gehen allmählich in gelbe Tafeln über, F. 145°. — *1-(m-Tolyl)-4-benzalhydantoin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 214°. — *Molekülverb.* $[(\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{COCH}_2)_2\text{NH}]_2\cdot(\text{CH}_3)_2\text{Co} = \text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_5\text{N}_6\text{Cl}_4$. Scheidet sich nach kurzem Erhitzen der Lsg. des sekundärenamins in Aceton aus. Unl. in A. u. Aceton. F. 250–251°. — *Molekülverb.* $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{COCH}_2)_2\text{NH}]\cdot(\text{CH}_3)_2\text{CO} = \text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_5\text{N}_6$. Aus Aceton Nadeln, F. 166–167°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2357–69. Okt. [22/7.] 1922. New Haven [Connecticut], Univ.)

SONN.

H. Staudinger und Hermann Schneider, *Über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Pfeffergeschmack*. (I. Mitteilung.) Trotz vielfach sich widersprechender Meinungen muß das Piperin als Träger des Pfeffergeschmacks im natürlichen Pfeffer gelten, aber die Ggw. gewisser kolloidaler Stoffe u. ein geeigneter Dispersitätsgrad sind von Bedeutung. Reines festes Piperin schmeckt wenig scharf, verd. alkoh. Lsgg. brennend scharf. Wird es mit 20 Teilen Mehl einige Stdn. vermahlen, so ist der Geschmack nur schwach, nach 10tägigem Vermahlen jedoch scharf u. angenehm wie der des Pfeffers. Vff. haben die Frage des künstlichen Pfeffersatzes studiert u. zunächst den sauren Bestandteil des Piperins mannigfach variiert. Daß dies möglich ist, hat SCHOLTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1196) an einem Beispiel gezeigt, von Piperididen anderer Säuren ist hinsichtlich des Geschmacks nichts bekannt geworden. Das Piperidinsalz der Piperinsäure besitzt keinen Pfeffergeschmack, säureamidartige Bindung ist demnach notwendig. Die Dioxymethylengruppe ist nicht wesentlich, denn die Piperidide der beiden stereoisomeren β -Cinnamylacrylsäuren, $\text{C}_8\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}\cdot\text{N}[\text{CH}_2]_2$, besitzen noch stärkeren Geschmack als Piperin, u. zwar unterscheiden sich beide Isomere

darin nicht. Auch die Doppelbindungen sind nicht notwendig, denn sowohl die Piperide der drei δ -Phenylpentensäuren wie der δ -Phenylpentensäure u. übrigens auch das Tetrahydropiperin zeigen ausgesprochenen Pfeffergeschmack. Die leicht zugänglichen Piperide der α,β - u. β,γ -Phenylpentensäure können Piperin voll ersetzen, zeigen zudem weder Durstgefühl noch Eiweißausscheidung hervor. Das Piperidid der Sorbinsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_5$, schmeckt wenig scharf u. unangenehm, ebenso die Piperide der Valeriansäure, Capronsäure, Heptylsäure. Die Phenylgruppe ist also wesentlich, aber auch die aliph. Kette, denn Piperide rein aromat. Säuren schmecken unangenehm u. kaum scharf oder sind geschmacklos. Zimtsäure-, p-Methoxyzimtsäure- u. Methylenkaffeesäurepiperidid zeigen etwa gleich schwach scharfen, nicht unangenehmen Geschmack. — Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Deriv. der δ -Phenyl-n-valeriansäure mit der Gruppierung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C} : \text{O} \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_5$ den ausgeprägtesten Pfeffergeschmack aufweisen.

Versuche. Für die Darst. von Cinnamenylmalonsäure fanden Vff. folgendes Verf. besser als die bekannten: 189 g Zimtaldehyd u. 266 g malonsaures Ca ($80\%_{\text{ig}}$) werden mit 400 g Eisessig turbiniert u. auf $60-70^\circ$ bis zum Erhärten erwärmt. Dann wird noch 2 Tage auf 80° u. 1 Tag auf 100° erhitzt u. aufgearbeitet. Ausbeute $88,6\%$. — Chlorid, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}_2$. Mit PCl_5 in Bzl. bei Zimmertemp. in 12 Stdn. Goldgelbe Krystalle aus PAe., F. 83° . Das daraus erhaltliche Piperidid besitzt keinen Pfeffergeschmack. — Saures Pyridinsalz, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}$. Aus gleichen Mol. Säure u. Base u. wenig Ä. Nadeln aus W., Bzl. oder A., F. $114-115^\circ$ (Zers.). — Saures Chinolinsalz, $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$. F. $114-115^\circ$. — Cinnamenylacrylsäure, aus Zimtaldehyd u. Malonsäure in Pyridin (vgl. DÖBNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2137; C. 1902. II. 186) oder durch Erhitzen des obigen Pyridinsalzes über den F., wobei noch eine zweite unbekannte Säure entsteht. F. 165° . — Allocinnamenylacrylsäure entsteht mit Chinolin statt Pyridin oder aus dem Chinolinsalz bei 130° neben sehr wenig der isomeren Säure, aber noch anderen amorphen Prodd. F. 138° . — Cinnamenylacrylsäurechlorid, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{OCl}$. Aus 10 g der Säure (F. 165°) mit 10 g SOCl_2 in 100 cem sd. PAe. F. 47° . — Von der isomeren Säure könnte das Chlorid nicht rein erhalten werden. — Cinnamenylacrylsäurepiperidid, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ON}$. Aus dem Chlorid u. Piperidin in Ä. u. Aufarbeiten mit verd. Säure. F. $91-92^\circ$ aus Ä. Das von RIEDEL (LIEBIGS Ann. 361. 104; C. 1908. II. 34) beschriebene Prod. von F. 203° kann also das Piperidid nicht sein. Eine $2\%_{\text{ig}}$ Mischung mit Mehl gleicht im Geschmack einer $5\%_{\text{ig}}$ Piperinmischung. — Die Säure von F. 138° gab bisher kein kristallisiertes Piperidid. — Die verschiedentlich beschriebene Red. der Cinnamenylmalonsäure zur β,γ -Dihydrocinnamenylmalonsäure haben Vff. mit Na-Amalgam in schwach alkal. Lsg. vorgenommen, die rohe Säure aber gleich weiter verarbeitet. Zur Darst. der δ -Phenyl- β,γ -pentensäure kann ohne weiteres die Sodalsg. der Cinnamenylmalonsäure, wie sie bei deren Herst. gewonnen wird, reduziert u. nach dem Ansäuern zwecks CO_2 -Abspaltung erhitzt werden. Ausbeute 75% auf angewandten Zimtaldehyd. — Kocht man dagegen die rohe Dihydrocinnamenylmalonsäure mit 4 Teilen $5\%_{\text{ig}}$ wss. Pyridinlsg., so entsteht ca. 70% δ -Phenyl- α,β -pentensäure neben 20% β,γ -Säure, die leicht zu trennen sind. — δ -Phenyl- α,β -pentensäurechlorid, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{OCl}$. Kp.₁₅ $149-150^\circ$. Da es mit W. die Säure zurückliefert, hat keine Umlagerung stattgefunden. — Anilid, F. 115° . — Äthylester, Kp.₁₅ $156-159^\circ$. — δ -Phenyl- α,β -pentensäurepiperidid, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ON}$. Aus $17,6$ g Säure u. 12 g Piperidin bei $195-200^\circ$. Ausbeute 77% , nach 24 Stdn. Oder aus dem Chlorid. Doch ist die Identität beider Prodd. noch ungewiß, da bei der hohen Temp. Umlagerung möglich ist. Öl, Kp._{0,2} $164-169^\circ$. Besonders das aus dem Chlorid erhaltene Prod. besitzt in Mehlmischung (2%) reinen Pfeffergeschmack. — δ -Phenyl- β,γ -pentensäurechlorid, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{OCl}$. Kp.₁₅ $139-140^\circ$, Kp._{0,2} $98-100^\circ$. — Anilid, F. $80-82^\circ$ aus

A. — *Äthylester*, $C_{18}H_{16}O_2$. Kp_{11} 154—156°. — *δ -Phenyl- β,γ -pentensäurepiperidid*, $C_{16}H_{21}ON$. Aus dem Chlorid oder aus 17,6 g Säure u. 8,5 g Piperidin (60—90°, 7 Stdn.) Ausbeute roh 17—18 g. Öl, $Kp_{0,3}$ 163—165°. Die 2^o/₁₀ig. Mehlmischung besitzt scharfen Geschmack.

(Mit E. Pfister.) *δ -Phenyl- γ,δ -pentensäurepiperidid*, $C_{16}H_{21}ON$. Die Säure wird nach ERLENMEYER u. KREUTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3503; C. 1905. II. 1630) dargestellt, ihr Chlorid ($Kp_{0,15}$ 100—105°) mit Piperidin in Ä. umgesetzt. Öl, $Kp_{0,3}$ 165—167°. Der Pfeffergeschmack ist wie bei den vorigen Prodd. — (Mit H. Brutsch.) *α -Phenylcinnamylacrylsäurepiperidid*, $C_{22}H_{23}ON$. Aus dem mit $SOCl_2$ in sd. Bzl. hergestellten Chlorid (F. 87—89° aus CS_2 + PAe.). F. 135° aus A. Besitzt keinen scharfen Geschmack. — (Mit A. Ginghielmetti.) *Sorbinensäurepiperidid*, $C_{11}H_{17}ON$. Aus dem Chlorid ($Kp_{1,2}$ 69—71°) (vgl. DÖBNER u. WOLFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2221; C. 1901. II. 462). F. 83—84° aus Ä. + PAe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 699—711. 7/3. 1923. [29/12. 1922.] Zürich, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

H. Staudinger und Fritz Müller, *Über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Pfeffergeschmack*. (2. Mitteilung.) *Über fettaromatische Säurepiperide*. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei Piperididen fettaromat. Säuren wird der Geschmack offenbar von der Gliederzahl beeinflusst, denn die mit 2, 4 u. 6 CH_2 -Gruppen besitzen schärferen Geschmack als die mit 1, 3, 5. v. BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2867; C. 1911. II. 1634) fand etwas Ähnliches hinsichtlich des Geruchs fettaromat. Alkohole. Bei ungesätt. Säuren ist der Zusammenhang mangels Materials noch nicht deutlich, die Piperide der Zimt- u. γ -Phenylcrotonsäure unterscheiden sich kaum.

Versuche. *Phenylelessäurepiperidid*, $C_{15}H_{17}ON$. Kann aus dem Chlorid oder der Säure selbst dargestellt werden (vgl. WISLICENUS u. ERBE, LIEBIGS Ann. 421. 148; C. 1921. I. 147). Öl, $Kp_{0,4}$ 138—139°. Geschmack schwach u. unangenehm. — *Hydrozimsäurepiperidid*, $C_{14}H_{19}ON$. Öl, $Kp_{0,14}$ 147—150°. Geschmack ziemlich scharf u. unangenehm. — *β -Phenyl-*n*-buttersäure* wird am besten aus *β -Benzoylpropionsäure* u. Hydrazinhydrat bei Ggw. von C_2H_5ONa (180°, 5 Stdn.) dargestellt. Ausbeute 94%. F. 46—47°. *Piperidid*, $C_{16}H_{21}ON$. Öl, $Kp_{0,25}$ ca. 155°. Geschmack schwach u. unangenehm. — *δ -Phenyl-*n*-valeriansäure* wird leicht aus *δ -Phenyl- β,γ -pentensäure* (vgl. vorst. Ref.) durch Red. in alkoh. Lsg. (+ Pd) oder in neutraler wss. Lsg. (+ Pd) erhalten. F. 57°. *Piperidid*, $C_{16}H_{23}ON$. Öl, $Kp_{0,24}$ ca. 164°. Geschmack sehr scharf, etwas salzartig. — *ϵ -Phenyl-*n*-capronsäure* wird entweder nach v. BRAUN (l. c.) oder durch Red. von *δ -Benzallävulinsäure* (vgl. ERDMANN, LIEBIGS Ann. 258. 132) in alkoh. Lsg. (+ Pd) zu *δ -Benzyllävulinsäure* u. aus dieser mit Hydrazinhydrat (+ C_2H_5ONa) bei 180° dargestellt. $Kp_{1,2}$ 186°, F. 22 bis 24°. *Chlorid*, $Kp_{1,1}$ 151—152°. *Piperidid*, $C_{17}H_{25}ON$. Gelbliches Öl, $Kp_{0,03}$ ca. 177°. Geschmack wenig scharf u. unangenehm. — *ζ -Phenyl-*n*-heptylsäure* wird nach v. BRAUN (l. c.) dargestellt oder aus *ϵ -Phenylamylbromid* über den *ϵ -Phenylamylmalonester*, aus dem nach der Verseifung CO_2 abgespalten wird. *Chlorid*, $Kp_{1,1}$ 166—168°. *Piperidid*, $C_{18}H_{27}ON$. Schwachgelbes Öl, $Kp_{0,01}$ 184—188°. Geschmack scharf. — (Mit H. Halten.) *γ -Phenylcrotonsäurepiperidid*, $C_{15}H_{19}ON$. Aus der Säure u. Piperidin (200°, 10 Stdn.). Nadeln aus Ä. + PAe., F. 64—65°. Geschmack schwach u. unangenehm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 711—15. 7/3. 1923. [29/12. 1922.] Zürich, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

R. Ciusa, *Über die Döbnersche Reaktion*. IV. (III. vgl. CIUSA u. ZERBINI, Gazz. chim. ital. 50. II. 312; C. 1921. I. 953.) Nähere Unters. der früher erwähnten *Tetrahydro- α -phenyl- β -naphthocinchoninsäure*, $C_{20}H_{17}O_3N$; Schuppen, F. 226°, *Methylester*, $C_{21}H_{19}O_3N$, F. 134°. Die Lsgg. der Säure u. ihrer Salze fluorescieren schwach blau. Die Alkalisalze sind ölig, l. in A. u. teilweise l. in Ä. Ag- u. Pb-Salz sind anomal zusammengesetzt. Die Säure liefert bei langem Kochen mit A. u. a.

Phenyl-β-naphthochinolin, $C_{19}H_{13}N$, Krystalle aus Lg., F. 188°. — *Dichromat*, $(C_{19}H_{13}N)_2H_2Cr_2O_7$. — Bei Einw. von Benzal-β-naphthylamin auf Oxalessigester in sd. A. (vgl. SIMON u. MAUGUIN, Ann. Chim. et Phys. [8] 13. 361; C. 1908. I. 1465) entstehen neben der schon bekannten *Verb.* $C_{25}H_{15}O_5N$, deren F. zu 152° anstatt 162° gefunden wurde, eine *Verb.* $C_{34}H_{26}N_2$, der Vf. nebenst. Konstitution zuerteilt (Nadeln aus Lg., F. 200°, unl. in W., Ä., Chlf., l. in Bzl., unl. in verd. Alkalien u. Säuren. Bei Erhitzen mit verd. H_2SO_4 entstehen Benzaldehyd u. β-Naphthylamin) u. der schon bekannte α-*Phenyl-β-naphthochinolin-β,γ-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{28}H_{22}O_4N$, F. 128°. Die *Phenyl-naphthochinolin-dicarbonsäure* wurde ebenfalls krystallin., F. 218°, erhalten. — α-*Pyrrylcinchoninsäure*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$. Aus α-Acetylpyrrol u. Isatin beim Erhitzen mit 28%ig. KOH. Gelbe Nadeln, swl. in den meisten Lösungsm., wl. in Eg. 310° Schwärzung ohne Schmelzen. Erteilt dem Urin eine hellviolette Färbung. — *Na-Salz*, $C_{14}H_9O_2N_2Na \cdot 2H_2O$. Gelbe Nadeln. — α-*Furylcinchoninsäure*, $C_{14}H_9O_2N$. Analog aus α-Acetylfuran. Gelbe Nadeln aus Lg., F. 149°. Färbung des Urins wurde nicht beobachtet. (Gazz. chim. ital. 52. II. 43 bis 48. Juli. [April] 1922. Bologna, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

H. v. Euler und Birger Bucht, *Zur Kenntnis der Sorptionsgleichgewichte*. Vf. haben die Löslichkeit des Caseins in Weinsäure- u. Natriumtartrat-Lsgg., in wss. u. verd. alkoh. Lsgg. von Chloressigsäure u. in α-Brompropionsäure mit verd. A. u. Bzl. als Lösungsm. bestimmt. Die am Casein adsorbierte Menge Weinsäure ließ sich nicht bestimmen. Die Sorption der Chloressigsäure in 50%ig. A. u. der α-Brompropionsäure in Bzl. wurde durch Best. des Öl-Gehalt des Caseinrückstandes bestimmt (Tabellen u. Diagramme im Original). Die Lsg. der α-Brompropionsäure ergab keine Drehung; somit tritt eine a. Sorption an Casein nicht ein. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 126. 269—77. 26/1. 1923. [10/10. 1922.] Stockholm, Univ.) JUNG.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

H. v. Euler, *Ergebnisse und Ziele der allgemeinen Enzymchemie*. Zusammenfassender Vortrag, gehalten auf Veranlassung der Deutschen Chem. Gesellschaft bei der Hundertjahrfeier der Versammlung Deutscher Naturforscher u. Ärzte in Leipzig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3583—3600. 9/12. [20/9.*] 1922.) OHLE.

Richard Willstätter, *Über Isolierung von Enzymen*. Zusammenfassender Vortrag, gehalten auf Veranlassung der Deutschen Chem. Gesellschaft bei der Hundertjahrfeier der Versammlung Deutscher Naturforscher u. Ärzte in Leipzig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3601—23. 9/12. [20/9.*] 1922.) OHLE.

Julian Levett Baker und Henry Francis Everard Hulston, *Amylasen der Getreidekörner. Die unlösliche Amylase der Gerste*. Bekanntlich wird die amylyt. Wirksamkeit des Gerstenmehls bezw. seiner wss. Extrakte erhöht, wenn sie mit Papain vorbehandelt werden. Vf. erörtern, ob das Ferment ident. ist mit einem Spaltprod. der Eiweißstoffe der Gerste oder ob es mit einem Eiweißstoff verbunden, also bereits präformiert ist u. nur durch Aufspaltung des Proteins in Freiheit gesetzt wird. Im ersten Falle müßte durch längeres Kochen oder trockenes Erhitzen auf 120° unwirksam gemachte Gerste durch Behandlung mit Papain wieder akt. werden. Das ist nicht der Fall. Extrahiert man Gerstenmehl bei 33° 1 Tag lang mit W., so sinkt das amylyt. Vermögen des Mehls beträchtlich, wird aber durch nachfolgende Einw. von Papain wieder erhöht. Das mit W. extrahierte Mehl wurde nun mit 75% A. behandelt, wobei das *Hordein* herausgelöst wird. Danach ist das Mehl völlig unwirksam, u. auch die Verdauung mit Papain vermag kein Ferment

mehr in Freiheit zu setzen. Die Eliminierung des Globulins *Edestin* mittels 10%ig. NaCl-Lsg. setzt zwar die Aktivität des mit W. extrahierten Mehles beträchtlich weiter herab, aber durch Papain wird in diesem Falle wiederum Ferment in Lsg. gebracht. Vff. schließen daraus, daß die Amylase der Gerste an *Hordein* gebunden ist. Die Verss. beziehen sich auf ungekeimte Gerste. Die durch Papain in Freiheit gesetzte Amylase ist mit dem in W. l. Anteil des Ferments ident., d. h. sie verflüssigt nicht Stärkekleister u. zerlegt l. Stärke in Maltose u. α -Amylodextrin. Die Menge der abgespaltenen Maltose, bestimmt durch Red. FEHLINGScher Lsg., diene als Maßstab für die enzymat. Wirksamkeit. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1929 bis 1934. Sept. [2/8.] 1922. Pimlico, Stog Brewery.) OHLE.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Paul H. de Kruij und John H. Northrop, *Die Stabilität von Bakteriensuspensionen*. IV. *Die Kombination von Antigen und Antikörper bei verschiedener Wasserstoffionenkonzentration*. V. *Über die Entfernung des Antikörpers aus sensibilisierten Organismen*. (III. vgl. Journ. Gen. Physiol. 4. 655; C. 1923. I. 854) IV. Die agglutinierende Kraft von n. u. Immuserum wächst, wenn p_H sich dem Säureagglutinationsoptimum des in Betracht kommenden Bakteriums nähert. Nach Verss. an Typhusbacillen ist weder Steigerung in der Menge des Antikörpers, noch in der des Immunkörpers für das Phänomen verantwortlich zu machen. Die Verb. zwischen dem Organismus u. dem Immunkörper ist unabhängig von der Ladung, denn bei $p_H = 4-5$ u. $= 5-8$ war die Menge des gebundenen Immunkörpers die gleiche. Im ersteren Falle aber war der Organismus negativ, der Immunkörper positiv, im letzteren Falle waren beide negativ geladen. Auch spricht der Einfluß von Salz auf die Bindung zwischen Antikörper u. Organismus gegen die angenommene Wrkg. entgegengesetzter Ladungen. Die zur Agglutination einer Typhusbacillensuspension erforderliche Menge Immunkörper wächst im direkten Verhältnis zur Konz. der Suspension. Bei $p_H = 9-3,7$ ist die mit dem Organismus verbundene Menge Immunkörper konstant. Unter dem letzteren Wert sinkt die Menge. Zusatz von Immuserum zur Bacillensuspension bei $p_H = 2,5$ steigert die positive Ladung des Organismus. Vff. nehmen an, daß der Antikörper an der Oberfläche der Organismen einen Film bildet. Je geringer die Ladung am ursprünglichen Organismus ist, um so geringer wäre die Oberfläche, welche bedeckt werden müßte, damit der Organismus die Ladung der hinzugefügten Substanz habe, um so geringer also wäre die zur Agglutination nötige Substanz. In der Tat fand sich enge Beziehung zwischen der zur Agglutination nötigen Menge u. der Ladung des Organismus, keine Beziehung aber zwischen jener u. der Menge des Antikörpers. Die Verb. zwischen Organismus u. Agglutinin ist nicht bedingt durch entgegengesetzte Ladungen, vielmehr ist die Wrkg. auf die Ladungen das Resultat der Bindung.

V. Die Bindung zwischen Antikörper u. Organismus ist geringer auf der sauren Seite als auf der alkal. Seite von $p_H = 4,0$. Die Entfernung des Antikörpers durch Auswaschen ist also ebenso vollständig bei $p_H = 7$ wie bei $p_H = 3,0$. Durch Waschen mit dest. W. konnte man weit mehr Antikörper erhalten als durch Waschen mit Salzlsg. Leicht zu entfernen ist nur ein kleiner Teil des Immunkörpers, während eine etwa 12 Agglutinationsdosen entsprechende Menge am Organismus haften bleibt, was aus der Annahme der Filmbildung an der Oberfläche der Organismen verständlich ist. Wiederholtes Waschen mit dest. W. genügt schließlich, um den Immunkörper vollständig zu entfernen. (Journ. Gen. Physiol. 5. 127 bis 138. 139-42. 20/11. [21/9.] 1922. ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) LEWIN.

Carl Neuberg, *Von der Chemie der Gärungserscheinungen*. Zusammenfassender Vortrag, gehalten auf Veranlassung der Deutschen Chem. Gesellschaft bei der Hundert-

jahrfeier der Versammlung Deutscher Naturforscher u. Ärzte in Leipzig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3624—3638. 9/12. [20/9.*] 1922.) OHLÉ.

Ch. Schweizer, *Lactobakterien aus Kirschwassersäure*. Es wurden 6 solche Bakterien isoliert, deren fünf zu der Art Lactobakterium, eines zu den Streptokokken gehörten. Alle diese Arten erzeugen neben Milchsäure noch flüchtige Säuren u. können somit die Zus. des Kirschwassers beeinflussen. Mit Ausnahme einer Art erzeugen diese Bakterien bei 45° keine Säure mehr. Die einzelnen Bakterien sind eingehend hinsichtlich ihres chem. u. biolog. Verh. untersucht worden, worüber berichtet wird. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 13. 293—309. 1922. Schweiz. Ges.-Amt.) RÜHLE.

4. Tierphysiologie.

L. van Itallie, *Die Macht des Kleinen*. Von den zahllosen Erscheinungen, bei denen die durch kleinste Mengen akt. Stoffe hervorgerufene gewaltige Wrkg. in der Natur u. Technik zu Tage tritt, werden einige ausführlich besprochen, so die der Katalysatoren, der Enzyme u. Fermente, die Giftwrkg. des Arsens usw. (Pharm. Weekblad 60. 133—57. 10/2. [8/2.*]) DIETZE.

John H. Northrop, *Über den Mechanismus des Einflusses von Säuren und Alkalien auf die Verdauung von Proteinen durch Pepsin oder Trypsin. Eine Berichtigung*. (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 5. 263; C. 1923. I. 782.) Die frühere Feststellung, daß die Säuremenge, die erforderlich ist, um eine Proteinlg. auf einen bestimmten pH zu bringen, unabhängig ist von der Art u. Valenz des Anions, gilt nur für starke Säuren. Bei schwachen oder polyvalenten Säuren ist die erforderliche Menge um so größer, je schwächer die Säure ist. (Journ. Gen. Physiol. 5. 415. 20/1. 1923. [27/11. 1922.] ROCKEFELLER Inst.) LEWIN.

Hans Aron, *Aus der Pathologie des Wachstums im Kindesalter*. Zusammenfassende Übersicht, vor allem klin. Inhalts. (Klin. Wchschr. 2. 333—36. 19/2. Breslau.) ARON.

D. C. Kennard, R. C. Holder und P. S. White, *Hühnermästungsversuche: Die Ausnutzung von Sojabohnen- und Maisweiß unter dem Einfluß von Mineralstoffzusätzen*. (Vgl. PHILIPPS, CARR u. KENNARD, Journ. Agric. Research 18. 391; C. 1921. I. 103.) Ein Gemisch aus 81% Maismehl u. 19% Sojabohnenmehl ist als Futter unzureichend; werden aber die fehlenden Mineralstoffe in Form einer Mischung aus Knochenasche, CaCO₃ u. NaCl zugelegt, so erhält man ebenso gute Gewichtszunahmen wie bei Verfütterung eines Gemisches aus 40% Maismehl u. 60% Buttermilch. Durch den Mangel an Mineralstoffen leidet der Eiweißansatz. Die mit Salzzusatz gefütterten Tiere retinierten 27,4% mehr von dem aufgenommenen N als die ohne Salzzusatz. (Amer. Journ. Physiol. 59. 298—309. 1/2. 1922. [19/9. 1921.] Indianapolis, U. S. Agric. Dep.) ARON.

Francisco O. Santos, *Einige Pflanzen als Spender der Vitamine B und C*. Von gekeimten Mongobohnen (*Togi*), Okra (*Abelmoschus esculentus*) u. Avocado (*Persea persea*) genügt $\frac{1}{2}$ g, von *Mongo*, den Blättern der *Bataten* u. von *Duhat* (*Eugenia jambolana* L.) 1 g täglich, um Ratten reichlich Vitamin B zuzuführen. — *Artischocken*, *Bilimbi* (*Averrhoa carambola* L.) Bananenblüten u. Bambusschößlinge sind arm an Vitamin B. — *Mongo* ist ziemlich arm an Vitamin C; beim Keimen nimmt sowohl der Gehalt an Vitamin B, wie vor allem an Vitamin C zu; während frisch gekeimte *Mongo* („*Togi*“) reich an Vitamin C ist, wird aber bei der Zubereitung in der Küche der größte Teil wieder zerstört. (Amer. Journ. Physiol. 59. 310—34. 1/2. 1922. [28/9. 1921.] New Haven, YALE Univ.) ARON.

Victor E. Nelson, Alvin B. Lamb und V. G. Heller, *Die Wirkung des Vitaminmangels auf verschiedene Tierarten. II. Beobachtungen über den relativen Bedarf an Vitamin A von Kaninchen, Ratten, Schweinen und Hühnern*. (I. vgl. NELSON u. LAMB, Amer. Journ. Physiol. 51. 530.) Das Kaninchen bedarf erheblich

mehr von Vitamin A als Ratten, Schweine u. wahrscheinlich auch als Hühner. Bei einer aus, im Autoklaven erhitzten Sojabohnen u. anderen von Vitamin C freien Nahrungsmitteln zusammengesetzten Kost, die bei Meerschweinchen rasch zum Skorbut führt, wachsen Kaninchen optimal. Bei Verfütterung von gemahlenem Hafer mit Zusatz von NaCl u. CaCO₃ (je 1%) traten bei ihnen eigentümliche Lähmungserscheinungen der Hinterbeine auf. (Amer. Journ. Physiol. 59. 335—45. 1/2. 1922. [29/9. 1921.] Ames, Iowa State Coll.)

ARON.

Kanematsu Sugiura und Stanley R. Benedict, *Eine Untersuchung, wie weit verschiedene synthetische Nahrungsgemische für die Ernährung von Tauben ausreichend sind*. Bei einem aus 22% Casein, 10% Rohrzucker, 27% Stärke, 2% Agar-agar, 3% Salzen, 30% Butterfett u. 6% Hefe oder aus 22% Casein, 10% Rohrzucker, 37% Stärke, 2% Agar, 3% Salzen, 20% Schmalz, 6% Hefe zusammengesetzten künstlichen Nahrungsgemisch konnten Tauben sich n. halten, befruchtete Eier legen u. ihre Jungen n. aufziehen. Die Nahrung muß aber ausreichend, mindestens 70 cal. pro Tag gegeben werden. Auch bei Fortlassen des Schmalzes aus der 2. Nahrung wuchsen die Nesthocker tadellos. Für die Taube scheint daher weder das anti-skorbut. noch das in Fett l. Vitamin oder überhaupt Fett in der Nahrung notwendig zu sein. (Journ. Biol. Chem. 55. 33—44. Januar 1923. [8/11. 1922.] New York, Memorial Hosp.; ROOSEVELT Hosp.)

ARON.

Erich Müller, *Das Kartoffelkindermehl in der Ernährung des kleinen Kindes*. Ein „Kartoffelkindermehl“, das sämtliche Nährstoffe der Kartoffel enthält, wird aus k. gewaschenen, fein zerschnittenen Kartoffeln, einschließlich der Schale, durch Trocknung bei niedriger Temp. u. Röstung bei 50—55° zwecks teilweiser Dextrinisierung hergestellt. Es ist brauchbar zur Zubereitung aller Nahrungsgemische für kleine Kinder, hat manchmal leicht abführende Wrkg., aber nur von kurzer Dauer. Die Rk. des Harnes wird durch Genuß des Mehles infolge des K-Gehaltes der Kartoffel meist nach der alkal. Seite verschoben. Betont wird der Gehalt an organ. gebundenen Mineralstoffen u. an Eiweißstoffen, die an Wertigkeit denen der Milch nur wenig nachstehen, die des Weizens u. des Mondamins übertreffen. (Herst. Handels- u. Industrie-Gesellsch. in Schwiebus [Neumark].) (Klin. Wchschr. 1. 2378 bis 2380. 25/11. 1922. Rummelsburg, Großes FRIEDRICH'S-Waisenhaus.)

ARON.

Heinrich Wieland, *Über den Verlauf der Oxydationsvorgänge*. Zusammenfassender Vortrag, gehalten auf Veranlassung der Deutschen Chem. Gesellschaft bei der Hundertjahrfeier der Versammlung Deutscher Naturforscher u. Ärzte in Leipzig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3639—48. 9/12. [20/9.*] 1922.)

OHLE.

Robert M. Hill und Howard B. Lewis, *Die Hydrolyse von Rohrzucker im menschlichen Magen*. Für die Hydrolyse des Rohrzuckers im menschlichen Magen kommt nur die HCl in Betracht, da ein Rohrzucker spaltendes Ferment sich nicht nachweisen ließ. Die durch die HCl eintretende Spaltung ist unter n. Bedingungen zu gering, als daß sie irgendeine Rolle spielen könnte. (Amer. Journ. Physiol. 59. 413—20. 1/2. 1922. [26/10. 1921.] Urbana, Univ. of Illinois.)

ARON.

Paul Schenk, *Über den Winterschlaf und seine Beeinflussung durch die Extrakthe innersekretorischer Drüsen*. Bei Stoffwechselfers. an winterschlafenden Igel n. im HALDANE-GÜBBER'Schen App. konnte folgendes festgestellt werden: Bei in tiefer Lethargie verharrenden Igel n. schwankt der respirator. Quotient zwischen 0,41 u. 0,65. Subcutane Injektion von Glandolen Thyreoglandol, Thymoglandol, Anteglandol u. Suprarenin steigert den Stoffwechsel dieser Tiere sehr stark, oft bis zum völligen Erwachen derselben. Am regelmäßigsten wirkt Thyreoglandol. Der r. Q. steigt in den auf die Einspritzung folgenden Stdn. auf 0,68—0,83 als Folge der starken Steigerung der Verbrennungsvorgänge durch die Hormone, der Ausscheidung der im Organismus während des letharg. Zustandes retinierten CO₂ u. der mit dem Erwachen einsetzenden homiothermen Wärmeregulation. Die mit Beginn

der kalten Jahreszeit einsetzende Lethargie der Winterschläfer ist die Folge einer geringen Reaktionsfähigkeit ihrer innersekretor. Drüsen, die schon an kühlen Sommertagen in Erscheinung tritt u. mit Beginn des Winters anscheinend infolge des auf einer besonderen Anlage beruhenden Ausbleibens der bei anderen Warmblütern auf Kältereiz hin einsetzenden fördernden Impulse des Wärmesentrums zu einer starken Hypofunktion der Drüsen führt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 66—80. 29/11. [6/8.] 1922. Marburg a. Lahn, Med. Poliklin. d. Univ.) GUGGENHEIM.

B. Ishido, *Über den kompensatorischen Einfluß des ultravioletten Lichtes auf die avitaminösen Störungen des Knochenmarks*. Unter der Wrkg. des ultravioletten Lichtes bleiben neben anderen Symptomen im Knochenmark vitaminarm ernährter junger Ratten die aplast. Erscheinungen (Zellarmut) u. die B. von Fettmark aus. (Klin. Wchschr. 2. 353. 19/2. Berlin, Pathol. Univ.-Inst.) ARON.

G. Joachimoglu, *Chemische Konstitution und pharmakologische Wirkung*. Vf. erörtert an einigen Pharmaca den Zusammenhang zwischen Konst. u. pharmakolog. Wrkg. Aus der Konst. darf man für das pharmakolog. Verh. nur mit Vorsicht Schlüsse ziehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 93—94. 10/2. 1923. [22/12. 1922.] Berlin.) JUNG.

Harry G. Miller, *Kalium bei der tierischen Ernährung*. I. *Einfluß von Kalium auf Natrium- und Chlor-Ausscheidung im Urin*. Verss. an Schweinen ergaben nach einer plötzlichen Vermehrung der K-Zufuhr eine erhöhte Na- u. Cl-Ausscheidung im Urin während der nächsten 24 Stdn., dann aber eine Abnahme, auch wenn die K-Zufuhr weiterhin hoch blieb. In dieser Zeit ist sogar die Na- u. Cl-Abgabe geringer als die Zufuhr u. als die Abgabe in der Zeit der n. Ernährung. (Journ. Biol. Chem. 55. 45—59. Januar 1923. [25/10. 1922.] Madison, Univ. of Wisconsin.) ARON.

Harry G. Miller, *Kalium bei der tierischen Ernährung*. II. *Kalium in seiner Beziehung zu dem Wachstum junger Ratten*. (I. vgl. vorst. Ref.) Wird in der Kost junger Ratten der K-Gehalt unter etwa 0,1% herabgesetzt, so stockt das Wachstum der Tiere. Andere Folgeerscheinungen der K-armen Ernährung wurden nicht beobachtet. In der 4. Woche ließen sich die Tiere durch K-Zulagen wieder auffüttern (die Wachstumshemmung wurde wieder ausgeglichen), in der 11. Woche gelang das aber weder mit KCl noch mit K_2HPO_4 ; die Tiere gingen ein. Na vermag das K nicht zu ersetzen. Die Ernährung mit K-reichen Gemischen hatte keinen Einfluß auf den K- und Na-Gehalt des Blutes. (Journ. Biol. Chem. 55. 61—78. Januar 1923. [25/10. 1922.] Madison, Univ. of Wisconsin.) ARON.

H. J. Hamburger und Rudolf J. Hamburger, *Über die Bedeutung der Calcium- und Kaliumionen für das künstliche Oedem und die Gefäßweite*. (Vgl. R. J. HAMBURGER, Biochem. Ztschr. 129. 153; C. 1922. III. 397.) Zusammenfassung der bereits referierten ausführlicheren Arbeit. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 63—68. 20/6. [5/3.*] 1922. Groningen, Physiol. Lab.) LEWIN.

Maurice H. Rees, *Der Einfluß von Hypophysenextrakten auf die Wasserresorption aus dem Dünndarm*. II. *Wirkung von Hypophysenextrakten bei Einführung in den Darmkanal*. (I. vgl. Amer. Journ. Physiol. 53. 43; C. 1920. III. 567.) Werden die Hypophysenextrakte Hunden oder Katzen direkt in das Lumen des Dünndarms gebracht, so tritt eine ähnliche Verzögerung der Resorption von W. ein wie bei subcutaner Einspritzung. Auch bei Einführung des Extraktes in den Magen ist die Resorption aus dem Dünndarm verzögert. In den Magendarmkanal eingebrachte Hypophysenextrakte sind ohne Wrkg. auf den Blutdruck. (Amer. Journ. Physiol. 63. 146—50. 1/12. [4/10.] 1922. Boulder, Univ. of Colorado.) ARON.

L. Löwy, *Trockenantiseptica*. Empfehlung des neuen Trockenantisepticums *Vulmodermol* (Pharm. Industrie A.-G., Wien), das als baktericiden Bestandteil keine J-Verb., sondern elementares J in einem Vehikel besonderer Art physikal. derart gebunden enthält, daß es an die Atmosphäre so gut wie gar nicht abgegeben,

durch den Einfluß des Mund- oder Schleimhautsekretes aber kontinuierlich mobilisiert wird. Es ist ebenso wirksam wie CHJ_2 , aber 9-mal billiger. (Pharm. Monatsh. 4. 4. Januar.) DIETZE.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

W. J. M. Scott, *Wirkung der Drüsen mit innerer Sekretion auf den respiratorischen Gaswechsel*. IV. *Die Wirkung der Nebenniereninsuffizienz auf Katzen*. (III. vgl. MARINE u. BAUMANN, Amer. Journ. Physiol. 59. 353; C. 1923. I. 702.) Wenn man die Nebennieren der Katze durch Frieren mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ oder Unterbindung der Gefäße stark, aber nicht völlig schädigt, so steigt der respirator. Stoffwechsel deutlich an. Hat man sie irreparabel geschädigt, so fällt er. Partielle Entfernung der Nebennieren gibt weniger klare Resultate als Venenunterbindung oder Einfrieren. Parallel der abnehmenden Nebennierenfunktion erfolgt Zunahme der Schilddrüsenfunktion. KJ wirkt auch im gleichen Sinne antagonistisch. — Die Symptome bei den Tieren mit partieller Ausschaltung der Nebenniere ähneln denen der Basedowkrankheit in vielfacher Hinsicht. (Journ. exp. Med. 36. 199—217. 1/8. [21/3.] 1922. New York, MONTEFIORE Hosp., Columbia Univ.) MÜLLER.

David Marine und Emil J. Baumann, *Einfluß von Drüsen mit innerer Sekretion auf den respiratorischen Gaswechsel*. V. *Weitere Beobachtungen über Nebenniereninsuffizienz (oder Entfernung) bei thyreoidektomierten Kaninchen*. (IV. vgl. SCOTT, vorst. Ref.) Die durch starke Schädigung der Nebennierenfunktion sich einstellende Steigerung der Wärmebildung wird aufgehoben oder erheblich vermindert durch Exstirpation der Schilddrüse. Dieser Antagonismus bezieht sich auf die Nebennierenrinde. Sie scheint die Schilddrüsentätigkeit zu regulieren. Wenn die Nebennierenrinde durch Abbinden der Gefäße, Erfrieren oder partielle Entfernung geschädigt ist, arbeitet die Schilddrüse stärker als n., indem mehr Jodhormon secretiert wird. Auch KJ wirkt so. Der J-Gehalt der Schilddrüse nimmt ab nach Nebennierenrindenschädigung. Mit der Sympathicuswechselwrg. von Adrenalin u. chromaffinem Gewebe in der Schilddrüse hat dies nichts zu tun. (Journ. Med. Res. 1. 777—802. Juni 1922. New York, MONTEFIORE Hosp.) MÜLLER.

David Marine und Emil J. Baumann, *Einfluß der Drüsen mit innerer Sekretion auf den respiratorischen Gaswechsel*. VI. *Weitere Daten über die Wirkung von Nebenniereninsuffizienz (oder Entfernung) bei Kaninchen*. (Vgl. vorst. Ref.) Hunde u. Katzen sterben nach totaler Nebennierenentfernung bei schonendster Operation zu 90% innerhalb 5 Tagen. Kaninchen haben akzessor. Nebennierengewebe u. überleben daher mehr oder weniger lange die Exstirpation. Sie zeigen zu 82% (33 Tiere) Steigerung der Wärmebildung, zu 40% (15 Tiere) nach Erfrieren der Drüse. Die Steigerung kann monatelang anhalten. Sie ist zum Teil bedingt durch vermehrte Ausschüttung des J-haltigen Hormons der Schilddrüse. Die Schilddrüse behält dabei aber die Fähigkeit der Fixation von J. — Infektion, Trauma, Nervenverletzungen, Muskelbewegungen u. die Kost vermehren die B. von Wärme nach der Nebennierenentfernung nicht. (Journ. Med. Res. 2. 1—18. Juli 1922. New York, MONTEFIORE Hosp.; Columbia Univ.) MÜLLER.

George W. Crile, Helen B. Hosmer und Amy F. Rowland, *Thermoelektrische Studien der Temperaturänderungen in tierischen Geweben*. I. Nach krit. Besprechung der Literatur machen Vff. Angaben über die App. u. die Arbeitsweise. Als Versuchstiere dienten Kaninchen von etwa gleicher Größe u. gleichem Alter. II. Es wird der Einfluß von gewissen Reizen auf die Temp. von Gehirn u. Leber untersucht: Fortschreitende Erschöpfung, durch langdauernde Äthernästhesie, Adrenalektomie oder traum. Schock bewirkt, ist von einer allmählichen Temp. abnahme in Gehirn u. Leber begleitet, die um so schneller vor sich geht, je größer die Erschöpfung. Der Erregungszustand bei der Anästhesie mit Ä. oder N_2O ist

durch einen Temperaturanstieg im Gehirn charakterisiert. Nach Hepatektomie fällt die Temp. im Gehirn allmählich bis zum Tode des Tieres. Willkürliche oder durch elektr. Nervenreiz (Ischiadicus) hervorgerufene Muskeltätigkeit äußert sich in raschen Temperaturänderungen des Gehirns u. der Leber in entgegengesetztem Sinne. Injektion von *Strychnin*sgg., einer Säure oder einer Alkalilsg. bewirkt im Gehirn starke Temperaturänderungen, entsprechend den klin. Symptomen, während die Leber nicht darauf reagiert. Bei Freilegung der Eingeweide u. Abdominaltrauma sinkt die Temp. des Hirns u. der Leber rasch. Einführung von h. W. in den Magen bewirkt dann einen vorübergehenden Temperaturanstieg in Gehirn u. Leber. Dabei reagiert das Gehirn früher als die Leber. Die herabgesetzte Widerstandsfähigkeit gegen Inhalationsanästhesie durch akute Infektion (Diphtherie-Toxin) kommt durch den steilen Abfall der Temperturkurve des Gehirns zum Ausdruck. — III. Die intravenöse Injektion von *Adrenalin* bewirkt eine Temperaturerhöhung im Gehirn u. der Schilddrüse. Leber u. willkürliche Muskulatur reagieren nicht. Nach Entfernung der Leber reagiert auch das Gehirn viel schwächer oder gar nicht mehr, desgl. nach Thyreoidektomie. Hatten n. Kaninchen vor dem Vers. intraperitoneal *Jodoform* erhalten, so wirkte die Adrenalin-Injektion schneller u. stärker auf das Gehirn. Auch in Äthernarkose ist die Adrenalinwrkg. auf des Gehirn verstärkt, bei N₂O-Anästhesie dagegen stark vermindert oder völlig aufgehoben. — Die Versuchsergebnisse sind graphisch veranschaulicht. — Vff. ziehen nun folgende Schlüsse: Die Temperaturänderungen des Gehirns unter verschiedenen Bedingungen gehen parallel mit den Veränderungen im histolog. Bilde u. der elektr. Leitfähigkeit des Gehirns unter den gleichen Umständen. Die Rkk. des Organismus auf Reize hängen in erster Linie vom Gehirn ab. Thyreoidea u. Nebennieren spielen eine wesentliche Rolle bei der Erzeugung u. Erhaltung dieser Rkk. Die Funktion des Gehirns ist aufs engste mit der der Leber verknüpft. (Amer. Journ. Physiol. 62. 341—82. 1/10. [20/7.] 1922. Cleveland [Ohio], The Cleveland Clinic.) OHLE.

Henri Piéron, *Der Einfluß der Lichtintensität auf die scheinbare Dauer des Retinaeindrucks. (Gesetz der Zapfen und Stäbchen.)* Die Best. der Dauer des Eindrucks erfolgt mit Hilfe der Verschmelzungschwelle, d. h. der Umdrehungszahl eines rotierenden Sektors, bei der die getrennten Lichteindrücke zu einem einzelnen verschmelzen. Eine künstliche Pupille wurde nicht benutzt. Von den vorangehenden Unterss. unterscheiden sich die des Vfs. dadurch, daß die Stelle der Retina, auf die der Lichteindruck wirkt, genau charakterisiert wird. Dies ist nötig, um die Wrkg. auf die Stäbchen u. Zapfen, die typ. voneinander verschieden sind, zu trennen. Monochromat. Licht wurde mit Hilfe von WRATTEN-MONPILLARD-Filtern erhalten. Es wurde die Dauer des Eindrucks bei ausschließlicher Erregung der Zapfen (Fovea bei rotem, weißem oder grünem Licht), bei ausschließlicher Erregung der Stäbchen (blaues Licht unter 22—28° Abstand vom Zentrum der Fovea), bei gemischter Erregung (grünes Licht unter 22° Entfernung vom Zentrum der Fovea oberhalb eines Intensitätsminimums) bestimmt. Das dem FECHNERSchen nachgebildete logarithm. Gesetz für die Abhängigkeit der Eindrucksdauer von der Intensität ist nicht brauchbar. Brauchbar ist vielmehr ein Gesetz der Form: $t = \frac{K}{\sqrt{I}}$

(K Konstante, I Intensität). Dies gilt sowohl für die ausschließliche Erregung der Zapfen wie der Stäbchen. Doch sind die Konstanten in beiden Fällen verschieden. Die Erregungsdauern der Zapfen sind kürzer als die der Stäbchen, u. ihre Abnahme mit der Intensität ist stärker; sie erfolgt mit der vierten Wurzel statt mit der siebenten bei den Stäbchen. Wenn bei wachsender Intensität die Erregung sich von den Stäbchen zu den Zapfen verschiebt, ist die Abhängigkeit von der Intensität eine komplizierte. Ganz allgemein vereinfachen sich die physiolog.-opt. Ge-

setze erheblich, wenn man die Wrkg. der Zapfen u. der Stäbchen auseinanderhält. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3] 7. 199—212. 1922. Paris, Sorbonne.) BYK.

W. E. L. Brown und A. V. Hill, *Die physikalische Chemie des Hämoglobins im Blut*. Vff. fassen die Rk. von Hämoglobin mit O_2 als eine reversible chem. Umsetzung nach dem Schema: $Hb_n + nO_2 \rightleftharpoons (HbO_2)_n$ auf, im Gegensatz zu von anderer Seite aufgestellten mehr physikal. Adsorptionstheorien. Gegen die Adsorptionstheorie spricht, daß das Verhältnis des Fe zu dem reversibel von Oxyhämoglobin gebundenen O_2 genau in dem stöchiometr. Verhältnis von 1 zu 2 steht; weiter haben die Verb., reduziertes, oxydiertes u. carboxyliertes Hämoglobin, sehr spez. Absorptionsbanden wie auch verschiedene Krystallform. Als Experimentum crucis für die chem. Theorie bestimmen Vff. in doppelter Weise den Polymerisationsgrad n in obiger Gleichung. Die beiden unabhängigen Bestat. ergeben sich aus der Gestalt der Dissoziationskurve einerseits u. aus der Best. der Rk.-Wärme andererseits. Der Grad der Übereinstimmung spricht für die Richtigkeit der chem. Auffassung des Prozesses. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3] 7. 174—78. 1922. Manchester, Univ.) BYK.

P. Nolf, *Über die Wirkung des Chloroforms auf die hämolytischen Eigenschaften des Hundeplasmas*. (Vgl. Arch. intern. de Physiol. 19. 227. 292; C. 1923. I. 381. 175. Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 7. 348; C. 1923. I. 619.) Durch die Chlf.-Gerinnung werden die hämolytischen Proteine aus dem Plasma entfernt. Im Serum läßt sich dann *Thrombin* nachweisen, woraus folgt, daß die aus dem Plasma verschwindenden Stoffe die Muttersubstanzen des Thrombins sind, nämlich das den Leukocyten entstammende *Thrombozym* u. Substanzen hepat. Ursprungs. Letztere werden bei der *Plasmagerinnung* durch Chlf. äußerst schnell aufgebraucht. N. Serum enthält nach der spontanen Gerinnung des Plasmas einen großen Überschuß an hepat. Proteinen. Das in das Serum übergehende Thrombin unterliegt der Autolyse. Autolysiertes Thrombin u. „Endstück“ (von Thrombozym möglichst befreites Serum) geben zusammen keine Hämolyse. Diese zeigt sonach eine gewisse Abhängigkeit von der Gerinnung. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 8. 466—78. 5/8.* 1922.) LEWIN.

H. Straub und Kl. Gollwitzer-Meier, *Der isoelektrische Punkt roter Blutkörperchen verschiedener Säugetiere*. (Klin. Wchschr. 2. 260. 5/2. Greifswald, Med. Klin. d. Univ. — C. 1923. I. 868.) SPIEGEL.

Hans Leicher, *Der Calciumgehalt des menschlichen Blutserums und seine Beeinflussung durch Störungen der inneren Sekretion*. Bestst. des Ca-Gehaltes im unveraschen menschlichen Serum nach der DE WAARDSchen Methode ergaben für das 1.—40. Lebensjahr ziemlich konstant Werte zwischen 11 u. 12 mg-%, für das 55. Lebensjahr u. später zwischen 10,6 u. 11,2 mg-% Ca. Der Ca-Gehalt der Blutkörperchen muß bis zum 20. Lebensjahre stark, dann bis zum 50. weniger absinken. Unter *Thyreoidin*-Verabreichung sinkt der Ca-Spiegel des Blutserums, 3 Basedowkranke wiesen einen herabgesetzten, ein Fall von Myxödem einen erhöhten Ca-Gehalt des Blutserums auf. Mehrere Wochen lange Verführung von NaH_2PO_4 war auf den Ca-Gehalt ohne Einfluß, J meist ebenfalls; nur vereinzelt trat Senkung des Ca-Spiegels im Serum ein. *Antithyreoidin* führte eher zu einer Senkung des Ca als zu einer Erhöhung. — Subcutane Injektionen von *Hypophysin* oder *Pituitrin* u. von *Suprarenin* riefen Senkung des Ca-Spiegels hervor. Bei einer hypophysären Dystrophia adiposo-genitalis waren die Serumkalkwerte erhöht, bei 2 Erwachsenen mit Tetanie auf die Hälfte herabgesetzt. — Eine gesetzmäßige Wrkg. der Keimdrüsen konnte nicht festgestellt werden. — In patholog. Fällen kann es während der Schwangerschaft leicht zu einer Senkung des Ca-Spiegels kommen. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 141. 85—116. 21/11. [5/2.*] 1922. Frankfurt a. M., Inst. f. veget. Physiol.; Univ.-Ohrenklinik.) ARON.

Hans Leicher, *Calciumbestimmungen im Liquor cerebrospinalis des Menschen*. (Vgl. vorst. Ref.) Bestst. des Ca-Gehaltes in etwa 2 ccm Liquor mit Hilfe der DE WAARDSchen Methode ergaben Werte zwischen 4,7 u. 5,4 mg.-% Ca. Der Ca-Gehalt des Liquors ist bei n. Ca-Gehalt des Serums u. n. Liquordruck ähnlich konstant wie der des Serums. Bei Druckänderungen ist der Ca-Gehalt des Liquors von dem Druck u. der Menge des Liquors unabhängig; bei Verminderung des Ca-Gehaltes im Serum bleibt der Ca-Gehalt des Liquors unbeeinflusst n., selbst dann, wenn zugleich auch der Liquordruck erhöht ist. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 141. 196—203. Dezember 1922. Frankfurt a. M., Inst. f. veget. Physiol.; Univ.-Ohrenklinik.) ARON.

6. Agrikulturchemie.

Antonin Némec und Kvapil Karel, *Biochemische Studie über Waldböden*. Unterss. über den Einfluß des Baumbestandes auf die Akt. u. Austauschacidität der Waldböden u. deren katalyt. Wrkg., gemessen an der H_2O_2 -Zers. zeigten, daß die akt. u. Austauschaktivität der gleichen Waldböden stark von den Formen des Bestandes beeinflußt wird. Humus der Laubhölzer ist weniger sauer als der der Nadelhölzer der gleichen Region, u. Böden, welche einen gemischten Bestand von Koniferen u. Laubholz tragen, sind weniger sauer als solche mit reinen Beständen dieser Arten. Die Säure des Humus u. des Mineralbodens wird bei gleichem Pflanzenbestande sehr von der Natur des Bodens bedingt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 260—62. 22/1.*) BERJU.

F. Hardy, *Kalken, ein Mittel zur Verbesserung der Böden*. Allgemeine zusammenfassende Betrachtungen auf Grund der neuen physikal.-chem. u. kolloidchem. Anschauungen unter Berücksichtigung des darüber vorliegenden Schrifttums. (Sugar 24. 554—55. Oktober 1922. Imp. Dept. of Agric. for the West-Indies.) RÜHLE.

Julius Stoklasa, *Neue Fortschritte bei der Verbesserung bestellbarer Böden zum Zwecke der Zucht der Zuckerrübe*. Zusammenfassende Besprechung der physikal. u. chem., sowie der biolog. Beschaffenheit der Böden u. der von den Anfängen der Bearbeitung dieser Fragen an bis zur Ggw. zunehmenden Erkenntnisse hierüber, sowie der organ. Synthese des Zuckers in den Blättern der Zuckerrübe. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucre et Dist. 40. 109—21. Okt. [2/6.*] 1922.) RÜHLE.

Pierre Lesage, *Über die Beständigkeit der durch Salzlösungen hervorgerufenen Charaktereigentümlichkeiten der Pflanzen*. Unterss. über die äußeren Merkmale von Kulturen mit *Lepidium sativum*, welche mit Salzlgg. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 56; C. 1922. III. 169) bewässert wurden, ergaben für diese ein kleineres Längenwachstum, dickere u. kürzere Samen von geringerem 1000-Korngewicht als bei den mit gewöhnlichem W. begossenen Pflanzen. Die Abkömmlinge der Salzpflanze zeigten unter n. Verhältnissen in ihrem Längenwachstum u. der relativen Menge großer Samen große Schwankungen, während die Samenform und das 1000-Korngewicht eine gewisse Beständigkeit dieser durch die Salzlgg. hervorgerufenen Charaktereigentümlichkeiten anzeigte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 257—60. 22/1.*) BERJU.

J. M. Geerts, *Die Faktoren, die das Ernteergebnis bestimmen*. 7.—9. Beitrag. (6. vgl. Archief Suikerind. Nederland. Indie 1922. 351; C. 1923. I. 800.) Fortsetzung der früheren Unters. an weiterem Material. Weitere Tabellen. — Verss. mit verschiedenen Zuckerrohrvarietäten unter denselben Wachstumsverhältnissen. Darst. der Ergebnisse in Tabellen u. Übersichten. (Archief Suikerind. Nederland. Indie 1922. 465—85. [Juni.] 487—531. [November 1922.] Soerabaia.) GROßZFELD.