

Chemisches Zentralblatt.

1923 Band I.

Nr. 23.

6. Juni.

(Wiss. Teil.)

A. Allgemeine u. physikalische Chemie.

O. Trigger, *William Kellner*. (1839—1922.) Nachruf. Das Hauptarbeitsgebiet des Forschers war die Chemie der Sprengstoffe. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2912—13. Dezember. 1922.) SZEGÖ.

H. C. H. C., *William Gowland*. (1842—1922.) Nachruf u. Würdigung seiner Tätigkeit auf dem Gebiete der Metallurgie. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2907—2909. Dezember. 1922.) SZEGÖ.

E. Knecht, *James Robert Appleyard*. (1870—1921.) Nachruf u. Würdigung seiner Tätigkeit, insbesondere auf dem Gebiet der Färbereichemie. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2898—99. Dezember 1922.) SZEGÖ.

A. V. Blom, *Anthroposophie und Chemie*. Erwiderung auf die Ausführungen KOLISKOS (vgl. Chem.-Ztg. 46. 913; C. 1923. I. 485). (Chem.-Ztg. 47. 266 bis 267. 27/3.) HABERLAND.

E. Kolisko, *Anthroposophie und Chemie*. Vf. erwidert auf die Zuschriften von FRANZ u. KÖNIG über seinen Aufsatz in Chem.-Ztg. 46. 913; C. 1923. I. 485. (Chem.-Ztg. 47. 267. 27/3.) HABERLAND.

Adolf Smekal, *Bemerkungen zur Quantelung nicht bedingt periodischer Systeme*. Die Ergebnisse der rein theoret. Unters. werden als Unterlage für eine quantentheoret. Behandlung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen, insbesondere der Translation, einschließlich der „Zusammenstöße“, angesehen. (Ztschr. f. Physik 11. 294—303. 17/11. [22/9.] 1922. Wien.) WOLF.

Niels Bohr, *Über die Anwendung der Quantentheorie auf den Atombau*. I. Die Grundpostulate der Quantentheorie. Die vorliegende Abhandlung bildet den ersten einer Reihe von Aufsätzen, deren Zweck es ist, die Probleme, denen man bei der Unters. des Atombaus begegnet, systemat. zu erläutern. Vf. betrachtet zunächst ein abgeschlossenes Atomsystem d. h. ein System von elektr. geladenen Teilchen, die sich unter dem Einfluß der gegenseitigen Kräfte derart bewegen, daß die Abstände der Teilchen stets unter gewissen bestimmten Grenzen bleiben. Die Anwendung der Quantentheorie auf solche Systeme wird durch zwei Grundpostulate charakterisiert, die Vf. gesondert bespricht u. beleuchtet. Das erste Postulat besagt, daß unter den kinemat. denkbaren relativen Bewegungen der Teilchen eines Atoms gewisse Zustände, die sog. stationären Zustände, bestehen, die sich durch eine eigentümliche Stabilität auszeichnen: jede bleibende Änderung in der Bewegung des abgeschlossenen Systems muß in einem vollständigen Übergang desselben von dem ursprünglichen zu einem anderen dieser stationären Zustände bestehen. Das zweite Postulat charakterisiert näher die Verhältnisse bei dem Energieaustausch zwischen einem Atom u. einem elektromagnet. Strahlungsfeld. Der Inhalt dieses Postulats ist in mehrerer Hinsicht dazu geeignet, den Bruch mit der klass. Elektrodynamik, den schon das erste Postulat mit sich führt, noch weiter zu verschärfen. Im Anschluß hieran werden Betrachtungen über die formale Natur der Quantentheorie angestellt, wobei Vf. die grundsätzlichen Schwierigkeiten berücksichtigt, die den Bestrebungen entgegenstehen, das Auftreten von Diskontinuitäten bei Atomvorgängen mit der Anwendung der Begriffe der klass. Elektrodynamik zu versöhnen. Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, sind verschiedene Wege eingeschlagen

worden, die kurz besprochen werden: *Lichtquantenhypothese*, *Koppelungsprinzip*, *Reflexions- u. Dispersionerscheinungen*, *Energie- u. Impulssatz* in der Quantentheorie. (Ztschr. f. Physik 13. 117—65. 31/1. 1923. [November 1922.] Kopenhagen, Univ.) WOLF.

R. Plank, *Über die Verwandelbarkeit der chemischen Energie und den Affinitätsbegriff*. Vf. betrachtet bei seinen thermodynam. Berechnungen den techn. viel häufiger vorkommenden Ablauf der Rk. bei konst. Druck. Die beim Ablauf einer chem. Rk. eintretende Abnahme des Potentials Φ bzw. der freien Energie F , also die maximale Arbeit bei isothermem Verlauf, ist heute durchweg als Maß der Affinität angenommen. Vf. versucht zu beweisen, daß diese maximale Arbeit \mathcal{A} der vollständigen Rk. aufgegeben werden muß, weil in \mathcal{A} der tiefste bei der Rk. erreichbare Wert des Potentials Φ bzw. der freien Energie F überhaupt nicht enthalten ist. Es werden neue Größen für \mathcal{A} eingeführt u. entfällt damit der Widerspruch, daß Rkk. auch verlaufen können, wenn \mathcal{A} verschwindet oder sogar negativ ist. Diese neuen Größen stellen aber noch kein einwandfreies Maß für die Affinität einer chem. Rk. dar, vielmehr ist notwendig, die Begriffe noch schärfer zu präzisieren. Mit Ausnahme derjenigen Rkk., bei denen man es nur mit einem einzigen Anfangs- u. Endstoff zu tun hat, kann man neben der eigentlichen Rk. noch den Mischungsvorgang der Anfangsstoffe betrachten. Hieran anschließend entwickelt Vf. einen Ausdruck für die Größe, der die Affinität einer Rk. am besten zu kennzeichnen scheint. Es wird ein Zahlenbeispiel durchgerechnet u. zwar die Verbrennung von CO . Für diese Rk. werden die entwickelten charakterist. Arbeitsgrößen beim Druck von $p = 1$ Atm. für das Temperaturintervall von $T = 0$ bis $T = 3500^\circ$ berechnet. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 372—92. 17/3. 1922. Danzig.) WOLF.

Hugo Kauffmann, *Die Natur der ionogenen Bindung*. Ausgehend von der von **BAEYER** u. **VILLIGER** (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1190; C. 1902. I. 1005) als Halochromie bezeichneten Erscheinung gelangt Vf. zu einem Standpunkt, der den herkömmlichen Anschauungen, nach welchen der bas. Charakter auf irgendein bestimmtes Atom des Moleküls lokalisiert u. zentralisiert ist, schroff gegenüber steht. Selbst wenn tatsächlich der Zentralkohlenstoff ein bas. Sitz ist (**BAEYER**sche Carboniumtheorie), so ist dies nur von untergeordneter Bedeutung. Wesentlich ist, daß neue Sitze hinzukommen, daß also eine Dezentralisation der bas. Funktion stattfindet. In Abwesenheit von Methoxylen, d. h. bei den Farbsalzen des Triphenylcarbinols selbst, ist eine Dezentralisation nachweisbar. Nur in o- u. p-Stellung eintretende Methoxyle üben den spezif. günstigen Einfluß auf den bas. Charakter aus. Die einfachste Erklärung hierfür ist, daß auch die Kohlenstoffatome der drei Benzolringe, aber nur die p- u. o-ständigen Ringatome als bas. Sitze funktionieren. Diese Gesichtspunkte lassen sich auf die mannigfaltigsten Farbstoffe übertragen; in Zusammenfassung ergibt sich: in Salzen mit zusammengesetztem Kation ist die bas. Funktion über das ganze Kation hinweg dezentralisiert. Die eigentliche Bedeutung der Dezentralisation wird durch elektrochem. Betrachtungen klargestellt. Jeder Sitz bas. Funktionen ermöglicht elektrolyt. Dissoziation u. verleiht dem ihn tragenden Ion Eigenschaften eines Kations, ist folglich positiv elektr. Ausgangspunkt von Kraftlinien. Die positive Ladung des Kations ist nicht auf irgendein bestimmtes Atom lokalisiert, sondern auf mehrere Atome, je nachdem über das ganze Molekül hinweg, dezentralisiert. Ionogene Bindungen sind zersplitterte Bindungen. Aus dem Beispiel der Trichloressigsäure, wo ähnlich wie im Chlf. das Halogen festhaftet u. die Bindung des Chlors keineswegs rein heteropolar ist, sondern ziemlich stark zur homöopolaren Seite neigt, folgt, daß jede Erklärung der Natur der ionogenen Bindung mit der feststehenden Tatsache rechnen muß, daß die rein heteropolare u. die rein homöopolare Bindungsart nur Grenzfälle darstellen,

u. daß meistens die Bindungen Zwischenstellungen einnehmen. Diese den experimentellen Erfahrungen entsprechende Forderung u. die Dezentralisationslehre sind beides Konsequenzen der heute herrschenden elektroatomist. Vorstellungen. Davon ausgehend, daß durch sogen. Valenzelektronen die Verkettung der Atome bewerkstelligt werde, gelangt Vf. zu folgenden Definitionen u. Folgerungen: 1. Die Valenz hat ihren Sitz im Atomkern. 2. Die Valenz wird gemessen durch die Anzahl von elektr. Kraftlinien, welche von dem Kern eines Atoms zu den dasselbe verkettenden Elektronen führt. 3. Die Valenz ist immer positiv. Negative Valenzen sind unmöglich. 4. Der homöoheteropolare Charakter einer Bindung findet eine Veranschaulichung durch das elektr. Moment der Bindung. 5. Das elektr. Moment ist bei rein homöopolarer Bindungsart gleich Null. 6. Das elektr. Moment wird um so größer, je ausgesprochener heteropolar die Bindungsart ist. — Die Dezentralisation hat einen bestimmten physikal. Sinn u. bedeutet eine Zersplitterung u. eine Schwächung des elektr. Feldes von Atomkernen. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 238—49. 17/3. 1922. [Jan. 1921.] Stuttgart.) WOLF.

M. A. Rakusin und E. M. Braudo, *Über den Einfluß der Menge des Adsorbens $Al(OH)_3$ auf die Adsorption wässriger Eialbuminlösungen bei konstanter Konzentration.* Vff. haben das Adsorptionsvermögen von $Al(OH)_3$ in verschiedenen Konz. von 15—1,875% bei konstanter Albuminkonz. ($c = 7,05\%$) untersucht u. festgestellt, daß die Menge des adsorbierten Albumins anfangs schnell mit der Menge des $Al(OH)_3$ wächst u. eine Maximalgröße von 20% erreicht, bei der sie stehen bleibt u. nicht durch weiteres $Al(OH)_3$ vergrößert werden kann. Der Nullpunkt der Adsorption ist bei 1,875% $Al(OH)_3$. Das experimentelle Material ist tabellar. geordnet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 461—65. 28/4. [8/2.] 1916. Petrograd, Chem. Lab. „Masut“.) OEHRN.

H. R. Kruyt und H. G. de Jong, *Capillarelektische Erscheinungen an lyophilen Solen.* Einleitend besprechen Vff. die Theorie der Suspensoide oder lyophoben Kolloide u. diejenige der Emulsoide oder lyophilen Kolloide. Es werden Verss. beschrieben, die den capillarelekt. Charakter der Ladung bei Emulsoiden zeigen, u. an diese Resultate einige Betrachtungen über die Stabilität der lyophilen Sole geknüpft. Unter Verwendung des OSTWALDSchen Viscosimeters wurde der Einfluß von Elektrolyten auf die Viscosität des Agarols (japan. Agar) untersucht. Agarsole oberhalb der Temp., bei denen Gelatinierung eintritt (40°), gehorchen den POISEUILLESchen Gesetzen völlig. Agarsole weisen den quasi viscosen Effekt v. SMOLUCHOWSKIS (Kolloid-Ztschr. 18. 190; C. 1916. II. 631) auf. Die Entladung der Agarteilchen findet statt bei Konz., welche der Valenz der hinzugefügten Kationen entsprechen. Das elektr. Verhalten des Agarols ist demjenigen eines Suspensoides völlig gleichzustellen. Die elektr. Ladung hat capillarelekt. Charakter. Wenn diese Ladung beim lyophilen Sol nicht ausschlaggebend für dessen Stabilität ist, wie das bei den lyophoben Solen der Fall ist, so muß das lyophile Sol noch einen zweiten Stabilitätsfaktor besitzen. Es wurde versucht, die beiden Stabilitätsfaktoren getrennt zu untersuchen. Es zeigt sich, daß das emulsoide Sol zwei Stabilitätsfaktoren besitzt: elektr. Ladung u. Hydratation, die man ihm beide zu entnehmen hat, falls Ausflockung zu erzielen beabsichtigt wird. Nimmt man ihm nur die Ladung, so bleibt ein lyophiles Sol, nimmt man ihm seine Hydratation, so resultiert ein Suspensoid. Aussalzen ist kombinierte Entladung u. Dehydratation. Eiweißkörper bilden nicht iondisperse Lsgg., sondern kolloiddisperse Sole. Der Aminosäurecharakter äußert sich nur in den Molekeln, welche die Grenzschicht der Teilchen bilden u. sich an der Doppelschicht beteiligen. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 250—65. 17/3. 1922. [1921.] Utrecht.) WOLF.

Octave Dony-Hénault, *Die Fortschritte der Elektrochemie.* Vf. erörtert die Stellung, welche die elektrochem. Methoden zurzeit in der Technik einnehmen, u.

findet, daß sie in dem 1. Viertel des laufenden Jahrhunderts nicht den Erwartungen entsprochen hat, die man am Ende des vorigen in dieser Beziehung hegte. Dagegen hat die Elektrochemie durch die Ausgestaltung des Ionenbegriffs einen weitgehenden Einfluß auf die Entw. der gegenwärtigen theoret. Ansichten über Kristallstruktur, Atombau usw. ausgeübt. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 8. 793—814. [2/12.*] 1922.)

BÖTTGER.

Robert Müller, Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen. I. Mitteilung. Die Methode der Stromdichtespannungsmessung bei der Elektrolyse von Metallsalzen in Pyridin. Zur Unters. der Abscheidung von Metallen, insbesondere wasserzersetzender Metalle in nichtwss. Lsgg. sind die für wss. Lsgg. üblichen App. unbrauchbar. Das liegt an dem großen Widerstand der Lsgg., die lange Heberrohre zur Verb. mit der Bezugs elektrode verbietet. Es ist schwierig, ein an die Elektrode gut anliegendes Heberrohr herzustellen. Bei Verwendung von Pt erwies sich ein im Original abgebildetes *Elektrolystergesäß* als zweckmäßig. In eine starkwandige Probierröhre werden zwei Glasröhrchen eingeschmolzen, auf welchen runde Pt-Bleche von bekannter Oberflächengröße angeschmolzen sind. Die Zuleitungen erfolgen durch verglaste Pt-Drähte. Die Bleche sind mit feinen Nadelstichen versehen zur Verb. mit der Normalelektrode. Die eingeschmolzenen Röhrchen, welche die Verbindungsheber zur Normalelektrode darstellen, tragen Kugeln, in welche das Heberende, durch Glaswolle verstopft, hineinragt. Der Heber der Bezugs elektrode wird in die mit Elektrolyt gefüllte Kugel eingetaucht. — Für die Unters. der *Abscheidung der Metalle auf Hg* diente als Anode ein Pt-Blech, als Kathode eine Hg-Oberfläche, die ein Heberrohr, das zur Normalelektrode führte, gerade berührte. Das Rühren des Elektrolyten besorgte ein Glasrührer, der durch die Bohrung eines Korkes in das Gefäß geführt wurde. Zur Fernhaltung von Feuchtigkeit u. O₂ wurde trockener H₂ eingeleitet, der durch die Korkbohrung entweichen konnte. Die Normalelektroden waren von der üblichen Form, nur etwas verkleinert. Die Spannung wurde mit einem Capillarelektrometer als Nullinstrument gemessen, später mit einem Binantenelektrometer nach DOLEZALEK mit Spiegelablesung, welches wegen der verschwindenden Stromentnahme verlässlichere Werte zu messen gestattet. — Das *Pyridin* [„KAHLBAUM“] wurde mit KOH getrocknet, fraktioniert, mit fl. K-Na-Legierung auf Feuchtigkeit geprüft u. 24 Stdn. der Elektrolyse unterworfen, wobei Spuren *Piperidin* gebildet zu werden scheinen. Eine nochmalige Fraktion liefert ein Prod. vom konstanten Kp. 116—117°. Die Salze wurden zur Entwässerung in einer Hartglasröhre unter vermindertem Druck erhitzt u. der Wasserdampf durch trockene Luft verdrängt. — Die Halbelemente Ag/AgCl 1-n. LiCl; Pb/PbCl₂ 1-n. LiCl; Hg/Hg₂ 0,1-n. NaJ; Hg/Hg₂ 0,1-n. NH₄J; Cd-Amalgam/CdJ₂ 0,1-n. NH₄J zeigten mangelnde Leitfähigkeit. Besser eigneten sich die folgenden als Bezugs elektroden: Zn/ZnCl₂, gesätt. 1-n. LiCl; Zn/ZnBr₂, gesätt. mit NaBr; Cd-Amalgam/LiCl 1-n. mit CdCl₂·3Pyridin, gesätt. + gleiches Vol. LiCl 1-n.; Cd-Amalgam/CdJ₂·2Pyridin (fest) NaJ 0,1-n. Bei den Messungen wurde die letztgenannte Cd-Elektrode benutzt. Sie ist als Lösungs-, aber nicht als Abscheideelektrode verwendbar. Es wurde daher auf die von ABEGG u. NEUSTADT (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 264; C. 1909. I. 1845) angegebene Elektrode Ag/AgNO₃ 0,1-n. in Pyridin zurückgegriffen. Die Ag-Elektrode ist immer negativ gegen die Kalomelnormalelektrode. Die Einw. von W. auf das Elektrodenpotential wurde gering befunden. Bei dieser Elektrode tritt störende Polarisation dann ein, wenn sie als Lösungs elektrode verwendet wird, so daß die beiden Elektroden sich gegenseitig ergänzen. (Monatshefte f. Chemie 43. 67—74. 12/7. [9.2.] 1922. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. II b. 19—26. [9.2.] 1922. Graz, Univ.)

JUNG.

Robert Müller und Alois Duschek, Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen. II. Mitteilung. Zersetzungsspannung und Elektrodenpotentiale bei der Elektrolyse

von Silbernitrat in Pyridin gelöst, sowie das Potential des Silbers in diesen Lösungen. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Abscheidung des Ag aus $AgNO_3$ in Pyridin gelingt leicht. Die Zersetzungspunkte ergaben sich für 0,1-n. zu 2,15 Volt, für 1-n. zu 2,05 Volt; für gesätt. zu 1,95 Volt. Die Ionenkonz. ist offenbar geringer als in gleich konz. wss. Lsg. Im Original ist der Verlauf der anod. sowie kathod. Potentiale bei Stromdurchgang durch ein Diagramm veranschaulicht. Das Lösungspotential des Ag in 1-n. $AgNO_3$ wurde zu 0,28 Volt bestimmt. Mit zunehmender Ionenkonz. wird das Potential des Ag edler, wodurch die NERNSTsche Theorie der galvan. Ketten auch für nicht wss. Lsgg. wenigstens qualitativ zutreffend erscheint. — Der Wert, um welchen das Ag-Potential bei der Verdünnung um eine Zehnerpotenz unedler wird, schwankt wenig um 0,04 Volt. Obwohl $AgNO_3$ bei der Verdünnung von 1 Mol. auf 10000 l als vollständig dissoziiert angenommen werden darf, ergibt sich auch in diesen Gebieten nicht der nach der NERNSTschen Formel zu erwartende Wert von 0,058 Volt bei der Verdünnung um eine Zehnerpotenz. Es scheint, daß das Lösungsm. in der Formel berücksichtigt werden muß. (Monatshefte f. Chemie 43. 75—80. 12/7. [9/2.] 1922. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. IIb. 27—32. [9/2.] 1922. Graz, Univ.) JUNG.

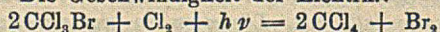
Robert Müller, F. Hölzl, A. Pontoni und O. Wintersteiner, Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen. III. Mitteilung. Versuche zur elektrolytischen Abscheidung der Alkalimetalle aus Lösungen in wasserfreiem Pyridin. (II. vgl. vorst. Ref.). Vf. berichten über Verss. zur elektrolyt. Abscheidung der Alkalimetalle aus Lsgg. in wasserfreiem Pyridin. Die Resultate sind aus Tabellen u. Diagrammen im Original zu entnehmen. Für $LiCl$ ergab sich Übereinstimmung mit PATTEN u. MOTT (Journ. Physical Chem. 12. 49; C. 1908. I. 2010) u. WITTEK (Dissertation Graz 1920). Kleine Mengen W. haben große Unregelmäßigkeiten zur Folge. Bei der Elektrolyse der gesätt. u. einmal bei der 1-n. Lsg. wurde ein plötzliches Springen des Anodenwertes beobachtet. Die 0,1-n. Lsg. des $LiNO_3$ ergab keine Abscheidung, da die Geschwindigkeit der Lsg. in Pyridin des Li größer ist als die der Abscheidung. Die Abscheidung des Na aus NaJ , $NaNO_3$ u. $NaSCN$ in Pyridin gelang nicht; mit Hg als Kathodenmaterial tritt B. von Amalgam ein. Das Na scheint mit Pyridin zu reagieren. In Ggw. von W. ist das Bild ein ganz anderes als in wasserfreien Lsgg. — Die Abscheidung von K aus $KSCN$ ist nicht möglich; mit einer Hg-Kathode gelingt die Abscheidung leicht. (Monatshefte f. Chemie 43. 419—37. 30/1. 1923. [4/5. 1922.] Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. IIb 371—89. [4/5. 1922.] Graz, Univ.) JUNG.

A. N. Ssachanow und A. M. Grinbaum, Untersuchungen über Konzentrationselemente in nicht wässrigen Lösungsmitteln. Vf. stellten bei der EK. von Konzentrationselementen aus $AgNO_3$ fest, daß bei geringer Konz. von $AgNO_3$ (0,01-n. bis 0,0004-n.) in Pyridin die EK. dem „Normalwert“ nahe kommt, demjenigen Wert, den die Theorie von NERNST für wss. Lsgg. gibt. Für konzentriertere Lsgg. sind große Abweichungen zu beobachten, im Zusammenhang mit der B. von Komplexationen u. mit anormaler Dissoziation. Elektrometr. untersucht nimmt die Dissoziation von $AgNO_3$ sehr schnell bei Verdünnung bis 0,1-n. ab, das Minimum wird bei Verdünnung bis zu 1 l erreicht. Bei konzentrierteren Lsgg. wächst die Dissoziation mit der Konz. Vgl. Tabellen im Original. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1794—1806. 10/6. 1917. [Mai 1916.] Odessa.) OEHRN.

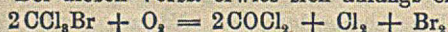
Karl Zschiesche, Über magnetoelastische Effekte. Im Anschluß an die Arbeiten von GERLACH u. LERTES (Ztschr. f. Physik 4. 383; C. 1922. I. 910) über den magnet. BARKHAUSEN-Effekt wurden Effektmessungen an Heusler-Bronze u. Fe-Ni-Legierungen ausgeführt u. die Beziehungen zwischen „Effekt“, elast. Beanspruchung u. Torsion des Ferromagneticums untersucht. Als Versuchsanordnung für die Effektmessungen wurde eine ähnliche gewählt, wie sie GERLACH u. LERTES benutzten.

HEUSLER-Schmiedebronze zeigt den Effekt als besonders schwaches Rauschen. Bei den verschiedenenprozentigen Fe-Ni-Legierungen gehen Hysteresisverlust u. Effekt einander parallel. Beim Dehnen eines Eisendrahtes bei Abwesenheit jedes künstlichen Feldes tritt ein „rein mechan. Effekt“ bei Überschreiten der Elastizitätsgrenze ein. Ein entsprechender Effekt beim Tordieren wurde nicht beobachtet. Dehnung u. Torsion wirken bei einem ferromagnet. Drahte auf Magnetisierung u. Effekt in gleicher Weise ein. Fe zeigt die VILLARISCHE Umkehr, Ni nicht. Belastungszyklen behalten auch bei zirkularmagnetisierten Drähten ihre Form bei. Der „Effekt“ ist als Folge der mit jeder Magnetisierung verbundenen Volumenänderung aufzufassen. Da durch die Magnetisierung als solche eine Gitterstrukturänderung nicht hervorgerufen wird, sind nicht Vorgänge im Krystall, sondern makroskop. gegenseitige Verlagerungen der Krystallite mit dem Effekt in Beziehung zu bringen. Die Messungen führten zur Bestätigung der von GERLACH u. LERTES ausgesprochenen Ansicht, daß nicht die Magnetisierung als solche, sondern magnetoelast. Effekte, die als Magnetostriktion des Ferromagneticums bekannt sind, in Frage kommen. Der BARKHAUSENISCHE Effekt ist als „magnet. Zinngeschrei“ zu bezeichnen. (Ztschr. f. Physik 11. 201—14. 17/11. [31/8.] 1922. Frankfurt a. M.) WOLF.

Heinz Grüß, *Über die Anwendung des photochemischen Äquivalentgesetzes auf verdünnte Lösungen.* Die Geschwindigkeit der Lichttrk.:



ist mindestens bis zu Verdünnungen von $\frac{1}{100}$ CCl_3Br in SiCl_4 als Lösungsm. u. von $\frac{1}{100}$ CCl_3Br in CCl_4 als Lösungsm. von der Konz. des CCl_3Br unabhängig, falls das Lösungsm. weitgehend gereinigt ist. Der von NODDACK (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 359; C. 1921. III. 917) in CCl_4 beobachtete Verdünnungseffekt ist auf Verunreinigungen zurückzuführen. Die Angabe von PLOTNIKOW (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 19. 22; C. 1919. III. 999), daß die Konz. von in reinem CCl_4 gel. Cl_2 beim Belichten abnimmt, ist ebenfalls durch Verunreinigungen zu erklären. Bei diesen Verss. erwies sich anfangs eine Rk.:



als störend, die sich durch Belichtung von beigefügtem Br sensibilisieren läßt. Diese Autosensibilisation ist von der Konz. an CCl_3Br u. O_2 in CCl_4 unabhängig u. folgt dem EINSTEIN'SCHEN Äquivalentgesetz. Pro $h\nu$ entsteht ein Mol Br_2 ; die Ausbeute ist im Mittel um 11,5% kleiner, als die Theorie fordert. Aus der Unabhängigkeit der Geschwindigkeit der Lichttrk. von der Verdünnung errechnet sich ein unterer Grenzwert für die Lebensdauer des BOHR'SCHEN Zustandes zu 10^{-7} Sek. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 144—50. 1/4. Berlin.) RICHTER.

Franz Skaupy, *Zum Problem des Atoms und der Strahlung.* Vf. will im Gegensatz zu BOHR für die Fragen der Strahlung nicht das Verh. eines isolierten Atoms, sondern einer Gesamtheit von Atomen, die aufeinander wirken, betrachten. Daß ein Atomhaufen keine Strahlung aussendet, wird so erklärt, daß zwar das einzelne Atom bei der Elektronenbewegung nach den Gesetzen der klass. Elektrodynamik strahlt, daß aber die Strahlung der einzelnen Atome durch Interferenz mit der Strahlung anderer Atome vernichtet wird. Die Stabilität des Atoms, die an das Fehlen der Ausstrahlung geknüpft ist, erscheint dann auch verständlich. Die Auffassung wird qualitativ auf Absorption, Fluoreszenz, Lichtemission eines Gases und lichtelektr. Wrkg. angewandt. Wenn ein Elektron die Elektronenbahnen der umgebenden Atome stört, so ist neben der bisher überwiegend betrachteten elektrostat. Wrkg. auch die elektrodynam. in Betracht zu ziehen. Vf. will die elektrodynam. u. elektrostat. Wrkg. im Anschluß an GAUSS u. WEBER so zusammenfassen, daß er eine von der Relativgeschwindigkeit abhängige einheitliche Kraft zwischen zwei Ladungen annimmt. (Ztschr. f. Physik 12. 184—188. 16/12. [Okt.] 1922. Berlin.) BYK.

Rolf M. Sievert, *Einige Bemerkungen zu der Abhandlung: W. Friedrich und*

O. Glasser, „Intensitätsverteilung der γ -Strahlen radioaktiver Substanzen im absorbierenden Medium.“ FRIEDRICH u. GLASSER haben (Ztschr. f. Physik 11. 93; C. 1923. I. 1110) als Benennung für die Schnittkurven, die sich durch Schneiden der Äquiintensitätsflächen mit einer Ebene ergeben, das Wort Isodosen vorgeschlagen. Vf. macht auf einen Widerspruch aufmerksam, der durch diese Bezeichnung entsteht. Es können unter Umständen auf einer u. derselben Äquiintensitätsfläche Dosen vorkommen, die sich um mehr als 15% unterscheiden. (Ztschr. f. Physik 12. 243—44. 16/12. [Oktober] 1922. Stockholm.)
BYK.

Stefan Meyer und Karl Prizbram, *Über Verfärbung und Luminescenz durch Becquerelstrahlen.* Die verfärbten Substanzen können durch Erwärmung oder Licht einw. entfärbt werden. Hierbei lumineszieren sie im allgemeinen. Sie zeigen HALLWACHSEFFekt, d. h. emittieren Elektronen. In den meisten Fällen nimmt das Lumineszenzvermögen unter Einfluß der Radiumstrahlung mit steigender Verfärbung ab und regeneriert bei Entfärbung. Es werden ergänzende Beobachtungen an kaum verfärbtem Glas, violett verfärbtem Glas, Quarze, Saphir, grünverfärbtem Kunzitstück mitgeteilt. Mit Rücksicht auf die Tatsache, daß bei durch Becquerelstrahlen verfärbten Materialien Thermoluminescenz bereits bei auffallend niedriger Temp. auftritt, wird darauf hingewiesen, daß auch die Entfärbung schon bei überraschend niedrigen Temp. beginnt, auch in Fällen, wo das Material in dieser Hinsicht gegenüber prakt. beständig erscheint. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 334—36. 17/3. [Jan.] 1922. Wien.)
WOLF.

R. Seeliger, *Anregung der Atome zur Lichtemission durch Elektronenstoß.* V. *Das Verhalten von Kombinationslinien.* (IV. vgl. Ztschr. f. Physik 22. 610; C. 1922. I. 1127.) Vf. untersucht die Emission des *Hg-Dampfes*. Die Entladung wurde erzeugt in einem Quarzrohr von 1 cm Weite, in dem eine Hg-Kathode u. eine Eisenanode lumenfüllend in 5 cm Abstand voneinander angebracht waren. Das Rohr wurde zunächst mit einem Gemisch aus *He* u. *Ne* gefüllt u. in diesem die Entladung mit möglichst hoher Stromstärke eingeleitet. Durch Einregulierung der Entladungsbedingungen (Elektroden Spannung ca. 750 Volt, Strom ca. 2 Milliampère) ließ sich ein stationärer Zustand erreichen. Die Teile um den Glimmsaum wurden mit einem Quarz-Flußspatachromat abgebildet auf den Spalt der Quarzspektrographen u. die Photogramme ausphotometriert. Am geeignetsten für die Zwecke dieser Unters. erwiesen sich die Paare 2857—4916 u. 2652—4339. Das Ergebnis einer Aufnahme zeigt, daß die beiden Paarkomponenten sich ganz verschieden verhalten. Vf. folgert daraus, daß die Übergangswahrscheinlichkeit des Elektrons von einer Anfangsbahn zu einer Endbahn abhängt von den äußeren Bedingungen; als solche kommen das elektr. Feld oder die räumliche Ionendichte in der Entladung in Betracht. (Ztschr. f. Physik 11. 197—200. 17/11. [Okt.] 1922. Greifswald.) WOLF.

Erik Hulthén, *Über das Kombinationsprinzip und einige neue Bandentypen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 524; C. 1922. I. 1390.) Ausgehend von der BOHRschen Frequenzbedingung, wonach die Frequenz jeder monochromat. Strahlung sich als Differenz zweier Terme ergibt, die mit der Energie der Lichtquelle korrespondieren, wird die Anwendbarkeit des Kombinationsprinzips für die Bandenspektren von den ruhenden auf die rotierenden Mol. ausgedehnt. Vf. zeigt, daß die (C + H)-Banden durch einfache Terme darzustellen sind, wodurch eine Andeutung für die Einw. des Magnetfeldes auf die Mol. gegeben wird. Es wurde die Struktur der Banden von *Zn*, *Cd* u. *Hg* untersucht. Diese Banden werden bei nichtkondensierten Entladungen in GEISSLER-Röhren emittiert. Außer ihrer fast kongruenten Struktur gehören sie besonders gesetzmäßigen Emissionsbedingungen. So zeigen die Banden dieser Elemente eine mit den At.-Geww. gesteigerte Empfindlichkeit für das Vorhandensein von Kapazität im Entladungskreis derart, daß sie bei Steigerung derselben gradweise verschwinden. Die Banden werden in zwei

Typen eingeteilt. Es ist wahrscheinlich, daß die Lichtquelle der Banden je ein Dipol der erwähnten drei Elemente u. N ist. Bei Untersuchungen der Banden im Magnetfelde fiel eine besonders große Intensitätssteigerung der Lichtquelle (Capillarrohr) auf. Wie aus den Spektrogrammen hervorgeht, hängt es mit einer Verstärkung der Linienspektren der Elemente (Zn, Cd, Hg) und der positiven N₂-Banden zusammen, während die zu untersuchenden Banden stark verdrängt werden. Vf. schreibt dieses einer Art Ionisierung der emittierenden Mol. durch das Magnetfeld zu, wobei der Stickstoff sofort wieder zu N₂ molesiert, wogegen Zn, Cd, bezw. Hg im einatom. Zustand verharren. (Ztschr. f. Physik. 11. 284—93. 17/11. [Sept. 1922.] Lund.)

WOLF.

P. Lasareff, *Untersuchungen über das Grundgesetz der Photochemie. II. Über den Einfluß der Abkühlung der Farbstoffe auf die Absorption des Lichtes.* (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 98. 94; C. 1921. III. 846.) Zeigt eine Substanz eine Abweichung von dem photochem. Grundgesetz, so kann man die Absorptionsstreifen als zusammengesetzt betrachten. Vf. teilt die Versuchsergebnisse mit bzgl. der Zerlegung einiger der Absorptionsstreifen der Farbstoffe in ihre Bestandteile unter Anwendung der Methode der Abkühlung der gefärbten Schicht. Es zeigt sich, daß Cyanin in Kolloidum eine Verengerung des einfachen Absorptionsstreifens aufweist; der Absorptionsstreifen von Pinacyanol, welcher zusammengesetzt sein muß, zerfällt deutlich in zwei getrennte Streifen. Bei festem Cyanin (nach PFLÜGER) wird ungeachtet der Kompliziertheit des Absorptionsstreifens ein Zerfall desselben bei der Temp. der fl. Luft noch nicht beachtet. Die Erklärung der Abweichungen vom Grundgesetz durch die Annahme der Überlagerung von zwei einfachen Absorptionsstreifen erscheint deshalb sehr wahrscheinlich. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 266—70. 17/3. 1922. Moskau.)

WOLF.

B. Anorganische Chemie.

Max Hauser, *Untersuchungen über die Bildung von Hydroperoxyd bei der Verbrennung von Wasserstoff.* Nimmt man auf Grund der von v. WARTENBERG u. SIEG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2192; C. 1921. I. 278) festgestellten B. von H₂O₂ beim Verbrennen einer Knallgasflamme die intermediäre Entstehung von H₂O, an, so könnte die Rk. nach folgendem Schema verlaufen:



Zur Gewinnung des H₂O₂ können folgende Wege dienen; entweder verwendet man einen Katalysator, der Rk. 1. beschleunigt bei einer Temp., bei der Gleichung 2. noch nicht oder wenig gilt, oder man arbeitet in einem Temperaturbereich, wo beide Gase sich spontan vereinigen, u. schützt durch sofortige Abkühlung H₂O, vor dem Zerfall. Vf. benutzte zu seinen Verss. beide Wege, der zweite wurde in Form der adiab. Kompression u. mit Hilfe des von WARTENBERG u. SIEG (l. c.) beschriebenen warmkalten Rohrs beschritten.

I. Verss. mit Katalysatoren. Durch Vorverss. wurde zunächst festgestellt, daß innerhalb der Versuchstemp. (100—500°) H₂O, unmerklich zerstört wird durch Cu-, u. Fe-Drahtnetz, Glasscherben, Glaswolle u. poröse Tonstücke; vollständige Zerstörung fand statt durch Asbest, Pt- u. Pd-Asbest, Bimsstein u. Al-Grieß. Als Kontaktsubstanzen wurden mit Pt, Pd, Ag, Cu, Fe, Co u. Ni imprägnierte Tonscherben angewandt, die sich in einem elektr. heizbaren vertikalen Quarzrohr befanden, das unten in einen Kühler auslief. Als Gasgemisch diente ein inexplodives Gemisch von H₂ u. O₂, in dem je das eine Gas in 10 fachem Überschuß angewandt wurde. Prüfung auf H₂O₂ geschah mittels Titansäure, die noch 0,0001% H₂O₂ nachzuweisen vermag. H₂O₂ wurde bei diesen Verss. in keinem Falle nachgewiesen, sondern nur B. von H₂O. Man kann also annehmen, daß die Kontaktsubstanz die Rk. nach der Gleichung $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ beschleunigt, oder daß sie neben

H₂O₂-Bildung auch gleichzeitig dessen Zerfall in H₂O u. O, bezw. seine Red. durch H₂ katalysiert. — II. Verss. mit adiab. Kompression. Als App. diente im wesentlichen ein Stahlzylinder mit dem Gasgemisch, auf dessen Stempel ein Gewicht aufiel; durch den entstehenden Druck wird der Stempel sofort wieder gehoben, u. man erreicht somit Erhitzung u. sofortige Wiederabkühlung. Ein im Zylinder befindliches Gefäß mit W. sollte zur Aufnahme des gebildeten H₂O₂ dienen. Bei sämtlichen Verss. (Tabelle vgl. Original) sowohl mit H₂ als mit O₂-Überschuß fiel die Prüfung auf H₂O₂ negativ aus; es bildete sich stets H₂O nach der trimolekularen Gleichung $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$. — III. Versuche im warmkalten Rohr. Es wurde ein Quarzrohr benutzt, das schräg nach unten geneigt u. in eine Capillare ausgezogen war. Die Verjüngungsstelle wurde erhitzt (ca. 800°) u. durch eine geeignete Kühlvorr. dicht daneben Kühlw. aufgespritzt. Es konnte bei diesen Verss. B. von H₂O₂ nachgewiesen werden, jedoch nur bei O₂-Überschuß; mit einem Cu-Rohr wurde dasselbe Ergebnis erzielt. Eine Tabelle enthält die Versuchsergebnisse für 780° im Reaktionsraum bei Verwendung eines Quarzrohrs mit u. ohne Einlage (von Quarz-Capillaren, Cu-Drahtgeflecht, Pt-Folie oder Ag-Blech), wobei bis zu 100% H₂ angewendet wurden. Der Erfolg der B. von H₂O₂ im warmkalten Rohr gegenüber den Verss. unter II. beruht auf der katalyt. Wrkg. der glühenden Wand; ihrer hohen Temp. u. der dadurch bewirkten geringen Adsorption ist es zuzuschreiben, daß H₂O₂ nicht sofort wie bei I. reduziert wird, außer bei großem Überschuß an H₂. Es bildet sich hier auch nach der trimolekularen Rk. H₂O, daneben durch katalyt. Wrkg. der glühenden Wand H₂O₂, das aber unter geeigneten Versuchsbedingungen durch schnelle Abkühlung vor Red. gerettet wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 888—94. 11/4. [2/2.] Berlin.)

HABERLAND.

James Kendall und E. D. Crittenden, *Die Trennung von Isotopen*. Während bei den bisherigen Methoden der Isotopentrennung nur eine Anreicherung eines der Bestandteile erreicht wird, sollte das folgende Verf. eine Isolierung in erheblichen Mengen gestatten. In die Mitte eines langen U-Rohres aus Pyrexglas bringt man ein NaCl enthaltendes Agar-Agargel, das man auf der einen Seite mit NaOH-Gel, auf der anderen Seite mit Na-Acetatgel überschichtet; obenauf gießt man essigsäure Na-Acetatlg. u. NaOH-Lsg. u. elektrolysiert mit 110 oder 220 Volt. Wären die Beweglichkeiten von Cl₃₅' u. Cl₃₇' verschieden, so sollten nach einem Weg von 100 Fuß die vorderen Teile des Gels nur das rascher bewegliche, die hinteren nur das langsamer bewegliche Ion enthalten, wie durch Verss. mit Ionen bekannter Beweglichkeit bestätigt wurde. Die vorläufigen Verss. verliefen jedoch negativ. Nach der NEENSTENschen Konz.-Gleichung sollten ferner die Abscheidungspotentiale der beiden Cl-Isotopen in Lsg. um 0,03 Volt differieren, so daß eine „elektrolyt. Fraktionierung“ möglich erscheint. Derartige Verss. mit Hg, Mg, Li u. Cl sind im Gange. (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 75—78. März. [31/1.] Columbia Univ.)

RICHTER.

L. A. Sommer, *Gesetzmäßigkeiten im roten Xenonspektrum*. Vf. hat, um das Spektrum des ionisierten Cs mit dem vorliegenden Spektrum zu vergleichen, 148 Linien gemessen. Davon wurden 142 Linien in Paare u. Gruppen geordnet, wie aus den mitgeteilten Tabellen ersichtlich. Die von PAULSON (Astrophys. Journ. 40. 307. [1914]) im vorliegenden Spektrum gefundene Gruppe wurde erweitert. (Ztschr. f. Physik. 13. 85—93. 25/1. [1/12. 1922.] Bonn, Physikal. Inst.)

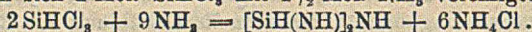
WOLF.

Alfred Stock und Friedrich Zeidler, *Siliciumwasserstoffe, XIV. Zur Kenntnis des Trichlor- und Tetrachlormonosilans, SiHCl₃ und SiCl₄*. (XIII. vgl. STOCK u. SOMIESKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 247; C. 1923. I. 724.) Das zur Unters. erforderliche SiHCl₃ wurde mit Hilfe der Vakuumapparatur nach COMBES (C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 531) dargestellt aus Kupfersilicid u. HCl bei 300° u.

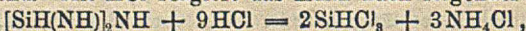
fraktioniert. Der Reinheitsgrad des SiHCl_3 wurde gemessen durch Best. der 0° Tension (218,1 mm, Hg von Zimmertemp.), des F. ($-126,6^\circ$) u. der mit Alkali nach der Gleichung: $\text{SiHCl}_3 + 5\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3\text{NaCl} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ entwickelten H_2 -Menge. D° wurde gefunden zu 1,35, K_p , 760 31,8°; aus dem Betrag der 0° -Tension berechnet sich folgende Tensionsgleichung:

$$\log p = -1666,95/T + 1,75 \log T - 0,005585 T + 5,70249.$$

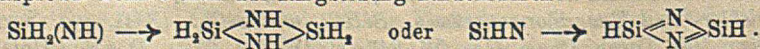
Zers. des SiHCl_3 beim Erhitzen (Durchleiten der Dämpfe durch ein Porzellanrohr) oberhalb 400° war nur schwach, es fand geringe Si-Abscheidung im Rohr statt, u. kleine Mengen HCl u. SiCl_4 traten auf. Auch bei 700° war die Zers. noch gering; bei 900° dagegen war fast alles zersetzt. Es wurden hierbei erhalten aus 275 ccm SiHCl_3 : 100 ccm H_2 , 30 ccm HCl , 160 ccm SiCl_4 , eine Spur Fl. von geringerer Flüchtigkeit als SiCl_4 u. im Rohr ein dunkelbrauner Si-Beschlag. Durch Erhitzen mit AlCl_3 im Rohr auf 175° (48 Stdn.) wird SiHCl_3 nicht verändert, es zeigen sich nur ganz geringe Spuren von H_2 u. HCl . — Einw. von Na-Amalgam auf SiHCl_3 sollte nach den Erfahrungen von STOCK u. SOMIESKI (l. c.) nach folgender Gleichung stattfinden: $\text{SiHCl}_3 + 3\text{Na} \rightarrow 3\text{NaCl} + (\text{SiH})_x$. Es wurde gefunden, daß SiHCl_3 bei Ggw. von Na-Amalgam schon bei gewöhnlicher Temp. verschwindet, ohne daß nennenswerte Mengen anderer flüchtiger Stoffe entstehen; das Amalgam wird hierbei dickflüssig (kolloidale Lsg. der festen Reaktionsprodd.). — Läßt man auf gasförmiges SiHCl_3 bei $1/4$ – $1/2$ Atmosphäre Druck NH_3 im Überschuß strömen, so scheidet sich unter Erwärmung der Reaktionsstelle auf 60 – 70° eine feste, farblose M. ab, indem sich 1 Mol. SiHCl_3 mit $4 1/2$ Mol. NH_3 vereinigt:



Das *Imid* ($[\text{SiH}(\text{NH})_2]_2\text{NH}$) ist verhältnismäßig beständig; bei 100° im Vakuum erhitzt, verändert es sich nicht; bei 105° gehen Spuren NH_3 fort, bei 140° wird reichlich NH_3 abgespalten, nach mehrstd. Erhitzen auf 150° wurden NH_3 , SiH_4 (Spuren) u. H_2 (letztere aus Nebenrkk. stammend) gefunden. Die Hauptmenge hatte sich zers. nach: $[\text{SiH}(\text{NH})_2]_2\text{NH} \rightarrow 2\text{SiHN} + \text{NH}_3$. Die *Verb.* SiHN sublimiert nicht, wie RUFF u. GEISEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2235; C. 1905. II. 382) angeben. Im Gegensatz zu $\text{SiH}_2(\text{NH})$, das erst in niedrigmolekularer, flüchtiger, benzoll. Form sich bildet (vgl. STOCK u. SOMIESKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 740; C. 1921. I. 856) u. dann sich in ein festes Assoziationsprod. umwandelt, tritt $[\text{SiH}(\text{NH})_2]_2\text{NH}$ nur als Assoziationsprod. auf, darin den meisten übrigen Si-Verbb. gleichend. Mit HCl reagiert das Amin nach folgender Gleichung:

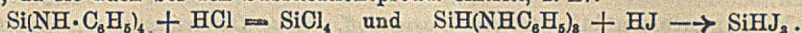


wobei noch Nebenrkk. auftreten u. B. flüchtiger N-haltiger Prod. bedingen, sowie eine von den nichtflüchtigen Prodd. bewirkte HCl -Absorption. — Aus SiCl_4 u. NH_3 entsteht nicht, wie LENGFELD (Amer. Chem. Journ. 21. 531; C. 99. II. 173) annahm, $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$, sondern *Diaminoiminomonosilan*, $\text{Si}(\text{NH}_2)_2\text{NH}$, als nichtflüchtige, feste M.: $\text{SiCl}_4 + 7\text{NH}_3 = \text{Si}(\text{NH}_2)_2\text{NH} + 4\text{NH}_4\text{Cl}$. Es geht unter Abgabe von NH_3 leicht über in $\text{Si}(\text{NH})_2$, schon beim Erwärmen auf 0° ; das Diimid bildet sich auch sofort, wenn man auf SiCl_4NH_3 einwirken läßt u. den NH_3 -Überschuß bei Zimmertemp. entfernt. — $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ besteht nicht, man kennt von ihm nur C-haltige Derivv. (vgl. LENGFELD, l. c.); es wäre wahrscheinlich eine flüchtige nicht assoziationsfähige Substanz. Die Neigung zur B. von Assoziationsprod. scheint nach Erfahrungen mit den bisher bekannten Verbb. an das Vorhandensein von $-\text{Si}=(\text{NH})$ u. $-\text{Si}\equiv\text{N}$ geknüpft zu sein. Die Verknüpfung der monomeren Verbb. zu Assoziationsprodd. könnte man auf Ringbildung zurückführen:



Mit HCl reagiert $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ folgendermaßen: $\text{Si}(\text{NH}_2)_2 + 6\text{HCl} = \text{SiCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$. Das von BLIX u. WIRBELAUER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 4220; C. 1904. I. 248)

beschriebene Salz $\text{Si}(\text{NH})_2 \cdot 2\text{HCl}$ konnten Vf. nicht feststellen. Die Rückb. der Halogen-Si-Verbb. aus ihren N-Derivv. durch HHg scheint eine allgemeine Rk. zu sein, da sie auch bei den Substitutionsprodd. eintritt, z. B.:



Läßt man auf überschüssiges W. bei 0° in einem evakuierten Kolben gasförmiges, reines SiHCl_3 einwirken, so entsteht *Dioxodisiloxan*, $[\text{SiH}(\text{O})_2]_2\text{O}$, früher als *Silicoameisensäureanhydrid* bezeichnet. Es scheidet sich sogleich als feste, weiße M. ab u. wird durch W. nicht in Kieselsäure gespalten. Berührung mit KMnO_4 -Krystallen bewirkt keine Lumineszenz; mit verd. KMnO_4 -Lsg. befeuchtet färbt die Verb. sich allmählich gelb u. braun, während H_2SiO_3 dabei weiß bleibt. Eine niedrigermolekulare benzoll. Form des $[\text{SiH}(\text{O})_2]_2\text{O}$ besteht nicht, wie sich beim Schütteln einer gekühlten Lsg. von SiHCl_3 in Bzl. mit W. ergab. Wurde bei Einw. von H_2O auf SiHCl_3 so gearbeitet, daß SiHCl_3 im Überschuß vorhanden war (Wasserdampf), so wurden von SiHCl_3 u. $[\text{SiH}(\text{O})_2]_2\text{O}$ verschiedene flüchtige Si-Verbb. erhalten, die sich nicht isolieren ließen, u. wahrscheinlich Prodd. der Teilhydrolyse (z. B. $[\text{SiHCl}_2]_2\text{O}$) waren; bei Kondensation in den Vorlagen entstand aus ihnen mit dem gleichzeitig kondensierten W. *Dioxodisiloxan*, das sich auch bildete, wenn der Wasserdampf längere Zeit auf SiHCl_3 einwirkte. — Trägt man feingepulvertes *Dioxodisiloxan* in sorgfältig getrocknete $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ -Lsg. ein, so entweicht kaum H_2 , u. es gelingt die Isolierung einer *Na-Verb.*, die auf 2 Na 1 Mol. $[\text{SiH}(\text{O})_2]_2\text{O}$ enthielt u. durch W. stürm. zers. wurde unter B. von H_2 u. H_2SiO_3 , bezw. *Silicat*; sie war auch gegen Luftfeuchtigkeit sehr empfindlich. Die frisch hergestellte Verb. schien 1 Mol. A. zu enthalten. Ob in ihr ein krystallalkoholhaltiges Natriumsilicoformiat vorlag oder ein Anlagerungsprod. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ an *Dioxodisiloxan* oder ein Estersalz, $([\text{SiH}(\text{ONa}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2)]_2)$, müssen spätere Verss. zeigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 986—97. 11/4. [27/2.])

HABERLAND.

Y. Venkataramaiah, *Die Aktivierung des Wasserstoffs durch stille elektrische Entladung*. (Proc. Science Assoc., Maharajah's Coll., Vizianagram. 1921. 1—4. 10/7.; Sep. v. Vf. — C. 1922. III. 597.)

LINDNER.

Y. Venkataramaiah, *Aktiver Wasserstoff. Darstellung aus Metallhydriden*. Vf. wählt das Verf., das der Darst. von O_3 aus Peroxyden analog ist. Er führt Na, K und Ca durch H in ihre Hydride über. Durch Erhöhung der Temp. zersetzen sich die Hydride unter B. von aktivem H. Derselbe Effekt wird erzielt, wenn H gleich bei höherer Temp. durch die geschmolzenen Metalle geleitet wird. Aktiver H entsteht ebenfalls, wenn frisch dargestelltes Na-hydrid durch W. zersetzt wird. (Proc. Science Assoc., Maharajah's Coll., Vizianagram. 1922. Dez. 6—9. [3/6.] Calcutta. Sep. v. Vf.)

LINDNER.

Y. Venkataramaiah und **M. V. Narasimhaswamy**, *Aktivierung von Wasserstoff beim Diffundieren durch Palladium und Platin*. Reiner elektrolyt. erzeugter H diffundiert in einem App., der elektr. bis auf 800° erhitzt werden kann, durch ein Pd-Röhrchen. Die Aktivierung wurde nach dem Passieren des diffundierten Gases an der B. von H_2S aus S bei gewöhnlicher Temp. erkannt. (Pb-acetatrk.) Bei 200 — 300° wurde Aktivierung nach 16—18 Stdn., bei 400 — 500° nach 12—14 Stdn. beobachtet. Bei Diffusion durch ein Pt-röhrchen bei 700 — 800° machte sich H-Aktivierung nach 16—17 Stdn. bemerkbar. Vf. machen die Ggw. von H_2 wahrscheinlich. (Proc. Science Assoc., Maharajah's Coll. Vizianagram. 1922. Dez. 23—27. [1/10.] Sep. v. Vf.)

LINDNER.

Y. Venkataramaiah, *Aktiver Wasserstoff*. Vf. setzt ein H-O-Gemisch mit H-Überschuß der stillen elektr. Entladung aus und leitet das so behandelte Gasgemisch in alkal. KMnO_4 -Lsg. Während des Vers. erfolgte zufällig Explosion u. Zertrümmerung des App. Die KMnO_4 -Lsg. wurde plötzlich grün, u. Vf. führt die energ. Red. auf *aktiven H* zurück. Ähnlich wird Indigo in Indigoweiß, Fe^{+++} in

Fe⁺⁺, KNO₃ in KNO₂, As₂O₃ in As, KClO₄ in KCl etc. übergeführt. (Proc. Science Assoc., Maharajah's Coll., Vizianagram, 1923. Febr. 1—2. [23/7. 1922.] Sep. v. Vf.) LINDNER.

Y. Venkataramaiah, *Aktiver Wasserstoff. Neue Darstellungsmethoden.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. stellt aktiven H nach 4 neuen Methoden dar. 1. Durch Verbrennung von O in H in einem Pt-rohr bei 0°. Der unverbrannte H führte S in H₂S über. 2. Durch Verbrennung von O u. H (Überschuß) an einer Pt-Oberfläche. Die Pt-Oberfläche stellt Vf. durch einen 3 m langen u. 0,4 mm starken Pt-draht her, der auf einen Glasstab aufgewickelt elektr. erhitzt wird. 3. Durch Erzeugung eines Hochspannungslichtbogens zwischen Ag-Elektroden in einer H-Atmosphäre. 4. Durch Erzeugung eines Lichtbogens von hoher Temp. zwischen Ag-Elektroden. Elektroden aus Au u. Pt aktivieren scheinbar nicht, was Vf. auf Absorption des aktiven H durch diese Metalle zurückführt. (Proc. Science Assoc., Maharajah's Coll., Vizianagram. 1922. Dez. 22—23. [10/3.] Sep. v. Vf.) LINDNER.

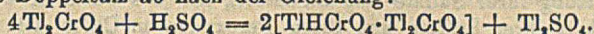
William Stericker, *Beziehung der Struktur zum freien Alkali in Natriumsilicatlösungen.* Die Lsgg. sind kolloid u. deshalb Zweiphasensysteme. Die winzigen Teile der wss. Lsg. adsorbieren OH⁻-Ionen, die weniger stark das positiv geladene Na⁺-Ion anziehen, so daß es zweifelhaft ist, ob dieses „freies Alkali“ genannt werden kann. Zwischen den beiden Phasen ist die Alkalikonz. höher als anderswo im System. Die Best. des Hydrolysegrades nach verschiedenen Verf. liefert deshalb abweichende Ergebnisse. Aus den Verss. von SUIDA (Monatshefte f. Chemie 25. 1107; C. 1905. I. 129) folgt, daß saurer Farbstoff den Alkaligehalt der zusammenhängenden Phase, bas. den höhern der Zwischenfläche anzeigt. Die H⁺-Elektrode mißt (vgl. BOGUE, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2575; C. 1921. I. 520) wahrscheinlich die OH⁻-Konz. in der zusammenhängenden Phase, während die Ionen in der dispersen nicht als Teil des „freien Alkalis“ betrachtet werden können. Außerdem beeinflußt Erhitzen, auch nach dem Abkühlen, den Hydrolysegrad. Deshalb ist auch das an sich vielleicht beste elektrometr. Verf. nicht allgemein anwendbar. Man muß das freie Alkali unter möglichst denselben Bedingungen bestimmen, unter denen die Natriumsilicatlg. benutzt werden soll. (Chem. Metallurg. Engineering 25. 61—62. 13/7. 1921. Pittsburgh.) PETERS.

Heinrich Menzel, *Über Dissoziations- und Hydrolysegleichgewichte in Lösungen kohlen-saurer und borsaurer Salze.* Im Anschluß an die Arbeit von AUERBACH u. PICK (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 38. 243; C. 1911. II. 1175) wurde durch elektrometr. Messung an Soda-Bicarbonatmischungen in verschiedenen Verdünnungsstufen die zweite Dissoziationskonstante der CO₂ in guter Übereinstimmung für 18° K₂ = 6,2 · 10⁻¹¹ bestimmt; weiterhin der Hydrolysegrad von Sodalsgg. mehrerer Verdünnungen. Bei der colorimetr. Unters. der Gemische wurde einer besonderen Art des sogenannten „Salzfehlers“ begegnet. Letzterer erstreckt sich nicht nur auf anwesende Neutralsalze, sondern auch ohne die letzteren sind colorimetr. Bestst. fehlerhaft, sofern die [Na⁺] der hydrolytisch OH⁻-abspaltenden Salze in Versuchslsgg. wesentlich die [Na⁺] = 0,1-n. der Standardgemische übersteigt. In solchen Fällen ist die Gaskettenmessung maßgebend; nach ihr sind die Indicatorenverss. zu korrigieren. — An stark verd. Borax-Metaboratgemischen wurde elektrometr. K der einfachen Borsäure für 18° zu 5,7 · 10⁻¹⁰ bestimmt. Konzentriertere Borax-Metaboratgemische zeigen infolge B. von Polyborationen etwas größere Alkalität, als ihnen unter Annahme einfacher Dissoziations- u. Hydrolysenverhältnisse wie bei starker Verdünnung zukäme. Für mehrere Metaboratverdünnungen wurden die Hydrolysegrade festgestellt. — Das Gleichgewicht Soda-Borax ⇌ Metaborat-Bicarbonat wurde für stärkere Verdünnung rechnerisch u. experimentell, für zwei höhere Konzentrationsstufen unter Berücksichtigung der Polyboratbildung experimentell untersucht. Auf Grund dieser Feststellungen konnten die Gleichgewichte Borax-Bicarbonat ⇌

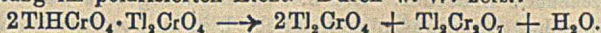
Borsäure-Soda u. Borax-Kohlensäure \rightleftharpoons Borsäure-Bicarbonat übersehen u. die Möglichkeit des Gleichgewichts Metaborat-Kohlensäure \rightleftharpoons Bicarbonat-Borax diskutiert werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 276—315. 17/3. 1922. [Oktober 1921.] Dresden.)

WOLF.

G. Canneri, *Thalliumchromate*. Wegen der Möglichkeit bas. Tl-Salze wurde das Verh. der Tl-Chromate untersucht. — *Thallochromat*, Tl_2CrO_4 . Aus gleichen Raumteilen einer $\frac{1}{10}$ -n. Tl^I-acetat- u. einer $\frac{1}{15}$ -n. K_2CrO_4 -Lsg. als cedernholzgelber Nd., der mit A. gewaschen u. bei 170° getrocknet wurde. U. Mk. in Prismen (dem trimetr. System angehörend). — Auch ein Überschuß von Tl^I-acetat u. Anwendung von $(NH_4)_2CrO_4$ an Stelle des K_2CrO_4 führten stets zum n. Thallochromat. — *Thaloldichromat-Thallochromat*, $TlHCrO_4 \cdot Tl_2CrO_4$. Wurde zum Lösen von Thallochromat nur wenig H_2SO_4 benutzt, so schied sich aus dem h. Filtrat beim Konzentrieren das Doppelsalz ab nach der Gleichung:

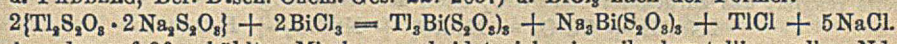


Zinnoberrote, häufig kreuzweise zusammenstehende Krystalle mit schiefer Auslöschungsrichtung im polarisierten Licht. Durch w. W. zers.:

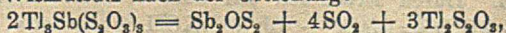


— Das Dichromat, $Tl_2Cr_2O_7$, entstand auch, als zuviel H_2SO_4 zum Auflösen angewandt worden war. — *Thallichromat*, $Tl_2^{IV}(CrO_4)_2$. Durch Einengen einer Lsg. von frisch dargestelltem Tl_2O_3 in überschüssiger CrO_3 über konz. H_2SO_4 . Goldgelbes Krystallpulver. Wird durch W. hydrolyt. gespalten; Alkali fällt Tl_2O_3 . — *Über den Farbumschlag des Thallochromats durch Wärmewirkung*. Die cederngelbe Farbe des Tl_2CrO_4 geht beim Erwärmen auf ca. 60° in Orangegelb über, um beim Abkühlen wieder zurückzukehren. Der Vorgang ist keine Allotropieerscheinung; denn die EK. einer Tl-Amalgamelektrode in gesätt. Tl_2CrO_4 -Lsg. gegenüber der eines Westonelementes gab folgende Werte: bei 25,1° 0,1125, bei 30,6° 0,1046, bei 34,2° 0,1067, bei 41,5° 0,1037, bei 52,6° 0,0969, bei 60° 0,915, bei 67° 0,862 Volt. Weder die sich hieraus ergebende Kurve, noch die aus der elektr. Leitfähigkeit einer gesätt. Lsg. bei 25—90° gab einen charakterist. Punkt. (Gazz. chim. ital. 52. I. 33—36. Januar 1922. [August 1921.] Florenz, Inst. di studi superiori.) DEHN.

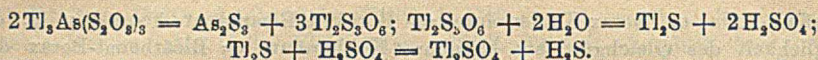
G. Canneri, *Die Wismut-, Antimon-, Arsen-Thiosulfate des Thalliums*. Vf. hat die Komplexchemie um drei komplexe Thallosalze bereichert. — *Thallowismut-thiosulfat*, $Tl_2[Bi(S_2O_3)_2]$. Aus dem wasserfreien Tl-Na-thiosulfat (vgl. VORTMANN u. PADBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2637) u. $BiCl_3$ nach der Formel:



Aus der auf 0° gekühlten Mischung scheidet sich ein mikrokrystallin., gelber Nd. ab, der zur Entfernung der Na-salzsäuren wiederholt mit A. gewaschen wird. Wl. in W. u. noch weniger in A. In neutraler Lsg. bei tiefer Temp. hinlänglich beständig; beim Erwärmen über Zimmertemp. zers. es sich unter Entw. von SO_2 u. Abscheidung von Bi_2S_3 ; die Zers. wird durch Spuren freier Säure bewirkt, durch A. dagegen aufgehalten. Frei von HCl- u. TlCl-Spuren kann das Salz durch doppelte Umsetzung von Tl_2SO_4 u. $K_3Bi(S_2O_3)_3$ u. durch wiederholte Fällung mit A. erhalten werden. — Ein orangegelbes Mischsalz aus $Tl_2Bi(S_2O_3)_2$ u. $K_3Bi(S_2O_3)_3$ erhält man durch Fälln einer Mischung beider Komponenten mit dem gleichen Vol. A. — *Thalloantimonthiosulfat*, $Tl_2Sb(S_2O_3)_2$. Darst. wie beim Wismutsalz. Weißes mikrokrystallin. Pulver. In trockner Luft beständig. Zers. sich in W. schneller als das Wismutsatz nach der Gleichung:



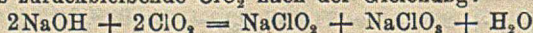
wobei das weiße Salz infolge Sb_2OS_2 -B. rot wird. — *Thalloarsenothiosulfat*, $Tl_2As(S_2O_3)_2$. Darst. wie beim Wismutsalz. Pulver. Leichter l. in W. u. A., aber weniger beständig als die beiden vorigen Salze. W. zers. es schon bei gewöhnlicher Temp. schnell nach den Gleichungen:



Die Zersetzungsgeschwindigkeit wird durch Abkühlen unter den Nullpunkt vermindert. — Die Beständigkeit der Salze vermindert sich mit der Abnahme der At.-Geww. der dreiwertigen Elemente. Auch die graduelle Vermehrung des metalloiden Charakters vom Bi nach dem As scheint mit der relativen Schwächung der Bindungen zwischen koordiniertem Metall u. dem S im Innern des komplexen Anions in Übereinstimmung zu stehen. (Gazz. chim. ital. 52. I. 37—41. Januar 1922. [Sept. 1921.] Florenz, Inst. di studi superiori.) DEHN.

G. R. Levi, *Chlorite des Natriums und anderer Metalle*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 52; C. 1922. III. 242.) Vf. beschreibt die Chlorite des Na, Li, Ca, Sr u. Ti^{I} ; die des Na, Li u. Ti^{I} werden dargestellt durch doppelte Umsetzung ihrer Sulfate mit Ba-chlorit, die des Ca u. Sr wegen der geringen Löslichkeit ihrer Sulfate aus ihren Peroxyden u. ClO_2 . Die wasserfreien Chlorite explodieren durch Schlag. — *Natriumchlorit*, $\text{NaClO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Glänzende stark doppelbrechende Blättchen. Bei n. Feuchtigkeitsgehalt der Luft beständig, in wasserdampfreicher Atmosphäre zerfließlich, l. in A., verliert im Vakuum über KOH schnell das Krystallwasser. — *Lithiumchlorit*, LiClO_2 . Zerfließlich. Nicht fällbar durch A. u. $\ddot{\text{A}}$. Wird durch CO_2 der Luft zu Li_2CO_3 zers. — *Calciumchlorit*, $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$. Fällbar durch A. u. $\ddot{\text{A}}$, zers. sich vollständig bei Berührung durch einen glühenden Spiraldraht. — *Strontiumchlorit*, $\text{Sr}(\text{ClO}_2)_2$, verhält sich ebenso. — *Thallochlorit*, $\text{Ti}^{\text{I}}\text{ClO}_2$, muß gleich nach Darst. mit 3—4 Vol. A. u. 8 bis 10 Vol. $\ddot{\text{A}}$ gefällt werden. Hellgelbe Creme. Sll. in W., unbeständig, Zers. bei 70—80°. Schwärzt sich im Vakuum schon nach 1 Stde. unter B. von Ti_2O_3 u. Cl_2 -Dampf; doch geht die Zers. so langsam vor sich, daß das Prod. noch nach 48 Stdn. durch Schlag explodierte. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 212 bis 216. 19/3. [5/3.*] 1922. Mailand.) DEHN.

Giorgio Renato Levi, *Oxydations- und Reduktionsreaktionen mit Chloriten*. (Vgl. vorst. Ref.) Das *Natriumchlorit* verhält sich fast allen Reagenzien gegenüber als Oxydationsmittel, nur durch Ozon wird es sekundär oxydiert. — Bei 180—200° zers. es sich fast quantitativ nach der Gleichung: $3\text{NaClO}_2 = 2\text{NaClO}_3 + \text{NaCl}$; mit O_3 nach: $2\text{NaClO}_2 + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{O}_2 + 2\text{ClO}_2$. Da das ClO_2 vom O_3 -Strom größtenteils weggeführt wird, nimmt die Lsg. alkal. Rk. an; andererseits reagiert das zurückbleibende ClO_2 nach der Gleichung:



u. mit H_2O_2 zusammen nach der Gleichung:



Mischt man die neutralen konz. Lsgg. des Na-chlorit- u. -nitrit miteinander, so vollzieht sich unter bedeutender Wärmeentw. die Rk. nach der Gleichung:



In verd. Lsgg. muß man einige Zeit erhitzen, um die Rk. zu Ende zu führen. Erhitzt man neutrale Lsgg. von Na-Chlorid u. Ferrocyanid, so vollzieht sich die Rk. nach der Gleichung:



Diese Rk. kann zur analyt. Best. benutzt werden, indem das Alkali durch verd. H_2SO_4 oder MgSO_4 neutralisiert wird; im letzteren Falle bildet sich eine $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Suspension. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad verläuft die Rk.: $\text{NaClO}_2 + 4\text{KJ} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NaCl} + 4\text{J} + 4\text{KOH}$ quantitativ, wenn man die KOH etwa durch Borsäure neutralisiert. Rk. mit Sulfiten in neutraler Lsg.: $\text{NaClO}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{NaCl} + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$, in saurer Lsg.:

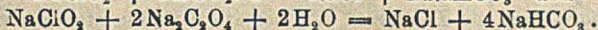
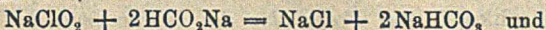


Mischt man neutrale Lsgg. von Na-Chlorit mit -Thiosulfat, so gilt die

Gleichung: $2\text{NaClO}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaCl} + 2\text{NaHSO}_4$ (Wärmeentw.). Der Säuregehalt ist immer geringer als berechnet, da sich auch SO_2 bildet. Nur bei leichtem Chloritüberschuß wird der S vollständig zu H_2SO_4 oxydiert; auch verläuft die Rk. bei Ggw. von MgO in Suspension zur Neutralhaltung leicht. Die Rk. mit Rhodanid verläuft beim Erwärmen nach der Gleichung:



H_2S wird durch neutrale u. alkal. Chloritlsg. bei gewöhnlicher Temp. zu H_2SO_4 oxydiert. Formiate u. Oxalate reduzieren das Chlorit in der Wärme langsam nach den Gleichungen:



Wird mit verd. H_2SO_4 angesäuert, so verläuft die Rk. schnell unter CO_2 -Entw. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 370—73. 7/5. 1922. Mailand, Kgl. Polytechnikum.)

DEHN.

M. Centnerszwer, *Über die Lösungsgeschwindigkeit von Metallen: II. Lösungsgeschwindigkeit von Zink in Säuren.* Der Inhalt der Arbeit deckt sich mit einer früheren Veröffentlichung. (Vgl. CENTNERSZWER u. SACHS, Ztschr. f. physik. Ch. 87. 692; C. 1914. II. 609.) (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 470—524. 28/4. 1916. [5/11. 1915] Petrograd. Polytechnikum Riga. Moskau.)

OEHRN.

Chr. Winther, *Zur Theorie der induzierten Reaktionen.* Vf. berichtet über einige seiner Beobachtungen während der letzten 14 Jahre, die sowohl reine Dunkelrkk. als auch photochem. Prozesse und Kombinationen beider betreffen. Die Ozonbildung durch bestrahltes ZnO deutet darauf hin, daß die vom ZnO absorbierte Strahlung (die im langwelligen Ultraviolett liegt) durch eine Art von umgekehrter Fluorescenz in eine sehr kurzwellige Strahlung umgewandelt wird, die vom O photochem. absorbiert wird. Trijodion, Farbstoff, Polysulfidion u. oxydiertes Pyrogallol absorbieren sämtlich relativ langwelliges Licht, das dann — nach der Umwandlung in kurzwellige Strahlung — von den entsprechenden Reduktionsprodd. oder vom O oder beiden absorbiert und ausgenutzt wird. Diese Auffassung wird durch die Beobachtung gestützt, daß nur gewisse Präparate von ZnO wirksam sind. Man erhält dadurch eine Analogie zur Phosphorescenz, die auch als Reaktionsstrahlung beim Rückgang von der Lichtform in die Dunkelform anzufassen ist. Die Umwandlung von Manganioxalat in Manganoxyd u. CO_2 u. die Oxydation von Ferrooxalat können durch den direkten Übergang einiger wenigen Elektronen von einem Atom auf ein anderes beschrieben werden. Auch in dieser Hinsicht sind diese Prozesse der Phosphorescenz vergleichbar. Für solche einfache Prozesse wird die bei der Rk. freigewordene Energie primär als kurzwellige Strahlung ausgegeben. Bei einigermaßen großen Konz. der reagierenden Stoffe wird diese Strahlung sofort in der Umgebung des strahlenden Moleküls absorbiert werden; gleichzeitig anwesende andere Stoffe können an dieser Absorption teilnehmen. Es liegt dann die Möglichkeit der gewöhnlichen chem. Induktion, mit kleinen Induktionsfaktoren, vor. Sind die reagierenden Stoffe stark verd., so wird fast die gesamte sekundäre Strahlung von den übrigen Stoffen absorbiert und es kann dann die „Katalyse mit Verbrauch des Katalysators“ eintreten, wobei die Induktionsfaktoren sehr groß werden können. Es ist Vf. bisher nicht gelungen, die vermutete kurzwellige Strahlung direkt nachzuweisen. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 566—71. 17/3. 1922. [Dez. 1921.] Kopenhagen.)

WOLF.

E. I. Dyrmont, 1. *Über die Reaktion zwischen Mangan, Bleidioxid und Schwefelsäure.* Vf. stellt fest, daß beim Nachweis von Mn mit PbO_2 u. HNO_3 mit gutem Erfolg H_2SO_4 verwendet werden kann. Die Empfindlichkeitsgrenze ist für beide Säuren dieselbe (ca. 0,0026 mg Mn in 1 ccm Fl.). Bei Zunahme der Mn -Konz. ist die Färbung mit H_2SO_4 intensiver als mit HNO_3 . Bei Verss. mit 10 ccm 10⁰/₁₀ig.

H_2SO_4 , 1 g PbO_2 u. 5 ccm $\frac{1}{2}$ -n. MnSO_4 -Lsg. wurde nach 5-minütigem Kochen dunkle Violettfärbung erhalten. Die Oxydation des Mn ist jedoch keine vollständige, in günstigsten Fällen werden 30% des Mn oxydiert. Verss., H_2SO_4 durch Essigsäure zu ersetzen, fielen negativ aus. An Stelle von PbO_2 läßt sich auch *Mennige* verwenden. Vf. empfiehlt, sie vorher mit 10% H_2SO_4 kurz aufzukochen, die H_2SO_4 abzugießen u. zur Rk. neue H_2SO_4 zu verwenden. Der Reaktionsverlauf mit PbO_2 ist folgender:



(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1807—14. 10/6. 1917. [Dez. 1915.] Charkow.) OEHRN.

N. A. Waljaschko, 2. *Zur Frage über den Mechanismus der Manganreaktion von Crum-Volhard und von Dyrmont.* Vf. bestätigt die Feststellung von DYRMONT (vgl. vorst. Ref.); beim Kochen von 5 ccm $\frac{1}{2}$ -n. MnSO_4 -Lsg., 1 g PbO_2 u. 10 ccm H_2SO_4 (10%ig) war die Färbung nach 1 Minute viermal, nach 6 Minuten achtmal intensiver, als bei Verss. mit HNO_3 (D. 1,2). Bei längerem Kochen verschwindet die Färbung mit HNO_3 , bei Vers. mit H_2SO_4 wird sie intensiver. Diese Zunahme der Färbung wird verursacht durch nicht oxydiertes Oxydulsalz oder durch niedergeschlagenes Hydrat des Mangansuperoxyd. — Der bei der Rk. mit HNO_3 entstehende Nd., wahrscheinlich von Zus. $x\text{MnO} \cdot y\text{PbO}$, $x\text{PbO} \cdot y\text{MnO}_2$, oder nach SCHÖNLEIN u. GIBBS (LIEBIGS Ann. 86. 61) wird durch HNO_3 sehr schwer angegriffen u. nimmt an der Rk. nicht teil. H_2SO_4 hingegen bildet leicht MnSO_4 unter O_2 -Abspaltung. In Ggw. von H_2SO_4 bildet sich ein Nd., der jedoch mit dem vorigen nicht ident. ist u. durch HNO_3 angegriffen wird. Der Vorzug der Anwendung von H_2SO_4 besteht in der leichten Zersetzbarkeit des entstehenden Nd. Dadurch wird das Mn nicht aus der Rk. entfernt u. bleibt nicht ausgeschieden. Über den näheren Verlauf der Rk. soll später berichtet werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1815—20. 10/6. 1917. [Jan. 1916.] Charkow.) OEHRN.

Louis J. Gurevich und Jane S. Hromatko, *Mitteilung über die Eigenschaften von Antimonblei.* Die Pb-Sb-Legierungen haben keinen festen F., sondern weisen nur eine Verzögerung in der Abkühlungsgeschwindigkeit von der Temp. der vollkommenen Verflüssigung bis zu derjenigen der B. des Eutektikums auf. Deshalb sind Bestst. des F. zu ungenau zur Berechnung der Zus. der Legierungen. Die Kugeldruckhärte (5 mm, 42,5 kg) steigt von der des Pb (3) durch 2,8% Sb auf 5,8 u. dann allmählich weiter auf 7,3 bis 10% Sb. Der Höchstwert liegt für die Zugfestigkeit bei 10% Sb (0,54 kg/qcm gegen 0,32 bei 2,6% Sb), für die Einschnürung u. demnach auch die Dehnbarkeit bei 4,5% Sb (34,5 bzw. 35,5% gegen 21,6 bzw. 15% bei 2,6% Sb). Mit stärker zunehmendem Sb-Gehalt sinken diese Werte, namentlich die letzteren, so daß bei 24,7% Sb die Zugfestigkeit 0,43, die Einschnürung 0,4% u. die Dehnung 1,3% ist. Die Mikrostruktur weist bei 2,6 bis 10% Sb überschüssiges Pb in der eutekt. Grundmasse auf, bei 12,6% Sb Spuren von freiem Sb, bis 24,7% zunehmende Mengen. (Chem. Metallurg. Engineering 25. 62—63. 13/7. 1921.) PETERS.

C. Tubandt und Gerhard Eschenhagen, *Über das Verhalten der Photohaloide im elektrischen Gleichstrom.* Über die Natur des elektr. Leitvermögens von Photohaloiden hat sich bisher mangels einer geeigneten Untersuchungsmethode eine sichere Entscheidung nicht treffen lassen, und es ist nicht ohne weiteres vorauszusehen, wie sich kolloide Metallteilchen in einem festen Medium, besonders wenn sie sorptiv an dieses gebunden sind, bei der Stromleitung verhalten werden. Mit Hilfe der von TUBANDT und EGGERT (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 48; C. 1921. III. 583) verwendeten Methode wurde der Lösung dieser Frage bei den Photohaloiden nähergetreten. Um unkontrollierbare Einflüsse durch fremde Beimengungen bei der Untersuchung der Belichtungsprodukte auszuschließen, wurden reine, trockene Ag-Halogenide angewandt. Infolge ihrer geringen Zers. im Lichte

sind sehr kleine Ag-Mengen nachzuweisen. Bei der angegebenen Methode lassen sich die Versuchsfehler innerhalb sehr enger Grenzen halten, d. h. die erforderliche sehr genaue Best. des Gewichtsverlustes der Silberanode bei der Elektrolyse ist mit größter Exaktheit durchführbar. Die Verss. zeigen, daß die Photohaloide, die synthet. wie auch die im Licht gebildeten, rein elektrolyt. Leiter sind. Die Ggw. von kolloidem Metall, weder von sorptiv gebundenem noch von in größeren Mengen mechan. beigemischten, kommt im Leitvermögen jener Substanzen nicht zum Ausdruck. Aus stark belichtetem trockenem AgCl sowie aus synthet. Photochlorid und -bromid läßt sich met. Silber herauselektrolysieren, nicht dagegen aus Photojodid, auch dann nicht, wenn diesem größere Mengen von kolloidem Ag beigemischt sind. In den synthet. Photohaloiden, wie auch in den in Licht zers. Ag-Halogeniden verhält sich stets ein Teil, bei minder stark zers. Prodd. alles kolloide Silber, dem Gleichstrom gegenüber völlig indifferent. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 489—501. 17/3. [Febr.] 1922. Halle a. S.) WOLF.

Fritz Paneth, *Über eine eigenartige katalytische Wirkung bei chemischen Synthesen durch Glimmentladung.* (Vgl. PANETH, MATTHIES u. SCHMIDT-HEBBEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 775; C. 1922. I. 1006.) Vf. gibt ein Verf. an, gasförmige Metallhydride auf einem ergiebigeren als den bisher bekannten Wegen darzustellen. Wenn man zwischen Elektroden aus dem betreffenden Material (z. B. Sn) in verd. reinem H₂ Glimmentladungen übergehen läßt, tritt keine Vereinigung der beiden Elemente ein; dieses findet aber statt, sowie dem H₂ geringe Mengen von KWstoffen (z. B. von CH₄) beigemischt werden. Es wird gezeigt, in welchem Zusammenhang die gemachten Beobachtungen mit schon früher bekannten chem. Rkk. durch elektr. Entladungen stehen u. bis zu welchem Punkt sie sich theoret. deuten lassen. Die B. von Zinnwasserstoffgas durch Glimmentladung wird folgendermaßen gedeutet. Die elektr. angeregten H-Atome mit einem höherquantigen Elektron werden beim Zusammenstoß mit den Atomen des Zinndampfes sehr leicht ihr Elektron an die Zinnatome abgeben u. nun die Neigung haben, sich als positive Kerne an das negativ aufgeladene Sn anzulagern. Unverständlich bleibt dabei aber die Notwendigkeit einer katalysierenden Beimengung u. namentlich der Umstand, daß bei weitem weniger Stoffe katalyt. wirken, als im Fall der Stickstoffaktivierung. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 367—71. 17/3. 1922. Hamburg.) WOLF.

N. Domanitzki, *Die Reaktion zwischen Schwefelchlorür und Metallen; die katalytische Wirkung von Äther.* Für die Einw. von S₂Cl₂ auf Metalle ist die Ggw. von Ä. wichtig, da viele Metalle nur bei Ggw. von Ä. mit S₂Cl₂ reagieren, wobei sich die Metallchloride als Komplexverbb. mit Ä. ausscheiden. Die Rk. erfolgt nach Schema: $Me + mS_2Cl_2 + n(C_2H_5)_2O = MeCl_m \cdot n(C_2H_5)_2O + S_m$. Vf. weist nach, daß nur diejenigen Metalle hierbei reagieren, deren Chloride leicht Ätherverbb. bilden. Leicht reagieren: Zn, Al, Sn, Bi, schwer oder gar nicht reagieren: die Alkalimetalle, Ca, Cd, Cr, Pb, Te, Wo, Mn, Co, Ni, Cu, Ag, Pt. Ferner reagieren diejenigen Metalle leicht, deren Chloride leicht schmelzbar u. flüchtig sind u. in ihren Eigenschaften den Chloranhydriden nahe stehen. In Übereinstimmung hiermit bilden sich vorwiegend Chloride höherer Valenz (SnCl₄, FeCl₃, HgCl₂), darum reagieren einatomige Metalle gar nicht, zweiatomige nur zum Teil u. bedeutend träger als drei- u. vieratomige. Zu den Verss. wurde Äthermenge u. Temp. je nach Reaktionsgeschwindigkeit variiert. Am interessantesten verläuft die Rk. bei Au. Zwischen Au u. S₂Cl₂ findet keine Einw. statt, in Ggw. von Ä. (3 Teile S₂Cl₂ + 1 Teil Ä.) löst sich Au bei gewöhnlicher Temp. langsam auf u. am Boden des Gefäßes sammelt sich ein schweres gelbes Öl, das zu goldähnlichen Krystallen erstarrt, l. in HCl. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1724—27. 18/2. 1917. [10/5. 1916] Kiew, Polytechn. Inst.) OEHRN.

D. Organische Chemie.

I. Kondakow, *Berichtigungen zu Abhandlungen von I. I. Ostromysslensky*. Vf. weist auf zwei Irrtümer in Abhandlungen von OSTROMYSSLENSKY (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1983. 1988; C. 1916. II. 307. 308). In der ersten Arbeit schreibt OSTROMYSSLENSKY die Best. von *Isopren* als 1,3-Dichlorisopentan IPATJEW zu, was falsch ist, da diese Best. zuerst von BOUCHARDAT, GADSJANSKY u. KONDAKOW angewandt worden ist. In der zweiten Abhandlung berichtet OSTROMYSSLENSKY, daß die B. von *Trimethyläthylenchlorhydrat* bei Chlorierung von *Trimethyläthylen* bis jetzt durch Abspaltung von HCl aus Trichlorisopentan erklärt wird. Er nennt nicht den Autor dieser sonderbaren Erklärung, es folgt aber aus seinen Ausführungen, daß es KONDAKOW sei. Vf. hat nie eine solche Erklärung gegeben, sondern hat stets vor OSTROMYSSLENSKY behauptet, daß sich *Trimethyläthylchlorhydrat* aus dem entsprechenden *Dichlorid* bildet, wobei *Chlorisoamylon* entsteht, u. HCl mit unverändertem *Trimethyläthylen* das Chlorhydrat bildet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 524—26. 28/4. [Januar] 1916. Petrograd. Jarjew.) OEHN.

J. S. Salkind und W. Markarjan, *Über Wasserstoffanlagerung an Acetylen-derivate: Hydrierung von Dimethyldiäthylbutindiol*. Das verschiedene Verh. von Tetramethyl- u. Tetraäthylbutindiol bei der Red. mit kolloidalem Pd (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1875; 46. 1527. 47. 680; C. 1914. I. 1813; 1916. I. 921. 923) veranlaßte Vf., die Red. von *Dimethyldiäthylbutindiol* unter denselben Bedingungen zu untersuchen. Es wurde nach JOZITSCH (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 35. 1273) (Kp.₃₃ 128—131°, F. 54—55°) dargestellt u. die Red. wie früher (l. c.) vollzogen. Die Pd-Lsg. enthielt 2 mg kolloidales Pd in 1 ccm W. Analog dem Tetramethylbutindiol (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1534; C. 1915. II. 690) verläuft die Hydrierung bei größerer Konz. (0,01 Gramm-Mol. Glykol in 30 ccm A.) langsamer, als bei geringerer (dieselbe Glykollmenge in 100 ccm A.). Die methyldiäthylbutindiol nimmt eine Mittelstellung zwischen Tetramethyl- u. Tetraäthylbutindiol ein, wie aus Tabelle 1 ersichtlich. Die Hydrierung in äther. Lsg. mit Pt-Mohr verläuft ähnlich wie bei den beiden anderen Glykolen ohne Unterbrechung der Reaktionsgeschwindigkeit nach Anlagerung von 2H-Atomen. Die Geschwindigkeitskonstante, berechnet nach der Gleichung für monomolekulare Rkk., bleibt unverändert bis zur Addition von ca. 85—90% 2H₂, sie nimmt dann zu, da weitere Red. des gesätt. Glykols stattfindet.

Zur Unters. des Reaktionsprod. wurde der A. im Vakuum abgedampft, der Rückstand in Ä. gel., Pd abfiltriert u. Ä. abdestilliert. Es hinterbleibt ein Öl, zers. bei Destillation, nämlich der *Dimethyldiäthylbutendiol* (3,6-Dimethyloktan-4-diol-3,6), ll. in W., Ä., u. anderen organ. Lösungsmm. Beim Erhitzen entsteht das Oxyd. 4 g Glykol wurden mit 45 ccm einer 15%ig. H₂SO₄ 2 Stdn. unter Rückfluß auf dem Dampfbaue erhitzt u. das Oxyd durch Ä. extrahiert. Leicht bewegliche Fl. mit Camphergeruch, ll. in organ. Lösungsmm., wl. in W. Beim Erhitzen mit (CH₃CO)₂O wurde *Essigester* erhalten C₁₂H₂₂O₂. Kp. 170—190°. Nur eine OH-Gruppe ist acetyliert. Die zweite spaltet W. ab unter B. einer Doppelbindung. Durch Hydrierung mit Pt-Schwamm wurde aus der Acetylverb. das entsprechende Glykol. *Dimethyldiäthylbutandiol* (3,6-Dimethyloktandiol-3,6), C₁₀H₂₀O₂, erhalten. Zähle farblose Fl., l. in W., Ä., u. anderen organ. Lösungsmm. Bei der Dest. auch im Vakuum spaltet sich 1 Mol. W. ab. Es entsteht ein ungesätt. Alkohol C₁₀H₁₈O u. nur geringe Mengen des Oxyds. Beim Behandeln mit (CH₃CO)₂O wurde *Essigester des Alkohols* C₁₂H₂₂O₂, Kp.₃₇ 110—140°, erhalten. Auch hier fand Wasserabspaltung aus der einen OH-Gruppe statt, die zweite wird acetyliert.

Pd-Menge	30 mg	10 mg	5 mg	2 mg	1 mg
Tetramethylbutindiol	—	7	10	20	30

Dimethyldiäthylbutindiol	—	15	15	55	>	440
						(bis 36,8%)
Tetraäthylbutindiol	125	125	>	145	—	—
				(bis 78%)		

[Die Zahlen bedeuten die Zeit (Minuten), in der H_2 an 1 Mol. Glykol angelagert wird.] (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 538—50. 28/4. 1916. Petrograd.) OEHRN.

Fr. Auerbach und H. Zeglin, *Beiträge zur Kenntnis der Ameisensäure*. II. Mitteilung. *Die elektrolytische Dissoziation der Ameisensäure*. (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 103. 161; C. 1923. II. 1138.) Einleitend werden ältere Unterss. besprochen. Die von Vf. durchgeführten Messungen der Leitfähigkeit von *Natriumformiat* (KAHLBAUM, puriss.) u. *Ameisensäure* (KAHLBAUM, puriss. in geschmolzenem Glas) wurden nach der Methode von KOHLRAUSCH ausgeführt. Das für die Messungen benutzte W. war nach den Angaben u. mit dem Destillationsapp. von PAUL (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 179; C. 1914. I. 1477) hergestellt u. hatte eine spezif. Leitfähigkeit von $\kappa = \text{ca. } 0,6 \cdot 10^{-6} - 0,8 \cdot 10^{-6}$. Bei den Messungen der Leitfähigkeit von Ameisensäure in wss. Lsg. wurde eine Zerstörung kleiner Mengen an HCOOH an den platinieren Elektroden bestätigt. Die Zerstörung wurde auch in Lsgg. von Na-Formiat beobachtet u. quantitativ als Oxydation zu NaHCO₃ nachgewiesen. Diese Oxydation ist auf den von den platinieren Elektroden absorbierten O₂ zurückzuführen u. konnte durch Behandlung der feuchten Elektroden mit H₂, der den absorbierten O₂ zu W. verbrannte u. durch Austreiben des in der Lsg. befindlichen O₂ durch H₂ ausgeschaltet werden. Die Leitfähigkeit von Na-Formiat in wss. Lsg. wurde bei 18° in den Verdünnungen 8—1024 Liter/Mol bestimmt. Der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung wurde zu 91 extrapoliert u. daraus der Grenzwert für Ameisensäure zu 362,5 berechnet. Die Leitfähigkeit von Ameisensäure in wss. Lsg. wurde bei 18° in den Verdünnungen 4—1024 Liter/Mol bestimmt. Die für die „Dissoziationskonstante“ der Ameisensäure berechneten Werte sind nicht konstant, sondern ihr Wert nimmt mit steigender Verdünnung von $2,05 \cdot 10^{-4}$ — $1,91 \cdot 10^{-4}$ ab. Die Ameisensäure gehört demnach zu den mittelstarken Säuren, die dem Massenwirkungsgesetz nicht mehr streng folgen. Die für die Leitfähigkeit gefundenen u. nach GHOSH berechneten Werte bei 18° stimmen überein. (Ztschr. f. physik. Ch. 103. 178—99. 28/12. [15.8] 1922. Berlin.)

WOLFF.

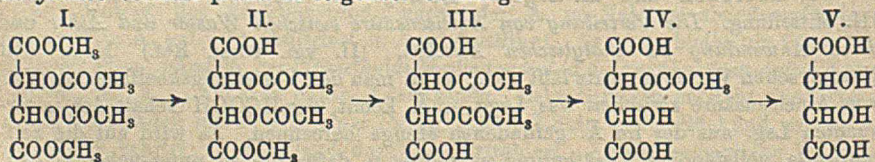
Fr. Auerbach und H. Zeglin, *Beiträge zur Kenntnis der Ameisensäure*. III. Mitteilung. *Die Verteilung von Ameisensäure zwischen Wasser und Äther und deren Anwendung zu analytischen Zwecken*. (II. vgl. vorst. Ref.) Nach dem NERNSTschen Verteilungssatz läßt sich, wenn man den Verteilungskoeffizienten (Vk.) von Ameisensäure zwischen wss. Lsgg. u. Ä. kennt, der HCOOH-Gehalt der untersuchten Lsg. aus der im Ä. gefundenen Menge berechnen. Es wird auf die zeitraubende, vollständige Ausätherung verzichtet u. dafür die zu untersuchende Lsg. nur bis zur Einstellung des Gleichgewichts mit Ä. geschüttelt. Vf. führen diesen Gedanken prakt. durch u. gelangen zu folgenden Ergebnissen: Der Vk. von Ameisensäure zwischen Ä. u. W. bei 18° für Konz. bis mehr als 1 Mol./l wurde bestimmt. Es zeigt sich, daß der Vk. der undissoziierten Ameisensäure nicht konstant, sondern von der Konz. in der wss. Phase linear abhängig ist; es bewegt sich $f = \frac{c_a}{c_w}$ von 0,395 (bei $c_w = 0,0446$) bis 0,454 (bei $c_w = 1,343$).

Entsprechende Resultate ergaben die Bestst. des Vk. von Ameisensäure zwischen Ä. u. 0,5-n. H₂SO₄ (für Konz. bis mehr als 1 Mol./l) u. zwischen Ä. u. einer 100 g/l NaCl enthaltenden 0,5-n. H₂SO₄ (für Konz. bis etwa 1 Mol./l). Der Gang der Vkk. mit der Konz. erklärt sich durch Polymerisation der Ameisensäure im Ä. Der wahre Vk. der einfachen undissoziierten Molekeln HCOOH bei 18° zwischen

Ä. u. W. ergibt sich zu $f_0 = 0,393$, zwischen Ä. u. 0,5-n. H_2SO_4 zu $f_0 = 0,398$, zwischen Ä. u. einer 100 g/l NaCl enthaltenden 0,5-n. H_2SO_4 zu $f_0 = 0,400$. Mit Hilfe der Volumkorrektionsfaktoren, die teils Verss. von MYLIUS entnommen, teils experimentell bestimmt wurden, u. der Vkk. läßt sich die Ameisensäurekonz. einer an H_2SO_4 0,5-n. wss. Lsg. aus der nach Schütteln mit wassergesätt. Ä. im Ä. gefundenen Ameisensäurekonz. aus den theoret. abgeleiteten Gleichungen berechnen. Die nach diesem Verf. ausgeführten Ameisensäurebest. in sonst reiner 0,5-n. H_2SO_4 ergaben einen Fehler von $\pm 0,38\%$, in einer an H_2SO_4 0,5-n. u. außerdem 100 g/l NaCl enthaltenden Lsg. einen Fehler von $\pm 0,26\%$. Der Zusatz von NaCl soll in prakt. Fällen den Einfluß kleiner Mengen fremder Salze verdecken. (Ztschr. f. physik. Chem. 103. 200–37. 28/12. [15/8.] 1922. Berlin.) WOLF.

Anton Skrabal und Ludwig Hermann, *Über die alkalische Verseifung der Methyl ester der stereoisomeren Weinsäuren*. Die Unters. geschah nach der früher (vgl. SKRABAL u. SINGER, Monatshefte f. Chemie 40. 363; C. 1920. I. 413) angegebenen Methode bei 25° in Na_2CO_3 – $NaHCO_3$ -Lsg. Das Verhältnis der Konstanten der stufenweisen Verseifung ($n = k_1 : k_2$) wurde bestimmt, u. es erwies sich, daß n von der Konz. des Esters abhängig ist u. mit wachsender Konz. merklich kleiner wird. Die Ester der beiden akt. Weinsäuren u. der Traubensäure verseifen gleich rasch, der Ester der Mesoweinsäure verseift nach beiden Stufen langsamer als die vorgenannten. Es wurden gefunden: bei *Rechtswinsäuremethyl ester* in Konz. 0,05–0,1 Mol. pro Liter $k_1 = 4,2 \times 10^{-2}$ u. $k_2 = 0,30 \times 10^{-2}$, demnach $n = 14$; bei Konz. 0,005 pro Liter: $k_1 = 6,06 \times 10^{-2}$; $k_2 = 0,31 \times 10^{-2}$; $n = 19,5$. — *Linkswinsäuremethyl ester*: Konz. 0,005 pro Liter: $k_1 = 6,06 \times 10^{-2}$, $k_2 = 0,30 \times 10^{-2}$. $n = 20$; *Traubensäuremethyl ester*: Konz. 0,05–0,1 pro Liter: $k_1 = 4,2 \times 10^{-2}$, $k_2 = 0,30 \times 10^{-2}$, $n = 14$; Konz. 0,005 u. 0,01 pro Liter: $k_1 = 6,04 \times 10^{-2}$, $k_2 = 0,30 \times 10^{-2}$, $n = 20$; *Mesoweinsäuremethyl ester*: Konz. 0,005 u. 0,01 pro Liter: $k_1 = 4,3 \times 10^{-2}$, $k_2 = 0,15 \times 10^{-2}$, $n = 28$. — Es wurde dann noch festgestellt, daß das Konstantenverhältnis der stufenweisen Verseifung der Ester u. das Konstantenverhältnis der stufenweisen elektrolyt. Dissoziation symbat. sind (Tabelle vgl. Original). (Monatshefte f. Chemie 43. 633–43. 28/3. 1923. [12/10. 1922.] Graz) HABERLAND.

Anton Skrabal und Ludwig Mehr, *Zur alkalischen Verseifung der Diacetylweinsäure und ihres Methyl esters*. Die alkal. Verseifung des *Diacetylweinsäuremethyl esters* verläuft prakt. in folgender Ordnung:



Rkk. I.—III. verlaufen mit größerer Geschwindigkeit als III.—V. Das Konstantenverhältnis der Methylverseifung ist etwa 2 : 1, das der Acetylverseifung 3,5 : 1. Verseifung der *Diacetylweinsäure* durch NaOH (25°) ergab als wahrscheinliche Werte: $k_1 = 0,73$, $k_2 = 0,20$, $n_s = 3,5$; aus Verss. von RATH (LIEBIGS Ann. 358. 108; C. 1908. I. 717) u. den Vff. ergibt sich bei saurer Verseifung $n_s = 2,0$. Es läßt sich auch rechnen nachweisen, daß das Konstantenverhältnis der alkal. u. sauren Verseifung annähernd dasselbe ist. — Verseifung von *Diacetylweinsäuredimethyl ester* erfolgte durch Na_2HPO_4 oder Borax. Aus den Versuchsergebnissen (Tabelle im Original) ist zu schließen, daß das Konstantenverhältnis annähernd 2 ist, d. h. die Methyl ester verseifen voneinander unabhängig mit derselben Geschwindigkeit, gleichgültig, ob das zweite Carboxyl verestert oder ionisiert ist. Das Verhältnis der Dissoziationskonstanten $\Delta = \delta_1 : \delta_2$ der dem Ester zugrundeliegenden

Dicarbonsäure hat den Grenzwert 4. Aus den gefundenen Zahlen ergibt sich für die alkal. Verseifung des Dimethylesters zu Diacetylweinsäure $k_1 = 3600$ u. $k_2 = 1800$. (Monatshefte f. Chemie 43. 645—53. 28/3. 1923. [12/10. 1922.] Graz.)

HABERLAND.

László Zechmeister, *Zur Kenntnis des optischen Drehungsvermögens von Zuckerarten in Salzsäure*. Im Anschluß an die von WILLSTÄTTER u. ZECHMEISTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2401; C. 1913. II. 1209) gemachte Beobachtung, daß das opt. Drehungsvermögen des Traubenzuckers in salzsaurer Lsg. mit der HCl-Konz. in außerordentlichem Maße ansteigt, wurden die Verss. fortgesetzt u. auf andere Kohlenhydrate ausgedehnt. Da die rauchende Säure zersetzend auf das Zuckermolekül einwirken kann, Fehlerquellen durch Nebenrkk. entstehen, ergibt sich die Fragestellung, ob die hochdrehenden Lsgg. noch intakten Zucker enthalten oder ob bereits eine tiefergehende, irreversible Umwandlung stattgefunden hat. Der Versuchsbericht umfaßt die wichtigsten *Monosaccharide*. Es zeigt sich, daß Aldohexosen u. Pentosen in kalter rauchender HCl eine meßbar verlaufende, reversible Umwandlung erleiden, die sich durch starkes Anwachsen von $[\alpha]_D$ bis zu einem konstanten Endwert äußert. Die Höhe dieses Endwertes ist von der Konz. der HCl abhängig; in hochkonz. HCl übertrifft der absol. Betrag von $[\alpha]_D$ das Drehungsvermögen der α -Form in W. — Für *Traubenzucker* in 46,7%ig. HCl ist $[\alpha]_D^{-12} = +202$. Fructose zeigt ein etwas abweichendes Verh. Vf. bespricht einige Möglichkeiten zur Deutung dieser Erscheinungen u. gibt eine Zusammenstellung der in konz.-salzsauren Hexoselsgg. stattfindenden Vorgänge. (Ztschr. f. physik. Ch. 103. 316—36. 28/12. [25/10.] 1922. Kopenhagen.) WOLF.

Emil Heuser und Arthur Scherer, *Die trockene Destillation des Xylans*. Reines Xylan würde in einem elektr. Ofen der trockenen Dest. unterworfen. Gasentw. u. Teerb. sind bei 270° am größten, sie beginnen bei 160° u. sind bei 315° beendet. Als Mittel aus mehreren Verss. werden erhalten: Rückstand (Kohle) 31,6%, Teer 6,7%, wss. Destillat 43,8% u. Gas 18,0%. Das Destillat reagierte stark sauer, reduzierte FEHLINGSche u. ammoniakal. Ag-Lsg., entfärbte $KMnO_4$ u. zeigte starke Br-Addition. $HCOOH$ u. CH_3COOH waren im Destillat nicht vorhanden; von den schwer identifizierbaren Säuren wurde nur die Gesamtsäure (auf CH_3COOH berechnet) bestimmt; festgestellt wurden außer ihnen noch *Furfurol* u. *Allylalkohol*; die Best. der Menge des letzteren war noch nicht möglich. Im Destillat wurden gefunden: 16,96 bzw. 17,16% Gesamtsäure u. 13,74 bzw. 13,81% Furfurol. — Dest. von Xylan unter vermindertem Druck, wobei zunächst, um Verstäubung des Xylans zu verhindern bis 200° rasch ohne Vakuum erhitzt wurde, ergab bis 300° folgende Ausbeuten: Rückstand 31,5 bzw. 38%, Gesamtdestillat 68,5 bzw. 62,0%, Sirup 21,4 bzw. 19,1%, wss. Destillat 20,1 bzw. 23,78%, Gas + Verluste 27,0 bzw. 19,2%. Der gefundene Sirup zeigte Abscheidung von Kristallen (aus 200 g Xylan 1 g reines Prod.), der Analyse nach *Verb. $C_5H_6O_5$* , aus Essigester Nadeln oder rhomb. Tafeln, F. 206,5° (vorherige Zers.), ll. in W., A., Aceton u. CH_3COOH , l. in Essigester, wl. in Ä., Bzl., Bzn. u. Chlf., zeigt saure Rk., mit Bleiacetat fällt weißes Pb-Salz, unl. in W. u. A., reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. Eine dem Lävoglucosan entsprechende Anhydroxylose liegt in der *Verb.* nicht vor. Das wss. Destillat zeigte dieselben Eigenschaften u. Prodd. wie das unter gewöhnlichem Druck erhaltene. An Gesamtsäuren wurden erhalten 33,05%, an Furfurol 10,09%. Auf das Ausgangsmaterial bezogen wurden erhalten: bei gewöhnlichem Druck 31,6% Rückstand, 6,7% Teer, wss. Destillat 43,8%, Gesamtsäure 7,5%, Furfurol 6%; bei vermindertem Druck: Rückstand 31,5%, Sirup 21,4%, wss. Destillat 20,1%, Gesamtsäure 6,6%, Furfurol 2,18%. Die Teer- bzw. Sirupausbeute hat im letzteren Falle also bedeutend zugenommen auf Kosten des wss. Destillats. (Brennstoffchemie 4. 97—101. 1/4. 1923. [18/12. 1922.] Darmstadt.)

HABERLAND.

V. Cuttica, *Über die Zersetzung von Preußischrot durch Wärmewirkung*. Um festzustellen, worauf der Farbumschlag von Preußischrot (Kaliumferricyanid) von Rot nach Grün beim Erwärmen beruht, hat Vf. 15 g $K_3[Fe(CN)_6]$ im N_2 -Strom, der nach dem Durchleiten in NaOH aufgefangen wurde, im elektr. Ofen erhitzt. Bis 160° wurde keine Farb- u. Gewichtsänderung beobachtet; beim Erhitzen auf 180° trat nach 12 Stdn. eine Gewichtsabnahme von 1 cg u. Grünfärbung der Krystalloberflächen ein; bei 230° waren die Krystalle bereits nach 1 Stde. unter gleichzeitiger Gewichtsabnahme von 4 cg vollständig dunkelgrün gefärbt u. zeigten blaue Reflexe, während die NaOH CN-Bk. gab. Das Kaliumferricyanid hatte sich nach der Gleichung: $2K_3[Fe(CN)_6] = 2FeC_2 + 2N_2 + (CN)_2 + 6KCN$ zers. Da sich auch Thalloferricyanid $Tl_3[Fe(CN)_6]$ beim Erwärmen grün färbt (vgl. CUTTICA u. CANNERI, Gazz. chim. ital. 51. I. 169; C. 1921. III. 1156), so glaubt Vf., diese Zers. auf alle Ferricyanide verallgemeinern zu können. Die durch das Erhitzen zerfallenen Krystalle waren in W. l.; aus der grünen Lsg. fielte A. grüne Mikrokristalle, wobei das alkoh. Filtrat orangegelb wurde. Die grünen Krystalle waren sl. in W.; die grüne Lsg. wurde beim Erhitzen hellgrün u. schließlich gelb; beim Abkühlen wurde sie wieder grün. Verd. A. u. Alkali färbten sie ebenfalls gelb, während Säuren wieder die grüne Farbe zurückriefen. Aus der alkal. Lsg. schied sich nach einiger Zeit $Fe(OH)_3$ ab, während das Filtrat nur die Bkk. der Ferricyanide zeigte. Auch die Schwermetalle reagierten mit dem grünen Salze häufig anders als mit dem roten Kaliumferricyanid; Ferrisalze z. B. erzeugten mit der grünen Lsg. einen azurblauen Nd. Die oxydierenden Eigenschaften des Kaliumferricyanids hatte die grüne Lsg. behalten; sie setzte aus Jodiden J in Freiheit, trennte S aus Alkalisulfiden usw. — Die quantitative Analyse des grünen Salzes ergab 17,42% Fe u. 24,61% N, während $K_3[Fe(CN)_6]$ 16,98% Fe u. 25,53% N besitzt. Die Gefrierpunktniedrigung ergab: für grünes Salz das Mol.-Gew. 107, 112, für $K_3[Fe(CN)_6]$ 105, 103. Vf. nimmt an, daß das Kaliumferricyanid beim Erhitzen teilweise in *Prussoaquokalium*, $K_3[Fe^{IV}(CN)_6(H_2O)]$, übergegangen ist, u. daß infolgedessen das grüne Salz ein Gemisch von Ferricyanid u. Ferropentacyanid war, zumal es sich Säuren u. Alkalien gegenüber wie letzteres verhielt. Ferner sprach dafür die Tatsache, daß es weniger oxydierend wirkte als Ferricyanid, wie durch jodometr. Unterss. bewiesen wurde. BRIGGS (Journ. Chem. Soc. London 117. 1026; C. 1921. I. 75) hat durch Einw. von HCl u. Br auf Kaliumferricyanidlsgg. ähnliche Ergebnisse erhalten. (Gazz. chim. ital. 52. I. 20—25. Jan. 1922 [Aug. 1921]. Florenz.)

DEHN.

W. A. Plotnikow, *Über die Darstellung von Phosgen*. Vf. weist darauf hin, daß die Tatsache der B. von Phosgen beim Durchleiten eines Gemisches von CO u. Cl_2 über $AlCl_3$ bei $30-35^\circ$, wie Salatko-Petrischtsche beobachtet hat, gut in Übereinstimmung ist mit der früher aufgestellten Komplextheorie der Katalysatoren (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1162; C. 1913. II. 2092), da $AlCl_3$ eine Reihe von Komplexsalzen mit $COCl_2$ bildet, wie sie BAUD (Bull. Soc. Chim. Paris 140. 1688; C. 1905. II. 386) dargestellt hat. Die besten Resultate erhält man beim Durchleiten von $CO + Cl_2$ durch eine gesätt. Lsg. von $AlCl_3$ in Chlf. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 457—58. 28/4. 1916. Petrograd. Kiew, Polytechnikum.) OEBRN.

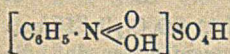
N. A. Rosanow, *Isomerisationserscheinung des dreigliedrigen Ringes*. Wie alle früher untersuchten KW-stoffe mit dreigliedrigem Ring ist Äthyltrimethylen eine sehr beständige Verb., die durch Spaltung des Ringes zu Additionsrkk. fähig ist. Die Leitfähigkeit dieser Ringspaltung hängt von der molekularen M. der Verb. ab u. von der Art u. Stellung der Substituenten. Die Vergrößerung des Moleküls nähert den dreigliedrigen Ring den Äthylenderivv. Die Derivv. des dreigliedrigen Ringes sind gegen Ringspaltung beständiger, als die KW-stoffe. Durch Rd. wird *Isopentan* erhalten. — Aus den Absorptionsspektren im ultravioletten Teil der

KW-stoffe C_6H_{11} , u. C_6H_{10} folgt, daß die weniger gesätt. Verb. die Absorptionskurve zum sichtbaren Teil des Spektrums verschiebt. Die Adsorption ist im allgemeinen sehr schwach.

Experimentelles. 84 g Acetyltrimethylen (nach LIPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1207; C. 89. II. 24) wurden mit mit 128 g einer 50%ig. Lsg. von Hydrazinhydrat ca. 20 Min. geschüttelt, das Azin, $C_6H_{10}N_2$ durch KOH isoliert u. bei 5–6 mm bei 63,5° dest. Ausbeute 85% d. Th. — Durch Schmelzen von 5 ccm Azin mit 1 g KOH bei 240–250° im Rohr (30 Stdn.) wurde Äthyltrimethylen in 75%ig. Ausbeute erhalten. Kp_{750} 36–36,5°, D_{20}^{20} 0,6832, $n_D^{20} = 1,37914$. — Einw. von konz. HBr liefert $CH_3-CH_2-CHBr-CH_2-CH_3$ beim Schütteln in zugeschmolzenem Rohr bei 0° (6 ccm Äthyltrimethylen + 25 ccm HBr). Kp_{745} 118,5–119,5°. — Mit der theoret. Menge Br_2 im Rohr am Sonnenlicht (0°) entsteht $CH_3-CH_2-CHBr-CH_2-CH_3$, $CH_2Br-CH_2-CHBr-CH_2-CH_3$, Kp_{750} 190–195° u. ferner Gemisch von Di- u. Tetrabromid. — Schütteln im Rohr mit HJ (D. 1,96) führte zum Jodid, $CH_3-CH_2-CHJ-CH_2-CH_3$, Kp_{788} 144–144,5°. 10 ccm Äthyltrimethylen mit 100 ccm H_2SO_4 (2:1) im Rohr zugeschmolzen ergaben nach 5 Tagen $CH_3-CH_2-CH-OH-CH_2-CH_3$, Kp_{750} 116,1–116,3°. — 3 ccm Äthyltrimethylen 6 Stdn. mit 20 ccm HNO_3 (D. = 1,075) im Rohr (125–130°) ergaben farblose Krystalle, F. 109–111°, wahrscheinlich Äthylmalonsäure. — 5 g Äthyltrimethylen bei 300–310° über Asbest + Al_2O_3 geleitet wurden isomerisiert zu Amylen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 168–89. 10/2. 1916 [1915.], Petrograd. Moskau. Woronesh.)

OEHRN.

Emile Cherbuliez, Über die basischen Eigenschaften der Nitrogruppe. Vf. hat aus $C_6H_5NO_2$ u. H_2SO_4 eine wohldefinierte Verb. der Zus. $C_6H_5NO_2, H_2SO_4$ erhalten, die als saures Nitrobenzolsulfat zu bezeichnen ist. Bei 0° ist ein äquimolekulares Gemisch beider Komponenten nicht übersättigt, denn man kann durch H_2SO_4 - oder $C_6H_5NO_2$ -Krystalle keine Krystallisation hervorrufen, wohl aber durch einen Krystall der neuen Verb. Die Darst. geschieht am besten mit Monohydrat. Ist man im Besitz der krystallisierten Verb., so macht die Gewinnung des festen Körpers keine Schwierigkeiten, anderenfalls muß man längere Zeit auf –10 bis –20° in Ggw. einer kleinen Menge krystallisierter H_2SO_4 abkühlen. Fast farblose Nadeln, F. 11°, bei niedriger Temp. lange haltbar, löst sich ohne Zers. nur in Lösungsm., die mit H_2SO_4 mischbar sind, wie Ä. u. CH_3NO_2 . Die Verb. hat

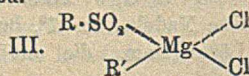
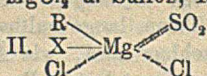
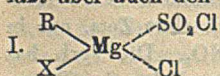


vielleicht nebenstehende Formel. — Eine Folge der B. der neuen Verb. ist die merkliche Erhöhung der Leitfähigkeit der H_2SO_4 durch Zufügung von $C_6H_5NO_2$, so daß die Auffassung der Verb. als eines Salzes wohl berechtigt ist. Auch die drei Nitrotoluole — in geringem Maß, auch CH_3NO_2 — zeigen diese Erscheinung, sogar noch etwas stärker als $C_6H_5NO_2$, so daß das p-Nitrotoluol dem 2,4-Dinitranilin, einer sehr schwachen Base, nur noch um die Hälfte in der Leitfähigkeit nachsteht. Krystallisierte Verb. mit H_2SO_4 ließen sich aber von ihnen nicht erhalten. Demgegenüber zeigen m- u. p-Dinitrobenzol die entgegengesetzte Erscheinung, indem sie die Leitfähigkeit der H_2SO_4 etwas herabsetzen, sie sind also zur B. salzartiger Verb. nicht fähig (vgl. auch HANTZSCH, Ztschr. f. physik. Ch. 61. 257; C. 1908. I. 1240). Man muß annehmen, daß die Häufung der elektronegativen NO_2 -Gruppen den bas. Charakter, den unter gewissen Bedingungen eine NO_2 -Gruppe aufweist, herabsetzt, ebenso wie die Basizität der NH_2 -Gruppe durch Einführung von NO_2 -Gruppen geschwächt wird. $C_6H_5NO_2$ ist den schwachen Basen auch insofern vergleichbar, als es nicht gelingt, ein „neutrales“ Sulfat zu erhalten. — Auch die Fähigkeit der 70%ig. $HClO_4$, Nitroverb. mit Leichtigkeit zu lösen, beruht vielleicht auf der B. ähnlicher salzartiger Prodd. (Helv. chim. Acta 6. 281–86. 15/3. [14/2.] Genf.)

LINDENBAUM.

E. Cherbuliez und O. Schnauder, Untersuchungen über die Einwirkung von

Organomagnesiumsalzen auf Sulfurylchlorid: Darstellung aliphatischer Sulfochloride und -bromide. Die Einw. von RMgX auf SO_2Cl_2 ist mehrfach untersucht worden, aber Sulfochloride hat man bisher nicht erhalten können, obwohl sie als erstes Reaktionsprod. zu erwarten wären: $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{RMgX} = \text{RSO}_2\text{Cl} + \text{XMgCl}$. Ebenso wenig wurden Sulfone beobachtet, die sich aus den Sulfochloriden u. einem zweiten Mol. RMgX hätten bilden müssen (vgl. ODDO, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 14. I. 169; C. 1905. I. 1145, sowie WEDEKIND u. SCHENK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1604; C. 1921. III. 625). Vff. ist es gelungen, Sulfochloride mit Hilfe dieser Rk. darzustellen, in der aliphat. Reihe mit mäßiger Ausbeute, in der aromat. mit so geringer, daß das Verf. hier nicht in Frage kommt. Bei Anwendung eines RMgCl scheidet sich MgCl_2 aus, im Falle eines RMgJ bleibt MgJCl seiner größeren Löslichkeit in Ä. wegen in Lsg. Bei sehr tiefer Temp. läßt es sich erreichen, daß auch beim Chlorid die Fl. klar bleibt, was für die Ggw. eines Additionsprod. spricht. Von einem RMgBr wird auffallenderweise, wenn R aliphat. ist, nur ein Sulfbromid erhalten; ist R aromat., so bildet sich auch etwas Sulfochlorid. Es ist nicht anzunehmen, daß eine Wechselwrkg. zwischen etwa primär gebildetem Sulfochlorid u. MgBrCl stattfindet, da dann von einem RMgJ ebenso ein Sulfojodid zu erwarten wäre. Vff. erklären diese Erscheinungen, dabei der Auffassung von MEISENHEIMER u. CASPER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1655; C. 1921. III. 468) folgend, mit der primären B. einer komplexen Mg-Verb. (I. bezw. II.). Es ist klar, daß aus einer solchen sowohl RSO_2X als RSO_2Cl hervorgehen kann. — SO_2Cl_2 wirkt bekanntlich infolge Dissoziation in SO_2 u. Cl_2 auch chlorierend. Im vorliegenden Fall wären Verb. RCl zu erwarten, u. zwar besonders bei höherer die Dissoziation begünstigender Temp. In Wirklichkeit treten Chlorierungsprodd. jedoch nur bei sehr tiefen Temp. auf, während sich über 0° nur noch Sulfochloride bilden. Vff. erklären dies so, daß unter 0° das komplexe Prod. I. zerfällt in RCl u. $\text{X}\cdot\text{Mg}\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$. — Die B. von Sulfinsäuren (ODDO) haben Vff. durch Red. der Sulfochloride durch 1 Mol. $\text{R}'\text{MgCl}$ verwirklichen können. Hier bildet sich wahrscheinlich das Additionsprod. III., das in $\text{R}'\text{Cl}$ u. $\text{R}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{MgCl}$ zerfällt. Formel III. läßt aber auch den Zerfall in MgCl_2 u. Sulfon, $\text{R}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{R}'$, zu.

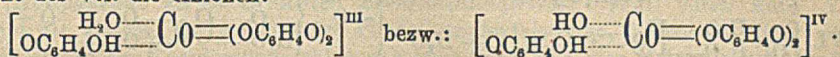


Versuche. Zu einer Lsg. von 30–35 g (mehr als 2 Mol.) SO_2Cl_2 in 50 cem Ä. läßt man unter Kühlung 0,1 Mol. RMgX in 50 cem Ä. tropfen, so daß die Temp. etwa bei 10° bleibt. Dann gießt man in Eiswasser, um überschüssiges SO_2Cl_2 zu zers., u. wäscht die äth. Lsg. schnell mit verd. Alkali. — *Methansulfochlorid*, $\text{CH}_3\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$. Aus CH_3J . Ausbeute 26%. $\text{Kp.}_{17} 58^\circ$. — *Äthansulfochlorid*, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$. Aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (Ausbeute 31%) oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (Ausbeute 22%). $\text{Kp.}_{13} 65^\circ$. — *Benzylsulfochlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$. Aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$. Ausbeute 34%. F. 92% . — *Methansulfbromid*, $\text{CH}_3\cdot\text{SO}_2\text{Br}$. Aus CH_3Br . Ausbeute 21%. $\text{Kp.}_{15} 72-73^\circ$. — *Äthansulfbromid*, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\text{Br}$. Aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Ausbeute 35%. $\text{Kp.}_{13} 80^\circ$. (Helv. chim. Acta 6. 249–57. 15/3. [26/1.] Genf.) LINDENBAUM.

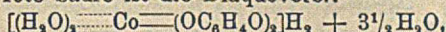
Hans Reihlen, *Die Nebervalenz der Hydroxylgruppen*. I. Vf. zeigt, daß den einkernigen Phenolkomplexsalzen der Schwermetalle fast ausschließlich die Koordinationszahl 4 zukommt. Vermittelt dabei eine COH-Gruppe eine Nebervalenz, so kann sie nicht mehr salzbildend wirken, u. umgekehrt verliert die an einen Benzolrest gebundene OH-Gruppe die Fähigkeit, eine Nebervalenz zu äußern, wenn ihr H-Atom ionogene Eigenschaften erhält oder durch eine stark positive Gruppe ersetzt wird. Die Tatsache, daß z. B. das Cr mit den Phenolen keine alkalibeständigen Komplexsalze bildet, beweist, daß die Koordinationszahl nicht nur von der Natur des Zentralatoms, sondern auch von der Art der negativen Kompo-

nente abhängig ist. Seine Unterss. hat Vf. an den Phenolkomplexen des Co^{II} , Ni^{II} u. Fe^{III} angestellt u. dabei gleichzeitig bewiesen, daß in allen roten Verbb. die einzelnen Phenolreste nur durch je eine Valenz an das Zentralatom gebunden sind, während sich in den blauen Verbb. der Phenolrest mit dem Zentralatom mehrfach bindet u. mit diesem einen Ring bildet.

Die von WEINLAND u. DÖTTINGER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 111. 167; C. 1920. III. 338) dargestellten roten *Tribrenzcatechinokobaltiate* besitzen nach Ansicht des Vfs. die Anionen:



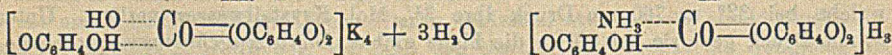
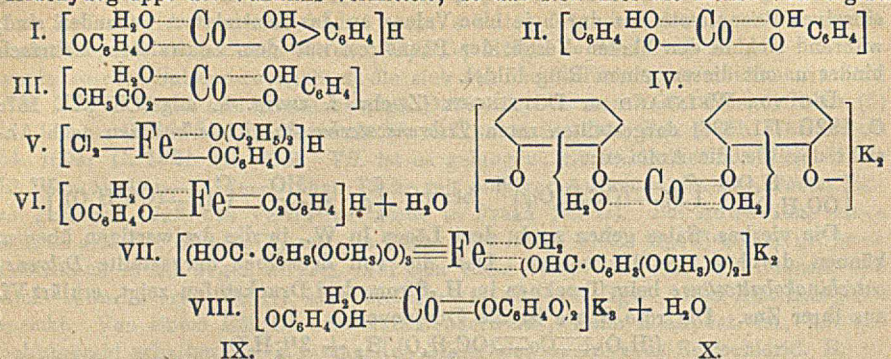
Die vierbas. Salze gehen nach dem Lösen in W. in die dreiwertigen über u. können durch A. gefällt werden. Daß die von denselben dargestellte *Dibrenzcatechinokobaltosäure* beim Trocknen im H_2 -Strom drei Druckstufen zeigt, erklärt Vf. aus ihrer Zus. Die rote Säure ist die Diaquoverb.:



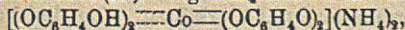
welche bei 32° u. 760 mm Druck ihre $3\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser verliert. Unter 50 mm Druck geht sie bei 60° in die blaue einbas. *Dibrenzcatechinomonaquokobaltosäure* (I), u. bei 100° in das schwarze, unl., indifferente *Dibrenzcatechinokobalt* (II.) über. Ersetzt man in der Diaquosäure die beiden H_2O -Gruppen durch NH_3 , so geht sie in die von WEINLAND u. DÖTTINGER als NH_4 -Salz aufgefaßte rote, swl. *Diammindibrenzcatechinokobaltosäure*, $[(\text{NH}_3)_2 \cdots \text{Co} = (\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2 \text{H}_2]$, über, die beim Auflösen in verd. NaOH zunächst blau wird, also wahrscheinlich die der einbas. Monaquosäure entsprechende Amminverb. bildet, beim Stehen aber u. sofort beim Erwärmen wieder rot wird u. das Na-Salz der *Dibrenzcatechinodiaquokobaltosäure* liefert. Auf die einbas. Säure läßt sich dagegen die ebenfalls von WEINLAND u. DÖTTINGER dargestellte *Kobaltbrenzcatechinessigsäureverb.* beziehen; sie hat die Zus. III. Ersetzt man im *Dibrenzcatechinodiaquokobaltoanion* die Aquogruppen nacheinander durch Brenzcatechin, so erhält man das *Tribrenzcatechinokobaltoanion* (s. o.) u. das *Tetrabrenzcatechinokobaltoanion*, $[(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_4 \cdots \text{Co} = (\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{\text{IV}}$. Daß von den Brenzcatechinmolekülen große Teile nicht mehr in der ersten Sphäre, also in voller Abhängigkeit vom Zentralatom, stehen, deutet Vf. durch geschweifte Klammern an, z. B. IV.

Daß auch die von WEINLAND u. BINDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 874; C. 1913. I. 1675) gefundenen roten Salze der *Tribrenzcatechinoferrisäure* Aquosalze sind, die den *Tribrenzcatechinoaquokobaltiaten* in ihrer Konst. völlig entsprechen, schließt Vf. aus der Tatsache, daß auch diese Salze hartnäckig 1 Mol. W. festhalten u. sich in ihrem Kern nicht durch Cr ersetzen lassen. Mit der *Tribrenzcatechinoaquoferrisäure*, $[\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Fe} = (\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2 \text{H}_2]$, verwandt ist die rotbraune *Dichlorobrenzcatechinoätheroferrisäure* (V.), die man durch Einw. von Brenzcatechin auf eine äth. FeCl_3 -Lsg. erhält, welche in A. in die blaue *Dibrenzcatechinoaquoferrisäure* (VI.) übergeht. Auch die von WEINLAND u. NEFF (Arch. der Pharm. 252. 600; C. 1915. I. 134) dargestellten Fe^{III} -Verbb. mit den substituierten Brenzcatechin-deriv. Guajacol, Salicylsäuremethylester, Vanillin u. Eugenol lassen sich am zwinglosesten durch die Koordinationszahl 4 erklären. Von den von WEINLAND u. HERZ (LIEBIGS Ann. 400. 246; C. 1913. II. 1800) dargestellten *Salzen der Di- u. Trisalicylatoferriensäuren* ist das Disalicylsalz als Kaliumdisalicylatoaquoferrat mit der Koordinationszahl 4 aufzufassen; auch für das Trisalicylatoferrieanion läßt sich unter Zuhilfenahme eines Salicylatoferrieringes die Koordinationszahl 4 zugrunde legen; ebenso schreibt Vf. dem von HOPFGARTNER (Monatshefte f. Chemie 29. 710; C. 1908. II. 1511) dargestellten *Trisalicylaldehydoferriat* die Koordinationszahl 4 zu. In dem ebenfalls von WEINLAND u. NEFF beschriebenen *Kaliumpentavanillin-aquoferrat*, das anscheinend wegen der Koordinationszahl 6 eine Ausnahme macht, werden nach

Ansicht des Vfs. die Nebervalenzen nicht durch COH-Gruppen, sondern durch die Aldehydgruppe des Vanillins vermittelt, so daß sich hier die Konst. VII. ergibt.



Versuche. Um die Co^{II} - u. die Ni^{II} -Verb. rein zu erhalten, arbeitet Vf. in H- oder N-Atmosphäre. Die Leitfähigkeitskurven zeigen, daß für geringe Verdünnungen (0,017-n. Lsgg.) die Brenzcatechinmonaquoosalze des Co^{II} , Ni^{II} u. Fe^{III} das gleiche Äquivalentleitvermögen besitzen, während dieses für das Tetrakaliumtribrenzcatechinhydroxokobaltiat wesentlich höher ist. — Für *Trikaliumtribrenzcatechinoaquoferriat*, $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}\text{B}_3(\text{H}_2\text{O})]$ (B = Brenzcatechin), erhält Vf. bei 18° die molekulare Leitvermögen $\mu = 249$ für $V = 125$, $\mu = 273$ für $V = 250$, $\mu = 294$ für $V = 500$ u. $\mu = 320$ für $V = 1000$. — *Dinatriumtribrenzcatechinodiaquonickeloat*, $[(\text{H}_2\text{O})_2 = \text{Ni} = \text{OC}_6\text{H}_4\text{O}] \text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ (vgl. WEINLAND u. DÖTTINGER). Aus einer Lsg. von 12,5 g Ni^{II} -Acetat in 100 ccm W. nach Zusatz von 14,2 g Brenzcatechin u. einer Lsg. von 10 g NaOH in 80 ccm W. Nach 2 Tagen als hellgrüne Krystalle (11 g). Verwittert leicht. Molekulares Leitvermögen bei 18° : $\mu = 147$ für $V = 125$, $\mu = 153$ für $V = 250$, $\mu = 165$ für $V = 500$, $\mu = 177$ für $V = 1000$. — *Trikaliumtribrenzcatechinoaquokobaltiat* (VIII). Darst. aus 12,5 g Co^{II} -Acetat in 40 ccm W., 16,5 g Brenzcatechin u. 112 g KOH in 80 g W.; nach 2 Tagen wird abgesaugt u. der Rückstand wiederholt in w. W. gel. u. mit A. gefällt. Grün-schwarze Nadeln. Bei 18° : $\mu = 252$ für $V = 125$, $\mu = 281$ für $V = 250$, $\mu = 312$ für $V = 500$, $\mu = 342$ für $V = 1000$. — *Tetrakaliumtribrenzcatechinhydroxokobaltiat* (IX). Aus Lsgg. von 4 g Co^{II} -Acetat in 12 ccm W. u. 7 g Brenzcatechin in 10 ccm CH_3OH , nach Zusatz von 25 ccm h. 30%ig. methylalkoh. KOH. Schmutzige rote Krystalle, durch Brenzcatechin verunreinigt. Bei 18° $\mu = 379$ für $V = 125$, $\mu = 407$ für $V = 250$, $\mu = 445$ für $V = 500$, $\mu = 480$ für $V = 1000$. — *Dibrenzcatechinodiamminokobaltosäure*, $[(\text{NH}_3)_2 = \text{Co} = (\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2] \text{H}_2$. Aus 4 g Kobaltammonsulfat, $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, in 40 g W., 2,3 g Brenzcatechin u. 6,5 ccm 15%ig. NH_3 . Bis 5 mm lange, gerade abgeschnittene rote Säulen. — *Tribrenzcatechinomonamminokobaltosäure* (X). 5 g NH_4 Tetrabrenzcatechinokobaltiat,



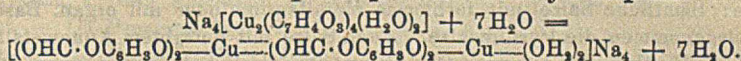
werden mit 50 ccm Lg. (Kp. $90-100^\circ$) 40 Min. am Rückflußkühler gekocht. Schwarzes Pulver. Unl. in W.; ll. in NH_3 u. verd. NaOH mit tieferer Farbe; mit KOH färbt sie sich blau. — *Dibrenzcatechinodiaquokobaltosäure*, $[(\text{H}_2\text{O})_2 = \text{Co} = (\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2] \text{H}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, verliert im H_2 -Strom bei 32° u. 750 mm Druck nach ca. 18 Stdn. $3\frac{1}{2}$ Mol. H_2O . — Bei 60° u. 50 mm Druck verliert sie nach 2 Stdn. $4\frac{1}{2}$ Mol. H_2O unter Übergang in die *Dibrenzcatechinomonaquokobaltosäure* (I). Bei 100° u. 50 mm Druck verliert diese in einer mit Brenzcatechin gesätt. H_2 -Atmosphäre nach weiteren 2 Stdn. noch 1 Mol. H_2O u. geht in *Dibrenzcatechinokobalt* (II) über. — *Kalium-*

disalicylatoaquoferriat, $K[Fe(C_6H_4O \cdot CO_2)_2(H_2O)] + 3H_2O$ (vgl. WEINLAND u. HERZ), verliert bei 100° u. 50 mm nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. 3 Mol. H_2O . — *Trikaliumtrisalicylato-ferriat*, $K_3[Fe(C_6H_4O \cdot CO_2)_3] + 2H_2O$ (vgl. WEINLAND u. HERZ), gibt leicht W. ab, so daß es stets etwas verwittert ist. Bei 100° u. 50 mm Druck verliert es nach einer Stde. über $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O . (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 123. 173—95. 8/8. [5/5.] 1922. Greifswald.)

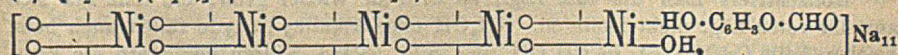
DEHN.

Hans Reihlen und Adolf Sapper, Die Nebenvalenz der Hydroxylgruppe.
II. *Komplexsalze kernsubstituierter Brenzcatechinderivate.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. dehnt die Unters. auf mehrkernige Phenolkomplexsalze aus, indem er zeigt, daß auch diesen die Koordinationszahl 4 zukommt, daß also der Molekülbau tetraedr. Natur ist. Auf ihn lassen sich die zweikernigen Komplexsalze des Cu u. Zn mit Protocatechualdehyd beziehen, die beständiger als die Brenzcatechinverbb. sind u. das komplex gebundene W. außerordentlich festhalten. Daß die CO_2H -Gruppe zur Nebenvalenzbindung weniger befähigt ist als die COH-Gruppe, zeigt Vf. am Natriumdiprotocatechuododiaquonickeloat, das selbst nur einkernig ist, während die Ester der Protocatechinsäure wieder mehrkernige Nickelsalze bilden. Schließlich hat Vf. mit Protocatechualdehyd zwei fünfkernige Ni-Verbb. u. ein mehrkerniges Cd-Salz erhalten, dessen Anion kein H_2O -Molekül besitzt u. als achteckiger Ring aufzufassen ist.

Versuche. *Tetranatriumdiquotetraprotocatechualdehyddicuproat*:



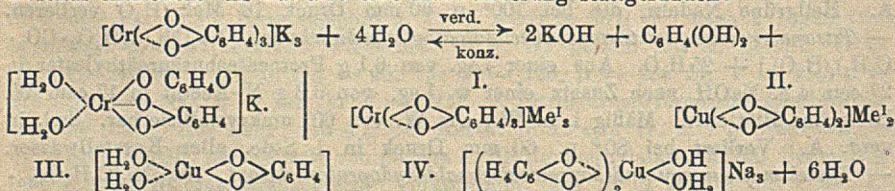
Darst.: 7,5 g $CuSO_4 + 5H_2O$ in 12 ccm W. u. 10,4 g Protocatechualdehyd in 45 ccm 4-n. NaOH werden warm vereinigt; die im Laufe des Tages auskristallisierenden grüngelben Würfel werden aus h. W. mit Tierkohle umkristallisiert. Olivengrüne Krystalle. Nach Zers. durch HCl kristallisiert Protocatechualdehyd aus. — *Tetranatriumdiquotetraprotocatechualdehyddizinkoat*, $Na_4[Zn_2(C_7H_4O_3)_4(H_2O)_2] + 18H_2O$. Mit $ZnSO_4$. Glänzende, hellgelb gefärbte Blättchen. — *Tetranatriumdiquodiprotocatechuatonickeloat*, $[(H_2O)_2 \text{---} Ni \text{---} (OC_6H_3O \cdot CO_2)_2] Na_4 + 18H_2O$. Aus 1,5 g Protocatechusäure in 20 ccm 2-n. NaOH u. 5 ccm 2 n. $NiCl_2$ -Lsg. nach Zusatz von A. Hellgrüne Nadeln, die bei 100° u. 60 mm Druck 18 Mol. H_2O verlieren. — *Tetranatriumdiquotetraprotocatechuatoäthylesterdinickeloat*, $Na_4[Ni_2(C_8H_4O_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_4(H_2O)_2] + 25H_2O$. Aus einer Lsg. von 6,1 g Protocatechusäureäthylester in 27 ccm 4 n. NaOH nach Zusatz einer w. Lsg. von 3,6 g Ni-Acetat in 17 ccm W. Hellgrüne Blättchen. Mäßig l. in W.; aus W. von 60° umkristallisierbar. Swl. in verd. A. Verliert bei 80° u. 60 mm Druck in 1 Stde. alles Krystallwasser. — *Endekatriumaquoendekaprotocatechualdehydpentanickeloat*, $Na_{11}[Ni_5(C_7H_4O_3)_{10} \cdot (C_7H_4O_3 \cdot OH)(H_2O)] + 45$ oder $46H_2O$, hat die Konst.:



(O— bedeutet Dioxybenzaldehydrest, der Kreis darin die COH-Gruppe). Aus 5 g Ni-Acetat in 32 g W., 8,4 g Protocatechualdehyd in 10 ccm A. u. 25 ccm 4-n. NaOH. Glänzende, gelbgrüne Blättchen. Swl. in k., ll. in h. W.; unl. in A. Die wss. Lsg. zers. sich beim Erhitzen über 80° ; aus h. wss. Lsg. kristallisiert nach Zusatz überschüssiger konz. HCl reines Protocatechualdehyd, das auf diese Weise gereinigt werden kann. — *Dodekatriumhydroxoendekaprotocatechualdehydpentanickeloat*, $Na_{12}[Ni_5(C_7H_4O_3)_{10}(C_7H_4O_3 \cdot OH)(OH)](H_2O)_4 + 50H_2O$, hält beim Trocknen außer der OH-Gruppe noch 4 H_2O -Moleküle fest, so daß noch strittig ist, ob das Anion mit 4 oder 8 Brückenbindungen zu formulieren ist. Aus 1,25 g Ni-Acetat in 8 ccm W., 2,1 g, bezw. 4,2 g Protocatechualdehyd in 10 ccm h. A. u. 10 ccm 4-n. NaOH. Gelbgrüne Blättchen. — *Tredkatriumtredekaprotocatechualdehydohexacadmiaacetat*,

$\text{Na}_{18}[\text{Cd}_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_6]_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{OH}) + 54\text{H}_2\text{O}$, wird im Anion durch einen achteckigen Ring dargestellt, dessen sechs Cd-Kernen die Koordinationszahl 4 zukommt. Aus 2,57 g Cd-Sulfat in 8 ccm W. u. 4,14 g Protocatechualdehyd in 20 ccm 4-n. NaOH; bildet sich auch stets beim Umkrystallisieren der aus Cd-Salzen, NaOH u. Protocatechualdehyd in wss. oder alkoh. Lsg. erhaltenen Prodd. aus W. oder verd. A. Glänzende, fast farblose Blättchen, die leicht verwittern. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124. 275—88. 27/10. [5/7.] 1922. Greifswald) DEHN.

B. Weinland und Edmund Walter, Über Verbindungen des dreiwertigen Chroms und des zweiwertigen Kupfers mit Brenzcatechin. Fügt man zu einer Lsg. von Brenzcatechin u. Chromchloridhexahydrat einen Überschuß von konz. NH_4OH , so erhält man eine tiefgrüne Lsg., aus der sich das NH_4 -Salz des Tribrenzcatechinatochromianions abscheidet: $[\text{Cr}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_3](\text{NH}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$. Bei der Darst. des K- u. Na-Salzes darf man das Chromchloridhydrat nicht benutzen, da sonst die Salze durch Alkalichlorid verunreinigt werden; man nimmt das grüne Acetat der Zus. $\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$. Das Tribrenzcatechinatochromianion ist beständiger als das des Fe. Man kann die Alkalimetalle im Kation durch Umsetzung mit Salzen mehrwertiger Metalle ganz oder teilweise durch diese ersetzen, desgleichen durch Metallammoniakationen u. durch organ. Basen. Es ließen sich auch aus Chromisalz, Brenzcatechin u. organ. Basen Salze der letzteren von der Brenzcatechinchromisäure direkt bereiten. Die Verbb. zeigen im allgemeinen folgende Eigenschaften: Sämtliche Salze mit farblosem Metallkation oder mit organ. Basen sind grün, ausgenommen die Pyridinsalze. Auch Salze mit gefärbtem Aquometallkation, wie Co- u. Mn-Salz, sind grün. Pyridin- u. Pyridin-K-Salz haben einen Stich ins Gelbliche. Das Salz mit dem Chloropentamminchromikation zeigt mkr. Rot- u. Grünfärbung. Die Verbb. färben sich durch Oxydation des Brenzcatechins dunkel bis schwarz. Die Alkalisalze, das Guanidin- u. das tertiäre Ba-Salz sind ll. in W., das Ba- NH_4 -Salz u. alle übrigen wl. — Verd. man die Lsg. stark mit W., so wird sie bordeauxrot; ebenso konz. Lsgg. durch Erwärmen. Gewisse Schwermetallsalze rufen diese Wrkg. auch hervor. Durch Zusatz von NH_4OH oder Alkalihydroxyden wird die Lsg. wieder grün. Der roten Lsg. läßt sich durch Ä. ein Brenzcatechinmolekül entziehen. Es hat also eine Auswanderung stattgefunden:



Konzentriert man die rote Lsg., so wird sie wieder grün; ein Salz ließ sich aus der roten Lsg. nicht isolieren. NH_4OH oder Alkalihydroxyde fällen auch beim Kochen kein $\text{Cr}(\text{OH})_3$; l. in CH_3OH , wl. in A. Verd. Säuren verändern die konz. Lsgg. nicht; mit konz. grüne Ndd.; Zers. beim Erhitzen.

Dem Tribrenzcatechinatochromianion muß die Konstitutionsformel I. zugeteilt werden. Die von REIHLEN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 123. 173; vorvorst. Ref.) dem Tribrenzcatechinatoferrianion zugeschriebene Konst. setzt voraus, daß die Verbb. wasserhaltig sind u. ein Wassermolekül sehr fest gebunden ist. Von den Salzen der Tribrenzcatechinchromisäure sind aber eine Reihe wasserfrei; die anderen verlieren das W. leicht über H_2SO_4 . Das gleiche gilt für das Dibrenzcatechinocuprianion. Dem Cu muß darin die K. Z. 4 zugeschrieben werden (II.). In der alkalifreien Cu-Brenzcatechinverb. (s. u.) besitzt das Cu wohl ebenfalls die K. Z. 4 (III.). Das bas. Na-Salz gehört wohl in die Klasse der durch Anlagerung entstandenen bas. Salze. Von den 7 Mol. W. verflüchtigen sich 6 über H_2SO_4 ; man

muß das siebente in das komplexe Anion setzen, so daß dem Cu die K. Z. 6 zukommt (IV.).

Versuche. *Tribrenzcatechinchromisaures Ammonium*, $\text{Cr}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_3(\text{NH}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$; B. aus $\text{CrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ u. NH_4OH , Prismen. — *Sekundäres Ammoniumsalz*, $\text{Cr}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_3(\text{NH}_4)_3\text{H}$, aus I. mit CH_3OH oder CH_3COOH . — *Kaliumsalz*, B. aus $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Brenzcatechin u. KOH, Prismen. — *Primäres K-Salz*, B. aus K-Ba-Salz mit H_2SO_4 . — *Natriumsalz*. — *Li-Salz*, B. aus $\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, Brenzcatechin u. Li_2O , Nadeln. — *Mg-NH₂-Salz*, B. aus NH_4 Salz u. MgCl_2 . — *Ca-K-Salz*, B. aus K-Salz u. CaCl_2 . — *Tertiäres Sr-Salz*, B. aus NH_4OH - oder Na-Salz. — *Tertiäres Ba-Salz*, B. aus Alkalisalz u. BaCl_2 in konz. Lsg. — *Ba-NH₄-Salz*, B. aus NH_4 Salz u. Bariumacetat. — *Ba-Na-Salz*, B. aus Na-Salz u. Bariumacetat. — *Ba-K-Salz*. — *Mn-K-Salz* aus K-Salz u. Mn-Acetat. — *Co-K-Salz*, B. analog. — *Al-Salz*, B. aus NH_4 -Salz u. AlCl_3 . — *Hexaquochromisalz*, B. aus NH_4 -Salz u. $\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. — *Chloropentaminchrominatriumsalz*. — *Pyridin-K-Salz*. — *Pyridinsalz*, B. aus $\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, Brenzcatechin u. Pyridin; die Lsg. ändert die Farbe beim Erwärmen nicht. — *Guanidinsalz*. — *Ammoniumsalz der Dibrenzcatechincuprisäure*, B. aus CuCl_2 , Brenzcatechin u. NH_4OH , mit $2\text{H}_2\text{O}$, Tafeln, u. wasserfrei Säulchen. — *Li-Salz*. — *K-Salz*, B. aus Cu-Acetat, Brenzcatechin u. KOH. — *Basisches Na-Salz*, B. aus $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, NaOH unter starker Abkühlung mit Brenzcatechin. — *Ba-Salz* aus dem NH_4 - oder Na-Salz. — *Mn-Salz* u. *Co-Salz* aus NH_4 -Salz u. den Acetaten. — *Guanidinsalz*, B. aus NH_4 -Salz u. Guanidincarbonat. — *Cn-Brenzcatechinverb.*, $\text{Cu}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}) + 2\text{H}_2\text{O}$, B. aus CuSO_4 , Brenzcatechin u. NH_4OH , rotbrauner Nd. aus mkr. Täfelchen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 126. 141–66. 15/1. 1923. [17/10. 1922.] Würzburg) JUNG.

W. F. Kamm und A. O. Matthews, *Die Darstellung von Benzylbenzoat von hoher Reinheit*. Die Handelsware enthält oft Cl u. 87–97% Ester. Man löst 3 g Na in 70 g Benzylalkohol, kühlt ab u. mischt allmählich mit 454 g Benzaldehyd (höchstens 1% Benzoesäure); Temp. muß auf 50–60° durch Abkühlen gehalten werden. Die entstandene gelatinöse M. wird auf dem Wasserbade 1 Stde. unter gelegentlichem Schütteln erwärmt, nach dem Abkühlen mit W. gewaschen u. im Vakuum dest. Die 1. Fraktion enthält Benzylalkohol u. unveränderten Benzaldehyd, sowie Spuren W. Dann steigt die Temp. zum Kp. des Benzylbenzoats 183–185 (unkorr.) bei 15 mm. Ausbeute 410–420 g, 90–93% der Theorie. Das Prod. enthält 99% Ester u. braucht nicht refraktioniert zu werden. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 11. 599–603. Aug. 1922.) DIETZE.

N. S. Zonew, *Reaktionen von Ätherkomplexen der Halogenmetalle mit aromatischen Kohlenwasserstoffen*. (Erste Mitteilung.) Vf. will zur Aufklärung der Konst. der Verb. von Halogenmetallen mit Äthern beitragen.

Versuche: *Sn-Ätherat des Äthyläthers*, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Sn}$. F. 87°, farblose Prismen, unl. in Lg., wl. Bal., wird durch W. leicht zers. Entsteht bei direktem Zugeben von SnCl_4 -Lsg. zu Ä. (heftige Rk!) oder in Ggw. eines neutralen Verdünnungsmittels. Zerfällt bei Erhitzen auf dem Dampfbad in seine Komponenten, bei stärkerem Erhitzen (113°) in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, Ä., SnCl_4 . — *Sn-Ätherat des Äthylpropyläthers*, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Sn}$. Kp.₇₆₁ 63°, F. 50–52°. B. erfolgt weniger energisch wie bei voriger Verb. — *Ätherat des Propyläthers*, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Sn}$. Kp.₇₅₂ 85–86°, F. 32–34°. Sehr hygroskop., leicht zersetzbarer Körper. B. erfolgt träger als bei vorigem Beispiel. — *Ätherat des Isoamyläthers*, $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Sn}$. F. 32–35°. B. aus dem Äther u. SnCl_4 unter geringer Erwärmung. Zerfällt bei Dest. in die Komponenten. — *Ätherat des Benzyläthyläthers*, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Sn}$. Durch Vermischen des Äthers mit SnCl_4 unter starker Erwärmung (Kühlung notwendig). Sehr unbeständig. Beim Übergießen mit W. sofort nach Entstehung zerfällt es in Komponenten. Beim Aufbewahren unter Ausschluß von W. dunkelt es schnell, wird nach 12 Stdn. schwarz.

Beim Übergießen dieses schwarzen Zersetzungsprod. mit W., findet Entfärbung statt unter B. eines amorphen Körpers, unl. in W., A., Lg., Ä., ll. in Bzl. u. Chlf., F. 72—75° (Zers.), enthält kein Cl. Analyse ergab $(C_7H_8)_n$, wobei $n = \text{ca. } 32$. Der Äthylrest nimmt an der Zers. des Ätherats nicht teil, da A. nachgewiesen werden konnte. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß derselbe KW-stoff aus SnCl_4 u. Benzylchlorid entstand. Denselben oder einen analogen KW-stoff hat ZINCKE (LIEBIGS Ann. 159. 367) erhalten bei der Einw. von Cu oder Zn auf Benzylchlorid.

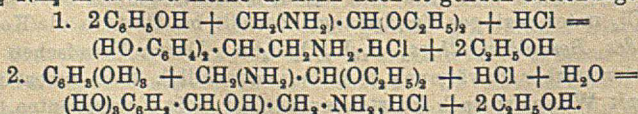
Zers. des Ätherats in Benzollsg. ergibt: *Diphenylmethan*, *p*- u. *m*-*Dibenzylbenzol*, hochmolekulare KW-stoffe u. A. 55 g SnCl_4 werden zu 57,5 g *Benzyläthyläther* + 200 ccm Bzl. langsam zugegeben. Es findet Erwärmung statt unter B. von HCl. Zur Vollendung der Rk. ist Erwärmen unter Rückfluß notwendig. Nach 24 Stdn. wurde Bzl. abdestilliert u. der Rückstand im Vakuum dest. Die erste Fraktion (21 g) 141—190° (bei 21 mm Druck) enthielt hauptsächlich *Diphenylmethan*, die zweite 190—250° (bei 22 mm) bestand aus fester (F. 86°, *p*-*Dibenzylbenzol*) u. fl. Substanz (Kp.₁₀ 226—227°, *m*-*Dibenzylbenzol*). Die dritte Fraktion 250—310° (bei 22 mm) wurde in geringer Menge (Öl) erhalten u. nicht näher untersucht, die vierte (12 g) erstarrte vollständig u. bestand wahrscheinlich aus sehr hochmolekularen KW-stoffen, nicht ident. mit dem vorher beschriebenen. In dem abdestillierten Bzl. konnte A. nachgewiesen werden. Bei der Einw. von SnCl_4 auf Benzylchlorid in Benzollsg. hat Vf. dieselben Prodd. erhalten, was die Annahme bestätigt, daß Benzylchlorid sich als Zwischenprod. beim Zerfall des Ätherats bildet. — Zerfall des Ätherats des *Benzyläthyläthers* in *Toluollsg.* liefert: *p*-*Benzyltoluol*, *Dibenzyltoluol*, hochmolekulare KW-stoffe u. A. — Ätherat des *Benzylmethyläthers*, $C_{16}H_{20}O_2Cl_2Sn$, aus *Benzylmethyläther* u. SnCl_4 in Ggw. von Lg. Farblose Krystalle, nicht so hygroskop. wie das Ätherat des *Benzyläthyläthers*. Wird durch W. in die Komponenten zers., bei Zers. ohne Ggw. von W. bildet sich ein hochmolekularer KW-stoff, von analoger Zus. wie beim vorigen Beispiel. Die Zers. in Benzollsg. erfolgt langsamer als bei der vorigen Verb., doch bilden sich dieselben Zerfallsprodd. — Ätherat des *Benzylisoamyläthers*, $C_{24}H_{36}O_2Cl_2Sn$, sehr hygroskop. Krystalle, unl. in Lg., wl. in Bzl. Zers. analog dem vorigen Beispiel. — Zerfall des Ätherats des *Benzoessäurebenzylesters* in Benzollsg. ergab: *Diphenylmethan*, *p*-*Dibenzylbenzol*, hochmolekulare KW-stoffe u. *Benzoessäure*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 550—80. 28/4. [29/2] 1916. Petrograd. Odessa.)

OEHRN.

Armand Castille und F. W. Klingstedt, *Ultraviolette Absorptionsspektren von Benzoessäure und den drei Oxybenzoessäuren*. *Benzoessäure* zeigt im Ultraviolett drei kleine Maxima bei 2831, 2760 u. 2735 Å, ein starkes u. breites Maximum bei 2310 Å u. eine äußerst kräftige Bande bei $\lambda < 1935$ Å. Durch Einführung der OH-Gruppen wird das Absorptionsvermögen vergrößert u. bei *m*- u. *o*-*Oxybenzoessäure* gegen Rot verschoben. Die drei Maxima liegen bei *m*- (bzw. bei *o*) *Oxybenzoessäure* bei 2860, (3027); 2300, (2367); 2050, (2070). Die *p*-Verb. ist in ihrer Charakteristik von diesen beiden verschieden. Sie weist 7 Maxima bei 2828, 2790, 2762, 2731, 2671, 2519, 2100 auf, von denen die beiden letzten die stärksten sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 749—50. 12/3.*)

BECKER.

O. Hinsberg, *Über die Reaktion von Aminoacetalen mit Phenolen und Phenoläthern*. Die Rk. ermöglicht die Einführung der Gruppen $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ oder $\text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ in aromat. Kerne u. kann nach folgenden Gleichungen verlaufen:



Nach Gleichung 1. reagieren meistens einwertige, nach 2. mehrwertige Phenole,

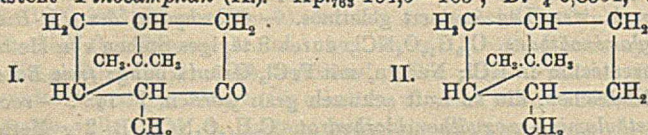
jedoch kann bei beiden unter geeigneten Bedingungen die Rk. auch umgekehrt gehen. Phenoläther reagieren je nach der Menge nach Schema 1 oder 2.

Experimentelles. α, α -Bis-4-oxyphenyl- β -aminoäthan, $(HO \cdot C_6H_4)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$, Darst.: 5 g Aminoacetal + 8 g Phenol in 60–80 ccm konz. HCl werden 3 Stdn. im Rohr im sd. Wasserbad erhitzt. Aus verd. A. Nadelchen von schwach bitterem Geschmack, F. 105°, wl. in W., ll. in A. u. CH_3COOH . — Chlorhydrat, $C_{14}H_{16}O_2NCl$, hygroskop. M. — Chloroplatinat, $C_{28}H_{32}O_4N_2Cl_2Pt$, aus W. braungelbe Nadelchen. — α, α -Bis-2-methyl-3-isopropyl-4-oxyphenyl- β -aminoäthan, $C_{22}H_{31}O_2N$, aus Aminoacetal + Thymol in Eg. + HCl auf Wasserbad, aus verd. A. Nadeln, F. 220°; Chlorhydrat, $C_{22}H_{33}O_2NCl + 2H_2O$, Nadelchen, Geschmack bitter, ll. in W., wl. in HCl, Krystallw. entweicht bei 100°. — α, α -Bis-2-oxy-1-naphthyl- β -aminoäthan analog vorigem aus Aminoacetal + β -Naphthol in Eg. + HCl, aus A. farblose Nadelchen, F. 124°; Chlorhydrat, $C_{22}H_{30}O_2NCl$, Nadeln, l. in W., wl. in HCl, ll. in Eg., h. wss. Lsg. erstarrt gelatinös. — Chlorhydrat des α, α -Bis-o-dioxyphenyl- β -methylaminoäthans, $C_{15}H_{18}O_4NCl$, durch 8-tägiges Stehen von Methylaminoacetal + Brenzcatechin in HCl; Nadeln, mit $FeCl_3$ Grünfärbung; freie Base hieraus aus verd. A. Nadelchen, die an Luft schwach grau werden, F. 143°. — rac. α -o-Dioxyphenyl- β -methylamino- α -oxyäthanchlorhydrat, $C_9H_{14}O_3NCl$, B. 2 g Methylaminoacetal + 1,5 g Brenzcatechin in 8,5 ccm konz. HCl + 17 ccm W. werden 2–3 Stdn. im Rohr auf 100° erwärmt; ll. in W. wss. Lsg. mit $FeCl_3$ Grünfärbung; freie Base ist wl. in W., bräunt sich an Luft, zeigt Adrenalineigenschaften u. a. auch dessen blutdrucksteigernde Wrkg. Identität mit rac. Adrenalin steht noch nicht sicher fest. — rac. α -o-Dioxyphenyl- β -amino- α -oxyäthanchlorhydrat, $C_8H_{12}O_3NCl$, enthält 1 Mol. W., das bei 100° entweicht. — Chlorhydrat des rac. α -Trioxyphenyl- β -amino- α -oxyäthans, $C_8H_{12}O_4NCl$, aus Aminoacetal + Pyrogallol in konz. HCl durch 10-tägiges Stehen, ll. in W., wl. in A. u. starker HCl, wss. Lsg. mit $FeCl_3$ blauschwarz; freie Base voluminöses, in W. wl. Prod., unbeständig, wird an Luft rasch braun. Blutdrucksteigernde Wrkg. nur gering; deutliche Einw. auf überlebenden Uterus. — rac. α -Carboxytrioxyphenyl- β -amino- α -oxyäthanchlorhydrat, $C_9H_{13}O_6NCl$, aus Aminoacetal + Gallussäure in HCl, aus W. Krystalle, wl. in Eg. u. HCl, l. in W., wss. Lsg. mit NH_4OH im Überschuß versetzt gibt keine Fällung; α, α -Bis-äthoxyphenyl- β -aminoäthanchlorhydrat, $C_{18}H_{24}O_2NCl$, aus Aminoacetal + Phenetol in Eg. + konz. H_2SO_4 , ist meist durch etwas Chlorhydrat von $(C_2H_5OC_6H_4) \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ verunreinigt. Durch Alkali hieraus erhaltenes Basengemisch ist ölig u. wl. in W. — Chlorhydrat des α, α -Bis-o-dimethyloxyphenyl- β -methylaminoäthans, $C_{19}H_{26}O_4NCl$, aus Veratrol + Methylaminoacetal in Eg. + konz. H_2SO_4 , Nadelchen, F. 102°, ll. in W.; freie Base ölig. — α -Trimethoxyphenyl- β -amino- α -oxyäthanchlorhydrat, aus W. Krystalle von bitterem Geschmack, F. 187°; Chloroplatinat, $C_{27}H_{36}O_6N_2Cl_2Pt$, aus verd. HCl hellgelbe Platten. — α, α -Bis-trimethoxyphenyl- β -aminoäthanchlorhydrat, $C_{30}H_{38}O_6NCl$, aus salzs. Lsg. F. 199°, in W., wl. in konz. HCl; freie Base dickes Öl, das erstarrt, aber nicht krystallisiert. Einzelne der Bisoxarylaminooäthanbasen (z. B. Dithymolaminoäthan noch in Verdünnung 1:40000) wirken kräftig vernichtend auf Paramöcien. Einzelne Phenoläther z. B. $[(CH_2O)_3C_6H_3] \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$, HCl zeigen auch die schon erwähnte erregende Wrkg. auf den Uterus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 852–57. 11/4. [17/2.] Freiburg i. B.) HABERLAND.

S. S. Nametkin, Über Pinan. Das von ZELINSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2782; C. 1911. II. 1340) durch Hydrierung nach SABATIER u. SENDERENS aus Pinen erhaltene Dihydriopinon besitzt ähnliche Konstanten wie Isobornylan (NAMETKIN, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1604; C. 1916. II. 253); dessen Anwesenheit in den KW-stoffen von ZELINSKY u. von VAVON (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1127; C. 1910. II. 83) ist daher sehr wahrscheinlich, zumal das Isopinon von ZELINSKY ähnliche Konstanten wie Di-Fenchon aufweist. Die Refraktion dieser KW-stoffe

ist für das Piceansäure zu niedrig. Durch Hydrierung von linksdrehendem ($[\alpha]_D$: $-42,38^\circ$) französisches Terpeninöl nach SABATIER u. SENDERENS bei 155° erhielten die Vf. ein *Pinan*, $C_{10}H_{18}$, das durch konz. H_2SO_4 nicht verändert wird: Kp_{748} $168-169^\circ$, D_{20}^{20} $0,8390$, n_{20} $1,4540$, $[\alpha]_D = -1,25^\circ$. Riecht aromatisch. Entfärbt Br langsam, ist gegen $KMnO_4$ u. HNO_3 , D. 1,4, bei Zimmertemp. beständig. Mit HNO_3 , D. 1,075, bei $115-120^\circ$ entsteht eine tertiäre Nitroverb. $C_{10}H_{17}O_2N$. Fast farbloses Öl, Kp_{23} $134-135^\circ$, D_{20}^{20} $1,0416$, n_{20} $1,4814$. Ist nach der Refraktion ein Piceanderiv. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 147-151 1920. Moskau.) RI.

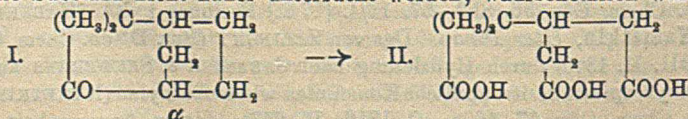
S. S. Nametkin und Anna Jarzew, *Über das Pinocamphan*. (Vgl. vorst. Ref.) *Pinocamphon* (I.), Kp_{25} $98,5-99^\circ$, D_{20}^{20} $0,9598$, $n_{20} = 1,4722$, liefert mit Hydrazinhydrat bei $190-200^\circ$ das *Hydrazon*, $C_{10}H_{15}N_2$. Farbloses, stechend riechendes Öl. Kp_{23} $134-135^\circ$, D_{20}^{20} $0,9917$, $n_{20} = 1,5155$. Beim Erhitzen des Hydrazons mit festem KOH entsteht *Pinocamphan* (II.). Kp_{763} $164,5-165^\circ$, D_{20}^{20} $0,8551$, $n_{20} = 1,4609$.



Entsteht in besserer Ausbeute beim Erhitzen mit Na -Äthylat auf $170-180^\circ$: Kp_{747} $163,5-164^\circ$, D_{20}^{20} $0,8558$, $n_{20} = 1,4611$. *Pinocamphan* ist vielleicht stereoisomer mit *Pinan*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 832-33. 11/4. [15/2.] Moskau.) RICHTER.

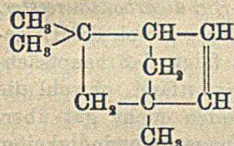
H. Rupe und A. Sulger, *Ein Übergang von der Campholsäure zum Campher*. Das Chlorid der *Benzylidencampholsäure* geht beim Stehen oder bei der Vakuumdest. leicht in *Benzylidencampher* (F. 97°) über. Die früher beschriebenen vermeintlichen Ester (RUPE u. BLECHSCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 170; C. 1918. I. 528) sind Benzalcampher. Dagegen ist das Chlorid der *Benzylcampholsäure*, Kp_{12} $167-169^\circ$, ganz beständig. Da man von Derivv. des Methylencamphers über *Campherchinon* unschwer zu *Campher* gelangen kann, liegt hier eine Partialsynthese des *Camphers* vor. Auffallend ist das starke Anwachsen der Drehung beim Ringschluss. — In 10% ig. Benzollsg. wurden folgende Drehungen gefunden: *Benzylidencampholsäure* $[\alpha]_C = 9,94^\circ$, $[\alpha]_D = 12,60^\circ$, $[\alpha]_{446} = 14,48^\circ$, $[\alpha]_F = 19,01^\circ$. — *Benzylcampholsäure*, $[\alpha]_C = 43,65^\circ$, $[\alpha]_D = 55,39^\circ$, $[\alpha]_{446} = 64,81^\circ$, $[\alpha]_F = 83,97^\circ$. — *Benzylcampholsäuremethylester*, $[\alpha]_C = 39,03^\circ$, $[\alpha]_D = 49,38^\circ$, $[\alpha]_{446} = 57,69^\circ$, $[\alpha]_F = 75,32^\circ$. — *Benzylidencampher*, $[\alpha]_D = 426,55^\circ$. (Helv. chim. Acta 6. 259-63. 15/3. [12/2.] Basel.) RICHTER.

S. S. Nametkin, E. A. Grekova und A. M. Chuchrikowa, *Über Oxydation von Camphenilon*. Einw. von HNO_3 auf *Camphenilon* (I) lieferte hauptsächlich *Iso-camphoronsäure* (II), was mit den jetzt angenommenen Konstitutionsformeln gut übereinstimmt. Je 8 g *Camphenilon*, nach KOMPPA u. HINTIKKA (LIEBIGS Ann. 387. 293; C. 1912. I. 1829) dargestellt, wurden mit 40 ccm HNO_3 (D. 1,1) 8 Stdn. auf 140° u. 145° erhitzt. Aus oberer ölige Schicht wurde das Ausgangsmaterial durch Wasserdampf abdest. Es hinterblieb ein schweres Öl, Kp 178° . Nach Dest. krystallisierte ein Teil aus, F. $90-92^\circ$ (aus Ä. + PAc.) Wegen zu geringer Menge konnte die Substanz nicht näher untersucht werden, wahrscheinlich waren Spuren



tertiärer Nitroketone entstanden. Die untere Schicht ergab nach Einengen *Iso-camphoronsäure*, $C_9H_{14}O_6$, F. $166-167^\circ$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 453-55. 28/4. 1916. Petrograd. Moskau.) OEHRN.

S. S. Nametkin und A. K. Bushenzewa, *Fenchylen, ein neues synthetisches Terpen*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. weisen darauf hin, daß von Fenchanderiv. keine Abkömmlinge bekannt sind, bei denen die bicycl. Fenchanstruktur unverändert wäre. Theoret. wäre solch ein Deriv. des Isofenchylalkohols denkbar, für welches



Vf. die Bezeichnung *Fenchylen* (nebenstehende Formel) vorschlagen. Zur Aufklärung dieser Frage wurde mit der Xanthogenmethode von Tschugajew aus *Isofenchylalkohol* erst sein *Xanthogenester* u. dann das *Amid* als Öl erhalten. Bei 160° begann Zers. des Öls, die bei 170–180° sehr energ. verläuft (1/3 bleibt unverändert) unter B. von „Fenchylen“.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}$, das durch Dest. gereinigt wurde. Kp_{760} 139–140°. Leicht flüchtige Substanz mit Fenchengeruch. Addiert leicht Br_2 unter HBr -Entw. — Mit Äthylnitrat entsteht ein *Nitrosochlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NOCl}$, F. 131° (aus CH_2OH). KMnO_4 wird in alkal. Lsg. entfärbt. Aus 1,2 g Fenchylen u. 3,7 g KMnO_4 entstand 1,24 *Fenchocampfersäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, F. 159–160°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 450–52. 28/4. 1916. Petrograd. Moskau.) OEHRN.

A. P. Orechow, *Synthetische Untersuchungen in der Indenreihe*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 433–49. 28/4. 1916. [Sept. 1915.] — C. 1914. I. 544.) OEHRN.

A. M. Wassiljew, *Binäre Eutektica zwischen Naphthalin, Jodoform und Jod*. Wenn M_1, M_2, M_3 die Mol.-Gew., t_1, t_2 u. t_3 die FF., $n_{12}M_1 + M_2, n_{23}M_2 + M_3, n_{31}M_3 + M_1$ die Eutektica mit FF. t_{12}, t_{23}, t_{31} dreier Substanzen sind, so haben wir folgende Relationen:

$$\frac{n_{12}^2 M_1 (t_1 - t_{12})}{M_2 (t_2 - t_{12})} = \alpha; \quad \frac{n_{23}^2 M_2 (t_2 - t_{23})}{M_3 (t_3 - t_{23})} = \beta; \quad \frac{n_{31}^2 M_3 (t_3 - t_{31})}{M_1 (t_1 - t_{31})} = \gamma$$

u. nach FLAWITZKY (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37. 862; C. 1906. I. 313) ist $\alpha\beta\gamma = 1$. Vf. führt als weiteres Beispiel eines solchen eutekt. Cyclus das System *Naphthalin, Jodoform u. Jod* an. Alle drei Eutektica wurden nach der Methode der Kältegemische erhalten, das letzte Paar außerdem nach der Erstarrungsmethode. Jodoform-Naphthalin. Naphthalin (F. 80,1°) u. Jodoform (F. 119,7°) in gleichen Mengen (15 g) ergaben bei 69,8–70,8° Zus. gemäß Analyse: 0,2599 $\text{CHJ}_3 + \text{C}_{10}\text{H}_8$, folglich ist $\alpha = 1,092$ (43,53% CHJ_3). Naphthalin-Jod in gleichen Mengen erhitzt ergaben Rk. bei 65,5–65,9°. Zus.: $\text{J} + 1,5225 \text{C}_{10}\text{H}_8$ ($\text{J} = 39,43\%$), folglich ist $\beta = 0,6682$. Jod-Jodoform in gleichen Mengen vermischt (je 20 g) ergaben Rk. bei 66–66,3°. Zus. 2,253 $\text{J} + \text{CH}_3\text{J}$ (42,07% J), folglich $\gamma = 1,526$. Dieses System wurde näher untersucht nach Methode von N. N. EFREMOW (Abhandl. der russ. Akad. d. Wiss. [6] 1915. 1313). Die Schmelzkurve besteht aus zwei Zweigen, durch Extrapolieren wurde Eutekticum α für 66,1° bei 42,3% J gefunden. Eine chem. Verb. bilden diese zwei Körper nicht, ebenso keine festen Lsgg. Die Abkühlungskurve ergab keine polymorphen Umwandlungen. Es folgt $\alpha\beta\gamma = 1,113$, die geringe Abweichung liegt im Bereich der Fehlermöglichkeiten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1779–85. 10/6. 1917. [13/4. 1916.] Kasan.) OEHRN.

A. Windaus und H. Schiele, *Notiz über das Verhalten einiger aromatischer Oxyaldehyde*. Es wurde das Verh. von Oxyaldehyden beim Schütteln mit alkal. J-KJ-Lsg. untersucht. *Benzaldehyd* lieferte dabei *Benzoesäure*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$; *Salicylaldehyd* gab HCOOK u. 2,4,6-Trijodphenol, $\text{C}_6\text{H}_3\text{OJ}_3$, aus CH_3OH F. 156–157°; dieselben Prodd. wurden aus *p-Oxybenzaldehyd* erhalten. Aus *m-Oxybenzaldehyd* entsteht eine *Jod-m-oxybenzoesäure*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{J}$, aus A. Nadeln, F. 219–220°, l. in organ. Lösungsm., wl. in W., *Methylester*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{J}$, weiße Nadeln, F. 49°, ll. in A. — Aus 3-Methyl-6-oxybenzaldehyd wurde 3,5-Dijod-4-oxy-1-methylbenzol, $\text{C}_8\text{H}_5\text{OJ}_2$, erhalten, aus A. Nadeln F. 61°. — β -Naphthol- α -aldehyd bildete α -Jod- β -naphthol, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OJ}$, aus A. schwach gelbliche Nadeln, F. 92,5°. — Hydrierung von Salicylaldehyd in Eg. mit Platinmohr führte zu *o-Kresol*, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$, Kp. 192°. β -Naph-

thol- α -aldehyd lieferte analog behandelt α -Methyl- β -naphthol, $C_{11}H_{10}O$, aus h. W. Krystalle, F. 110° (Sintern bei 106°). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 846—48. 11/4. [9/2.] Göttingen.)

HABERLAND.

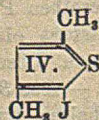
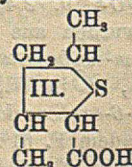
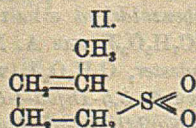
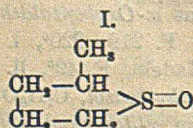
G. Korschun und A. Gunder, Verseifung von α, α -Dimethylfuran- β, β -dicarbonsäureester bei 50° . Zur Verseifung von α, α -Dimethylfuran- β, β -dicarbonsäureester, $C_{11}H_{10}O_5$, wurde KOH (Titer = 0,05601), (auf 1 g-Mol. Ester 4 g-Mol. KOH) genommen. Die Resultate sind aus der Tabelle ersichtlich. Es folgt, daß hauptsächlich Verseifung der α, α -Dimethylfuran- β, β -dicarbonsäureester stattfand, obwohl die Berechnungen der Konstanten der Verseifungsgeschwindigkeiten nicht gut übereinstimmen. Zum Vergleich mit den Konstanten der Verseifungsgeschwindigkeiten der Pyrroldicarbonsäureester (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris 19. 221; C. 1916. II. 916) genügen die Mittelwerte aus 2—4. Bei molekularer Konz. von α, α -Dimethylfuran- β, β -dicarbonsäureester = 0,2500, bei molekularer Konz. des Alkali = 0,7482 u. bei 50° ist die Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit = $275 \cdot 10^{-4}$.

	1.	2.	3.	4.	5.
<i>t.</i>	30°	60°	90°	120°	180°
Substanzmenge	1,1174	1,1082	1,1060	1,1065	1,1019
Alkalimenge	1,0423	1,0339	1,0317	1,0323	1,0283
Volum der Lsg.	18,61	18,48	18,42	18,43	18,36
Verbrauchte KOH-Menge	0,4330	0,4195	0,4638	0,4856	0,5646
Es wurde verseift	83,0%	81,1%	89,74%	93,93%	110,06% (?)
<i>x</i>	0,1647	0,1550	0,1987	0,2196	0,2981 (?)
<i>k.</i>	0,0553	0,0246	0,0284	0,0295	?

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 690—91. 23/4. 2916. Petrograd. Univ. Char-OEHRN.)

E. Grischkewitsch-Trochimowski, Über Sulfide mit fünfgliedrigem Ring. Vf. hat die Einw. von Na_2S auf 1,4 u. 2,5-Dihalogenderivv. näher untersucht.

Experimentelles. Tetrahydrothiophen, C_4H_8S . 27,5 g Dijodbutan wurden mit 21 g Na_2S u. 20 ccm wasserhaltigem A. vermischt u. auf dem Wasserbade 1 Stde. erhitzt, mit Wasserdampf dest. Fl. von unwiderstehlichem Geruch, Kp. $118-119^\circ$, vermischbar mit den meisten Lösungsm. außer W. — Sulfon, $C_4H_8SO_2$. Durch Oxydation von 5 g Sulfid in wss. Emulsion mit 15 g $KMnO_4$, zähe, bitter schmeckende Fl., Kp.₇₄₃ $285-288^\circ$, ll. in W., A., Ä. — Verb. mit $HgCl_2 = C_4H_8S \cdot HgCl_2$, F. $124,5-125,5^\circ$; durch Vereinigen wss. Lsgg. des Sulfids mit $HgCl_2$, unl. in Ä. W., l. in h. A. — Bei Dest. des Tetrahydrothiophens durch glühende Glasröhren konnte die B. geringer Mengen Thiophen nachgewiesen werden. Wegen geringer Substanzmenge konnte die Unters. nicht durchgeführt werden. — Tetrahydro- α -thiolen, $C_5H_{10}S$ (mit L. Nekritsch). Durch 10-stdg. Erhitzen von 1,4-Dibrompentan (nach LIPP [Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2567; C. 89. II. 24] dargestellt) mit alkoh. Na_2S -Lsg., leichtbewegliche Fl. von unangenehmem Geruch, Kp.₇₅₀ $132,5-132,6^\circ$ (korr.). — Jodmethylat, $C_5H_{10}S \cdot CH_2J$, aus Sulfid u. CH_2J , ll. in W., A., wl. in Aceton, unl. in Ä. — Sulfoxyd, $C_5H_{10}SO$ (I), durch Oxydation des Sulfids mit verd. KNO_3 , dicke, fast farblose Fl. von unangenehmem Geruch, ll. in W., A., Ä. — Sulfon, $C_5H_{10}SO_2$ (II), durch Oxydation des Sulfids mit $KMnO_4$,



dicke, farblose Fl., Kp.₇₅₈ $279-280^\circ$ (korr.), l. in W., A., Ä. — Tetrahydro- β -thiolen,

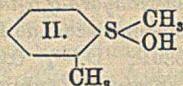
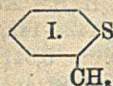
$C_6H_{10}S$, durch Einw. von Na_2S auf 1,4-Dibrom-2-methylbutan, Kp.₇₄₀ 137,5—138,5°, farblose Fl. $D_{18,5}^0$ 0,9596. — Verb. mit $HgCl_2 = C_6H_{10}S \cdot HgCl_2$, Krystalle, F. 82—83°, wl. in h. A., W., Ä. — Mesotetrahydro- α, α -thiozen, $C_6H_{12}S$. Aus Meso-2,5-dibromhexan u. Na_2S farblose, unangenehm riechende Fl. Kp.₇₅₆ 142—142,2° (korr.), unl. in W., sonst l. D_4^0 0,9391; $D_{21,5}^0$ 0,9175; D_{100}^0 0,8415; $n_D^{21,5} = 1,4752$. — Jodmethylat, $C_6H_{12}S \cdot CH_3J$, Krystalle, sublimiert 156—158°, ll. in W., A., unl. in Ä., Bzn. — Sulfoxyd, $C_6H_{12}SO$. Durch Oxydation des Sulfids mit verd. HNO_3 , Kp. 277,5—278°, dicke Fl.; ll. in W., A., Ä. — Sulfon, $C_6H_{12}SO_2$, Kp. 749°. Durch Oxydation des Sulfids mit $KMnO_4$. Farblose, dicke Fl., fast geruchlos, l. in W., A., Ä., Sulfid. Bildet mit $HgCl_2$ Doppelverb. Mit S. Galperin wurde Tetrahydro- α, β -thiozen- α_1 -carbonsäure, $C_7H_{10}O_2S$ (III.), aus 1,4 g α, β -thiozen- α_1 -carbonsäure, durch geringen Überschuß KOH neutralisiert, mittels Red. mit 10%_{ig} Na-Amalgam (Ausbeute 1,2 g) dargestellt. F. 98,5—99,5° (aus Bzn.). Nadeln, ll. in A., Ä., wl. in W., Bzn. Die α, β -thiozen- α_1 -carbonsäure wurde durch folgende neue Synthese dargestellt: 12 g Thiozen wurden mit gleichem Vol. Bzl. vermischt u. mit 30 g gelbem HgO versetzt u. in diese Suspension langsam 27 g J eingetragen u. das unbekanntes α_1 -Jod- α, β -thiozen, C_6H_7SJ (IV.), erhalten, hellgelbe Fl., Kp.₃₀ 119—120,5°, ll. in A., Ä., benetzt schwer Glas. Jodthiozen reagiert leicht mit Mg in äth. Lsg. u. die so gebildete Komplexverb. wird durch CO_2 zers. unter B. von α, β -thiozen- α_1 -carbonsäure in guter Ausbeute. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 901—28. 20/7. 1916. Kiew, Organ. Lab. der höheren Frauenkurse.)

OEHRN.

E. Grischkewitsch-Trochimowski, Über Sulfide mit sechsgliedrigem Ring. Durch Einw. von K_2S auf 1,5-Dijodpentan hat BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 545; C. 1910. I. 1146) ein monomolekulares flüchtiges Sulfid $C_6H_{10}S$, Kp. 141° erhalten, das er als Cyclopentanmethylensulfid anspricht, u. ein festes amorphes Polymer. Vf. stellt nun fest, daß durch Einw. von Na_2S auf 1,5-Dijodpentan u. 1,5-Dibromhexan Sulfide von Konst. I. u. II. in guter Ausbeute erhalten werden u. keine Neigung zur Isomerisation in Sulfide mit kleinerem Kern zeigen. Sie addieren leicht CH_3J , $HgCl_2$, O.

Experimentelles. Pentamethylensulfid (mit O. Zytkina). 125 g Dijodpentan (nach BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2818. 2915. 3210; C. 1904. II. 648. 1236. 1238, dargestellt) wurden 20 Stdn. mit Überschuß von alkoh. Na_2S erhitzt. Es wurden 24,5 g Sulfid erhalten. Kp.₇₄₇ 141,5—142° (korr.). D_{13}^{18} 0,9943, $n_D^{18} = 1,5046$. Gleichzeitig entstehen nur geringe Mengen eines festen Polymer, im Gegensatz zu BRAUN, der behauptet, daß sich dieses feste Polymer in großer Menge bildet. — Jodmethylat des Pentamethylensulfid $C_6H_{10}S \cdot CH_3J$, durch Zusammengehen von Pentamethylensulfid mit Jodmethylat. Nadeln (aus A.) sublimiert bei 162°, unl. in Bzl., Ä., Lg., ll. in W. u. A. — Verb. mit $HgCl_2 = C_6H_{10}S \cdot HgCl_2$. Beim Zusammengehen alkoh. Lsgg. beider Komponenten. Kp. 137,5°, l. in h. A., unl. in Ä. u. W. — Bromid, $C_6H_8SBr_2$. Bei Versetzen einer auf -20° abgekühlten Lsg. von Pentamethylensulfid in CCl_4 mit Br in demselben Lösungsm. Sehr leicht zers., unl. in W., CCl_4 , Ä., ll. in A. — Sulfoxyd, $C_6H_{10}SO$. Bei Oxydation des Sulfids mit verd. HNO_3 , gelbe Fl., die im Exsiccator zu glasähnlicher M. erstarrt. — Sulfon, $C_6H_{10}SO_2$. Durch Oxydation des Sulfids mit $KMnO_4$. Glänzende Krystalle, F. 98,5—99°, ll. in W., A., l. in Ä. — α -Methylpentamethylensulfid. Ein Überschuß von Na_2S mit der gleichen Menge A. wurde langsam unter Kühlung mit 1,5-Dibromhexan (nach LIPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 3279, dargestellt) versetzt, dann zum Sieden erhitzt. Mit Wasserdampf wurde dest., mit Ä. extrahiert u. zur Reinigung über Na fraktioniert. Ausbeute 60% d. Th. Farblose Fl. Kp.₇₅₅ 151,4 bis 151,6 (korr.). Durch metall. Cu gereinigtes Sulfid verliert den unangenehmen Geruch u. riecht ähnlich wie Pinakolin. D_4^0 0,9616; $D_{18,5}^0$ 0,9449; $n_D^{18,5} = 1,4884$.


Dieses Sulfid ist nicht ident. mit dem aus Tetrahydrothioxen erhaltenen isomeren Prod. u. kann daher nur Konst. (I.) haben. Bildet *Jodmethylat*, $C_6H_{11}S \cdot CH_2J$,



F. 158–159° (aus A. + Bzn.), ll. in W., A., unl. in Ä. Mit $HgCl_2$ entsteht *Doppelverb.* $C_8H_{13}S \cdot HgCl_2$, F. 97–98°, swl. in W., Ä., l. in h. A. Mit verd.

HNO_3 entsteht das *Sulfoxyd* $C_6H_{11}SO$, zähe hellgelbe Fl., l. in W., A., Ä. Das *freie Hydroxyd* (II.) aus *Jodmethylat* u. wss. Ag_2O , farblose zähe Fl., l. in W., A., unl. in Ä. Absorbiert leicht die CO_2 der Luft. — *Methylpentamethylensulfon*, $C_8H_{13}SO_2$, durch Oxydation des Sulfids mit $KMnO_4$. Nadeln, F. 68–68,5° (aus Ä. + PAe.), ll. in A., W., wl. in Ä. Einw. von Schwefelnatrium auf fl. 1,5-Dibromhexan (erhalten durch Einw. von HBr_2 auf Diallyldiol, wobei neben kristallinem Dibromid gleichzeitig ein Dibromid in fl. Form entsteht) hat dasselbe Sulfid ergeben, so daß die fl. Form gleichfalls aus 1,5-Dibromhexan bestehen muß. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 928–43. 20/7. 1916. Kiew, Org. Lab. der höheren Frauenkurse.)

OEHRN.

E. Grischkewitsch-Trochimowski, *Hexamethylensulfid*. BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3220; C. 1911. I. 229) hat versucht, *Hexamethylensulfid* durch Einw. von K_2S auf 1,6-Dijodhexan zu erhalten. Das von ihm dargestellte Sulfid $C_6H_{11}S$ entstand in so geringer Menge, daß nähere Angaben über Konst. u. Eigenschaften nicht gemacht wurden. Vf. hat darum versucht, Hexamethylensulfid durch Einw. von Na_2S auf 1,6-Dibromhexan zu erhalten, u. hierbei ein monomolekulares Sulfid $C_6H_{11}S$ u. ein Polymer erhalten. Da das so erhaltene Sulfid nicht ident. ist mit den isomeren Sulfiden $C_6H_{11}S$, so kann ihm nur die Konst.  zukommen. Die schlechten Ausbeuten deuten auf geringe Neigung des S-Atoms zur Schließung eines siebengliedrigen Ringes.

Experimentelles. 1,6-Dijodhexan wurde nach HAMONET (Bull. Soc. Chim. Paris 33. 533; C. 1905. I. 1698) dargestellt u. aus diesem das 1,6-Dibromhexan. *Hexamethylensulfid*, $C_6H_{11}S$. Gemisch aus 25,5 g Na_2S u. 25 ccm A. wurde zum Sieden erhitzt u. mit 25,5 g Dibromhexan allmählich versetzt. Nach 1½-std. Sieden wurde mit Wasserdampf dest. u. das monomolekulare Sulfid ausgeäthert. Kp. 165 bis 173, farblose Fl., schwächerer Geruch als die übrigen Sulfide. *Jodmethylat*, $C_6H_{11}S \cdot CH_2J$. F. 137,5–138,5°, farblose, prismat. Krystalle, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. Mit $HgCl_2$ *Doppelverb.*, $C_8H_{13}S \cdot HgCl_2$, F. 149°, farblose Blättchen, unl. in W., Ä., wl. in A. — *Hexamethylensulfon*, $C_6H_{11}SO_2$. 0,8 g Sulfid wurden mit 1,5 g $KMnO_4$ in 4%ig. wss. Lsg. oxydiert. Farblose Nadeln, F. 70,5–71°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 944–50. 20/7. 1916. Kiew, Organ. Lab. der höheren Frauenkurse.)

OEHRN.

E. Grischkewitsch-Trochimowski, *Über die Sprengung des Ringes cyclischer Sulfide*. Vf. stellt fest, daß es möglich ist *Tetrahydrothiotolen* u. *Methylpentamethylensulfid* bei Einw. von Alkalien auf ihre *Jodmethylate* in ungesätt. Sulfide $C_6H_{11}S$ u. $C_7H_{14}S$ zu verwandeln, ganz analog der HOFFMANNschen Umwandlung der *Jodmethylate cycl. Imine* in unges. Imine mit offener Kette. Wahrscheinlich bildet sich aus dem *Jodmethylat cycl. Sulfide* anfangs das freie Hydroxyd, das sich ins Oxysulfid unter Sprengung des Rings umwandelt. Dieses beweist, daß heterocycl. Verb. nach ihren chem. Umwandlungen u. nach ihrer Entstehung viele gemeinsame Züge aufweisen, die nicht so sehr durch den Charakter des Heteroatoms gekennzeichnet werden, als durch die Größe des Rings.

Experimentelles. Spaltung des Ringes von *Tetrahydro-α-Thiotolen*. 23 g Sulfid von Kp. 131–133° wurden ins *Jodmethylat* umgewandelt u. in äther. Lsg. mit Überschuß einer 30%ig. KOH-Lsg. 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Durch

Wasserdampfdestillation u. Ausäthern wurde *Sulfid*, $C_6H_{12}S$, (16 g) gewonnen vom Kp.₇₄₈ 144—146° (korr.) Fl., unl. in W., von unangenehmem Geruch, verschieden vom Ausgangssulfid $D_{18}^4 = 0,8934$; $n_D^{18} = 1,4758$. Besitzt eine Doppelbindung, addirt 4 Br, jedoch konnte das entstandene Bromid nicht näher untersucht werden. Bildet sehr hygroskop. *Jodmethylat*, $C_6H_{12}S \cdot CH_3J$. F. 68,5—70,5° (aus Bzn. + Methyläthylketon); Prismen. Oxydation des Sulfids. 4,5 g Sulfid wurden in der Kälte durch 27 g k. MnO_4 in 4%ig. wss. Lsg. oxydiert, wobei B. von CH_3COOH u. Spuren $H \cdot COOH$ auftrat. Dementsprechend muß das Sulfid folgende Formel besitzen: $CH_3-S-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_3$. Die Spuren der Ameisensäure können durch gleichzeitige B. geringer Mengen des isomeren Sulfids $CH_3-S-CH(CH_3)CH_2CH=CH_2$ erklärt werden. Einw. von KOH auf *Jodmethylat des Pentamethylensulfids*. In diesem Falle wurde keine Sprengung des Ringes beobachtet, sondern nur B. des freien *Pentamethylensulfids*. Einw. von KOH auf *Jodmethylat des α -Methylpentamethylensulfid*. 100 g Jodmethylat wurden 15 Stdn. auf Wasserbade mit Lsg. von 120 g KOH in 300 ccm W. bearbeitet. Durch Wasserdampfdest. wurde ein neues *Sulfid* isoliert der Zus. $C_7H_{14}S$, Kp.₇₄₈ 161—163°, Kp.₁₅ 51,5—52°, Fl. von viel unangenehmerem Geruch als das Ausgangsmaterial. $D_{18}^4 = 0,8985$; $n_D^{18} = 1,4774$, besitzt eine Doppelbindung, bildet *Jodmethylat*, $C_7H_{14}S \cdot CH_3J$, Nadeln, flüchtig ohne zu schmelzen bei 157—158°, ll. in W., A., wl. in Aceton, unl. in Ä. Bei Oxydation mit $KMnO_4$ wurden bedeutende Mengen CH_3COOH nachgewiesen, woraus folgt, daß das neue Sulfid folgende Konst. haben muß: $CH_3-S-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_3$. Beim Erhitzen im Rohr bei 120° von Sulfid mit CH_3J in Acetonlsg. entsteht *Trimethylsulfoniumjodid*, $(CH_3)_3 \cdot SJ$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 951—59. 20/7. 1916. Kiew, Organ. Lab. der höheren Frauenkurse.) OEHRN.

G. Korschun, *Zur Kinetik der Verseifung von Pyrrolderivaten*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 581—609. 28/4. 1916. — C. 1916. II. 913.) OEHRN.

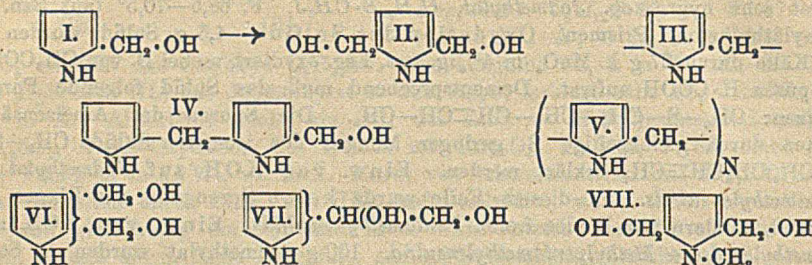
G. Korschun und A. Gunder, *Die Verseifung einiger Pyrrolmonocarbonsäureester bei 98,3—98,7°*. Der Inhalt deckt sich mit einer früheren (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris 19. 221; C. 1916. II. 916) Veröffentlichung der Vff. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 667—90. 28/4. 1916. Petrograd. Univ. Charkow.) OEHRN.

G. Korschun und A. Gunder, *Die Verseifung von Pyrrolmonocarbonsäureestern bei 50°*. Der Inhalt deckt sich mit der früheren (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris 19. 164; C. 1916. II. 913) Veröffentlichung der Vff. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 610—37. 28/4. 1916. Petrograd. Univ. Charkow.) OEHRN.

G. Korschun und A. Gunder, *Die Verseifung von Pyrrolcarbonsäureestern bei 50°*. Der Inhalt deckt sich mit der früheren (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris 19. 221; C. 1916. II. 916) Veröffentlichung der Vff. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 637—70. 28/4. 1916. Petrograd. Univ. Charkow.) OEHRN.

W. W. Tschelinzew und B. W. Maxorow, *Untersuchungen über Kondensationen von Pyrrol und p-Methylpyrrol mit Formaldehyd und über die Darstellung von Glykolen der Pyrrolreihe*. Vff. geben eine histor. Übersicht über Unters. von Pyrrol u. seinen Derivv. mit Aldehyden. Diese Angaben sind mangelhaft, u. es finden sich keinerlei Angaben über die B. kondensierter Pyrrolkerne, die dem Chlorophyll u. Hämin ähnlich wären. Um zu solchen Übergangsverb. zu gelangen, ist es notwendig, die Kondensationen von Pyrrol u. seinen Derivv. mit freier α -Stellung mit Formaldehyd u. Glyoxal näher zu untersuchen. Die ersten Unters. dieser Art stammen von MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 2974) u. PICTET (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1166; C. 1907. I. 1201), ohne jedoch befriedigendes Resultat zu ergeben. Vff. haben daher diese Arbeiten aufgenommen u. festgestellt, daß verschiedene Prodd. entstehen, je nachdem man in alkal. oder sauren Medien arbeitet. Zuerst entstehen in alkal. Medien Prodd. vom Typus I., die in Glykoll (II.) über-

gehen, wobei die Kondensation ausschließlich in α -Stellung erfolgt. In sauren Medien, oder auch bei Kondensationen ohne Zusatz von Säuren, bilden sich zuerst unter Wasseraustritt Kerne vom Typus III., die sich dann weiter kondensieren zu Prodd. vom Typus IV.



Experimentelles. Kondensationsverss. mit Mineralsäuren als Katalysator (nach PICTET). Pyrrol u. Formaldehydsg. (4 $\frac{1}{10}$ ig) wurden in äquimolekularen Mengen zusammengegeben unter Zusatz von 1–2 Tropfen H₂SO₄. Unter Erwärmung Trübung der Fl., nach 24 Stdn. Extraktion mit Ä. Im Gegensatz zu PICTET erhielten Vff. keinen weißen, unl. Körper, sondern eine durchsichtige, schwach rosa gefärbte Verb. (C₈H₈N₂), F. 82–83° (aus Bzl. gereinigt). Wahrscheinlich hat sie analoge Konst. (V.), wie das Kondensationsprod. Pyrrol-Aceton (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 127; C. 1922. III. 1295). Durch Säuren wird sie in eine orange gefärbte Verb. C₈₀H₈₈O₂N₄ verwandelt. Amorph, zwl. in A., Aceton, unl. in Ä., Bzl., Chlf. Verändert sich beim Liegen. Durch HCl in alkoh. Lsg. orangegelbe Verb. C₂₈H₂₄N₄O₈, sehr unbeständig. Bei Verss. ohne Zusatz von Säuren entstanden analoge Körper. — Mit 20 $\frac{1}{10}$ ig. CH₂O-Lsg. bildet sich eine schwach gefärbte Verb. C₂₇H₃₀N₄O₈, die sich anders verhält als die früher beschriebene. Sie ist unl. in Lg., Bzl., Bzn. u. W., ll. in den übrigen Lösungsm. Durch Einw. von Säuren wird sie in einen hellgelb gefärbten Körper verwandelt, unl. in den üblichen Lösungsm.

Versuche in alkal. Medien (eigene Methode). Äquimolekulare Mengen Pyrrol u. 4 $\frac{1}{10}$ ig. Formaldehydsg. in Ggw. von 1–3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH-Lsg. wurden vermischt. Die Lsg. färbt sich langsam gelb, ohne Nd. zu bilden. Durch Eindampfen wurde eine harzige braune Substanz, C₁₀H₁₂NO₂, erhalten, wl. in W., unl. in Ä. — 1 Mol. Pyrrol wurde mit 2 Mol. 10 $\frac{1}{10}$ ig. Formaldehydsg. in Ggw. von KOH zusammengegeben. Nach 5 Stdn. wurde die klare Lsg. mit K₂CO₃ u. A. gesätt., wobei sich dicker ölhaltiger Körper ausscheidet, ll. in W., A., wl. in Ä., zwl. Bzl., Chf. Aus wss. Lsg. fällen Säuren orange Flocken, C₈H₁₂NO₃. — 7 g Pyrrol, 20 ccm 37 $\frac{1}{10}$ ig. Formaldehydsg. mit 40 ccm W. u. 80 ccm einer gesätt. K₂CO₃-Lsg. vermischt, wurden auf 80–90° erhitzt. Die Lsg. färbte sich gelb, darauf wurde sie mit K₂CO₃ gesätt. u. mit A. extrahiert. Der alkoh. Auszug wurde nach Einengen mit Ä. versetzt, das hierbei austallende Harz filtriert, das Filtrat eingedampft (im Vakuum). Es hinterbleibt eine helle zähe Fl., die nach 10 Tagen erstarrte. Zähe Krystalle aus Chlf., F. 117–118°, ll. in W., Aceton, A., CH₂OH, Chlf., Ä., swl. in Bzl. Durch Säuren u. auch einige Salze, wie CaCl₂, ZnCl₂, FeCl₃, werden orange Flocken erhalten, C₆H₈NO₃, wahrscheinlich VI. oder VII. Zur Feststellung der Konst. wurde oxydiert. Eine aus 110 g AgNO₃ mit KOH u. NH₃ bereitete Ag₂O-Lsg. wurde mit 7 g dieser Substanz versetzt, $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt u. mit H₂SO₄ angesäuert. Aus Ä. farblose Krystalle, C₆H₈NO₄, F. 250° (Zers.). Wahrscheinlich identisch mit einem von CIAMICIAN u. SILBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 1956) aus α, α' -Diacetylpyrrol erhaltenen Körper. — Aus Ag-Salz u. CH₃J Methyl ester, C₈H₈NO₄, F. 132°. — Mit Br₂ Dibromid, C₈H₈O₂NBr₂, F. 222°.

— Mit Säuren gibt Glykol flockigen orangen Körper, $C_{18}H_{22}N_2O_8$, unl. in allen Lösungsmm.

Kondensationen mit *p*-Methylpyrrol. Auch hier findet in alkal. Medien Kondensation von 1 Mol. Pyrrol mit 2 Mol. Formaldehyd statt, wahrscheinlich unter B. von VIII. 7 g *p*-Methylpyrrol, 20 ccm 37%ig. Formaldehydsg. mit Lsg. von 1—2 g K_2CO_3 in 40 ccm W. wurden 3—4 Tage stehen gelassen. Geringer Nd. eines komplizierten Nebenprod. wurde abfiltriert, die Lsg. mit K_2CO_3 gesätt. u. mit A. extrahiert. Nach Abdampfen des A. im Vakuum weiße Nadeln, $C_7H_{11}NO_5$, F. 113—114°, ll. in A., Aceton, Chlf., Pyridin, wl. in Ä., Bzl. Mit Säuren bilden sich orange gefärbte Körper. Mit Ag_2O , besser mit Na_2O_2 u. $KMnO_4$, findet Oxydation statt unter B. von α, α' -*p*-Methylpyrroldicarbonsäure, $C_4H_7NO_4$, F. 153—157° (FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2504; C. 1916. II. 915). — *Methylester*, $C_9H_{11}NO_4$, F. 80—81°, ll. in A., Ä., Aceton, CH_3OH , l. in Chlf., Bzl., riecht nach Methylester der Anthranilsäure. — *Dibromid*, $C_6H_2Br_2NO_4$, F. 159°. — Mit Säuren entsteht aus dem Glykol oranger Körper, $C_{19}H_{16}NO_8$, unl. in den üblichen Lösungsmm. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 748—78. 20/7. 1916. [Dez. 1915.] Petrograd. Moskau.) OEHREN.

W. W. Tschelinzew und B. W. Maxorow, *Über eine neue Darstellungsweise von α, α' -Pyrroldicarbonsäuren*. Durch Oxydation der Kondensationsprod. Pyrrol-Formaldehyd ist es Vff. gelungen, α, α' -Pyrroldicarbonsäuren leicht darzustellen. Für α, α' -Pyrrolglykol hat sich die Oxydation mit Silberoxyd am besten erwiesen, für *p*-Methyl- α, α' -pyrrolglykol mit Na_2O_2 u. $KMnO_4$.

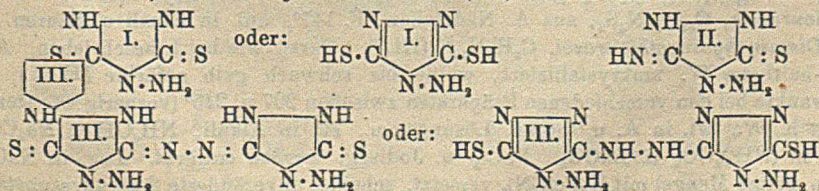
Experimentelles. Zur Oxydation von *Methanolpyrrolglykol* haben Vff. für 10 g Ausgangsprod. statt 108 g $AgNO_3$, 160 g $AgNO_3$ verwendet, mit KOH versetzt u. das Ag_2O in NH_3 gel. Bei gewöhnlicher Temp. dauert die Oxydation ca. 24 Stdn., zum Schluß empfiehlt es sich, $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade zu erhitzen. Das Ag_2O wurde abfiltriert, die Lsg. mit H_2SO_4 angesäuert u. mit Ä. extrahiert. Ausbeute: 9,3 g α, α' -Pyrroldicarbonsäure, $C_6H_8O_4N$. Ganz weiß durch wiederholtes Umkrystallisieren aus A. (6,6 g). — Bei Oxydation des Methanolpyrrolglykols mit $KMnO_4$ erhielten Vff. je nach Arbeitsweise in schlechter Ausbeute α -Pyrrolaldehyd, F. 46°, u. Gemische aus *Mono*- u. *Dicarbonsäuren*. Die Oxydation von *p*-Methylpyrrolglykol verläuft langsamer. Am besten wurden 10 g Glykol mit 170 ccm W. versetzt u. bei nicht über 3° ca. 24 g Na_2O_2 eingetragen, danach 2 Stdn. bei —4 bis 0° stehen gelassen u. mit wss. 4%ig. $KMnO_4$ bis zur vollständigen Oxydation versetzt. (Das Filtrat darf zum Schluß keine Färbung mit HCl zeigen.) Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus A. + W. erhält man 6,7 g (56% d. Th.) reine *p*-Methyl- α, α' -pyrroldicarbonsäure, $C_7H_7O_4N$, F. 153—157° (Zers.). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 779—90. 20/7. 1916. [Dez. 1915.] Petrograd. Moskau.) OEHREN.

Erich Benary, Helene Soenderop und Erich Bennewitz, *Über Oxalsäurederivate des Benzo- und p-Toluacetodinitrils*. Nach den Erfahrungen bei der Kondensation von Diacetonitril mit Oxalester bei Ggw. von C_7H_5ONa (vgl. BENARY u. SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2157; C. 1921. III. 1238) war die Annahme berechtigt, daß auch die von v. MEYER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 18; C. 1914. II. 566) aus Benzo- u. *p*-Toluoacetodinitril mit Oxalester erhaltenen Prodd. N-Derivv. sein müßten. Verss. der Vff. haben eine Bestätigung der Vermutung gebracht; nach dem Pyridinverf. entstehen auch hier isomere C-Derivv. Aus C-Äthoxalbenzoacetodinitril + Phenylhydrazin entsteht das Pyrazolderiv. I., aus der *p*-Tolylverb. das entsprechende Homologe. Oxydation von I. mit $KMnO_4$ führt zur Säure II, die zu 1,3-Diphenylpyrazol-4,5-dicarbonsäure verseifbar ist. N-Äthoxalbenzoacetodinitril + Phenylhydrazin lieferte 1,3-Diphenylimidopyrazolin, die *p*-Tolylverb. 1-Phenyl-3-*p*-tolyl-5-imidopyrazolin. Die von v. MEYER (l. c.) aus den N-Verbb. erhaltenen Prodd. sind dementsprechend zu ändern. Verseifung des

entsteht kein Imidolacton. Zers. des Cu-Salzes in Ä. mit H_2S gab *Benzoacetodinitril-C-oxalsäure*, $C_{11}H_9O_3N_2$, F. 132° unter Rotfärbung u. Gasentw., ll. in Na_2CO_3 , mit Mineralsäuren in das Imidolacton übergehend, l. in W. u. A. unter Zers., Rückstand der Lsg. sirupartig, l. in w. Aceton unter Zers. — Aus N-Äthoxalylbenzoacetodinitril (F. 90°) (vgl. v. MEYER, l. c.) entsteht Verb. V., F. 259°, ebenso ist das Amid (F. 199°) als N-Deriv. anzusehen. — *C-Äthoxalyl-p-toluacetodinitril*, $C_{14}H_{14}O_3N_2$, aus A. Nadeln, F. 132–133° (Zers.), ll. in h. A., CH_3OH , Chlf., Bzl., Aceton, 50%ig. CH_3COOH , wl. in Ä., unl. in W. u. PAe. — *1-Phenyl-3-p-tolyl-4-cyan-5-carbonsäurephenylhydrazid*, $C_{24}H_{19}ON_5$, aus A. seidenglänzende Nadeln, F. 224–225°, ll. in A., Aceton u. Bzl., l. in Toluol, unl. in PAe. u. Lg., Lsg. in konz. H_2SO_4 mit $FeCl_3$ violett. Erhitzen mit KOH führt zu *1-Phenyl-3-p-tolyl-4-carbamidopyrazol-5-carbonsäurephenylhydrazid*, $C_{24}H_{21}O_2N_2$, aus Eg. Nadelchen, F. 266–268°, unl. in organ. Lösungsmm., außer Pyridin u. viel Eg. — *1-Phenyl-3-p-tolyl-4-cyanpyrazol-5-carbonsäure*, $C_{18}H_{15}O_2N_3$, aus vorvorigem in Aceton mit $KMnO_4$, aus verd. A. Nadeln, F. 208–209°, ll. in A., Ä., Aceton u. h. 50%ig. CH_3COOH , unl. in Bzl. u. Ä. — *p-Toluacetodinitril-C-oxalsäureamid*, $C_{12}H_{11}O_2N_3$, B. analog der Benzoverb., bei 175° unter Braunfärbung beginnende Zers., F. 195 bis 196° (Schwarzfärbung), unl. in k. Lösungsmm., swl. in h. A., Aceton u. Eg., unl. in Chlf., Ä., Bzl. u. PAe.; reagiert in CH_3COOH -Lsg. mit $C_6H_5NHNH_2$ wie der Ester; beim Kochen mit W. entsteht unter teilweiser Zers. das NH_4 -Salz der *p-Toluacetodinitriloxalsäure*. — *p-Toluacetodinitril-C-oxalsäureimidolacton*, $C_{12}H_{10}O_3N_2$ (III), aus C-Äthoxalyl-p-toluacetodinitril mit NaOH, aus CH_3COOH oder Eg. Nadeln, bei 301° verkohlend, swl. in A., W., verd. CH_3COOH u. Eg., unl. in Na_2CO_3 u. NH_4OH . Mit $C_6H_5NHNH_2$ entsteht *3-p-Tolyl-4-carbamidopyrazol-5-carbonsäurephenylhydrazid*. — NH_4 -Salz der *p-Toluacetodinitril-C-oxalsäure*, $C_{11}H_{13}O_3N_3$, B. analog der Benzoverb.; aus A. mit Ä. gefällt, F. 165–166° unter Gasentw. u. Braunfärbung. — *p-Toluacetodinitril-C-oxalsäure*, $C_{12}H_{10}O_3N_2$, durch Zerlegung des Cu-Salzes analog der Benzoverb., aus Ä. F. 149° (Gasentw. u. Rotfärbung), ll. in Na_2CO_3 , mit Mineralsäuren B. von III. — Aus *N-Äthoxalyl-p-toluacetodinitril* (F. 142°) erhaltenes Amid (F. 206°) u. Säure (F. 283°) sind ebenfalls N-Derivv. — *C-Oxalylbisdiacetodinitril*, $C_{10}H_{10}O_2N_4$, aus Diacetodinitril + Pyridin in Ä. mit Oxalylchlorid, aus CH_3OH Prismen, von 195° an langsam verkohlend; bildet sich auch bei Abwesenheit von Pyridin; ist wl. in A., CH_3OH u. Eg., unl. in W., Bzl., Aceton, Ä., Essigester, Chlf. u. Toluol. Mit $C_6H_5NHNH_2$ entsteht *1-Phenyl-3-methyl-4-cyanpyrazol-5-carbonsäurephenylhydrazid*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 910–17. 11/4. [26/2.] Berlin.)

HABERLAND.

F. Arndt und Franziska Bielich, *Ringschlüsse an schwefelhaltigen Dicarbohydraziden*. III. *Die Einwirkung von Hydrazin auf Hydrazodicarbonthamid*. (II vgl. ARNDT, MILDE u. TSCHENSCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 341; C. 1922. I. 749.) Bei der Einw. von Hydrazin auf Hydrazodicarbonthamid entsteht nicht, wie PURGOTTI u. VIGANÒ (Gazz. chim. ital. 31. II. 563; C. 1902. I. 480) annehmen, ein Dithio-p-urazin, sondern, worauf schon STOLLÉ (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 416; C. 1907. II. 250) hinwies, *N-(4)-Aminodithiourazol* (I); die B. von I. konnten Vf. bestätigen, es entatehen dabei außerdem noch *N-(4)-Aminoiminothiourazol* (II) u. wahrscheinlich *4,4'-Diaminohydrazothiourazol* (III). Beim Arbeiten in wss. Lsg.

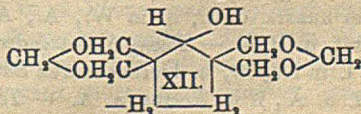
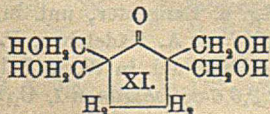
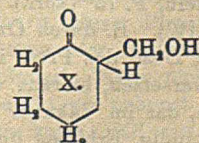
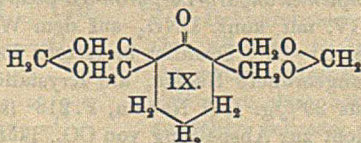
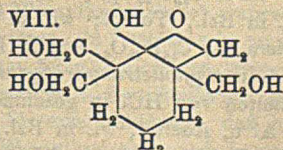
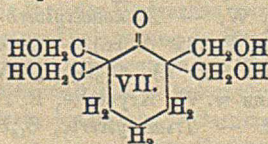
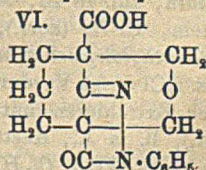
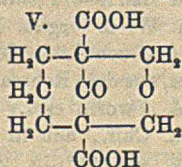
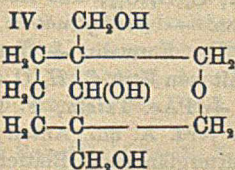
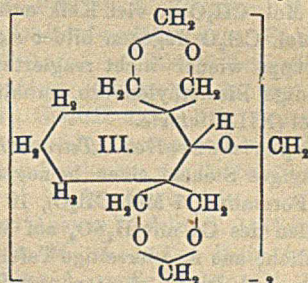
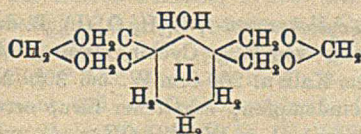
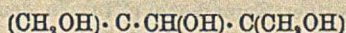


tritt die B. von II. gegen I. u. III. sehr zurück. Die Rkk. der Substanzen lassen sich mit den aufgestellten Formeln gut vereinen.

Experimentelles. Bei Nacharbeitung der von PURGOTTI u. VIGANÒ (l. c.) angegebenen Arbeitsvorschriften erhielten Vff. andere Resultate. Beim Kochen von 1 Mol. Hydrazinhydrat mit 1 Mol. Hydrazodicarbonthiamid in A. entweichen im Gegensatz zu den Angaben von PURGOTTI u. VIGANÒ NH_3 u. H_2S , u. es scheidet sich zum Teil unverändertes Thiamid ab. Nach Eindampfen der alkoh. Lsg., Aufnehmen mit W. u. Ansäuern mit starker HCl fällt ein chlorfreier krystallin. Nd., im Filtrat ist II. als Chlorhydrat gel. Der erhaltene Nd. enthält unverändertes Hydrazodicarbonthiamid neben I. u. III. Die Trennung vom Thiamid geschah durch Schütteln mit Na_2CO_3 , worin es wl. ist. — *N-(4)-Aminoiminothiourazol*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{S}$ (II.), durch Kochen von 1 Mol. Hydrodicarbonthiamid mit 3 Mol. Hydrazinhydrat in A. bis Entw. von NH_3 u. H_2S beendet, nach Eindampfen der alkoh. Lsg. in W. lösen, mit konz. HCl ansäuern, ausgeschiedene Krystalle können, wenn sie thiamidfrei sind [keine Trübung der Lsg. in Alkali auf Zusatz von $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$] wie unten angegeben, verarbeitet werden. Salzsaurer Filtrat wird mit CH_3COONa versetzt, worauf das Urazol ausfällt. Aus sd. W. Blättchen, F. 240—242° (Zers.), fast unl. in A., Ä. u. organ. Lösungsm., amphoter mit überwiegenden Säureeigenschaften, l. in Alkalien, NH_4OH u. in Mineralsäuren, unl. in CH_3COOH . Lsg. in NaOH gelb, schäumt auf Zusatz von $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ auf u. färbt sich braun. Mit 2 n.- HNO_3 erfolgt Lsg., woraus in der Kälte ein weißes Nitrat, F. 153° unter NO-Entw., ausfällt. Mit Dimethylsulfat entsteht ein *Methyläther*, der sehr ll. in W., so daß er sich auch aus konz. Lsg. nicht isolieren ließ. — *Benzalverb. des Aminoiminothiourazols*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6\text{S}$, aus A. gelbliche Prismen, F. 274° (vorheriges Dunkelwerden), l. in Laugen u. NH_4OH mit gelber Farbe, wobei jedoch allmählich $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ zurückgebildet wird. — *S-Methyläther der Benzalverb.*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_6\text{S}$, aus verd. A. Sintern bei 235°, F. 242°, l. in A. u. Ä., wl. in W. u. organ. Lösungsm., unl. in Säuren u. Basen. — *N-4-Aminodithiourazol*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2$, (I.) 10 g Hydrazodicarbonthiamid + 9—10 g Hydrazinhydrat in 60—75 ccm W. werden 262¼ Stdn. unter Rückfluß gekocht, nach Filtrieren mit konz. HCl stark angesäuert, ausgefallter Krystallbrei (wenn frei von Thiamid) mit 2 n.- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. kochen, bis Lsg. erfolgt ist. Beim Abkühlen krystallisiert III., Filtrat wird eingeengt u. durch konz. HCl Aminodithiourazol gefällt. Aus schwach angesäuertem W. weiße Nadeln, F. 228° (Zers.), Sintern bei 225°, ll. in h. W., wl. in A., unl. in organ. Lösungsm. Stark sauer, ll. in NaOH, NH_4OH , Na_2CO_3 u. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Der von PURGOTTI u. VIGANÒ als schwach bas. beschriebene Körper mit F. 198—199°, von STOLLÉ für Aminodithiourazol erklärt, existiert nicht. — *Disulfid des Aminodithiourazols*, $(\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2)_2$, aus der HCl-Lsg. von I. mit FeCl_3 , gelbliche M., wl. in allen Lösungsm., l. in Alkali; in NH_4OH gelöst, mit Säure gefällt (wobei teilweise Zers. unter Abspaltung von SO_2) F. unscharf 214°; mit Zn-Staub in NH_4OH erfolgt Rückbildung von I. — *Salse des Aminodithiourazols*. Disilbersalz, $(\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2)_2\text{Ag}_2$, weiß. Bariumsals, $(\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$, durch Kochen von I. mit festem BaCO_3 , glänzende Krystalle, ll. in h. W., wl. in k. W. — *Benzalverb. von I.*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_4\text{S}_2$, aus Bzl.-Lg. schwach gelbe Krystalle, F. 136°, l. in Laugen mit gelber Farbe unter Verseifung. NH_4OH -Lsg. + $(\text{OH})_2\text{SO}_4$ gibt öligen Methyläther. — *Dibenzyläther des Aminodithiourazols*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$, aus A. Nadelchen, F. 147°, unl. in Alkali u. Säuren. — *4,4-Diaminohydrazothiourazol*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_{10}\text{S}$ (III.?). Darst. wie bei I. beschrieben. Aus HCl-haltigem W. umkrystallisiert, weiße bis schwach gelb gefärbte Nadeln, F. schwankte bei den verschiedenen Präparaten zwischen 207 u. 225° (vorheriges Sintern), ll. in h. W., wl. in A. u. organ. Lösungsm., sl. in Alkali, NH_4OH u. Na_2CO_3 , unl. in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ u. BaCO_3 . FeCl_3 - u. Jodlsgg. werden entfärbt. Lsg. in NaOH (eben nötige Menge) mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ versetzt, scheidet unveränderte Ausgangssubstanz

aus, mit überschüssiger NaOH + überschüssigem $K_3Fe(CN)_6$ unter Aufschäumen Kirschrotfärbung (Azork.). Salpetersaure Lsg. von III. + $AgNO_3$ gibt weißes Silbersalz, das schnell dunkel wird. In NH_4OH -Lsg. wird ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. zu Ag reduziert. — Benzalverb., $C_{18}H_{16}N_{10}S$, aus A. Nadeln, F. 215° (Zers.), l. in Laugen unter Hydrolyse. — Benzyläther des Diaminohydrazotourazols, $C_{18}H_{20}N_{10}S_2$, aus A. Blättchen, F. 214° (Zers.), ll. in A. u. Aceton, wl. in W. u. Ä., l. in Mineralsäuren unter Abscheidung wll. Salze. Nitrat, F. 132°. — Benzalverb. des Benzyläthers, $C_{22}H_{28}N_{10}S_2$, aus verd. A. Nadelchen, F. 136–137°, Chlorhydrat. F. 181°, anfangs ölig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 809–17. 11/4. [20/1.] Breslau.) HABERL.

C. Mannich und W. Brose, Über die Synthese von Ketoalkoholen und mehrwertigen Alkoholen aus cyclischen Ketonen und Formaldehyd. TOLLENS (LIEBIGS Ann. 289. 46) hat gezeigt, daß aliph. Aldehyde u. Ketone bei Ggw. von Kalkmilch sich mit HCHO zu mehrwertigen Alkoholen kondensieren, indem sämtliche H-Atome, die an einem der CO-Gruppe benachbarten C-Atom sitzen, durch CH_2OH ersetzt werden und gleichzeitig die CO-Gruppe in COH umgewandelt wird. Vff. fanden, daß sich die Rk. auch auf cycl. Ketone anwenden läßt. Cyclohexanon, o- u. p-Methylcyclohexanon, Cyclopentanon lieferten alkoholartige Verbb., dagegen reagierten Menthon, Carvon u. Campher nicht. — Cyclohexanon bildete mit CH_2O (6 Mol.) bei Ggw. von Kalk einen 5-wertigen Alkohol, Tetramethylol-2,2,6,6-cyclohexanol-1 (L), von süßem Geschmack, später bitter schmeckend; wie Glycerin u

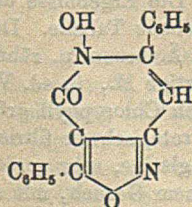


Mannit vermag die Verb. Ferri- u. Cuprisalze vor der Fällung mit Alkalien zu schützen u. mit Borsäure stark saure Komplexverb. zu geben. Eine Oxydation mit HNO_3 gelang nicht. Bei Ggw. von HCl vereinigt sich der Alkohol mit CH_2O zu acetalartigen Verb., wobei II. u. III. gleichzeitig entstehen. Gegen konz. HCl ist der Pentit auch beim Kochen beständig. Mit PCl_5 u. SOCl_2 entstehen amorphe halogenfreie Prodd. Beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 entsteht eine kleine Menge stark riechendes, mit Wasserdampf flüchtiges Öl, hauptsächlich aber amorphe, in W. unl. Massen. Einleiten von HCl in geschmolzenes I. führt zu einem cycl. Äther (IV.), der durch HNO_3 zu *3,5-Trimethylentetrahydro-1,4-pyron-3,5-dicarbonsäure* (V.) oxydiert wird. Durch Verminderung des CH_2O konnten bei der Rk. mit Cyclohexanon Zwischenprodd. gefaßt werden. Aus 1 Mol. Cyclohexanon + 4 Mol. CH_2O entstand ein Ketoalkohol, *Tetramethylol-2,2,6,6-cyclohexanon* (VII., bezw. VIII.), bei dem die CO-Gruppe durch Ketonreagenzien nicht nachgewiesen werden konnte, woraus aber mit CH_2O + HCl ein Bismethylenäther (IX.) entstand, der sich zu einem als ident. mit II. festgestellten Prod. reduzieren ließ. Mit $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ entsteht aus VII. eine Bisbenzylidenverb., die sich durch Kochen mit HCl wieder leicht spalten läßt. — Aus 1 Mol. CH_2O u. 1 Mol. Cyclohexanon entsteht *2-Methylcyclohexanon* (X.). Analog dem Cyclohexanon bilden seine o- u. p- CH_3 -substituierten Derivv. einen 4-, bezw. 5-wertigen Alkohol mit überschüssigem CH_2O . — *Cyclopentanon* verhält sich bei dieser Rk. anders als alle bisher untersuchten Ketone. Mit 9 Mol. CH_2O u. viel Kalk entsteht ein amorphes hochmolekulares Prod. Mit 4–6 Mol. CH_2O dagegen bildet sich ein 4-wertiges Ketoalkohol (XI.), in dem die CO-Gruppe wieder nicht reagierte; es konnte jedoch auch hier wieder eine sehr beständige Bismethylenverb. erhalten werden, die durch Red. einen einwertigen Alkohol (XII.) lieferte.

Experimentelles. *Tetramethylol-2,2,6,6-cyclohexanol-1*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (I), B. durch mehrtägliches Stehen einer homogenen Mischung von 20 g Cyclohexanon (2 Mol.), 115 g Formalin (11 Mol. CH_2O), 10 g gelöschtem Kalk u. 200 cem W. bei 30° . Nach Ausfällen des Ca mit H_2SO_4 auf Wasserbad eindampfen, erhaltener Sirup erstarrt allmählich; aus A. vierseitige Tafeln, F. 131° (korr.), ll. in W., CH_3OH u. A., wl. in Pyridin, unl. in Ä., Aceton und Bzl. — *Pentaacetylverb.*, $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$, aus Aceton Nadeln, F. 75° (korr.), ll. in h. W. u. organ. Lösungsm. — *Methylenäther des Tetramethylolcyclohexanols*; aus 6 g von I. in 20 cem 30% ig. Formalin + 10 cem konz. HCl durch Verdunstenlassen, aus dem Rohmaterial erhält man *Verb. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$* (II) durch Extrahieren mit 50% ig. A., worin es l.; aus Bzl. + PAe. Tafeln, F. 119° (korr.), ll. in A., Aceton, Bzl. u. Chlf., unl. in PAe. In verd. A. unl. Anteil bestand aus *Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{40}\text{O}_{10}$* (III.), aus 96% ig. A. perlmutterglänzende Blättchen, F. 242° , l. in Bzl., Toluol; wl. in A., unl. in W. — *Monoacetylverb. des Bismethylenäthers II*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_8$, aus h. Lg. Rhomben, F. 135° (korr.). — *4-Oxy-3,5-trimethylen-3,5-dimethylolitetrahydropyran* (cycl. Äther von I.), $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (IV.), durch kurzes Einleiten von HCl in geschmolzenes I., aus w. W. Krystalle, F. 144° (korr.), ll. in W., A. u. Aceton, wl. in Bzl., Ä. u. Chlf. — *Triacetylverb.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_7$, aus PAe. Tafeln, F. 72° (korr.). — *3,5-Trimethylentetrahydro-1,4-pyron-3,5-dicarbonsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$ (V.). B. durch Oxydation von IV. mit konz. HNO_3 auf dem Wasserbad ($40\text{--}50^\circ$), Dest. des Prod. im Vakuum bei $50\text{--}60^\circ$, Destillat in Aceton lösen, mit w. Bzl. versetzen, hieraus warzenförmig angeordnete Nadeln, die Krystalllösungsm. enthalten, das im Vakuum entweicht. Aus 20% ig. HCl Nadeln, F. 218° (korr.); ist sehr beständig, Erhitzen über F. führt nicht zur Abspaltung von CO_2 , läßt sich im Vakuum unzers. dest., ll. in W., A., Aceton, Ä., Eg. u. Essigester, unl. in Bzl., Lg., Chlf. u. PAe. — *Phenylhydrazinderiv.*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$, aus A. Nadelchen, F. 251° (korr.), l. in Na_2CO_3 u. hieraus durch Säuren wieder fällbar, unl. in W. u. Bzl., wl. in Chlf. u. Ä., l. in Aceton u. A. — *Tetramethylol-2,2,6,6-cyclohexanon-1*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$

(VII., bezw. VIII.), 10 g Cyclohexanon (1 Mol.), 4 Mol. CH_2O u. 100 ccm W., mit wenig $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0,5 g) alkal. gemacht, 8 Tage stehen lassen, aus A. Pyramiden, F. 143° (korr.), ll. in W., A. u. CH_3OH , wl. in Aceton u. Chlf., unl. in Bzl. — *Tetraacetylverb.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_8$, aus Aceton + PAe. Prismen, F. 140° (korr.). — *Bis-methylenäther*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (IX.), aus A. Prismen, F. 150° (korr.); ll. in Bzl., Toluol u. Chlf., wl. in A. u. Ä. Red. von IX. mit $\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ führte zu II. — *Bis-benzylidenäther*, $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_6$, aus Toluol oder A. weiße Nadeln, F. 230,5° (korr.), wird beim Dest. mit 15-facher Menge 20%ig. HCl in die Komponenten gespalten. — *Methylol-2-cyclohexanon-1*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ (X.), 1 Mol. Cyclohexanon u. 1 Mol. CH_2O werden gemischt u. bis zur beginnenden Trübung mit W. versetzt, darauf Zusatz von wenig $\text{Ca}(\text{OH})_2$, nach beendeter Rk. mit CH_3COOH neutralisieren, mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ausfallen, wobei Ölabscheidung eintritt. Durch fraktionierte Dest. wurden erhalten bei Kp_{17} 80° Cyclohexanon, von 80—135° Öl, das bei Kp_{16} 114—115° gereinigt wurde. Prod. ist gegen Alkalien u. Säuren empfindlich, letztere scheinen Abspaltung von W. zu bewirken. *Acetylverb.*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$, wurde daher mit CH_3COCl in Pyridinlg. dargestellt, farbloses, esterartig riechendes Öl, Kp_{15} 134—136°. — *Phenylhydrason*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ON}_2$, aus Essigester Prismen, F. 129°, am Licht dunke werdend. — *Methyl-4-tetramethylol-2,2,6,6-cyclohexanol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_5$, B. analog I. aus p-Methylcyclohexanon (1 Mol.) + 5,5 Mol. CH_2O unter Zusatz von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, aus A. weiße Nadelchen, F. 150° (korr.), l. in W., CH_3OH u. A., wl. in Aceton, fast unl. in Chlf. u. Bzl. — *Pentaacetylverb.*, $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$, aus PAe. + Ä. Blättchen, F. 139° (korr.). — *Bisbenzylidenäther des Methyl-2-trimethylol-2,6,6-cyclohexanols*, $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_4$, aus o-Methylcyclohexanon, aus A. Prismen, F. 133° (korr.). — *Methyl-2-trimethylol-2,6,6-cyclohexanon-1*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4$, durch Wasserdampfdest. des vorigen in wss. HCl Lsg., aus Aceton Prismen, F. 100° (korr.), ll. in W., CH_3OH u. A., l. in Aceton. — *Tetramethylol-2,2,5,5-cyclopentanon-1*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_5$ (XI.), aus 10,5 g Cyclopentanon ($\frac{1}{2}$ Mol.), 43 g Formalin ($\frac{1}{2}$ Mol.) u. 0,4 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in mehreren Portionen; aus A. tafelförmige Krystalle, F. 143° (korr.), ll. in W., A. u. CH_3OH , wl. in Aceton, unl. in Ä. u. Bzl., Geschmack süß. — *Tetrabenzoylverb.*, $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{O}_8$, aus Aceton Nadeln, F. 144° (korr.). — *Bismethylenäther*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$, F. 182° (korr.), wl. in W., Ä. u. Lg., ll. in Aceton, A., Bzl. u. Chlf. — *Bisbenzylidenäther*, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_6$, aus A. weiße Nadeln, F. 206,5° (korr.). — *Bismethylenäther des Tetramethylol-2,2,5,5-cyclopentanols-1*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (XII.), durch Red. des vorigen Bismethylenäthers mit sd. A. + Na, aus A. Tafeln, F. 81° (korr.), ll. in Aceton, A. u. W., l. in Ä. — *Monoacetylverb.*, aus Ä. + PAe. Prismen, F. 106° (korr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 833—44. 11/4. [9/2.] Frankfurt a/M.) HA.

I. Schettle, *Über die Inaktivität der γ -Carbonylgruppe einiger Pyron- und Pyridon-derivate*. Die B. eines Hydrazons aus Lutidon mit Phenylhydrazin ist wahrscheinlich durch tautomere Umlagerung in Oxylutidin zu erklären, da Lutidon wie auch andere Pyridonderiv. im allgemeinen mit Phenylhydrazin u. NH_2OH nicht reagieren. Hieraus folgt nach Vf., daß die γ -Carbonylgruppe in *Pyridon* u. *Pyridonderiv.* gegenüber Phenylhydrazin inaktiv ist. Darum hält Vf. es für ausgeschlossen, daß bei Einw.



von Hydroxylamin u. Phenylhydrazin auf Lactamderiv. der Dehydrobenzoylessigsäure (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 668; C. 1916. I. 929) Oxime oder Hydrazine mit der γ -Carbonylgruppe entstehen können. Wenn dieses der Fall wäre, dann hätte ein Isoxazolderiv. von nebenst. Konst. entstehen müssen, welches durch konz. HCl mit nachfolgender Oxydation in α -Phenylisoxazol- γ -carbonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}$, F. 162°, übergehen müßte. Die vom Vf. erhaltene Säure (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 670; C. 1916. I. 929) vom F. 177—179° hat jedoch ganz andere Eigenschaften, was die

frühere Behauptung des Vfs. stützt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 530—32. 28/4. [25/2.] 1916. Petrograd.) OEHRN.

M. A. Rakusin und G. F. Pekarskaja, Über Adsorption von Alkannin in verschiedenen Lösungsmitteln. Nach kurzer Beschreibung der Eigenschaften des Alkannins beschreiben Vff. Adsorptionsverss. des freien Alkannins in Benzinslg. Beim Schütteln mit 10% (des Gewichts der Lsg.) Tierkohle ist die Adsorption vollständig. Sie ist nicht umkehrbar. Die Adsorption der NH_4 - u. *Na-Salze* verläuft sehr schnell u. vollständig. Auch sie ist nicht umkehrbar. Ferner haben Vff. die Adsorption in Anilinslg. untersucht, da Anilin mit Indicatoren nicht reagiert u. eine nicht ionisierte Base ist. Es besteht jedoch eine Affinität zwischen Anilin u. Alkannin, da letzteres weder aus k. noch h. Anilinslg. selbst nicht durch Tierkohle adsorbiert wird. Bei Verminderung der Viscosität der Lsg. durch Zusatz von Ä. findet nicht vollständige Adsorption statt, es wird nur die in Ä. gelöste Menge des Alkannins adsorbiert, woraus folgt, daß die Affinität Anilin-Alkannin größer ist, als die Oberflächenspannung derselben Lsg. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 716—18. 20/7. 1916. Petrograd.) OEHRN.

I. Zaleski, Die Chemie der färbenden Substanzen des Blutes. Übersicht über die Untersuchungen und der gegenwärtige Stand der Frage. Zusammenfassender Bericht über die Entwicklung des Studiums der Blutfarbstoffe von ihren Anfängen bis zur Ggw. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1337—1653. 18/2. 1917.) OEHRN.

M. A. Rakusin und G. D. Flier, Untersuchung über das spezifische Gewicht wässriger Eialbuminlösungen. Vff. stellen fest, daß natürliches *Eiweiß* eine gesätt. Proteinlg. darstellt mit geringen Beimengungen von Asche, Fett usw. Die Sättigungsgrenze von wss. Albuminlg. liegt bei 15,35%. Angaben über höhere Konz. sind falsch. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 458—61. 28/4. [8/2.] 1916. Petrograd, Chem. Lab. „MASUT“. Chem.-Ztg. 47. 66. 2/1.) OEHRN.

M. A. Rakusin und G. F. Pekarskaja, Legumin als Analogon des Caseins. Im Gegensatz zu ABDERHALDEN zählen Vff. Legumin vollständig zu den Caseinarten, da es die wichtigsten Rkk. des Caseins zeigt: 1. Linksdrehung, 2. zeigt keine LIEBERMANNsche Rk. mit konz. HCl, 3. enthält Phosphor (0,16%). Mit Pepsin u. HCl ergab Legumin: $\alpha = -0,31^\circ$; $e = 1$; $c = 0,7278$; $[\alpha]_D = -42^\circ, 88$. Legumin (Präparat von MERCK) zeigte folgende Farbenrkk.: 1. Biuret (1:3030), 2. MILLON (1:1510), 3. ADAMKEWITSCH (1:14920), 4. MOLISCH (1:14920), 5. PETTENKOFER (1:3030), 6. OSTROMYSLENSKY (1:1510). Die Zahlen zeigen die Empfindlichkeitsgrenze. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 469—70. 28/4. [18/2.] 1916. Petrograd.) OEHRN.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

Ossian Aschan und Osk. Rantalainen, Extraktion jüngerer Äste von Kiefer und Fichte mit einigen Lösungsmitteln. Benutzt wurden Äste der beiden Bäume mit 2—4 Jahresringen, die im Mai gesammelt worden waren. Die Ergebnisse der Extraktion mit Ä., A., bezw. W. zeigt eine im Original gegebene Tabelle. Die Extrakte hatten folgende Eigenschaften: aus *Kiefer (Holz)* mit Ä. braun u. zähfl., mit A. dunkler als vorige, zähfl., mit W. braune, schuppenartige M., in sd. W. kolloidal aufquellend; aus *Kiefer (Rinde)* mit Ä. glänzende, durch Chlorophyll grün bis schwarz gefärbte M., mit A. schäumende, rotgelbe bis kirachrote, schwer filtrierbare Lsg., deren Rückstand holzteerartig ist, mit W. braunrote, glasige, sehr spröde M.; *Fichte (Holz)* mit Ä. sirupartig, von stechendem angenehmem Geruch, mit A. rotbraune, teilweise schwarze M. von schwachem Geruch, mit W. rotbraune, glänzende, glasartige M.; *Fichte (Rinde)* mit Ä. grünbraunes Prod., mit A. dunkel-

rotbraune M. von angenehm süßlichem Geruch, mit W. glasige geruchlose M., schwarzbraun, etwas bitter schmeckend. — Die ohne A. u. Ä. nur mit W. behandelten Extrakte zeigen schwachen angenehmen Geruch u. bitteren Geschmack, sind dunkelbraune, glas- oder kittartige hygroskop. Massen. (Brennstoffchemie 4. 101—3. 1/4. [10/1.] Helsingfors.)

HABELAND.

Julia Whelan, *Phytochemische Notizen*. 89. Das Öl von *Bystropogon canus*. Das Öl wurde aus dem Kraute dest. (0,2%) bzw. aus dem wss. Destillat abgeschöpft (0,1%); beide Prodd. waren grün wie Bergamottöl u. rochen mehr nach Fettsäuren als nach Menthol, später pulegonartig. D_{20}^{20} 0,910, bzw. 0,980, $\alpha_D - 0,59^\circ$, n_D^{25} 1,563 bzw. 1,4623, VZ. 183 bzw. 135. Menthol oder Pulegon konnten nicht nachgewiesen werden, da die Menge zu gering war. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 11. 337—38. Mai 1922.)

DIETZE.

Frederick W. Heyl, *Einige Bestandteile von Viburnum Opulus*. Die trockne Rinde gibt an A. ein Harz ab, das Essig-, Baldrian-, Caprin-, Capryl-, Ameisen-, Öl-, Linol-, Cerotin- u. Palmitinsäuren enthält; in den unverseifbaren Anteilen des Harzes sind Spuren Paraffin (F. 65—70°) u. *Myricylalkohol* (F. 77°) enthalten. Der Ä.-Auszug des Harzes liefert *Phytosterolin*, $C_{28}H_{46}O_8$, F. 265—275°, Acetat F. 167 bis 168°, sowie ein Phytosterol, $C_{27}H_{46}O \cdot H_2O$, F. 138°, Acetat F. 121—123°, $\alpha_D - 37,8^\circ$. Die Chlf.- u. Essigätherauszüge krystallisieren nicht; der alkoh. Auszug enthält ein Säureharz, das beim Verseifen leicht Essig- u. Baldriansäure gibt. Die in W. l. Stoffe enthalten Essig- u. Baldriansäure, Tannin, Sucrose, Glucose u. ein esterähnliches Harz, das bei der Hydrolyse Essig- u. Baldriansäure liefert. Die Fällung mit Pb-Subacetat enthält eine krystallin. Säure $C_{19}H_{18}O_8$, F. 200—202°. Nach BOURQUELOTS Verf. wurde ein Glycosid nachgewiesen, aber nicht isoliert. Alkaloid war nicht zugegen. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 11. 329—36. Mai 1922. Kalamazoo, Mich.)

DIETZE.

John Aberdeen Gunton und George D. Beal, *Eine neue Untersuchung über die Zusammensetzung von Rhamnus Frangula*. Die verwendete Rinde enthält 6,01% Feuchtigkeit, 5,75% Asche, 0,74% Stickstoff, 4,62% Protein, 0,005% HCN, 0,0084% Mn (Cascara 0,0402, Rhabarber 0,0223%), keine Alkaloide; an PÄ wurden 3,8% abgegeben, an Ä. 2,3%, an Chlf. 4,8%, an Äthylacetat 6,8 u. an A. (95%) 36%. Die Rinde enthielt 1,14% freie u. 2,63% gebundene Anthrachinone (frische Frangularinde 0,87 u. 3,39, Cascara 1,11 u. 2,70, Rhabarber 0,29 u. 2,32%). Das Glucosid *Frangulin* schm. scharf bei 229° u. liefert bei Hydrolyse mit Säure oder Emulsin *Emodin* u. *Rhamnose*. Emodin schm. bei 253°, das Acetylderiv. bei 197°, das Dibenzoyl bei 224° u. die Monobromverb. bei 250°. Als Trihydroxymethylantrachinon ist es isomer mit Morindon von *Morinda citrifolia*. *Chrysophanol* oder *Chrysophansäure* kommt frei u. mit Emodinmonomethyläther verbunden vor, F. 190°, Acetylderiv. 204°. *Rhamnoi* ist ein Alkohol vom Quebracholtypus. Die isolierten Zucker sind Rhamnose u. Xylose, letzteres aus dem Holzgewebe; Rhamnose ist ident. mit dem durch Hydrolyse von Quercitrin erhaltenen. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 11. 669—82. Sept. 1922. Urbana.)

DIETZE.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

L. Rosenthaler, *Über einige biochemische Probleme und Verfahren*. Höhere Pflanzenstoffe, homo- u. heterocycl., können sich unmittelbar ohne Enzyme durch Vereinigung niedermolekularer „ungesättigter“ Stoffe bilden; diese Anschauung von der „sprungweisen Entstehung“ höherer Pflanzenstoffe wird der herrschenden von der „etappenweisen Entstehung“ gegenübergestellt. Aus den Stoffen können weiter unmittelbar oder nach Umänderungen, welche sie wieder reaktionsfähiger machen, kompliziertere Stoffe entstehen, z. B. aus aromat. substituierten O-Äthylaminen u. Aldehyden, Derivv. des Isochinolins, aus diesen N-haltige Phenanthrenderivv. u.

dgl. m., u. zwar ebenfalls ohne Mitwrkg. von Enzymen. Die heterocycl. Stoffe der Pflanze sind biochem. dadurch von Interesse, daß viele wahrscheinlich als Exkrete zu betrachten sind. Ein Exkret ist auch Ca-Oxalat; Oxalsäure wird durch Kalk „abgefangen.“ Weiter werden besprochen: Die Abfangversuche von STAHL, von C. NEUBERG, die TREUBSche Hypothese zur Aufklärung des HCN-Problems, sowie die variationsstatist. Verff. des Vf. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33. 14—19. Januar. Bern.) DIETZE.

Otto Warburg und Erwin Negelein, *Über den Energieumsatz bei der Kohlen-säureassimilation.* (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 449—52. 1/11. 1922. — C. 1923. I. 1130.) BYK.

4. Tierphysiologie.

Jean Effront, *Über die Absorption des Pepsins und der Salzsäure durch die Pflanzenbreie.* Der Inhalt deckt sich zum Teil mit demjenigen früherer Mitteilungen (vgl. C. r. soc. de biologie 88. 129; C. 1923. I. 1045). Brei aus Gemüsen u. Früchten absorbiert sowohl Säuren wie Pepsin, im Verhältnis zum Kolloidzustand des Breies, für das Pepsin häufig auch in Abhängigkeit von der Acidität, mit höherer im allgemeinen stärker. Es wird auf die medizin. Verwendbarkeit dieser Feststellungen hingewiesen. (Moniteur scient. [5.] 13. 3—6. Januar.) SPIEGEL.

James Rollin Slonaker und Thomas A. Card, *Die Wirkung einseitiger Nahrung.* I. *Auf das Wachstum.* Ratten nehmen bei einseitiger pflanzlicher Kost um 35% (männlich) u. etwa 26% (weiblich) weniger als n. an Gewicht zu. Die Lebensdauer ist geringer. — Tier. Eiweiß bessert Wachstum u. Lebensdauer. — Die Jungen rein vegetar. ernährter Tiere sind untergewichtig (18 bzw. 14,5%), besonders in den ersten 250 Lebenstagen, Männchen stärker als die Weibchen. (Amer. Journ. Physiol. 63. 503—12. 1/2. 1923. [22/10. 1922.] STANFORD Univ.) MÜ.

W. C. Allee, *Die Wirkung von Cyankalium auf den Stoffwechsel zweier Frischwasserarthropoden.* Heptagenina pulchrella u. Asellus communis erfahren durch KCN die gleiche Stoffwechsellähmung wie höhere Tiere. (Amer. Journ. Physiol. 63. 499—502. 1/2. 1923. [20/11. 1922.] Chicago.) MÜLLER.

W. E. Burge, *Beweis, daß reichliche Eiweißkost den Katalasegehalt des ganzen Tieres vermehrt, Fasten ihn vermindert.* (Vgl. BURGE u. LEICHTENBERG, Amer. Journ. Physiol. 61. 574; C. 1923. I. 696.) Entsprechend der Steigerung des Stoffwechsels durch Eiweißkost u. der Abnahme bei Hunger u. geringer Eiweißzufuhr ändert sich der Blutkatalasegehalt. (Amer. Journ. Physiol. 63. 545—47. 1/2. 1923. [29/11. 1922.] Illinois.) MÜLLER.

Georges Fontès und Alexandre Yovanowitch, *Einfluß des Schlafes auf die Ausscheidung der hauptsächlichsten Stickstoffverbindungen.* (Vgl. CAMPBELL u. WEBSTER, Biochemical Journ. 15. 660; C. 1922. I. 885.) Im Harn von Studenten, die bei dreitägiger Bettruhe gleiche Nahrung aus Rohrzucker, Milch u. W. erhielten, war während des Tages die %ig. Menge an Gesamt-N (54,0 gegen 46,0 in der Nacht), Harnstoff (57,8 gegen 42,2) u. Aminosäure-N (52,0 gegen 48,0) erhöht, dagegen die an NH₃-N (38,4 gegen 61,6) erniedrigt. Eine Erklärung für diese in der Nacht nahezu verdoppelte NH₃-Ausscheidung steht noch aus. (C. r. soc. de biologie 88. 456—58. 17/2. [9/2.*] Straßburg.) WOLFF.

J. Vial, *Über das Schicksal der antisypilitischen Arsenikalien im Organismus.* Durch die EHRlichse Rk. mit p-Dimethylaminobenzaldehyd sind arylaminhaltige Arsenikalien leicht charakterisierbar. Wie aus der Ungerinnbarkeit u. Hämolyse des Blutes zu erkennen ist, bleibt intravenös zugeführtes Salvarsan u. Neosalvarsan beim Hunde mehrere Std. bis über 1 Tag im Blut. — Während dem Urin zugesetzte Arsenobenzole noch in Verdünnung 1:200000 mit obiger Rk. nachweisbar sind, sind sie als solche nach Eingabe weder beim Hunde noch beim Menschen

nachzuweisen; man findet nur anorgan. As u. Phenolsubstanzen. — Auch in den Geweben ist mittels obiger empfindlicher Rk. keine Spur der ursprünglichen As-Verb. nachzuweisen. (C. r. soc. de biologie 88. 525—26. 24/2. [19/2.*] Lyon.) W.F.

H. Labbé und B. Theodoresco, *Änderungen der Glykämie unter dem Einfluß von Fetten beim Diabetiker*. (Vgl. LABBÉ, LABBÉ u. NEPVEUX, C. r. soc. de biologie 85. 399; C. 1922. I. 155.) Zugabe von Olivenöl zur Zuckernahrung erniedrigt, ebenso wie Vff. es früher bei Gesunden beobachtet hatten, auch bei Diabetikern den Blutzuckerspiegel u. kann die Zuckerausscheidung im Harn verhindern. (C. r. soc. de biologie 88. 483—84. 24/2.* Paris.) WOLFF.

H. Labbé und B. Theodoresco, *Änderungen der Glykämie unter dem Einfluß von Fett und Eiweiß bei Gesunden*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Blutzuckerspiegel nüchternen Gesunder steigt nach Traubenzuckergenuß in typ. Kurve (vgl. LABBÉ, LABBÉ u. NEPVEUX, C. r. soc. de biologie 85. 397; C. 1922. I. 155). Gibt man an Stelle des Zuckers frische Butter, so ist kaum ein Anstieg über den Anfangswert des Zuckerspiegels u. nachfolgende leichte mehrstd. Senkung zu beobachten. Noch deutlicher ist dieser Abfall nach Einnahme von Olivenöl. Pferdefleisch dagegen erzeugt eine leichte Erhebung des Zuckerspiegels. Glucose + Olivenöl führt zu einer „konjugierten“ Kurve, um das 3fache verlangsamt Anstieg zu geringerer Höhe als durch Traubenzucker allein. (C. r. soc. de biologie 88. 484—86. 24/2.* Paris, Hôtel-Dieu.) WOLFF.

P. Lemay und L. Jaloustre, *Zurückhaltung von Wismut im Gehirn*. Das in den nach FRESENIUS u. BABO zerstörten Gehirnen zweier mit Bi(OH)_3 behandelter Paralytiker zurückgehaltene, als Chlorid isolierte Bi wird mit H_2S in Bi_2S_3 übergeführt, das im Goochtiiegel mit H_2S -W., A., CS_2 gewaschen wird. Es ergab sich, daß relativ große Mengen Bi im Gehirn zurückgehalten werden (C. r. soc. de biologie 88. 474. 24/2.* Paris.) WOLFF.

Hermann Vollmer, *Über den Einfluß der Proteinkörperbehandlung auf den intermediären Stoffwechsel und den Blutzucker*. Proteinkörper stimmen ähnlich wie manche Hormone den intermediären Stoffwechsel nach einer initialen acidot. Phase in alkalot. Richtung um u. fördern die oxydative Zellfunktion. Spezif. Reizstoffe, wie Tuberkulin, wirken zugleich als unspezif. Proteinkörper u. zeigen die gleiche Stoffwechselwrkg. Durch Vorbehandlung mit parenteral einverleibten Eiweißkörpern wird die hyperglykäm. Wrkg. des Adrenalins gehemmt. (Klin. Wchschr. 2. 529—32. 19/3. Heidelberg.) FRANK.

A. Desgrez und H. Bierry, *Über eine Wirkungsweise der Mineralwässer von Vichy an der Quelle*. (Vgl. DESGREZ, BIERRY u. RATHERY, C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1576; C. 1923. I. 333) Für die Wrkg. des Mineralw. auf die $[\text{H}^+]$ des Harns gibt es eine Schwellendosis. Auf das Säure-Basengleichgewicht hat das Mineralw. einen bestimmten Einfluß, insbesondere auf Zustände von Acidose. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1252—54. 11/12. [4/12.*] 1922.) LEWIN.

Frederick W. Heyl und George E. Miller, *Darstellung von Nearsphenamin*. Die Bereitung zerfällt in 4 Phasen. 1. Darst. der Arsenobase, 2. Kondensation mit Na-Formaldehydsulfoxylat, 3. Fälln., Filtrieren u. Trocknen des Prod., 4. Abfüllen in Ampullen. Wegen der leichten Oxydierbarkeit ist Phase 3 am wichtigsten. Vff. beschreiben Laboratoriumsverff. u. vergleichen die Giftwrkg. der erhaltenen Prodd. mit früher gefundenen Werten. Gegen Durchschnittsmuster zeigte die Ratte eine Empfindlichkeit von 255 mg per kg. Unter besonders günstiger Handhabung erreicht dieser Wert fast das Maximum. Die Giftigkeit nimmt gegen Ende bis zu 90 mg per kg zu. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 11. 432—40. Juni 1922. Kalamazoo.) DIETZ.

B. Stuber, A. Rußmann und E. A. Proebsting, *Über Adrenalin*. Bei den Unterss. über Blutgerinnung (vgl. STUBER u. SANO, Biochem. Ztschr. 134. 239; V. 1. 1923.)

C. 1923. I. 708) zutage getretener Einfluß der spezif. Bestandteile endokriner Drüsen führte zu näherer Untersuchung des Verh. von Adrenalin, für dessen Best. ein neues Verf. (vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 32. 448; C. 1923. II. 1138) ausgearbeitet wurde. Die widerspruchsvollen Ergebnisse der bisherigen Methoden beruhen darauf, daß die Abbauprodd. biolog. nicht unwirksam sind, sondern teils entgegengesetzt, teils steigend die Adrenalinwrkg. beeinflussen. Ebenso wie die letzten wirkende, deshalb als mit ihnen ident. angenehme Stoffe finden sich in Blut, Plasma u. Serum. Ihre sensibilisierende Eigenschaft benutzten Vf. zur Gewinnung hochempfindlicher Froschpräparate. Einwandfreie Klarstellung des Adrenalinhaltens von frischem Blute, mithin auch der Wirkungsweise von Adrenalin im Organismus ist unter diesen Umständen noch nicht möglich, für sein und seiner Abbauprodd. Verh. mögliche Deutungen werden erörtert. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 32. 396—447. 28/2. 1923. [3/11. 1922.] Freiburg i. B.) SPIEGEL.

Borrel, Boez und de Conlon, *Teerkrebs bei der Maus*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 1118; C. 1923. I. 787.) Durch Teereinreibungen entstehen bei der weißen Maus Pigmentnaevi, die dann ihrerseits, analog gewissen Hauterkrankungen, zur Krebsb. neigen, welche außerdem anscheinend durch parasitäre Erkrankungen unterstützt wird. (C. r. soc. de biologie 88. 402—6. 17/2.* Straßburg.) WOLFF.

H. Chabanier, M. Lebert und C. Lobo-Onell, *Wirkung des alkoholischen Pankreasextraktes (Insulin) auf die kritische Glykämie*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 2; C. 1921. III. 1146.) Mit einem neuen Insulinpräparat erzielten Vf. am nüchternen Kaninchen Senkung des Blutzuckerspiegels um 40—60%, nach 2—4 Stdn. Beim gesunden u. beim diabet. Menschen wird eine vorübergehende, starke Senkung erreicht, z. B. bei schwerem Diabetes von 3—5 g auf 1,50 — unter 1,0 g. Auch die alimentäre Hyperglykämie wird unterdrückt. Wie das Glycerinextrakt zeigt also auch das alkohol. eine gute, vorübergehende Wrkg., auch auf die Acetonurie. Die „krit. Glykämie“ der Diabetiker fällt etwa bis zu der der Gesunden ab. (C. r. soc. de biologie 88. 480—82. 24/2.* Paris.) WOLFF.

Eduard Boecker, *Bemerkung zu dem Aufsatz von Schreus und Holländer: „Wie lange und in welcher Konzentration bleibt Salvarsan im menschlichen Blut?“* Aus Anlaß der genannten Veröffentlichung (Klin. Wchschr. 1. 2089; C. 1923. I. 1244) verweist Vf. auf seine eigene frühere (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 24. 148; C. 1915. II. 966), deren wesentlichen Inhalt, soweit er Salvarsan betrifft, er wiedergibt. (Klin. Wchschr. 2. 259. 5/2.) SPIEGEL.

Leopold Arzt, *Zur Frage der Syphilisbehandlung*. Mit Jodhexarin, einer J-Ca-Hexamethylen-tetraminverb. (Herst. Pharmazent. Industrie A.-G.), wurden keine wesentlichen Erfolge beiluet. Erkrankungen erzielt. Besser waren die Resultate bei *Transfusan*, einer kolloidalen Gummilsg., sowie bei *Jod-Transfusan*, Lsg. von Jodhexarin in *Transfusan* (Herst. Pharmazent. Industrie A.-G.). (Wien. med. Wchschr. 73. 563—65. 17/3. Wien.) FRANK.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

D. P. Foster und G. H. Whipple, *Blutfibrinstudien II. Normale Fibrinwerte und der Einfluß der Ernährung*. (I. vgl. Amer. Journ. Physiol. 58. 365; C. 1923. II. 1019.) Die Fibrinwerte zeigen erhebliche Schwankungen, zum Teil bedingt durch Nahrungseinflüsse. Bei Hunden steigert eine Kost, die an tier. Eiweiß reich ist, den Fibringehalt über das Verhältnis bei Fasten, Fett- oder Kohlenhydratnahrung; besonders wirksam zeigte sich gekochter Schweinemagen. Bei Trächtigkeit zeigten sich Schwankungen, die noch nicht erklärt werden können. Bei Verfütterung von Schilddrüse so, daß Gewichtsverlust eintrat, kann geringe Verminderung des Blutfibrins eintreten. (Amer. Journ. Physiol. 58. 379—92. 1/1. 1922. [19/7. 1921.] San Francisco, Univ. of California Med. School.) SPIEGEL.

D. P. Foster und G. H. Whipple, *Blutfibrinstudien*. III. *Durch Transfusion, Hämorrhagie, Plasmadepletion und Blutdruckänderungen beeinflusste Fibrinwerte*. (II. vgl. vorst. Ref.) Injektionen von LOCKEScher Lsg. führen zu Steigerung des Fibringehaltes (Reizwrkg. der Salze?), von Gummilsgg. zu vorübergehender Senkung entsprechend der Verdünnung, von n. Serum ähnlich. Überfüllung durch Transfusion von Vollblut führt zu einer Beseitigung von Blutfibrin für 2 Stdn. Nach vollständigem Auswaschen des Fibrins aus dem Kreislauf findet es sich nach 24 Stdn. wieder in n. Menge. (Amer. Journ. Physiol. 58. 393—406. 1/1. 1922. [19/7. 1921.] San Francisco.) SPIEGEL.

D. P. Foster und G. H. Whipple, *Blutfibrinstudien*. IV. *Durch Zellbeschädigung, Entzündung, Vergiftung, Leberbeschädigung und die Ecksche Fistel beeinflusste Fibrinwerte. Bemerkungen über den Ursprung des Fibrinogens im Körper*. (III. vgl. vorst. Ref.) Die Verfolgung des Einflusses der verschiedenen Schädigungen weist auf die Leber als Hauptreservoir des Fibrinogens hin. (Amer. Journ. Physiol. 58. 407—31. 1/1. 1922. [19/7. 1921.] San Francisco.) SPIEGEL.

M. A. Rakusin, *Über Protein-„Körper“ und „Antikörper“ als Adsorptionsprodukte*. Vf. hat in früheren Arbeiten (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1050. 1057; C. 1916. I. 1033) nachgewiesen, daß *Eialbumin* u. *Albuminpepton* bei der Adsorption durch Tonerde in zwei verschiedene Körper gespalten werden, Casein, Pepsin u. Trypsin dagegen nicht (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 141. 1048; C. 1916. I. 761. 1033). *Diastase* läßt sich in *Diastase I* u. *Diastase II* spalten, worüber später näher berichtet werden soll. Anknüpfend an Arbeiten von ZUNZ (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 19. 326; C. 1913. I. 1997) hat Vf. Adsorptionsverss. mit *Tuberkulin Koch* u. *Denys* u. *Antidiphtherieserum* gemacht, hierbei eine nicht umkehrbare, spaltende Adsorption beobachtet u. zwei verschiedene Körper erhalten. Auf chem. Wege ist es in vielen Fällen nicht möglich, das hierbei entstehende Toxin vom Antitoxin zu unterscheiden. Dieses kann nur bakteriologisch geschehen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 465—68. 28/4. [18/2.] 1916. Petrograd, Lab. „MASUT“.) OEHRN.

M. A. Rakusin und G. D. Flier, *Über Adsorption von Tuberkulin Koch durch Aluminiumhydroxyd*. Vf. stellen fest, daß *Tuberkulin Koch*, von den 8 Eiweißfarbenrkk. nur die *LIEBERMANNsche Rk.* mit rauchender HCl nicht gibt, analog dem Casein u. darum als einziges bekanntes Analogon des letzteren gelten kann, was auch durch den Nachweis von P im Tuberkulin bestätigt wird. Zu den Adsorptionsverss. wurde *Alttuberkulin Koch* verwendet, das in wss. Lsg. folgende opt. Eigenschaften hat: $\alpha = -0,7$; ($C = 0,5$ dcm); $[\alpha]_D = -14,62^\circ$ wie aus Tab. ersichtlich, ist die Adsorption eine vollständige u. eine spaltende. Zur Identifizierung der Spaltungsprodd. ergab die Methode der Farbenrkk. sehr günstige Resultate. Das Filtrat gibt dieselben Rkk. wie Casein (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 2051; C. 1916. II. 428), der von Al befreite Nd. gibt nur die Rkk. von MOLISCH u. OSTROMYSSLENSKY, woraus folgt, daß der adsorbierte Teil sich nach seiner Zus. dem Pepsin nähert u. das *Antitoxin* darstellt, während das Filtrat Toxincharakter hat. Nach der Formel von GURWITSCH (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 323; C. 1914. I. 2131) spaltet sich Tuberkulin in 4,44% *Antitoxin* u. 95,96% *Toxin*. Nach Vf. ist dieses der erste Hinweis in der Literatur, Adsorptionsspaltungsprodd. eines *Serums* auf rein chem. Wege zu bestimmen. — Auch vorliegende Unters. ist eine Bestätigung der Annahme der Vf., daß durch Adsorption nur die einfachere Komponente adsorbiert wird: das Adsorptionsprod. des Tuberkulins gibt nur 2 Farbenrkk., im Gegensatz zum in Lsg. gebliebenen Teil, der dem Casein sehr ähnlich ist.

Zur Adsorption wurden 10% des Gewichts der Lsg. Al(OH)₃ verwandt. (Journ.

Eigenschaften	Vor Adsorpt.	Nach I. Adsorpt.	Nach II. Adsorpt.
D. ₁₅	1,0074	1,0059	1,0059
C	0,8539	8,8163 (c.)	0,8163
Reaktion		Neutral	
Farbenrk. des Filtrats	Wie bei Casein		
„ „ Nd.	Nur 2 Rkk.: MOLISCH u. OSTROMYSSLENSKY		
Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 711—16. 20/7. [10/3.] 1916. Petrograd, Chem. Lab. „MASUT.“)	OEHRN.		

Nicolas L. Cosmovici, *Die antihämolytische Wirkung des Antithrombins*. Aus den Unterss. geht hervor, daß das Antithrombin des Blutes außer der antikoagulierenden auch eine antihämolyt. Wrkg. besitzt. Gibt man zu der Mischung Hammelblutkörperchen + Meerschweinchenkomplement 1:10 + NaCl 8,5:1000 + hämolyt. Kaninchenserum Antithrombin, so wird die Hämolyse gehemmt. Diese Wrkg. wird durch die Alkalinität der Lösungsfl. des Antithrombins (nach DOYON), demnach auch durch die des Blutes verstärkt. (C. r. soc. de biologie 88. 538—40. 24/2. [31/1.*] Jassy.) WOLFF.

L. E. Walbum, *Studien über die bakteriellen Toxine*. III. Mitteilung. *Bildung des Diphtherietoxins*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 130. 25; C. 1922. III. 1176.) Es werden weitere Belege für des Vf. Annahme der B. eines Prototoxins in der Bakterienzelle erbracht. Der bei der extracellulären Toxin-B. aktivierende Körper besteht wahrscheinlich aus den Albumosen des zugesetzten Peptons WITTE. Die B. des Toxins scheint auf enzymat. Wege vor sich zu gehen. (Biochem. Ztschr. 134. 601—05. 16/1. 1923. [20/10. 1922.] Kopenhagen.) LEWIN.

6. Agrikulturchemie.

Edgar T. Wherry, *Beziehungen zwischen der aktiven Acidität und dem Kalkbedarf der Böden*. Vf. untersuchte unter Benutzung des analyt. Materials anderer Autoren, ob man an Stelle der direkten Best. des CaO-Bedarfes der Böden (L. R.) die spez. Acidität (S. A.) (vgl. Journ. Washington Acad. of Sciences 9. 305; C. 1920. III. 396) der wss. Bodenauszüge der Berechnung des CaO-Bedarfes nach der Beziehung $L. R. = C (S. A. - 1)$ zugrunde legen kann. Da aber schon bei sehr ähnlichen Bodentypen C sehr stark variierte, folgerte Vf., daß die Säurebest. im allgemeinen keinen sicheren Maßstab für die Abschätzung des Kalkbedarfes der Böden ergibt. (Journ. Washington Acad. of Sciences 13. 97—103. 19/3. [April 1922*] Washington.) BERJU.

F. Merckenschlager, *Die russische Forschung zur Kalkempfindlichkeit der Lupine*. Vf. weist darauf hin, daß seine Ansicht über die Ursachen der Kalkempfindlichkeit der Lupinen (vgl. Landw. Ztg. 70. 232; C. 1921. III. 683) unabhängig von seinen eigenen Veröffentlichungen durch PRIANISCHNIKOW (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 40. 242; C. 1923. I. 357) bestätigt werden. Der Ansicht des letzteren, daß durch Kalk die Wachstumsprozesse der jungen Lupine zunächst gefördert werden, kann Vf. dagegen nicht beipflichten, da bei seinen zahlreichen Unterss. eine solche Wahrnehmung von ihm nicht gemacht wurde. (Landw. Ztg. 71. 461—63. 1./15. Dez. 1922. Weihenstephan.) BERJU.

E. Blanck und F. Giesecke, *Ein Beitrag zum Wirkungsbereich der physiologischen Reaktion*. Durch *Gefäßdüngungsverss.* mit Hafer, um die Wrkg. der P_2O_5 des Knochenmehles unter dem Einfluß physiolog. saurer Düngemittel zu zeigen, wird nachgewiesen, daß durch letztere die Löslichkeit wl. P_2O_5 des Bodens u. von Düngemitteln wenig beeinflusst wird. Ferner folgern Vf. aus den Ergebnissen ihrer *Vegetationsverss.*, daß den Verss. in sterilen Sandkulturen nur bedingungsweise eine Verallgemeinerung zukommt. (Landw. Ztg. 71. 463—69. 1/15. Dez. 1922. Göttingen.) BERJU.

Paul Ehrenberg, *Zur Kritik der Arbeiten von M. von Wrangell über Mineralphosphate*. Vf. bemängelt, daß M. VON WRANGELL in ihren seit 1919 erschienenen Arbeiten nur in ganz unzureichender Weise auf frühere z. T. schon vor 20 Jahren erschienene Veröffentlichungen russischer Forscher verwiesen hat, u. weist den Vorwurf „Jahrzehnt langer“ Nichtbeachtung der Arbeiten ausländ. Forscher von seiten der deutschen Agrikulturchemiker entschieden zurück. Eine Gegenüberstellung von Zitaten aus den Arbeiten M. v. WRANGELLS u. den Arbeiten einer größeren Anzahl russischer Forscher, wie z. B. von PRJANISCHNIKOW u. KOSSOWITSCH, ergibt unzweifelhaft, daß die bis dahin ungelöste Streitfrage der ungleichen Verwertbarkeit schwerlöslicher Phosphate durch die Kulturpflanzen bereits vor dem Erscheinen der M. v. WRANGELLSchen Arbeiten entschieden war. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. B. 73—91. Breslau.)

BERJU.

A. Froberg, *Beitrag zur Rentabilität der Lupine als Gründünger*. Zur Nutzbarmachung von Ödländereien empfiehlt Vf. ausgedehnten Anbau von Gründüngungspflanzen. Durch Behandlung von verschimmelten Lupinenkörnern mit einer 5%ig. Usapulmlsg. konnte deren Keimfähigkeit von 27% auf 82% erhöht werden. Die unbehandelten Körner erbrachten auf einem Teilstück von 10 qm 310 g Körner u. die behandelten 540 g auf einer gleich großen Fläche. (Hannov. Land- u. Forstwirtschaftl. Ztg. 75. 415. 1922; Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. B. 114. Ref. BERJU.)

BERJU.

H. Höfker, *Kohlensäuredüngung*. Darst. der mit CO_2 -Düngung erzielten Erfolge. (Umschau 27. 179—85. 24/3.)

HABERLAND.

Kleberger, L. Ritter und F. Schönheit, *Statische Untersuchungen an Ölfrüchten*. Mitteilungen über Anbauverss. von Sommerölfrüchten: Mohn, Senf, Leindotter, Ölrettig, Sommerrüben u. Sonnenblumen. Durch Düngungsverss. wurde festgestellt, daß auch bei ungünstigen Vegetationsverhältnissen der Nährstoffgehalt des Bodens das ausschlaggebende Moment für die Ertragshöhe gewesen ist. Die Düngemittel, die den höchsten Samenertag versprechen, sichern auch den höchsten Ölertrag. Eine besonders starke Düngung mit K, P_2O_5 u. N verlangt die Sonnenblume. Die Folgerungen, welche aus den stat. Unterss. der Anbauverss. mit Sommerfrüchten gezogen werden, sind im wesentlichen die gleichen, welche aus den Anbauverss. der Vf. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 1. B. 169; C. 1922. III. 647) mit Winterölfrüchten abgeleitet werden konnten. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. B. 1—22. Gießen.)

BERJU.

O. Lemmermann und K. Eckl, *Untersuchungen über die Wirkung des doppelkohlen-sauren Ammoniaks im Vergleich zu schwefelsaurem Ammoniak und salpetersaurem Natron bei verschiedener Art der Anwendung*. Vf. untersuchten durch Felddüngungsverss. die Wrkg. des NH_4HCO_3 im Vergleich zu anderen N-Düngern u. bei verschiedener Art der Anwendung. Bei diesen Verss. war das NH_4HCO_3 bei Anwendung zu Kartoffeln u. flacher Unterbringung vor der Saat nicht in der gleichguten Weise zur Wrkg. gekommen wie NaNO_3 u. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Das NH_4HCO_3 kann auf Böden, die dem Charakter des Versuchsfeldes (lehmgiger Sandboden) entsprechen, auch noch bei flacher Anwendung vor der Saat wahrscheinlich erhebliche Verluste durch Verdunstung erleiden, wenn es zu Hackfrüchten angewandt wird. Bei Anwendung zu Getreide scheint diese Gefahr nicht vorhanden zu sein. Als Kopfdünger ist das NH_4HCO_3 nicht zu empfehlen, aber auch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wirkt namentlich bei Kartoffeln deutlich schlechter, als wenn es vor der Saat untergebracht wurde. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. B. 98—109.)

BERJU.

A. Mayer, *Die Düngung auf sauren und alkalischen Böden*. Aus den Ergebnissen der von HUDIG u. C. MEYER in den „Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen der Rykslandboufproefstation“ 26. 1922 veröffentlichten Unterss. wird gefolgert 1. Saure Böden dürfen (ausgenommen die Kartoffeln) nicht mit physiolog.

sauren Düngemitteln gedüngt werden. 2. Schmetterlingsblütler gedeihen auf sauren Böden nur unvollkommen. 3. Umgekehrt ist es bei den Kartoffeln, die einen schwach sauren Boden vorziehen. 4. Die Ca-Bedürftigkeit des Bodens kann durch chem. Unters. festgestellt werden. (Dtsch. Landw. Pr. 49. 473. 1922; Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. B. 125. Ref. BERJU.) BERJU.

K. Müller, *Zur Phosphorsäuredüngungsfrage*. Da die Durchführbarkeit der von AERBOE-WRANGELL empfohlenen Methode der Aufschließung der P_2O_5 des Bodens durch Gründüngungs- u. Grünfütterpflanzen noch nicht hinreichend durch Feldverss. erwiesen ist, warnt Vf. vor deren Einführung in die landwirtschaftliche Praxis u. weist auf die Schäden hin, welche eine zu starke Verwendung physiolog. saurer Düngemittel mit sich bringen kann. (Hannov. Land- u. Forstwirtsch. Ztg. 75. 287. 1922; Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. B. 119. Ref. BERJU.) BERJU.

O. Nolte, *Über die Wirkung steigender Kaligaben auf den Ertrag und den Phosphorsäuregehalt von Kulturpflanzen bei Gegenwart von Boden- und Düngersäure nach den Versuchen im Jahre 1921*. Auf mehreren Gütern wurden Felddüngungsverss. in der Weise ausgeführt, daß steigende K-Gaben teils mit u. teils ohne P_2O_5 -Düngung verabreicht wurden. Bei den K-Düngungsverss. wurde eine außerordentlich günstige Wrkg. des K festgestellt. Im Mittel aller Verss. betrug die Mehraufnahme von P_2O_5 bei Futterrüben durch K-Düngung 2,4%, durch Düngung mit K u. P_2O_5 35,8%. Bei Körnergetreide bezw. 15,2% u. 28,0%, bei Bohnen 11,4% u. -0,4%. Wenn auch nach den Ergebnissen der P_2O_5 -Düngungsverss. die Möglichkeit zu bestehen scheint, die P_2O_5 des Bodens u. des Düngers durch K-Salze aufzuschließen, war doch die Wrkg. in den einzelnen Fällen durchaus verschieden. Nur dort, wo wirklich mit P_2O_5 gesätt. Böden vorliegen, sollte u. müßte von einer P_2O_5 -Düngung abgesehen werden. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. B. 23—33. Braunschweig.) BERJU.

M. Popp und J. Contzen, *Die Bedeutung einer Magnesiadüngung für unsere Kulturpflanzen*. Über die wichtigsten Ergebnisse dieser Unterss. vgl. POPP (Ernährung d. Pflanze 18. 169; C. 1923. I. 801.) Den Mitteilungen über die Düngungsverss. gehen sehr ausführliche Angaben in Form von Tabellen über die Ca- u. Mg-Gehalte der Oberkrume u. des Untergrundes der meisten typ. Bodenarten aus allen Teilen Deutschlands voran. (Landw. Jahrb. 58. 313—54. März. Oldenburg.) BERJU.

J. Vasters und Th. Remy, *Untersuchungen über die Wirkung von Chlorphenol-Quecksilber, Sublimat und einigen anderen Pflanzenschutz- und Desinfektionsmitteln*. Nach Zusammenfassung der bis Herbst 1920 vorliegenden wichtigeren Veröffentlichungen über die Wrkg. des Chlorphenolquecksilbers („Uspulun“) berichten Vf. über ihre ausgedehnten vergleichenden Unterss. über die Wrkg. von Uspulun, $HgCl_2$, CH_2O , $CuSO_4$, Germisan ($C_8H_4[ONa]HgCN$) u. einige andere Pflanzenschutzmittel von geringerer Bedeutung auf die Keimkraft u. den Ablauf der Saat u. den Wert derselben als Beiz- u. Desinfektionsmittel. Nach den Ergebnissen dieser Unterss. war die Beizwrkg. W im Verhältnis zu Schädigung der Keimkraft S am günstigsten bei Uspulun. Nur bei diesem war stets $W < S$, so daß bei Anwendung dieses Mittels die Überbeizungsgefahr stets am geringsten war. Bezogen auf n. gebeizten Weizen = 100 setzte Überschreitung der Stärke der Beizlsg. um das 4-fache die Keimfähigkeit bei Uspulun auf 91, $HgCl_2$ auf 39, CH_2O auf 0 u. bei $CuSO_4$ auf 75 herab. Letzteres wirkt nicht selten schon in n. Lösungsstärke keimschädigend, weshalb seine verhältnismäßig günstige Stellung bei Konzentrationsüberschreitung keine allzugroße Bedeutung hat. Uspulun ist sehr vielseitig wirksam, u. in seiner Anwendung bei geringster Gefahr der Überbeizung am billigsten. Germisan scheint

dem Uspulun gleichwertig zu sein, doch reichen für eine sichere Beurteilung dieses Mittels die vorliegenden Beobachtungen noch nicht aus. (Landw. Jahrb. 58. 379—408. März. Bonn.) BERJU.

F. Stellwaag, *Arsenmittel, Weinbau und Pflanzenschutz*. Geschichtliche Darst. der Heu- u. Sauerwurmbekämpfung. Bis etwa zum Jahre 1900 hatte man es nur mit dem einbindigen Wickler *Conchylis ambiguella* Hübner zu tun. Als einziges wirksames Bekämpfungsmittel wurden nur Tabaksextrakte verwendet, die aber fast wirkungslos wurden, als sich diesem Insekt noch ein anderes, der bekreuzte Wickler *Polychrosis botrana* Schiff zugesellte, der im Gegensatz zum einbindigen Wickler keine begrenzten Flugzeiten hat. Die nur kurze Zeit als Atmungsgifte wirksamen Tabaksextrakte wurden daher zur Vernichtung beider gleich schädlichen Insekten unbrauchbar. Erst nach Zurücknahme der durch das Reichsgesundheitsamt den Gebrauch von As-Präparaten für obige Zwecke unmöglich machenden „unerläßlichen Vorsichtsmaßregeln“ konnte durch Anwendung von Schweinfurter Grün bezw. Uraniagrün nicht nur der Heu- u. Sauerwurm u. der bekreuzte Wickler wirksam bekämpft werden, sondern durch Vermischen dieser As-Präparate mit Kupferkalkbrühe auch zugleich die Peronospora. Hierdurch werden die Verf. der Bekämpfung der Schädlinge des Weinbaues ganz wesentlich verbilligt (vgl. STELLWAAG, *Ztschr. f. angew. Entomologie* 7. 172; C. 1921. I. 64). (*Ztschr. f. angew. Entomologie* 8. 427—36. 1922. [29/9. 1921.*] Neustadt a. d. Hdt.) BERJU.

Zade, *Ein Beitrag zur Frage der Phosphordüngung*. Um zu ermitteln, ob ein Boden einer Düngung mit P_2O_5 bedürftig ist, muß man ihn Jahre lang ohne Düngung mit P_2O_5 belassen u. dann erst Differenzdüngungen ausführen, da man nur so die Nachwrg. vorhergehender Düngung mit P_2O_5 ausschalten kann. (Dtsch. Landw. Pr. 49. 445. 1922; *Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung* 2. B. 119. Ref. BERJU.) BERJU.

F. Bibliographie.

- Abderhalden, E.**, Lehrbuch der physiologischen Chemie mit Einschluß der physikalischen Chemie der Zellen und Gewebe und des Stoff- u. Kraftwechsels des tierischen Organismus. 5. neubearb. Auflage. Teil 1: Die organischen Nahrungsstoffe u. ihr Verhalten im Zellstoffwechsel. Berlin 1923. VII u. 735 SS. mit 2 Figuren. Gz. 22,50.
- Arrhenius, O.**, Hydrogen ion concentration, soilproperties and growth of higher plants. Stockholm (Ark. Bot.) 1922. 8. 54 pg. Kr. 2.
- Bary, P.**, Le caoutchouc. (Les colloides dans l'industrie.) Paris 1922. 8. Fr. 29.
- Baud, P.**, Chimie industrielle. Paris 1922. 8. Fr. 40.
- Bischoff, J.**, Taschenbuch für den Chemikalienhandel. 2. verm. Auflage. Wittenberg 1922. 8. 8. 334 u. 38 SS. Gebunden. Gz. 5.
- Bohr, N.**, Über die Quantentheorie der Linienspektren. Übersetzt von P. HERTZ. Braunschweig 1923. gr. 8. V u. 168 SS. Gz. 5.
- Brogie, M. de**, Les rayons X (Recueil des conférences-rapports de documents sur la physique). Paris 1922. 8. Fr. 15.
- Chemie-Büchlein**. Ein Jahrbuch der Chemie. Herausgegeben von H. BAUER. Jahrgang 2: 1923. Stuttgart 1923. 76 SS. mit Abbildungen. Mark 450.
- Clark, C. W.**, Geology and ore deposits of the Santa Fé district, Mineral County, Nevada. Berkeley (Univ. Calif. Publ.) 1922. roy. 8. pg. 1—74 w. 4 figures a. 6 plates. Doll. 1.
- Darmstaedter, E.**, Die Alchemie des GEBER. Übersetzt und erklärt. Berlin 1922. gr. 8. 202 SS. mit 10 Tafeln. Gz. 12.
- Eibner, A.**, Über fette Öle, Leinölersatzmittel u. Ölfarben. München 1922. gr. 8. XXIV u. 488 SS. mit 58 Tafeln. Gz. 10.

- Gehe's Arzneipflanzenkarten.** Nach Originalaufnahmen von J. OSTERMAIER. Buchausgabe der abgeschlossenen Sammlung (Folgen 1—20). Dresden 1022. 16. 9 SS. u. 120 farbige Tafeln mit Text. Leinenband. Mark 4800.
- Goerens, P.,** Einführung in die Metallographie. 3. u. 4. Auflage. Halle 1922. gr. 8. XII u. 344 SS. mit 365 Abbildungen u. 4 farbigen Metallschliffaufnahmen. Gz. 11.
- Hammarsten, H.,** Zur Kenntnis der Gleichgewichte zwischen einigen organischen Körpern. Stockholm (Ark. Kemi) 1922. 8. 14 SS. Kr. 0,75.
- Handbuch der präparativen Chemie.** Hilfsbuch für die Arbeiten im chemischen Laboratorium. Herausgegeben von L. VANINO. 2. vermehrte Auflage (2 Bände). Band 2: Organischer Teil. Stuttgart 1923. gr. 8. XX u. 887 SS. mit 27 Abbildungen. Gz. 22,80.
Band 1: Anorganischer Teil. Stuttgart 1921.
- Hendricks, J. A.,** The Chuquicamata ore body. Berkeley (Univ. Calif. Publ.) 1922. roy. 8. pg. 75—84. Doll. 0,25.
- Herz, W.,** Leitfaden der theoretischen Chemie als Einführung in das Gebiet. 3. vermehrte Auflage. Stuttgart 1923. gr. 8. VIII u. 375 SS. mit 31 Abbildungen. Gz. 8,40.
- Höber, R.,** Lehrbuch der Physiologie des Menschen. 3. neu bearb. Auflage. Berlin 1922. gr. 8. VIII u. 568 SS. mit 256 Abbildungen. Leinenband. Gz. 18.
- Holm, E.,** Prüfung der für die Quasiwerkverkleinerung der Moleküle berichtigten VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung an den AMAZATschen Isothermen für Sauerstoff, Stickstoff u. Wasserstoff u. an dem kritischen Zustand dieser drei Gase. Stockholm (Ark. Matem. Fysik) 1922. 8. 101 SS. mit 2 Figuren. Kr. 3,50.
- Horster, P.,** Die volkswirtschaftliche Bedeutung der chemischen Industrie besonders als elektrolytische, elektrothermische u. metallurgische Industrie. Schopfheim 1922. 8. 112 SS. Mark 150.
- Houben, J.,** Die Methoden der organischen Chemie. Band 2. Spezieller Teil. 2. umgearb. Auflage. Leipzig 1923. Lex. 8. XXVII u. 1115 SS. mit 41 Abbildungen u. 2 Tafeln. Gz. 19.
- Jordan, L., and Swindell, F. E.,** Decarburization of ferrochromium by hydrogen. Washington 1922. 8. 10 pg. Doll. 0,10.
- Kohlrausch, Fr.,** Lehrbuch der praktischen Physik. 14. verm. Auflage, neu bearbeitet von E. BRODHUN, H. GEIGER, E. GIEBE u. a. Leipzig 1923. 8. XXVIII u. 802 SS. mit 395 Figuren. Gz. 12. (Auslandspreis Schw. Fr. 30.)
- Kohnstamm, Ph.,** Lehrbuch der Thermodynamik in ihrer Anwendung auf das Gleichgewicht von Systemen mit gasförmigflüssigen Phasen. Nach Vorlesungen von J. D. v. D. WAALS. Teil 1. 2. Auflage (unveränd. Neudruck der 1. Aufl. 1918). Leipzig 1923. gr. 8. XII u. 287 SS. mit 75 Figuren. Gebunden. (Nur mit Teil 2 zusammen.) Gz. 40.
- Kolle, W., und Hetsch, H.,** Die experimentelle Bakteriologie und die Infektionskrankheiten mit besonderer Berücksichtigung der Immunitätslehre. 6. Auflage. (2 Bände.) Band 2. Wien 1922. gr. 8. SS. XI u. 637—1376 mit 135 Abbildungen, 73 Tafeln (meist farbig) u. 5 Kartenskizzen. Gebunden. Gz. 38,10.
Band 2 wird nur an Bezieher des ersten Bandes abgegeben, erschienen 1921. Gz. 27,60.
- Weyman, G.,** Modern gasworks chemistry. London 1922. cr. 4. 194 pg. w. 41 illustrations and tables. sh. 25.
- Zart, A.,** Entwicklung der chemischen Großindustrie. München 1922. gr. 8. IV u. 48 SS. mit 10 Abbildungen. Gz. 0,80.