

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

James Lewis Howe, Adolf von Baeyer (1835—1917). Nachruf auf den großen Chemiker, Forscher u. Lehrer. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. Proceedings 51 bis 54. März.) SZEGÖ.

C. Pagani, Arturo Castoldi. Nachruf auf den am 23/1. in Mailand verstorbenen, als Vertreter der pharmazeut. Chemie bekannten Gelehrten. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 5. 102. Febr.) GRIMME.

Manuelli, Generoso Chieffi. Nachruf auf den am 31/1. in Rom verstorbenen Gelehrten. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 5. 102. Febr.) GRIMME.

R. Nasini, Professor Luigi Marino. Nachruf auf den am 7/12. 1922 in Pisa verstorbenen Gelehrten. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 5. 101—2. Febr.) GRI.

Renato Moretti, Michele Talsani. Schilderung des Lebenswerkes des am 23/12. 1922 in Rom verstorbenen Forschers. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 5. 102. Febr. [Jan.] Livi.) GRIMME.

Th. Tommasina, Beitrag zur dynamokinetischen Theorie des Elektrons und des Atoms. Es wird als Postulat aufgestellt, daß das Wesen der Energie nur im dynam. Wert der Bewegung der Materie besteht. Im Elektron befindet sich die Materie in diskontinuierlichem Zustande u. in wirbelnder Bewegung. Jedes Element der Materie des Wirbels besitzt eine Umlauf- und eine Rotationsbewegung. Für diese unzerstörbaren Bestandteile des Elektrons wird die Bezeichnung „Energon“ vorgeschlagen. Sie bilden die wahren absol. Energiequanten, im Gegensatz zu den PLANCKSchen Quanten, die nur die Bedeutung einer Mindestenergie besitzen, die nötig ist, um das Elektron zum Schwingen anzuregen. Da es sich hier um einen komplexen Vorgang handelt, kann man in den PLANCKSchen Quanten nicht die Atome der Energie sehen. Der ungeheure Energieinhalt der Energonen erklärt die radioaktiven Prozesse. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 892—94. 26/3.*) RI.

A. Colassi, Chemische Affinität. II. Im Anschluß an die erste Abhandlung (Caoutchouc et Guttapercha 19. 11562. C. 1923. I. 3) wird das Massenwirkungsgesetz von GULDBERG u. WAAGE besprochen. (Caoutchouc et Guttapercha 20. 11717—19. 15/2. 1923.) MEYER.

F. H. Loring, Fehlende Elemente im periodischen System. I. Aus mathemat. Beziehungen zwischen den Ordnungszahlen der im System fehlenden Elemente (43, 61, 75, 85, 87) wird abgeleitet, daß diese wahrscheinlich entweder nicht existieren oder daß sie doch nur in Spuren vorkommen werden. Die Gesamtheit der Elemente wird, einer Idee von LANGMUIR folgend, auf einer Tafel stufenartig auf Keilflächen angeordnet, wodurch ihre Zusammengehörigkeit u. ihre chem. u. elektron. Merkmale deutlich hervortreten. (Chem. News 125. 309—11. 24/11. [15/10.] 1922.) MEYER.

F. H. Loring, Fehlende Elemente im periodischen System. II. Vf. erörtert die relative Häufigkeit des irdischen V. der Elemente an der Hand der von F. W. CLARKE u. H. S. WASHINGTON (Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 108) aufgestellten Statistik. Die Seltenheit des Scandiums im Vergleich zum häufigen Auftreten der beiden Nachbarn Ca u. Ti wird als eine Stütze für die Auffassung betrachtet, daß es gewisse Atomnummern gibt, denen keine existierenden Elemente entsprechen. Das auf Keilflächen angeordnete periodische System

(vgl. vorst. Ref.) wird in einer perspektiv. Zeichnung wiedergegeben. (Chem. News 125. 386—88. 29/12. [29/11.] 1922.) MEYER.

F. H. Loring, *Fehlende Elemente im periodischen System*. III. Vf. behandelt die Frage des häufigen Vorkommens des *Scandiums* (vgl. vorst. Ref.) in der Sonne u. gewissen Sternen im Vergleich zum spärlichen irdischen V. Diese Tatsache steht nicht im Widerspruche zu dem auffallenden Mißverhältnis, in dem die Seltenheit dieses Elementes zur weiten Verbreitung seiner Nachbarn Ca u. Ti in der Ordnungszahlenreihe steht, weil die Verteilung in den Gestirnen nicht dem endgültigen Gleichgewichtszustande zu entsprechen braucht, sondern irgendeinem Stadium des Auf- oder Abbaues der Elemente. Im Anschluß hieran wird die Möglichkeit u. Wahrscheinlichkeit solcher kosm. Vorgänge erörtert. (Chem. News 126. 1—4. 5/1. 1923.) MEYER.

A. Magnus, *Über chemische Komplexverbindungen*. In Anlehnung an KOSSELS Arbeit „Über Molekülbildung als Frage des Atombaus“ (vgl. KOSSEL, Ann. der Physik 49. 229; C. 1916. I. 819) versucht Vf. die Valenzkräfte der Komplexchemie auf rein elektrost. Anziehungen zurückzuführen. — Die größte Stabilität haben die Halogenkomplexe, bei deren Entstehung der höchste Energiebetrag $U = m \cdot \frac{e^2}{r}$ (m = Energiefaktor, e = Elementarladung, r = Abstand der Mittelpunkte beider Atome) frei wird. Die für m aufgestellte Tabelle ist in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung, da die den Maximalwerten entsprechenden Halogensalze tatsächlich am stabilsten u. häufigsten sind. Für fünf- u. höherwertige Elemente kommen nur Oktofluoridverb., wie z. B. Na_3TaF_8 , in Betracht. — Will man um ein kleines Kernatom größere Kugeln gruppieren, so muß man beim Anlagern neuer Kugeln die schon angelagerten auseinanderdrängen. Ist hierbei Energiegewinn zu verzeichnen, so kann die Neuanlagerung eintreten; ein Energieverlust aber läßt das Gegenteil erwarten. Diese „energet. Hinderung“ tritt beispielsweise bei C ein, während Si Komplexe bis zur Sechszahl nur mit F, nicht aber mit Cl, Br, J bildet. Oktohalogenkomplexe können nicht existieren, außer wenn bei 6-wertigem Kernatom dessen Radius größer als $\frac{3}{5}$ desjenigen der angelagerten Halogene ist. An tabellar. aufgestellten Energiefaktoren zeigt Vf., daß B u. C nur die Ionen der Metasäuren, BO_3' u. CO_3'' , Al u. Si dagegen auch die der Orthosäuren, AlO_4''' u. SiO_4'''' , bilden können. Ionen von der Form XO_6 sind wegen ihres großen Radius nur bei Te u. J gefunden worden.

Molekülverb. Negative Ionen können ebenfalls Komplexkerne werden; steigende negative Ladung ruft jedoch beschleunigte Zunahme der Ionengröße u. starke Lockerung des Atoms hervor, so daß höchstens dreifach geladene negative Ionen vorkommen. Die einfach geladenen Zentralatome unterscheiden sich in ihrer Größe von den entsprechenden positiven Kernen nur wenig, wie aus der Analogie zwischen $\text{K}_3[\text{AgJ}_6]$ u. $[\text{JAg}_6](\text{NO}_3)_2$ hervorgeht. Bei zwei- u. dreifach geladenen negativen Ionen ist die Komplexbildung meistens nur auf die Fälle beschränkt, wo H-Ionen oder organ. Verb. mit kleinem C-Atom festgehalten werden. Daher vermögen die Oxyde u. Nitride keine Komplexsalze zu bilden; H_2O u. NH_3 dagegen sind als Dipole mit den Längen $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,58 \cdot R_0$ u. $d_{\text{NH}_3} = 0,33 \cdot R_N = 0,462 R_0$ zur B. von Hydraten u. Ammoniakaten befähigt. Diese Fähigkeit ist ebenso sehr eine Komplexbildung des O u. N wie des Zentralatoms. Bei der Annäherung von p Dipolmolekülen von der Länge d u. der Ladung n_1 an ein n -fach geladenes Zentralatom bis zum Abstand r wird die Energie $U = p n_1 \frac{d e^2}{r^2} \left(n - \frac{1}{2} n_1 s_p \frac{d}{r} \right)$ gewonnen, wobei s_p die Abschirmungskonstante bedeutet. Aus der Gleichung ergibt sich, daß für feste Bindungen ein großes Dipolmoment $d n e$, ein kleiner Abstand

u. geringe Abschirmung besonders günstig sind. Dann besteht die Möglichkeit, daß bei Eintritt energet. Hinderung sich eine zweite Molekülsphäre um die erste bildet, da sowohl das Zentralatom als auch die Moleküle der ersten Sphäre die entsprechend orientierten Dipole anziehen. Solche Molekülverb. können nur bei ausreichend geladenen, kleinen Zentralatomen u. tiefen Temp. beständig sein. Bei steigender Temp. oder beim Lösen in W. werden die Dipolmoleküle auseinander getrieben (vgl. hierzu LORENZ, Ztschr. f. Elektrochem. 26. 424; C. 1921. I. 517. BORN, Ztschr. f. Physik 1. 221; C. 1921. III. 987. 1922. III. 318). Vf. zeigt an den für Be u. Mg tabellar. zusammengestellten Energiefaktoren, daß die beständigsten Hydratverb. tatsächlich durch die höchsten Tabellenwerte dargestellt werden. Bei der B. von Ammoniakaten führt die Größe der N-Ionen leicht zur energet. Hinderung, so daß besonders Oktoammoniakate nur bei großen Zentralatomen, wie z. B. Ca, entstehen können u. NH_3 -Doppelmoleküle so locker gebunden sind, daß sie nur bei ganz tiefen Temp. gebildet werden könnten. Ferner erinnert Vf. daran, daß auch CO ein Dipol mit entgegengesetzt geladenen Atomionen ist, während CO_2 ein zu kleines Dipolmoment (vgl. JONA, Physikal. Ztschr. 20. 14; C. 1919. I. 326) besitzt. — Quadrupolionen u. Dipolionen. Quadrupolionen (SO_4 , PtCl_6 , JAg_6), bei denen die Schwerpunkte der positiven u. negativen Atomladungen infolge s. Anordnung nahezu zusammenfallen, ermöglichen wegen ihres großen Durchmessers nur eine lockere Bindung an entgegengesetzte Ionen. Dipolionen, wie z. B. die Hydroxyl- u. Cyanionen, werden wegen ihrer höheren Kernladung u. größeren Dipollänge fester gebunden als gleichwertige Atom- oder Quadrupolionen. Infolgedessen lassen sie bei gleicher Ladung des Zentralatoms höhere Koordinationszahlen erwarten. Die Koordinationszahl 8 wird schon bei vierwertigen Metallen gefunden, setzt aber besonders große Zentralatome, wie Mo u. W, voraus. (Physikal. Ztschr. 23. 241—47. 15/6. [23/5.] 1922. Tübingen.) DEHN.

A. Magnus, *Über chemische Komplexverbindungen.* (Teilweise schon im vorst. Ref. mitgeteilt.) Vf. führt das Valenzproblem auf rein elektrost. Kräfte zurück u. setzt nur die allgemeinsten Gesetze der Physik voraus. — Die Abschirmungskonstante s_p in der Abstoßungskraft $K = s_p \cdot \frac{e^2}{r^2}$ zweier benachbarter einwertiger

Ionen u. der Grenzwert ihrer Radien $\lim R_v : R_s$, von dem an die energet. Hinderung eintritt, sind für alle s. Anordnungen tabellar. zusammengestellt. — Die Bildungsenergie der komplexen Ionen: Aus der Tabelle 2 ergibt sich, daß in Halogenkomplexen einwertiger Kerne die Koordinationszahlen 2 u. 3, in denen zweiwertiger Kerne die Zahlen 3 u. 4 möglich sind; vom Kaliumcadmiumhexachlorid nimmt Vf. an, daß es in der Lsg. entweder in $\text{K}_2[\text{CdCl}_4] + 2\text{KCl}$ zerfällt, oder daß wenigstens 2 Kaliumionen in den Komplex unter B. einer Molekülverb. eintreten. Für dreiwertige Elemente erhält Vf. die Koordinationszahlen 4—6, für vierwertige 6. — Die energet. Hinderung tritt besonders stark bei Komplexen mit fünf oder sieben in ebenen Ringen an den Kern angelagerten Halogenionen hervor, so daß derartige Verb. nur ganz selten vorkommen. — Sauerstoffkomplexe: Die hierfür tabellar. zusammengestellten Energiewerte stehen in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Im ganzen aber sind hier die Größenverhältnisse günstiger für das Auftreten einer energet. Hinderung, so daß diese viel häufiger zu erwarten ist als bei den Halogenverb. Erst recht wird dies bei den noch viel größeren S-, Se- u. Te-Ionen der Fall sein. — Komplexe mit negativem Zentralatom: Daß im Wassermolekül die beiden H-Kerne nicht s. zum zentralen O-Ion liegen, folgt aus dem Verhältnis $C_p : C_v$ ihrer spez. Wärmen u. aus der abnorm hohen DE., so daß Vf. für O u. auch für N bevorzugte Valenzrichtungen annimmt, die wahrscheinlich Tetraederwinkel zwischen sich einschließen. Bezeichnet man den Radius der Wirkungssphäre des O mit R_o , so wird der Schwerpunktsabstand der

Ladungen verschiedenen Vorzeichens, die Dipollänge, gleich dem Lot vom O-Mittelpunkt auf die Verbindungslinie der beiden H-Kerne: $d = R_0/\sqrt{3} = 0,577 \cdot R_0$ u. das Dipolmoment $M = 2eR_0/\sqrt{3} = 1,115 \cdot e \cdot R_0$, während sich für N $d = R_N/3 = 0,467 \cdot R_0$ u. $M = 1,40 \cdot e \cdot R_0$ ergibt. Daß NH_3 noch ein H-Ion anlagern kann, H_2O dagegen nicht, wird aus dem tetraedr. Bau ihrer Moleküle erklärt. — Bei Molekülverb. tritt die energet. Hinderung stark zurück, so daß auch bei verhältnismäßig kleinen Zentralatomen hohe Koordinationszahlen auftreten, die bei neutralen Molekülen infolge sehr lockerer Bindung u. damit verbundener therm. Dissoziation von der Temp. stark abhängig sind, was namentlich für Hydrate u. Ammoniakate zutrifft. — Löslichkeit: Hierfür ist neben der DE. das Dipolmoment der Moleküle des Lösungsm. von Bedeutung. Von diesem Gesichtspunkte aus interpretiert Vf. die Löslichkeitsverhältnisse der Alkali- u. Silberhaloide in W. u. anderen Lösungsm. — Daß Dipolionen, wie z. B. die Hydroxylgruppe, fester als gleichwertige Quadrupolionen gebunden werden, erklärt Vf. damit, daß hier der O mit der doppelten Kraft gebunden wird; die auf den H des Hydroxyls ausgeübte Abstoßungskraft wird nicht allein durch die einfache Ladung, sondern auch durch den größeren Abstand vom Zentralatom vermindert. Daß die Hydroxylgruppen dagegen von den Schwermetallen nur locker gebunden werden, beruht auf einer Umlagerung. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124. 289—321. 7/11. [20/7.] 1922. Tübingen.)

DEHN.

Gregory Paul Baxter, *Neunundzwanzigster Bericht der Atomgewichtskommission*. Es werden, wie alljährlich, die im vergangenen Jahre (1922) ausgeführten Atomgewichtsbest. kurz besprochen u. die zahlenmäßigen Ergebnisse der Bestimmungsreihen ausführlich wiedergegeben. Änderungen an den Werten der letzten internationalen Tabelle wurden nicht vorgenommen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 563—72. März [3/2.] 1923. Cambridge [Mass.])

MEYER.

Raphael Ed. Liesegang, *Reifung von Silberhaloideemulsionen*. Eine schwach opalisierende Emulsion von hochdisperssem AgBr in Gelatine mit reichlichem Überschuß an KBr wurde auf Glasplatten gegossen u. zum Erstarren gebracht. Wenn an einer Stelle ein Tropfen 10%ig. KBr-Lsg. darauf gebracht wird, so nimmt hier die Trübung außerordentlich rasch zu, was Vf. als „OSTWALD-Reifung“ bezeichnet hat (intermediäre Lsg. eines Teiles u. dadurch Kornvergrößerung eines andern). Wird dagegen ein Tropfen 10%ig. AgNO_3 -Lsg. aufgesetzt, so wird die Nachreifung verhindert, die sonst, infolge des KBr-Überschusses auch an allen übrigen Stellen eintritt, allerdings langsamer als da, wo ein KBr-Tropfen aufgebracht wurde. Wie KBr wirken: NH_4OH , KCNS u. Na_2SO_3 , die ebenfalls mit AgBr leichter l., aber leicht dissoziierbare Verb. liefern. L., aber stabile Verb. liefernde Agenzien, wie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ u. KCN , wirken nicht reifend. Ein aufgelegtes Stück metall. Cu oder ein eiserner Nagel halten die Nachreifung im Umkreis einiger mm vollkommen auf. Dabei verhalten sich einzelne Stellen aktiver, andere passiver. Zuweilen geht von Kopf u. Spitze des Nagels stärkere Zurückhaltung der Nachreifung aus. Dann kann in der Mitte des Nagels, senkrecht zu ihm, ein Strich stärkerer Nachreifung stehen. Reines Fe-Pulver ist vollkommen inaktiv. Die äußeren Grenzen der Diffusionszonen um HgCl_2 u. CuSO_4 , die ebenfalls die Nachreifung verhindern, ebenso um das aktive Fe u. Cu, sind besonders stark gereift. Dies zeigt eine auch sonst in der Kolloidchemie häufiger beobachtete antagonist. Wrkg. von geringen u. höheren Konz. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 22. 81—84. Febr. 1923. [18/4. 1922.] Frankfurt a. M.)

BISTER.

M. A. Rakusin und **G. F. Pekarskaja**, *Ein Beispiel gleichzeitiger positiver und negativer Adsorption*. Bei Einw. von Gelatine (α -Glutamin) u. Hautpulver auf wss. Lsg. von Bismarckbraun findet gleichzeitig positive (Veränderung der Farbe

der Lsg. u. des Adsorbens) u. negative (Vergrößerung der Konz. der Lsg.) Adsorption statt. Das Wachsen des Drehungsvermögens der Lsg. bei Adsorption durch Gelatine deutet auf gleichzeitige teilweise Lsg. der Gelatine hin. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1889—90. 10/6. 1917. [13/7. 1916] Petrograd.) OEHRN.

H. Lachs und L. Michaelis, *Bemerkungen über das Verdrängungsgesetz*. Die Angabe, daß die adsorbierbaren Stoffe sich auf Grund ihrer Verdrängungseigenschaften in zwei deutlich unterscheidbare Gruppen einteilen lassen (vgl. LACHS u. MICHAELIS, Ztschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide 9. 275; C. 1912. I. 970), bleibt trotz eines Bedenkens von H. FREUNDLICH (Kapillarchemie, 2. Aufl., 278 [1922]) zu Recht bestehen, da die einzige bisher gefundene Abweichung von der Regel zu geringfügig ist u. da sie durch eine Nebenerscheinung veranlaßt sein kann. (Kolloid-Ztschr. 31. 203—4. Okt. [11/8.] 1922. Warschau. Berlin.) LIESEGANG.

K. Notboom, *Rhythmische Abscheidungs Vorgänge*. Ein Tropfen verd. KJ-Lsg. wird auf einem Objektträger ausgebreitet, u. ein Deckglas darüber gelegt. Ein Tropfen konz. Lsg. von $Pb(NO_3)_2$, der an den Rand gebracht wird, strömt ein. Das gebildete PbJ_2 scheidet sich in rhythm. Bändern ab. Die Einwände von HATSCHKE gegen die Übersättigungstheorie von OSTWALD sind nicht stichhaltig. Wahrscheinlich sind bei seiner Versuchsanordnung die PbJ_2 -Krystalle durch Adsorption von Gelatine verunreinigt. PbJ_2 -Krystalle, die durch die Strömung der Pb-Lsg. beim ersten genannten Vers. vorgetrieben werden, wachsen rasch, u. zeigen nach Ansicht des Vf., daß die Lsg. bereits vor der Entstehung des neuen Rings an der betr. Stelle mit PbJ_2 übersättigt war. Ultramikr. Unterss. zeigen, daß in den entstehenden Bändern die kleinen PbJ_2 -Teilchen nicht zu größeren zusammen-treten. Das spricht gegen die Koagulationstheorie von H. FREUNDLICH. — Das Ausfallen des Nd. erfolgt nicht ausschließlich bei der metastabilen Grenze. Nur ist bei geringerer Übersättigung die Keimbildungswahrscheinlichkeit geringer. Deshalb bilden sich auch in den Zwischenräumen einige Krystalle. Nach einer von M. Volmer gegebenen Erklärung begünstigt die Anwesenheit adsorbierender Körper, z. B. der Glaswand oder kleiner Verunreinigungen, die Keimbildung. So wird das metastabile Gebiet verkleinert, u. man wird für jedes Adsorbens in einer übersätt. Lsg. eine gewisse metastabile Grenze zu erwarten haben.

Die rhythm. Krystallisation ist ein grundsätzlich anderer Vorgang. Beobachtungen an Benzophenon, auf dessen geschmolzene u. unterkühlte Schicht ein Keim aufgesetzt wurde, zeigen die B. eines Hofes, in welchem sich die Schmelze vom Krystall zurückzieht. Es ist dies darauf zurückzuführen, daß die Schmelze am Krystall durch die dort freiwerdende Wärme erwärmt wird, u. ihre Oberflächenspannung gegenüber der übrigen Schmelze geringer ist. Erst jenseits jenes Hofes bildet sich ein neuer Krystallstreifen. (Kolloid-Ztschr. 32. 247—52. April. [7/2.] Hamburg.) LIESEGANG.

A. Tian, *Untersuchungen über die langsame Hydrolyse von Salzen*. Eine Zusammenfassung seiner früheren Arbeiten (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1179. 1291. 1402; C. 1921. III. 1490. 1491. Journ. de Chim. physique 19. 190; C. 1922. III. 210), wobei die Hemmung der langsamen Hydrolyse des $FeCl_3$ durch ein gallertiges Medium, in welchem sich kolloide Teilchen nicht bewegen können, ausführlicher geschildert wird. Die langsame Hydrolyse ist nicht, wie dies C. L. WAGNER meinte, eine scheinbare Zers., sondern eine wirkliche Zers. eines Salzes unter zunehmender B. der entsprechenden Menge Säure u. Base. Durch Zufügung des kolloiden Anteils wird diese Hydrolyse vermindert, durch deren Entfernung dagegen vermehrt. — Während dieser Hydrolyse findet Aufspaltung u. Dispersion des suspendierten Kolloids durch die w. Phase statt. Dadurch erklärt sich die Peptisation von Metallhydroxyden durch Lsgg. von Schwermetallsalzen, die reinigende Wrkg. der Seifen u. die relativ große Stabilität kolloider Lsgg., welche durch

Hydrolyse von Schwermetallsalzen entstehen. (Kolloid-Ztschr. 31. 165—71. Okt. [1/7.] 1922. Marseille.)

LIESEGANG.

Serg. Wosnessensky, *Adsorptionskräfte in Lösungen. Experimentelle Studien über grobe Suspensionen.* Der beschleunigende Einfluß der Elektrolyte auf das Absetzen grober Suspensionen von Kaolin, Kohle, Kieselgur usw. steigt mit der Stärke ihrer Adsorption. Besonders wirksam erwiesen sich zweiwertige Kationen in Ggw. von Alkali. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß diese zuerst in gallertiger Form auf den Teilchen adsorbiert werden, wodurch diese mit einander verklebt werden können. (Kolloid-Ztschr. 31. 333—38. Dezember [16/9.] 1922. Moskau.)

LIESEGANG.

P. P. von Weimarn, *Über die vier Gesetze gegenseitiger Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen.* Das erste Gesetz (NERNST) besagt, daß die Löslichkeit eines Salzes bei Ggw. eines zweiten mit gemeinsamem Ion sinkt. — Es wird in der Literatur zu wenig beachtet, daß diese Wrkg. eine sehr verschieden starke ist. So geht die Löslichkeit von CaSO_4 in 3,3-n. CaCl_2 -Lsg. auf $\frac{1}{99}$ derjenigen in W. zurück, in 3,3-n. $\text{Ca(NO}_3)_2$ dagegen nur auf $\frac{1}{6}$. — Das zweite Gesetz (A. A. NOYES): Die Löslichkeit eines Salzes steigt bei Ggw. eines zweiten, welches mit dem ersten keine gemeinsamen Ionen hat. — Eine Ausnahme hiervon, welche bei sehr hohen Konz. auftritt, führt Verf. zurück auf den Kampf der beiden Salze um das Lösungsm. — Ein drittes u. viertes Gesetz wird vom Vf. aufgestellt: III. Die Löslichkeit eines Salzes bei Ggw. eines zweiten, welches mit dem ersten ein gemeinschaftliches Ion besitzt, fängt an, von einer bestimmten Konz. dieses zweiten Salzes beginnend, zu steigen. Diese bestimmte Konz. wird bestimmt durch die Natur sowohl der am Prozeß beteiligten Salze wie auch des Dispersionsmediums. Sie ist um so niedriger, je geringer die Fähigkeit des Dispersionsmediums ist, die bei dieser Löslichkeitserhöhung entstehenden komplexen Verbb. zu zerlegen. — IV. Werden zwei oder mehr Stoffe in einem Lösungsm. gel., so entsteht ein Wettkampf um das Lösungsm., wobei die Löslichkeit des besieigten Stoffes herabgesetzt wird. — Dieses Gesetz offenbart sich unter der bekannten Erscheinung des Aussalzens. — Alle Gesetze der gegenseitigen Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen können auch abgeleitet werden an Hand der Intensitätsänderungen der Adsorption von Salzmolekülen mit gleichnamigen Ionen bei steigender Konz., ohne daß man Überlegungen über Ionenwechsellösungen heranziehen müßte. (Kolloid-Ztschr. 32. 145—49. März 1923. [22/12. 1922.] Osaka.)

LIESEGANG.

P. P. von Weimarn, *Die Flamme als Beispiel stationärer disperser Systeme.* (Vgl. vorst. Ref.) In der Flamme werden die leuchtenden dispersen Teilchen ständig verbrannt und durch neue ersetzt. Die Flamme ist kein stabiles, sondern ein „stationäres“ Gebilde. Die B. von Ruß und von MgO aus verbrennendem Mg ist vergleichbar mit der Auflockerung von Solen. Es ist zu erwarten, daß die Intensität des „kaloreszierenden“ Leuchtens unter sonst gleichen Bedingungen eine Funktion des Dispersitätsgrades des Teiles ist. — Zu stationären dispersen Systemen gehören auch Ströme sich kondensierender Dämpfe, und Rauchströme, wie sie z. B. bei der Sublimation fester, flüchtiger Stoffe vorkommen. (Kolloid-Ztschr. 32. 253—55. April 1923. [24/11. 1922.] Osaka.)

LIESEGANG.

Wolfgang Ostwald, *Kolloide und Ionen.* (Vgl. OSTWALD u. WOLF, Kolloid-Ztschr. 32. 137; C. 1923. II. 1225.) Es wird hier ein neues System der Kolloide versucht, aus welchen wenigstens einige neue Bezeichnungen erwähnt seien: „Eukolloide“ sind jene besonders beständigen Kolloide wie Albumin, Globulin, manche Lipoide und polymere Kohlenhydrate. — „Entmischungskolloide“ sind jene, welche bei höherer Konz. oder niedrigerer Temp. kolloid, sonst aber molekulardispers im gewöhnlichen Sinne sind. — Der Ausdruck „stark u. schwach solvatisierte Kolloide“ sollte an Stelle der Emulsoide und Suspensoide treten. Allerdings ist auch die

fl. Form der Teilchen bei den Emulsoiden Voraussetzung. — Bei der eingehenden Besprechung der elektr. Eigenschaften wird die Berechtigung betont, daß man auch elektr. geladene Quarkörner u. dgl. als Ionen bezeichnen dürfe. Da man aber mit diesem Ausdruck leicht falsche Vorstellungen verbinden kann, solle man lieber das Wort „Elektrosom“ gebrauchen. Dieses umfaßt sowohl die eigentlichen Ionen wie jene geladenen Kolloide. Diese Ladung kann sehr verschiedenen Ursprungs sein. Bei den kolloiden Elektrosomen treten eigene Gesetzmäßigkeiten auf, die nur zum Teil mit denen von mikroskop. Grenzflächen übereinstimmen. (Kolloid-Ztschr. 32. 1—12. Jan. Leipzig.)

LIESEGANG.

N. P. Peskoff, *Die Auflösungsprozesse in Kolloiden*. Vf. hatte (Ber. Polytechnikum Iwanowo-Wosniessensk 6. 73; C. 1922. III. 212) die Theorie aufgestellt, daß ein Kolloid als eine Suspension aufzufassen sei, das durch eine dritte echt gel. Komponente vor Aggregation geschützt sei. Diese Anschauung wird hier angezogen zur Deutung der Tatsache, daß Zusatz von geringen Mengen *Gelatine* die Auflösung von As_2O_3 -Sol in NaOH oder $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, oder von Au- oder CuS_2 -Sol in KCN außerordentlich verzögern, während diese Gelatinemenge ohne Einfluß ist auf die Geschwindigkeit von Umsetzungen in molekulardispersen Systemen. Er vermutet, daß je stabiler ein kolloides System ist, d. h. je stärker es solvatisiert ist, es um so unempfindlicher gegen Gelatine sein wird. (Kolloid-Ztschr. 32. 24—28. Jan. 1923. [16/10. 1922.]

LIESEGANG.

N. P. Peskoff, *Die lyotropen Wirkungen bei den kolloiden Auflösungsprozessen*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Auflösung der gleichen Sole tritt eine Beschleunigung ein bei Zusatz der Chloride oder Nitrate des Li, K, Rb, Cs, u. zwar wächst die Beschleunigung in dieser Reihenfolge der Kationenreihe, welche derjenigen von HOFMEISTER gleicht. Eine wesentliche Verzögerung tritt dagegen durch NH_4 -Ion ein. Diese kann nicht durch Adsorption gedeutet werden. (Kolloid-Ztschr. 32. 163—66. März. 1923. [16/10. 1922.]

LIESEGANG.

Wa. Ostwald, *Zur Stereometrie der Dispersoide*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 90. 155; C. 1922. I. 231.) An Stelle des Begriffs der „spezifischen Oberfläche“ ist besser derjenige der „Kontinenz“ einzuführen: Die Grenzflächen eines dispersen Systems sind zu einer einzigen Fläche ausgebreitet gedacht, welche auf der einen Seite mit der Gesamtmenge der dispersen Phase, auf der anderen mit derjenigen des Dispersionsmittels bedeckt ist. Je höher die Konz. der dispersen Phase ist, um so dicker wird die Grenzfläche mit disperser Phase bedeckt sein. Je gröber das System ist, um so kleiner ist für ein gegebenes Vol. die Grenzfläche, um so dicker also die beiderseitige Belegung usw. Die Dicke der Belegung mit disperser Phase wird als innere Kontinenz K_i bezeichnet, diejenige mit Dispersionsmittel als äußere Kontinenz K_a . Die Gesamtdicke der beiden Belegungen = Gesamtkontinenz K_{ges} . Diese ist ein Maß für die gesamte Oberflächenentwicklung in dem System. Prakt. kommen für kolloide Eigenschaften zwei Fälle in Betracht: Bei den „einfachen“ Kolloiden ist eine Teilkontinenz kolloid, die andere nicht, die Gesamtkontinenz also auch nicht. Es ist dies der Regelfall der verd. Sole u. sonstigen Dispersoide wie Milch, Goldsol, Rauch, Nebel. Bei den „doppelten“ kolloiden Systemen sind beide Teilkontinenzen kolloid, die Gesamtkontinenz also auch. Hierher dürften die meisten Koagulationsprodd. von kolloiden Lsgg. gehören. — Es sind 6 Fälle für Systeme aus 2 Phasen mit kolloiden Eigenschaften möglich: I. Sole usw., II. kolloide Fasern, III. Schaum, Waben, IV. kolloider Schlamm, V. doppeltes Faserkolloid (Beispiel fehlt), VI. kolloide Glimmer- u. Schieferstruktur. — 3- u. 2-dimensionale kolloide Gebilde haben Volumengesetzmäßigkeiten, 1-dimensionale nicht. (Kolloid-Ztschr. 32. 77—80. Febr. 1923. [26/10. 1922.] Bremen-Sebaldsbruck.)

LIESEGANG.

S. Utzino, *Quantitative Studien über dispersoide Synthese nach der P.P. von Weimarnscher mechanischen Methode*. Bei Verreibung mit Traubenzucker ließen sich nach dieser Verreibungsmethode (vgl. P. P. v. WEIMARN „Grundz. d. Dispersoidchemie“, Dresden 1911) nur mit Ag u. Se einigermaßen beständige w. Sole erhalten. Vielleicht kann aber eine Vervollkommung auch bei Te u. anderen Stoffen dazu führen. Hg wurde bei der Temp. der fl. Luft mit Traubenzucker verrieben u. gab dann bei gewöhnlicher Temp. mit W. wesentlich beständigere Sole, als bei Verreibung bei gewöhnlicher Temp. Aber genügend war diese Beständigkeit doch nicht. (Kolloid-Ztschr. 32. 149—54. März. 1923. [24/11. 1922.] Kyoto.) LIS.

R. Ed. Liesegang, *Eine Wärmewirkung bei der Niederschlagsbildung in Gallerten*. Durch Wärme läßt man die Silberhaloidemulsionen reifen, d. h. das Korn vergrößern. Es war deshalb auffallend, daß bei einer schwach NaCl-haltigen Gelatinegallerte, in welche AgNO₃ hindiffundiert, diejenigen Stellen eine viel geringere Trübung als die Umgebung aufwiesen, bei welchen eine etwas höhere Temp. (18° statt 8°) eingewirkt hatte. Ähnliches wurde in einer SiO₂-Gallerte beobachtet. Beim Eindiffundieren von Ba(NO₃)₂ in eine chromalaunhaltige Gelatinegallerte wurde dagegen durch höheres Erwärmen eine erhebliche Vermehrung der BaSO₄-Trübung an denjenigen Stellen beobachtet, während deren Entstehung eine Temp. von 60° geherrscht hatte. Fertig gebildetes AgCl oder BaSO₄ wird durch nachträgliche Erwärmung (vorausgesetzt, daß die Gallerte nicht gelöst wird) nicht mehr geändert. (Kolloid-Ztschr. 32. 263—64. April. [12/2.] Frankfurt a. M.) LIESEGANG.

H. Wild, *Elektrocapillarkurven in nicht wässerigen Lösungen*. Der Inhalt der Arbeit ist schon wiedergegeben (BAUR u. WILD, Ztschr. f. Elektrochem. 28. 421; C. 1923. I. 995). (Ztschr. f. physik. Ch. 103. 1—38. 28/11. [18/7.] 1922. Zürich.) BÖTTGER.

Emil Baur, *Über Phasengrenzkräfte*. Im Anschluß an seine frühere Kontroverse mit BEUTNER (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 25. 100; C. 1919. III. 2) hebt Vf. hervor, daß durch die Arbeit von H. WILD (vorst. Ref.) nunmehr der Beweis für die Richtigkeit seiner damals vertretenen Ansicht, die Potentialdifferenz an der Phasengrenze fl.-fl. sei auf Ionenadsorption zurückzuführen, erbracht sei. Auch die Versuchsergebnisse, zu denen H. FREUNDLICH u. A. GYEMANT (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 182; C. 1923. I. 1104) gelangt sind, widersprechen der Annahme des Vfs. nicht. Im übrigen ist das Vorhandensein spezif. Ionenteilungskoeffizienten durchaus möglich; ihre Wrkg. ist aber aus theoret. Gründen für die ungefähr gleich beweglichen, also für die meisten anorgan. Ionen zu vernachlässigen. (Ztschr. f. physik. Ch. 103. 39—42. 28/11. [Juli] 1922. Zürich.) BÖTTGER.

W. Schottky, *Über kalte und warme Elektronenentladungen*. Mit Hilfe der RICHARDSONSchen Vorstellung über die durch elektrost. Oberflächenfelder bedingte Austrittsarbeit an der Oberfläche von Metallen u. unter der Annahme des idealen Gaszustandes von Elektronen im Innern der Metalle werden eine Reihe von Erscheinungen besprochen, die mit dem erzwungenen Austritt von Elektronen aus Metallen zusammenhängen. Bei dem Durchgang eines Elektrons aus dem Metallinnern nach außen führen diese Betrachtungen zu einer Größenordnung des Potentialverlaufs der Oberflächenfelder von 10⁸—10⁹ Volt/cm für den Maximalwert der Oberflächenfeldstärke. Bei starken Feldern (> 10⁸ Volt/cm) ist die Beschaffenheit der Oberfläche (submikroskop. Unregelmäßigkeiten zwischen 10⁻⁸—10⁻⁵ cm) insofern von Einfluß, als an exponierten Punkten der Oberfläche die maximale Feldstärke etwa zehnmal größer anzusetzen ist, als die aus den mkr. Dimensionen der Oberfläche berechnete.

Bei den LILIENFELDSchen Verss. über Autoelektronenentladung ist die Möglichkeit der Mitwirkung positiver Ionen gegeben. Die Wirkungsweise mancher Kristalldetektoren wird unter der Annahme verschieden gearteter Austrittsarbeiten

diskutiert. Für Spannungsdifferenzen von etwa 1 Volt erfolgt der Übergang von vollständiger Nichtleitung zur vollständigen Leitung zweier einander genäherten Oberflächen bei Distanzen von annähernd 10^{-8} cm. Weiter wird eine Theorie der Mikrophonwrkg. entwickelt u. der Unterschied zwischen Detektorwrkg. u. Mikrophonwrkg. vom Standpunkt der neueren atomist.-quantentheoret. Erkenntnisse diskutiert. (Ztschr. f. Physik 14. 63—106. 12/3. [19/1.] Hamburg.) BECKER.

L. C. Jackson und H. Kamerlingh Onnes, *Über das Verhalten paramagnetischer Sulfate bei tiefen Temperaturen*. Vff. studieren die Abweichung mancher paramagnet. Körper von dem CURIE-WEISSschen Gesetz [$\chi(T + \Delta) = \text{const}$] bei niederen Temp. ($< 80^\circ$ Kelvin) an anhydr., krystallwasserhaltigen u. komplexen Sulfaten wie NiSO_4 , $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. den entsprechenden Co-Salzen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 102. 678—79. 1/3. [12/1.] London.) REGLIN.

L. C. Jackson und H. Kamerlingh Onnes, *Über den Paramagnetismus von Krystallen bei tiefen Temperaturen*. Die Suszeptibilität als Funktion der Temp. wird an Kobaltammonsulfat (monoklin) u. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (rhomb.) bis zu 14° Kelvin (F. von H_2) verfolgt. Nach Ansicht der Vff. können diese Messungen zur Strukturbest. paramagnet. Krystalle — besonders für die Lage paramagnet. Atome — dienen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 102. 680—81. 1/3 [12/1. London.] REGLIN.

L. Vegard, *Über das Spektrum des Nordlichts und die oberen Schichten der Atmosphäre*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 14. 677; C. 1913. II. 1021. Kristiania Vid. selek. skr. Mat. nat. Kl. 1916. Nr. 13; Geophys. Publ. 2. Nr. 5) Zur Aufnahme standen ein Spektrograph mit Quarzoptik sowie 2 Instrumente mit Glasoptik zur Verfügung. Mit Ausnahme der Linien 5578,4; 4182,5; 3432,7; 3208,3 konnten alle Linien dem N_2 zugewiesen werden. Linien von H u. He traten nicht auf. In einer Höhe von 100—120 km ist der Druck des N größer als der des H u. He, u. eine Atmosphäre von H u. He kann in dieser Höhe nicht existieren. Die grüne Linie 5578 ist am unteren u. oberen Rand des Nordlichts von gleicher Intensität wie die N-Banden, kommt also nicht dem hypothet. *Geocoronium* zu. Die vier nicht identifizierten Linien werden ebenfalls dem N zugeschrieben; zur Erklärung wird eine starke Ionisation der obersten Schichten durch X- u. γ -Strahlen der Sonne angenommen, die zum Auftreten im Laboratorium nicht beobachteter Linien führt. Die Druckgleichung nimmt unter dieser Annahme die Form $dp = -(\rho g - \sigma F) dh$ an, wo ρ die D. des Gases, σ die elektr. D., F die elektr. Kraft bedeutet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 947—50. 3/4. [26/3.*]) RICHTER.

Lord Rayleigh, *Studien über irisierende Farben und die sie verursachende Struktur*. — I. *Die Farben von Kaliumchloratkrystallen*. Vf. stellt als Ursache der irisierenden Farben auf KClO_3 -Krystallen, die meist ein stark selektives Reflexionsvermögen zeigen, das Vorhandensein einer Reihe von Reflexionsebenen im Krystallinneren fest, die einen Abstand von etwa $0,4 \mu$ voneinander haben. Die in polarisiertem Licht aufgenommenen Mikrophotographien von Schnittflächen, senkrecht zu einer Krystallbegrenzungsfläche gelegt, zeigen ein System von hellen u. dunklen Streifen, die häufig einen annähernd gleichmäßigen Abstand voneinander haben (Ursache der Selektivität der Reflexion) u. auf eine period. „Zwillingsstruktur“ des Krystalls hindeuten. Einige Krystalle haben eine äußerst komplizierte Struktur. Farblose KClO_3 -Krystalle, auf 250° erhitzt, zeigten nach der Abkühlung eine silbrige Reflexion. Auch diese Krystalle haben eine verwickelte Zwillingsstruktur u. ein kompliziertes Reflexionsspektrum. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 102. 668 bis 74. 1/3. [1/1. London.] REGLIN.

Lord Rayleigh, *Studien über irisierende Farben und die sie verursachende Struktur*. — II. *Perlmutter*. Vf. unterscheidet Farben, die auf Gelatine u. ähnliche weiche Substanzen übertragbar u. auf Beugungserscheinungen an Furchen auf der Oberfläche zurückzuführen sind, u. nicht übertragbare Farben, die wie die Farben

dünnen Blättchen durch schichtförmige Struktur der Schale entstanden sind. Die gefurchte Oberfläche ist als Durchbruch dieser Schichten zu erklären u. u. Mk. deutlich erkennbar. Die nicht übertragbaren Farben werden unter polarisiertem Licht mkr. untersucht. Die Perlmutterstruktur ist fleckig, so daß Licht aller Wellenlängen reflektiert u. kein Linienspektrum erzeugt wird. Das Absorptionsspektrum wird durch die Fleckigkeit nicht beinflusst. Es zeigt scharfe Absorptionslinien u. zwei Banden im gelben u. im blauen Teil des Spektrums. Die Reflexionen sind zweiter Ordnung. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 102. 674—77. 1/3. [1/1.] London.)

REGLIN.

James F. Couch, *Die Entwicklung chemischer Terminologie. IV. Das Therm.* Das Wort „Therm“ ist neuerdings als Maß für Leucht- u. Heizgas in England eingeführt worden u. entspricht einem Äquivalent von 100 000 B. T. U. Das Wort wurde früher als Maß für Hitze angewendet, u. man bezeichnete damit zu verschiedenen Zeiten Werte von 1 bis 1 Million Cal. Die Thermodynamik braucht den Ausdruck nicht; er sollte als Handelsmaß für Heizgas zur Berechnung der Kosten beibehalten bleiben. (Amer. Journ. Pharm. 95. 150—54. März.)

DIETZE.

Wilder D. Bancroft, *Erster Bericht des Komitees über Kontaktkatalyse.* (Vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 326. 545; C. 1922. III. 1023. 1280.) Vf. bespricht die „gerichtete Adsorption“, infolge deren die Molekeln bei ihrer Adsorption eine bestimmte Richtung erhalten, welche ihr gegenseitiges Aneinanderprallen vielfach begünstigt, so daß sich dadurch die katalyt. Wrkg. erklärt, u. erörtert besonders diejenigen Fälle, in denen die Möglichkeit eines gegenseitigen Zusammenstoßes ungünstig beinflusst, also eine negative Katalyse trotz der Adsorption beobachtet wird. Einige Fälle, z. B. die Verlangsamung der Verseifung von Äthylacetat oder vom Na-Salz der Methylbenzoesäure-p-sulfonsäure bei Ggw. von Holzkohle, werden näher besprochen, u. es wird gezeigt, daß die günstige oder ungünstige Stellung polarer Gruppen der adsorbierten Molekeln positiv oder negativ katalyt. wirken kann. Weiter wird eine Zusammenstellung der Vergiftungserscheinungen der Katalysatoren gegeben, deren Ursache in der die Adsorption der reagierenden Stoffe verhindernden Adsorption des Giftes durch den Katalysator erklickt wird. Auch Schutzkolloide können unter Umständen als Gifte wirken. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 444—47. Mai. [4/2.] 1922. Ithaca [N. Y.]

BÖTTGER.

B. Anorganische Chemie.

Sebastian Karrer und Oliver R. Wulf, *Darstellung von reinem Ozon und Bestimmung seines Molekulargewichts.* Elektrolyt. O_2 wurde gereinigt, durch H_2SO_4 u. P_2O_5 getrocknet u. in einem Ozonisator ozonisiert. Das Gas wurde dann in einem Kölbchen in einem Bade von fl. Luft kondensiert. Durch Senkung des Bades wurde die Temp. ein wenig erhöht u. dadurch die fraktionierte Dest. des blauen O_2-O_3 -Gemisches eingeleitet. Es dest. zunächst O_2 mit einem Gehalt von ungefähr 0,8% O_3 über. (Der Kp. des O_2 liegt ca. 60° höher als der des O_3 .) Hieraus läßt sich der Dampfdruck des O_3 bei -182° zu etwa 6 mm Hg berechnen. Zuletzt steigt die Temp. auf -119° , den Kp. des O_3 . Der dunkelblaue Rückstand ist reines O_3 . Dieses wurde bei niedrigem Druck u., wegen der Explosionsgefahr sehr langsam, in das Mol.-Gew.-Kölbchen von bekanntem Gewicht u. Vol. überdest. Brachte man dieses in einen Thermostaten auf die Temp. des Raumes, so zers. sich das O_3 allmählich, u. die Beobachtung des bis zum Gleichgewicht ansteigenden Gasdruckes gestattet die Extrapolation des Druckes des unzersetzten O_3 bei Zimmertemp. Für das Mol.-Gew. ergab sich aus 14 Bestst. im Mittel 47,3. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2391—97. Nov. [28/6.] 1922. Washington.)

MEYER.

Hosmer W. Stone, *Die Brechungsquotienten der Selenensäure und der selenigen Säure.* Um den Prozentgehalt ihrer wss. Lsgg. an beiden Säuren bequem zu er-

mitteln, hat Vf. zwei Tabellen ausgearbeitet, welche die Brechungsquotienten dieser Lsgg. nach ganzen % fortschreitend (bei H_2SeO_4 bis 99, bei H_2SeO_3 79%) angeben. Die Best. des Prozentgehaltes der Lsgg. kann dann in bequemer Weise mittels des ABBESchen Refraktometers erfolgen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 29—36. Jan. 1923. [9/8. 1922.] Madison [Wisconsin].)

BÖTTGER.

G. Calcagni, Löslichkeit von Selen in ätzenden Alkalien. KOH (66%ig.) löst reichlich Se, u. zwar im Verhältnis 39,15 K:14,91 Se, bei NaOH gleicher Konz. war das Lösungsverhältnis 23,05 Na:3,983 S, bei gesätt. $Ba(OH)_2$ -Lsg. 137,4 Ba:52,70 Se. NH_3 (D. 0,888) löst Se nur in verschwindenden Mengen. Die Analyse der erhaltenen Se-Lsg. ergab die Ggw. von Seleniden, Seleniten u. wahrscheinlich einer Verb. des Typs $K_2Se_2O_8$, also analog dem Thiosulfat. Vielleicht befindet sich in der Lsg. auch freies Se. Im Verlauf der Auflösung dürften zunächst Selenid, dann Polyselenide u. Selenite, schließlich unter Einw. des Luft- O_2 die dem Thiosulfate analoge Verb. entstehen. CO_2 vermindert die Löslichkeit von Se in Alkalien, in Carbonaten ist sie = 0. (Gazz. chim. ital. 53. I. 114—19. Febr. 1923. [Juli 1922.] Venedig.)

GRIMME.

F. A. Henglein, G. v. Rosenberg und A. Muehliniski, Die Dampfdrucke von festem Chlor und festem Brom. Für Drucke zwischen 0,1 u. 10 mm Hg wurde ein bekanntes, zuvor hoch evakuiertes Volumen V mit dem Halogenkondensat in Verb. gebracht, nach Diffusion des Dampfes in das Gefäß abgeschlossen u. die in V befindliche Halogenmenge g analyt. bestimmt. Aus den Gasgesetzen wurde dann der Sättigungsdruck $p = \frac{g}{M} \cdot \frac{T \cdot 0,08207}{V}$ (Atm.) berechnet. Bei tieferen Temp. unterhalb -140° war diese Versuchsanordnung infolge der Kleinheit der Drucke u. der dadurch bedingten Fehlerquellen nicht mehr anwendbar. Es wurde der Dampfdruck dann mittels eines Quarzfadenmanometers von HABER u. KERSCHBAUM direkt gemessen. Für fl. Cl_2 ergab sich die Dampfdruckformel $\log p = -\frac{1160}{T} + 7,773 \left[\begin{matrix} -95 \\ -78 \end{matrix} \right]$,

für festes Cl_2 , $\log p = -\frac{1530}{T} + 9,950 \left[\begin{matrix} -154 \\ -112 \end{matrix} \right]$. Die Kurven weichen etwas von einer Geraden ab. Der F. berechnet sich daraus zu $T = 170,0$ (absol.) für $p = 8,9$ mm Hg, die molekulare Verdampfungswärme des fl. Cl_2 beim F. zu 5300 Cal., die Sublimationswärme des festen Cl_2 beim F. zu 6960 cal u. die molare Schmelzwärme zu 1660 cal. Für Br_2 ergeben die Messungen $\log p = -\frac{12150}{T^{1,368}} + 7,5030 \left[\begin{matrix} -32 \\ -96 \end{matrix} \right]$.

Für F. $-7,3^\circ$ ist $p = 44,12$ mm. Mit früheren Beobachtungen stimmen diese beobachteten Werte zum Teil gut überein. Aus den Messungen von RAMSAY u. YOUNG (Journ. Chem. Soc. London 49. 453) berechnen Vf. für fl. Br_2

$$\log p = -\frac{2543}{T^{1,688}} + 7,5030 \left[\begin{matrix} -290,1 \\ -263,1 \end{matrix} \right]$$

u. daraus die molare Sublimationswärme am F. zu 9740 Cal., die spezif. Sublimationswärme zu 60,91 Cal., die spezif. Verdampfungswärme am F. zu 48,4 Cal. u. die molare Schmelzwärme zu 12,5 Cal. Schließlich werden aus dem Dissoziationsgleichgewicht des Cl_2 u. aus den chem. Konstanten nach STERN-TETRODE aus der theoret. Formel für einatomige Stoffe die Dampfdrucke für Cl_2 berechnet, welche mit den experimentell gemessenen gut übereinstimmen. Für Cl_2 wird noch die „chem. Konstante in n. Zustände“ berechnet. (Ztschr. f. Physik 11. 1—11. 16/9. [30/7.] 1922. Danzig.)

BECKER.

F. A. Henglein, Die chemischen Konstanten der Halogene im ein- und zweiatomigen Zustand. Nachdem von HENGLEIN, ROSENBERG u. MUEHLINSKI (Ztschr. f. Physik 11. 1; vorst. Ref.) die Dampfdrucke von Br_2 bei tiefen Temp. u. die

Schmelzwärme bestimmt wurde, ließ sich nun der Wärmehalt von festem Br nach einer DEBYE-Funktion berechnen. Es ergab sich $\beta \nu = 184$ u. $a = 19 \cdot 10^{-5}$ in der Gleichung $C_p = C_v + aT^{3/2}$. Für Cl u. J sind die entsprechenden Werte $258, 27 \cdot 10^{-5}$ u. $106, 10 \cdot 10^{-5}$ (MIETHING, Tabellen zur Berechnung des gesamten u. freien Wärmehalts fester Körper). Ferner werden aus dem Dissoziations- u. Verdampfungs-gleichgewicht der Halogene die chem. Konstanten im ein- u. zweiatomigen Zustand berechnet. Für T kleiner als 273° sind diese für Cl, Br u. J im einatomigen Zustand $0,72, 1,26, 1,56$ u. im zweiatomigen Zustand $0,02, 1,50, 2,55$. Die gute Übereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Resultate kann als Beweis für die Gültigkeit der STERN-TETRODESchen Formel für einatomige Gase angesehen werden. Mit der Temp. ändern sich die chem. Konstanten wie folgt:

Cl ₂		Br ₂		J ₂	
T	C'	T	C'	T	C'
987	0,11	1177	1,64	1073	2,57
1050	0,13	1379	1,67	1273	2,63
1127	0,15	1538	1,70	1473	2,66

(Ztschr. f. Physik 12. 245—52. 28/12. [6/11.] 1922. Danzig-Langfuhr.) BECKER.

J. G. F. Druce, *Eine bequeme Methode zur Darstellung wässriger Bromwasserstoffsäure von konstantem Siedepunkt*. Das Verf. von PICKLES (Chem. News 119. 89; C. 1919. III. 850) zur Darst. von reiner HBr aus KBr u. H₂SO₄ unter Zusatz von wenig SnCl₂ wird zweckmäßig so ausgeführt, daß man 15 g KBr in 25 ccm W. unter Zusatz von 0,2 g SnCl₂ mit 10 ccm konz. H₂SO₄ 12 Stdn. stehen läßt, die Fl. von dem ausgeschiedenen Bisulfat abdekantiert u. sie dest. Die Säure geht bei 120 — 125° über, u. man erhält ein etwa 50%ig. Destillat, entsprechend einer Ausbeute von über 90% der Theorie. (Chem. News 126. 1. 5/1.) MEYER.

Hans Kubina, *Zur Kenntnis der Halogenatreduktion. Die Jodat- und Chloratreduktion durch arsenige Säure*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien IIb 131. 391—420. [20/3.*] 1922. Brünn, Deutsche Techn. Hochschule. — C. 1923. I. 1304.) SZEGÖ.

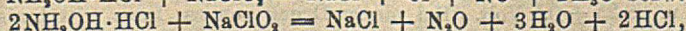
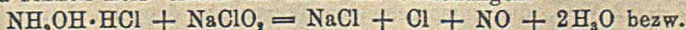
Arthur B. Lamb und A. W. Phillips, *Die Löslichkeit des Jodpentoxyds in Schwefelsäure*. (Vgl. LAMB, BRAY u. GELDARD, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1636; C. 1920. III. 813.) Um den Grund der l. c. beschriebenen Erscheinung aufzuklären, wurde die Löslichkeit des J₂O₅ in verschiedener konz. H₂SO₄ (50—106%) bei $24,77^\circ$ bestimmt. Dabei ergab sich, daß sie bis zur 77%ig. H₂SO₄ abnimmt u. bei weiterer Zunahme der Konz. wieder wächst. Indes wandelt sich bei der Temp. des Minimums der Löslichkeit die feste Phase langsam um unter B. einer weniger l. festen Substanz, die ihrerseits in H₂SO₄ mit etwa 104% Säure ein Minimum der Löslichkeit aufweist, u. es sind hier Anzeichen für das Vorhandensein einer dritten festen Substanz vorhanden, die sich mit Säuren von dazwischen liegender Konz. im Gleichgewicht befindet. Es wird vermutet, daß die Hauptlöslichkeits- (Initial-) Kurve die Löslichkeit von HJO₃, die 2. u. wahrscheinlich auch die 3. Kurve die Löslichkeiten von J₂O₅ u. H₂JO₄ darstellen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 108—12. Jan. 1923. [18/11. 1922.] Cambridge [Mass.]) BÖTTGER.

K. Vogt und J. Koenigsberger, *Beobachtungen über Absorption in Joddampf und anderen Dämpfen*. Es wurden selektive kontinuierliche Absorption, Absorptionsbanden u. Absorptionslinien des J-Dampfes u. zum Teil auch des Br- u. NO₂-Dampfes bei Variation von Temp., D. u. Druck beobachtet u. gemessen. Temperaturerhöhung verbreitert das selektive kontinuierliche Absorptionsgebiet des J-Dampfes. Die Absorptionsstärke im Maximum, das seine Lage angenähert beibehält, wird geringer. Von 600° ab wird mit fortschreitender Dissoziation die selektive Absorption gleichzeitig mit der Bandenabsorption schwächer. Die Bandkantengruppen u.

Systeme zerfallen, es heben sich Linien u. Liniengruppen heraus, die den Viel-
 linienspektren gleichen. Das BEERSche Gesetz gilt für J-Dampf nur bis etwa zur
 D. $5 \cdot 10^{-5}$. Die Prüfung bei Br-Dampf bestätigt die von RIBAUD (C. r. d. l'Acad.
 des sciences 157. 1065; C. 1913. I. 8) dafür angegebenen Gültigkeitsgrenzen. Luft-
 zusatz vermehrt die Absorption wenig auf der kurzwelligen, stark auf der lang-
 welligen Seite des Maximums. Die Absorption der Kantengruppen im Banden-
 spektrum des J wird jenseits des Kopfes der Gruppen bei $= 5057 \text{ \AA}$. durch ein
 selektiv kontinuierliches Absorptionsgebiet ersetzt. Die Zahl der Moleküle im
 Zustand kontinuierlicher Absorption ist im Mittel nur $\frac{1}{100}$ aller vorhandenen. Das
 Bandenspektrum des J-Dampfes besitzt bei niederen DD. kanneliertes Aussehen, bei
 zunehmender D sind schließlich Bandenkantengruppen u. -systeme nur undeutlich
 erkennbar. Vff. beobachteten Verbreiterung der einzelnen Absorptionslinien bei
 Br in hohen DD. u. bei J, Br u. NO_2 bei Druckerhöhung durch fremde Gase.
 Die beobachtete Breite der Linien ist durch Stoßdämpfung zu erklären. Der
 Rotationsdopplereffekt tritt nicht mit wahrnehmbarem Betrag auf. (Ztschr. f.
 Physik 13. 292—311. 19/2. 1923. [31/12. 1922.] Freiburg i. B.) WOLF.

Horace Barratt Dunicliff, *Über die Einwirkung von Alkohol auf die Sulfate
 des Ammoniums*. Vorliegende Unters. ist die Fortsetzung der Arbeit von BUTLER
 u. DUNNICLIFF (Journ. Chem. Soc. London 117. 649; C. 1921. I. 208) u. betrifft
 das bereits bekannte saure Ammoniumsulfat der Zus. $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Weder A.
 noch Ä. wirken auf $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, höchstens nehmen sie etwa vorhandene Feuchtigkeit
 fort. Auch mit NH_4HSO_4 reagiert Ä. nicht, sondern extrahiert nur anhaftendes
 W. oder H_2SO_4 . Wird jedoch NH_4HSO_4 mit der 5—7-fachen Gewichtsmenge A.
 ca. 18 Stdn. geschüttelt, schnell filtriert u. das Prod. mit Ä. extrahiert, bis derselbe
 auf Lackmus nicht mehr reagiert, so hinterbleibt die Verb. $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ in reiner
 Form. Dies intermediäre Sulfat verliert bei nochmaliger Behandlung mit A. nur
 noch 0,3—0,5% Säure. Beim Erhitzen zers. es sich, ohne zu schm. — Diese
 Rk. erlaubt die Unters. der in den Handel gebrachten Präparate von „reinem“
 NH_4HSO_4 . Keines derselben zeigt nach dem Trocknen durch Extraktion mit Ä.
 einen höheren Säuregehalt als 38%. Werden sie in der beschriebenen Weise mit
 A. behandelt, so gehen sie quantitativ in das intermediäre Sulfat über, woraus
 hervorgeht, daß sie aus einem Gemenge mit diesem bestehen. — Die beschriebene
 Methode ist zugleich die beste Darstellungsweise für das intermediäre Sulfat. Da
 alkoh. H_2SO_4 , wie Vf. durch eine Reihe systemat. Verss. festgestellt hat, auf
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. NH_4HSO_4 bedeutend stärker wirkt wie auf die Na-Salze, so muß die
 Menge des A. so gewählt werden, daß die Konz. der bei der Umsetzung gebildeten
 alkoh. H_2SO_4 unter 6% bleibt. (Journ. Chem. Soc. London 123. 476—84. März
 1923. [26/10. 1922.] Lahore [India]) LINDENBAUM.

Giorgio Renato Levi, *Reaktion von Chloriten mit Hydrazin- und Hydroxyl-
 aminsalzen*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5.] 31. I. 52; C. 1922. III. 242.)
Hydrazinchlorit, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HClO}_2$. Zu einer gewogenen Menge gepulverten Hydrazinsulfats
 u. wenig W. gibt man unter Schütteln $\frac{1}{2}$ Molekül $\text{Ba}(\text{OH})_2$, fügt dazu in kleinen
 Portionen Lsg. von $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$ in solcher Menge, daß das vorhandene SO_4 gerade
 abgestättigt wird. Arbeitstemp. 0—2°, energ. mit einem Pistill 15—20 Min. durch-
 arbeiten. Schnell filtrieren in eine auf -10° abgekühlte Mischung von 1 A. + 2 Ae.
 Weiße Krystalle, welche beim Trocknen auf Filtrierpapier sich leicht entzünden.
 — Rk. zwischen Chloriten u. Hydroxylaminsalzen. Es gelang nicht die Herst. von
 Salzen, da schnell Zers. eintrat im Sinne der Gleichungen:



je nachdem mit molekularen Mengen oder Überschuß von Chlorit gearbeitet wurde.
 (Gazz. chim. ital. 53. I. 105—8. Febr. 1923. [Sept. 1922.] Mailand.) GRIMME.

H. A. Kramers, *Über das Modell des Heliumatoms*. Vf. geht aus von dem Normalzustand des *He*. Das Modell dieses Zustandes u. überhaupt des Normalzustandes eines Atoms mit zwei Elektronen, für das die Kernladungszahl einen beliebigen Wert N hat, wird in folgender Weise nach den Prinzipien der Quantentheorie eindeutig konstruiert. Es wird zunächst angenommen, daß die gegenseitige Kraft der Elektronen, verglichen mit der Kraft, die der Kern auf beide ausübt, zu vernachlässigen sei. Jedes Elektron wird eine Kreisbahn durchlaufen mit einem Drehimpuls gleich H . Der Winkel zwischen den Bahnebenen muß dabei aber so gewählt werden, daß der totale Drehimpuls des Atoms gleich H ist, d. h. man setzt den Winkel gleich 120° . Vorläufig liegt nun aber noch eine Willkür in der Wahl des Phasenunterschiedes, womit die beiden Elektronen sich in ihren Bahnen bewegen. Diese Willkür wird durch die Forderung beseitigt, daß der Mittelwert des Potentials der störenden Kräfte ein Minimum sei. Diese Forderung der Stabilität vom Standpunkte der Energie aus, ist erfüllt, wenn die Elektronen immer gleichzeitig die einander gegenüber gelegenen Kreuzpunkte ihrer Bahnen passieren, d. h. wenn die Projektionen ihrer Bewegungen auf die invariable Ebene des Systems einen Phasenunterschied von 180° aufweisen. Wählt man die Kernladungszahl genügend groß, so wird die störende Kraft beliebig klein, verglichen mit der Kraft vom Kerne. Der zu untersuchende Zustand kann daher in eindeutiger Weise hergestellt werden, wenn man zunächst von einem Zustand bei sehr großer Kernladungszahl ausgeht, u. darauf einen adiab. Prozeß ausgeführt denkt, wobei die Kernladung sehr langsam bis zum gewünschten Wert herabsinkt. Hierbei wird stillschweigend angenommen, daß auch bei endlichem Wert der Störungen der Phasenunterschied von 180° immer gewahrt bleibt. Die betrachtete Bewegung wird also immer zu einer allgemeinen Klasse von Bewegungen gehören, wo die zwei Elektronen in dem Augenblicke s liegen im Verhältnis zu einer senkrecht zur invariablen Ebene durch den Kern gezogenen festen Achse. Der Drehimpuls jedes Elektrons um die Achse wird konstant u. genau gleich $\frac{1}{2} H$ sein u. die Bewegung des Systems ist bekannt, wenn man die Bewegung eines der Elektronen in der „Meridianebe“ kennt, d. h. in der Ebene, die das Elektron u. die feste Achse durch den Kern enthält. Vf. stellt sich die Aufgabe, die mechan. Eigenschaften des im obigen definierten Bewegungszustandes genauer zu untersuchen. Die Energie des Systems ist genau zu berechnen, um einen Vergleich mit dem empir. gefundenen Wert der Ionisierungsspannung anstellen zu können. Ferner ist das System auf seine dynam. Stabilität zu untersuchen. Es wird gezeigt, wie die Energie des Modelles sich sehr genau berechnen läßt. Vf. findet für *He*, wenn die Mitbewegung des Kernes u. die Relativitätskorrektur vernachlässigt wird, $E. = -5,5235 W$, mit einer Genauigkeit von etwa zwei Einheiten in der vierten Dezimale. Es liegt also eine Differenz von $0,284 W$ mit dem empir. Werte vor, d. h. es ergibt sich ein theoret. Wert von $20,7$ Volt für die Ionisierungsspannung, der $3,9$ Volt unter dem beobachteten Werte liegt. Eine Diskussion der Bedeutung dieses Resultates für die Theorie wird gegeben. Die weiteren Rechnungen zeigen, daß die untersuchte Quantenbewegung im mechan. Sinne instabil ist. (Ztschr. f. Physik 13. 312 bis 341. 19/2. 1923. [31/12. 1922] Kopenhagen.)

WOLF.

Georges Déjardin, *Kritische Geschwindigkeiten der Elektronen in Krypton und Erregung der Spektren dieses Gases*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1347; C. 1922. I. 178; C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1482. 175. 953; C. 1921. III. 1391. 1923. I. 291.) Das Potential für einfache Ionisation beträgt bei A $15,2 \pm 0,2$, bei Kr $12,7 \pm 0,2$ Volt, die entsprechenden Werte für doppelte Ionisation sind $34,0 \pm 0,5$ u. $28,25 \pm 0,5$ Volt. Bei einem Druck von ca. 1 mm tritt Ionisation in A bei $11,5$ Volt, in Kr bei $9,8$ Volt ein (Resonanzpotentiale?). Das 1. (rote) Spektrum des Kr erscheint von $12,7$ bzw. $9,8$ Volt an, entspricht also der Ionisation

des neutralen Atoms. Das 2. (blaue) Spektrum besteht aus verschiedenen Gruppen, entsprechend zwei- u. mehrfacher Ionisation. Von 28,25 Volt an erscheinen zuerst 4293, 4356, 4739, 4766, von 31 Volt an treten 4057, 4065, 4088, 4109, 4475, 4577 auf. 3742, 3876, 3906, 3918, 4323, 4370(?), 4490 u. 4557(?) sind erst bei 33—34 Volt sichtbar. Das sichtbare Leuchten zwischen den Elektroden wird bei 30 Volt deutlich blau. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 894—97, 26/3.*) RICHTER.

E. Mathias, C.-A. Crommelin und H. Kamerlingh Onnes, *Die Verdampfungswärme und die Differenz der spezifischen Wärmen im Sättigungszustande für Neon*. Die Berechnung erfolgte in der früher für Argon usw. angegebenen Weise (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1395; C. 1923. I. 284).

$$\log p = - \frac{84,3796}{T} + 2,81911 + 0,01118 T.$$

$$L^2 = 43,56922 (T_c - T) - 1,744347 (T_c - T)^2 + 0,0371203 (T_c - T)^3.$$

$m' - m$ ist in der Nähe des krit. Punktes stark negativ, bleibt bei allen Temp. negativ u. geht bei einer reduzierten Temp. 0,74 durch ein Maximum. Da Ne einatomig ist, ist m' immer negativ u. wird niemals 0. Ein Vergleich der molekularen Verdampfungswärmen u. der reduzierten Verdampfungswärmen $\frac{L}{\Delta p_c}$ von O_2 , Ar, N_2 , Ne u. H_2 bei der reduzierten Temp. 0,6 zeigt, daß die Abweichungen vom Theorem der übereinstimmenden Zustände mit sinkender krit. Temp. zunehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 939—40. 3/4.*) RICHTER.

Otto Ruff, gemeinschaftlich mit **Susanne Mugdan**, **Ernst Hohlfeld** und **Fritz Feige**, *Über aktive Kohle*. I. *Das Wesen der Aktivität*. (Vgl. RUFF, Ztschr. f. physik. Ch. 100. 419. C. 1922. III. 659.) 100 g Kohle aus sogen. aschefreiem Filtrierpapier oder Kokosnußkohle adsorbieren aus einer 1%ig. w. Phenollsg. etwa 1 g Phenol; Erlenholzkohle 1—5 g. Durch geeignete Aktivierung konnte diese Adsorption bis auf 38 g gesteigert werden. Eine rein mechan. Auflockerung der Kohlenoberfläche genügt dazu durchaus nicht. Es muß eine Anlagerung gewisser Atome oder Atomgruppen an die Oberfläche hinzukommen. Bis jetzt läßt sich sagen, daß diese ein mehrwertiges, dem C gegenüber negativeres Element enthalten müssen, und zwar vor allem O u. N, in einzelnen Fällen daneben noch H. Einwertige Elemente für sich allein, wie H u. Cl, aber auch S scheinen den C bei höherer Temp. nicht aktivieren zu können. Positive Elemente u. deren Verbb., wie sie besonders in der Asche vorhanden sind, haben nur dadurch Bedeutung, daß sie die Bindung der oben genannten Atome bezw. Atomgruppen beeinflussen. — Eine Aktivierung gelang in demjenigen Temperaturgebiet, in welchem der Angriff des aktivierenden Gases mit der B. gasförmiger Reaktionsprodd. langsam einsetzte, mit CO_2 , H_2O , NH_3 u. SO_2 , dagegen kaum mit H, u. nicht mit N, CO, S, HCl, Cl, CCl_4 . Wirksam war aber eine Mischung von N u. H. In einzelnen Fällen ist die Beständigkeit der aktivierenden Atomgruppen gegen Temp. überraschend groß. So läßt sich eine mit H_2O aktivierte Kohle $\frac{1}{2}$ Stde. auf 1450° erhitzen, ohne dabei ihre Aktivität, d. h. ihren O-Gehalt vollkommen zu verlieren. (Kolloid-Ztschr. 32. 225—32. April. 1923. [11/1. 1922.] Breslau.) LIESEGANG.

Alfred Schulze, *Die elektrische Leitfähigkeit von Metallen*. Die elektr. Leitfähigkeit u. ihre Abhängigkeit von der Temp. wird an Hand von neuesten Arbeiten beim Hg, Sn, Pb, Cu, Ag, Au, bei der Pt- u. Fe-Gruppe eingehend besprochen. (Ztschr. f. Metallkunde 15. 33—40. Februar.) WILKE.

R. de Forcrand, *Über Thallohydroxyd*. Zur Unters. diente ein aus Thalloäthylat, $TlO \cdot C_2H_5$, durch Verdünnen mit 1 Vol. W. gewonnenes, ca. 4% unverbundenes W. enthaltendes Präparat. Durch Lösen von Tl_2O u. $TlOH$ in verd. HF bei 13° ergab sich die Hydratationswärme des Tl_2O zu 3,117 Cal. (fl. W.), 1,744 Cal.

(Eis); 760 mm Tension werden bei 155° erreicht. Durch diese Werte entfernt sich Tl weit von den Alkalien. Trotzdem ist TIOH gegen *Trimethylcarbinol*, *Pinakon*, *Cyclohexanol*, CH_3OH , *A.*, *Glykol*, *Glycerin*, *Phenol* u. *Essigsäure* stärker bas. als NaOH. Gegen H_2SO_4 ist die Basizität für beide Verbb. gleich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 873—76. 26/3. [12/3.*]) RICHTER.

G. Weißenberger, *Über die Hydratation des Anhydrits*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 35. 177; C. 1922. II. 1161.) Die Anlagerung des W. an wasserfreies $CaSO_4$ kann durch die Ggw. sehr verschiedenartiger Stoffe, wie H_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, Na_2CO_3 , katalytisch beschleunigt werden. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich die, daß $CaSO_4$ sowohl saure als bas. u. neutrale Komplexverbb. zu bilden vermag. Sowohl hier wie beim Halbhydrat des Gipses wirken auch Keime befördernd auf die Hydratation. — Als einheitliche Körper ergaben sich nur: Gips = $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; Halbhydrat = $2CaSO_4 \cdot H_2O$; 1. Anhydrit = $CaSO_4$; Anhydrit = $(CaSO_4)_2$. Die anderen Wässerungsstufen sind als chem. Individuen aus der Literatur zu streichen. Der totgebrannte Gips ist ein durch Brennen verdichteter Anhydrit. Hydraul. oder Estrichgips u. ROHLANDS dritte anhydr. Gipsmodifikation ist Anhydrit, dem CaO beigemischt ist. — Jede Abbindung wird veranlaßt durch einen Hydratationsvorgang. Da bei vielen Hydratationen, z. B. bei denjenigen des gebrannten Kalks keine Abbindung erfolgt, ist noch ein zweites dazu nötig: eine dichtere Lagerung der Teilchen. Diese wird durch feine Verteilung u. D. des Ausgangsmaterials erleichtert. Äußerer Druck braucht nicht hinzuzutreten, wenn der Binnendruck durch die Volumvergrößerung bei der Wasseraufnahme groß wird. Beim Anhydrit wird außerdem der Zusammenhang zwischen den Teilchen verstärkt durch Wasserentzug aus den gequollenen Hüllen u. durch Einlagerung kristallisierter Teilchen. (Kolloid-Ztschr. 32. 181—92. März [2/1.] Wien.) LIES.

Aage W. Owe, *Bariumsulfattrübungen verschiedener Teilchengröße in Aufsicht und Durchsicht*. (Vgl. BECHOLD u. HEBLER, Kolloid-Ztschr. 31. 7; C. 1923. II. 377.) Der Brechungsindex für Na-Licht ist bei $BaSO_4$ 1,6363, bei W.-Luft 1,3329, bei A.-Luft 1,3618, bei Glycerin-Luft 1,4727. Deshalb ist es sowohl für den in der Aufsicht wie in der Durchsicht gemessenen Trübungseffekt von großem Einfluß, in welcher dieser Fll. das $BaSO_4$ suspendiert worden war. Diese Fll. sind nebenbei auch von Einfluß auf die Form der darin verteilten $BaSO_4$ -Teilchen. Bei Ggw. von W. gehen sie aus der Kugel- mehr in eine Stäbchenform über. Letztere wirkt auf die Trübung wie höher disperse kugelförmige Teilchen. Es kommt also durchaus nicht allein auf den Dispersitätsgrad an. — In der Aufsicht (TYNDALL-Effekt) wird in reinem Glycerin ein Maximum der Trübung bei einer Größe von etwa 200 $\mu\mu$ der $BaSO_4$ -Teilchen erreicht. In Glycerin-W. scheint sich das Maximum zu den größeren Teilchen zu verschieben. In der Durchsicht zeigt sich in allen untersuchten Dispersionsmitteln mit zunehmender Teilchengröße wenigstens bis 1 μ ein stetes Anwachsen der Trübung. Erst bei mehreren μ nimmt diese Trübung wieder ab. (Kolloid-Ztschr. 32. 73—77. Febr. 1923. [2/11. 1922.] Trondhjem.) LIES.

G. I. Taylor und **C. F. Elam**, *Die Verzerrung eines Aluminiumkrystals durch Dehnung*. Vff. versuchen die durch eine Dehnung hervorgerufene Verzerrung eines Al-Krystals eine Beziehung zur Achsenrichtung aufzufinden. Verss. zeigen, daß die kub. Krystalsymmetrie bei der Dehnung erhalten bleibt, und daß somit die Verzerrung zu erklären ist als das Resultat einer großen Zahl von Scherungsvorgängen in dem untersuchten Al-Stabe ($1 \times 1 \times 20$ cm). Die Richtung der dabei auftretenden Gleitebenen wird durch Aufsuchung der Richtungen der beim Zerrungsvorgang ungedehnt bleibenden Geraden bestimmt; im betrachteten Falle liegen sie stets in zwei Ebenen. Eine von diesen stellt bei Dehnungen bis zu 40% die Richtung der Gleitebenen dar u. ist den (111) Ebenen parallel. Die Krystallachsenstellung zu den Gleitebenen ist während des ganzen Dehnungsvorganges die

gleiche, während die Gleitebenen mit der Stabachse einen mit der fortschreitenden Dehnung veränderlichen Winkel bilden, der einem bei einer Dehnung von 50% erreichten Grenzwert zustrebt; bei einer Dehnung von 78% brach das Material durch. Die Lagen der Gleitebenen zur Stabachse u. der Krystallachsen zueinander in den verschiedenen Stadien der Dehnung werden tabellar u. in stereograph. Diagrammen mitgeteilt. Die Messungen wurden direkt an den sichtbaren Gleitlinien als auch röntgenspektrograph. ausgeführt u. stimmten gut überein. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 102. 643—67. 1/3. 1923. [16. Dez. 1922.] London.) REGLIN.

T. Hagiwara, *Über den Übergang von Hydratwasser in Adsorptionswasser bei mechanischer Zerkleinerung von Krystallhydraten.* (Vorläufige Mittel.) v. WEIMARN hatte (Kolloid-Ztschr. 4. 199; C. 1910. I. 74) gesagt: Wie ein Balkengerüst beim Zerbrechen einiger Balken auseinanderfallen kann, so kann auch ein $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Krystall von einer kleineren Größe als die der Grundgerüstform sein W. bei niedriger Temp. verlieren und sogar das Anhydrid bilden. — Zur Prüfung dieses Satzes wurde ein synthet. mikrokristallines $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit Quarzand verrieben, u. dann die Wasserabgabe bei Temp. von 90—220° festgestellt. Es ergab sich, daß tatsächlich infolge der Dispersitätserhöhung die Bindung des Hydratw. in erheblichem Maße geschwächt wird, u. diesem W. nun die Eigenschaft von Adsorptionsw. verliehen wird. (Kolloid-Ztschr. 32. 154—56. März. 1923. [10./12. 1922.] Kyoto.) LIES.

E. N. Iwanowa, *Dilatometrische Untersuchungen von Aluminium-Kaliumalaun.* Im Gegensatz zu WIEDEMANN (Wied. Ann. 17. 561; C. 83. 107) stellt Vf. fest, daß *Al-K-Alaune* bei Temp. bis 87,3° keine Umwandlungen zeigen, die mit Volumänderung verbunden sind. Die von WIEDEMANN bei 51,3° beobachtete Volumkontraktion läßt sich wahrscheinlich dadurch erklären, daß Hg nur langsam die Zwischenräume der einzelnen Krystalle ausfüllt u. daher das Gleichgewicht des Systems Alaun-Hg auch bei höheren Temp. nur langsam eintritt. Die dilatometr. Methode mit Petroleum als Füllungsfl. kann nur bis 75° angewandt werden, da bei höherer Temp. Ausdehnung der durch festen Körper adsorbierten Luft zu beobachten war. Die vollständige Entfernung der durch Alaun adsorbierten Luft ist äußerst schwierig. Verss. mit Hg ergaben dasselbe Resultat. Vgl. Tabellen im Original. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1905—16. 10/6. 1917. [Mai 1916.] Ssaratow, Kiew.) OEHRN.

S. Mazischewski, *Dampfdruckuntersuchungen gesättigter Alaunlösungen.* Vf. sucht festzustellen, ob die von SPERANSKY (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 160; C. 1913. II. 1107) gefundene empir. Formel auf gesätt. Lsgg. von Doppelsalzen anwendbar ist. Es wurden $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ u. $(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ verwendet. Die Dampfdruckkurve gesätt. Lsgg. besteht bei 60—90° aus 2 sich schneidenden Linien: für K-Alaun bei 79,5°, für NH_4 -Alaun bei 82,7°. Die Formel von BERTRAND ist nicht für die ganze Kurve anwendbar, sondern nur für die einzelnen Abschnitte. $\ln p_0/p$ ändert sich bei Temp. oberhalb des Schnidungspunktes geradlinig. Die Formel von SPERANSKY ist für NH_4 -Alaun nur bei Temp. unterhalb 82,7°, für K-Alaun gar nicht anwendbar. Eine Änderung der chem. Zus. findet für K-Alaun wahrscheinlich bei 79,5°, für NH_4 -Alaun wahrscheinlich bei 82,7° statt. Die Unterss. wurden in der von SPERANSKY (l. c.) beschriebenen Apparatur durchgeführt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1917—23. 10/6. 1917. [30/6. 1916.] Kiew.) OEHRN.

H. C. Kremers und R. G. Stevens, *Beobachtungen über die Seltenen Erden.* XIV. *Darstellung und Eigenschaften des metallischen Lanthans.* La wurde durch Elektrolyse des Chlorids dargestellt. 3 kg reines La_2O_3 , das durch fraktionierte Krystallisation der NH_4 - u. der Mg-Doppelnitrate der Cererden gewonnen worden war, wurden in Chlorid verwandelt, die Lsg. bis zum Sirup mit direkter Flamme eingedampft u. die erstarrte M. erst bei 85° u. dann im HCl-Strome langsam von 125 bis 300° steigend, vollständig entwässert. Hierbei entsteht kein basisches Salz.

— Die Elektrolysezelle war aus Graphit, 8 cm hoch u. mit einem mittleren Durchmesser von 5 cm, nach unten leicht konisch verengt; sie bildete die Kathode; die Anode, 2,5 cm im Durchmesser, war zylindrisch geformt. Der Strom betrug 40–50 Amp. bei 7–8 Volt. Der Elektrolyt bestand aus einem Gemenge von LaCl_3 mit NaCl u. KF . Die besten Ergebnisse erhielt man mit dem Verhältnis: 365 g LaCl_3 : 20 g NaCl : 30 g KF . — Das Metall wurde mit W . gewaschen u. im Graphittiegel unter CaCl_2 umgeschmolzen. Frisch gefeilt ist es weiß wie Zinn; an der Luft läuft es stahlblau an u. bedeckt sich allmählich mit grauweißem Oxyd. Es ist nicht duktil u. wenig hämmerbar. $F. 810^\circ$. — D_{15} 6,1598. (Wohl noch beeinflusst durch absorbierte Gase.) — Brinnell-Härte 37. — Verbrennungswärme 1645 cal. für das g. — Entflammungstemp. ca. 450° (Feilspäne). — Pyrophorität. La ist im gewöhnlichen Sinne nicht pyrophor. Erst bei sehr starkem Schlag Funkenbildung. Mit 15% Fe legiert nimmt es erheblich an Härte zu, ist aber beim Feilen nicht pyrophor. Bei 30% Fe steigt die Härte noch mehr an, nicht aber die Pyrophorität. Offenbar hängt dieser Mangel mit der verhältnismäßig hohen Entflammungstemp. zusammen, die bei dem stark funkenden „Mischmetall“ u. beim Cer viel niedriger, nämlich bei ca. 130° liegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 614–17. März 1923. [16/10. 1922.] Urbana [Ill.]) MEYER.

A. de Gramont, *Beobachtungen über das Chromspektrum*. Vf. sieht in der Arbeit von CATALAN (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 84; C. 1923. I. 887) die Bestätigung seiner früheren Vermutung (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1025; C. 1923. I. 1346), daß die beiden Triplets der Cr-Spektren 4289,72; 4274,80; 4254,34 u. 3605,33; 3593,48; 3578,68 zur Hauptserie gehören. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 216–17. 22/1.*) BECKER.

Gregory Paul Baxter und Frank Arthur Hilton jr., *Ein Vergleich der Atomgewichte von terrestrischem und meteorischem Nickel*. II. *Die Analyse von Nickelchlorid*. In der ersten Mitteilung (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 507; C. 1921. III. 95) war zu dem gleichen Zwecke die Best. des Verhältnisses $\text{NiO}:\text{Ni}$ benutzt worden. Gewisse Bedenken können sich gegen die vielleicht nicht ganz zuverlässige Korrektur für die Gaseinschlüsse im Oxyd richten. Es wurden deshalb diesmal die Verhältnisse $\text{NiCl}_2:2\text{Ag}:2\text{AgCl}$ best. Das Material ird. Herkunft stammte teilweise von früheren Unters., teilweise bestand es aus „kobaltfreiem“ Nitrat des Handels, das meteor. lieferte der „Cumpas-Meteorit“, der 1903 in Mexiko gefunden wurde u. der bereits wiederholt zum Vergleich des terrestr. u. meteor. Fe u. Ni gedient hatte. Der sehr sorgfältigen Reinigung der Ausgangssubstanzen, die sich auch auf die geringen Spuren an SiO_2 erstreckte, die aus den benutzten Quarzgefäßen stammte u. sich am besten durch mehrfache Sublimation des Chlorids im H-Strome beseitigen ließen, folgte die Entwässerung bei langsam ansteigender Erhitzung auf 400° u. nachfolgender mehrfach wiederholter Sublimation im HCl-Strome. Die Lsg. wurde schließlich in der in Harvard üblichen Weise mit reinem Ag gefällt. Für die Berechnung gelten die At.-Gew.: $\text{Ag} = 107,880$, $\text{Cl} = 35,458$. — Für die Vakuumkorrektur wurde die D . des NiCl_2 zu 3,54 bestimmt (vgl. das folgende Ref.). — Aus $\text{NiCl}_2:2\text{Ag}$ ergab sich in 6 Bestst. für das terrestr. Ni das At.-Gew. $58,698 \pm 0,002$, für das meteor. in 4 Bestst. $58,697 \pm 0,0018$; aus $\text{NiCl}_2:2\text{AgCl}$ für das terrestr. in 2 Bestst. 58,696, für das meteor. in 3 Bestst. 58,702. — Die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen; es zeigt sich also auch in diesem Falle, daß die beiden Isotopen, die nach ASTON die MM. 58 u. 60 haben, im gleichen Verhältnis das terrestr. wie das meteor. Ni bilden. Als zuverlässigsten Endwert für das At.-Gew. des Ni empfehlen die Vf. den Mittelwert aus den Bestst. von RICHARDS u. CUSHMAN: 58,680–58,683, BAXTER u. PARSONS: 58,702 u. aus der vorliegenden Unters.: 58,697–58,700, nämlich 58,69. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 694–700. März 1923 [12/12. 1922.] Cambridge [Mass.]) MEY.

Gregory Paul Baxter und Frank Arthur Hilton jr., Das spezifische Gewicht von wasserfreiem Nickelchlorid. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts durch Luftverdrängung. Zwei mit Schliff u. Hähnen versehene Glasröhren von nahezu gleicher Form, Oberfläche u. Vol. werden einerseits völlig evakuiert, andererseits mit Luft gefüllt durch Substitution gewogen. Das eine Gefäß wird dann mit etwa 20 g sublimierten NiCl_2 (vgl. vorst. Ref.) beschickt u. wiederum luftfrei u. mit Luft gegen das andere ausgewogen. Gleichzeitig wird die Luftdichte bestimmt. Für NiCl_2 ergibt sich in 3 Bestst. im Mittel D.²⁵⁻²⁷ 3,52. Durch pyknometr. Best. mit Toluol erhielt man D.²⁵ 3,544. Vff. halten den zweiten Wert für genauer. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 700—2. März 1923. [12/12. 1922.] Cambridge [Mass.].) MEYER.

G. R. Levi, Chloride des Quecksilbers und anderer Metalle. *Mercurichlorid*, $\text{Hg}(\text{ClO}_2)_2$. B. durch Zusatz von möglichst neutraler $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. zu konz. Alkalichloritlsg. Roter krystallin. Nd., an der Luft zers. unter B. von HgCl_2 . Explodiert trocken durch Schlag. — *Mercurochlorit*, HgClO_2 . B. analog dem Hg'' -Salze aus HgNO_2 . Kanariengelber Nd. Explosiv. — *Basisches Mercurochlorit*, $2\text{HgClO}_2 \cdot \text{Hg}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. B. wie voriges, jedoch unter Anwendung von überschüssigem HgNO_2 . Cremegelber Nd., beim Auswaschen rötlich. Zers. leicht durch Erwärmen oder Schlag. — *Mercuriammoniumchlorit*, $\text{NH}_2(\text{HgOHg})\text{ClO}_2$. B. durch Behandlung einer wss. Suspension von Mercurichlorit mit NH_3 . Zus. nicht konstant, je nach der Menge des verwandten NH_3 . — *Nickelchlorit*, $\text{Ni}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. B. durch Umsetzung von $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$ mit NiSO_4 u. fraktionierte Fällung mit A. Ziemlich schwer explosiv durch Schlag, leicht durch Erwärmen. — *Erbiumchlorit* $\text{Er}(\text{ClO}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. B. analog vorigem. Schwarzroter Nd., bildet beim Trocknen bas. Salze. Wss. Lsg. ziemlich haltbar, zers. beim Aufkochen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5.] 32. I. 165 bis 69. 18/2. Mailand.) GRIMME.

A. F. Gerassimow, Über die Einwirkung von Chlornatrium auf Kollargol. Geringe Mengen von NaCl haben gegenüber Kollargol (nach Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 87; C. 1922. III. 1285) peptonisierende Eigenschaften. Durch Essigsäure gefälltes Kollargol löst sich unter Zusatz von etwas NaCl . Die Fällbarkeit des Kollargol durch Essigsäure wird durch NaCl ebenfalls sehr herabgesetzt, besonders bei geringer Konz. von NaCl . Durch größere Mengen Kochsalz wird diese Eigenschaft wenig verändert, so haben 4—5 g NaCl dieselbe Wrkg. wie 0,1419 g. — Die Adsorptionstheorie erklärt diese Tatsachen bei Annahme, daß jedes Ion nach der normalen Gleichung $x = \alpha c^n$ adsorbiert wird, wo $c =$ Konz. des Ions, α u. n Konstanten sind, wobei $n < 1$ ist. Ebenso muß angenommen werden, daß die Kurven, die diese Gleichung ausdrückt, sich schneiden. Bei Darst. des Kollargols ist das Medium alkal. mit viel OH^- , daher sind die Kollargolionen negativ geladen. Bei Fällung mit Essigsäure findet Entladung statt u. das Kollargol fällt aus. Bei Zugabe geringer NaCl -Mengen wird hauptsächlich Cl^- adsorbiert, das Kollargol erhält negative Ladung u. löst sich. Bei bestimmter Konz. (Schneidepunkt der Adsorptionskurven) wird hauptsächlich Na^+ adsorbiert, es findet Entladung u. Ausscheidung des Kollargol statt. Wenn sich die beiden Kurven in ihrem horizontalen Teile schneiden, so wächst die koagulierende Wrkg. des NaCl nur langsam mit der Konz. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1848—51. 10/6. 1917. [12/6. 1916] Kasan, Universitätslab.) OEFEN.

A. Janek, Rhythmisch gebänderte Niederschlagshäutchen auf Flüssigkeitsoberflächen. I. Eine Lsg. von 1 g Gelatine u. 0,21 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 30 cem W. wird in dünner Schicht auf einer Glasplatte ausgebreitet, u. nach dem Erstarren ein AgNO_3 -Kristall aufgesetzt, der dann mit einigen Tropfen W. bedeckt wird. Zunächst bilden sich an der Peripherie des Tropfens braunrote Bänder des Nd. von $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Diese steigen auf die Oberfläche des Tropfens u. bilden darauf schließlich ein

dünnes, rhythm. gebändertes Häutchen. (Kolloid-Ztschr. **32**, 252—53. April. [13/1. Riga.]

LIESEGGANG.

V. V. Sarma, *Ein neues basisches Cuprosulfid*. (Proc. Science Assoc., MAHARADJAH'S Coll., Vizianagram 1922. Dez. 27—29. [25/12.] Kumbakonam; Sep. v. Vf. — C. 1923. I. 1388.)

LINDNER.

V. Dolejšek, *Über die N-Serie der Röntgenspektren*. Vf. untersucht mit einem, im Lunder Institut neu konstruierten Röntgenspektrographen (vgl. SIEGBAHN, Ztschr. f. Physik 9. 68; C. 1922. IV. 1026) die N-Serie von *U*, *Th* u. *Bi*. Da die erhaltenen Linien mit den M-Linien in höherer Ordnung überlagert waren, wurden die einzelnen Linien durch Absorptionsverss. u. durch Vergleiche von Aufnahmen, die mit verschiedenen Krystallen (Gips, Rohrzucker) gemacht wurden, eingehend geprüft. Al-Folien von 0,007 mm Dicke absorbieren Wellenlängen oberhalb 6 Å., schwarzes Papier jene oberhalb 11 Å. Ein Zuckerkrystall reflektiert die Linien höherer Ordnung viel intensiver als die Linien niederer Ordnung, während beim Gips das Umgekehrte der Fall ist. Auf Grund dieser experimentellen Tatsachen ist die Entscheidung möglich, ob eine Linie in erster Ordnung auftritt oder nicht. Die gemessenen Linien ließen sich ausnahmslos in das von COSTER (vgl. Ztschr. f. Physik 5. 139; C. 1922. I. 727) theoret. aufgestellte Schema einreihen. Doch wurden nicht alle nach COSTER möglichen Linien aufgefunden. Es ergaben sich folgende Resultate für U: (zuerst das Niveau, dann die Wellenlänge λ in Å.) N_1P_1 8,594, N_7P_2 8,700, N_6O_3 9,876, N_7O_3 10,080, N_5O_2 12,702, N_5O_1 12,777, N_6O_2 12,856. Für Th: N_7P_1 9,310, N_7P_2 9,427, N_7O_3 11,462, N_6O_2 11,542, N_5P_3 13,111, N_5O_2 13,181, N_5O_1 13,255. Für Bi: N_7P_1 13,040, N_7P_2 13,140. (Ztschr. f. Physik 10. 129—36. 14/6. [9/5.] 1922. Lund.)

BECKER.

W. Naumoff, *Über die Bildung kolloider Goldlösungen mittels elektrischer Entladungsfunken*. DONAU (Kolloid-Ztschr. 16. 81; C. 1915. II. 19) nahm an, daß HNO_3 die Ursache für die B. von Goldsol sei, wenn ein Entladungsfunken über eine verd. $AuCl_3$ -Lsg. streicht. Es wird hier wahrscheinlich gemacht, daß diese Red. auch durch B. von H_2O_2 erfolgen kann, wenn der Funken von einer trocknen Elektrode in die Lsg. schlägt. (Kolloid-Ztschr. **32**. 95—99. Febr. 1923. [30/10. 1922.] Moskau.)

LIESEGGANG.

E. Crepaz, *Das ternäre System Aluminium-Zinn-Zinn*. I. *Die binären Systeme Zinn-Zinn und Aluminium-Zinn*. Die therm. Analyse von Zn-Sn-Mischungen spricht nicht für die Existenz von Mischkrystallen, jedoch ergab sich bei erhöhter Temp. eine feste Lsg. mit ca. 5% Sn. Die eutekt. Legierung enthält 13,9% Zn, F. 109°. Bei dem System Al-Sn konnte ebenfalls keine homogene Struktur festgestellt werden. Eutekt. Temp. 230°. Die Härte der Legierung steigt mit dem Gehalte an Al. Die bei beiden Systemen durch die Thermoanalyse gefundenen Erkenntnisse konnten durch elektrometr. Messungen bestätigt werden. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 5. 115—22. März 1923. [Okt. 1922.] Padua.)

GRIMME.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Raphael Ed. Liesegang und Manjiro Watanabe, *Capillarität und Diffusion in der Geologie*. Filtrierpapier wird getränkt mit 1% $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Nach dem Trocknen setzt man hintereinander mehrere Tropfen 5% $AgNO_3$ auf die gleiche Stelle. Jeder Tropfen erzeugt einen konzentr. Ring. Das fertige Präparat gleicht auffallend demjenigen, welche man erhält, wenn man einen einzigen Tropfen $AgNO_3$ -in eine $(NH_4)_2Cr_2O_7$ enthaltende Gelatinegallertschicht eindiffundieren läßt. Die Entstehungsursache ist jedoch eine grundverschiedene. Beide Vorgänge sind in der Geologie möglich. Am fertigen Präparat ist eine Entscheidung für die Erklärungsart zuweilen schwierig. — Beim Diffusionspräparat findet sich um den Nd. herum ein Hof, der arm an Bichromat ist. Beim Capillarpräparat findet sich da-

gegen dort eine Anreicherung. Das vorwandernde W. treibt das Sals des Papiers als gesätt. Lsg. vor sich her. Dies erklärt die von H. BECHHOLD (Kolloid-Ztg. 27. 229; C. 1921. I., 166) beobachtete Capillarwrkg. beim Trocknen von Ton usw. — Ist ein $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ enthaltendes Filtrierpapier auf einer Seite stärker ausgetrocknet als auf der anderen, so tritt eine außerordentlich starke Exzentrizität des Nd. um den aufgesetzten AgNO_3 -Tropfen herum auf. Aber auch bei der Diffusion können exzentr. Gebilde entstehen. Darauf sind die von W. A. TARR beobachteten Mn-Strukturen in gewissen Tuffen zurückzuführen. Die Fe-Bänderung im Sandstein zu Münzenberg ist in der Hauptsache auf Diffusion zurückzuführen. Kreuzen sich zwei Bänderungssysteme, so ist es wahrscheinlich, daß das zweite System capillar entstanden ist. (Kolloid-Ztschr. 32. 177—81. März 1923. [4/12. 1922.] Frankfurt u. Sendai.)

LIESEGGANG.

Elisabeth Kara-Michailova, *Elektrische Figuren auf verschiedenen Materialien, insbesondere auf Krystallen.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien IIa 131. 155—69. [23/2.*] 1922. — C. 1923. I. 644.)

SZEGÖ.

Kurt Johannsen, *Magadi Soda-Asche.* Diese natürliche Soda aus British-Ostafrika von 98% Reinheit ist von wirtschaftlicher Bedeutung. (Seifensieder-Ztg. 50. 154. 15/3.)

KANTOROWICZ.

Alfred J. Lotka, *Bemerkung über die relative Häufigkeit der Elemente in der Erdkruste.* Ordnet man die Elemente nicht nach Atomnummern (vgl. HARKINS, Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 856; C. 1918. I. 59), sondern nach der Häufigkeit des V. unter gleichzeitiger Trennung der geraden u. ungeraden Atomnummern, so ergeben sich höchst eigenartige Zahlenbeziehungen. Vf. läßt es offen, ob eine „Sammlung merkwürdiger Koinzidenzen oder der Ausdruck eines fundamentalen Gesetzes“ vorliegt. Das letztere wäre in Anbetracht der Unsicherheit der numer. Daten sehr erstaunlich. (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 87—90. März [31/1.] JOHNS HOPKINS Univ.)

RICHTER.

James M. Hill, *Platinlagerstätten.* Vf. berichtet über die Pt-Förderung seit dem Jahre 1921 in folgenden Gebieten: Ver. Staaten (Alaska, Californien, Oregon, Wyoming, Nevada), Canada, Columbien, Papua, Rußland, Tasmanien. (Chem. News 126. 13—14. 5/1.)

MEYER.

Hermann Kunz-Krause, *Über eine rezente Bildung von blauem basischen Ferro-Ferriphosphat (Vivianit) auf und in den Erdschollen eines unter Kultur gestandenen Ackerbodens.* Die Erdschollenproben entstammten einem hochgelegenen Acker; sie zeigten eine auffällige hellgraublau bis tiefdunkelblaue Färbung, die aber nicht durch As-haltige Rauchndd. bedingt worden wären, sondern aus in tieferen, vor Luftzutritt geschützten Schichten des Ackerbodens rezent entstandenem (farblosen) Ferrophosphat bestanden, das beim Umpflügen des Ackers an die Oberfläche gebracht u. durch O-Aufnahme in blaues bas. Ferro-Ferriphosphat übergegangen war. Die Bildungsmöglichkeiten werden erörtert. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33. 20—25. Januar. Dresden.)

DIETZE.

v. Scotti, *Mikroskopische Untersuchungen an Mineralien der Oberharzer Gänge.* Anfang von planmäßigen Unters. des Kleingefüges der Gangmineralien aller zurzeit im Betrieb stehenden Gruben. Es ergaben sich starke Verwachsungsformen als Ergebnis metasomat. Vorgänge. Vf. stellt folgende Verdrängungsreihe auf: Schwerspat, Bleiglanz, Kupferkies, Zinkblende, Kalkspat, Quarz, Spateisenstein, Schwefelkies. Silberglanz meidet die Berührung mit Quarz. Fahlerz tritt sehr selten auf. (Metall u. Erz 20. 1—5. 8/1. Grund.)

WILKE.

Jean Dybowski, *Eine neue industrielle Kraftquelle: die Verwertung der von den Thermalquellen gelieferten Calorien.* Das W. der Thermalquellen kann zur Heizung von Treibhäusern verwandt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 764—66. 12/3. [5/3.*].)

RICHTER.

D. Organische Chemie.

Henry Gilman und H. Marjorie Crawford, *Eine quantitative Untersuchung der Reaktion zwischen Äthylenkohlenwasserstoffen und Grignardschem Reagens*. Von verschiedenen Forschern war die Möglichkeit einer Anlagerung von GRIGNARDS Reagens an die doppelte Bindung eines KW-stoffes angenommen worden. (Vgl. z. B. STAUDINGER, KREIS u. SHILT, *Helv. chim. Acta* 5. 743; C. 1922. III. 1337.) Vf. zeigt durch eine quantitative Unters. der Rk. zwischen GRIGNARDS Reagens und verschiedenen KW-stoffen mit 1 oder mehreren Doppelbindungen, daß eine solche Anlagerung nicht stattfindet, weder in Ä. bei Zimmertemp. u. beim längeren Erhitzen, noch in sd. n-Butyläther. (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 45. 554—58. Febr. 1923. [4/2. 1922] Ames [Iowa].)

SONN.

Niels Bjerrum und László Zechmeister, *Beurteilung und Entwässerung des Methylalkohols mit Hilfe von Magnesium*. Vf. benutzen Mg, das sich in sehr wasserarmem CH_3OH bekanntlich unter H-Entw. u. B. von Mg-Methylat löst, zum Nachweis sehr geringer Mengen von W. im CH_3OH sowie zur völligen Entwässerung desselben. Für den ersten Zweck wird 0,5 g blank geschmirgeltes Mg-Band mit 10 ccm CH_3OH übergossen u. die zur Entw. von 5, 10 u. 20 ccm Gas nötige Zeit bestimmt. Bei einem völlig trockenen CH_3OH beträgt diese ca. 4, 5, 6 Min. u. steigt bei einem Gehalt von 0,4 Vol.-% W. auf 14, 18, 23 Min., von 1 Vol.-% W. schon auf über 180 Min. Eine empir. zusammengestellte Tabelle leistet gute Dienste, die Best. ist ohne Berücksichtigung von Druck u. Temp. auf 1%, genau. Der CH_3OH darf nicht sauer reagieren, da sonst die Gasentw. katalyt. beschleunigt wird. Dagegen sind die meist vorhandenen geringen Mengen NH_3 belanglos. — Für äußerst wasserarme Proben (unter 1%) schätzt man vorteilhaft das ausgefällte $\text{Mg}(\text{OH})_2$, indem man 0,05 g Mg in 10 ccm löst u. nach Stehen über Nacht die Schichthöhe des Nd. bestimmt. Für feine physikal.-chem. Messungen schließlich kann man etwas Mg lösen u. die Leitfähigkeit der Methylatlg. bestimmen, die schon durch äußerst geringe Feuchtigkeit merklich herabgesetzt wird. Eine ca. $\frac{1}{100}$ -molare Lsg. zeigte $\mu = 10,4$, nach Zusatz von weniger als 0,001 Vol.-% W. dagegen schon nach 1 Stde. nur noch $\mu = 9,6$. — Zur Darst. von völlig wasserfreiem CH_3OH darf derselbe höchstens 1% W. enthalten, da sonst die Rk. mit Mg überhaupt ausbleibt. Vortrocknung mit den üblichen Mitteln oder auch mit $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$, ist also bei schwächeren Alkoholen nötig. Darauf wird mit 10 g Mg pro Liter versetzt, nach Lsg. des Metalls einige Stdn. gekocht u. im trockenen Luftstrom dest., wobei die Vorfraktion verworfen wird. Für Leitfähigkeitsvers. wird noch einige Male mit Weinsäure dest. — Das kristallisierte Mg-Methylat, $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2 + 3\text{CH}_3\text{OH}$, bildet langgestreckte rhomb. Tafeln. Die Lsg. enthält bei 18° im 1 0,9 Mole, daher nimmt man zur Darst. von Lsgg. 20 g Mg auf 1 l CH_3OH . Etwa vorhandenes $\text{Mg}(\text{OH})_2$ scheidet sich beim Kochen aus u. kann durch Zentrifugieren entfernt werden. Ein Methylatbrei wird zur Trennung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mit absol. Ä. verd. u. zentrifugiert, wobei das schwere Methylat zu Boden sinkt. (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 56. 894—99. 11/4. [8/2.] Kopenhagen.)

LINDENBAUM.

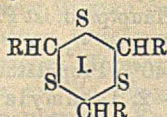
J. B. Senderens, *Katalytische Dehydratation der Alkohole durch verdünnte Schwefelsäure*. Nachdem Vf. bewiesen hat (vgl. *Ann. de Chimie* [9] 18. 123; C. 1923. I. 588), daß die Wrkg. der konz. H_2SO_4 zu einem guten Teil in der Erhöhung der Siedetemp. des Reaktionsgemisches besteht, zeigt er, daß dieser Zweck auch mit verd. H_2SO_4 erreicht werden kann. Je nach den Versuchsbedingungen werden Olefine oder Äther als Hauptprodd. erhalten. — 1. n-Propylalkohol. Mit 75 Vol.-% konz. H_2SO_4 ; Siedebeginn ca. 140°; Hauptprod. *Propylen*. — Mit 40—45 Vol.-% konz. H_2SO_4 ; Siedebeginn ca. 125°; außer Propylen wird bis zu 30% des Alkohols an *Propyläther* erhalten (vgl. NORTON u. PRESCOTT, *Amer. Chem.*

Journ. 6. 241). — Mit 60 Vol.-% H_2SO_4 , $2H_2O$ (1 Vol. konz. H_2SO_4 + $\frac{2}{3}$ Vol. W.); Siedebeginn ca. 125° ; erhalten Propylen u. ca. 38% Propyläther. — Mit der doppelten Menge derselben Säure; Siedebeginn $130-135^\circ$; Hauptprod. ist Propylen. — 1 Vol. H_2SO_4 , $4H_2O$ (1 Vol. konz. H_2SO_4 + $1\frac{1}{3}$ Vol. W.) u. $\frac{1}{3}$ Vol. Propylalkohol; Siedebeginn ca. 125° ; erhalten wenig Propylen u. 40% Propyläther. Mit mehr Säure wird weniger Äther u. mehr Olefin erhalten. — 2. Isoamylalkohol Gleiche. Voll. A. u. H_2SO_4 , $4H_2O$; Siedebeginn 140° ; erhalten ein Gemisch von Amylen mit seinen Kondensationsprodd. — 1 Vol. H_2SO_4 , $4H_2O$ u. 5 Vol. A.; Siedebeginn $130-135^\circ$; erhalten W., Amylen, Isoamylalkohol u. einen Rückstand, aus dem ca. 30% Isoamyläther isoliert wurden. — Ähnlich fielen Verss. mit Äthyl-, Isopropyl-, Butyl- u. Isobutylalkohol aus. — Nimmt man den Äthylalkohol aus, so kann man die Säure bis auf H_2SO_4 , $9H_2O$ verdünnen. Das notwendige Säurevol. fällt mit steigendem Mol.-Gew. des Alkohols. Man besitzt hiermit ein bequemes Verf. zur Gewinnung von Äthern, u. die Behauptung von NORTON u. PRESCOTT (l. c.), H_2SO_4 eigne sich nicht zur Darst. der höheren Äther, ist widerlegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 813—16. 19/3. Paris.) LINDENBAUM.

Adolf Franke und Fritz Lieben (Versuche von Susi Glaubach), *Über die Oxydation von 1,4- und 1,5-Oxyden*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien II b 131. 177—88. [6/4.*] 1922. Wien, Univ. — C. 1923. I. 815.) SZEGÖ.

Emil Fromm und Carltheo Schultis, *Isomerie der Thioaldehyde*. Wenn die Isomerie der Trithioaldehyde von der allgemeinen Formel I. auf cis-trans-Isomerie beruht, so ist nur ein Trithioformaldehyd, dagegen sind zwei Trithiobenzaldehyde möglich. Nun will HINSBERG (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 53. 800. 89. 547; C. 1913. II. 489. 1914. I. 662) sowohl einen zweiten β -Trithioformaldehyd, als auch einen dritten δ -Trithiobenzaldehyd aufgefunden haben u. hat deren Bestehen mit S-Isomerie begründet. Vff. beweisen jedoch, daß HINSBERG in beiden Fällen unreine Prodd. für chem. Individuen gehalten hat. Das aus CH_3O u. H_2S entstehende primäre rohe Prod. schmilzt nämlich wie reiner Trithioformaldehyd bei 216° u. geht mit HJ in eine Verb. von F. 247° über, die mit Trithioformaldehyd gleiche Zus. hat u. in diesen bei Krystallisationsverss. in geringen Mengen umgewandelt wird. Daher hielt HINSBERG das Rohprod. von F. 216° mit dem reinen Trithioformaldehyd für ident. u. die Verb. von F. 247° für eine isomere Form. Dem steht aber entgegen, daß reiner Trithioformaldehyd nicht die Verb. von F. 247° zu bilden vermag u. sich auch sonst anders als das Rohprod. verhält. Auf Grund der Arbeiten von BAUMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1870) kommen Vff. zu der Ansicht, daß das Rohprod. ein hochmolekulares Disulfid der Formel II. mit der Summenformel $[H_2CS]_x + S$ u. die Verb. von F. 247° das entsprechende Mercaptan III. mit der Summenformel $[H_2CS]_x + H_2S$ ist, das beim Umkrystallisieren zerfällt in $x/3[H_2CS]_3$ u. H_2S . Sowohl II. wie III. gibt Mercaptank. Es ist ohne weiteres klar, daß, wenn x einen höheren Wert hat, die Elementaranalyse der drei Verbb. keine Unterschiede ergeben kann. II. liefert durch Oxydation das hochpolymere Sulfoxyd IV., das mit HJ zu III. reduziert wird, Trithioformaldehyd dagegen ein Trisulfoxyd, aus dem es durch Red. zurückgebildet wird. — In der Benzaldehydreihe hat HINSBERG die rohen Oxydationsprodd. der beiden Trithioaldehyde untersucht u. für verschieden gehalten, während in Wirklichkeit die α -Form zunächst in die β -Form umgelagert wird, so daß sich alle Oxydationsprodd. von der letzteren ableiten. Aus dem Oxydationsprod. der β -Form glaubt er durch Red. die neue δ -Form erhalten zu haben, während das der α -Form zur β -Form reduziert werden soll. Aus den Oxydationsprodd. beider Formen lassen sich drei Verbb. rein isolieren, das Trisulfoxyd, das Trisulfon, die sich beide aus Formel I. leicht ableiten lassen, u. eine Verb., die nicht mehr in die Trithioaldehydreihe gehört, da sie auf drei Benzaldehydgruppen nur zwei S-Atome enthält, u. deren Konst. noch unsicher ist. —

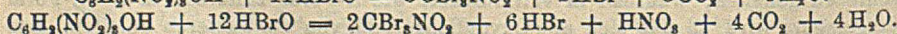
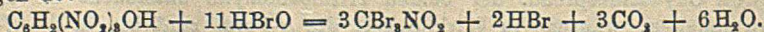
Mit diesen Feststellungen fallen alle Einwände gegen die Stereoisomerie der Trithioaldehyde fort.



Versuche. *Trithioformaldehyddiodid*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{S}_6\text{J}_2$. Durch Verreiben gleicher Moll. der Komponenten u. kurzes Kochen mit Chlf. Dunkelrote Blättchen, F. 100 bis 110°, ll. in Eg., CS_2 , CCl_4 , Bzl. Wird von A., Ä., Aceton, sowie von verd. Säuren u. Alkalien dissoziiert. — *Tetraiodid*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{S}_4\text{J}_4$. Ebenso mit überschüssigem J. Dunkelviolette Prismen, Zers. bei 100—105°. Wird noch leichter dissoziiert. — *Mercaptan*, $(\text{H}_2\text{CS})_x + \text{H}_2\text{S}$ (III.). Ist die nach HINSBERG dargestellte Verb. von F. 247°, wl. in allen organ. Lösungsm., aus den Lsgg. scheidet sich Trithioformaldehyd, F. 216°, aus. Beim Erhitzen mit $\text{PbO} \cdot \text{NaOH}$ bildet sich erst Bleimercaptid, dann PbS . Bei der Oxydation mit KMnO_4 u. verd. Essigsäure wird *Trimethylen-disulfonsulfid*, $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_4$, F. 270°, erhalten (vgl. BAUMANN u. CAMPS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 69). Wird III. jedoch mit 1 Äquivalent 30%ig. H_2O , 24 Stdn. geschüttelt, so geht es über in das *Sulfoxyd* $(\text{H}_2\text{CSO})_x + \text{SO}$ (IV.), welches einen ähnlichen Zersetzungspunkt hat wie das Trimethylentrisulfoxyd. — *Trithiobenzaldehydtrisulfoxyd*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}_3$. Aus α - oder β -Trithiobenzaldehyd u. 3 Äquivalenten H_2O , in Eg., Auskochen mit Bzl. u. verd. NaOH . Nadeln aus A., F. 240°, l. in Aceton, Eg., Chlf. Mit konz. HJ entsteht daraus β -Trithiobenzaldehyd, das HINSBERG in seiner rohen, mit J_2 verunreinigten Form als neues δ -Trithiobenzaldehyd angesprochen hat. — *Tribenzaloxiddisulfoxyd* oder *Tribenzaloxidthiosulfon*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{S}_2$. Ebenso mit H_2O_2 in großem Überschuß u. Extrahieren des Rohprod. vom Zers. Punkt 295° mit NaOH . Der unl. Teil ist obige Verb. Krystalle aus A. oder Eg., F. 195°, ll. in Aceton, beständig gegen H_2SO_4 , HNO_3 , Reduktions- u. Oxydationsmittel. — *Tribenzaltrisulfon*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}_3$. Wird aus dem alkal. Filtrat der vorigen Verb. ausgefällt. Kreidiges Pulver, unl. in allen Lösungsm. Bildet ein Mono-K. u. -Na-Salz, die sich gegen 300° zers., sowie die *Pyridinverb.* $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Nadelchen. — *Dimethyltribenzaltrisulfon*, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}(\text{CH}_3)_2\text{O}_6\text{S}_3$. Mit CH_3J u. Alkali in A. F. 248° aus A., in h. Alkali noch l. Da nur 2 H-Atome methyliert werden, dürfte sich das Sulfon von der trans-Form ableiten, in der sich 2 H-Atome dieserseits, eins jenseits der Ringebene befinden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 937—47. 11/4. [17/2.] Wien.)

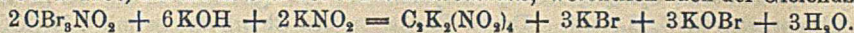
LINDENBAUM.

Louis Hunter, *Über Darstellung und Reaktionen des Brompikrins*. Unter Benutzung der Resultate von ORTON u. MCKIE (Journ. Chem. Soc. London 119. 29; C. 1922. II. 945) bei der Darst. des Chlorpikrins u. der Beobachtung von ARCHETTI (Boll. Chim. Farm. 42. 673; C. 1904. I. 23), daß eine wss. Lsg. von Pikrinsäure u. Br_2 durch lange Belichtung ein Öl liefert, das Vf. als unreines *Brompikrin* erkannte, hat Vf. gefunden, daß bei Ggw. von Soda die Rk. wesentlich schneller u. mit guter Ausbeute verläuft. Der Vorgang spielt sich nach folgenden Gleichungen ab:



Eine Lsg. von 10 g Pikrinsäure u. 60 g Na_2CO_3 in 1 l W. wird mit 26 ccm Br_2 versetzt u. 5—7 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt. Das Öl wird mit Dampf überdest., mit NaOH u. W. gewaschen u. getrocknet. Ausbeute 35 g. F. 9,7—10,3°, D. 18,3°, 2,799, $M_D^{25} = 35,51$. Längere Belichtung ist nicht vorteilhaft; bei Ggw. von NaOH oder H_2SO_4 ist die Ausbeute bedeutend geringer. Das Prod. ist immer mit etwas (nicht über 0,5%) CBr_4 verunreinigt, dessen Best. mit 50%ig. Alkali

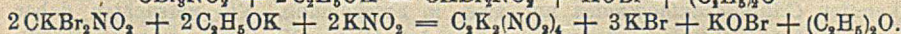
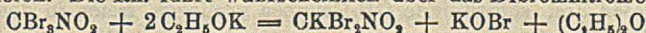
vorgenommen wird. Dabei wird nur das Brompikrin zers., das Filtrat der Alkalisalze scheidet mit W. das CBr_4 aus. — Bei der Einw. von KOH auf Brompikrin (vgl. WOLFF u. RÜDEL, LIEBIGS Ann. 294. 201; C. 97. I. 369) entsteht ebenso wie mit KCN (vgl. SCHOLL u. BRENNISEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 642; C. 98. I. 1166) das *Di-K-Salz* des *s. Tetranitroäthans*, wesentlich nach der Gleichung:



Das Nitrat verdankt seine Entstehung einer Nebenrk. Um die B. von Bromat zu umgehen, wird etwas Harnstoff zugesetzt. Zu 50 ccm 50%ig. KOH u. 5 g Harnstoff werden 25 g Brompikrin gesetzt, das Prod. aus W. umkrystallisiert. Ausbeute 0,5 g. Hellgelbes krystallin. Pulver, explodiert bei 269–273° oder mit starker Säure. — Brompikrin scheidet aus KJ-Lsg. J_2 aus, außerdem bildet sich wieder Tetranitroäthankalium, wahrscheinlich in folgender Rk.:



Man löst 25 g KJ in 500 ccm 90%ig. A. u. trägt so lange Brompikrin ein, als noch ein Nd. entsteht (ca. 33 g). Ausbeute 2,3 g. — Während Chlorpikrin mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ Orthokohlensäureester mit 30% Ausbeute liefert, bildet Brompikrin nur Spuren desselben. Bei Anwendung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$ läßt sich wieder Tetranitroäthankalium isolieren. Die Rk. führt wahrscheinlich über das Dibromnitromethankalium:



Am vorteilhaftesten wird das Tetranitroäthankalium mittels KJ dargestellt. (Journ. Chem. Soc. London 123. 543–49. März [30/I.] Bangor [North Wales]) LB.

K. A. Taipale, Die katalytische Reduktion der aliphatischen Azine. II. Reduktion des Dimethylketazins und des Isobutyraldazins in Gegenwart von Eisessig. (I. noch nicht erschienen). Vf. hat vor einiger Zeit gefunden, daß sich *Dimethylketazin*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N}:\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$, mit Platinschwarz in indifferenten Lösungsm. zu *Hydrazoisopropan*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, hydrieren läßt, allerdings sehr träge u. mit unbefriedigender Ausbeute. Er hat nun die Methode durch Anwendung von Eg. als Lösungsm. bedeutend verbessert. Die Menge desselben darf aber ein gewisses Maß nicht überschreiten; zwar wird die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert, aber auch die Nebenrk., B. von Aminen u. NH_3 , nehmen an Umfang zu. In noch höherem Maß gilt das für das gegen Essigsäure empfindlichere *Isobutyraldazin*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{N}:\text{N}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Hier führte schließlich Hydrierung in A. oder Ä. unter Zugabe einer dem Azin etwa äquivalenten Menge Eg. zum Ziel, eine Arbeitsweise, die auch bei obigem Ketazin die Ausbeute noch etwas erhöhte. Vf. nimmt an, daß die Hydrierung der Azine über die Azoverbb. verläuft, welch letztere offenbar weit schneller reduziert als in die Hydrazone umgelagert werden.

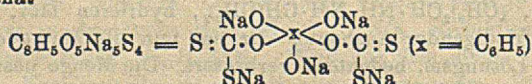
Versuche. Die besten Ergebnisse lieferten folgende Verhältnisse: 0,25 g Pt, 11,2 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Dimethylketazin, 25 ccm Eg. Ausbeute 89% an Chlorhydrat. — 0,5 g Pt, 5,6 g Dimethylketazin, 30 ccm Eg., 20 ccm A. Ausbeute 95%. — 0,25 g Pt, 7 g ($\frac{1}{30}$ Mol.) Isobutyraldazin, 3 ccm Eg., 20 ccm A. Ausbeute 67%. — Ebenso mit 5 ccm Ä. an Stelle von A. Ausbeute 80%. — Beim Zusammenmischen muß gut gekühlt werden, die Hydrierung erfolgt bei ca. -14° , die Isolierung der Hydrazinbasen als Dichlorhydrate durch Einleiten von HCl in die Filtrate, wobei etwas NH_4Cl mit ausfällt. In der Mutterlauge bleiben die Chlorhydrate der Aminbasen. — *s. Diisopropylhydrazindichlorhydrat*, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}$. Wird durch Krystallisation aus w. konz. HCl von NH_4Cl befreit. — *Monochlorhydrat*, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\cdot\text{HCl}$. Aus dem vorigen bei 55° . F. 203–204°. — *Perchlorat*, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\cdot\text{HClO}_4$. Krystalle, die schnell verwittern, F. 145–146°, ll. in A., wl. in W. — *1,2-Diisopropylsemicarbazid*, $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{ON}_3$. Mit KNCO . F. 103–104°. — *Monobenzoylverb.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ON}_2$. F. 44,5°. — Durch Oxydation des Chlorhydrats mit ammoniakal. H_2O_2 entsteht *Isopropyl-*

isopropylidenhydrazin, $C_8H_{14}N_2$. Kp. 88–85,5°. — *s. Diisobutylhydrazindichlorhydrat*, $C_8H_{20}N_2 \cdot 2HCl$. Reingewinnung wie oben. Ist recht beständig, kann aus A. + Ä. umkrystallisiert werden. F. 175° (Zers.). — *Monochlorhydrat*, $C_8H_{20}N_2 \cdot HCl$. Nadeln aus A., F. 175° (Zers.). Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. u. FEHLINGSche Lsg. — *Perchlorat*, $C_8H_{20}N_2 \cdot HClO_4$. Krystalle, F. 159° (Zers.), l. in A., wl. in W. — *Dibenzoylverb.*, $C_{22}H_{28}O_2N_2$. Durch Erwärmen des Chlorhydrates mit C_6H_5COCl u. Soda in Bzl. Nadeln aus 80%ig. A., F. 79–80°, l. in A., Aceton, Bzl., h. Lg., unl. in W. — *1,2-Diisobutylsemicarbazid*, $C_8H_{21}ON_3$. Tafeln aus Aceton, F. 132°, ll. in A., l. in Ä., wl. in Aceton, W. — Die bei der Hydrierung des Isobutyraldazins nebenher entstehenden Aminbasen wurden als ein Gemisch von *Isobutylamin* u. *Diisobutylamin* erkannt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 954–62. 11/4. [17/2.] Petrograd.)

LINDENBAUM.

Anton Kallan, *Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung*. Nr. 144. *Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung*. 14. *Die Einwirkung auf Oxalsäure, Kaliumtetroxalat und Kaliumchlorat*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien IIa 130. 469–80. [15/12.*] 1921. — C. 1922. III. 907.) SZEGÖ.

B. Wolfenstein und **E. Oeser**, *Über Cellulosexanthogenate*. Während in den Acetylcellulosen drei substituierte OH-Gruppen vorliegen, treten in den bisher bekannten *Cellulosexanthogenaten* nur zwei in Erscheinung. Vff. versuchten daher, ausgehend von *Celluloseacetat* eine größere Anzahl von Xanthogenatgruppen in die Cellulose einzuführen. Aus 10 g Acetylcellulose (acetonlöslich), 80 ccm reiner NaOH (D. 1,2) u. 12 ccm CS_2 erhält man nach 3 Tagen im gut verschlossenen Gefäß eine braune, nach weiteren 10 Tagen koagulierende Fl., aus der sich mit 95%ig. A. ein Cellulosexanthogenat isolieren läßt, das bei der Analyse einen Cellulosegehalt von ca. 15% (gegenüber 45,4% bei gewöhnlichem Xanthogenat) aufweist u. daher wohl einem Xanthogenat



mit fünf substituierten OH-Gruppen entspricht. Dunkelbraune, gummiartige M., deren Schwermetallsalze (Pb, Cu) sich leichter zu Metallsulfiden zersetzen als die entsprechenden Salze aus den Xanthogenaten der Alkalicellulosen. Auch die Na-Salze der neuen Xanthogenate unterscheiden sich von denen der bisher bekannten durch stärkere Abspaltung von H_2S an feuchter Luft. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 785–87. 11/4. [30/1.] Charlottenburg.)

BUGGE.

Emil Heuser und **Arne Winsvold**, *Zur Kenntnis des Lignins*. Die bisher vorliegenden Ergebnisse über die Kalischmelze des *Lignins* lassen einen wichtigen Unterschied zwischen Lignin u. Cellulose erkennen: während Lignin hierbei im wesentlichen aromat. Stoffe liefert, bildet Cellulose hauptsächlich *Oxalsäure*. Durch Ausführung der Kalischmelze des Lignins in H- oder N-Atmosphäre konnten Vff. die Ausbeute an *Protocatechualdehyd* u. *Brenzcatechin* erheblich vergrößern. Als Ausgangsmaterial dienten das mit überkonz. HCl aus Holz abgeschiedene Lignin sowie *Lignosulfonsäure*. Die B. von Brenzcatechin aus Lignin dürfte sekundär über Protocatechusäure erfolgen. Wird reine *Protocatechusäure* bei Luftzutritt der Kalischmelze unterworfen (240–280°), so beträgt die Ausbeute an Brenzcatechin ca. 2,5%, die an Oxalsäure ca. 20%. Im H-Strom stieg die Brenzcatechinausbeute auf 19%, während B. von Oxalsäure ausblieb; mit Fe als Katalysator im H-Strom wurden sogar bis 26% Brenzcatechin gefunden. *Lignin* lieferte bei der Kalischmelze an der Luft 2,90% Brenzcatechin, 19,10% Protocatechusäure, 15,90% Oxalsäure; in H-Atmosphäre: 3,80% Brenzcatechin, 15,73% Protocatechusäure, 0,30% Oxalsäure; in H-Atmosphäre in Ggw. von Fe: 21,17% reines Brenzcatechin, keine Proto-

catechusäure u. keine Oxalsäure. Die Verss. mit Ligninsulfonsäure verliefen wie die mit Lignin selbst.

In einem Anhang unterzieht E. Heuser die Arbeit von E. SCHMIDT, GEISLER, ABNDT u. IHLOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 23; C. 1923. I. 960) einer Kritik, wobei er die Einführung des neuen Begriffs „Skelettsubstanz“ als nicht glücklich bezeichnet u. der SCHMIDT'schen Definition des Begriffs „Lignin“ nicht zustimmt. Auch die Auffassung, daß Polysaccharide an der Zus. des Lignins beteiligt seien, glaubt Vf. ablehnen zu müssen. Bzgl. der analyt. Verf. zur Best. von Cellulose u. Lignin wird betont, daß keine Veranlassung besteht, die Brauchbarkeit der bisher vom Vf. erprobten Methoden anzuzweifeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 902—9. 11/4. [29/1.] Darmstadt.)

BUGGE.

Remo de Fazi, Herstellung von Thiocarbonylchlorid. Entgegen den Beobachtungen FRANKLANDS, daß Perchlorthiomercaptan mit Fe unter B. von CCl_4 gemäß der Gleichung: $\text{CCl}_3\text{SCl} + \text{Fe} = \text{FeS} + \text{CCl}_4$ reagiere, hat Vf. stets einen Verlauf der Rk. gemäß der Gleichung: $\text{CCl}_2\text{SCl} + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + \text{CSCl}$ erhalten. Die Ausbeute an Thiocarbonylchlorid beträgt 20% der Theorie. (Gazz. chim. ital. 53. I. 175—76. Febr. 1923. [Nov. 1922.] Rom.)

GRIMME.

G. Blanc, Darstellung von aromatischen Chlormethylenderivaten. An Stelle von Chlormethylalkohol empfiehlt Vf. die Anwendung von Trioxymethylen u. gasförm. HCl zur Darst. dieser Verb. Aus 600 g Bzl., 60 g Trioxymethylen in Ggw. von 60 g pulv. ZnCl_2 wurden nach dem Einleiten von HCl unter Rühren u. Erwärmen auf 60° nach 20 Min. 200 g Benzylchlorid, daneben geringe Mengen p-Dichlormethylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ u. wenig Diphenylmethan erhalten. Bei Anwendung einer 40%ige Formollsg. wurde mehr Diphenylmethan, bei 10-std. Dauer der Rk. sogar bis 70% erhalten. — Aus 800 g Toluol, 60 g Trioxymethylen u. 30 g ZnCl_2 entsteht $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})$ neben geringen Mengen der beiden Isomeren $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ u. $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Cl})_2$. — m-Xylol (70 g), 33%ige Formollsg. (180 g) u. ZnCl_2 (140 g) gaben bei der Rk. die Verb. $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{Cl})_2$, Nadeln. F. 93°. — Aus 500 g Äthylbenzol, 60 g Trioxymethylen u. 40 g ZnCl_2 wurden 200 g der Verb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Cl})$ erhalten. — Die Kondensation von Cumol mit Formaldehyd u. HCl verläuft analog unter B. von $\text{C}_6\text{H}_7\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Cl})_2$, Kp.₁₄ 100°; Ausbeute: 75% der Theorie.

Chlorbenzol wird schwerer kondensiert zu p-Chlormethylchlorbenzol, $\text{ClC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Cl})_2$, F. 30°. — Cymol (500 g), Trioxymethylen (60 g), ZnCl_2 (60 g) ergeben 205 g $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{C}_6\text{H}_7$, farbl. Fl. Kp.₁₃ 120°. — Bei Naphthalin mußte Petroläther als Lösungsm. angewandt werden. Aus 500 g Naphthalin, 500 g PAe., 60 g Trioxymethylen u. 60 g ZnCl_2 wurden 190 g des Chlormethylenderivats $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH} & \text{---} & \text{CH} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}(\text{CH}_2\text{Cl}) & : \text{CH} \end{matrix}$ Kp.₈ 145—146° erhalten. (Amer. Perfumer 17. 541—42. Febr. Perfumery Essent. Oil Record 14. 40—42. 20/2. Grasse.)

HESSÉ.

Emmett K. Carver, Die Adsorption des Toluoldampfes an glatten Glasflächen. Die Adsorption von Toluoldampf verschiedenen Druckes an Röhren aus Pyrexglas wurden bei 0° gemessen. Die Kurven (log. des Druckes $\times 10^3$ als Abszissen, log. der pro qcm adsorbierten Mol. Toluoldampf $\times 10^{-12}$ als Ordinaten), die bei Zuregulation der FREUNDLICH'schen Adsorptionsisotherme gerade Linien sein sollten, erweisen sich als schwach konkav gegen die Abszissenachse, was in Übereinstimmung mit LANGMUIR'S Adsorptionsformel ist. Die Schichten Toluoldampf, die bei der Adsorption bei den angewandten niedrigen Drucken (0,0006—0,2629 mm Hg) auf Glas entstehen, sind nicht dicker als eine Molekelschicht. Eine Adsorption des H_2 auf dem Glas (an Stelle des Toluols) konnte nicht nachgewiesen werden.

(Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 63—67. Jan. 1923. [31/8. 1922.] Cambridge [Mass.]) BÖTTGER.

L. Bert, *Über eine neue Synthese des Cumols und p-Cymols*. Isopropylsulfat reagiert mit C_6H_5MgBr u. $C_6H_4(CH_3)(MgBr)^4$ in der gleichen Weise wie Methyl- u. Äthylsulfat mit GRIGNARD-Verbb. (vgl. HOUBEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3083; C. 1903. II. 989 sowie GILMAN u. HOYLE, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2621; C. 1923. I. 1364). Es werden in doppelter Umsetzung Cumol u. p-Cymol gebildet. Vf. hat sich der Arbeitsweise von HOUBEN bedient, aber die Reinausbeute beträgt nur 10%. — $(CH_3)_2CH \cdot MgBr$ reagiert nicht mit Brombenzol, p-Dibrombenzol u. p-Bromtoluol in sd. Toluol. — p-Bromtoluol kann aus $C_6H_4(Br)(MgBr)^4$ u. $(CH_3)_2SO_4$ erhalten werden, aber nur mit 12% Ausbeute. Besser wird es aus p-Toluidin nach GATTERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1222) unter Verwendung von Cu-Pulver dargestellt, aber die Ausbeute übersteigt auch hier nicht 27%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 840—42. 19/3. Paris.) LINDENBAUM.

C. A. Taylor und Wm. H. Rinkenbach, *Die Löslichkeit des Trinitrotoluols in organischen Lösungsmitteln*. Die Löslichkeit des 2,4,6-Trinitrotoluols in W., Ä., A., CS_2 , CCl_4 u. Chlf., in denen die Löslichkeit gering ist, u. die (annähernde) Löslichkeit in Bzl., Bzn., Toluol, Aceton, Anilin u. Pyridin, in denen die Verb. ll. ist, wurde bei verschiedenen Temp. gemessen. Bei Anwendung von Bzn. u. Anilin als Lösungsm. werden für einige Temp. auch die Werte der wahren Löslichkeit angegeben. Mit Pyridin entsteht die hellbraune unbeständige komplexe Verb. $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3 \cdot C_5H_5N_4$ vom F. 40—42°, wobei Zers. eintritt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 44—59. Januar 1923. [10/8. 1922.] Pittsburgh [Pennsylvanien].) BÖTTGER.

C. A. Taylor und Wm. H. Rinkenbach, *Die Löslichkeit des Trinitrophenylmethylnitramins (Tetryls) in organischen Lösungsmitteln*. Die Löslichkeit dieser als Sprengstoff viel benutzten Verb. in W., Ä., 95%ig. A., CS_2 , Chlf. u. CCl_4 wurde von 0° bis in die Nähe des Kp. dieser Fl. bestimmt. Sie ist im allgemeinen größer als die des Trinitrotoluols unter gleichen Bedingungen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 104—7. Jan. 1923. [26/10. 1922.] Pittsburgh [Pennsylvanien].) BÖTTGER.

C. O. Henke und O. W. Brown, *Katalytische Darstellung von Azobenzol und Anilin*. II. (I. vgl. Journ. Physical Chem. 26. 161; C. 1922. I. 1138. Vgl. Journ. Physical Chem. 26. 324; C. 1923. I. 507.) Bei Ggw. von fein verteiltem Tl wird Nitrobenzol durch H_2 zum größten Teil zu Azobenzol reduziert, während nur wenig Anilin entsteht. Indes wird das Tl beim Gebrauch sehr schnell unwirksam wahrscheinlich deshalb, weil es schmilzt u. zusammenfließt. Die Ausbeute an Azobenzol betrug, wenn das Tl bei Ggw. von 13% überschüssigen H_2 auf 260° erhitzt wurde, 90,2%. Von den drei als Katalysatoren benutzten Metallen Tl, Pb, Bi gibt das erstere bei der Red. des Nitrobenzols durch H_2 nur wenig, das zweite dagegen viel Anilin, während das Bi in der Mitte steht. Ein Zusammenhang mit dem At.-Gew. ist also unverkennbar. — Fein verteiltes Au, durch Glühen von Asbest erhalten, der mit der Lsg. von $H AuCl_4$ getränkt ist, bewirkt ebenfalls die Red. des Nitrobenzols zu Anilin. Bei 350° ist die Ausbeute fast quantitativ. Die katalyt. Wrkg. des Au wird beim Gebrauch ebenfalls schwächer. (Journ. Physical Chem. 26. 631—38. Okt. 1922. Birmingham [Indiana].) BÖTTGER.

W. Lee Lewis und H. C. Cheetham, *Benzophenonarsenverbindungen*. II. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2117; C. 1922. III. 160) Vf. haben Dichloroarsinobenzoylchlorid mit arom. KW-stoffen u. Äthern nach FRIEDEL-CRAFTS kondensiert u. die Arseno- u. Halogenderiv. dieser Ketonarsensäuren untersucht. — Aus p-Aminoacetophenon wurde die Acetophenon-p-Arsinsäure erhalten.

Experimentelles. o-Carboxyphenylarsinsäure. Aus Anthranilsäure nach der Methode von BART. Ausbeute 50—60%. Wird durch Krystallisation aus h. W.

gereinigt. — *Dichlor-o-arsinobenzoylchlorid*, $\text{Cl}_2\text{As}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COCl}$. Man fügt langsam 20 ccm PCl_5 in 20 ccm Chlf. zu einer Suspension von 25 g *o-Carboxyphenylarsinsäure* in 100 ccm k. Chlf.; sobald die HCl-Entw. aufhört, setzt man 20 g PCl_5 hinzu u. erwärmt bis zum Ende der Rk. auf dem Wasserbade. Man gießt von $\text{P}(\text{OH})_3$ u. Verunreinigungen ab u. dest. Chlf. u. Phosphorchloride unter vermindertem Druck bis zu einer Temp. von 110° ab. Der Rückstand wird direkt zu Kondensationen benutzt, indem man allmählich 75 ccm CS_2 , 25 ccm Bzl. u. 20 g wasserfreies AlCl_3 hinzufügt u. nachdem die spontane HCl-Entw. nachgelassen hat, 2 Stdn. bei 50° auf dem Wasserbad erwärmt. — *Benzophenon-o-arsinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\cdot\text{AsO}_3\text{H}_2 = \text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{As}$. Durch Oxydation des durch Zers. des Kondensationsprod. mit Eis erhaltenen Benzophenon-o-arsenoxyds mit 3% ig. H_2O_2 . — Aus A. feine Nadeln, die bei 195° erweichen, aber bei 250° noch nicht schm. — Unl. in h. W., Ä. u. Bzl., l. in h. A. u. Eg. — *4-Methylbenzophenon-2'-arsinsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{As}$. — *4-Methoxybenzophenon-2'-arsinsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{As}$. Aus 80% ig. A. Krystalle. — *4-Äthoxybenzophenon-2'-arsinsäure*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{As}$. Aus 80% ig. A. Nadeln. — *4-Phenoxybenzophenon-2'-arsinsäure*, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{As}$. Aus verd. A. Krystalle. — *4,4'-Dibenzoylarsenobenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{As}:\text{AsC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5 = \text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{As}_2$. Aus Benzophenon-4-arsenoxyd in alkoh. Lsg. mit phosphoriger Säure. Unl. in W., Alkali, Säuren, Ä. u. A., etwas l. in h. Chlf. Geht an feuchter Luft in das Oxyd über. — *2,2'-Dibenzoylarsenobenzol*. Fast unl. — *2,2'-Di-p-anisoylarsenobenzol*, $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{As}_2$. Gelbes Pulver. — *4,4'-Diäthoxydibenzoyl-2,2'-arsenobenzol*, $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{As}_2$. Gelbes Pulver. — *4-Methoxybenzophenon-2'-dibromarsin*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{AsBr}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{AsBr}_2$. Aus Arsinsäure (2 g in 25 ccm Eg.) u. 48% ig. HBr (10 ccm). Aus Eg. gelbe Nadeln, F. 161° . — Ll. in A. u. aromat. KW-stoffen, unl. in W. Na_2CO_3 -Lsg. hydrolysiert langsam, alkoh. Lsg. schneller. — *4-Äthoxybenzophenon-2'-dibromarsin* = $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{AsBr}_2$. Aus Eg. gelbe Nadeln, F. 152° . — *4-Methoxybenzophenon-2'-arsinigsäure* = $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{As}$. Man erwärmt die alkoh. Lsg. des Dibromids mit verd. Na_2CO_3 -Lsg. (2 Min.) Durchsichtige Tafeln. — *4-Methoxybenzophenon-2'-dichlorarsin* = $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{AsCl}_2$. Man erhitze eine Eg.-Lsg. der Säure mit konz. HCl (15 Min.). Beim Abkühlen Krystalle, F. 148° . — *4-Methoxybenzophenon-2'-dijodarsin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{AsJ}_2$. Mit konz. HJ in der Kälte. Aus Eg. hellrote Krystalle, F. 137° . — *4-Äthoxybenzophenon-2'-dijodarsin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{AsJ}_2$. Aus Eg. orange gefärbte Krystalle, F. 151° . — *4-Methoxybenzophenon-4'-dichlorarsin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{AsCl}_2$. Aus dem entsprechenden Oxyd mit konz. HCl. Beim Abkühlen Krystalle, F. 152° . — *4-Methoxybenzophenon-4'-dibromarsin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{AsBr}_2$. Hellgelbe Krystalle, F. 136° . — *Methoxybenzophenon-4'-dijodarsin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{AsJ}_2$. Rote Krystalle, F. 105° . — *4-Methoxybenzophenon-4'-arsinoessigsäure*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{As}(\text{O}_2\text{H})\text{CH}_2\cdot\text{COOH} = \text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{As}$. Zu einer abgekühlten Lsg. von 2 g 4-Methoxybenzophenon-4'-dibromarsin in 0,7 g $\text{NaOH} + 20$ ccm W. fügt man allmählich 1 g Chloressigsäure in der berechneten Menge 6-n. Alkali. Nach 3 Stdn. säuert man an. Läßt sich aus h. W. umkrystallisieren. *Acetophenon-p-arsinsäure*, $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\cdot\text{AsO}_3\text{H}_2 = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{As}$. Unl. in W., l. in Eg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 510—15. Febr. 1923. [23/10. 1922] Evanston [Illinois].)

SONN.

Rasik Lal Datta und Nihar Ranjan Chatterjee, *Über Halogenisierung. XXII. Die Einwirkung von Brom und Salpetersäure auf organische Verbindungen. Darstellung von Nitrosyltribromid und die Bildung von Tetrabromchinon.* (XXI. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1538; C. 1923. I. 297.) Bei der Einw. von Br u. HNO_3 auf organ. Verb. entsteht *Tetrabromchinon* u. ein Gemisch von *Bromnitroderiv.* des CH_4 . (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1814; C. 1916. II. 1134.) *Tetrabromchinon* bildet sich vor allem leicht, wenn in den aromat. Substanzen in p-Stellung eine leicht ersetzbare Gruppe vorhanden ist. Mit HBr + HNO_3 erhält man dieselben Ergebnisse; es bildet sich in diesem Fall zunächst NOBr_2 nach der

Gleichung: $3\text{HBr} + \text{HNO}_3 = \text{NOBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Folgende Verbb. liefern *Bromanil*: *Hydrochinon*, *p*-*Phenylendiamin*, *p*-*Amidophenol*, *Anilin*, *Anilinschwarz*, *Phenylhydrazin*, *p*-*Nitrophenol*, *p*-*Amidodiphenylamin*. Bei folgenden Verbb. entstand ein Gemisch von Bromnitromethanen: *Resorcin*, α -*Naphthol*, *Phthalsäureanhydrid*, *m*-*Phenylendiamin*, *m*-*Kresol*, *p*-*Kresol*, *Mesitylen*, *Cymol*, *Styrol*, *Naphthalin*, *Anthracen*, *Aceton*, *A*, CH_2OH , *A*, *Allylalkohol*, *Hexamethylenetetramin*. *Nitrosyltribromid*, NOBr_2 . Zu 5 cem 47%ig. dest. HBr gibt man unter Substanz konz. HNO_3 Tropfen für Tropfen, solange noch Trübung auftritt. Das tiefrote, schwere Öl ist unter der k. Säurelsg. beständig, zers. sich aber sofort, wenn es mit W. zusammengebracht wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 480—81. Febr. 1923. [23/9. 1922.] Calcutta.) SONN.

Oscar Lisle Brady und Samuel Harris, *Über die Nitrierung des Benzaldehyds und die Monotropie des o-Nitrobenzaldehyds*. Vff. haben sich die Aufgabe gestellt, die Menge des *o*-*Nitrobenzaldehyds*, der bei der Nitrierung des *Benzaldehyds* neben dem als Hauptprod. gebildeten *m*-*Nitrobenzaldehyd* entsteht, exakt zu bestimmen u. etwa ebenfalls gebildeten *p*-*Nitrobenzaldehyd* festzustellen. Sie haben sich für diesen Zweck der therm. Analyse bedient u. die drei binären Schmelzdiagramme der Aldehyde hergestellt. Dabei haben sie zunächst die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, daß der *o*-*Nitrobenzaldehyd* in zwei Formen auftritt, einer unstablen β -Form (E. 37,9°) u. einer stabilen α -Form (E. 40,9°). Die β -Form wird erhalten, wenn man den Aldehyd schm. schnell abkühlt u. mit einem Pt-Draht kratzt. Sie schm. bei 40°. Wenn die Schmelze darauf mit gewöhnlichem Aldehyd geimpft wird, so wird der F. zu 43,5° gefunden. Die β -Form ist nur ganz kurze Zeit beständig, auf den großen durchsichtigen Krystallen bilden sich schon nach wenigen Minuten opake Flecken der α -Form. Auf die großen Schwierigkeiten, die sich daraus u. ferner aus der sehr langsamen Krystallisation des *m*-*Nitrobenzaldehyds* sowie der möglichen Existenz einer labilen Form auch dieses Aldehyds für die Aufstellung der Schmelzdiagramme ergaben, kann hier nur hingewiesen werden. Zwei Nitrierungsprodd. (vgl. unten) zeigten im Mittel den E. 42,7°, was nach der Schmelzkurve einem Gehalt von 19% *o*-*Nitrobenzaldehyd* entspricht. Ein künstlich hergestelltes Gemisch dieser Zus. besaß denselben E. An Hand der Diagramme läßt sich auch berechnen, wieviel von dem Nitrierungsprod. bei einer bestimmten Temp. fl. beibt. Daraus ergibt sich, daß, wenn das Prod. abgepreßt wird, nicht mehr als 65% an *m*-*Nitrobenzaldehyd* zu erwarten sind.

Die Nitrierung wurde so vorgenommen, daß 30 g Benzaldehyd bei 0° in 25 Min. in 145 cem einer Mischung von 1560 cem konz. H_2SO_4 u. 325 cem rauchender HNO_3 eingeführt wurden. Dann wurde noch kurz ohne Kühlung geführt u. auf Eis gegossen. Das mit w. Soda u. W. gereinigte u. von W. mechan. möglichst befreite Prod. wurde geschmolzen u. das oben schwimmende W. abgehoben. Schließlich wurde es in breiter Schicht mehrere Wochen im Vakuum getrocknet. Dieses Prod. wurde für die Best. des E. benutzt. — Für die Unters. des öligen Teils wurde das unter W. festgewordene Prod. an der Saugpumpe abgepreßt. Von dem Öl wurde ein Teil mit Phenylhydrazin in das *o*-*Nitrobenzaldehydphenylhydrazon*, F. 151° (153°), ein anderer Teil mit Hydrazinhydrat in das *o*-*Nitrobenzylidenazin*, F. 204°, übergeführt. Das in A. fast unl. u. daher leicht auffindbare *p*-*Nitrobenzylidenazin* wurde nicht beobachtet, sodaß die B. von *p*-*Nitrobenzaldehyd* bei der Nitrierung von Benzaldehyd unwahrscheinlich ist. — Betreffs der Art der Best. der EE. sei auf das Original verwiesen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 484—94. März 1923. [28/11. 1922.] London.)

LINDENBAUM.

J. Pollak und Zosia Rudich, *Beitrag zur Einwirkung von Thionylchlorid auf substituierte Benzolsulfochloride*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien IIb 131. 161—76. [23/3.*] 1922. Wien, Univ. — C. 1923. I. 826.)

SZEGÖ.

Harris H. Hopkins, *Die Reaktion von Alkoholen mit Brommethylphthalimid*

und ihre Anwendung für die Trennung und Identifizierung von Alkoholen. CH_3OH , A., *n*-Propyl- u. Isopropylalkohol, Glycerin, Milchsäure u. Phenol ließen sich mit Brommethylphthalimid zu gut krystallisierenden Äthern kondensieren. — Bei der Rk. muß man Feuchtigkeit fernhalten; die Alkohole müssen im Überschuß angewandt werden. — Aus einem Gemisch von trockenem Aceton u. CH_3OH kann man durch 2-std. Erwärmen mit Brommethylphthalimid den CH_3OH abtrennen.

Experimentelles. Brommethylphthalimid. L. in dem dreifachen Gewicht Aceton, unl. in Bzl. F. 146°. — Zers. sich im Laufe eines Monats fast vollständig. — Zur Darst. der Äther digeriert man (10–15 Stdn.) 5 g Brommethylphthalimid mit 10–15 g Alkohol oder hydroxylhaltiger Verb. — Man dampft etwas vom Alkohol ab u. krystallisiert aus demselben Alkohol um; die Äther aus Milchsäure, Phenol

u. Glycerin wurden durch Eingießen in Eiswasser abgeschieden. — Phthalimidomethylmethyläther, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$. Aus CH_3OH F. 118°. Aus Aceton Nadeln, F. 119–120°. — Phthalimidomethyläthyläther. F. 86°. — Phthalimidomethyl-*n*-propyläther.

F. 52–53°. — Phthalimidomethylisopropyläther. F. 92–93°. — Phthalimidomethylmilchsäureäther, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$. Aus Aceton, F. 185°. — Phthalimidomethylphenyläther. Aus Aceton, F. 171–172°. — Phthalimidomethylglycerinäther (vgl. Formel). Aus Ä., F. 174–175°. — Löslichkeitsverhältnisse:

Je 0,25 g	A.	CH_3OH	Bzl.	Ä.	Aceton
Methylmethyläther	40 ccm	10 ccm	3 ccm	40 ccm	2 ccm
Methyläthyläther	20 „	2 „	1 „	2 „	1 „
Methyl- <i>n</i> -propyläther	10 „	1 „	1 „	1 „	1 „

(Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 541–44. Febr. 1923. [13/11. 1922.] New-Haven [Connecticut].) SONN.

Niels Bjerrum, Die Konstitution der Ampholyte, besonders der Aminosäuren, und ihre Dissoziationskonstanten. Nach den Darlegungen u. mutmaßlichen Berechnungen des Vf. sind die alphet. Aminosäuren in dissoziiertem Zustande fast ausschließlich (zu mehr als 99,5%) als salzartige Zwitterionen $+\text{NH}_3 \cdot \text{R} \cdot \text{COO}^-$ vorhanden. Sie sind also keine eigentlichen Aminosäuren, sondern Ammoniumsalze. Ein Gehalt an H^+ oder OH^- in ihren Lsgg. bedeutet nicht, daß sie Säuren oder Basen sind, sondern nur, daß sie als Salze hydrolysiert sind. Die Konstanten k_a u. k_b , mittels welchen man bisher die sauren oder bas. Eigenschaften der Aminosäuren gekennzeichnet hat, sind keine Dissoziations-, sondern Hydrolysenkonstanten. Die wirklichen Dissoziationskonstanten, die die Stärke des innerhalb des Aminomoleküls neutralisierten, sauren u. bas. Gruppen angeben sind: $K_s = K_w : k_b$ u. $K_B = K_w : k_a$ (K_w ist die Dissoziationskonstante des W.). K_s u. K_B haben für die Aminosäuren Werte, die mit ihren Strukturformeln in Übereinstimmung sind. Sie sind für eine Reihe von Aminosäuren zusammen mit k_s u. k_b in beistehender Tabelle gegeben.

Aus der Natur der sauren u. der bas. Gruppe kann man die Werte von K_s u. K_B schätzen, indem man in gewohnter Weise den Einfluß der übrigen Substituenten berücksichtigt. Verschiedene chem. Rkk. wie die Senfölk. (vgl. MARCKWALD, NEUMARK u. STELZER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3279 [1891]) u. das Verb. bei der Formoltitration bestätigen die Ansicht, daß die Aminosäuren keine freien Aminogruppen enthalten. Auch die physikal. Eigenschaften sind in Einklang mit ihrer salzartigen Natur. Ein Beweis hierfür liegt auch in dem Umstand, daß sie die Löslichkeit anderer Salze erhöhen. In den aromat. Aminosäuren sind sowohl Zwitterionen wie auch eigentliche Aminosäuremoleküle, $\text{NH}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{COOH}$, mit freier Aminogruppe u. Carboxylgruppe anwesend (in Mengen zwischen 10–90%). In den aromat. Aminophenolen ist die Zwitterionform vollständig zurückgedrängt. Aus

Dissoziationskonstanten einiger Aminosäuren bei 25°.

	k_a	k_b	K_s	K_B
<i>Glycin</i>	$10^{-9,75}$	$10^{-11,57}$	$10^{-2,33}$	$10^{-4,15}$
<i>Methylglycin</i>	$10^{-9,89}$	$10^{-11,75}$	$10^{-2,15}$	$10^{-4,01}$
<i>Dimethylglycin</i>	$10^{-9,85}$	$10^{-11,97}$	$10^{-1,93}$	$10^{-1,65}$
<i>Betain</i>	ca. 10^{-14}	$10^{-12,66}$	$10^{-1,34}$	ca. 1
<i>Alanin</i>	$10^{-9,72}$	$10^{-11,29}$	$10^{-2,61}$	$10^{-4,18}$
<i>Leucin</i>	$10^{-9,75}$	$10^{-11,64}$	$10^{-2,25}$	$10^{-4,15}$
<i>Phenylalanin</i>	$10^{-8,61}$	$10^{-11,89}$	$10^{-2,01}$	$10^{-5,39}$
<i>Tyrosin</i>	$10^{-8,40}$	$10^{-11,89}$	$10^{-2,51}$	$10^{-5,50}$
<i>Glycylglycin</i>	$10^{-7,74}$	$10^{-10,70}$	$10^{-2,20}$	$10^{-6,16}$
<i>Alanylglycin</i>	$10^{-7,74}$	$10^{-10,70}$	$10^{-2,20}$	$10^{-6,16}$
<i>Leucylglycin</i>	$10^{-7,82}$	$10^{-10,52}$	$10^{-3,38}$	$10^{-8,8}$
<i>Taurin</i>	$10^{-8,8}$	ca. 10^{-14}	ca. 1	$10^{-5,1}$
<i>Asparagin</i>	$10^{-8,87}$	$10^{-11,82}$	$10^{-2,68}$	$10^{-5,63}$
<i>Lysin</i> { 1. Stufe	10^{-12}	$10^{-6,96}$	$10^{-1,94}$	$10^{-1,9}$
{ 2. Stufe	—	$10^{-11,96}$	—	$10^{-6,96}$
<i>Arginin</i> { 1. Stufe	$10^{-13,96}$	$10^{-7,0}$	$10^{-2,24}$	1
{ 2. Stufe	—	$10^{-11,96}$	—	$10^{-6,9}$
<i>Histidin</i> { 1. Stufe	$10^{-8,66}$	$10^{-8,24}$	$10^{-1,60}$	$10^{-5,24}$
{ 2. Stufe	—	$10^{-12,30}$	—	$10^{-5,24}$
<i>Asparaginsäure</i> { 1. Stufe	$10^{-3,84}$	$10^{-11,92}$	$10^{-1,98}$	$10^{-1,8}$
{ 2. Stufe	$10^{-12,1}$	—	$10^{-8,82}$	—

der Größe der Dissoziationskonstanten eines Ampholyten ist es möglich, das Mengenverhältnis zwischen dem salzartigen Zwitterion u. der eigentlichen Aminosäure zu beurteilen. Es wird theoret. wahrscheinlich gemacht, daß für einen Ampholyten K_s , K_B nie kleiner als $4K_w$ sein kann ($k_a \cdot k_b$ nie größer als $1/4 K_w$). Daraus folgt, daß der als Kation u. Anion vorhandene Teil eines Ampholyten nie mehr als 50% betragen kann. Es wird angedeutet, wie man durch Unters. von Farben u. von Löslichkeit die gewonnenen Resultate überprüfen kann. Diesbezügliche Vorvers. werden mitgeteilt. (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 147—73. 8/3. 1923. [7/12. 1922.] Kopenhagen.) GUGGENHEIM.

O. E. Lutz, *Über eine Synthese optisch aktiver Asparagine*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1588; C. 1910. I. 907.) Die aus dem gewöhnlichen l-Asparagin dargestellte l-Bromsuccinamidsäure, $C_4H_6O_3NBr$, gibt beim Behandeln mit Aminoderiv. der Benzolreihe, wie Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, Anisidin, Phenetidin u. anderen entsprechende opt.-akt. *Asparaginderiv.*, die in Ggw. von Säuren Linksdrehung zeigen, die mit Zunahme der Säuremenge stärker wird. Die Lsgg. der neuen Asparaginderiv. nehmen mit der Zeit in Ggw. von wss. Mineralsäuren (HCl u. H_2SO_4) ab.

Experimentelles. *Phenylasparagin*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$, wurde am besten durch langsames Versetzen einer k. wss. Lsg. von 20 g l-Bromsuccinamidsäure mit 29 g Anilin erhalten (6 Tage). Aus k. W. F. 147—148°, α_D für 25 ccm einer Lsg. von 0,2600 g Säure u. 2,5 ccm 1-n. HCl = $-1,36^\circ$; $[\alpha]_D = -65,3^\circ$. Für dieselbe Lsg. mit 12,5 ccm 1-n. HCl $\alpha_D = -1,68^\circ$, $[\alpha]_D = -80,7^\circ$. — *Asparagin aus l-Bromsuccinamidsäure u. p-Anisidin*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$. 20 g l-Bromsuccinamidsäure in 150 ccm W. suspendiert wurden unter Kühlung mit 34 g p-Anisidin, in wenig A. gel., versetzt (6 Tage). Weißer Körper, F. 135°. Zur Drehungsbest. wurden 0,2881 g Substanz in 25 ccm Fl. gel. u. 2 dm im Rohr bei 18—21° bestimmt. Für 1,25 ccm 1-n. HCl $\alpha_i = -1,23^\circ$; $[\alpha]_i = -53,32^\circ$; für 2,5 ccm 1-n. HCl $\alpha_i = -1,67^\circ$. $[\alpha]_i = -72,45^\circ$. — *Asparagin aus l-Bromsuccinamidsäure u. m-Toluidin*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$. 10 g l-Bromsuccinamidsäure in 125 ccm W. bei 45° gel. werden mit 15 g m-Toluidin geschüttelt, die Krystalle filtriert, aus W. + etwas m-Toluidin krystallisiert. Aus-

beute gering, F. 160—161°. Zur Drehungsbest. wurden 0,2775 g Substanz in 10 ccm 1-n. H_2SO_4 gel. (da in HCl swl.) auf 25 ccm mit W. aufgefüllt. $\alpha_D = -1,66^\circ$; $[\alpha]_D = -74,8^\circ$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1881—87. 10/6. 1917. [15/6. 1916.] Moskau.)

OEHRN.

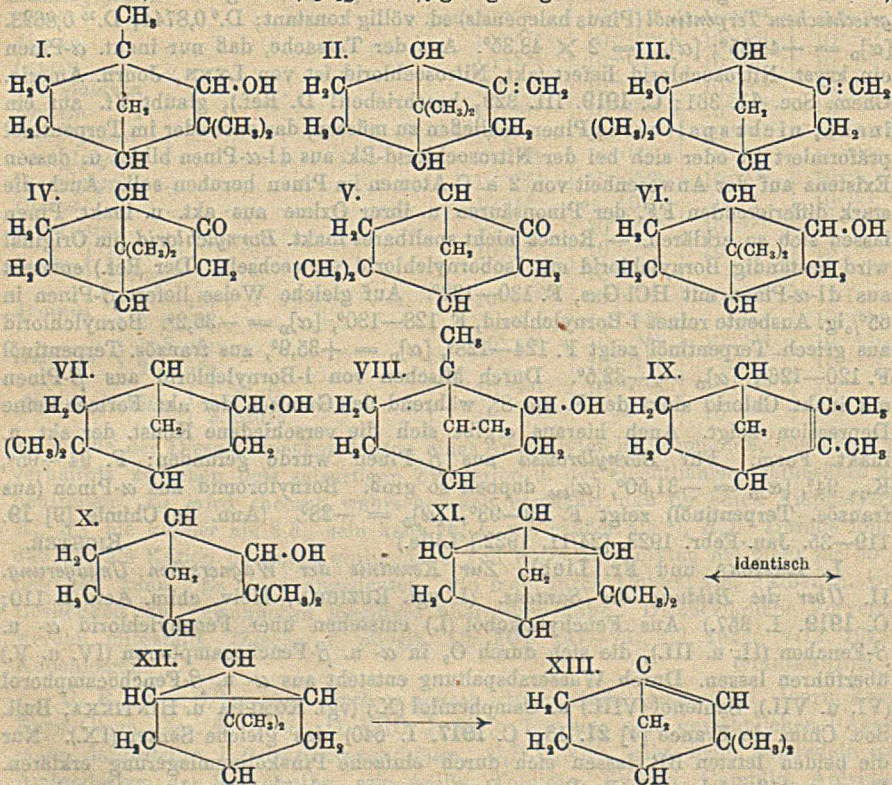
Pariselle, Beitrag zur Kenntnis der Pinene. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1921. III. 873.) Nachzutragen ist folgendes. α -Pinen aus griechischem Terpentinöl (Pinus halepensis) sd. völlig konstant; D_4^{20} 0,8744; D_4^{15} 0,8623. $[\alpha]_D = +48,35^\circ$; $[\alpha]_{485} = 2 \times 48,35^\circ$. Aus der Tatsache, daß nur inakt. α -Pinen ein kryst. Nitrosochlorid liefert (akt. Nitrosochlorid ist von LYNN, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 361; C. 1919. III. 329, beschrieben! D. Ref.), glaubt Vf. auf ein inakt., nicht spaltbares Pinen schließen zu müssen, das entweder im Terpentinöl präformiert ist oder sich bei der Nitrosochlorid-Rk. aus dl- α -Pinen bildet u. dessen Existenz auf der Anwesenheit von 2 a. C-Atomen im Pinen beruhen soll. Auch die stark differierenden FF. der Pinensäuren u. ihrer Oxime aus akt. u. inakt. Pinen lassen sich so erklären. — Reines nicht spaltbares inakt. *Bornylchlorid* (im Original wird beständig Bornylchlorid mit Isobornylchlorid verwechselt. Der Ref.) entsteht aus dl- α -Pinen mit HCl -Gas, F. 130—132°. Auf gleiche Weise liefert β -Pinen in 65%ig. Ausbeute reines l-Bornylchlorid, F. 128—130°, $[\alpha]_D = -36,2^\circ$. Bornylchlorid aus griech. Terpentinöl zeigt F. 124—128°, $[\alpha]_D = +35,9^\circ$, aus französ. Terpentinöl F. 120—126°, $[\alpha]_D = -32,5^\circ$. Durch Mischen von l-Bornylchlorid aus β -Pinen mit inakt. Chlorid sinkt der F. um 8° , während das Gemisch der akt. Formen keine Depression zeigt. Auch hieraus ergibt sich die verschiedene Konst. der akt. u. inakt. Form. Für *Bornylbromid* aus β -Pinen wurde gefunden: F. 94—95°, K_{12} 94°, $[\alpha]_D = -31,50^\circ$, $[\alpha]_{485}$ doppelt so groß. Bornylbromid aus α -Pinen (aus französ. Terpentinöl) zeigt F. 89—93°, $[\alpha]_D = -28^\circ$. (Ann. de Chimie [9] 19. 119—35. Jan.-Febr. 1923. [24/11. 1922.] Lille.)

RICHTER.

L. Ruzicka und Fr. Liebl, Zur Kenntnis der Wagnerschen Umlagerung. II. Über die Bildung des Santens. (I. vgl. Ruzicka, Helv. chim. Acta I. 110; C. 1919. I. 357.) Aus Fenchylalkohol (I.) entstehen über Fenchylchlorid α - u. β -Fenchon (II. u. III.), die sich durch O_3 in α - u. β -Fenchocamphoron (IV. u. V.) überführen lassen. Durch Wasserabspaltung entsteht aus α - u. β -Fenchocamphoron (VI. u. VII.), Santenol (VIII.) u. Camphenilol (X.) (vgl. Komppa u. Hintikka, Bull. Soc. Chim. de France [4] 21. 13; C. 1917. I. 640) das gleiche Santen (IX.). Nur die beiden letzten BB. lassen sich durch einfache Pinakolinumlagerung erklären. Dagegen läßt sich auch die B. von Santen aus den beiden Fenchocamphorolen u. Camphenilol leicht voraussehen, wenn man annimmt, daß sie intermediär in dasselbe tricyclenartige Zwischenprod. XI. bzw. XII. übergehen, das sich über die unbeständige Zwischenstufe XIII. in Santen umlagert. Der von Lipp (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 769; C. 1920. III. 144) u. Meerwein u. van Emster (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1815; C. 1920. III. 884) gegen die Tricyclenzwischenstufe erhobene Einwand, daß Camphen aus Borneol dann inakt. sein müsse, gilt nicht unbedingt, denn auch beim Übergang von *Linalool* in *Terpineol* bleibt die Aktivität erhalten, obwohl alle denkbaren Zwischenprod. symmetrisch gebaut sind. Vielleicht findet gleichzeitig mit der B. des Dreiringes des Tricyclens auch dessen Aufspaltung statt. Auch die Isolierung der Tricyclenzwischenstufe beim Methylborneol u. Methylfenchylalkohol durch Bredt (Journ. f. prakt. Ch. [2] 98. 96; C. 1919. I. 359) spricht für die Auffassung des Vfs. Wenn man auch die Wagnersche Umlagerung als „wahre intramolekulare Atomverschiebung“ betrachten kann, so spielt sie sich dennoch wahrscheinlich im Sinne der Tricyclenzwischenstufe ab.

Experimentelles. α -Fenchon (II.). Entstand als Hauptprod., als 74 g *D-Fenchylalkohol* in 150 ccm PAe. in Eis-NaCl mit 100 g PCl_5 (2 Stdn.) versetzt wurden; Schütteln mit Eis-W. u. Dest. unter 12 mm; Ausbeute 30 g. Kp₇₂₀ 153

bis 154°; D_D^{13} 0,870; $n_D^{13} = 1,4750$; $[\alpha]_D = -38^\circ$. Liefert mit O, α -Fenchocamphoron (IV.), F. 107°. Semicarbazon. Liefert durch Umkrystallisieren aus A. 2 Fraktionen: I. Wl., F. 217–218°, $[\alpha]_D$ in 5%ig. Eg.-Lsg. = $-171,5^\circ$. II. Leichter l., F. 210–211°, $[\alpha]_D$ in 4,7%ig. Eg.-Lsg. = -141° . Ein nach WALLACH aus Fenchylchlorid gewonnenes Fenchen ($[\alpha]_D = -9^\circ$) lieferte ein α -Fenchocamphoronsemicarbazon, F. 211–212°, $[\alpha]_D$ in 5%ig. Eg.-Lsg. = -137° . — Bei dem Vers.,



Fenchylchlorid aus Fenchylalkohol, Pyridin u. SOCl_2 in Ä. zu gewinnen, wurde der Schwefelsäureester des Fenchylalkohols, $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{O}_2\text{S}$, erhalten. Krystalle aus Ä., F. 72°. — Santen (IX.). Durch Dest. von α -Fenchocamphoron (aus α -Fenchocamphoron mit Na u. W.) mit KHSO_4 auf 190° im CO_2 -Strom. Kp. 140–142°; D_D^{17} 0,8720; $n_D^{17} = 1,4657$; $\alpha_D = 0$. Mit O_3 in CCl_4 entsteht 1,3-Diacetylcyclopentan (Santendiketon). Farbloses Öl, Kp.₁₂ 130°. Disemicarbazon, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$. Krystalle aus A., F. 216°. Das Primärprod. ist wohl ein Peroxyd des Diacetylcyclopentans, da es mit Semicarbazid vor der Dest. nicht reagiert. — Nach KOMPPA u. ROSCHIER (Ann. Acad. Scient. Fennicae. Serie A. Bd. VII. 14. 1; C. 1917. I. 407. Vgl. ROSCHIER, l. c. 10. Nr. 1; C. 1919. I. 726) aus Fenchylalkohol durch KHSO_4 gewonnenes Gemisch von wenig α - u. viel β -Fenchen wurde in Fenchocamphoron verwandelt (F. des wohl nicht reinen β -Semicarbazons 204–206°) u. das Gemisch der durch Red. erhaltenen α - u. β -Fenchocamphorole mit KHSO_4 auf 190° erhitzt. Da das hierbei erhaltene Santen opt. inakt. ist, dürfte es aus dem β -Alkohol stammen; andere sich davon ableitende KW-stoffe (das in größerer Menge nicht vorhandene Bornylen ausgenommen) sollten akt. sein. — Santenol wurde aus dem Santenon des ostind. Sandelholzöles (F. 48–50°, Semicarbazon 224°) durch Na in

feuchtem Ä. gewonnen u. wie oben auf Santen verarbeitet. (Helv. chim. Acta 6. 267—81. 15/3. [12/2.] Zürich.)

RICHTER.

Karl Becker und Herta Rose, *Röntgenspektroskopie an organischen Verbindungen*. Anschließend an eine frühere Arbeit von BECKER u. JANCKE (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 242. 267; C. 1923. I. 498. 499) werden die absoluten Abmessungen der Elementarkörper u. Molekülzahlen darin von *Dibenzyl*, *Stilben*, *Benzil*, *Triphenylmethan*, *Triphenylcarbinol*, *Mannit* u. *Rohrzucker* nach dem SEEMANNschen Drehkrystallverf. bestimmt. Die röntgenograph. berechneten Achsenabschnitte stehen in den goniometr. gemessenen manchmal im Verhältnis einfacher ganzer Zahlen. Dies ist auch bei Dibenzyl u. Stilben der Fall, so daß die in morphotroper Hinsicht aus den krystallogr. Messungen gezogenen Schlüsse bei dieser Verb. unzulässig sind. Dibenzyl entsteht nicht aus dem Raumgitter des Stilbens durch Einlagerung zweier H-Atome. Die Tatsache, daß die Molekülzahl im Elementarkörper ungesätt. Verbb. manchmal doppelt so groß ist, als bei den gesätt. (bei gleicher Symmetrie) läßt bei Stilben, *Maleinsäure*, *Maleinsäureanhydrid* u. *Azobenzol* auf eine Polymerisation im krystallisierten Zustand schließen. Aus den Zahlen für Mannit u. Rohrzucker ergeben sich die Abmessungen eines Hexosenwertes zu $10,5 \times 4,5 \times 4,0 \text{ \AA}$. $10,5 \text{ \AA}$ entspricht der Länge der Hexankette. Für beide Verbb. sind weitgehende strukturelle Ähnlichkeiten zu erwarten. Wegen des Zahlenmaterials muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Physik 14. 369—73. 14/4. [20/2.] Berlin-Dahlem.)

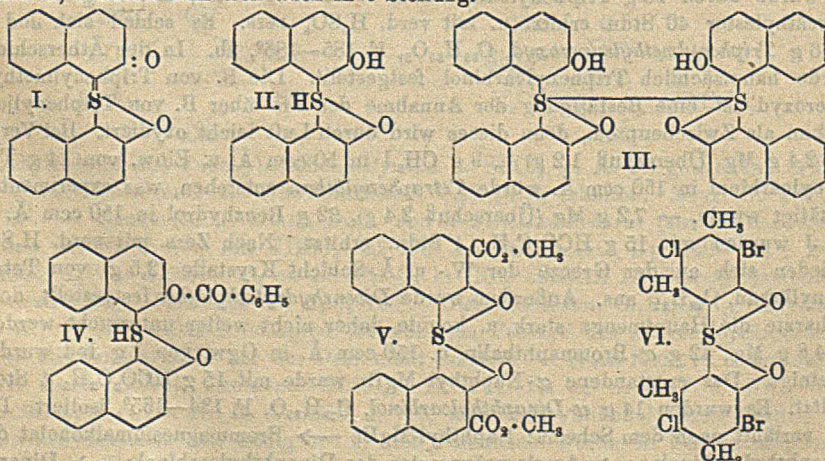
BECKER.

L. G. Stadnikow, *Die Reaktion von Jodmagnesiumalkoholaten und Estern*. (II. Mitteilung.) (I. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1113; C. 1916. I. 1067.) C_2H_5MgJ (aus 7,2 g Mg u. 48 g C_2H_5J in 200 ccm Ä.) wurden unter Eiskühlung durch eine Lsg. von 46 g Menthol in 100 ccm Ä. zers., darauf mit 33 g Ameisensäureäthylester (11 g Überschuß) versetzt (20 Stdn., Dampfbad). In 91%ig. Ausbeute entsteht *Ameisensäurementhylester*, $C_{11}H_{20}O_2$, $Kp_{20} 110^\circ$. — Jodmagnesiumalkoholat des Triphenylcarbinols. CH_3MgJ (aus 2,4 g Mg u. 16 g CH_3J in 75 ccm Ä.) wurde durch 26 g Triphenylcarbinol in 250 ccm Ä. zers., mit 25 g Ameisensäureäthylester 40 Stdn. erhitzt u. mit verd. H_2SO_4 zers. Es schied sich Jod u. ca. 6 g *Triphenylmethylsuperoxyd*, $C_{35}H_{30}O_3$, F. $185-186^\circ$, ab. In der Ätherschicht wurde hauptsächlich Triphenylcarbinol festgestellt. Die B. von Triphenylmethylsuperoxyd ist eine Bestätigung der Annahme des Vfs. über B. von Triphenyljodmethan als Zwischenprod., denn dieses wird durch Luft leicht oxydiert. Bei Verss. mit 2,4 g Mg (Überschuß 1,2 g) u. 9 g CH_3J in 50 ccm Ä. u. Einw. von 14 g Triphenylcarbinol in 150 ccm Ä. würde *Tetraphenyläthan* entstehen, was experimentell bestätigt wurde. — 7,2 g Mg (Überschuß 2,4 g), 32 g Benzhydrol in 150 ccm Ä. u. 1 g J wurden mit 15 g $HCO_2C_2H_5$ 4 Stdn. erhitzt. Nach Zers. mit verd. H_2SO_4 schieden sich an der Grenze der W.- u. Ä.-Schicht Krystalle (2,5 g) von *Tetraphenyläthan*, $C_{32}H_{24}$, aus. Außerdem wurde *Dibenzhydriäthyläther* festgestellt, doch verharzte die Hauptmenge stark u. konnte daher nicht weiter untersucht werden. — 4,8 g Mg, 42 g α -Bromnaphthalin u. 150 ccm Ä. in Ggw. von 1 g Jod wurden vereinigt. Das entstandene α -Naphthyl $MgBr$ wurde mit 15 g $HCO_2C_2H_5$ 4 Stdn. erhitzt. Es wurden 14 g α -*Dinaphthylcarbinol*, $C_{24}H_{20}O$, F. $134-135^\circ$, isoliert. Die Rk. verläuft nach dem Schema: Naphthyl- $MgBr \rightarrow$ Brommagnesiumalkoholat des Dinaphthylcarbinols \rightarrow Ameisensäureester des Dinaphthylcarbinols \rightarrow Dinaphthyljodmethan \rightarrow Dinaphthylcarbinoläthyläther. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1870—74. 10/6. 1917. [Juni 1916.] Odessa.)

OEHN.

Rudolf Lesser und Georg Gad, *Die Isomerie des β -Naphtholsulfids und analoge Isomeren aromatischer o-Oxysulfide*. (Vgl. GAD, Dissertation, Berlin 1923.) Der von HENRIQUES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2993) entdeckte u. vielfach bearbeitete Isomeriefall des β -Naphtholsulfids wird aufgeklärt. Ausgehend von der

HINSBERGSchen Formel I. für das als *Dehydrosulfid* bezeichnete Oxydationsprod. des β -Naphtholsulfids, welche verstehen läßt, daß es nur ein Monohydraxon bildet, gelangt man durch Wiederanlagerung von 2H ohne Öffnung des „Thionylum“-Ringes zu einem *Isosulfid* II. Dieses wird als Mercaptan durch J_2 zum Disulfid III. oxydiert. III. gibt eine Dibenzoylverb., die zur Monobenzoylverb. IV. reduziert u. aus dieser durch J_2 zurückgebildet wird. III. selbst wird mit Zn-Staub u. Eg. zu II. reduziert. Es ist bemerkenswert, daß bei diesen Redd. in saurer Lsg. der Thionylumring erhalten bleibt, während in alkal. Lsg. sofort Rückbildung des n. Sulfids erfolgt. Mit 1 Mol. C_6H_5COCl wird II. in das am S benzylierte Deriv., isomer mit IV., übergeführt, das nicht von J_2 oxydiert wird; beide Monobenzoylverb. geben weiterhin die gleiche Dibenzoylverb. u. sind verschieden von der Monobenzoylverb. des n. Sulfids. Die Formeln I. u. II. dürften somit als richtig erwiesen sein. — Um den Fall zu verallgemeinern, wurden vom *6-Brom- β -naphthol* u. *2,3-Oxynaphthoesäuremethylester* aus die analogen Deriv. dargestellt. Da das Dehydrosulfid des letzteren kein Hydraxon bildet, so muß ihm Formel V. mit dem doppelten Thionylumring erteilt werden. Eine solche Spiranform scheint sich immer zu bilden, wenn die zweite o-Stellung zur OH-Gruppe besetzt ist. — Eine ganz analoge Reihe von Verb. wurde auch aus *p-Chlor-s. m-xylol* erhalten. Da aber hier die Oxydation zum Dehydrosulfid mit Br_2 erfolgen muß u. dabei gleichzeitig Br in den Kern eintritt, d. h. die zweite o-Stellung zur OH-Gruppe besetzt wird, so bildet sich auch in diesem Falle die Spiranform VI. der Dehydroverb. Zur B. von Dehydrosulfiden sind ferner fähig *p-Chlor-p-xylenolsulfid*, *Chlorthymolsulfid* u. *ps-Cumenolsulfid*, nicht aber *m-Xylenolsulfid* u. *p-Chlor-m-kresolsulfid*; in den beiden letzten fehlt das tertiäre C-Atom in der o-Stellung zum S. — Im Laufe der Arbeit wurden noch einige besondere Beobachtungen gemacht: Phenole mit negativen Substituenten in o-Stellung zur OH-Gruppe werden von SO_2Cl_2 nicht chloriert u. reagieren, wenn außerdem die p-Stellung besetzt ist, nicht mit S_2Cl_2 u. SCl_2 . SO_2Cl_2 chloriert Phenole nicht nur in p-Stellung, wie allgemein angenommen, sondern zum Teil auch in o-Stellung.



Versuche. *Di-[iso- β -naphtholsulfid]*, $C_{16}H_{12}O_4S_2$ (III.). Aus dem Isosulfid II. mit der berechneten Menge J_2 in Ä. bei Ggw. von $NaHCO_3$. Gelbe Nadelchen (+ 1 Mol. $CHCl_3$) aus Chlf. + PAe., aus Bzn. frei von Chlf., F. 141–142° (korr.). Ident. mit dem H_2O_2 -Oxydationsprod. von HINSBERG (Journ. f. prakt. Ch. [2] 91. 307; C. 1915. II. 191). — *Dibenzoylverb.*, $C_{26}H_{20}O_6S_2$. Darst. in Ä. Gelbe Tafelchen (+ 1 Mol. C_6H_6) aus Bzl. + Bzn., F. 202–203° (korr.), ll. in Bzl., wl. in

Essigäther, fast unl. in A., Ä. — *O-Monobenzoyliso-β-naphtholsulfid*, $C_{27}H_{18}O_2S$ (IV.). Durch Red. der Dibenzoylverb. mit Zinkstaub u. konz. HCl in Bzl. Gelbliche Prismen aus Bzn., F. 111—112° (korr.), sl. in A., Ä., fast unl. in PAe. Wird mit J_2 zur Dibenzoylverb. zurückoxydiert. — *S-Monobenzoyliso-β-naphtholsulfid*, $C_{27}H_{18}O_2S$. Durch Benzoylieren von II. in Pyridin. Gelbliche Täfelchen aus Bzl. + Bzn., F. 181° (korr.), wl. in A., ll. in Bzl., unverändert l. in KOH. — *Dibenzoyliso-β-naphtholsulfid*, $C_{34}H_{22}O_4S$. Durch Benzoylieren (in Ä.) der vorigen Verb., IV. oder II. Täfelchen aus Eg., F. 179—180° (korr.), wl. in A., Ä., ll. in Bzl., h. Eg., unl. in KOH. — *Monobenzoyl-β-naphtholsulfid*, $C_{27}H_{18}O_2S$. In Pyridin dargestellt. Täfelchen aus Eg., F. 190° (korr.). Die entsprechende *p-Brombenzoylverb.* bildet Nadelchen aus Eg., F. 195° (korr.).

6-Brom-2-naphthol-1-sulfid, $C_{20}H_{12}O_2Br_2S$. Aus molekularen Mengen 6-Brom-2-naphthol (vgl. FRANZEN u. STÄUBLE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 368; C. 1922. III. 504) u. SO_2 in CS_2 . Nadeln aus Dichlorbenzol, F. 245—246° (korr.), swl. in A., Ä., Eg., Bzl., ll. in Dichlorbenzol, $C_6H_5NO_2$. *Dibenzoylverb.*, $C_{24}H_{20}O_4Br_2S$. Nadelchen aus Xylol, F. 270° (korr.). — *Dehydro-6-brom-2-naphtholsulfid* (chinoide Form), $C_{20}H_{10}O_2Br_2S$ (vgl. I.). Durch Oxydation des Sulfids mit K_2FeCy_6 in NaOH. Rubinrote würfelförmige Krystalle aus Eg., F. 176—177° (korr.), fast unl. in A., Ä., wl. in Eg., ll. in Bzl. *p-Nitrophenylhydrason*, $C_{18}H_{15}O_3N_2Br_2S$. Orangegelbe Nadeln aus Xylol, F. 254° (Zers., korr.). — *Iso-6-brom-2-naphtholsulfid*, $C_{20}H_{12}O_2Br_2S$ (vgl. II.). Durch Red. der Dehydroverb. mit Zinkstaub u. HCl, D. 1,12, in Bzl. Gelbliche Täfelchen aus Bzl., F. 156—157° (korr.). Geht mit w. NaOH wieder in das n. Sulfid über. Verbraucht in Ä. in Ggw. von $NaHCO_3$ die berechnete Menge J_2 . *Dibenzoylverb.*, $C_{24}H_{20}O_4Br_2S$. Nadelchen aus Eg., F. 184—185° (korr.). — *2,3-Oxynaphthoesäuremethylester-1-sulfid*, $C_{24}H_{18}O_6S$. Aus dem Ester u. SO_2 in Chlf. Citronengelbe Krystalle aus Xylol, F. 227—228° (korr.), wl. in A., Eg., l. in h. Xylol. *Dibenzoylverb.*, $C_{28}H_{22}O_8S$. Täfelchen aus Xylol, F. 231—232° (korr.), wl. in Bzl., l. in Xylol. — *Dehydro-2,3-oxynaphthoesäuremethylester-1-sulfid* (Spiranform), $C_{24}H_{16}O_6S$ (V.). Das Sulfid wird mit NaOH in Ä. in das Na-Salz übergeführt u. mit Br_2 oxydiert. Dunkelrote goldglänzende Krystalle aus Xylol, F. 245—246° (korr.), wl. in Eg., Bzl., l. in Xylol. Gibt kein Hydrason. — *Iso-2,3-oxynaphthoesäuremethylester-1-sulfid*, $C_{24}H_{18}O_6S$ (vgl. II.). Darst. analog. Gelbe rosettenförmige Krystalle aus Bzl. + Bzn. Hat denselben F. wie das n. Sulfid, auch im Gemisch mit diesem, lagert sich offenbar unterhalb des F. um. Fast unl. in Ä., ll. in Bzl., Chlf. Verbraucht die berechnete Menge J_2 . *Dibenzoylverb.*, $C_{28}H_{22}O_8S$. Gelbliche Krystalle aus Eg., F. 176° (korr.), fast unl. in Ä., ll. in Bzl., Eg.

p-Chlor-s-m-xylenol (OH : CH_3 : Cl : CH_3 = 2 : 4 : 5 : 6; das C-Atom, an das der S tritt, mit 1 bezeichnet), C_8H_7OCl . Aus Xylenol u. der berechneten Menge SO_2Cl_2 in Chlf. Prismen, F. 115—116° (korr.), von anhaftendem Geruch. — *o-Chlor-s-m-xylenol* (OH : Cl : CH_3 : CH_3 = 2 : 3 : 4 : 6), C_8H_7OCl . Aus der Mutterlauge des vorigen in kleiner Menge. Nadeln, F. 49—50° (korr.), von noch intensiverem Geruch. — *Dichlor-s-m-xylenol* (OH : Cl : CH_3 : Cl : CH_3 = 2 : 3 : 4 : 5 : 6), $C_8H_5OCl_2$. Mit 2 Moll. SO_2Cl_2 . Krystalle aus Bzn., F. 95—96° (korr.), ll. in Chlf., CCl_4 , wl. in Bzn. Reagiert nicht mit SO_2Cl_2 . — *p-Chlor-s-m-xylenolsulfid*, $C_{16}H_{14}O_2Cl_2S$. Nadeln aus Eg., F. 214—215° (korr.), swl. in Chlf., l. in h. Eg., Xylol. Gibt ein in W. fast unl. in A. l. Na-Salz. — *Dehydro-p-chlor-o-brom-s-m-xylenolsulfid* (Spiranform), $C_{16}H_{12}O_2Cl_2Br_2S$ (VI.). Als Zwischenprod. läßt sich bei Anwendung der berechneten Menge Br_2 in alkoh. KOH oder Eg. auf das Sulfid *p-Chlor-o-brom-s-m-xylenolsulfid*, $C_{16}H_{14}O_2Cl_2Br_2S$, isolieren. Nadeln aus Eg., F. 215—216° (korr.). Weitere Bromierung in alkoh. KOH oder direkte Bromierung des ursprünglichen Sulfids mit der hinreichenden Menge Br_2 liefert VI. Dunkelrote Krystalle aus Eg., F. 195° (korr.). Gibt kein Hydrason. — *o,o'-Dibrom-p-chlor-s-m-xylenol* (Br : OH : Br : CH_3 : Cl : CH_3

= 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6), $C_8H_7OClBr_2$. Befindet sich in kleiner Menge in der Mutterlauge der rohen Dehydroverb. u. entsteht auch durch Bromieren von p-Chlorxylenol in Eg. Nadeln aus Eg., F. 158° (korr.). — *Iso-p-chlor-o-brom-s. m-xylenolsulfid*, $C_{10}H_{14}O_2Cl_2Br_2S$. Gelbliche Prismen aus Bzl., F. 177° (korr.), ll. in Bzl., Ä. Wird mit sd. NaOH in das wl. Na-Salz des n. Sulfids übergeführt. — *Di-[iso-p-chlor-o-brom-s. m-xylenolsulfid]*, $C_{22}H_{30}O_4Cl_4Br_4S_2$. Durch Oxydation mit J_2 . Gelbliche würfelförmige Krystalle aus Ä., F. 127° (Zers., korr.), wl. in A., Ä., ll. in Bzl.

p-Chlor-p-xylenol, C_8H_9OCl . Aus p-Xylenol u. SO_2Cl_2 in Chlf. Nadeln aus Bzn., F. 74–75° (korr.), ll. — *p-Chlor-p-xylenolsulfid* (S : OH : CH_3 : Cl : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5 : 6), $C_{10}H_{10}O_2Cl_2S$. Darst. in CS_2 . Nadeln aus Eg., F. 180–181° (korr.). Die Lsg. in NaOH gibt mit K_3FeCy_6 einen gelbroten Nd. — *Chlorthymolsulfid* (S : OH : C_2H_5 : Cl : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5 : 6), $C_{10}H_{12}O_2Cl_2S$. (Das schon bekannte *p-Chlorthymol* wird ebenfalls mit SO_2Cl_2 dargestellt, F. 59–60°.) Krystalle aus Bzn., F. 110–111° (korr.). Die Lsg. in wss.-alkoh. NaOH gibt mit K_3FeCy_6 oder Br_2 ein tiefrotes Oxydationsprod. — *ps-Cumenolsulfid* (S : OH : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5 : 6), $C_{10}H_{14}O_2S$. Nadeln aus Bzn., F. 127–128° (korr.), ll. in A., Ä. Die alkal. Lsg. gibt mit K_3FeCy_6 oder Br_2 einen gelben Nd. — *m-Xylenolsulfid* (S : OH : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5), $C_{10}H_{12}O_2S$. Prismen aus PAc., F. 96–98° (korr.). Die Lsg. in NaOH gibt mit K_3FeCy_6 nur einen gelbgrünen Nd. — *p-Chlor-m-kresolsulfid* (S : OH : CH_3 : Cl = 1 : 2 : 4 : 5), $C_{10}H_{11}O_2Cl_2S$. Nadeln aus Eg. u. Bzl., F. 180–181° (korr.). Die Lsg. in NaOH gibt mit K_3FeCy_6 einen schmutzgrünen Nd. Es entsteht in kleiner Menge ein zweites Prod., F. ca. 160°, das mit K_3FeCy_6 einen rötlichbraunen Nd. gibt u. daher vielleicht das Isomere (S : OH : Cl : CH_3 = 1 : 2 : 5 : 6) ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 963–78. 11/4. [13/2.] Charlottenburg.)

LINDENBAUM.

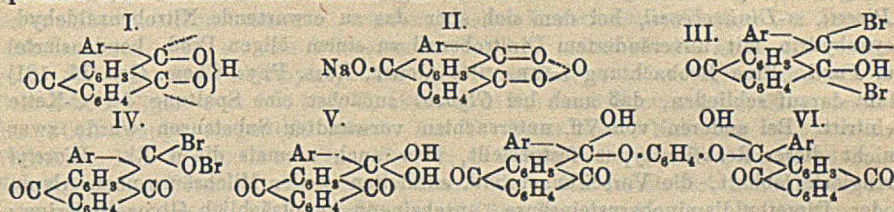
Alois Zinke und Rupert Dengg, *Eine Synthese des Perylens über das 1,12-Dioxyperylen*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien IIb 131. 77–80. 1922. [23/2. 1921.]*) Graz, Univ. — C. 1922. III. 1225.)

SZEGÖ.

Roland Scholl, *Über eine neue Klasse von freien organischen Radikalen*. (2. Mitteilung.) (Nach Verss. mit Herbert Hähle.) (1. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2376; C. 1922. I. 456.) Zunächst wurde das Mol.-Gew. des 1-p-Chlorbenzoyl-9-oxanthronyls auch in gefrierendem $C_6H_5NO_2$ — 417 Teile desselben lösen bei 10 bis 12° 1 Teil der Verb. — bestimmt, wonach es auch bei gewöhnlicher Temp. als Radikal in Lsg. besteht. — Vf. gelangt schließlich zu der Formel I. als bestem Ausdruck für die besonderen Eigenschaften des Körpers. Das C-Atom 9 ist stark ungesätt., beansprucht also den O stark, so daß die Bindung zwischen diesem u. dem H-Atom nur locker sein kann. Daß trotzdem die Verb. keine Phenoleigenschaften hat, läßt die Formel verstehen, in der der H in einem durch Haupt- u. Nebenvalenzen zusammengehaltenen Ring festgelegt ist. Sie ist als innerkomplexes Ketophenol oder auch als „Pseudophenol“ wie etwa das α -Oxyanthrachinon, aber mit Radikalnatur, aufzufassen (vgl. PFEIFFER, LIEBIGS Ann. 398. 148; C. 1913. II. 763). Der H ist durch Kräfte gleicher Art, wenn auch nicht gleicher Stärke, an beide O-Atome gebunden, die Bindung der letzteren an die benachbarten C-Atome steht dem Wert nach zwischen einfacher u. doppelter Bindung, so daß die C-Atome sozusagen als $3\frac{1}{2}$ -wertig gelten können.

Verb. gegen alkal. Hydrosulfit. (Vgl. 1. Mitt.) In der Kälte bildet sich das innerkomplexe Chlorbenzoylanthrahydrochinon (II), das an der Luft I. zurückbildet. In ihm ist die Bindung zwischen O u. H der OH-Gruppe fester als in I., daher die koordinative Bindung des H an den Benzoyl-O lockerer, so daß diese schon durch w. NaOH gel. wird unter B. des gewöhnlichen offenen Chlorbenzoylanthrahydrochinons, das an der Luft in Chlorbenzoylanthrachinon übergeht. — Verb. gegen O_2 . Auf das in $C_6H_5NO_2$ gel. Prod. wirkt O_2 im Dunkeln fast gar nicht,

bei Tageslicht u. gewöhnlicher Temp. langsam, jedoch verschwindet I. nur ca. doppelt so schnell als unter CO_2 . Die Best. geschieht durch Bromtitration (vgl. unten). Es handelt sich offenbar nur um eine Dehydrierung; unter CO_2 dienen I. selbst [wahrscheinlich unter B. von $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{Ar}$] u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, unter O_2 auch dieser als H-Acceptoren. Ganz unempfindlich scheint I. gegen NO zu sein. — Verh. gegen Brom. Wird I. in $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ mit Br_2 entfärbt, wozu 3 Atome Br nötig sind, u. mit Dampf dest. oder in Mischung mit Sand mit Bromwasser behandelt u. der Rückstand aus Eg. umkristallisiert, so wird Chlorbenzoylanthrachinon erhalten. Wird I. aber unter Kühlung in Br_2 eingetragen, so entsteht unter Entw. von HBr die gelbliche amorphe Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{ClBr}_2$, die beim Erhitzen mit W. oder Eg. unter Verlust von Br_2 in Chlorbenzoylanthrachinon übergeht. Vf. erklärt die Rk. (wie entsprechend die folgende) so, daß in erster Phase 2 Br an die Radikal-C-Atome treten u. in zweiter Phase die am Zwischenprod. III. frei gewordene Hauptvalenz durch ein drittes Br-Atom abgesätt. wird. Gleichzeitig tritt HBr aus unter B. von IV. — Verh. gegen HMnO_4 . I. wird in $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ mit saurer $\frac{1}{100}$ -n. KMnO_4 -Lsg. auf farblos titriert. Der Verbrauch ist 1,5 Atome O oder 3 OH. Das primäre Prod. konnte nicht isoliert werden.



Verh. gegen Sulfomonopersäure. Die Titrierung erfolgt in konz. H_2SO_4 bei Zimmertemp., Umschlag von smaragdgrün in hellgelbbraun. Der Verbrauch entspricht fast genau einem OH-Äquivalent. Nur das weniger gesätt. Radikal-C-Atom wird hier gesätt., u. als solches sieht Vf. das der Benzoylgruppe an, weil sich die Chinon-C-Atome teilweise gegenseitig absättigen. Auf diese Weise über das Zwischenprod. V. Chlorbenzoylanthrachinon gebildet. — Verh. gegen CrO_3 . I. wurde sowohl in konz. H_2SO_4 mit CrO_3 in konz. H_2SO_4 als auch in $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ mit CrO_3 in Eg. titriert. Auf 1 Mol. I. wird 1 Atom O verbraucht. Die Rk. bedarf noch der Aufklärung, sie geht vielleicht über dimere Zwischenprod. — Verhalten gegen Chinon. *Hydrochinonbis-p-chlorbenzoyloxanthronyläther*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Cl}_2$ (VI.). 1 Teil I. wird mit 3–4 Teilen Chinon in Eg. verrieben u. im Dunkeln unter CO_2 bis zur Lsg. aufbewahrt, dann in W. gegossen, mit einigen Tropfen HCl ausgeflockt, schließlich über P_2O_5 getrocknet. Schwach gelbliches Pulver, all. in Chlf., ll. in A., Ä., zl. in CS_2 , wl. in Lg. Die Lsgg. dissoziieren k. langsam, h. schnell unter Dunkelfärbung, beim Erkalten tritt sofort wieder Entfärbung ein. Chinon verhindert die Dissoziation, was zur Reindarst. dienen kann. Wenn man die Lsg. des Äthers in Chlf. mit $\frac{1}{3}$ Teil Chinon versetzt, das Filtrat mit Lg. (Kp. ca. 100°) bis zur Trübung verd. u. das Chlf. im Dunkeln durch einen CO_2 -Strom verdunstet, so erhält man gelblichweiße Tafeln der Zus. $(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Cl}_2)_n$, CHCl_2 . Bei längerem Aufbewahren zers. sich VI., sofort mit H_2SO_4 . Beim Erhitzen beginnt die Dissoziation bei ca. 100° , die Farbe geht in Violett über, Chinon sublimiert fort. Für die Aufstellung der Formel nimmt Vf. wieder Addition an den weniger gesätt. Benzoylkohlenstoff an. — Zusammengefaßt sind Verbb. vom Typus I. als einwertige Radikale besonderer Art anzusehen. Formell sind sie wohl den SCHLENKschen Metallketylen zu vergleichen u. wären danach als innerkomplexe Hydroketylen zu bezeichnen, aber in den Eigenschaften sind sie von ihnen grundverschieden, besonders in der Unempfindlichkeit gegen O_2 . Die Dreiwertigkeit

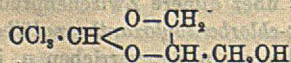
gegenüber Br_2 u. HMnO_4 , bezw. die Zweiwertigkeit gegenüber CrO_3 sind nur scheinbar, z. B. werden von den drei Äquivalenten Br nur zwei festgehalten, u. das dritte geht mit dem Hydroketyl-H als HBr heraus, so daß im ganzen nur eine Valenz abgesätt. worden ist. — Experimentell ist noch zu erwähnen, daß Vf. die Darst. von I. nach SCHAARSCHMIDT in einigen Punkten verbessert hat u. Ausbeuten bis zu 50% erzielt. Das *p*-Chlorbenzoyloxanthronylsulfat, $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$, wurde analysenrein erhalten. Aus der Lsg. in konz. H_2SO_4 scheiden sich bei 0° smaragdgrüne Nadeln mit Metallglanz ab, die nach v. BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1156; C. 1905. I. 1246) von den letzten Spuren Säure durch Chloral u. Nachwaschen mit Chlf. befreit werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 918—36. 11/4. [1/2.] Dresden.)

LINDENBAUM.

H. D. Dakin und C. R. Harington, *Die Wirkung von Ammoniumcyanid auf Diketone.* Bei α -Diketonen scheint die sonst n. B. von Aminonitrilen nicht einzutreten. Benzil gab statt der dann als Verseifungsprod. zu erwartenden Diphenyldiaminobernsteinsäure fast quantitativ Benzamid u. Benzaldehydcyanhydrin bezw. deren Verseifungsprod. Benzoe- u. Mandelsäure neben verschwindend geringen Mengen Phenylaminoessigsäure. Analog reagieren Derivv. des Benzils (*Anisil*, *Piperil*, *m*-Dinitrobenzil, bei dem sich aber das zu erwartende Nitrobenzaldehydcyanhydrin mit unverändertem Dinitrobenzil zu einem öligen Prod. kondensierte) u. *Furil*. Eine Beobachtung LJUBAVINS (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 14. 161) läßt darauf schließen, daß auch bei *Glyoxal* zunächst eine Spaltung der C-Kette eintritt. Bei anderen von Vf. untersuchten verwandten Substanzen wurde zwar nicht dieser Reaktionstypus festgestellt, aber auch niemals die n. Rk. *Diacyl* reagierte lebhaft, die Verseifungsprod. enthielten weder Milchsäure noch Alanin oder Dimethyldiaminobernsteinsäure, anscheinend hauptsächlich *Glyoxal*inderivv.; *Phenylglyoxal* wurde vollständig in solche verwandelt. *Benzoin*, *Dibenzalacetone* u. *Benzoylacetone* blieben im wesentlichen unverändert. — Es wird eine Reihe anderer Rkk. aus der Literatur zusammengestellt, die zu ähnlicher Aufspaltung einer C-Kette, wie die hier bei Benzil usw. beobachtete, führen. (Journ. Biol. Chem. 55. 487—94. März. [13/1.] Scarborough-on-Hudson.)

SPIEGEL.

Lester Yoder, *Urethane aus chloresubstituierten sekundären und tertiären Alkoholen.* Vf. hat einige Urethane aus sekundären u. tertiären Alkoholen, die eine Trichlormethylgruppe enthalten, dargestellt, indem er die Na- oder MgBr -Salze in Bzl.- oder Ä.-Lsg. mit COCl_2 behandelt u. das gebildete Säurechlorid mit NH_3 umsetzt. In dem 1,3-Dioxolan (vgl. nebenst. Formel) aus Chloral u. Glycerin reagiert die OH-Gruppe direkt mit COCl_2 .

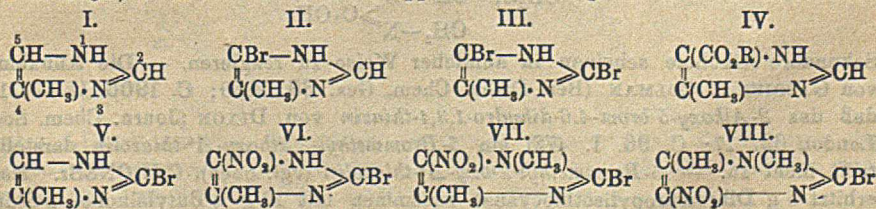


1,3-Dioxolan (vgl. nebenst. Formel) aus Chloral

Experimentelles. *Carbaminsäuretrichlormethyl-dimethylcarbinolester*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}_3$. Man fügt zu einer Lsg. von 18 g wasserfreiem Chloreton in 350 ccm Bzl. 2 $\frac{1}{2}$ g fein verteiltes Na u. gießt nach 4-std. Stehen bei 20—25° in eine 20%ig. Lsg. von COCl_2 in Toluol, von der ein geringer Überschuß angewandt wird; nach einer Stde. leitet man überschüssiges NH_3 ein. Man dampft das Filtrat auf ein geringes Vol. ein u. setzt Lg. hinzu. Perlmutterglänzende Tafeln, F. 102°. — *Carbaminsäuretrichlormethylphenylcarbinolester*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}_3$. Aus Bzl. Nadeln, F. 127°. — *Phenylcarbamintrichlormethyl-dimethylcarbinolester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}_3$. Aus Bzl. Nadeln, F. 118°. — *Carbaminsäuredichlormethyl-dimethylcarbinolester*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}_2$. Das Gemisch von MgBr -Salz des Dichlormethyl-dimethylcarbinols u. COCl_2 in Toluol blieb eine Woche lang sich selbst überlassen; das Filtrat wurde nach dem Eindampfen auf ein kleines Vol. mit NH_4OH durchgeschüttelt. F. 122°. — *Carbaminsäuretrichlormethyl-methylcarbinolester*, $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}_3$. Das Reaktionsprod. aus MgBr -Salz u. COCl_2 in Toluol wurde nach Stehen über Nacht mit überschüssigem NH_3 behandelt. Aus Bzl. flache Krystalle, F. 125°. — *2-Trichlormethyl-1,3-dioxolan*

4-carbinol. $C_6H_7O_2Cl_2$ (vgl. Formel). Zu einem auf 80° erwärmten Gemisch von 30 g Glycerin u. 50 g Chloralhydrat fügt man allmählich 25 g geschmolzenes $ZnCl_2$ u. erhitzt dann die Lsg. 8 Stdn. auf 130° . Kp_{10} 125—128°. — Wl. in W., sl. in Bzl., A. u. Ä. Besitzt angenehmen Geruch u. süßen, etwas brennenden Geschmack. Von merklicher, aber rasch vorübergehender hypnot. Wrkg. — *Carbaminsäure-2-trichlormethyl-1,3-dioxolan-4-carbinolester*, $C_6H_8O_4NCl_3$. Man löst 11 g des Alkohols in 30 g 20%ig. $COCl_2$ -Toluollsg. u. erwärmt nach 12-std. Stehen 1 Stde. auf dem Wasserbad; die abgekühlte Lsg. wird mit überschüssigem NH_4OH durchgeschüttelt. Aus Bzl. flache Krystalle, F. 114° . Wirkt nicht hypnot. Die beschriebenen Urethane sind swl. in W., sl. in A., Bzl. u. A., wl. in Lg.; sie sind beständig gegen sd. W., werden aber durch starke HCl oder Alkali zers. — Sie sind geschmack- u. geruchlos. — *Trichlormethylädimethyl-* u. *Trichlormethylmethylcarbinolester* der *Carbaminsäure* haben stark hypnot. Wrkg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 475—79. Febr. 1923. [23/9. 1922.] Detroit [Michigan].) SONN.

Frank Lee Pyman und Geoffrey Millward Timmis, *Über Bromderivate des 4-Methylglyoxalins*. Durch Bromierung des *4-Methylglyoxalins* (I.) hat PYMAN (Journ. Chem. Soc. London 97. 1814; C. 1910. II. 1480) neben der 2,5-Dibromverb. (III.) eine Monobromverb. erhalten, deren Konst. ungewiß war. Vff. haben jetzt bewiesen, daß sie die 5-Bromverb. (II.) ist, indem sie die isomere 2-Bromverb. (V.) aus dem 4-Methylglyoxalin-5-carbonsäureester (IV.) (vgl. GEENGRÖSS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 524; C. 1912. I. 1120) durch Bromieren u. Eliminieren der CO_2R -Gruppe dargestellt haben. Da V. ferner die 5-Nitroverb. (VI.) (vgl. WINDAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 758; C. 1909. I. 1098) liefert, so ist an der Richtigkeit der Formeln nicht zu zweifeln. II. u. III. lassen sich methylieren u. geben Derivv. sowohl des 1,4- wie des 1,5-Dimethylglyoxalins, u. da die Konst. dieser beiden Basen von PYMAN (Journ. Chem. Soc. London 121. 2616; C. 1923. I. 531) bewiesen worden ist, so ist damit auch die Konst. sämtlicher Bromderivv. festgelegt. — 4-Nitro-1,5- u. 5-Nitro-1,4-dimethylglyoxalin verhalten sich gegen Br, sehr verschieden. Das erstere gibt leicht das Bromderiv. VIII., das zweite bleibt unverändert, doch kann dessen Bromderiv. (VII.) durch Methylierung von VI. erhalten werden, wobei nichts von dem Isomeren VIII. gebildet wird. Das Br-Atom in VII., in p-Stellung zu NO_2 , ist leicht austauschbar gegen SO_3H , während das in VIII., in m-Stellung zu NO_2 , nur sehr träge reagiert. — Die bisherigen Erfahrungen in der Glyoxalinreihe lassen folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen: 1. Bei freier NH -Gruppe wird ein Br-Atom in 2 leicht durch H ersetzt; von zwei Br-Atomen in 4 u. 5 wird eins, wenn auch nicht leicht, durch H ersetzt; ein Br-Atom in 4 ist stabil, wird aber durch H ersetzt, wenn in 5 ein CH_3 steht. 2. In N-Methylglyoxalinen wird ein Br-Atom in 2 viel weniger leicht durch H ersetzt, leicht aber durch SO_3H , wenn sich in 5 eine Gruppe von starker positiver Polarität befindet.

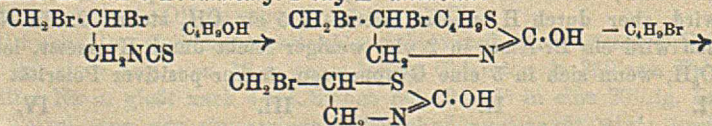


Versuche. *2-Brom-4-methylglyoxalin-5-carbonsäureäthylester*, $C_7H_9O_2N_2Br$. Durch Bromieren von IV. in Chlf. Nadeln aus W., F. 153° (korr.), l. in 36 Teilen sd., 275 Teilen k. W., sl. in A., Chlf., Ä., ll. in verd. Säuren, Alkali u. Soda. — Der Ester wird durch sd. 20%ig. HCl in die *Carbonsäure*, $C_6H_8O_2N_2Br$, übergeführt. Prismen aus Eg., F. ca. 234° (Zers.) (korr.), meist wl., ll. in verd. Säuren, Alkali u.

Soda. — *2-Brom-4-methylglyoxalin*, $C_4H_6N_2Br$ (V.). Durch Erhitzen der Säure mit W. auf 150° . Nadeln aus W., F. $124-125^\circ$ (korr.), l. in ca. 15 Teilen sd., wl. in k. W., sl. in A., zl. in Ä., Chlf., wl. in Bzl., fast unl. in PAe., ll. in verd. Säuren u. Alkali, unl. in Soda. Pikrat, gelbe Nadeln, F. $172-173^\circ$ (korr.). V. wird von sd. Na_2SO_3 -Lsg. reduziert zu I., identifiziert als Pikrat, F. $160-161^\circ$ (korr.). Durch Bromieren geht es über in III., F. $214-215^\circ$ (korr.) aus Essigäther. Durch Nitrieren wird es übergeführt in VI., Nadeln aus W., F. $220-221^\circ$. V. gibt mit p-Brombenzoldiazoniumchlorid u. Soda einen lohgelben Nd., mit Diazobenzol-p-sulfosäure u. Alkali eine gelbbraune Lsg. Die isomere Verb. II. gibt in letzterem Falle eine tiefrote Lsg. mit Soda, eine gelbbraune Lsg. mit NaOH. — *5-Brom-1,4-dimethylglyoxalin*, Kp.₁₀ 168° , u. *4-Brom-1,5-dimethylglyoxalin*, Kp.₁₀ 160° , werden in Chlf. bromiert zu *2,5-Dibrom-1,4-dimethylglyoxalin*, Kp.₁₀ 130° , u. *2,4-Dibrom-1,5-dimethylglyoxalin*, Kp.₁₀ 175° . — Verh. gegen Na_2SO_3 : II. wird bei mäßiger Einw. (1 Mol., 3 Stdn.) zu 14%, bei stärkerer Einw. (2 Mol., 6 Stdn.) zu 51% zu I. reduziert. III. wird schon bei mäßiger Einw. zu 38% in II. u. zu 12% in I. übergeführt. 2,5-Dibrom-1,4-dimethylglyoxalin gibt bei starker Einw. nur 4,6% 5-Brom-1,4-dimethylglyoxalin. 4-Brom- u. 2,4-Dibrom-1,5-dimethylglyoxalin werden nicht angegriffen. — *2-Brom-5-nitro-4-methylglyoxalin*, $C_4H_6O_2N_3Br$ (VI.). Aus 5-Nitro-4-methylglyoxalin u. Br₂. Nadeln aus W., F. $220-221^\circ$ (korr.). [WINDAUS gibt 228° (Zers.) an], l. in ca. 35 Teilen h. u. 300 Teilen k. W., ll. in A., Alkali, Soda, zl. in Ä., wl. in Chlf., l. in überschüssiger HCl. Wird von Na_2SO_3 wenig verändert. — *2-Brom-5-nitro-1,4-dimethylglyoxalin*, $C_5H_8O_2N_3Br$ (VII.). Aus VI. mit $(CH_3)_2SO_4$. Prismen aus A., F. $67-68^\circ$ (korr.), Kp.₁₀ 162° , swl. in W., sonst ll., unl. in k. NaOH, ll. in HCl. Chlorhydrat, Prismen, F. 187° (Zers., korr.). — *5-Nitro-1,4-dimethylglyoxalin-2-sulfosäure*, $C_4H_7O_2N_3S$. Aus VII. mit sd. Na_2SO_3 -Lsg. Platten (mit $\frac{1}{2} H_2O$) aus W., F. 293° (Zers., korr.), ll. in h. W. mit lackmussaurer Rk. Die Lsg. in NaOH wird schnell rot. — *2-Brom-4-nitro-1,5-dimethylglyoxalin*, $C_5H_8O_2N_3Br$ (VIII.). Durch Bromieren von 4-Nitro-1,5-dimethylglyoxalin in Chlf. Mkr. Nadeln aus W., F. $179-180^\circ$ (korr.), Kp.₁₀ 227° , l. in ca. 100 Teilen sd., 1000 Teilen k. W., wl. in A., Ä., ll. in Chlf., unl. in NaOH, zl. in HCl. Wird von sd. Na_2SO_3 -Lsg. nur langsam angegriffen. — 5-Nitro-1,4-dimethylglyoxalin wird unter gleichen Bedingungen nicht bromiert. (Journ. Chem. Soc. London 123. 494-503. März. 14/2. Manchester.)

LINDENBAUM.

Raymond M. Hann, *Die Reaktion von aliphatischen Alkoholen mit β,γ -Dibrompropylisothiocyanat*. Primäre aliphat. Alkohole reagieren mit Dibrompropylisothiocyanat unter B. von 5-Brommethyl-2-oxy- Δ^4 -thiazolin:



Sekundäre Alkohole scheinen in ähnlicher Weise zu reagieren. — Die Annahme von GABRIEL u. COLMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2889; C. 1906. II. 1271), daß das *2-Alkoxy-5-brom-4,6-dihydro-1,3,4-thiazin* von DIXON (Journ. Chem. Soc. London 69. 17; C. 96. I. 472) ein *5-Brommethyl-2-äthoxy- Δ^4 -thiazolin* darstellt, trifft nicht zu. — *5-Brommethyl-2-oxy- Δ^4 -thiazolin* (vgl. oben), C_4H_8ONSBr . Man erhitzt 5 g Dibrompropylisothiocyanat zusammen mit 10 g n-Butylalkohol 2 Stdn. im Rohr auf $100-110^\circ$. Aus A. Prismen, F. $95-96^\circ$ (unkorr.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 482-86. Febr. 1923. [30/9. 1922.] Washington.) SONN.

William Hobson Mills und **Hans Schindler**, *Die Konfiguration des doppelt gebundenen dreiwertigen Stickstoffatoms. Über die Spaltung des Pyridylhydrazons des Cyclohexylendithiocarbonats*. Vor einigen Jahren haben MILLS u. BAIN (Journ.

Chem. Soc. London 97. 1866. 105. 64; C. 1910. II. 1705. 1914. I. 1182) gezeigt, daß Oxim, Benzoylphenylhydrazon u. Semicarbazon der Cyclohexanon-4-carbonsäure in je zwei entgegengesetzt opt.-akt. Formen existieren, daß demnach die Valenzen des doppelt gebundenen N nicht in einer Ebene liegen können, sondern entlang den Kanten eines triedr. Winkels gerichtet sind. Um weiteres Beweismaterial zu erlangen, haben sich Vf. bemüht, ein in seinem Bau von dem bisher benutzten möglichst abweichendes Keton heranzuziehen, bei dem außerdem jede Möglichkeit einer H-Wanderung ausgeschlossen ist. Die Gruppierung $-(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2-$ schien von vornherein ungünstig, da die CO-Gruppe infolge ster. Behinderung wenig reaktionsfähig sein würde. Dagegen mußte die Gruppierung $-S \cdot \text{CS} \cdot S-$ die verlangten Bedingungen bestens erfüllen. Aus erwähnten Gründen haben Vf. diesen Komplex nicht in einen Sechsering, sondern in einen Fünfring verlegt, u. zwar unter Verschmelzung mit dem Cyclohexanring. Das *Cyclohexyltrithiocarbonat* läßt sich aus 2-Jodcyclohexanol u. Kaliumtrithiocarbonat darstellen (vgl. I.). Die Ebenen der beiden Ringe werden sich unter einem Winkel schneiden, so daß die Raumformel der Fig. 11 entsprechen dürfte, die dritte Ebene enthält die beiden tertiären H-Atome, u. das Molekül besitzt eine durch die punktierten Linien $a o$, $b o$ u. $c o$ angedeutete Symmetrieebene. Die Verb. bildet leicht ein Phenylhydrazon, das jedoch wegen seiner chem. Indifferenz zur Spaltung nicht geeignet ist. Daher haben Vf. das 2-Pyridylhydrazon, $\text{C}_6\text{H}_9 \langle \text{S} \rangle \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, dargestellt u. mit dessen d-Bromcamphersulfonat die gewünschte Spaltung in der Tat erreicht, wenn auch die beiden Komponenten nicht in opt. reiner Form, sondern nur in Präparaten von relativ starken entgegengesetzten spezif. Drehungen erhalten werden konnten. Wenn nun die Valenzen des doppelt gebundenen N-Atoms in einer Ebene angeordnet wären, so käme für diese nur die Symmetrieebene der Figur 11 in Frage, d. h. das doppelt gebundene N-Atom würde mit dem des Pyridylaminrestes in jener Ebene liegen, welche dann die Symmetrieebene des ganzen Moleküls bilden würde. Die Existenz der beiden enantiomorphen Formen schließt jedoch eine solche aus, u. daher muß der Pyridylaminrest auf die eine oder andere Seite der Symmetrieebene der Figur 11 verlegt werden, wie es die Figg. 12 u. 13 wieder-

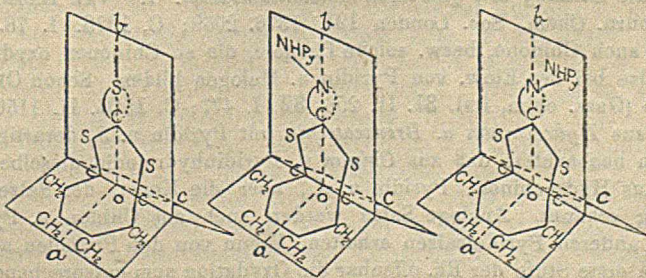


Fig. 11.

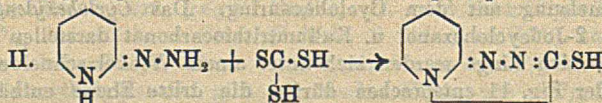
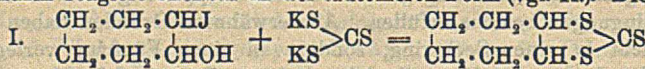
Fig. 12.

Fig. 13.

geben. Damit ist aber neuerdings der Beweis erbracht, daß die Valenzen des doppelt gebundenen N entlang den Kanten eines triedr. Winkels gerichtet sind, gemäß der Grundhypothese von HANTZSCH u. WERNER.

Versuche. *Cyclohexyltrithiocarbonat*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2$. 4,4 g 2-Jodcyclohexanol (dargestellt nach BRUNEL, C. r. d'Acad. des sciences 135. 1055; C. 1903. I. 233, F. 41–42° aus PAe.), 3,6 g Kaliumtrithiocarbonat, 32 ccm CH_3OH u. 12 ccm W. werden $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Gelbe Prismen aus A., F. 165–166°, ll. in h. A., CS_2 , wl. in Ä. Ausbeute nur 11%. — *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$.

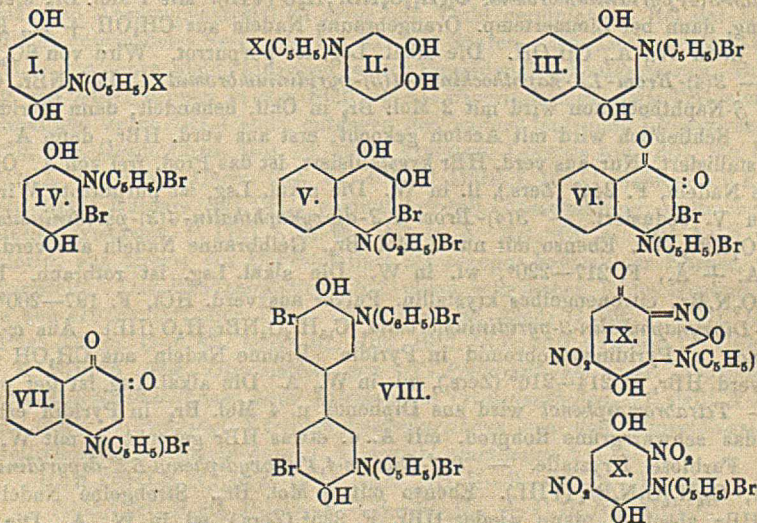
Blättchen aus A., F. 181,5—182°. — 2-Pyridylhydrazon, $C_{11}H_{15}N_2S_2$. Mit der äquimol. Menge 2-Pyridylhydrazin (dargestellt nach FARGHER u. FURNESS, Journ. Chem. Soc. London 107. 688; C. 1915. II. 412) in sd. A. (7 Stdn.). Gelbes krystallin. Pulver aus CS_2 , dann A., F. 167—168,5°, ll. in CS_2 , h. A. — *Benzoisotriazolylmercaptan*, $C_8H_8N_2S$. Durch Verdampfen der alkoh. Mutterlauge der vorigen Verb., Behandeln des Rückstandes mit NH_3 u. Ausfällen mit Essigsäure. Die Ausscheidung ist erst nach 2 Tagen vollendet. Nadeln aus W. (Tierkohle), F. 205—206°, sl. in A., h. W., wl. in Ä., CS_2 . Stark sauer. — Entsteht auch leicht aus äquimol. Mengen Pyridylhydrazin u. Kaliumtrithiocarbonat in sd. A. u. etwas Eg. Das Pyridylhydrazin reagiert offenbar in der tautomeren Form (vgl. II.). Die SH-Gruppe



wird, wie allgemein bei Verbb. dieses Typus (vgl. WOHL u. MARCKWALD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 576), durch Erhitzen mit 20%ig. HNO_3 leicht eliminiert. Dabei entsteht *Benzoisotriazol*, dessen Chloroplatinat, $(C_8H_8N_2)_2, H_2PtCl_6$, noch nicht bei 300° schm. (FARGHER u. FURNESS). — Das d-Bromcamphersulfonat des Pyridylhydrazons wird aus den Komponenten in absol. A. u. Fälln mit absol. Ä. dargestellt. Da beim fraktionierten Krystallisieren desselben aus A. + Ä. scheinbar regellose Resultate erhalten wurden, wurden schließlich alle Fraktionen von $[\alpha]_D$ höher als +67° u. niedriger als +36° gesammelt u. beide für sich weiter gereinigt. So wurden zwei Salze von $[\alpha]_D = +82^\circ$ u. +8,6° erhalten, aus denen durch verd. NH_3 die freien Hydrazone abgeschieden wurden. Aus CS_2 , dann A. umkrystallisiert, schm. beide bei 168—169°. Das aus dem höher drehenden Salz isolierte Hydrazon zeigte in alkoh. Lsg. $[\alpha]_D^{17} = +46^\circ$, das andere $[\alpha]_D^{18} = -83^\circ$. (Journ. Chem. Soc. London 123. 312—23. Febr. [17/1.] Cambridge, Univ.) LINDENBAUM.

Edward de Barry Barnett, James Wilfred Cook und Ernest Percy Driscoll, Über die Bildung von quartären Ammoniumsalzen. I. (Vgl. BARNETT u. Mitarbeiter, Journ. Chem. Soc. London 121. 1376. 2059; C. 1923. I. 78. 756.) Vff. zeigen, daß auch Chinone, bezw. solche Phenole, die zu Chinonen oxydierbar sind, quartäre Salze bei der Einw. von Pyridin u. Halogen bilden. Schon ORTOLEVA u. DI STEFANO (Gazz. chim. ital. 31. II. 256. 32. I. 477; C. 1901. II. 1156. 1902. II. 269) haben aus *Hydrochinon* u. *Brenzcatechin* mit Pyridin u. J_2 derartige Salze erhalten, auch beobachtet, daß aus *Chinon* u. Pyridinhydrojodid dieselbe Verb. entsteht wie aus *Hydrochinon*, Pyridin u. J_2 , aber die Konst. der Salze haben sie nicht richtig erkannt. Analoge Salze werden auch aus *Chinon* u. Pyridinnitrat, -sulfat oder anderen Pyridinsalzen erhalten. Wenn von den Phenolen ausgegangen wird, ist die erste Stufe der Rk. offenbar die Oxydation zum entsprechenden Chinon, die zweite die Anlagerung des Pyridinsalzes nebst Enolisation unter B. von *Dioxyarylpyridiniumsalzen* (I.—III.). Für das Brenzcatechinderiv. sind zwei Formeln möglich, von denen nur II. angeführt ist. — Die Einw. von Pyridin auf *Chinon*, bezw. β -Naphthochinondibromid führt zu den Verbb. IV. u. V. Bei einem Überschuß von Br_2 entsteht an Stelle von V. das Chinonderiv. VI., welches wieder zu V. reduzierbar ist. Statt V. u. VI. sind auch die entsprechenden Formeln mit vertauschten Substituenten möglich. — Aus β -Naphthochinon u. 1 Mol. Br_2 in Pyridin wird unter Abspaltung von HBr die Verb. VII. (wieder nur mit einer der beiden möglichen Formeln angeführt) gebildet, Zwischenprod. ist wahrscheinlich das Dibromid. — Daß auch Mehrkernchinone der B. von Pyridiniumsalzen zugänglich

sind, wird ausgehend vom *p,p'*-Dioxydiphenyl (Diphenol) gezeigt. Hier sind allerdings 5 Mol. Br₂ notwendig, da sich im ersten Stadium Tetrabromdiphenol bildet, welches von einem weiteren Mol. Br₂ zu Tetrabromdiphenochinon oxydiert wird. Gleichzeitig erfolgt mit 2 Mol. Pyridin Salzbildung. Das Prod. war jedoch nur in der reduzierten Form VIII. zu isolieren. — Der bei den Pyridiniumsalzen der Oxy-anthrachinone beobachteten Phenolbetainbildung begegnet man bei den Derivv. der zweiwertigen Phenole nur spärlich. Daß dies mit der schwach sauren Natur der OH-Gruppen zusammenhängt, ließ sich dadurch zeigen, daß von dem bedeutend stärker sauren 2,5-Dinitrohydrochinon leicht eine betainartige Verb. erhalten wird, dem Vff. Formel IX. eines Nitrolbetains erteilen. Sie geht mit HBr in das Bromid X. über.



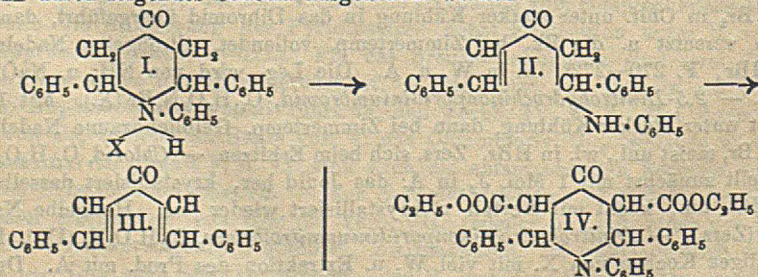
Versuche. *Hydrochinonpyridiniumbromid*, C₁₁H₁₀O₂NBr, H₂O (I., X = Br). Aus Hydrochinon u. 1 Mol. Br₂ in Pyridin unter starker Kühlung u. nachfolgender Behandlung mit HBr. Gelbe Nadeln aus verd. HBr, F. 234–235°. Die Lsg. in NH₃ ist tiefrot. Pikrat, C₁₇H₁₂O₉N₄, H₂O, orangefelbe Nadeln aus W., F. 197 bis 199°. *Perbromid*, C₁₁H₁₀O₂NBr₂, H₂O. Wenig stabil. Wird von sd. Aceton zu I. reduziert. — *1,4-Diacetoxyphenylpyridiniumjodid*, C₁₅H₁₄O₄NJ. Aus dem Jodid I. mit Essigsäureanhydrid in Pyridin. Gelbe Krystalle aus Essigsäureanhydrid, F. 177 bis 183°, ll., auch in W. — *Hydrochinonpyridiniumnitrat* (I., X = NO₂). Aus Chinon u. Pyridinnitrat in Pyridin. Aus W., F. 214–216°. — *Sulfat*, C₂₂H₂₀O₂N₂S, 2H₂O. Darst. analog. Gelbe Platten aus verd. A., dann W., ll. in W., wl. in A. — *2-Bromhydrochinon-3-pyridiniumbromid*, C₁₁H₈O₂NBr₂ (IV.). Chinon wird mit 1 Mol. Br₂ in Chlf. unter starker Kühlung in das Dibromid übergeführt, dann mit Pyridin versetzt u. die Rk. bei Zimmertemp. vollendet. Strohgelbe Nadeln aus verd. HBr, F. 270–272°, ll. in W. u. A. Die Lsg. wird von NH₃ u. NaOH rot gefärbt. — *2,5-Dinitrohydrochinonpyridiniumbromid*, C₁₁H₈O₂N₂Br (X.). Mit 1 Mol. Br₂ erst unter starker Kühlung, dann bei Zimmertemp. Gelblichbraune Nadeln aus verd. HBr, meist unl., wl. in HBr. Zers. sich beim Erhitzen. — *Chlorid*, C₁₁H₈O₂N₂Cl. Man stellt zunächst mit 1 Mol. J₂ in A. das Jodid her, kristallisiert dasselbe aus verd. HCl um, kocht mit Aceton u. kristallisiert wieder um. Hellgelbe Nadeln, F. 205° (Zers.). — *Dinitrohydrochinonpyridiniumnitrolbetain*, C₁₁H₈O₂N₂ (IX.). Durch zweimaliges Kochen von X. mit viel W. u. Extraktion des Prod. mit A. Dunkel-farbig, schm. nicht, unl. außer in verd. Säuren, indem die Salze (X.) zurückgebildet

werden, u. in Alkali u. NH_3 mit tieferer Farbe. Geht mit Essigsäureanhydrid in h. Pyridin in ein orangegelbes krystallin. Pulver über, meist unl., ist wahrscheinlich eine *Monoacetylverb. des Dinistrohydrochinonpyridiniumacetats*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_9\text{N}_5$.

Brenzcatechinpyridiniumbromid, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NBr}$ (II, $\text{X} = \text{Br}$). Aus Brenzcatechin u. 1 Mol. Br_2 in Pyridin unter Kühlung u. Zufügen von absol. A. Nadeln aus verd. HBr , F. 267—268°. Pikrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_9\text{N}_4$, citronengelbe Nadeln aus W., F. 202 bis 203°. — *1,2-Diacetoxyphenylpyridiniumjodid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NJ}$. Hellgelbe Blättchen aus Essigsäureanhydrid, F. 201—204°. — *Brenzcatechinpyridiniumbetain*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, $2\text{H}_2\text{O}$. Aus dem Bromid mit NH_3 . Orangefarbige Nadeln aus W., welche sich bei 130—140° zers. Die wss. Lsg. ist rot u. wird durch Alkali dunkel. — *1,2-Naphthochinon-3(4)-pyridiniumbromid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NBr}$, H_2O (VII). Mit 1 Mol. Br_2 erst unter Kühlung, dann bei Zimmertemp. Orangebraune Nadeln aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Ä}$, F. 201° (Zers.), ll. in W., A., CH_3OH . Die alkal. Lsg. ist purpurrot. Wird von SO_2 reduziert. — *3(4)-Brom-1,2-naphthochinon-4(3)-pyridiniumbromid*, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2\text{NBr}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ (VI). β -Naphthochinon wird mit 2 Mol. Br_2 in Chlf. behandelt, dann Pyridin zugefügt. Schließlich wird mit Aceton gekocht, erst aus verd. HBr , dann A. + Ä. umkrystallisiert. Nur aus verd. HBr krystallisiert, ist das Prod. frei von A. Orangefarbige Nadeln, F. 244° (Zers.), ll. in W. Die alkal. Lsg. ist purpurrot. Wird von SO_2 zu V. reduziert. — *3(4)-Brom-1,2-dioxy-naphthalin-4(3)-pyridiniumbromid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NBr}_2$ (V). Ebenso mit nur 1 Mol. Br_2 . Gelbbraune Nadeln aus verd. HBr , dann A. + Ä., F. 217—220°, wl. in W. Die alkal. Lsg. ist rotbraun. Pikrat, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{N}_4\text{Br}$, citronengelbes krystallin. Pulver aus verd. HCl , F. 197—200°, swl. — *1,4-Dioxy-naphthalin-3-pyridiniumbromid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NBr}$, H_2O (III). Aus α -Naphthochinon u. Pyridinhydrobromid in Pyridin. Braune Nadeln aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Ä}$, dann verd. HBr , F. 214—216° (Zers.), wl. in W., A. Die alkal. Lsg. ist tief purpurrot. — *Tetrabromdiphenol* wird aus Diphenol u. 4 Mol. Br_2 in Pyridin erhalten, wenn das schwarzgrüne Rohprod. mit A. u. etwas HBr gekocht u. mit W. verd. wird. Farblose Krystalle. — *3,3'-Dibrom-4,4'-dioxydiphenyl-5,5'-dipyridiniumdibromid*, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_4$ (VIII). Ebenso mit 5 Mol. Br_2 . Strohgelbe Nadeln aus verd. HBr , absol. A., dann wieder HBr , F. 325° (Zers.), wl. in W., A. Die alkal. Lsg. ist hell orangerot. (Journ. Chem. Soc. London 123. 503—18. März 1923. [29/12. 1922.] London.)

LINDENBAUM.

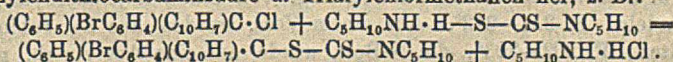
P. Petrenko-Kritschenko, E. Putjata und A. Gandelmann, *Über eine Spaltungsreaktion heterocyclischer Verbindungen*. (Erste vorläufige Mitteilung.) Im Anschluß an eine frühere Mitteilung (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 299; C. 1910. I. 1725) teilen Vff. mit, daß die Aufspaltung des *Triphenylpiperidon* (I) durch HCl in *Dibenzalacetone* (III) quantitativ erläuft. Entweder es wird durch Bzl.-Lsg. des ersteren HCl geleitet oder noch besser wird H_2SO_4 verwendet. *Triphenylpiperidon* in Eg. wurde unter Kühlung mit der gleichen Menge H_2SO_4 versetzt u. nach 24 Stdn. auf Eis gegossen. Die Rk. verläuft analog der Spaltung durch Methylierung u. kann durch folgendes Schema ausgedrückt werden:



Als Bestätigung dieses Schemas führen Vff. an, daß es möglich ist, das Zwischen-

prod. (II.) durch Säuren zu spalten (l. c.), da Piperidonderivv. mit Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$, die keine Anhäufung von drei schweren Radikalen in Nachbarstellung haben, durch Säuren nicht gespalten werden u. beständige Salze bilden. Bei Einführung von zwei Carboxyläthylgruppen in o-Stellung zum Carboxyl, wie Triphenylpiperidondicarbon säureester (IV.) wird das Mol. beständig. Triphenylpiperidon, Methylphenylpiperidon, Triphenylpiperidondicarbon säureester reagierten nach 5 Stdn. Einw. von CH_3J bei 50° nicht. *N-Methyl- α,α' -diphenyl- γ -piperidon- β,β' -dicarbon säureäthylester*, $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$, F. 85° , gibt bei 5-std. Erhitzen mit CH_3J geringe Mengen des HJ-Salzes. Gleichzeitig wurden ein in W. unl. Körper vom F. $105-108^\circ$ von ungeklärter Konst. u. ein Stereoisomeres vom F. 138° des Ausgangskörpers isoliert. Vielleicht entsteht bei dieser Einw. eine unbeständige Base, die sofort zerfällt u. sich mit dem Ausgangsmaterial zu einer unl. Verb. vereinigt. — Bei der Rk. mit CH_3J findet umgekehrtes Verh. wie bei Rk. mit Säuren statt: Derivv. mit $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$ reagieren nicht, hingegen reagiert Piperidondicarbon säureester. Bei Einführung von Alkylgruppen in α,α' -Stellung des Piperidonringes, wie Triacetonamin findet Spaltung durch CH_3J statt, entgegen den anders lautenden Literaturangaben (HEINTZE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1605; FISCHER, LIEBIGS Ann. 201. 90; C. 80. 167; PAULI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 464; C. 1908. I. 1052.) Schon nach kurzem Erhitzen dieses Körpers mit CH_3J beginnt krystall. Ausscheidung, wahrscheinlich *N-Methyltriacetonamin*, F. 172° , l. in W., unl. in Ä., Bzl., CH_3J . Mit AgCl wurde das Chlorid, aus diesem das Chloroplatinat als oranger krystalliner Körper, wl. in W. dargestellt. Das Rhodanoplatinat hat einen sehr hohen F. im Gegensatz zur Angabe von GUARESCHI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2244; C. 99. II. 707). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1852—61. 10/6. 1917. [6/6. 1916.] Odessa.) OEHRN.

F. F. Blicke, *Die Dissoziation von N-Pentamethylen (oder N-Piperidyl)-S-triarylmethylthiourethanen unter Bildung von Triarylmethylen*. Vf. stellt *N-Pentamethylen (oder N-Piperidyl)-S-triphenylmethylurethane* aus dem Piperidinsalz der Pentamethylendithiocarbaminsäure u. Triarylchlormethanen her, z. B.:

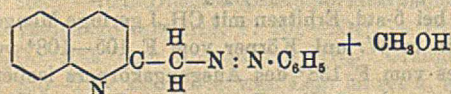
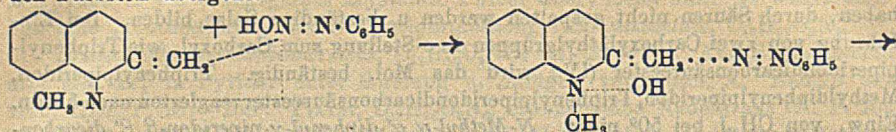


Die Dithiourethane dissoziieren in Lsg. bei gewöhnlicher Temp. unter B. von freien Triarylmethylradikalen, die in Form ihrer unl. Peroxyde isoliert wurden.

Experimentelles. *N-Pentamethylen-S-triphenylmethylthiourethan*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{S}-\text{CS}-\text{NC}_5\text{H}_9 = \text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{NS}_2$. Eine Lsg. von 4,2 g Triphenylchlormethan in 25 ccm Bzl. gibt man zu 3,7 g Piperidinsalz der Piperidylpentamethylendithiocarbaminsäure, gel. in 25 ccm w. Bzl. Man läßt 4 Stdn., gegen Luft u. Licht geschützt, stehen u. gibt dann zu dem gelben Filtrat 150 ccm PAe. (Kp. $25-40^\circ$). Etwas gelbliche, glänzende Krystalle, die bei etwa 140° erweichen u. bei $155-160^\circ$ (Zers.) schw. Sil. in Bzl. u. Chlf., weniger l. in Ä. u. Aceton, fast unl. in A. u. PAe. — Wird durch HNO_2 u. Eg. in Triphenylcarbinol, durch HCl in Triphenylchlormethan übergeführt. — (*N-Piperidylpentamethylen*)-*S-diphenyl- α -naphthylmethylthiourethan*. Beim Durchleiten von Luft durch eine Bzl.-Lsg. scheidet sich *Diphenyl- α -naphthylmethylperoxyd*, F. 171° , ab. — *N-Pentamethylen-S-diphenylmonobiphenylthiourethan*. Daraus das Peroxyd des *Diphenylmonobiphenylmethyls*, F. $175-176^\circ$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 544—49. Febr. 1923. [15/11. 1922.] Ann Arbor [Michigan].) SONN.

Alfred Adam, *Die Chinaldinanhydrobase, eine Kupplungskomponente zu Azofarbstoffen*. Diazotiertes Anilin, bezw. p-Nitroanilin kuppeln mit Chinaldinanhydrobase zu roten, bezw. dunkelvioletten Farbstoffen. Da die freie Base sich nicht gewinnen ließ, wurde mit Lsgg. von Chinaldinjodmethylat + KOH gearbeitet; es zeigte sich, daß die Kupplung unter Abspaltung von CH_3OH stattfindet. Die Iso-base tritt wahrscheinlich mit der Diazoverb. zunächst zu einem Additionsprod. zu

sammen, das unter Abspaltung von CH_3OH u. Änderung der Doppelbindung in den Farbstoff übergeht:



Man kann diese Rk. als ein Analogon zu der von KARRER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1398; C. 1915. II. 948) ausgeführten Kupplung

von diazotierter Sulfanilsäure mit tertiären Aminen ansehen, wo die B. des Reaktionsprod. unter Austritt eines Alkylrestes stattfindet. Die Rk. gelingt mit *p*-Nitroanilin besser als mit Anilin, bei dem leicht Verharzung eintritt. Die Chlorhydrat der Verb. zeigen in verschiedenen Lösungsm. verschiedene Farbe, in W. gelb, in A. gelbstichig rot, in Tetrachloräthan violettrotstichig; in Chlf. etwas mehr violett u. in Pyridin rein violett. Das *p*-Nitroanilinderiv. zeigt mit Alkali Halochromie, es geht von rotgelb über in violett. Der violette Farbstoff ist vielleicht ein inneres Komplexsalz, entstanden durch Ringbildung der Nebenvalezen des N. Vf. bezeichnet diesen Körper als Synform im Gegensatz zu der Antiform, die aus Chinaldinaldehyd u. *p*-Nitrophenylhydrazin entsteht. Das Hydrazon, wie auch sein Chlorhydrat zeigen mit Alkali dieselbe Halochromieerscheinung wie das Kupplungsprod. Hier ist die Erscheinung zurückzuführen auf ein endständiges H, das durch Metall ersetzbar ist, während bei dem Kupplungsprod. H nicht ersetzbar ist.

Experimentelles. Die Darst. der freien *Chinaldinanhydrobase* nach verschiedenen Methoden gelang nicht, es wurden stets harzige Prodd. erhalten. — *Anilindiazochinaldinchlorhydrat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}$, B. durch gleichzeitiges Zuließenlassen von KOH u. diazotiertem Anilin zu wss. Lsg. von Chinaldinjodmethylat; aus Eg. rotgelbe Nadeln, F. 211—212°. Aus einem Vers. wurden aus Eg. rubinrote Krystalle erhalten, F. 202—203°, die N-Best. würde auf eine Acetylverb. mit 3 Mol. Essigsäure deuten. — *p*-Nitroanilindiazochinaldinchlorhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$, aus Nitrobenzol dunkelrote Nadeln, F. 240—241°. — *Inneres Komplexsalz des p*-Nitroanilindiazochinaldins entsteht aus vorigem mit NaOH, aus Chlf. dunkelviolette Nadeln, F. 171°. — Kuppelung von Chinaldinjodäthylat, bezw. -amylat mit diazotiertem *p*-Nitroanilin führte zu demselben Farbstoff wie die Methylverb. Der Nachweis des abgespaltenen A. aus der Äthylverb. gelang durch die Jodoformprobe. — *Chinolinnacrylsäure*, erhalten durch Zers. von Chloralchinaldin mit K_2CO_3 , scheidet sich auf Zusatz von BaCl_2 teilweise als Ba-Salz, F. 197°, Gelbfärbung bei 165°, teilweise als Chlorhydrat, aus A. Nadeln, F. 184—185°, aus. — *Chinaldin-p-nitrophenylhydrazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$, aus A. gelbbraune Nadeln, F. 244—245°; *Chlorhydrat* $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$, rote Krystalle, F. 257—258°. (Wissensch. u. Ind. 2. 2—8. 15/1. Dresden.) HABERLAND.

P. A. Levene, *Die Wirkung von Diazomethan auf Xanthosin*. Es wurde ein *Dimethylxanthosin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -28^\circ$, erhalten, das bei Hydrolyse 1,3-Dimethylxanthin (F. 265°) liefert. Danach ist für das Xanthosin die Stellung des Riboserestes in 7 erwiesen. Neben dem Dimethylderiv. entsteht zugleich Trimethylxanthin. — Bei Methylierung von *Guanosin* wurde ein krystallin. Monomethylderiv. erhalten, bisher aber in zu geringer Menge, um damit einen Spaltungsvers. durchzuführen; das Rohprod. lieferte bei Hydrolyse 1-Methylguanin. (Journ. Biol. Chem. 55. 437—42. März. [23/1.] ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

W. W. Lepeschkin, *Die Hitzeerinnung von Proteinen*. Die Gerinnungsgeschwindigkeit ist im Vergleich zur Denaturierungsgeschwindigkeit bei Ggw. ge-

nügender Mengen von Elektrolyten sehr groß, so daß der Vorgang für denaturiertes Eiweiß als momentaner angenommen werden kann. Die Denaturierung ist, wie die Verfolgung des Einflusses von Alkalien u. Säuren zeigt, als schwache Hydrolyse zu betrachten; dabei können auch S-haltige Aminosäuren abgespalten u. die Carboxylgruppen vermehrt werden (Ansteigen der sauren Eigenschaften). Salze beschleunigen die Denaturierung in derselben Reihenfolge wie die Inversion von Rohrzucker. Der Temp.-Koeffizient für die Gerinnung des denaturierten Eiweißes ist größer als derjenige für kolloidales As_2S_3 oder Lecithin, näher demjenigen für Lecithin. Die Temp. beeinflußt beim Eiweiß wahrscheinlich nicht nur die Dispersion u. die wirksame Salzmenge, sondern auch die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Salz u. Eiweiß, wobei auch chem. Eigenschaften der Salze von Bedeutung sind. Die Gerinnungsgeschwindigkeit des denaturierten Albumins wird durch Säure stark vermehrt, durch Alkali stark vermindert; diese Erscheinungen sind nicht allein auf die Ionenkonz. zurückzuführen, sondern auf B. von Säure- bzw. Alkaliverbb. des denaturierten Eiweißes, die nicht ident. mit den denaturierten Verbb. des nativen Eiweißes sind. Der kolloidale Zustand der Säureverbb. scheint demjenigen der Suspensionskolloide, derjenige der Alkaliverbb. dem der Emulsionskolloide näher zu stehen. Wurde das Eiweiß in Ggw. von KCl denaturiert, so war die Gerinnungsgeschwindigkeit fast 6mal so groß, als wenn es ohne KCl denaturiert war, was in Einklang mit den Beobachtungen von LILLIE (Amer. Journ. Physiol. 20. 127; C. 1908. I. 1133) steht. Die Unters. über den Einfluß von Salzen stehen teilweise im Gegensatz zu Angaben von PAULI u. HANDOVSKY (Biochem. Ztschr. 18. 340; C. 1909. II. 547). Es kann sich nicht lediglich um eine rein physikal. Erscheinung der Entladung von kolloidalen Eiweißteilchen durch Adsorption von Elektrolyten handeln, sondern mindestens zum Teil auch um eine chem. (Biochemical Journ. 16. 678—701. [21/7.] 1922. Kasan, Univ.) SPIEGEL.

W. W. Lepeschkin, *Über die Denaturation der Eiweißstoffe bei der Hitze-koagulation.* HARDY wies nach, daß diese Hitze-koagulation zu zerlegen ist in Denaturation u. Agglutination des denaturierten Albumins durch Elektrolyte. Daß die Denaturierung eine chem. Rk. sei, war durch BUGLIA, CHICK u. a. festgestellt, aber es ließ sich nicht entscheiden, ob es sich um Hydratation oder Hydrolyse handle. Die vorliegenden Vers. weisen auf eine schwache Hydrolyse hin. Eine analyt. Bestätigung ist jedoch bei der Größe des Eiweißmoleküls nicht möglich. Die H_2S -Entw. deutet darauf hin, daß diese Hydrolyse vom Zerspringen einiger chem. Gruppen, z. B. Sulfogruppen begleitet sein kann. (Kolloid Ztg. 31. 342—45. Dez. [26/9.] 1922. Leipzig.) LIESEGANG.

W. W. Lepeschkin, *Über die Stärkequellung und Hitze-koagulation der Eiweißstoffe.* (Temperaturkoeffizienten in heterogenem Medium.) (Vgl. vorst. Ref.) So verschieden beides in physikal. Hinsicht ist, so besteht doch eine Verwandtschaft in physikal.-chem. Hinsicht. Die Quellung der Stärke in h. W. ist kein rein physikal. Vorgang, sondern als B. von Amylopektin eine chem. Rk. Diese hat einen außerordentlich hohen Temperaturkoeffizienten, nämlich 57—83900000. Bei der Hitze-koagulation des Eiweißes ist er 58—9540.

Bei beiden summieren sich eine ganze Reihe von Temperatureinflüssen, die durch die Heterogenität des Reaktionsmediums bedingt sind: Neben denjenigen auf die eigentliche chem. Rk. auch auf die verschiedenen physikal. Prozesse, welche die Stoffe in gegenseitige Berührung bringen. Die hohe Zahl wird verständlicher bei folgender Überlegung: Die chem. Rk. zwischen Stärke u. W. vollziehe sich bei 60° in n-Sekunden. Bei 50° wird sie vielleicht $10 \times n$ erfordern. Bei 50° erfordert der Ersatz des verbrauchten W. durch Diffusion etwa die doppelte Zeit. Ferner verkleinert sich die Löslichkeit von W. im Stärkekorn. Das würde also

schon $10 \times 2 \times 2 \times n$ -Sekunden geben usw. (Kolloid-Ztschr. 32. 42—44. Jan. 1923. [26/9. 1922.] Leipzig.)

LIESEGANG.

W. W. Lepeschkin, *Über das Wesen der reversiblen und irreversiblen Koagulation der Eiweißstoffe durch Salze.* (Vgl. vorst. Ref.) Eine Albuminlg., welche mit viel Salz eines Alkalimetalls versetzt ist, verhält sich wie ein Suspensionskolloid. Das Salz hat die Albuminteilchen entwässert. Dies ist reversibel. Ist aber gleichzeitig 0,03-n. HCl zugegen, so ist die Fällung irreversibel. Denn die Säureverb. des Albumins reagiert leichter mit W. u. wird so schneller hydrolysiert, d. h. denaturiert. — Die Fällung durch große Mengen von Salzen der Erdalkalien ist zunächst ident. mit derjenigen der Alkalimetalle. Aber dann kommt eine starke Beschleunigung der Denaturierung durch die Salze der Erdalkalien hinzu. Da ein Nd. rascher denaturiert als ein Sol, wirkt die Fällung hier auch noch beschleunigend. So wird die Fällung irreversibel. — Ganz verschieden ist die Koagulation durch Salze der Schwermetalle. Hier genügen bekanntlich kleine Mengen zur irreversiblen Fällung, während Überschüsse wieder lösend wirken. Um Denaturierung (Hydrolyse) handelt es sich hierbei nicht. Vielmehr entsteht mit wenig Schwermetall eine Verb. mit dem Eiweiß, die hydrophob ist u. leicht gefällt wird. Mit einem Überschuß bilden sich aber Verbb., die wieder hydrophil sind, u. so eine emulsoide Lsg. geben können. (Kolloid-Ztschr. 32. 44—46. Jan. 1923. [26/9. 1922.] Leipzig.)

LIESEGANG.

W. W. Lepeschkin, *Über das Wesen der Koagulation der Eiweißstoffe durch Alkohol und andere organische Substanzen.* (Vgl. vorst. Ref.) Es besteht eine große Ähnlichkeit zwischen der Koagulation des Eiweißes durch A. u. derjenigen durch Hitze. Die Koagulation erfolgt bei um so niedrigerer Temp., je mehr A. man zu einer w. Albuminlg. zusetzt. Das baldige Unlöslichwerden des durch A. bedingten Nd. ist auf Denaturierung zurückzuführen. Auch in elektrolytfreier Lsg. wird das Eiweiß durch A. in den hydrophoben Zustand übergeführt u. das Sol dann durch Elektrolytzusatz ausgeflockt. Ä., Chlf., Bzl. koagulieren Eiweißlg. an der Oberfläche in Form einer Haut, wenn sie über eine w. Lsg. geschichtet werden. Glycerin schafft auch die hydrophobe Form, jedoch flockt dieses Eiweiß nicht aus, weil die Viscosität die BROWNSche Bewegung u. damit das Zusammentreten der kolloiden Eiweißteilchen hindert. (Kolloid-Ztschr. 32. 100—3. Febr. 1923. [26/9. 1922.] Leipzig.)

LIESEGANG.

Susumu Matsumura und Johann Matula, *Über die Beziehungen von Neutralsalz zu Säureeiweiß.* Bei der Wrkg. von Salz auf Säureeiweiß sind zwei Stufen zu unterscheiden: I. B. eines weniger hydratisierten Komplexes Neutralsalz-Säureeiweiß, wobei die elektrolyt. Dissoziation des Säureeiweiß noch nicht merklich geändert wird. Hierfür ist die durch Entquellung bewirkte Viscositätsverminderung ein Indikator. — II. Zurückdrängung der Ionisation dieses Komplexes. Dies führt schließlich zur Ausfällung. — Bei der Deutung der Art der Anlagerung des Neutralsalzes an das Säureeiweiß ist hauptsächlich zu beachten, daß in Widerspruch zu der Angabe von W. HARDY keine H-Ionen dabei frei werden. Eine Anlagerung an die Aminogruppen oder Carboxylgruppen in der von HARDY, u. ehemals auch von W. PAULI angenommenen Weise ist also nicht möglich. Vielmehr ist der Anlagerungsort in den inneren Bindungen des Eiweißkerns zu suchen, etwa:

$\text{NaCl} \cdot \text{R} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2\text{H}^+ \text{O}^- \\ \text{COOH} \end{array} \right.$. Dabei träte NaCl als ganzes Molekül ein, wie dies auch PAULI schon vermutet hat. (Kolloid-Ztschr. 32. 37—42. Jan. 1923. [7/10. 1922.] Chiba u. Wien.)

LIESEGANG.

Susumu Matsumura und Johann Matula, *Über die Fällung von Serumweiß durch Kupfersalze.* Die Beobachtung von W. PAULI (HOFMEISTERS Ber. 7. 541. [1906]), daß eine weitgehend von Elektrolyten befreite Eiweißlg. durch verd. Lsgg.

von Schwermetallsalzen (mit Ausnahme von Ag) nicht gefällt wird, wird bei CuCl_2 bestätigt. Die Fällung tritt ein bei Anwesenheit größerer Neutralsalzmengen, ferner bei Anwesenheit selbst so kleiner Alkalimengen, daß die Rk. nicht alkal. zu sein braucht. Die Fällungsart ist in beiden Fällen verschieden. Bei Neutralsalz nimmt die Menge des Nd. zu mit der zugesetzten CuCl_2 -Menge. Bei den Alkalien ist die Fällung auf eine bestimmte Zone beschränkt, u. geht bei weiterem Zusatz von CuCl_2 wieder in Lsg. Die mit Alkali, nicht aber die mit Neutralsalz erzeugten Ndd. können durch Neutralsalz wieder in Lsg. gebracht werden. — Cu-Salze reagieren mit elektrolytfreiem Eiweiß unter B. positiv geladener Komplexe. Die Bindung des Cu-Salzes erfolgt an anderer Stelle als diejenige von Säure. (Kolloid-Ztschr. 32. 115—18. Febr. 1923. [7/10. 1922.] Wien.) LIESEGANG.

Susumu Matsumura, *Über die Reaktion der Proteine mit Seifen- und Fettsäuren*. I. (Vgl. vorst. Ref.) Bestätigung der Angabe von JARISCH (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 337; C. 1922. III. 186), daß die Salze der höheren Fettsäuren in dialysiertem Serum Ndd. geben, welche sich im Überschuß der Seife wieder lösen. Es handelt sich dabei um eine unvollständige Fällung sämtlicher Eiweißkörper des Serums. Eialbumin verhält sich ebenso. Entfernt man das Alkali, welches die B. des Nd. hemmt, so wird die Fällung eine vollkommene. — Der in NaCl l. Nd. von dialysiertem Serum kann durch Erwärmen auf 56° dauernd in Lsg. gebracht werden. Die so erwärmten Seren werden durch Seife nicht mehr gefällt. Auch die in NaCl unl. Seifenndd. von Serumalbumin u. Ovoglobulin lösen sich beim Erwärmen. Beim Abkühlen tritt jedoch wieder Ausfällung ein. (Kolloid-Ztschr. 32. 173—76. März. [8/1.] Wien.) LIESEGANG.

L. Reiner und A. Marton, *Untersuchungen von Formaldehydeiweiß. Ein Fall von Divergenz der üblichen Stabilitätsmerkmale bei einer Umwandlung. Mechanismus der Gelbildung*. Während z. B. durch Verschiebung der $[\text{H}^+]$ die kolloiden Eigenschaften der Eiweißsole sich symbiat verändern, ist dies nicht der Fall bei der Einw. von CH_2O . Die Flockbarkeit durch Hitze u. A. wird vermindert. Dies spricht für eine Stabilisierung. Dagegen sprechen die gesteigerte Salzeempfindlichkeit, das verstärkte TYNDALL-Phänomen u. die Abnahme der Leitfähigkeit für eine Flockung. Nach Oberflächenspannungsmessungen sollte man keine wesentliche Zustandsänderung erwarten. Die üblichen „Beständigkeitsmerkmale“ eines Sols, an welche man bei den Ladungsveränderungen gewöhnt ist, versagen also bei dieser einfachen chem. Veränderung. Besonders bei biolog. Vorgängen können aber chem. Änderungen von Biokolloiden leicht eintreten. Man muß dann sehr vorsichtig mit Schlüssen aus dem kolloidchem. Verhalten sein. — Bei dem mit CH_2O behandelten Serum verhält sich das Gesamteiweiß prakt. so, als sei es in Globulin verwandelt. Selbst bei sehr starker Verd. mit 0,9% ig. NaCl-Lsg. tritt keine Ausflockung ein. — Anscheinend werden durch Bindung von CH_2O die inneren Salzbindungen aufgelöst. Ein Teil der bas. Valenzen wird abgesätt. Der isoelekt. Punkt verschiebt sich etwas in der Richtung der größeren $[\text{H}^+]$. Dabei nimmt gleichzeitig die Zahl der ionisierungsfähigen Stellen ab. Damit steht im Zusammenhang die erhöhte Säureempfindlichkeit, die Salzeempfindlichkeit u. die Abnahme der Leitfähigkeit. (Kolloid-Ztschr. 32. 273—79. April. [12/1.] Budapest.) LIESEGANG.

L. Reiner, *Über das Verhalten der Eiweißfraktionen und ihrer Immunreaktionen beim Gefrieren des Serums*. (Vgl. vorst. Ref.) Läßt man Serum in einem Reagenzglas bei -10° langsam frieren, so sammeln sich die Kolloide am Boden des Gefäßes u. zwischen den Lamellen, welche das Eis bildet, an. Läßt man wieder tauen, so sinken die Kolloide u. bilden 3 Schichten, welche sich durch die Färbung unterscheiden. Durch mehrfache Wiederholung dieser Prozz. kann man den Globulinanteil im unteren Anteil anreichern. Bei langsamem Frieren wird der obere Teil

globulinreich. Auf ähnliche Weise ist eine Anreicherung der Immunkörper möglich. (Kolloid-Ztschr. 32. 284—86. April. [12/1.] Budapest.) LIESEGANG.

J. Reitstötter, *Kolloidchemische Kennzeichnung von Eiweißfraktionen.* (Ein Beitrag zur Sensibilisierung und Schutzwirkung hydrophiler Kolloide.) (Vgl. Österr. Chem.-Ztg. 25. 29; C. 1922. I. 1055.) Im Gegensatz zu WO. PAULI ist es nicht angängig, Eiweiß einer längeren Dialyse zu unterwerfen, weil hierbei irreversible Zustandsänderungen eintreten. Im Gegensatz zu PAULI ist es auch nicht möglich, Eiweißfraktionen zwischen gleichartigen Diaphragmen, z. B. nur Pergamentpapier, elektr. zu reinigen. Vielmehr ist kathod. ein möglichst schwach negatives, anod. die stärksten bekannten positiven Diaphragmen notwendig. So gelang die Darst. von Eiweißfraktionen von n. u. patholog. veränderten Seren. — Durch solches reines Eiweiß wird ein $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sol bedeutend elektrolytempfindlicher. Paraglobulin wirkt weniger stark; wahrscheinlich weil es eine weniger große negative Ladung hat als Eiweiß. Paraglobulin von Diphtherie- u. Tetanusserum besitzen eine bedeutend höhere negative Ladung als die Paraglobuline der n. u. antiinfektiösen Seren. (Kolloid-Ztschr. 32. 47. Jan. 1923. [15/10. 1922.] Wien.) LIESEGANG.

G. A. Brossa, *Über ein antagonistisches Verhalten von Albumin zu Globulin.* (Vgl. BROSSA u. FREUNDLICH, Ztschr. f. physik. Ch. 89. 306; C. 1915. I. 1355.) Sowohl das negativ geladene Kongorot wie das positive Nachtblau werden durch Globulinsuspensionen stark für die Elektrolytkoagulation sensibilisiert. D. h. die Koagulation erfolgt bei viel geringerer Konz. als beim reinen Farbstoffsol. Diese Sensibilisierung steigt mit der Erhöhung des Globulins. Albumin wirkt dagegen nicht allein als Schutzkolloid für das reine Kongorotsol, sondern auch für das Kongorot-Globulinol. Dieses antagonist. Verh. von Globulin u. Albumin macht sich auch dann geltend, wenn man im Serum den Globulin- oder Albumingehalt erhöht. Es ist unwahrscheinlich, daß die Sensibilisierung durch Globulin allein auf eine Entladung durch Globulinionen zurückzuführen ist. (Kolloid-Ztschr. 32. 107 bis 15. Febr. 1923. [18/11. 1922.] Dahlem.) LIESEGANG.

M. A. Rakusin und G. F. Pekarskaja, *Über das Drehungsvermögen von Alkalileguminaten.* Wie bei Proteinaten wächst das Drehungsvermögen der Leguminate mit dem At.-Gew. der Alkalimetalle, wobei $[\alpha]_D$ für NH_4 -Leguminat (— 67°, 33) größer ist, als es der Gruppe NH_4 entspricht. Versucht ist diese Abweichung durch teilweise Racemisierung der Leguminate von (— 38°, 86), Na (— 39°, 31) u. K (39°, 62), während NH_4 -Leguminat nicht racemisiert ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1888—89. 10/6. 1917. [13/7. 1916.] Petrograd.) OEHRN.

Raphael Ed. Liesegang, *Untersuchungen an Gelatine und Leim.* Bei der Best. der Aufnahmefähigkeit von k. W. durch Gelatine spielt der Dispersitätsgrad der letzteren eine sehr große Rolle. Pulver kann mehrfach soviel aufnehmen als dicke Tafeln. M. H. FISCHER hatte die Quellfähigkeit von Fibrin usw. bestimmt, indem er diese Pulver in einem Reagensglas mit W. übergießt, u. dann die Höhe der gequollenen M. ausmaß. Bei Gelatinepulver ist diese Methode nicht einwandfrei, da große Unterschiede auftreten, je nachdem man schüttelt oder ruhig stehen läßt. — Bei mehreren Angaben über die Löslichkeit der Gelatine in k. W. ist zu wenig auf das Vorhandensein von Abbauprod. in der Gelatine geachtet worden. (Farben-Ztg. 28. 1021. 6/4. Frankfurt a. M.) LIESEGANG.

B. de Izaguirre, *Über das Gleichgewicht Gelatine-Salzsäure.* LLOYD u. MAYES (Biochemical Journ. 93. 69; C. 1922. I. 642) versuchten hier eine rein chem. Deutung auf Grund der elektrochem. gemessenen $[\text{H}^+]$. Bei HCl -Konz. $< 0,04$ -n. soll die Bindung der Säure an der freien NH_2 -Gruppe, bei größerer HCl -Konz. an den N-Atomen der Peptidbindungen stattfinden. Soweit die Genauigkeit der hier angestellten Nachprüfungen es gestattet, muß man im Gegensatz dazu auf einen kontinuierlichen Verlauf der H^+ -Bindungskurve über das ganze Konzentrationsgebiet

schließen. Der Schluß auf eine „chemische“ Bindung ist nicht erlaubt, da auch eine logarith. Gleichung entsprechend der Adsorptionsgleichung eine ähnliche Kurvenform ergeben würde.

Die Änderung der elektr. Ladung eines Adsorbens während eines Adsorptionsvorganges kann zu den verschiedensten Kurventypen führen. Da solche Änderungen während der Ionenadsorption zu erwarten sind, ergibt sich die sehr schwierige Frage, ob eine Ionenbildung als ein chem. oder ein adsorptiver Vorgang aufzufassen sei. (Kolloid-Ztschr. 32. 47—51. Jan. 1923. [8/8. 1922.] Leipzig.) LIES.

Carl Adolf Schleussner, *Diffusionsvorgänge in Gelatine*. (Beiträge zur Kenntnis des Liesegang'schen Phänomens.) Diese Verss. über die rhythm. Fällung des $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in einer Gelatinegallerte wurden in der Hoffnung unternommen, daraus Aufschlüsse über die Brauchbarkeit einer Gelatinesorte für photograph. Emulsionen zu erhalten. Die Verunreinigungen der techn. Gelatine äußern sich sehr stark auf die Art der Ringbildung. Die zwischen den groben $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Ringen liegenden weißlichen Ringe, welche Abstände von nur 0,001—0,5 mm haben, dürfen nicht als Krystalle von NH_4NO_3 oder KNO_3 angesprochen werden, wie es F. KOEHLER glaubte, sondern sie bestehen aus AgCl oder Ag_3PO_4 . Die Verbreiterung der $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Ringe durch Citronensäure ist nicht auf eine stärkere Quellung der Gelatine zurückzuführen, sondern auf die Erhöhung der Löslichkeit des $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. (Kolloid-Ztschr. 31. 347—52. Dez. [22/8.] 1922. Frankfurt a. M.) LIESEGANG.

Alexander Rollett, *Über das β -Amyrin aus Manila-Elemlharz*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien IIb 131. 365—69. [6/7.*] 1922. Graz, Univ. — C. 1923. I. 1037.) SZEGÖ.

E. Biochemie.

1. Pflanzenchemie.

Rudolf Rosenthal, *Zur Chemie der höheren Pilze*. XVI. *Über Pilzlipide*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien IIb 131. 189—205. [23/3.*] 1922. — C. 1923. I. 852.) SZEGÖ.

Tetzi Munesada, *Über den Farbstoff der Frucht von Gardenia florida L.* (Gelbschote). (Ber. d. Ōhara Inst. f. landwirtsch. Forsch. 2. 219—223. 1922. [13/7.] — C. 1922. III. 1200.) BERJU.

H. v. Euler und Karl Myrbäck, *Über die Inaktivierung der Saccharase durch *p*-Phenylendiamin, *p*-Toluidin und durch Formaldehyd*. Es wurde versucht, die Grenzen der Inaktivierung der Saccharase unter verschiedenen Bedingungen festzustellen, um womöglich Anhaltspunkte darüber zu gewinnen, in welchem Verhältnis Amin und Saccharase zusammentreten und ob das für Saccharase vorläufig angenommene Ag-Äquivalent unter Bedingungen möglichst vollständiger Bindung desamins mit einem Aminäquivalent übereinstimmt. Dabei wird die Möglichkeit ins Auge gefaßt, daß das Amin nicht mit dem Ferment selbst, sondern mit einem ihm anhaftenden, seine Wrkg. beeinflussenden Molekül in Verb. tritt. In den wie früher (l. c.) ausgeführten Verss. zeigte sich, daß *p*-Phenylendiamin per Mol. erheblich stärker inaktiviert wie *p*-Toluidin. Der Einfluß der Zuckerkonz. auf die Aminvergiftung ist deutlich sichtbar, er läßt sich durch eine Gerade darstellen. Der Inaktivierungsgrad erwies sich auch von der Acidität, d. h. von der Menge der vorhandenen freien Base abhängig. In Lsgg., welche saurer sind als $\text{pH} = 3,5$, tritt überhaupt keine Inaktivierung ein. Der Reinheitsgrad der verwendeten Saccharaselsgg. erwies sich ohne Einfluß auf die Inaktivierung, was darauf deutet, daß die Verunreinigungen keine wesentliche Menge des zugesetztenamins binden. Unter der Voraussetzung, daß das Toluidinsalz unwirksam ist, daß also die Inaktivierung nur durch die freie Base bewirkt wird, ergibt sich, daß in einer Enzym-lsg. von der $K 100 \cdot 10^{-4}$ die

zur gleichen Inaktivierung (50%) erforderlichen Mengen AgNO_3 und *p*-Toluidin sich verhalten wie 1:8. Es ist wahrscheinlich, daß die Wechselwrkg. mit den Aminen hauptsächlich auf die Aldehydgruppen des Enzyms zurückzuführen ist. Auch die Inaktivierung durch CH_2O zeigt eine beträchtliche Zunahme, wenn sich die Rk. gegen die alkal. Seite ändert. Die Wrkg. ist jedoch schwächer als bei den Aminen. Diphenylphosphorsaures Na (BERNTON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3361; C. 1923. I. 50) bewirkt eine erhebliche Inaktivierung, welche mit abnehmender Acidität zunimmt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 125. 297—314. 10/2. 1923. [30/10. 1922.] Stockholm, Biochem. Labor. d. Hochschule.)

GUGGENHEIM.

Julius Zellner, *Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie*. IV. Über *Juncus effusus* L. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien IIb 131. 73—75. [23/3.*] 1922. — C. 1922. III. 1228.)

SZEGÖ.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

A. Lebedew, *Über die Vergärung zweibasischer Säuren*. I. Die Vergärung von Äpfelsäure. Vf. hat eine Reihe von Verss. unternommen zur Aufklärung des Mechanismus der Vergärung von Äpfelsäure, vielleicht nach der Gleichung:



Doch muß die Vergärung noch weiter gehen als nach der angeführten Gleichung, da bedeutend mehr CO_2 entwickelt wird, als berechnet. Die freie Äpfelsäure wird bei Konz. von 2% gut, von 4% nur sehr schwach vergoren. Es erfolgt wahrscheinlich eine Abspaltung von Carboxyl aus der $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2$ -Gruppe. Vf. schlägt darum vor, die von ihm untersuchte *Carboxylase*, die wahrscheinlich nicht identisch ist mit der von NEUBAUER u. NEUBERG in die Gruppe der Aldolasen einzureichen. Allerdings sind diese Enzyme bis jetzt noch nicht entdeckt, doch zeugen verschiedene Tatsachen von ihrer Existenz, wie die Milchsäure- und Alkoholgärung von Hexosen bei denen die sechsgliedrige Kohlenstoffkette in der Mitte zerrissen wird. Wahrscheinlich werden die meisten zweibas. Säuren, die $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2$ enthalten, durch Carboxylase gespalten, jedoch ist diese Einw. nicht für alle Säuren geltend u. hat spezif. Charakter. Bernsteinsäure wird nur sehr schwer, Malonsäure gar nicht vergoren.

Im Zusammenhang mit Verss. zur Aufklärung des Einflusses von Methyleneblau auf den Zerfall von Glycerinsäure u. anderen Verbb., die Beziehungen zum Vergärungsprozeß haben können, über die teilweise schon berichtet ist (Russ. Ztschr. f. Mikrobiologie 2. 327 [1915]), hat Vf. Vergärungsverss. von Äpfelsäure in Ggw. von Methyleneblau unternommen u. festgestellt, daß hierbei *Acetaldehyd* entsteht. PALLADIN, SABININ u. LOWTSCHINOWSKAJA (Ber. d. russ. Akad. d. Wiss. 1915. 705) u. HARDEN u. NORRIS (Biochem. Ztschr. 9. 330; C. 1916. II. 1040) haben gezeigt, daß milchsaures Na durch Hefe in Ggw. von Methyleneblau in Acetaldehyd u. CO_2 zers. wird infolge Oxydation von Milchsäure in Brenztraubensäure. Es wird angenommen, daß die Oxydation durch den Sauerstoff des W. erfolgt, wobei Methyleneblau als Acceptor H_2 addiert. Vf. hat gezeigt (Russ. Ztschr. f. Mikrobiologie 2. 305), daß die freie Milchsäure noch energischer dehydriert wird, als das Na-Salz (durch Hefe von LEBEDEW). Folglich wird H_2 direkt aus CHOH abgespalten, ohne Einfluß von W.

Bei der Vergärung der Äpfelsäure in Ggw. von Methyleneblau erfolgt wahrscheinlich Dehydrierung der aus ihr entstehenden Milchsäure, da Acetaldehyd nur langsam u. in geringen Mengen entsteht. Bei Verss. mit Milchsäure allein entstehen viel größere Mengen von Acetaldehyd, was im Einklang mit der Annahme des Vfs. ist.

Die Wrkg. der Enzyme als Katalysatoren ist ein reversibler Prozeß. Daher ist es nicht unmöglich, daß die hier beschriebene Carboxylase, die CO_2 aus $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2$

abspaltet, auch unter gewissen Bedingungen aus CO_2 u. einbas. Carbonsäuren höhere Säuren aufbauen kann. Bei Unterss. über B. solcher Säuren im Organismus dürfte diese Hypothese ihrer Entstehung nicht unbeachtet bleiben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 725—48. 20/7. [3/2.] 1916. Nowotscherkassk.) OEHRN.

Albert Charles Chibnall, *Untersuchungen über den Stickstoffstoffwechsel der höheren Pflanzen*. III. Teil. *Die Wirkung von Niedrigtemperaturtrocknung auf die Stickstoffverteilung in den Blättern der Feuerbohne*. (II. vgl. Biochemical Journ. 16. 344; C. 1923. I. 963.) Beim Trocknen in niedriger Temp. spielen sich autolyt. Vorgänge ab, die zu Vermehrung der einfacheren in W. l. N-Verbb. führen, besonders von NH_4 -Salzen, Asparagin u. Aminosäuren. Die Eiweißstoffe werden verringert, ohne ihre Natur merklich zu verändern. Proteolyt. Enzyme sind in so getrockneten Blättern noch vorhanden u. durch Zusatz von W. aktivierbar. Ferner findet sich eine *Asparaginase*, die NH_3 -N schnell in den Amid-N des Asparagins zu verwandeln vermag. Asparagin ist wahrscheinlich nicht primäres Zerfallsprod. des Eiweißes, sondern Prod. einer derartigen enzymat. Synthese aus Zerfallsprod. (Biochemical Journ. 16. 599—607. [27/6.] 1922. Imp. Coll. of Science and Technol.) SPIEGEL.

Albert Charles Chibnall, *Untersuchungen über den Stickstoffstoffwechsel der höheren Pflanzen*. IV. Teil. *Verteilung des Stickstoffs in den toten Blättern der Feuerbohne*. (III. vgl. vorst. Ref.) Beim Absterben tritt kein erheblicher N-Verlust ein. Der N von eiweiß- u. proteosefreien in W. l. Verbb. zeigt gelegentlich geringe Zunahme, hauptsächlich in NH_3 - u. Monoamino-N, nach den Erfahrungen bei der Trocknung (l. c.) wahrscheinlich während der Austrocknungsperiode entstanden. Die Eiweißstoffe haben eine geringe Amidierung erlitten. (Biochemical Journ. 16. 608—10. [12/7.] 1922. Imp. Coll. of Science and Technol.) SPIEGEL.

E. Zach, *Über den Einfluß der Verdünnung von Lösungen auf die Entwicklung der Pflanzen*. Verss. über die Entw. von Mais auf KNOOPScher Nährlsg., die so verd. war, daß der Gesamtsalzgehalt in der 1. Serie 0,2%, in den folgenden 0,1, 0,06 u. 0,04% betrug, ergaben eine mit der Verdünnung fortschreitende Gewichtszunahme der an der Luft getrockneten Pflanzen wie ihrer Aschenbestandteile. Insbesondere nimmt die Entw. der Wurzeln mit der Verdünnung zu. Vf. ist eher geneigt, diese Förderung des Stoffwechsels als Oberflächenphänomen zu deuten als zur Erklärung osmot. Vorgänge zugrunde zu legen. (Staz. sperim. agrar. ital. 55. 480 bis 86. 1922. Portici.) OHLE.

P. A. Dangeard und Pierre Dangeard, *Über die Vitalität der Blätter von Aucuba nach Aufbewahrung im luftleeren Raum*. (Vgl. MAQUENNE, C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1387; C. 1922. III. 628.) Vf. haben eines von den Blättern, die MAQUENNE 6 Monate lang im luftleeren Raum unter Lichteinw. aufbewahrte, auf die Lebensfähigkeit der Zellen untersucht u. fanden keine Veränderung in der Vitalität u. Struktur der Zellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 49—53. 8/1. [3/1.*]) LEWIN.

L. Maquenne, *Zur Mitteilung von P. A. Dangeard und Pierre Dangeard „Über die Vitalität der Blätter von Aucuba usw.“* (Vgl. vorst. Ref.) Ergänzend wird noch darauf hingewiesen, daß die Blätter von *Aucuba japonica* weitgehende Unabhängigkeit von den anderen Organen zeigten. Auch wird darauf hingewiesen, daß die Wrkg. des Lichtes in dem lange Zeit isoliert aufbewahrten Blatte in Protoplasma-bewegungen zum Ausdruck kam. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 205—7. 22/1.*) LEWIN.

H. Braun und Chao Shi-Tsing, *Über das Blutgift der Proteus-Bacillen. Zugleich ein Beitrag zur Frage der Genese der Bakterienblutgifte*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 181. 226; C. 1923. I. 965.) Vf. bestätigen die Angabe von SCHIFF u. NATHORFF (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 30. 482; C. 1921. I.

470), daß die nicht schwärmenden O-Formen der X_2 - u. X_{10} -Bacillen kein Blutgift bilden, sondern nur die schwärmenden H-Formen. Das Blutgift ist ein Leibbestandteil der Bakterien u. geht nicht in die keimfreien Kulturfiltrate mit über. Die wachstumshemmende Wrkg. der Carbonsäure geht daher ihrer giftwidrigen Wrkg. parallel. Es ließen sich auch Immunsera gegen dieses Blutgift herstellen, doch ist ihre entgiftende Wrkg. nur bei bestimmten Konz. nachweisbar. Es ist also nicht nur ein Optimum der Bakterienmenge, sondern auch ein solches des Immunerums nötig, damit die Giftwrkg. ausbleibt. Aus dem agglutinator. Verh. der H-Formen geht hervor, daß das Blutgift ein Bestandteil des Ektoplasmas ist. (Zentrablatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 89. 139—53. 21/12. 1922. Frankfurt a./M.)

OHLE.

Hans Meuli, *Studien zum Bakteriophagenproblem*. II. Mitteilung. *Die Konzentration des lytischen Prinzips und ihre Beziehungen zum Ablauf der Bakteriophagenreaktion*. (I. vgl. DOERR u. GRÜNINGER, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 97. 209; C. 1923. I. 549.) Verss. über die (stets annähernd gleiche) Endkonz. des Lysins bei der Rk. zwischen Bakteriophagenstämmen u. dafür empfindlichen Bakterienrassen, die Beziehungen zwischen Lysin-titer u. Bakterienzerfall usw. machen die Annahme einer belebten Natur des bakteriophagen Agens unwahrscheinlich. Das Lysin scheint kein Protoplasmagift im Sinne der chem. Desinfektionsmittel zu sein, sondern ein (vermutlich membranschädigender) Stoff, den der Bakterienstoffwechsel unter Umständen in großen Mengen liefert. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 99. 46—66. 27/2. Basel, Hyg. Inst. der Univ.)

SPIEGEL.

R. Doerr und **W. Berger**, *Studien zum Bakteriophagenproblem*. III. Mitteilung. *Die antagonistische Wirkung von Gelatine und Agar auf den Ablauf der Bakteriophagenreaktion*. (II. vgl. MEULI, vorst. Ref.) Gelatine (fl. u. als Gallerte) u. andere Kolloide (Gummi, l. Stärke) behindern den Ablauf der Bakteriophagenrk. bei 15 u. bei 37°, mit steigender Konz. stärker. In Gelatine- wie in Agargallerten zeigt sich Schutzwrgk. des Kolloids, indem eingesäte Keime trotz Lysingehaltes, wenn dieser eine bestimmte Grenze nicht überschreitet, zu Kolonien auswachsen. Hier wie in fl. Gelatinemedien variiert die Intensität der Schutzwrgk. mit der Gelatinekonz.; aber auch in den höchsten Konz. zeigt sich Beeinflussung der Bakterien durch das Lysin in Verklumpung der Bakterien, Produktion von Lysin, Entstehung lysinogener u. resistenter Rassen. Der stärkste Einfluß der fl. Gelatine macht sich gegenüber dem Endakt der Bakteriophagenrk., der Lyse, geltend, was im Verein mit anderen Erscheinungen zur Annahme einer (dystroph.) Membranläsion führt. Die Hypothese der B. des Lysins durch Bakterienzerfall scheint nach den angeführten Ergebnissen unhaltbar. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 97. 422—32. 15/1. Basel, Hyg. Inst. der Univ.)

SPIEGEL.

T. M. Rivers und **Stanhope Bayne-Jones**, *Influenzähnliche Bacillen bei Katzen*. Sechs Stämme gramnegativer unbeweglicher Bacillen, die dem *Bac. parainfluenzae* ähneln. Darlegung ihrer Wachstumsbedingungen u. Characteristica. Ein anderer noch nicht beschriebener Stamm wird vorläufig in die Parainfluenzagruppe eingereiht. (Journ. Exp. Med. 37. 131—38. 1/2. 1923. [15./8. 1922.] Baltimore.)

RÖTHIG.

3. Tierchemie.

Emile Misk, *Über Zinn im menschlichen Organismus*. Im n. Organismus fand Vf. folgende Werte für Sn in den verschiedenen Organen: Gehirn 0,0199 g, Niere 0,0522, Herz 0,0534, Leber u. Milz 0,4678, Lungen 0,6316, Magendarmkanal 0,3077 pro kg Trockensubstanz. Die Leber von Föten enthielt 0,3346—0,59985 g Sn pro kg Trockensubstanz. In Herz u. Milz von Föten fanden sich nur Spuren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 138—41. 8/1. 1923. [16/12. 1922.*])

LEWIN.

Chauncey D. Leake, *Das Vorkommen von Citronensäure im Schweiß*. Durch Überführung in C_3Br_5HO (Pentabromacetone) oder mit der DENIGÈS'schen Methode wurden im Durchschnitt bei Hitze 73 mg, nach Arbeit 61 mg Citronensäure im Schweiß des Menschen gefunden. Beide Methoden stimmen aber schlecht überein. — Speichel enthält keine Citronensäure. (Amer. Journ. Physiol. 63. 540—44. 1/2. 1923. [27/11. 1922.] Madison.)

MÜLLER.

Yoshiyuki Toyama, *Über die unverseifbaren Bestandteile (höheren Alkohole) der Haifisch- und Rochleberöle*. II. Die frühere (vgl. Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 29. 237; C. 1923. I. 111) Veröffentlichung wird in einigen Zahlenangaben berichtigt. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 29. 376. 15/12. 1922.)

KANTOROWICZ.

S. G. Hedin, *Über die proteolytischen Fermente der Milz*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 125. 289; C. 1923. I. 1334.) Die Milz enthält wenigstens 3 verschiedene Fermente 1) α -Protease, welche auf die Milchsubstanz und auf Casein bei $P_H = 8,8$ einwirkt, 2) β -Protease, welche die Milchsubstanz und Casein in einem schwach sauren Medium $P_H = 5,4$ verdaut, 3) Erepsin, welches auf Casein nicht einwirkt, WITTE-Pepton jedoch bei $P_H = 7,5-8,5$ verdaut. In einem alkal., neutralen oder schwach sauren Milieu $P_H > 6,5$ verliert das Ferment einen großen Teil seiner Aktivität. Durch Zugabe einer kleinen Menge von Säure bis $P_H = 5,2$ wird diese Inaktivierung verhindert. Ein bei der Acidität $P_H = 5,2$ hergestellter wss. Extrakt enthält sämtliche 3 vorerwähnten Fermente. Extrahiert man nach dem Abfiltrieren der sauren Lsg. den Rückstand mit einer Caseinlsg. (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 122, 307; C. 1923. I. 112), so enthält der Extrakt hauptsächlich β -Protease u. Erepsin. Aus dem sodann verbliebenen Rückstand erhält man durch Extraktion mit 5%ig. NaCl-Lsg. oder mit einer MgO-alkal. Lsg. eine hauptsächlich α -Protease enthaltende Lsg. Ochsen- und Pferd milz liefern dasselbe Ergebnis. Die optimale Wrkg. liegt bei den Auszügen der Pferd milz jedoch etwas auf der sauren Seite, bei $P_H = 4,9$. Die α -Protease der Pferd milz zeigt ein Optimum der Wrkg. bei $P_H = 9,31$. (Journ. Biol. Chem. 54. 177—202. Okt. [20/1.] 1922. Upsala). GU.

G. Marinesco, *Oxydierende Fermente und Thermogenese*. (Vgl. Bulet. Soc. de Chimie din România 4. 3; C. 1923. I. 1194.) Die Vögel zeigen einen auffallenden Reichtum an Oxydasen. Das Herz ist z. B. reicher daran als das der Säugetiere u. der Batrachier. Die Organe der Heterothermen sind relativ arm an Oxydasen. Bei überwinternden Tieren sind die Muskeln sehr arm an oxydierenden Fermenten; nur der Herzmuskel macht eine Ausnahme. Bei überwinternden Fröschen konnte Vf. die Abhängigkeit des Oxydasengehaltes von der Temp. dartun, insofern bei Erhöhung der Temp. auf 20° die Oxydasen in den Muskeln zunahmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 131—33. 8/1. [3/1.*])

LEWIN.

4. Tierphysiologie.

F. Vlès, J. Dragoiu und M. Rose, *Untersuchungen über die Wasserstoffionen-konzentration bei Hemmung der Zellteilung der Eier von Paracentrotus lividus*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 643; C. 1923. I. 259.) Bei Erhöhung von p_H (etwa zwischen 8,1 u. 6) zeigt sich kein erheblicher Einfluß auf die Zellteilung befruchteter Seeigelleier, wohl aber bei $p_H = 4$. Vollständige Hemmung der Teilung trat im Durchschnitt bei $p_H = 5,2$ bis $p_H = 4,9$ ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 133—36. 8/1.*)

LEWIN.

H. A. Mattill und Neil C. Stone, *Die Nährigenschaften der Milch unter besonderer Berücksichtigung der Fortpflanzung bei der Albinoratte*. II. (I. vgl. MATTILL u. CONKLIN, Journ. Biol. Chem. 44. 137; C. 1921. I. 101.) Die früheren Ergebnisse wurden im wesentlichen bestätigt. Aus funktionellen Prüfungen, Wägungen der Hoden u. histolog. Unterss. wird geschlossen, daß männliche Ratten

unter Milchnahrung allmählich die Zeugungsfähigkeit einbüßen, vollständig um den 200. Lebenstag herum. Hemmung der Degeneration durch Zusatz von Hefe zur Nahrung war nicht zu erweisen. Bei den weiblichen Tieren waren die Ovarien zwar verkleinert, aber sonst n., Ovulation anscheinend häufig. Hefezusatz beeinflusste die Größe der Ovarien nicht, führte auch nicht zu n. Milchsekretion. (Journ. Biol. Chem. 55. 443—55. März 1923. [20/12. 1922.] Rochester, Univ.) SPIEGEL.

V. G. Heller, *Studien über Hefe. V. Der Vitamin B-Gehalt der Hefe.* (Vgl. NELSON, FULMER u. CESSNA, Journ. Biol. Chem. 46. 77; C. 1922. I. 287.) Von einer als *Saccharomyces cerevisiae* Rasse F bezeichneten Hefe genügten 2,5% Zusatz zu einer durch Mangel an Vitamin B das Wachstum junger Ratten nicht ermöglichenden Nahrung, um die n. Geschwindigkeit des Wachstums herbeizuführen, während die Fortpflanzung zwar dabei auch stattfindet, aber erst bei 5%, annähernd n. ist. Bei Trocknung der Hefe wird ein Teil des Vitamins zerstört. Es wird bei Züchtung in synthet. Medium weniger reichlich als in Würze gebildet. Auch antineurit. Vitamin (Vers. an Tauben) fand sich in der Hefe. (Journ. Biol. Chem. 55. 385—98. März 1923. [Dez. 1922.] Ames, Iowa State Coll.) SPIEGEL.

Roger S. Hubbard, *Zugeführtes Fett und Körperfett als Vorläufer der Acetonkörper.* (Vgl. HUBBARD u. NICHOLSON, Journ. Biol. Chem. 53. 209; C. 1922. III. 942.) Eine in Anlehnung an den Vers. von FORSSNER (Skand. Arch. f. Physiol. 22. 393; C. 1909. II. 1760) vorgenommene Versuchsreihe zeigt bei Verabreichung einer an antiketogenem Material verhältnismäßig, aber nicht äußerst armen Kost gleiche Ausscheidung von Acetonkörpern, ob das verbrannte Fett von der Zufuhr oder vom Körpervorrat stammt. Die abweichenden Ergebnisse FORSSNERS können durch zu kurze Versuchsdauer erklärt werden, die von HUBBARD u. NICHOLSON (l. c.) bei Diabetikern beobachteten geringen Vermehrungen der Ausscheidung von Aceton durch vorübergehende B. dieser Verb. aus dem reichlich zugeführten ketogenen Material. (Journ. Biol. Chem. 55. 357—63. März. [5/1.] Clifton Springs [N. Y.]) SPIEGEL.

Howard B. Lewis und Ralph C. Corley, *Untersuchungen über Harnsäurestoffwechsel. III. Der Einfluß von Fetten und Kohlenhydraten auf die Ausscheidung der endogenen Harnsäure.* (II. vgl. LEWIS, DUNN u. DOISY, Journ. Biol. Chem. 36. 9; C. 1919. I. 485.) Beim hungernden Menschen beeinflusste Fett (Sahne) in Mengen bis zu ca. 135 g die stündliche Harnsäureausscheidung nicht, Glycerin in größeren Mengen, als in dem Fett enthalten, bewirkte deutliche Steigerung. Die steigende Wrkg. von Glykokoll (l. c.) wurde durch vorherige Fettzufuhr nicht verhindert. Milch-, Rohr- u. Traubenzucker waren in mäßigen Mengen (100 g) ohne Einfluß, Honig u. käuflicher Dextrosesirup steigerten die Ausscheidung bei > 200 g, aber nicht so deutlich oder konstant wie Aminosäuren oder Glycerin. (Journ. Biol. Chem. 55. 373—84. März. [17/1.] Urbana, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

James H. Crowde und Carl P. Sherwin, *Synthese von Aminosäuren im Tierkörper. II. Die Synthese des Ornithins im Geflügelkörper.* (I. vgl. SHIPLE u. SHERWIN, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 618; C. 1922. III. 933.) Es konnte bei Hühnern durch Ausscheidung von Ornithursäure nach Eingabe von Benzoesäure die B. von Ornithin, anscheinend auf Kosten von Harnsäure-N, festgestellt werden. Andere Aminosäuren als Arginin scheinen diese Ausscheidung nicht wesentlich zu steigern, besonders nicht Histidin, das wie Prolin hauptsächlich die Harnstoffausscheidung zu vermehren scheint. Die Hauptmenge des N aller dieser Aminosäuren erscheint im Kote in Form von Harnsäure. (Journ. Biol. Chem. 55. 365—71. März. [24/1.] New York, FORDHAM Univ.) SPIEGEL.

J. Cluzet und A. Chevallier, *Über die Anwendung von Thoriumemanation zur Inhalation.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1163; C. 1922. III. 528.) Meer-schweinchen, die 4125620 Macheinheiten Thoriumemanation einatmeten, starben

innerhalb 8 Tagen unter Zeichen extremer Leukopenie. Der therapeut. Effekt der Inhalation soll anderen Formen der Einverleibung nicht nachstehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 127—29. 8/1. [3/1.]) LEWIN.

H. Claude, J. Tinel und D. Santenaise, *Zur amphotropen Wirkung des Physostigmis*. Polemik gegen DANIELOPOLU u. CARNIOL (C. r. soc. de biologie 88. 323; C. 1923. I. 1338). Vff. benutzen Dosen von 1,0—1,5 mg. (C. r. soc. de biologie 88. 469—70. 24/2.*) WOLFF.

Edwin Doward, *Notiz über die Giftigkeit von Ricinussamen*. Das aktive Prinzip der Ricinussamen ist Toxin; man behandelt zur Darst. die ölfreien Samen mit 10%ig. Salzlsg.; das aktive Ricin u. das ungiftige Globulin lösen sich darin, letzteres ist aber, im Gegensatz zu Ricin, in W. unl. Bei Meerschweinchen trat bei 0,2 g Ricinussamen (23% Öl) der Tod nach 12 Stdn. ein, bei 0,1 g nach 25 Stdn., bei 0,05 g nach 52 Stdn., 0,03 g blieben ohne Wrkg. Die Giftigkeit ungedrehter Samen liegt bei etwa 0,179 g per kg. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 116—17. Febr. New York.) DIETZE.

Charles F. Juritz, *Notizen über die wirksamen Stoffe einiger südafrikanischer Pflanzen*. I. *Wilder Sellery* (Peucedanum Galbanum L., BENTH u. HOOK). Aufguß der Blätter wird von den Eingeborenen als Diureticum angewendet. Das äth. Öl soll (nach MARLOTH) die Haut stark reizen; das aus frischen grünen Blättern dest. äth. Öl zeigte D.²⁴ 0,847, n_D⁴⁰ 1,4742; Farbe hellbraun, Geruch stark aromatisch wie die Pflanze. Bei der physiol. Prüfung durch J. W. C. Gunn u. E. M. K. Geiling konnte Reizwrkg. auf die Haut nicht festgestellt werden. — II. *Slangkop* (Urginea macrocentra BAKER). Schafe u. Ziegen starben nach dem Genuß junger Triebe. Die frischen Knollen enthielten 66,36% W. u. 0,53% Tannin; lufttrocken (10,37% Feuchtigkeit) gaben sie bei der Extraktion mit A. 0,13% rohes aktives Prinzip ab, dessen 5%ig. Lsg. in 50%ig. A. den Tod von Meerschweinchen beim subkutanen Einspritzen in 7—10 Min. bewirkte. Es gab Ndd. mit Pikrinsäure, AuCl₃, J-KJ-Lsg. u. reduzierte FEHLINGSche Lsg. beim Kochen. Die pharmakolog. Prüfung ergab Digitalis-Wrkg., so daß Urginea macrocentra in Südafrika die Meerzwiebel ersetzen kann. — III. *Mafeurabohne* (Trichilia emetica VAHL). Die Samen des großen, in den Wäldern von Pondoland wachsenden, immergrünen Baumes enthalten Öl zur Seifenfabrikation; die Preßkuchen sind als Düngemittel brauchbar. Die vermutete Giftwrkg. der geschälten Samen ließ sich wissenschaftlich nicht genügend begründen; die Schale oder Kapsel dagegen ist anscheinend giftig. (Chem. News 126. 67—70. 2/2. 86—87. 9/2.) DIETZE.

Fred Ransom, *Über die Herz-, hämolytischen und Nervenwirkungen von Digitonin*. Die Wrkgg. des Digitonins auf Blutkörperchen u. Herz werden durch molekulare Mengen Phyto- u. Coprosterin u. β -Cholestanol aufgehoben, nicht durch Pseudocoprosterin oder Cholalsäure. Mischung des Digitonins mit Gehirnbrei hebt jene Wrkgg. auch auf. Es wird daher angenommen, daß die Wrkg. auf Zellen des Zentralnervensystems (bei Fischen), auf Blutkörperchen u. Zellen des Herzmuskels im wesentlichen die gleiche ist, beruhend auf dem Angriff auf eine mit Cholesterin verwandte oder ident. Substanz in nicht verestertem Zustande. — Digitonin wird in W. leicht durch Tierkohle, Kaolin oder Stärke adsorbiert. (Biochemical Journ. 16. 668—77. [19/7.] 1922. London, School of med. f. women.) SPIEGEL.

H. Rhode, *Die Ausscheidung von Esterschwefelsäure beim Kaninchen nach Verfütterung von Phenol, Bromphenol und Brombenzol*. Unter konstanten Versuchsbedingungen finden sich im Harn von Kaninchen nach Phenolgaben von 0,2 g/1 kg 12%, bei gleichzeitiger Zufuhr von Cystin 33%, von Taurin 17% und von Na₂SO₃ 27% des Phenols als Ätherschwefelsäure. Anorgan. Sulfat und Thiosulfat haben keinen Einfluß auf die Ausscheidung der Phenolschwefelsäuren. — Brombenzol verhält sich im Kaninchenorganismus wie Bromphenol, woraus ge-

geschlossen wird, daß die Verarbeitung des Brombenzols mit der Oxydation in p-Stellung beginnt. Beide Stoffe erscheinen zu einem großen Teile als Ester-schwefelsäure im Harn, bei gleichzeitiger Cystingabe als *Merkturäure*. Die verhältnismäßig geringe Menge des mit H_2SO_4 veresterten wiedergefundenen Phenols erklärt sich wahrscheinlich dadurch, daß ein großer Teil desselben bei der angewandten kohlenhydratreichen Kost — 1/10 des Tiergewichts an Runkelrüben + 1/100 an Hafer — mit Glucuronsäure gekuppelt ausgeschieden worden ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 124. 15—36. 30/11. [7/9.] 1922. Königsberg, Univ.) OHLE.

R. Meißner, *Über atmungserregende Heilmittel*. Unnarkotisierte Kaninchen sind ein schlechtes Versuchsobjekt zur Prüfung von Mitteln auf die Atmung. Vf. konnte sich bei ihnen nicht von der die Atmung *erregenden* Wrkg. kleinster *Morphin*-Dosen überzeugen, die A. FRAENKEL zuerst analog dem *Codein* festgestellt hat. Bei größeren *Morphindosen* (4—8 mg intravenös! pro kg) tritt die lähmende Wrkg. dadurch zutage, daß man von die Atmung erregenden Mitteln mehr als n. braucht. Dabei wirkt *Morphin* (3—4 mg) stärker lähmend als *Veronal* (0,25 g pro kg). Deutlich atmungserregend wirken subcutan *Allylnorcodein*, *Suprarenin*, mit allgemeiner Erregung *Kaffein*, *Strychnin*; wenig *Ä. Campheröl* intravenös wirkt mehr durch das Öl, als durch *Campher*. — *Urethan* beseitigt die motor. Unruhe, *Paraldehyd* außerdem die störenden Atempausen, die auch bei *Lobelin* auftreten, wenn man *Paraldehyd* mit obigen Stoffen kombiniert. — Klinisch sollte man die Schmerzen durch *Salicylpräparate*, kardiale Dyspnoe durch *Digitalis* beseitigen. *Narkotin* steigert die Atemfrequenz, *Lobelin* die Atemgröße. Am besten ist *Allylnorcodein*. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 31. 159—214. 27/1. 1923. [1/8. 1922.] Breslau, Pharmakol. Inst.; Med. Poliklinik.) MÜLLER.

Josef Stukowski, *Giftigkeit aromatischer Nitroverbindungen (Dinitrobenzol)*. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 18. 14—16. 1/2. — C. 1923. I. 124.) ZAHN.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

C. A. Mills, S. E. Dorst, George Mynchenberg und Joseph Nakayama, *Absorption aus dem Darm und Ausscheidung durch die Niere von einem unveränderten komplexen Eiweißkörper, Gewebefibrinogen*. (Vgl. MILLS, MYNCHENBERG, GUEST u. DORST, Amer. Journ. Physiol. 61. 42; C. 1923. I. 867.) Gewebefibrinogen (*Thromboplastin*) kann durch subcutane Gewebe resorbiert werden, die Gerinnungshemmende Wrkg. im Blut beginnt 1—2 Stdn. nach Beginn des Vers. — Vom Peritoneum u. der Darmschleimhaut wird es viel schneller aufgenommen. Man findet es dann bei Kaninchen u. Hunden auch im Harn. — Trypt. Verdauung zerstört es, es wird also unverändert resorbiert. — Beim Menschen findet man es nach Aufnahme per os nicht im Harn. (Amer. Journ. Physiol. 63. 484—98. 1/2. 1923. [15/11. 1922.] Cincinnati) MÜLLER.

Emil J. Baumann und O. M. Holly, *Die Beziehung der Lipoiden zur Physiologie der Nebennieren. 1. Der Gehalt des Blutes von Kaninchen vor und nach Nebennierenausschneidung an Cholesterin und Lipoidphosphor*. Die Verss. ergaben keinen Anhalt für die Annahme GRIGAUTS, daß die Nebennieren die Bildungsstätte des Cholesterins seien. Auch eine Speicherung von Cholesterin scheint darin nicht stattzufinden. Der Lipoid-P stieg gelegentlich nach einseitiger, stets nach beiderseitiger Nebennierenentfernung. Ein Anstieg in der letzten Lebenswoche, der sich auch bzgl. des Cholesterins zeigte, dürfte als Vortodesphänomen zu bewerten sein. (Journ. Biol. Chem. 55. 457—75. März. [9/1.] New York, MONTEFIORE Hosp.) SP.

Edwin Roy Watson, *Geruch*. Als Maß für die Intensität des Geruches eignet sich die Verdünnung einer wss. Lsg. bis zur Grenze der Geruchsempfindung. Beim Vergleich der so ermittelten Intensitäten bei Stoffen, deren Oberflächenaktivität

durch TRAUBE bestimmt ist, zeigte sich stärkster Geruch bei denjenigen, die die Oberflächenspannung am stärksten erniedrigen, u. daß nach beiden Methoden im ganzen parallele Reihen erhalten werden (Ausnahmen besonders NH_3 , Pyridin, Äthylmercaptan). Noch schärfer stimmt mit der Geruchsreihe die Reihe der Absorption durch Tierkohle für die betreffenden Stoffe überein; hier fügen sich auch Pyridin u. Mercaptan der Regel. (Biochemical Journ. 16. 613—18. [3/7.] 1922. Dacca [Ostbengalen].) SPIEGEL.

H. Schade und H. Menschel, *Quellungsmessungen am menschlichen Bindegewebe und ihr Ergebnis für die M. H. Fischersche Theorie der Säureentstehung der Ödeme*. (Vgl. SCHADE, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 14. 1; C. 1913. II. 1238.) MARTIN H. FISCHER hat zweifellos das Verdienst, auf die Bedeutung der Gewebsquellung in der Pathologie hingewiesen zu haben. Aber er hat es versäumt, seine Säuretheorie des Ödems am Bindegewebe nachzuprüfen. Die hier vorliegenden Verss. mit den beiden Bestandteilen der intercellulären Bindegewebsmasse, nämlich der Bindegewebsgrundsubstanz (als Nabelschnur) u. kollagenen Fasern (als Sehne) ergeben die Unmöglichkeit, die Bindegewebsödeme als eine Quellung durch Säure anzusprechen. Bei den üblichen Ödemen der Herz- u. Nierenkranken ist nämlich die Bindegewebsgrundsubstanz gequollen, die kollagenen Fasern dagegen nicht. Handelte es sich um eine Säurewrkg., so müßte es umgekehrt sein. Außerdem führen die geringen Säuregrade, welche in vivo möglich sind, überhaupt nicht zur Quellung, sondern zur Entquellung. Und schließlich erweist sich das ödematöse Gewebe immer noch deutlich alkal. Bei den stärkstmöglichen klin. Säuerungen des Blutes, bei der Zuckerkrankheit, ist das Unterhautbindegewebe auffallend trocken. — Dagegen könnte für das Zellödem die Säuretheorie vielleicht in Betracht kommen. Als sehr wichtiger positiver Befund ergibt sich aus den Unterss., daß überall im Körpergewebe, ähnlich wie hier bei den beiden Bestandteilen des Bindegewebes, Quellungsantagonisten vorhanden sind. Auch zwischen Zelle u. Bindegewebe besteht solcher Gegensatz: Während das Bindegewebe bei dem am Körper erreichbaren Säuregrad entquillt, zeigt die Zelle unter gleichen Bedingungen eine Quellung. Letztere äußerte sich bei den meisten Organquellungsverss. von M. H. FISCHER. (Kolloid-Ztschr. 31. 171—81. Okt. [11/8.] 1922.) LIESEGANG.

B. S. Neuhausen und E. K. Marshall jr., *Eine elektrochemische Studie über den Zustand einiger Elektrolyte im Blut*. Eine vergleichende elektrometr. u. chem. analyt. Unters. des Blutes (Hund) zeigte, daß das Na u. Cl lediglich in Ionenform vorhanden ist, während vom Ca nur etwa 10% in ionisiertem Zustand vorliegen. (Journ. Biol. Chem. 53. 365—72. August. [15/6.] 1922. Baltimore.) OHLE.

G. Ramon, *Über die Dissoziation des Komplexes Diphtherietoxin-Antitoxin und die Wiedergewinnung des Antitoxins*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 813; C. 1922. IV. 398.) Bringt man Diphtherieserum u. Diphtherietoxin bis zu annähernder Neutralisierung zusammen, so entsteht ein Nd., der den Toxin-Antitoxinkomplex der Mischung enthält. Nach wiederholtem Waschen tritt eine Dissoziation des Komplexes ein, die am Meerschweinchen sichtbar zu machen ist. Durch Zusatz stark verd. Essigsäure wird die Dissoziation weiter gefördert. Durch Erhitzen wird die tox. Komponente inaktiviert, während das Antitoxin intakt bleibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 267—70. 22/1.*) LEWIN.

E. Leclainche und H. Vallée, *Über die Vaccination gegen Anthrax durch Toxine*. Vff. stellten ein Gesamtantigen des Bac. Chauvei zur Vaccination dar u. erzielten Immunität. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 207—10. 22/1.*) LEWIN.

Emil Epstein, Fritz Paul und Karl Lorenz, *Zur Theorie der Serologie der Syphilis. Die elektrische Ladung von Lipoiden in wässrigen Dispersoiden und die Beziehung dieses Ladungszustandes zum sonstigen physikalischen Zustand der Lipoid-dispersoide*. In der Hauptsache Wiederholung des schon früher (EPSTEIN u. PAUL,

Med. Klinik 17. 877; C. 1922. I. 517) Gesagten. Es wird kataphoret. eine negative Ladung der Lipoiddispersoide aus Pferdeherzätherrestextrakt nachgewiesen. Über die Ursache dieser Ladung kann noch nichts Gewisses ausgesagt werden. Die in den Luesseren enthaltenen positiv geladenen Teilchen neutralisieren bei der MEINROCKE-Rk. jene negative Ladung, u. führen dadurch zur Lipoidausflockung. Daß es sich nicht um Globulin-, sondern um Lipoidausflockung handelt, wird bestätigt. (Kolloid-Ztschr. 31. 182—95. Okt. [14/8.] 1922. Wien.) LIESEGANG.

Le Fèvre de Arric, *Über die humoralen Störungen bei Herpesencephalitis.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 787; C. 1923. I. 170.) Das Herpesvirus produziert gleich dem Encephalitisvirus von LEVADITI u. HARVIER im Blute eine konstante Hyperleukocytose u. wie Wutvirus ausgesprochene Polynucleose, bei jenem begleitet von intensiver Lymphocytopenie u. gefolgt von Mononucleose mit Riesenzellen. Im Harn tritt stets Eiweiß auf, häufig Cylinder; Glucosurie wurde nicht beobachtet. (C. r. soc. de biologie 88. 137—39. 20/1. [6/1*] Brüssel, Inst. PASTEUR.) SP.

6. Agrikulturchemie.

Bruno Schönbrunn, *Über den zeitlichen Verlauf der Nitrifikation, unter besonderer Berücksichtigung der Frage nach dem periodischen Einfluß der Jahreszeit.* Unter Verwendung eines Bodengemisches von $\frac{2}{3}$ schwerem Lehm u. $\frac{1}{3}$ Komposterde, zu welchem für je 3000 g 50 g Hornmehl zugesetzt wurde u. dessen Wasserkapazität bis zur Hälfte gesätt. war, wurden in Glasgefäßen folgende 5 über 1 Jahr sich erstreckende Versuchsreihen angesetzt, wobei 1. eine Anzahl der Gefäße den Schwankungen der äußeren Temp. während der Versuchsdauer ausgesetzt war, 2. wurden kleinere Gefäße dauernd in einem Thermostaten bei 30° gehalten, 3. in Kühlhallen bei rund 0°, 4. in Gefrierhallen bei - 8° und 5. wurden Vegetationsverss. unter den unter 1. eingehaltenen Bedingungen mit Senf angesetzt. Als Ergänzung zu den Verss. 1., 2. u. 3. wurde eine CaCO₃-Reihe u. außerdem 6 Monatansätze zu 6 Gefäßen gemacht, die dann im Abstand von 2, 4 u. 6 Wochen untersucht wurden, um auch für die einzelnen Monate ein Bild des zeitlichen Verlaufes der Nitrifikation zu erhalten. Für die Ammoniakbest. wurde hauptsächlich das Verf. nach WIESSMANN (Landw. Vers.-Stat. 91; C. 1918. II. 147) u. für die Nitratbest. ausschließlich das Verf. von ARND (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 169; C. 1917. II. 324) benutzt. Aus den Ergebnissen seiner Verss. folgert Vf., daß der zeitliche Verlauf der NH₃-B. u. der Nitrifikation, alle anderen meßbaren Faktoren gleichgesetzt, in allererster Linie durch den Verlauf der Temp. beeinflusst wird, und ein Einfluß der Jahreszeit, unabhängig von Temp. u. anderen physikal. Witterungseinflüssen, unbedingt abzulehnen ist. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 56. 545—65. 7/8. 1922. Breslau.) BERJU.

F. Löhnis, *Über den Einfluß der Jahreszeit auf den Verlauf der Salpeterbildung im Boden.* Es werden die Versuchsanordnung u. die Folgerungen, welche SCHÖNBRUNN (vorst. Ref.) aus den Ergebnissen seiner Unterss. gezogen, besprochen. Vf. bemängelt, daß SCHÖNBRUNN die über den Gegenstand seiner Unterss. bereits vorliegende Literatur nur zum kleinen Teil angeführt hat. In dem „Handbuch der landwirtschaftlichen Bakteriologie“ des Vf. wurde bereits auf eine ganze Reihe bis 1909 erschienener Arbeiten verwiesen, die sehr deutliche Hinweise auf den spezif. Einfluß der verschiedenen Jahreszeiten erbracht hatten. Auch wenn die von SCHÖNBRUNN für die Jahresansätze mitgeteilten Werte in der Weise umgerechnet werden, daß der in den zwischen je 2 Bestt. liegenden 2 wöchigen Zeiträumen gebildete bzw. verschwundene Salpeter ins Auge gefaßt wird, ergeben sich für die bei Lufttemp. u. bei 30° u. 0° aufbewahrte Erde Schwankungen der Salpeterzunahme u. -Abnahme, die einen Einfluß der Jahreszeit auf die Nitrifikationsvorgänge im Boden deutlich

erkennen lassen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 58. 207—11. 1/3. Washington.)

BERJU.

Shigeru Osugi, *Über die katalytische Wirkung der Böden*. Die durch 20 verschiedene Böden bewirkte H_2O_2 -Zers. zeigte, daß die katalyt. Wrkg. der gleich gedüngten Böden geringer war als die der ungedüngten Böden. Gewöhnlich wurde das Katalysationsvermögen durch peptisierende Zusätze verringert u. durch koagulierende Mittel gesteigert. Humus, Fe_2O_3 (u. Fe-Verbb.), Mn_2O_3 (u. Mn-Verbb.), beide in Sol- oder Gelform, zeigen eine sehr starke katalyt. Wrkg. Die Wrkg. des Mn ist am stärksten u. die des Humus am schwächsten. $MnSO_4$ n. $MnCl_2$ in Konz. von 0,0063—0,025% wirkten nicht auf H_2O_2 ein. Auch alkal. u. saure Rk. des Bodens bewirkt Zers. des H_2O_2 . Erstere steigert sie u. letztere vermindert sie, besonders wenn der Boden stark sauer ist. Der Einfluß von Bakterien scheint gering zu sein, dagegen zeigten enzymartige Substanzen eine beträchtliche katalyt. Wrkg. (Ber. d. Ohara Inst. f. landwirtsch. Forsch. 2. 197—218. 1922. [20/7.] Nogaku-Hakushi.)

BERJU.

Hans Kappert, *Die Ergebnisse der vergleichenden Anbauversuche verschiedener Zuchtstämme und Leinsorten im Sommer 1922*. Aus den Ergebnissen der diesjährigen Anbauvers. folgte Verf., daß eine einseitige auf Samengewinnung gerichtete Kultur vom wirtschaftlichen Standpunkte aus nicht zu empfehlen ist. Züchterische Maßnahmen zur Hebung der Samenerträge auch bei n. Aussaat können dagegen sehr wohl den Anbau des Leins um vieles lohnender machen, wenn auch auf die Erhaltung der guten Eigenschaften des Stroh's unserer Faserleine Wert gelegt wird. (Faserforschung 3. 1—11. Sorau.)

BERJU.

Alfred Gehring, *Beitrag zur Klärung der Düngewirkung organischer Substanzen*. Vf. untersuchte, ob durch Prüfung der Humussubstanz der Böden auf ihre Fähigkeit hin CO_2 zu bilden u. die Best. des Grades der Zersetzlichkeit der Humussubst. die Beurteilung eines natürlichen Bodens auf Grund seines Gehaltes an Humusstoffen einfacher u. genauer ausgedrückt werden kann, als dies bisher durch die Bezeichnungen „saurer“ „milder“ Humus u. andere Kennzeichnungen möglich war. In Anlehnung an die von LUNGE u. BERL (Chem. techn. Unters. Methoden 1910) beschriebene Methode der Best. des C im Fe wurde eine Methode zur Best. des Humus ausgearbeitet, deren Ergebnisse sehr gut mit denen durch die Elementaranalyse erhaltenen übereinstimmten. Ferner wurde geprüft, ob ein Zusammenhang mit der CO_2 -Prod. eines Bodens u. der darin enthaltenen leicht zers. organ. Substanzen u. ferner mit der N-Bindung eines Bodens, den Denitrifikationsvorgängen u. den physikal. Eigenschaften der Böden besteht. Da die vielen Einzelergebnisse in einem kurzen Ref. nicht wiedergegeben werden können, muß hier bezüglich derselben auf das Original verwiesen werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. 57. 241—71. 2/10. 1922. Braunschweig.)

BERJU.

Friedr. Pichler u. Artur Wöber, *Bestrahlungsversuche mit ultraviolettem Licht, Röntgenstrahlen und Radium zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten*. Die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht wurde mit der Quarzlampe der Quarzlampengesellschaft in Hanau, sog. „künstlichen Höhensonne“ bewirkt, Stromverbrauch 440 Watt bei 110 Volt in einer Entfernung von 30 cm vom Brenner unter beständigem Umrühren. Die Röntgenbestrahlung erfolgte mittels einer „Helarion-Siederöhre“, wie sie für Zeittherapie Verwendung findet, ohne Blende in einer Entfernung von 40—50 cm vom Focus. Die Versuche mit ultraviolettem Licht zeigten, daß in Aufschwemmungen saurer Lsgg. (0,1%ig) nach $\frac{1}{2}$ std. Bestrahlungsdauer Sporen von *Tilletia tritici* abgetötet wurden. Hierbei war es gleichgültig, ob organ. oder anorgan. Säuren oder saure Salze zum Ansäuern benutzt wurden. Die Bestrahlung hatte auf die Keimkraft der Samen keinen schädigenden Einfluß aus-

geübt. Gegen die mehr im Inneren der Früchte u. Samen wuchernden Sporen wirkten nur Röntgenbestrahlung unter gleicher Bedingung wie die Lichtbestrahlung. Am erfolgreichsten erwies sich Ansäuerung bei Gegenwart O abspaltender Substanzen z. B. ein Gemisch von $\frac{1}{10}\%$ ig. H_2SO_4 + $\frac{1}{10}\%$ ig. $KClO_3$ bei beiden Bestrahlungsarten. Vff. folgern aus den Ergebnissen ihrer Unters. daß „sowohl ultraviolettes Licht als auch Röntgenstrahlen in der Phytopathologie mit Erfolg verwendet werden können. Durch Radiumbestrahlung konnten gegen Brandkrankheiten keine günstigen Heilresultate erzielt werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 57. 319—27. 15/11. 1922. Wien.) BERJ.

Yosikazu Nisikado u. Chuichi Miyake, *Studien über die Helminthosporiose der Reispflanze*. Ausführliche Beschreibung der biolog. Eigenschaften u. der Morphologie des die „Gama-hagare-byo“ oder des „sesamähnlichen Blattbefalles“ der Reispflanze verursachenden Pilzes *Helminthosporium Oryzae* Breda de Haan. Von den zahlreichen geprüften chem. Mitteln zur Bekämpfung dieser Krankheit wurden die Sporen dieses Pilzes abgetötet durch $CuSO_4 + 5H_2O$ in $6,25\%$ ig. Lsg. nach 1 Stde. $HgCl_2$ $0,001665\%$ ig. nach $\frac{1}{2}$ Stde., $AgNO_3$ $0,0083\%$ ig. nach $\frac{1}{2}$ Stde., $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ -Lsg. mit $2,5\%$ Cl nach 5 Minuten, CH_2O $0,375\%$ ig. nach $\frac{1}{2}$ Stde. (Ber. d. Ohara Inst. f. landwirtsch. Forsch. 2. 133—96. 1922. [30/12. 1921.] Nōgaku Tokugyōshi.) BERJU.

G. Villedieu und Fran Villedieu, *Wirkung unlöslicher Oxyde auf den Schimmel der Kartoffel (Phytophthora infestans)*. Um den Einfluß unl. Oxyde auf die Konidien des die Kartoffelfäule verursachenden Pilzes zu studieren, wurde mkr. im hängenden Tropfen die Wrkg. von geglühtem MgO , $Mg(OH)_2$ u. der Oxyde von Cd, Ni, Co, Zn, Cu u. Hg u. der Filtrate von häufig durchgeschüttelten Aufschwemmung dieser Oxyde in dest. W. geprüft. In den Wassertropfen, die je eins dieser äußerst fein gepulverten Oxyde aufgeschwemmt enthielten, wurden sämtliche Schwärmsporen, die in Berührung mit den Staubteilchen kamen, sofort abgetötet. Diese Giftwrkg. wird wenigstens zum Teil von den Vff. der bas. Natur dieser Oxyde zugeschrieben, denn in Ggw. von Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_2O_4 , u. MnO_2 , ferner in den Filtraten von den genannten Aufschwemmungen sowie in den Salzlsgg. dieser Oxyde, die je nach ihrer Giftigkeit von $\frac{1}{1000}$ bis auf $\frac{1}{1000000}$ verdünnt worden waren, lebte u. keimte der Schimmel in n. Weise. Diese Tatsachen widersprechen der allgemein geltenden Ansicht, daß nur im gel. Zustande Körper eine biolog. Wrkg. ausüben können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 534—36. 19/2.) BERJU.

G. F. Lipscomb und G. L. Corley, *Eine neue Behandlung der Baumwollensaat zur Zerstörung der Anthracnose*. Die durch den Pilz *Colletotrichum Gossypii* Southw. verursachte Anthracnose u. vielleicht auch andere Pilzkrankheiten, welche an u. innerhalb der Saat sich entwickeln, können durch gleichzeitiges Trocknen u. Erhitzen der Saat bei Abwesenheit von O verhütet werden. Es scheint, daß durch O_2 die Fette u. Proteine der Saat oxydiert werden, wobei der Embryo der Samen getötet wird. Der O_2 kann durch Evakuierung entfernt werden oder durch Einleitung von N_2 in die Trockenröhren. Nach 26std. Erhitzen der Saat in evakuierten Glasröhren bei Ggw. von $CaCl_2$ auf 100° wurden nicht nur sämtliche Pilze getötet, sondern auch das Keimvermögen der Saat gesteigert. Chem. pilztötende Mittel waren gegen die hauptsächlich im Inneren der Baumwollsaaten wuchernden Krankheiten unwirksam. (Amer. Fertilizer 58. 6. 32—34. 24/3. Columbia [S. C.]) BERJU.