

# Chemisches Zentralblatt.

1922 Band I.

Nr. 16.

19. April.

(Wiss. Toll.)

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Bernhard Osann, *Aus der Geschichte der Clausthaler Bergakademie und ihres Eisenhüttenmännischen Instituts*. Die bis ins Jahr 1775 zurückreichende Geschichte der Bergakademie wird kurz geschildert. Besonders ausführlich wird die Entw. des eisenhüttenmännischen Instituts seit 1903, dem Eintritt des Vfs., beschrieben. (Gießereiztg. 19. 107—11. 14/2. [14/1.\*] Clausthal.) ZAPPNER.

Wilhelm Ostwald, Arthur Joachim von Oettingen. Nachruf auf den ehemaligen Dorpater Professor für Physik, später Herausgeber der „Klassiker der exakten Wissenschaften“ und Mitarbeiter am biographisch-literarischen Handwörterbuch der exakten Wissenschaften von POGGENDORFF. (Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 73. 283—91. 1/7. 1921.) SPANGENBERG.

Stephen Miall, *Bemerkungen über einige neuere chemische Theorien*. I. Die Atomstruktur. Vf. gibt einen historischen Überblick über die Entdeckung der Edelgase, die Erforschung der radioaktiven Erscheinungen, der Kathoden- und Röntgenstrahlen und über die daraus gewonnenen Erkenntnisse von der Struktur der Atome u. der Bedeutung der Ordnungszahl. — II. Radioaktive Umwandlungen. Die radioaktiven Umwandlungsreihen werden unter Berücksichtigung der Isotopenlehre u. der Verschiebungssätze besprochen u. in einer anschaulichen graphischen Darst. wiedergegeben. Weiter geht Vf. auf das V. der Isotopie bei den übrigen Elementen und die Anordnung der Elektronen außerhalb des Kerns bei den Elementen der ersten Periode ein. — III. Isotope. Vf. bespricht die Auffindung von Isotopen mit Hilfe der Kanalstrahlenanalyse und macht darauf aufmerksam, daß, abgesehen von den radioaktiven Elementen, keine Atome mit gleichem Gewicht und verschiedener Kernladung existieren. Die At.-Geww.  $y$  werden gegen die Ordnungszahl  $x$  aufgetragen. Alle Elemente bis auf H liegen auf der Linie  $y = 2x$  oder auf oberhalb dieser Linie verlaufenden Parallelen. Die Uranlinie hat den größten Abstand von der Linie  $y = 2x$ . Ferner werden die Regelmäßigkeiten der K-, L- und M-Serien behandelt, und die Anordnung der Elektronen im Atom wird für das ganze periodische System auf Grund der 8-Ringtheorie u. ihrer Erweiterung für die schwereren Elemente durch LANGMUIR durchgesprochen. — IV. Langmuirs Würfeltheorie. Vf. bringt die Grundlagen der LANGMUIRSchen Würfeltheorie der Valenz und erwähnt ihr Versagen bei den Schwermetallen und die Unmöglichkeit, mit ihrer Hilfe ein Modell der dreifachen Bindung zu gewinnen. Es wird weiterhin die Vorstellung entwickelt, daß der für die Stabilität eines Kernes zulässige Überschuß des At.-Gew. über das Doppelte der Ordnungszahl rasch mit der Ordnungszahl abnimmt. Zur Erklärung der Geradzahligkeit der meisten At.-Geww. führt Vf. den Kernbestandteil  $H_2^+$  ein. (Chem. Age 6. 7—8. 7/1. 34—35. 14/1. 66—68. 21/1. 136—37. 4/2.) WOHL.

James Moir, *Die Atomtheorien im Jahre 1921*. Durch die neueren Atomtheorien wird die Chemie ein Zweig der Physik, denn die chemischen Eigenschaften der Elemente werden zurückgeführt auf die physikalischen Verschiedenheiten der Atome (Zahl und Anordnungen der Elektronen). Vf. erklärt hierauf die Begriffe Valenz, At.-Gew., Kern und Schalen im Lichte der neuen Atomtheorie. Hydrion (Wasserstoffkern) ist die fundamentale Masseneinheit; die Atomkerne entstehen durch Vereinigung mehrerer Hydrionen; ihr Durchmesser ist von der Größenord-



nung  $10^{-13}$  cm. Atomarer H besteht aus einem Hydrion + einem Elektron. Das Wasserstoffmolekül muß wegen des Verhältnisses seiner spez. Wärmen Stäbchenform besitzen, woraus man darauf schließen kann, daß ein positives Hydrion mit einem durch 2 Elektronen negativ geladenen Wasserstoffatom zu einem Molekül zusammentritt. Die Eigenschaften des LiH bestätigen diese Erwartung. Für den Kern plus den 2 in der Nachbarschaft des Kernes befindlichen Elektronen schlägt Vf. eine eigene Bezeichnung „Kernel“ vor. Vf. erläutert dann den Begriff der Ordnungszahl als identisch mit der Zahl der äußeren Elektronen. (Chem. News 124. 105—8. 3/3. Durban, South Afrika.)

MARK.

Albert W. Hull, *Die Krystallstruktur der gewöhnlichen Elemente*. Die bisher erlangten Untersuchungsergebnisse der X-Strahlenkrystallanalyse sind in einer Tabelle zusammengestellt und durch graphische Darst. erläutert. Die verschiedenen bekannten Untersuchungsmethoden sind kurz beschrieben. Um die Beziehungen zwischen der Krystallstruktur und den chemischen Eigenschaften der Elemente zu veranschaulichen, sind die Daten in eine MENDELEJEWSche Atomgewichtstabelle eingetragen. Es zeigt sich, daß Elemente in der gleichen vertikalen Reihe gleiche Krystallstruktur haben, ausgenommen sind hiervon Fe, Pb und Th. Es wäre verfrüht, die periodischen krystallinischen Eigenschaften durch Modelle der Atomstruktur zu erklären. Klar ist indessen, daß die Krystallstruktur dieselbe periodische Funktion von der Atomzahl ist wie das chemische Verh. Die gemeinsame Ursache hierzu liegt sicherlich in der Anzahl und Konfiguration der Elektronen in der äußeren Schale des Atoms. Am Schluß erörtert der Vf. noch an Hand der Tabellen den Durchmesser der Atome (vgl. BRAGG, Philos. Magazine [6] 40. 169; C. 1920. III. 805) und seine Beziehungen zu dem wirklichen Durchmesser der äußeren Elektronenschale. (Journ. Franklin Inst. 193. 189—216. Febr. 1922. [10/11. 1921.] Schenectady [N. Y.], Research Lab. General Electr. Comp.)

JUNG.

Paule Collet, *Dünne Schichten, die aus Gemischen von Glyceriden gebildet sind*. Lsgg. von Glyceriden in Bzn. wurden nach stufenweise ansteigendem Raumverhältnis miteinander gemischt, und es wurde die Größe der Wasseroberfläche gemessen, die von demselben Vol. der Gemische bedeckt wurde, so daß sie sich als Funktion der Zus. der Gemische darstellen ließ. Man erhält keine geraden Linien, woraus folgt, daß das Gesetz der Assoziation von zwei Glyceriden in einer dünnen Schicht nicht rein additiv ist. Die Kurven zeigen entweder ein deutlich ausgeprägtes Maximum oder ein Minimum. Ist das eine der Glyceride fest, das andere fl., so erfolgt die Aggregatzustandsänderung beim Maximum oder beim Minimum. Der Unterschied zwischen der Ordinate eines Maximums oder Minimums und der Ordinate, die man auf der Verbindungsgeraden der beiden äußersten Kurvenpunkte erhalten würde, kann 32% der anfänglichen Oberfläche betragen. Bei den einem Maximum oder einem Minimum der bedeckten Oberfläche entsprechenden Gemischen steht die Anzahl der Mole der Bestandteile in einem einfachen Verhältnis, welches für die ein Minimum ergebenden Gemische Tribenzoin-Trilaurin und Trimyristin-Trilaurin 3, für das Gemisch Trimyristin-Tripalmitin nahezu 1, und für die ein Maximum ergebenden Gemische Tribenzoin-Tripalmitin und -Trimyristin 4 ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 544—45. 20/2. 1922.) BÖ.

G. Friedel und L. Royer, *Über die Mischungen anisotroper Flüssigkeiten und die Identität von Grandjeans geschichteten Flüssigkeiten mit solchen vom Typus des Azoxyphenetols*. Die von GRANDJEAN (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 71; C. 1921. III. 837) am Amylcyanbenzalamocinnamat beobachtete Struktur nach äquidistanten Ebenen zeigt sich auch bei anderen farbireflektierenden Fl. mit Drehungsvermögen, wie bei den Cholesterylalzen, besonders wenn letztere nicht rein, sondern mit anisotropen Fl. vom fadenförmigen Typus (wie Azoxyphenetol, Azoxyanisol usw.) vermischt worden sind. Dadurch, daß diese Ebenen lediglich den einen der



zirkularpolarisierten Strahlen reflektieren, ohne den anderen zu beeinflussen, erscheint die Farbenreflexion dieser Körper genügend erklärt. — Während die anisotropen Fl. von kreiselförmigem Typus (wie Asoxybenzoesäureäthylester) ebenso wie solche vom fadenförmigen Typus stets, auch aus ihren Mischungen heraus, als besondere Phasen gegenüber amorphem wie kristallisiertem Zustand wie auch gegeneinander scharf abgegrenzt erscheinen, ist dies für die geschichteten Fl. GBANDJEANS nicht allgemein der Fall. Wohl erscheint in ihren Mischungen mit anderen anisotropen Fl. eine Diskontinuität zwischen geschichtet und kreiselförmig struierter Phase, dagegen zeigen sich vollkommene Übergänge zwischen geschichtetem und fadenförmigem Typus. Daraus schließen die Vff., daß die von GBANDJEAN geschilderten Fl. nur eine besondere Erscheinungsform der Fl. von fadenförmigem Typus sind, und zwar speziell derjenigen, die optisches Drehungsvermögen besitzen. — Die Erscheinung tritt nicht in allen derartigen Fällen auf, z. B. zeigen Mischungen von Azoxyphenetol und Cholesterin weder Schichtung noch Farbenreflexion. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1320—22. 19/12.\* 1921.) SPANGENBERG.

James Kendall, Arthur W. Davidson und Howard Adler, *Die Voraussage der Löslichkeit in polaren Lösungen*. Die Arbeit enthält eine kritische Unters. der verschiedenen Faktoren, welche die Abweichungen von der idealen Löslichkeitskurve hervorrufen, und von denen, wie nachgewiesen wird, die Entstehung von Additionsverb. zwischen den Bestandteilen der Lsgg. der wichtigste ist. In früheren Arbeiten (KENDALL und ADLER Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1470; C. 1922. I. 737) ist gezeigt worden, daß in jeder Reihe die B. derartiger Verb. in um so größerem Umfange stattfindet, je verschiedener der Charakter der Radikale ist, die sich an der Zus. der Komponenten beteiligen, und daß die Grundlage dieser Verschiedenheit die relative Lage der Elektrodenpotentiale dieser Radikale ist. Ferner vergrößert die Ionisation durchweg die B. der genannten Verb. Diese allgemeinen Sätze werden benutzt, um Löslichkeitsbeziehungen in den Systemen verschiedener Typen vorauszusagen. Insbesondere wird gezeigt, daß für einen bestimmten Stoff in verschiedenen Lösungsm. wachsende Löslichkeit und zunehmende B. von Verb. einander parallel gehen, und daß ferner für eine Reihe verschiedener l. Stoffe von hochliegendem F. in demselben Lösungsm. wachsende Löslichkeit und zunehmende B. von Verb. bei niedrigen Temp. ebenfalls einander parallel gehen. Beispiele von wes. und nichtwes. Lsgg., welche diese Regeln bestätigen, werden angegeben. Eine allgemeine Diskussion der Löslichkeitsbeziehungen in Systemen zunehmender komplexer Natur führt zu dem Resultat, daß die für die einfacheren Typen der Systeme gefundenen Regeln bis zu einer gewissen Grenze auch auf die komplizierteren anwendbar sind. So zeigen z. B. Salze einer sehr schwachen Base in dem Maße eine zunehmende Neigung zur Hydratbildung und eine wachsende Löslichkeit im W., wie der Säurerest X von der OH-Gruppe verschieden ist, während für Salze einer sehr schwachen Säure dasselbe hinsichtlich des Basenradikals R und des H gilt. Ebenso ist die auf Komplexbildung zurückzuführende Zunahme der Löslichkeit eines schwer l. Salzes im W. beim Zusatz eines Salzes mit gemeinsamem Ion von dem Grad der Verschiedenheit der beiden Radikale abhängig. Der störende Einfluß, den andere Faktoren auf die Löslichkeitskurve ausüben, wird kurz erörtert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1481—1502. 1/7. [3/3.] 1921. New York [N. Y.], Columbia Univ.) BÖTTGER.

Homer W. Smith, *Die Natur der Nebenvalenzen*. III. Teil. *Teilungskoeffizienten im System Wasser-Äther*. (Vgl. II. Teil Journ. Physical Chem. 25. 204; C. 1921. III. 258.) Im Anschluß an die Best. der Teilungskoeffizienten im System W.-Xylol und W.-Chlf. wurden in der vorliegenden Arbeit für eine Menge organischer Säuren und Basen die Teilungskoeffizienten im System W.-Ä. gemessen, wobei die in der vorhergegangenen Arbeit (Teil II) beschriebene Methode der Kor-



reaktion angewendet wird. Die störenden Einflüsse, welche durch die Dissoziation im W. einerseits, durch die Assoziation im Ä. andererseits den Teilungskoeffizienten fälschen könnten, sind also ausgeschaltet. Ä. wurde für die Unters. aus 2 Gründen gewählt. Einmal ist er in W. zl. — W. von 25° löst ca. 6 Gewichtsprocente Ä. — so daß man hier den Einfluß studieren kann, den die gegenseitige Löslichkeit der Fl. auf den Teilungskoeffizienten ausübt, u. zweitens ist Ä. ein gutes Extraktionsmittel für organische Substanzen, so daß man eine Reihe von Körpern untersuchen kann, die einen sehr kleinen Teilungskoeffizienten besitzen, was bei den Systemen W.-Chlf. und W.-Xylol nicht möglich war.

Der Ä. wurde sorgfältig durch Dest. über  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaO}$  getrocknet u. dann mit der gleichen Menge der wss. Fl. bei bestimmter Temp. geschüttelt. Der Gehalt der wss. Phase wurde durch Titrieren bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen bestätigen durchaus die beim Xylol und Chlf. gefundenen Verhältnisse. Auch hier bilden die Logarithmen von  $P$  ( $P = \frac{C_2}{C_1}$ ;  $C_1 = \text{Konz. im ersten, } C_2 = \text{Konz. im}$

zweiten Lösungsm.) gerade Linien, wenn man als Abszissen die Molekularvolumina der betreffenden Verbb. aufträgt. Durch diese Darst. werden die untersuchten Verbb. in gewisse Gruppen zusammengefaßt, welchen die Eigenschaft zukommt, auf einer derartigen Geraden zu liegen. Die Abstände dieser Geraden voneinander wurde auch beim System W.-Ä. als proportional  $P$  gefunden. Es folgt eine tabellarische und graphische Darst. der Werte, die für die 49 untersuchten organischen Säuren und für die 15 untersuchten Basen gefunden wurden.

Diese Werte haben zur Folge, daß an den Folgerungen, welche aus der Unters. mit Xylol und Chlf. gezogen worden waren, Änderungen einzutreten haben. Im II. Teil (l. c.) hatte sich ergeben, daß die Abstände der Geraden voneinander  $\frac{1}{10}, \frac{2}{10} \dots \frac{9}{10}$  von  $P$  betragen, also die Zähler dieser Brüche ganze Zahlen von 1—10 sind. Beim System W.-Ä. findet sich nun eine Serie, für welche diese Regel nicht gilt; sie liegt zwischen den Serien (Geraden) 1 u. 2 und hat einen Abstand von 0,414 von der ersten Serie.

Von allen Serien scheinen einige ganz besonders ausgezeichnet zu sein; sie enthalten sehr viele Verbb. Amine haben die Eigenschaft, bei allen 3 Systemen W.-Xylol, W.-Chlf., W.-Ä. in denselben Serien in größerer Zahl vorzukommen, während bei Säuren die Sache umgekehrt liegt. — Serien, die in Xylol bezw. Chlf. bevorzugt sind, sind dies in Ä. nicht.

Die absoluten Werte der Serienabstände in Ä. sind andere als die in Xylol und Chlf., u. zwar für Säuren wieder anders verändert als für Amine, eine Erscheinung, welche sich auch zwischen Xylol und Chlf. zeigte. (Journ. Physical Chem. 25. 605—15. Nov. 1921. Baltimore [Maryland], School of Hygiene and Public Health.)

MARK.

Homer W. Smith, *Die Natur der Nebenvalenzen. Ergänzung zur Korrektionsmethode.* (Journ. Physical Chem. 25. 605; vorst. Ref.) Die Auffindung neuer Serien außer den schon beim Xylol u. Chlf. beobachteten rückt neuerdings die Frage in den Vordergrund, wie dieses rhythmische Verh. der verschiedenen Verbb. mit den Nebenvalenzen in Zusammenhang steht, welche diese Verbb. betätigen können. Wenn darauf auch noch keine endgiltige Antwort erfolgen kann, so verdienen doch einige Tatsachen angemerkt zu werden, deren Wichtigkeit außer Zweifel steht.

Einerseits zeigt sich, daß beim Übergang von konz. Lsgg. zu verdünnteren, der Teilungskoeffizient in den meisten Serien in gleicher Weise abnimmt, andererseits gibt es Verbb., deren Teilungskoeffizient von der Verdünnung so gut wie unabhängig ist, und endlich steigt in manchen Fällen der Koeffizient mit der Ver-



dünnung. Bei Veränderung der Konz. ändert sich also der Wert  $\frac{C_2}{C_1}$  stetig; man wird daraus schließen, daß auch die assoziierenden Kräfte der Moleküle, als deren Ausdruck wir diesen Wert anzusehen haben, sich stetig ändern. Es folgt eine übersichtliche Zusammenstellung aller gefundenen Teilungskoeffizienten. (Journ. Physical Chem. 25. 616—27. Nov. 1921. Baltimore [Maryland].) MARK.

Eligio Pernoca, *Über den Voltaeffekt im Vakuum und in sehr verdünnten Gasen*. Um zu entscheiden, ob zur Hervorbringung des Voltaeffektes die Anwesenheit einer Gas- insbesondere einer Wasserdampfschicht auf der Metalloberfläche erforderlich ist, hat Vf. in einem hohen Vakuum die beiden frischen Metalloberflächen erzeugt und unmittelbar darauf das Kontaktpotential gemessen, dessen zeitliche Veränderung unter der Wrkg. der im Vakuum noch vorhandenen Gase untersucht wurde. Die frischen Oberflächen wurden bei den festen Metallen durch Verdampfung, beim Hg nach einem gelegentlich einer anderen Unters. (Il Nuovo Cimento [6.] 21. 275; C. 1922. I. 492) ausgearbeiteten Verf. in dem Vakuum, dessen Hg-Druck kleiner als  $10^{-6}$  mm war, erzeugt, und es wurde darauf geachtet, daß die von den festen Metallen und dem Hg okkludierten und die an den Gefäßwänden anhaftenden Gase entfernt wurden. Untersucht wurden die Paare Zn/Hg; Cd/Hg; Bi/Hg und Sb/Hg. Die Messungen der Kontaktpotentiale sind bis auf  $\frac{1}{100}$  Volt genau. Die rückständigen Gase waren zumeist trockne Luft, ferner sauerstofffreie Luft,  $H_2$  oder  $CO_2$ . Nachdem in diesen Gasen eine Reihe von Messungen ausgeführt war, ließ man bis zum Druck  $\frac{1}{10}$  bis 1 mm sehr scharf getrocknete oder feuchte Luft, Wasserdampf, gewöhnliche Luft oder  $CO_2$  eintreten. Aus den in der vorliegenden Abhandlung noch nicht mitgeteilten Kurven, welche die beobachtete Potentialdifferenz als Funktion der Zeit darstellen, geht hervor, daß bei der Extrapolation für die Zeit  $T = 0$  bei dem Metallpaar Zn/Hg auch bei Abwesenheit einer Gasschicht ein Potentialsprung  $-0,17$  Volt, beim Metallpaar Sb/Hg ein solcher von  $+0,26$  Volt vorhanden ist. Im ersteren Fall ist das Hg, im letzteren das Sb elektropositiv. Der Potentialsprung für das Metallpaar Cd/Hg ist größer als  $-0,2$  Volt; jedoch ist er, wahrscheinlich wegen der Flüchtigkeit des Cd, nicht so feststehend wie bei den anderen beiden Metallen. Bei Bi/Hg ist der Voltaeffekt sehr gering. Von den Gasen übt der  $O_2$  (auch im trocknen Zustand) einen bemerkenswerten Einfluß auf das Kontaktpotential Zn/Hg und Cd/Hg aus, während Wasserdampf ohne maßgebende Wrkg. ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 551—554. 3/10.\* 1921.) BÖTTGER.

G. Ciamician, *Löslichkeit und Ionisation vom Standpunkte der Atomstruktur*. (Vgl. K. FAJANS, Naturwissenschaften 9. 729; C. 1922. I. 165.) Prioritätsreklamation. Vf. ist der erste gewesen, der die elektrolytische Dissoziation als einen chemischen Vorgang aufgefaßt hat, wobei die Ionen sich mit einer unbestimmten Anzahl von polarisierten W.-Molekeln umgeben. (Naturwissenschaften 9. 993. 9/12. [30/9.] 1921. Bologna.) BYK.

K. Fajans, *Löslichkeit und Ionisation vom Standpunkte der Atomstruktur*. (Vgl. CIAMICIAN, Naturwissenschaften 9. 993; vorst. Ref.) Vf. bedauert die erwähnten Arbeiten von CIAMICIAN übersehen zu haben. Er erwähnt bei dieser Gelegenheit, daß der Ausdruck „lyophil“ zwar von FREUNDLICH stammt, das speziellere Wort „hydrophil“ aber bereits früher von PERRIN eingeführt wurde. (Naturwissenschaften 9. 993. 9/12. [28/10.] 1921. München.) BYK.

A. H. W. Aten, *Elektrosmose*. Zusammenfassende Darlegung der Theorie der Elektrosmose, sowie ihrer Bedeutung in der Capillarchemie und ihrer technischen Verwendung bei der Entwässerung des Kaolins. (Chem. Weekblad 18. 690—92. 17/12. [Oktober.] 1921. Amsterdam.) MARK.



**Walter Gerlach und Peter Lertes**, *Über magneto-elastische Effekte*. Vff. verfolgen die von BARKHAUSEN (Physikal. Ztschr. 20. 401; C. 1919. IV. 1096) entdeckten Erscheinungen näher, um den Zusammenhang zwischen den Magnetisierungsvorgängen und den durch sie hervorgerufenen Geräuschen klarzulegen. (Ztschr. f. Physik 4. 383, 1921; ausführl. Ref. vgl. Physikal. Ber. 2. 755. Referent GUM-LICH.) PFLÜCKE.

**Walter Gerlach und Peter Lertes**, *Magnetische Messungen: Barkhauseneffekt, Hysteresis und Kristallstruktur*. Das von BARKHAUSEN (Physikal. Ztschr. 20. 401; C. 1919. IV. 1096.) bemerkte Geräusch beim Ummagnetisieren von Fe haben Vff. bereits früher (Ztschr. f. Ph. 4. 383; vorst. Ref.) untersucht und gezeigt, daß dieser Effekt nicht immer beim Magnetisieren bzw. Ummagnetisieren auftritt. Andererseits zeigte sich der Effekt bei rein mechanischer Beanspruchung des ferromagnetischen Kerns. Seine Temp.-Abhängigkeit ist nicht diejenige der Induktion, sondern hat einen ganz ähnlichen Verlauf wie die Temp.-Funktion der Koerzitivkraft oder der Magnetostriktion. Der Effekt ergibt sich jetzt als um so größer, je magnetisch weicher das Material ist. Untersucht man dagegen das gleiche Material nach verschiedener thermischer Vorbehandlung, so wird der Effekt um so kleiner, je kleiner der Hysteresisverlust ist. Dies zeigt sich an *Elektrolyteisen, Schmiedeeisen und Stahl*. Die Größe des Hysteresisverlustes hängt mit der Größe der Krystalle zusammen. Zirkulare Magnetisierung bewirkt bei geringer Stärke schon eine bedeutende Verminderung, bei hinreichender Stärke ein vollständiges Verschwinden des Effektes. Aus ihren Vers. schließen die Vff., daß durch die Magnetisierung eine Deformation der das Ferromagnetikum bildenden Krystallite oder Elementarmagnetkomplexe eintritt und dadurch mechanische Reibung zwischen benachbarten Teilchen. Diese bringen den ganzen Kern zum Schwingen, und die hierdurch bedingten mehr oder weniger periodischen Formänderungen des Kerns erzeugen die unregelmäßigen Induktionsstöße, welche im Telephon der Anordnung von BARKHAUSEN gehört werden. (Physikal. Ztschr. 22. 568—569. I. u. 15/10. [18—24/9.\*] 1921. Frankfurt a. M.) BYK

**Megh Nad Saha**, *Versuch einer Theorie der physikalischen Erscheinungen bei hohen Temperaturen mit Anwendungen auf die Astrophysik*. Zusammenfassung der Ergebnisse der wichtigsten bisher erschienenen für die Physik und Astrophysik gleich bedeutsamen Arbeiten des Vfs. (Ztschr. f. Physik 6. 40—55. 1921.) WESTPHAL.\*

**Wilhelm Westphal**, *Über das Vorkommen und den Zustand der Elemente in der Atmosphäre der Sonne und der Fixsterne*. Vff. berichtet über die Arbeiten von MEGH NAD SAHA (Philos. Magazine [6] 40. 472 u. 809; C. 1921. I. 2 u. III. 149. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 99. 135; C. 1921. III. 1222. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 6. 40; vorst. Ref.) und bespricht als Einführung kurz die Art und Beobachtungsmethode von Sonnen- u. Sternspektren u. die Anwendung des NERNST'schen Wärmesatzes zur Berechnung des Ionisationsgrades gasförmiger Elemente. (Naturwissenschaften 9. 863—72. 28/10. 1921. Berlin.) WOHL.

**Alex Müller**, *Über eine Röntgenröhre mit flüssiger Quecksilberantikathode und über Wellenlängenmessungen des L-Spektrums von Quecksilber*. Vff. verwendet als Antikathode einen Cu-Stab, der in einem Messingrohr sitzt und mit einer dünnen Schicht von fl. Hg bedeckt ist. Für ausgiebige Wasserkühlung ist Sorge getragen. Die Messung der Wellenlängen erfolgt photographisch nach der Drehkrystallmethode. Der verwendete Steinsalzkrystall wurde durch Best. der Wellenlängendifferenz des  $K_{\alpha}$ -Dubletts und der Wellenlänge der  $K_{\beta 1}$ -Linie des Cu geeicht. Die erhaltenen Werte stimmen mit den von SIEGBAHN gefundenen sehr gut überein. Die Wellenlängen der Hg-Linien wurden bestimmt durch Beziehung auf die  $K_{\alpha}$ -Linie des Cu, die mittels einer zweiten Röntgenröhre mit Cu-Antikathode auf derselben Platte aufgenommen wurde. Die Exaktheit der zu messenden Reflexionswinkel hängt von



der Genauigkeit ab, mit der sich das Verhältnis  $l/l_0$  bestimmen läßt.  $l_0$  ist der Abstand der beiden symmetrischen Lagen der Standardlinie auf der photographischen Platte,  $l$  der entsprechende Abstand für die zu messende Linie. Dieses Verhältnis kann bestenfalls auf 0,01–0,02% genau bestimmt werden, bei schwachen Linien ist der mögliche Fehler über 10-mal so groß. Die Abstände zwischen der Drehachse des Krystallgestelles und einerseits der Krystalloberfläche, andererseits der photographischen Platte, die beide in die exakte Formel für die Reflexionswinkel eingehen, wurden besonders gemessen. Für die Messung des ersteren Abstandes muß die Drehachse innerhalb des Krystalles liegen. Der Primärstrahl war so schmal, daß für alle gemessenen Wellenlängen scharf begrenzte Linien auf der Platte erhalten wurden.

Es wurde die SIEGBAHNSCHE Bezeichnung für die gefundenen Linien benutzt. Sie wurden identifiziert durch Vergleich mit den Linien der L-Serien von Au, Tl und Pb, die von COSTER (Ztschr. f. Physik 4. 178; C. 1921. III. 756) bestimmt sind:

Linienbezeichnung:	$l$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\eta$	$\beta_6$	$\beta_4$	
$\lambda \cdot 10^{11}$ cm:	1418,3	1249,7	1238,5 $\pm$ 0,3	1161,9	1077,4	1068,6	
$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_{71,5}$	$\gamma_5$	$\gamma_1$	$\gamma_{2,3}$	$\gamma_4$
1045,8 $\pm$ 0,6	1037,5 $\pm$ 0,4	1030,1	1007,8	914,4	893,5 $\pm$ 0,7	869,5	834,8

Ferner wird die Differenz der Frequenzen folgender Dublets angegeben [ $N =$  RYDBERGSCHES Konstante]:

$\Delta \nu / N:$	$\Delta \beta_1 \alpha_2$	$\Delta \gamma_1 \beta_3$	$\Delta \eta l$	$\Delta \gamma_{2,3} \beta_{71,5}$	$\Delta \gamma_5 \beta_4$
	142,1	141,6	141,8	143,8	143,8

Die Werte sind annähernd konstant. Die Schwankungen liegen möglicherweise an Versuchsfehlern. (Philos. Magazine [6] 42. 419–27. Sept. [Mai.] 1921. Cambridge, CAVENDISH Lab.) WOHL.

W. Herz, *Zur Kenntnis der Lichtbrechung nichtassoziierter Flüssigkeiten*. Der Brechungsquotient und die Mol. Refr. nicht assoziierter Fl. lassen sich aus der D. bei einer beliebigen Temp. und der kritischen D. sowie unter Zuhilfenahme der Verdampfungswärme und der molekularen Kp.-Erhöhung annähernd berechnen, indem die TROUTONSCHES Regel auf die LORENTZ-LORENZSCHE Formel angewandt wird. Es wird das bereits von C. SMITH auf andere Weise gefundene Resultat abgeleitet, daß für alle nicht assoziierten Fl. der Brechungskoeffizient beim kritischen Punkte gleich 1,126 wird. (Vgl. SMITH, Proc. Royal Soc. London. Serie A. 87. 366; C. 1912. II. 1801.) (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 323–24. 1/7. [13/4.] 1921. Breslau, Univ., Physikal.-chem. Abt.) BREHMER.

M. Volmer und I. Estermann, *Über den Mechanismus der Molekülabscheidung an Krystallen*. Aus der früher (vgl. Ztschr. f. Physik 7. 1; C. 1922. I. 339) mitgeteilten Formel folgt, daß die lineare Wachstumsgeschwindigkeit eines Kondensats, welches sich in Berührung mit seinem übersättigten Dampf befindet, gleich:

$$v = \frac{\alpha}{s} \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \sqrt{\frac{T}{M}} \cdot (p_D - p_K)$$

ist ( $s =$  spez. Gewicht,  $p_D =$  Druck des Dampfes,  $p_K =$  Dampfdruck des Kondensats). Ein Krystall wächst im allgemeinen verschieden schnell nach verschiedenen Richtungen. Dies kann daher rühren, daß entweder  $p_K$  oder  $\alpha$  oder beide zugleich für verschiedene Gitterebenen verschieden groß sind. Aus den Unters. verschiedener Autoren ist zu schließen, daß die Unterschiede der  $p_K$  im allgemeinen recht klein sind. Macht man  $p_D \gg p_K$ , so kann man erreichen, daß dieser Unterschied nicht mehr ins Gewicht fällt, und man kann den Einfluß von  $\alpha$  allein untersuchen. Zur Prüfung dieser Frage untersuchen Vff. die B. von Hg-Mikrokrystallen an einer auf  $-63^\circ$  gehaltenen Glasfläche. Das als Bodenkörper dienende Hg befand sich



dabei auf  $-10^\circ$ . Die entstehenden flachen Krystallfitter zeigten ein Verhältnis von Dicke: Durchmesser von der Größenordnung  $1:10^4$ . Wollte man hieraus den Schluß ziehen, daß  $a$  an den Randflächen  $10^4$  größer sei als an den Basisflächen, so müßte die Abscheidungsgeschwindigkeit an den Krystallen  $10^4$  mal kleiner sein als an fl. Hg. Das widerspricht dem an festem Hg gefundenen Wert von  $a$  (90%). In der Tat ist auch die beobachtete Wachstumsgeschwindigkeit der Krystalle etwa 1000mal größer, als sie es bei Richtigkeit dieser Annahme sein dürfte. (Ztschr. f. Physik 7. 13—17; Physik. Ber. 3. 57—58. Referent WESTPHAL.) PFLÜCKE.

**M. Volmer**, *Über die Molekülabscheidung an Krystallen und die Bravais'sche Regel*. Nach einer empirischen Regel von BRAVAIS sollen im allgemeinen die dichtesten Netzebenen die geringste Wachstumsgeschwindigkeit zeigen. Auf Grund der Verss. von VOLMER und ESTERMANN (Zeitschrift für Physik 7. 1 u. 13; C. 1922. I. 921 u. vorst. Ref.) stellt sich der Vorgang der Molekülabscheidung nunmehr folgendermaßen dar. Wenn ein Molekül eine geschlossene Netzebene trifft, so dringt es nicht ein, bleibt aber in dem der Fläche vorgelagerten Anziehungsfeld und setzt dort seine Wärmebewegung fort, die nach zwei Richtungen translatorisch, in der dritten oscillatorisch ist. Ein solches Molekül kann entweder wieder verdampfen, wozu nicht die ganze Verdampfungswärme, sondern nur ein geringerer Betrag die Adsorptionswärme, erforderlich ist. Die Moleküle können zweitens an den Rand der Fläche gelangen und von dort auf eine andere Krystallfläche. Es können endlich mehrere Moleküle auf der Fläche zusammenhaften, was zur B. einer neuen Gitterebene führt. Vf. zeigt, daß nach dieser Vorstellung entsprechend der BRAVAIS'schen Regel das Wachstum der dünneren Netzebenen größer ist als das der dichteren. Die absolute Größe einer Fläche sollte nach der Vorstellung des Vfs. von Einfluß auf ihre relative Wachstumsgeschwindigkeit sein. Der Effekt hat sich in der erwarteten Größenordnung nachweisen lassen. Eine weitere Bestätigung der Auffassung ist darin zu sehen, daß, falls man durch einen Molekülstrahl lediglich einer dazu senkrechten Krystallfläche Moleküle zuführt, die neue Krystallb. stets etwa in der Mitte der Fläche erfolgt. Auch der Einfluß der Dampfkonzentration auf den Wachstumsvorgang entspricht den Erwartungen. (Physikal. Ztschr. 22. 646—47. 1/12. [18—24/9.\*] 1921. Hamburg, Physikalisch-Chem. Lab. BYK.

**Max Planck**, *Absolute Entropie und chemische Konstante*. EHRENFEST und TRCAL (Ann. der Physik [4] 65. 609; C. 1922. I. 3) haben Bedenken gegen die Festlegung der Entropie  $S$  durch die Formel  $S = k \log W$  (1) geäußert ( $k$  BOLTZMANN-PLANCK'sche Konstante,  $W$  Zustandswahrscheinlichkeit). Um diese Bedenken zu zerstreuen, berechnet Vf. die Entropie eines idealen einatomigen Gases auf Grund der Gleichung (1). Die vollständige Identifizierung aller sich nur durch Permutation gleichartiger Atome unterscheidenden Zustände des Gases ist nach dem Vf. notwendig. Sie ist nicht, wie man vielleicht denken könnte, im Widerspruch zu der Art der Berechnung der Wahrscheinlichkeit, bei der die Abzählung der Komplexionen dadurch ermöglicht wird, daß gleichartige Gebilde durch Numerierung voneinander ausdrücklich unterscheiden werden. Denn die Berechnung der Wahrscheinlichkeit eines Systems von Gebilden hat mit der Beschaffenheit eines einzelnen Gebildes gar nichts zu tun. Was behufs Abzählung der Komplexionen individuell unterschieden und daher numeriert wird, sind die Gebilde, d. h. im vorliegenden Fall die Gasmodelle, nicht aber die Atome eines einzelnen Modelles. (Ann. der Physik [4] 66. 365—72. 10/1. 1922. [31/10. 1921].) BYK.

**W. H. Keesom**, *Die van der Waals'schen Kohäsionskräfte. Berichtigung*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 22. 129; C. 1921. III. 1496.) Vf. beanstandet die Art und Weise, in der DEBYE von der mittleren reduzierten Zustandsgleichung Gebrauch macht, da dabei der Sonderstellung der tief siedenden Gase nicht ausreichend Rechnung



getragen wird. In die Berechnung des Quadrupolmoments des  $H_2$  durch den Vf. hat sich ein Rechenfehler eingeschlichen. Er gibt nunmehr das Quadrupolmoment berichtigt zu  $1,17 \cdot 10^{-20}$  elektrostatische Einheiten  $\times cm^2$  an. Damit entfällt die Übereinstimmung zwischen dem Quadrupolmoment aus der Zustandsgleichung und aus dem BOHR-DEBYE'schen Modell. (Physikal. Ztschr. 22. 643—44. 1/12. [12/9.] 1921. Utrecht.)

BYK.

Wilder D. Bancroft, *Notiz über Kontaktkatalyse* (Vgl. Journ. Physical Chem. 21. 580. 1917; C. 1921. III. 762). Vf. stellt fest, daß bereits in einer i. J. 1888 erschienenen Abhandlung J. J. THOMSON (Applications of Dynamics to Physics and Chemistry 1888. 203, 234) gezeigt hat, daß ein fester Katalysator das Gleichgewicht zu verschieben vermag, und daß er ebendasselbe das Kriterium für die Richtung angegeben hat, in der die Verschiebung stattfindet. Die Behauptung, es sei thermodynamisch unmöglich, eine Verschiebung des Gleichgewichts durch einen festen Katalysator herbeizuführen, ist somit widerlegt worden, bevor sie ausgesprochen wurde. (Journ. Physical Chem. 22. 433—38. Juni 1918. Boston, Cornell Univ.)

BÖTTGER.

## B. Anorganische Chemie.

James H. Walton und Llewellyn B. Parsons, *Darstellung und Eigenschaften der Wasserstoffpersulfide*. Zur Darst. der Verbb.  $H_2S_2$  und  $H_2S_3$  mengen Vf. in einem 3 l-Kolben 2 kg kristallisiertes Natriumsulfid mit 300 g Schwefelblumen, fügen 800 g W. hinzu und erwärmen den mit einem BUNSENSCHEN Ventil verschlossenen Kolben 3—4 Stdn. auf dem Wasserbad, bis vollständige Lsg. eingetreten ist. Die Lsg. fließt nach dem Erkalten langsam (etwa 3 l pro Stde.) in 3 l wss. HCl (D. 1,19), die sich in einem von Eis-Kochsalz-Gemisch umgebenen Glaszylinder befindet und während des Zuflusses durch einen Rührer kräftig durchgerührt wird. Die Mündung des Zufußrohres soll sich unterhalb der Oberfläche der Säure befinden, deren Temp. zwischen  $-4^\circ$  und  $-10^\circ$  liegen soll. Nachdem  $1\frac{1}{2}$  l der Polysulfidlsg. hinzugeflossen sind, steigen die Persulfide als brauner Schaum empor, wobei sie sich gleichzeitig unter Entw. von  $H_2S$  zersetzen. Man unterbricht den Zufluß, ersetzt den Zylinder durch einen zweiten mit abgekühlter HCl, läßt abermals Polysulfidlsg. hinzufließen u. s. f. Nach 2 Stdn. haben sich die zunächst eine Emulsion bildenden Persulfide zu Boden gesetzt. Man trennt sie durch einen Scheidetrichter, trocknet mittels  $P_2O_5$  und trennt sie durch Dest. aus einem Quarzkolben, weil sie durch das Alkali des Glases zers. werden. Die Dest. erfolgt im luftverd. Baum durch Erhitzen des Rohprod. in einem Glycerinbad auf  $120^\circ$ . Das dem Kühler entströmende Kühlw. wird zur Abkühlung des als erste Vorlage dienenden Quarzkölbchens benutzt, in dem sich ziemlich reines  $H_2S_2$  ansammelt. Das noch gasförmig bleibende  $H_2S_2$  wird in einem Reagenzglas durch festes  $CO_2$  verflüssigt. *Wasserstofftrisulfid* ist ein bewegliches, gelbes Öl mit einem an Campher und an  $S_2Cl_2$  erinnernden Geruch, dessen Dampf die Nasen- und Augenschleimhäute stark angreift. Beim Abkühlen verschwindet (wie beim S) die gelbe Farbe. Es ist l. in Bzl., Toluol, Chlf.,  $CS_2$ , Ä. und Heptan, wird aber von A., Ketonen,  $C_6H_5NO_2$ ,  $C_6H_5NH_2$  und Pyridin katalytisch zers. Geringe Mengen von Verunreinigungen in den genannten Lösungsmitteln bewirken ebenfalls eine Zers., wobei sich weiße, perlmutterartige Krystalle von S ausscheiden, die bald in gelben rhombischen S übergehen.  $H_2S_3$  besitzt keinen bestimmten F., sondern erstarrt beim Abkühlen nach Art des Glases. Beim Erwärmen bleibt das Thermometer bei  $-52^\circ$  bis  $-53^\circ$  für 1 Min. konstant. Im Vakuum kann es unzers. dest. werden, beim Erhitzen unter Atmosphärendruck schäumt es stark, entwickelt  $H_2S$  und hinterläßt eine dicke gummiartige Lsg. von S in Persulfid. *Wasserstoffdisulfid* ist ein farbloses, bewegliches Öl von stärkerem, die Schleimhäute mehr angreifendem



Geruch. Es kann unter Atmosphärendruck dest. werden. Kp.  $74,5^{\circ}$ . Es ist in denselben Lösungsm. l. wie  $H_2S_3$ , wird aber durch Verunreinigungen leichter zers. als dieses. Beim Abkühlen verhält es sich wie  $H_2S_3$ ; der langsame Anstieg des Thermometers beim Erwärmen erfolgt zwischen  $-90^{\circ}$  und  $-88^{\circ}$ .

Wegen der leichten Zersetzbarkeit des  $H_2S_2$  wurde bei den folgenden Vers.  $H_2S_3$  benutzt. Seine Lsg. in Ä. gibt mit den Lsgg. von Kupferoleat,  $FeCl_3$ ,  $SnJ_4$ ,  $HgBr_2$  in Ä. einen bezw. rotbraunen kolloidalen, weißen im Überschuß l., lederfarbenen, gelben Nd. In Ä. gel.  $AgNO_3$  wird nicht gefällt. Die Lsg. von  $H_2S$  in Ä. verhält sich ebenso wie diejenige von  $H_2S_3$ ,  $Ag_2O$ ,  $CuO$ ,  $PbO_2$  und  $HgO$  zers. beim Übergießen mit  $H_2S_3$  dieses mit großer Heftigkeit, sodaß Entzündung eintritt;  $PbO_2$ ,  $SnO_2$  und  $Fe_3O_4$  rufen eine stürmische Entw. von  $H_2S$  hervor, während  $As_2O_3$ ,  $As_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $BaO_2$  und  $MnO_2$  nur eine langsame Zers. bewirken.  $KMnO_4$  und  $K_2Cr_2O_7$  zers.  $H_2S_3$  rasch,  $KMnO_4$  häufig unter Entzündung.  $CuSO_4$  zers.  $H_2S_3$  sehr schnell, wobei es sich schwarz färbt, die Sulfate von Fe, Al, Ni, Zn und Mn bewirken eine langsame Zers. Ebenso verhält sich  $Al(NO_3)_3$ , während die Nitrate von Pb, Ag und Cu die Verb. rasch zers. Bei Berührung mit  $Fe(NO_3)_3$  tritt zunächst keine sichtbare, dann eine zunehmend heftiger werdende Zers. ein. Die Chloride von Mn, Na, Cd,  $NH_4$  und Pb zers.  $H_2S_3$  nur langsam;  $SbCl_3$  löst es auf, worauf Zers. eintritt. Die Chloride von Cu und Pb werden unter gleichzeitiger Zers. des  $H_2S_3$  schwarz, ebenso verhalten sich das Acetat, Bromid und Oleat des Cu.  $SbJ_3$  bildet mit  $H_2S_3$  eine rote Lsg., die sich bald zers. Massive Metalle bedecken sich mit einer Schicht der Metallsulfide, pulverförmiges As, Sb, Zn und Fe rufen eine heftige Zers. hervor. Dagegen sind pulverförmiger Quarz,  $B_2O_3$  und  $P_2O_5$  ohne Wrkg.  $CuS$  und  $As_2O_3$  l. sich nicht in  $H_2S_3$ , sodaß die Darst. der freien Sulfosäuren dieser Metalle nicht gelang. Beim Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohr scheiden sich nach 3 Tagen kleine Krystalle von S aus, nach 5 Tagen sind zwei Flüssigkeitsschichten entstanden, eine untere schwere und zähe, darüber eine leicht bewegliche und farblose, die wahrscheinlich  $H_2S$  ist. Gleichzeitig enthält die Röhre große Krystalle von S. Nach weiteren zwei Tagen ist auch die schwere Fl. verschwunden, die Röhre enthält nur noch fl.  $H_2S$  und krystallisierten S. Entgegen den Behauptungen von BRUNS und BORGIO (Gazz. chim. ital. 38. 272, 292; C. 1908. I. 2009) sind  $H_2S$  und  $H_2S_3$  im fl. Zustand miteinander mischbar; bei größerem Gehalt das  $H_2S_3$  an S ist die Mischbarkeit unvollkommen. Bei  $17^{\circ}$  bis  $20^{\circ}$  löst 1 Mol.  $H_2S_3$  8 Mol. S, falls das gesamte Wasserstoffsulfid als Trisulfid vorhanden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2539—2548. Dez. [20/9.] 1921. Madison [Wisconsin], Univ.)

BÖTTGER.

A. Damiens, Über das Tellursubbromid  $TeBr_2$ . (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 300; C. 1922. I. 312.) Das früher nur gasförmig erhaltene Tellursubbromid wurde auf zwei verschiedenen Wegen im festen Zustande dargestellt. 1. Das durch Erhitzung einer Mischung von  $TeBr_4$  u. Te im Verhältnis der mittleren Zus.  $TeBr_2$  auf  $225^{\circ}$  im Vakuum dargestellte Gas wurde plötzlich an einem mit einer Aceton- $CO_2$ -Mischung beschickten Quarzgefäß auf  $-60^{\circ}$  abgekühlt; das Subbromid schlägt sich dann im festen Zustande nieder und kann aus trockenem Ä. bei  $-80^{\circ}$  umgelöst werden. 2. Derselbe Körper entsteht durch Red. einer äth. Lsg. von  $TeBr_4$  durch den Ä. selbst als Reduktionsmittel bei Einw. von Licht oder, auch im Dunkeln, durch sehr fein verteiltes reines Te.  $TeBr_2$  ist ein schokoladenbrauner amorpher Körper, mit grünlich gelber Farbe in trockenem Ä. l., aus dem es bei  $-80^{\circ}$  z. T. ausfällt. Die grüngelbe Farbe der äth. Lsg. erlaubt es, den Körper von der schwarzen festen Lsg. von Te u.  $TeBr_4$  zu unterscheiden, da  $TeBr_4$  bei gewöhnlicher Temp. mit lebhaft gelber Farbe in Ä. l. ist, bei  $-80^{\circ}$  aber gar nicht.  $TeBr_2$  ist äußerst empfindlich gegen Spuren von W. Auch die trockene äth. Lsg. zers. sich im Laufe einiger Stdn. in Te u.  $TeBr_4$ . Sowohl im gel., wie



im gasförmigen Zustande besteht ein Gleichgewicht:  $2\text{TeBr}_2 \rightleftharpoons \text{TeBr}_4 + \text{Te}$ . Bei Einw. von viel W. oder von Alkalien tritt Hydrolyse nach folgender Gleichung ein:  $2\text{TeBr}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{TeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Te} + 4\text{HBr}$ .  $\text{TeBr}_2$  ist l. in Chlf. Best. des F. ist nicht möglich. Der Körper hat ungesätt. Natur. Bei Zusatz von äth. J-Lsg. zu der äth. Lsg. von  $\text{TeBr}_2$  färbt sich die Lsg. rot und beim Eindampfen entstehen schöne rubinrote Krystalle des *Tellurbromojodids*, das keine feste Lsg. von  $\text{TeBr}_4$  u.  $\text{TeJ}_4$  ist, da  $\text{TeJ}_4$  fast unl. in Ä. ist. In thermochemischer Hinsicht ist auffallend, daß die Sättigung der beiden ersten Valenzen des Te durch Br weniger Wärme freimacht, als die der beiden letzten Valenzen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 1063—70. 20/12. [11/11.] 1921.)

BISTER.

**Benjamin S. Neuhausen** und **W. A. Patrick**, *Untersuchung des Systems Ammoniak-Wasser als Basis für eine Theorie der Lösung von Gasen in Flüssigkeiten*. Behufs Ermittlung der oberhalb einer wss. Lsg. von  $\text{NH}_3$  befindlichen Dampfphase haben Vff. ein statisches Verf. zur Messung der Partialdrucke ausgearbeitet, welches auf folgenden Erwägungen beruht. Einer Lsg. von bestimmter Zus. kommt ein bestimmter Gesamtdruck zu, der die Summe der Partialdrucke  $p_A$  und  $p_B$  der Komponenten A und B darstellt, wobei  $p_B > p_A$  sein mag. Wird etwas Dampf von A in den Raum gebracht, so wird der Sättigungsdruck von A überschritten, und etwas Dampf von A kondensiert sich. Infolgedessen löst sich etwas von dem gasförmigen B in diesem Kondensat von A, und es kommt zu einem neuen Gleichgewicht, an dem eine in Bezug auf B etwas weniger konz. Lsg. beteiligt ist, und falls, wie es beim W. und  $\text{NH}_3$  zutrifft,  $p_B$  sehr viel größer ist als  $p_A$ , so wird der Teildruck von B in wahrnehmbarer Weise vermindert, derjenige von A ein wenig vergrößert. Der Gesamtdruck wird also erniedrigt, weil das Volumen durch die geringe Menge des Kondensats nicht merklich vergrößert worden ist. Mittels dieses Verf. wurden die Teildrucke vom W. und  $\text{NH}_3$  oberhalb konz.  $\text{NH}_3$ -Lsgg. bei 0, 20 und 40° gemessen, wobei die Teildrucke des  $\text{NH}_3$  zwischen 1000 und 4000 mm schwankten. Sie wurden bis auf 4—2 mm, diejenigen des W. bis auf 0,08 mm genau bestimmt. Die Löslichkeit des  $\text{NH}_3$  in W. wurde bei 0, 20 und 40° bei Drucken von 750 bis 3600 mm gemessen, ebenso die D. der erhaltenen Lsgg. Vff. erweitern die zuerst von GRAHAM aufgestellte Theorie, nach der die gel. Gase Fl. sind und die Gaslsgg. somit Gemische von Fl. darstellen, und teilen die Lsgg. verschiedener Gase in Fl. auf Grund einiger physikalischer u. chemischer Eigenschaften der Gase ein. Die von PATRICK und MC GAVACK (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 946; C. 1920. III. 786) für die

Adsorption von  $\text{SO}_2$  an Kieselsäuregel aufgestellte Formel:  $V = K(P\sigma/P_0)^{\frac{1}{n}}$ , in der V das Vol. des von 1 g W. gel. Gases im fl. Zustand,  $P_0$  der Dampfdruck und  $\sigma$  die Oberflächenspannung des verflüssigten Gases, P der Gasdruck im Zustand des Gleichgewichtes ist, gibt die von den Vff. erhaltenen Ergebnisse für  $\text{NH}_3$  gut wieder. Die Konstanten K und  $1/n$  sind 0,49, bzw. 0,69. Auch die Löslichkeit von HCl,  $\text{SO}_2$  und  $\text{CO}_2$  in W. wird durch die Formel gut wiedergegeben. (Journ. Physical Chem. 25. 693—720. Dez. 1921. Baltimore [Maryland], JOHN HOPKINS Univ.)

BÖTTGER.

**H. W. Foote** und **S. B. Brinkley**, *Eine Methode zur Darstellung von trockenem Ammoniak*. Wenn man über trockenes Ammoniumthiocyanat  $\text{NH}_4\text{SCN}$  leitet, so wird es begierig absorbiert und bei sanfter Erwärmung in gleichmäßigem Strom wieder abgegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1178—79. Mai. [17/2.] 1921. Yale Univ.)

MARK.

**Julius Meyer** und **Walter Wagner**, *Nitrosylselensäure*. Die Säure der Formel  $\text{SeO}_3(\text{OH})(\text{O}\cdot\text{NO})$  wurde durch Einw. von fl.  $\text{N}_2\text{O}_5$  auf wasserfreie Selensäure unter Eiskühlung erhalten. Schneeartige M. Wirkt ätzend auf die Haut u. wird durch



W. sofort zers. F.  $80^\circ$  unter Zers. L. in A., konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Selensäure, unl. in Ä. Reagiert sofort mit Aminen. — Mit  $\text{HNO}_3$  scheint  $\text{SeO}_3$  nicht zu reagieren. Trägt man festes  $\text{NaNO}_2$  in 95%ig. Selensäure unter Eiskühlung ein, so erfolgt ohne Gasentw. und Verfärbung Lsg., beim Verd. mit W. werden reichlich Stickoxyde entwickelt. Ob die von LENHER u. MATHEWS (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 516; C. 1906. I. 1774) aus  $\text{N}_2\text{O}_4$  u. 83%ig. Selensäure bei Kühlung mit festem  $\text{CO}_2$  erhaltene Verb. *Dinitrosylselensäure*,  $\text{SeO}_3(\text{O} \cdot \text{NO})_2$ , ist, muß im Hinblick auf die blaue Farbe als fraglich bezeichnet werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 690 bis 692. 11/3. [9/2.] Breslau, Univ.) RICHTER.

Harry B. Weiser und Allen Garrison, *Die Oxydation und Luminescenz des Phosphors*. III. (II. vgl. Journ. Physical Chem. 25. 349; C. 1922. I. 178). Die Dämpfe einer großen Anzahl organischer Verbb. beeinflussen die Geschwindigkeit der Oxydation des P in den meisten Fällen so, daß sie die Oxydation verzögern; nur Nitrobenzol und Diphenylamin beschleunigen sie.  $\text{P}_4\text{O}_6$  ist ein Zwischenprod. der Oxydation des P zu  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; bei der schnellen Oxydation dieses Zwischenprod. findet eine Lichtentw. statt. Die für die schnelle Oxydation des P zu  $\text{P}_4\text{O}_6$  in reinem  $\text{O}_2$  nötige Temp. liegt bei  $27^\circ$  (bei Atmosphärendruck) und ist niedriger als diejenige für die schnelle Oxydation von  $\text{P}_4\text{O}_6$  zu  $\text{P}_2\text{O}_5$ , die  $65^\circ$  (bei Atmosphärendruck) beträgt. In der Regel erhöht die bei der Oxydation des P zu  $\text{P}_4\text{O}_6$  entwickelte Wärme die Temp. in der Reaktionszone so weit, daß sich  $\text{P}_4\text{O}_6$  hinreichend schnell oxydiert, um Licht auszusenden. Die geringe Menge P, die sich unterhalb  $27^\circ$  in einem  $\text{O}_2$ -Strom verflüchtigt, wird zu  $\text{P}_4\text{O}_6$  oxydiert, welches langsam u. ohne Lichtentw. in  $\text{P}_2\text{O}_5$  übergeht. Das hauptsächlichste Oxydationsprod., welches in einem  $\text{O}_2$ -haltigen Gasstrom entsteht, ist  $\text{P}_4\text{O}_6$ , falls die Temp. niedrig und die  $\text{O}_2$ -Konz. in der Reaktionszone gering ist, oder wenn sich Dämpfe auf der Oberfläche der  $\text{P}_4\text{O}_6$ -Teilchen verdichten. Die Ionen, die sich während der Oxydation des P bilden, bestehen aus Oxydteilchen, die geladene Kerne umgeben. Dämpfe werden sowohl an den geladenen als auf den ungeladenen Teilchen adsorbiert und kondensiert. Die letzteren vermindern die Leitfähigkeit der phosphorisierten Luft, weil sie bewirken, daß die geladenen Teilchen zu Boden sinken. Wenn die adsorbierten Dämpfe auf  $\text{P}_4\text{O}_6$  einwirken, vergrößern sie die Oxydationsgeschwindigkeit des P sowohl dadurch, daß sie die Oxydteilchen aus der Reaktionszone entfernen, als dadurch, daß sie die Temp. erhöhen. Nitrobenzol und Diphenylamin wirken auf diese Weise. Sind die adsorbierten Dämpfe chemisch unwirksam, so verhindern sie die weitere Oxydation des  $\text{P}_4\text{O}_6$  und bilden in der Nähe der P-Oberfläche eine Wolke, welche die Einw. verlangsamt. Sind zwei Dämpfe in gleichem Betrag adsorbiert, so bildet der schwerere die dichtere Wolke und übt die größere verzögernde Wrkg. aus. Man kann den Satz aussprechen, daß mit Ausnahme des spurenweise vorhandenen Wasserdampfes Dämpfe, welche die Oxydationsgeschwindigkeit des P beeinflussen, keine Katalysatoren im gewöhnlichen Sinne sind. Sie sind vielmehr lediglich auf den geladenen oder ungeladenen Oxydationsprod. ( $\text{P}_4\text{O}_6$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) kondensiert. Reagieren die Dämpfe mit  $\text{P}_4\text{O}_6$ , so vergrößern sie die Reaktionsgeschwindigkeit, sind sie inaktiv, so verhindern sie die fernere Oxydation und bilden eine Wolke in der Nähe der P-Oberfläche. Diese Wolke nähert sich in dem Maße, wie die Oxydation weniger energisch wird, der Oberfläche und kann endlich eine Schutzhülle bilden, welche die Verdampfung u. Oxydation des P auf ein Minimum herabsetzt. (Journ. Physical Chem. 25. 473–90. Juni 1921. Houston [Texas], The Rice Inst.) BÖTTGER.

A. Short und F. H. Sharpe, *Antimongoldschwefel, seine Zusammensetzung und sein Gebrauch in Kautschukwaren*. Aus einer großen Reihe von Analysen von Antimongoldschwefel, wobei Sb nach der Bromatmethode, der freie S durch Extraktion mit  $\text{CS}_2$  und Ca als Oxalat bestimmt wurden, ergab sich, daß in fast



allen Fällen die Summe des freien S,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und Sb dann 100 ergab, wenn man dieses als  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  in Rechnung setzte. Hierdurch und durch die Zweifel, welche die Vff. in die Zers. des  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  durch Lösungsm. in  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und S setzen, kommen sie zu dem Resultat, daß sich in dem aus SCHLIPPE'schem Salz hergestellten Goldschwefel neben S nur  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  befindet, die sich nach folgender Gleichung bilden:  $2\text{Na}_2\text{SbS}_4 + 6\text{HCl} = 6\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}$ . (India Rubber Journ. 63. 379—80. 11/3.)

FONROBERT.

Eugen Byschkewitsch, *Über die Verflüssigung des Kohlenstoffs*. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 57; C. 1921. III. 453.) Zu den weiteren gemeinsam mit M. Langheinrich ausgeführten Verss. des Vf. diente ein für sie besonders konstruierter allseitig geschlossener Ofen, welcher es ermöglichte, einen zwischen die beiden Kohlelektroden eingespannten Graphitstab als Widerstand zu heizen. Beim Einschalten des Stromes steigt die Stromstärke rasch auf den größten Wert (900 Amp.), bleibt dann konstant und sinkt nach 7—10, manchmal auch erst nach 15 Minuten auf den Wert Null. Der Strom ist dann unterbrochen, weil der Graphitstab da, wo die Stromdichte am größten ist, durchgeschmolzen ist. Beim Öffnen des Ofens erweisen sich die beiden Hälften des Graphitstabes als an die Elektroden angeschweißt, so daß sie mit Gewalt abgerissen werden müssen; die Berührungsfläche mit der Elektrode besteht aus weichem glänzenden Graphit, ebenso ist die Abschmelzfläche sehr weich, glatt und metallglänzend. An der Peripherie, die Seitenflächen des Stabes bedeckend, hat sich ein Kranz aus zahlreichen größeren und kleineren erstarrten Tröpfchen gebildet. Auch anderwärts finden sich derartige Tröpfchenbildungen, wie aus den beigegebenen Photogrammen zu erkennen ist. Die Tröpfchen sind meist klein (0,5—1,5 mm im Durchmesser), bisweilen aber auch von Erbsengröße. Ihre Form läßt erkennen, daß die Oberflächenspannung des fl. C verhältnismäßig groß ist. Sie bestehen immer aus reinem Graphit. Sublimationstemp. und F. des C liegen bei gewöhnlichem Druck nicht weit voneinander. Aus der Superposition dieser beiden Vorgänge erklären sich die aus der Literatur bekannten negativen Ergebnisse einiger Forscher bei den Verss., den C zu schmelzen. Unter günstigen Umständen (hohe Stromleistung und gute Wärmeisolation) kann die Kohle auch durch niedere Stromdichten zum Schmelzen gebracht werden. Im elektrischen Widerstandsofen, der kleinschuppigen Graphit als Widerstandsmaterial enthielt, bildeten sich beim Durchleiten von einphasigem Wechselstrom von etwa 2000 Amp. größere gut ausgewachsene Graphitkrystalle, die deutlich die Symmetrie des trigonalen Krystallsystems erkennen ließen. Ihr Wachstum erfolgt in der Ebene starker Affinitäten. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 445—52. 1/10. [21/7.] 1921. Graphitwerk Kropfmühl-A.-G.)

BÖTTGER.

Eugen Byschkewitsch, *Anmerkung zu meiner Arbeit „Über die Verflüssigung des Kohlenstoffs“*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 27. 445; vorst. Ref.) Die B. der Graphitropfen ist bereits von O. RUFF (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 99. 73; C. 1917. II. 94.) beobachtet worden. Bei diesen Verss. erfolgte indes die Verflüssigung des Kohlenstoffs unter sehr hohen Drucken (1500—3000 Atm.). (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 59. 1/1. 1922. [21/11. 1921.] Kropfmühl bei Passau.)

BÖTTGER.

E. de Mahler, *Über eine allgemeine Methode zur Darstellung der Carbide der Metalloide und über die Existenz der Carbide des Phosphors und des Arsens*. Die Methode besteht in der Einw. der Halogenmetalloidverb. auf die Halogenmagnesiumacetylenverb. von JOSITSCH (J. chim. phys. russe [1902] 34. 242) in äth. Lsg. bei gewöhnlicher Temp., die z. B. nach folgender Gleichung, und zwar quantitativ, verläuft:  $\text{PCl}_2 + 3\text{Mg}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{MgJ} + \text{Cl}_3\text{P}=\text{P}=(\text{C}\equiv\text{C})_2=\text{P} + 3\text{MgJ}_2 + 3\text{MgCl}_2$ . Das Phosphorcarbid  $\text{P}_2(\text{C}_2)_2$  ist ein amorpher, weißer bis gelblicher Nd., unl. in den gewöhnlichen Lösungsm. und weder von verd., noch von konz. Säuren oder Alkalien in der Kälte oder in der Wärme angreifbar. Beim Erwärmen entzündet



es sich und verbrennt unter Entw. von  $P_2O_5$  ohne Abscheidung von Kohle. Das *Arsencarbid*  $As_2(C_2)_3$  ist ein amorpher brauner Nd., der beim Erwärmen oder Reiben explodiert unter Abscheidung von  $As_2O_3$  und Kohle und sich im übrigen wie das Phosphorcarbid verhält. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 1071—73. 20/12. [19/10.] 1921.) BISTER.

J. N. Pearce und Harry B. Hart, *Die freie Energie der Verdünnung und die Aktivitäten der Ionen des Kaliumbromids in wässrigen Lösungen*. (Vgl. MORTIMER und PEARCE, Journ. Physical Chem. 21. 275; C. 1921. III. 995.) Die EK. von Zellen von der Zus.  $Ag | AgBr, KBr(c) | KHg_x$  wurde bei 25, 30 und 35° gemessen, wobei  $c$  zwischen 2,8032 u. 0,0010017 Mol. KBr auf 1000 g W. schwankte, u. aus den Versuchsdaten die Abnahme der freien sowie der Wärmeenergie berechnet, von welcher der chemische Vorgang in den Zellen begleitet ist; ebenso die Abnahme der freien Energie beim Übergang von 1 Mol. KBr von der Konz.  $c$  auf die Konz. 0,1 molar. Ferner wurden Konzentrationsketten ohne und mit Überführung ( $Ag | AgBr, KBr(c_1) | KHg_x - Hg_xK | KBr(c_2), AgBr | Ag$  und  $KHg_x | KBr(c_1), AgBr | Ag - Ag | AgBr, KBr(c_2) | Hg_xK$  bzw.  $Ag | AgBr, KBr(c_1) | KBr(c_2), AgBr | Ag$ ) gemessen und aus den Werten der EKK. die Überföhrungszahlen des  $K^-$ -Ions hergeleitet, so daß der Verlust an freier wie an Wärmeenergie, der bei der Überföhrung von 1 Mol. KBr von der Konz.  $c_1$  zur Konz.  $c_2$  stattfindet, ermittelt werden konnte. Endlich wurden die Aktivitätskoeffizienten des  $Br^-$ -Ions berechnet und mit denjenigen des  $Cl^-$ -Ions verglichen. Sie sind bei allen Konz. bis aufwärts zu 0,5-mol. praktisch einander gleich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2483—92. Dez. [2/8.] 1921; Jowa City [Jowa], Phys.-chem. Lab. des Staates.) BÖTTGER.

Jacob Cornog, *Ein einfaches Verfahren zur Darstellung von kohlendioxydfreiem Natriumhydroxyd*. Dest. W. wird in einem ERLÉNMEYERschen Kolben gekocht, bis das gel.  $CO_2$  vertrieben ist, und nach dem Abköhlen mit so viel  $\ddot{A}$ . übergossen, daß dieser eine 3—4 cm hohe Schicht bildet. Alsdann wirft man Stücke Na, deren Durchmesser nicht mehr als 1 cm beträgt, in die Flasche. Sie sinken in dem  $\ddot{A}$ . unter und bleiben an der Grenzschicht beider Fl. hängen, wo sich eine Lsg. von NaOH bildet, die im W. untersinkt. Die Gefahr einer Entzündung oder Explosion liegt nicht vor, solange die Schicht  $\ddot{A}$ . so tief ist, daß die Na-Stücke nicht gleichzeitig mit dem W. und der Luft in Beröhrung kommen können. Verss., bei denen absichtlich eine Explosion des  $\ddot{A}$ . hervorgerufen wurde, zeigten, daß diese nicht heftig genug war, die offenstehende Flasche zu zertrömmern. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2573—74. Dez. [30/7.] 1921. Columbus [Ohio], Ohio State Univ.) BÖTTGER.

H. Baggesgaard-Rasmussen und Sven Werner, *Untersuchungen über Alkylierungen. I. Alkylierung des Natriumsulfids*. Die reaktionskinetische Unters. der Einw. von  $CH_3J$  oder  $C_2H_5J$  auf  $Na_2SO_3$  hat ergeben, daß dieses Salz in neutraler Lsg. in den tautomeren Formen  $\begin{matrix} Na \\ \diagup \\ NaO \end{matrix} > S \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \\ O \end{matrix}$  und  $\begin{matrix} NaO \\ \diagup \\ NaO \end{matrix} > S = O$  vorliegt, und zwar zu ca. 88% in der a. Form mit sechswertigem S, in der allein es mit dem Alkyljodid reagiert, und die sich durch Einstellung des Gleichgewichts zwischen beiden Formen immer wieder nachbildet. So föhrt die Rk. quantitativ zur B. von Alkylsulfonat; sie ist im wesentlichen bimolekular, verläuft aber ziemlich unregelmäßig, besonders gegen Schluß. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 1073—87. 20/12. [Jan.] 1921. Kopenhagen, Chem. Lab. d. Univ.) BISTER.

R. O. E. Davis, L. B. Olmstead und F. O. Lundstrum, *Dampfdruck vom Lithiumnitrat-Ammoniaksystem*. Unter einer größeren Zahl von Stoffen (mit Ausnahme von Lactase ausschließlich Halogenide oder Nitrate), die trocknes  $NH_3$  absorbieren u. dabei für sich oder bei Ggw. einer geringen Menge W. fl. werden, scheint dem  $LiNO_3$  das größte Absorptionsvermögen eigen zu sein. Vff. maßen



deshalb den gesamten Dampfdruck von sieben Lsgg. dieses Salzes in reinem und in wss.  $\text{NH}_3$  in dem Temperaturgebiet  $-14$  bis  $35^\circ$ . Die Lsgg. üben auf Maschinenstahl, Fe-Draht und Nichrom auch in längerer Zeit keine Einw. aus, wohl aber wird Ni-Stahl nach vielen Monaten etwas angegriffen. Aus den Verss. geht hervor, daß die Lsg. von  $\text{LiNO}_3$  in fl.  $\text{NH}_3$  mit einem geringen Zusatz von W. als *Absorptionsmittel* für das  $\text{NH}_3$  bei seiner synthetischen Darst., am besten in der Nähe von  $0^\circ$ , benutzt werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1575—80. 1/7. [4/4.] 1921. Washington, [D. C.], Bureau of Soils; Fixed Nitrogen Research Lab.) BÖ.

R. O. E. Davis, L. B. Olmstead und F. O. Lundstrum, *Dampfdruck von Ammoniak-Salzlösungen*. Die Dampfdrücke der Lsgg. von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaJ}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CNS}$  in  $\text{NH}_3$  zumeist bei Ggw. von W. wurden bei verschiedenen Temp. gemessen und die Dampfdruckkurve aufgenommen. Die Lsgg. von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{CNS}$  greifen Fe und Stahl an, auch diejenigen von  $\text{CaCl}_2$ , wiewohl nicht so stark, während diejenigen von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  u.  $\text{NaJ}$  keine unmittelbare Wrkg. auf die Metalle erkennen lassen.  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{NaJ}$  werden erst nach Zusatz von W. durch  $\text{NH}_3$  verflüssigt. Am meisten geeignet zur technischen Verwendung als *Absorbens bei der  $\text{NH}_3$ -Synthese* scheint  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  zu sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1580—1583. 1/7. [4/4.] 1921. Washington [D. C.], Bureau of Soils; Fixed Nitrogen Research Lab.) BÖTTGER.

J. J. P. Valetton, *Über die Struktur des Alauns*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 21. 606; C. 1921. I. 724.) Die früher beim Steinsalz besprochenen Zusammenhänge zwischen Struktur und Wachstumsgeschwindigkeiten verschiedener Kristallflächen werden auch beim Alaun aufgesucht unter Zugrundelegung der von NIGGLI korrigierten, von VEGARD und SCHJELDERUP (Ann. der Physik [4] 54. 146; C. 1918. I. 813) annähernd bestimmten Struktur. Nach Vf. verhalten sich die Geschwindigkeiten der wichtigsten Wachstumsflächen  $\{111\}$ ,  $\{110\}$  und  $\{100\}$  wie 1:3,5:7. Die Reihenfolge dieser Geschwindigkeiten erklärt sich in analoger Weise wie vom Vf. bei  $\text{NaCl}$  ausgeführt: Bei  $\{100\}$  folgen nämlich beim Alaun, vergleichbar mit  $\{111\}$  bei  $\text{NaCl}$ , abwechselnd Schichten, die K-Al, und solche, die  $\text{SO}_4$  enthalten, und bedingen schnelles Wachstum. Bei  $\{110\}$ , vergleichbar mit  $\{100\}$  bei  $\text{NaCl}$ , treten Netzebenen mit dem ganzen Molekül  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  auf und erklären das langsamere Wachstum. Daß die Oktaederfläche  $\{111\}$  noch langsamer als  $\{110\}$  des Alauns wächst, wird durch die besondere Atomfolge senkrecht zur Oktaederfläche (O—Al—O— $\text{SO}_3$ —K— $\text{SO}_3$ —O—Al—O usw.) erklärt, da die  $\text{SO}_3$ -Gruppen zwischen 3wertigem Al und einwertigem K fast neutral wirken. (Ztschr. f. Kristallogr. 56. 434. 1/11. 1921.) SPANGENBERG.

A. Massink, *Die Minimumlöslichkeit von Aluminiumhydroxyd in Wasser*.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ist beim isoelektrischen Punkt am schwerlöslichsten; dieser liegt bei  $\text{pH} = \text{ca. } 7$ . Hierauf ist besonders bei der Klärung des W. mit Alaun zu achten. (Chem. Weekblad 19. 66. 18/2. [Februar.] Utrecht, Central-Lab.) GROSZELD.

A. Smits, *Das elektromotorische Verhalten des Aluminiums. Antwort auf eine „Bemerkung“ von A. Günther-Schulze*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 27. 293; C. 1921. III. 1344.) Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Verss., durche welche das Vorhandensein eines Oxydhäutchens aus dem Al des Handels bewiesen werden soll, stellt Vf. fest, daß Al und Hg miteinander in Berührung sein können, ohne daß sich dies nachher in der Entstehung von Oxydbäumchen äußert; daß das nach der Berührung von Al und Hg erfolgende Auftreten von Oxydbäumchen durch Druck eingeleitet werden kann; daß es ferner möglich ist, durch die Berührungsstelle Al-Hg eine Minute lang elektrische Ströme von 100 Milliamp./qcm u. weniger zu schicken, ohne daß nachher Oxydbäumchen auftreten, und daß endlich Vergrößerung der Stromdichte das nachherige Auftreten herbeiführt. Man hat der Frage, ob ein Oxydhäutchen vorhanden ist oder nicht, bei der Unters. des elektro-



motorischen Verh. des Al eine zu hohe Bedeutung beigelegt. Die vom Vf. vertretene Ansicht, nach der die Al-Oberfläche O<sub>2</sub> gel. enthält, der sie in einem in edler Richtung verstörten Zustand erhält, weil er im allgemeinen ein kräftiger negativer Katalysator für die innere Gleichgewichtseinstellung ist, bleibt bestehen, auch wenn ein Oxydhäutchen vorhanden ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 523—26. 1/11. [Aug.] 1921. Amsterdam, Univ.) BÖTTGER.

Wilhelm Prandtl, *Dichte und Molekularvolumen des Lanthan-, Praseodym-, Neodym-, Samarium- und Europiumoxyds.* (Vgl. PRANDTL und RAUCHENBERGER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 120; C. 1922. II. 551.) Die DD. dieser Oxyde sind bisher nur ungenügend bekannt. Vf. hat sie deshalb an den von ihm dargestellten sehr reinen Erden pyknometrisch (in Toluol) bestimmt. Die Oxyde wurden durch Glühen der Oxalate auf etwa 900° hergestellt, wobei man sie in dichtem Zustande erhält, während die Nitrate sehr lockere Oxyde liefern, die adsorbierte Gase enthalten. Mit Einschluß des schon von anderer Seite bestimmten *Gadoliniumoxyds* ergab sich:

Ordnungszahl und At.-Gew.	Oxyd	D. <sup>15</sup> <sub>4</sub>	Mol.-Vol.
57. La 139,0	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,51	50,08
59. Pr 140,9	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,87	48,01
60. Nd 144,3	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,24	46,49
62. Sm 150,4	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,43	46,95
63. Eu 152,0	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,42	47,44
64. Gd 157,3	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,407	48,95

Die D. zeigt also ein Maximum, das Mol.-Vol. ein Minimum bei Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 692—94. 11/3. [1/2.] München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wissensch.) R. J. MEYER.

Arthur B. Lamb und Gorton B. Fonda, *Die Hydrolyse von Dichloro- und Hexaquo-chromichlorid.* Die bisher vorliegenden Messungen der Hydrolyse des Dichlorochlorids waren nach zwei Methoden ausgeführt worden. Einmal durch Potentialmessung einer Wasserstoffelektrode in verschiedenen sauren Lsgg. und zweitens durch Leitfähigkeitsmessungen vor und nach Hinzufügen von Säure. Aber keine der Methoden liefert einwandfreie Resultate. Nun wurde die Hydrolyse auf folgenden zwei Wegen bestimmt: Es wurden die Leitfähigkeiten zweier Lsgg. des Dichlorochlorides miteinander verglichen, die beide HCl enthielten, aber in verschiedenen Mengen. Für die verdünntere Lsg. wird die Konz. so gewählt, daß ein Extrapolieren auf Null noch möglich ist; für die konzentrierte Lsg. so, daß sie eine verlässliche Messung gestattet. Die Konstante, welche das Maß der Hydrolyse angibt, erhält man dann aus der Differenz der Leitfähigkeiten der beiden Lsgg., aus den Konzentrationsverhältnissen u. aus der Leitfähigkeit der reinen Säure.

$$K_g = \frac{h_1(m h_1 + S_1)}{1 - h_1} = \frac{h_2(m h_2 + S_2)}{1 - h_2}$$

worin  $K_g$  die gesuchte hydrolytische Konstante;  $h_1$  u.  $h_2$  die hydrolysierten Anteile in den beiden Lsgg.,  $m$  die molekulare Konz. des Salzes und  $S_1$  u.  $S_2$  die Konz. der Säure in den beiden Lsgg. bedeuten. Mit Hilfe dieser Formel erhält man für  $K_g$  von Dichlorochromichlorid  $1,8 \times 10^{-6}$ . Hierauf wurde die Hydrolyse desselben Salzes bestimmt aus der Umwandlungsgeschwindigkeit des Dichlorochlorides (grün) in das Hexaquo-chlorid. Die Annahmen, die hierbei den Rechnungen zu Grunde gelegt wurden, waren folgende: Zuerst, daß eine fast augenblickliche Hydrolyse des grünen Salzes gemäß der Gleichung:





eintritt und zweitens, daß eine langsame Rk. des entstandenen Prod. mit W. zu einem Monochlorid folgt:



welches sich weiter zum Hexaquohydroxyd umsetzt:



Diese Annahmen gestatten Formeln aufzustellen, mit Hilfe derer man die Geschwindigkeitskonst. der langsamen Rkk, welche für den Gesamtverlauf geschwindigkeitsbestimmend sind, aus Leitfähigkeiten berechnen kann. Diese Leitfähigkeiten können gemessen werden; man erhält  $K_v = 2,0 \times 10^{-6}$  in guter Übereinstimmung mit dem nach der anderen Methode gefundenen Wert. Die letztere Methode kann allgemein zur Best. von  $[\text{H}^+]$  verwendet werden.

Hierauf wurden dieselben Methoden verwendet, um die Hydrolyse des Hexaquo-chromchlorides zu messen; nach der ersten erhielt man für  $K_v = 1,52 \times 10^{-4}$ , nach der zweiten  $K_v = 1,6 \times 10^{-4}$ . Es wurde hier noch als dritte Methode die Zuckerverversionsgeschwindigkeit unter dem Einfluß der entstehenden  $\text{H}^+$ -Ionen gemessen und die Konstante zu  $K_v = 1,6 \times 10^{-4}$  gefunden. Schließlich wurde dieselbe Konstante noch berechnet aus der Abnahme der Leitfähigkeit einer Hexaquo-chloridlsg. durch Hinzufügen von  $\text{HCl}$ , wobei  $K_v = 1,47 \times 10^{-4}$  gefunden wurde und aus der Änderung der Leitfähigkeit bei Zusatz einer Natriumacetat-lsg. bekannter Konz., wobei sich  $K_v$  zu  $1,68 \times 10^{-4}$  ergab. Das Mittel aus diesen fünf voneinander unabhängigen, sehr gut übereinstimmenden Werten ist  $1,58 \times 10^{-4}$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1154—78. Mai [15/3.] 1921. Cambridge [Mass.] MARK.

M. Volmer und I. Estermann, *Über den Verdampfungskoeffizienten von festem und flüssigem Quecksilber*. Bei der Abscheidung der Moleküle eines Dampfes von konstantem Druck an einer sehr k. Wand ist die abgeschiedene Menge in g/ccm

theoretisch  $G = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \sqrt{\frac{T}{M}} p$  ( $M$  = Mol.-Gew.,  $T$  = abs. Temp.,  $p$  = Druck

des Dampfes in dyn/ccm,  $R$  = Gaskonstante). Die Gleichung enthält lauter bekannte oder experimentell leicht bestimmbare Größen. Wird jedoch nur der Bruchteil  $a$  der auffallenden Moleküle kondensiert, der Bruchteil  $1 - a$  aber reflektiert, so muß

die Gleichung lauten:  $G = a \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \sqrt{\frac{T}{M}} \cdot p$ . Besteht zwischen Dampf und

Kondensat Gleichgewicht, so ist die Verdampfungsgeschwindigkeit gleich der Kondensationsgeschwindigkeit. Letztere ist also gleich der Verdampfungsgeschwindigkeit im Vakuum. Ältere Verss. von MARCELIN, KNUDSEN und BENNEWITZ, die Größe  $a$  zu bestimmen, haben keine einheitlichen Resultate ergeben. Vff. greifen das Problem erneut an.

1. In einem sehr gut evakuierten Glasgefäß von der Art eines unversilberten DEWARschen Gefäßes befindet sich im Vakuum ein wenig Hg. Beobachtet wird mit dem Mikroskop die Volumabnahme, infolge Verdampfens, von auf der Innenseite der äußeren Glaswand befindlichen Hg-Tröpfchen, wenn die innere Wand des Gefäßes mit fl. Luft gekühlt wird, während die Außenwand, und damit das Hg-Tröpfchen auf Temp. zwischen 0 und  $59^\circ$  gebracht wird. Die aus den Beobachtungen berechneten Werte von  $a$  schwanken mit einem Fehler von 7% um den Wert 1. Es findet also in diesem Temperaturbereich keine Reflexion von Hg-Molekülen an der Hg-Oberfläche statt.

2. In einem Glasgefäß ähnlicher Konstruktion befindet sich am Boden Hg. In die Höhlung des Gefäßes wird wieder fl. Luft gegossen, während das Hg durch verschiedene Bäder auf Temp. bis zu  $-64^\circ$  gebracht wird. Die Menge des verdampften Hg wird gemessen durch Messung der zeitlichen Änderung des elektrischen Widerstandes des sich an der tiefgekühlten Innenwand zwischen Platinelektroden



niederschlagenden Belags von festem Hg. Die Eichung dieser Apparatur geschieht durch Anschluß an die beschriebenen absoluten Messungen (vgl. Ztschr. f. Physik 7. 13; C. 1922. I. 911). Es ergibt sich das bemerkenswerte Resultat, daß die Größe  $a$  bis herab zur Schmelztemp. des Hg gleich 1 ist, während an festem Hg  $a$  bis zur Größenordnung 85% absinkt.

3. Bei einer dritten Versuchsreihe in einer entsprechend modifizierten Apparatur wird die in einer bestimmten Zeit verdampfte Hg-Menge direkt durch Messung der Volumänderung des Bodenkörpers bestimmt. Vf. finden wieder — in Übereinstimmung mit KNUDSEN —, daß ein Bruchteil der Hg-Moleküle von der Größenordnung 10–15% an festen Hg-Oberflächen reflektiert wird. Vorläufige Messungen an anderen Substanzen, z. B. S, P, Benzophenon usw., haben weit höhere Reflexionen an der festen Phase ergeben. (Ztschr. f. Physik 7. 1–12. 1921; Physikal. Ber. 3. 56–57. Referent WESTPHAL.) PFLÜCKE.

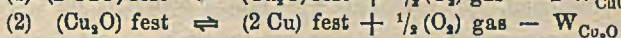
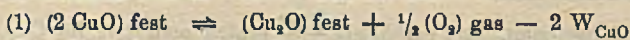
James Kendall und Arthur W. Davidson, *Verbindungen und Löslichkeit in Systemen vom Typus: Schwefelsäure und Metallsulfat*. Es werden die Schmelzkurven neutraler Metallsulfate in 100%  $H_2SO_4$  untersucht für *Ba, Ca, Mg, Al, Zn, Fe, Ni, Pb, Cu, Hg* u. *Ag*. Die Löslichkeit der meisten dieser Salze in konz.  $H_2SO_4$  ist so gering, daß man bei gewöhnlichen Temp. die Kurven nur bis zu geringer Konz. verfolgen kann. Verwendet wurde 100%  $H_2SO_4$  als Lösungsm. mit dem F. 10,4°. Der F. wurde in einem BECKMANNschen App. bestimmt. Sehr häufig traten Unterkühlungen von bis zu 100° ein, und es war schwierig, die M. überhaupt zur Krystallisation zu bringen. Resultate:  $BaSO_4 + H_2SO_4$  geben eine Verb.  $BaSO_4 \cdot 3H_2SO_4$ ; die von BERZELIUS angenommene Formel  $BaSO_4 \cdot H_2SO_4$  konnte nicht bestätigt werden.  $H_2SO_4 + CaSO_4$ : Von den drei in der Literatur vorkommenden Verbb. hat sich nur  $CaSO_4 + 3H_2SO_4$  bestätigen lassen; sie existiert in zwei verschiedenen krystallisierenden Modifikationen.  $MgSO_4 + H_2SO_4$ : Es liegen Angaben über zwei Verbb. dieses Typus vor; gefunden wurde  $MgSO_4 \cdot 3H_2SO_4$ ; die Löslichkeit von  $MgSO_4$  in  $H_2SO_4$  ist so gering, daß die Kurve nur bis zu 1,4 Mol.-% geführt werden konnte. Das System  $Al_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$  besitzt kein Doppelsalz; es ist möglich, daß die extreme Unlöslichkeit von  $Al_2(SO_4)_3$  in  $H_2SO_4$  die Auffindung verhindert hat. Auch beim System  $ZnSO_4 + H_2SO_4$  gelang die Auffindung einer Verb. nicht. Beim System  $Hg_2SO_4 + H_2SO_4$  wurde ein Doppelsalz von der Formel  $Hg_2SO_4 \cdot H_2SO_4$  gefunden, über welches sich auch Angaben in der Literatur vorfinden. Bei  $Ag_2SO_4 + H_2SO_4$  gelang es, zwei Doppelsalze von den Formeln  $Ag_2SO_4 + 2H_2SO_4$  und  $Ag_2SO_4 \cdot H_2SO_4$  sicherzustellen. Letztere Verb. krystallisiert in zwei allotropen Modifikationen, die sich deutlich unterscheiden. Die Löslichkeit der Metallsulfate in 100%ig.  $H_2SO_4$  nimmt vom Li mit 14–28% Mol. bei 25° ab bis zum Hg mit 0,02 Mol.-% bei 25°; dieser Gang stimmt überein mit der Stellung der Metalle in der elektrolytischen Spannungsreihe. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 979–90. Mai [31./1.] 1921. New York [N. Y.] MARK.

George Shannon Forbes und Harriet Isabelle Cole, *Die Löslichkeit von Silberchlorid in verdünnten Chloridlösungen und die Existenz von Argentichloridionen*. (Vgl. FORBES, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1937; C. 1912. I. 1095.) Die Lsgg. verschiedener Chloride, deren Konz. kleiner als  $\frac{1}{10}$ -n. waren, wurden bei 25° mit 0,001-n.  $AgNO_3$ -Lsg. bis zur beginnenden Fällung versetzt. Die Gesamtmenge Ag war unveränderlich durch die Summe  $2 \times 10^{-10}$  (MCl) +  $3,4 \times 10^{-5}$  (MCl) +  $b$  gegeben, in der  $2 \times 10^{-10}$  das Löslichkeitsprod.,  $3,4 \times 10^{-5}$  eine möglicherweise mit einem Komplex  $AgCl_2$  verknüpfte Konstante und  $b$  anscheinend die konstante Summe des als Nd., im dispersen Zustand und als gel. Molekül vorhandenen  $AgCl$  ist. Aus den Versuchsergebnissen wird abgeleitet, daß bei 25° die in 0,0025-n. Chloridlag. in wahrer Lsg. befindlichen Mengen  $AgCl$  am kleinsten sind. (Journ.

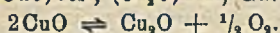


Americ. Chem. Soc. 43. 2492—97. Dez. [12/8.] 1921. Cambridge [Massachusetts], HARVARD College und v. SIMMONS College.) BÖTTGER.

H. S. Roberts und F. Hastings Smyth, *Das System Kupfer-Cuprioxyd-Sauerstoff*. Im Anschluß an vorhergegangene Unterss. wurden folgende Messungen ausgeführt: 1. Die Dissoziationsdrucke der fl. Mischung beider Kupferoxyde im Temp.-Bereich, in welchem sie mit Cuprooxyd im Gleichgewicht steht. 2. Die Zus. der Fl. im Gleichgewicht mit festem Cuprioxyd vom Eutektikum bis 1230°. 3. Messungen des Dissoziationsdruckes bei Abwesenheit fester Phasen bei 1120 u. 1150°. 4. Messungen der Dissoziationsdrucke von Cuprooxyd in einem Temp.-Bereich, wo eine kupferreiche Fl. das Dissoziationsprod. ist. Die beiden Oxyde besitzen bei 1080,2° ein Eutektikum; bei niedrigeren Temp. dissoziiert Cuprioxyd unter B. von O<sub>2</sub> und festem Cuprooxyd, bei höheren Temp. ebenfalls unter B. von O<sub>2</sub> und einer Lsg., welche variable Zus. hat. Der verwendete App. wurde bereits beschrieben (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2582; C. 1921. I. 560), die Toeplerpumpe weggelassen. Anwendung der Phasenregel auf das System O<sub>2</sub>, Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, in welchem sich die beiden Dissoziationsrkk.

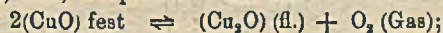


( $W_{\text{CuO}}$ ,  $W_{\text{Cu}_2\text{O}}$  = Reaktionswärme) abspielen, ergibt drei Quadruplepunkte, an welchen alle 4 Phasen (2 feste, 1 fl., 1 gasförmige) im Gleichgewicht sein müssen. Die an diesen Punkten bestehenden Gleichgewichte wurden experimentell untersucht; es sind folgende: I. (CuO) fest, (Cu<sub>2</sub>O) fest, Gas entsprechend der Rk.:



Für diese Rk. wurden die Dampfdrucke von 838,8—1085,0° gemessen; sie sind 4,62 mm Hg, bzw. 435,0 mm Hg.

II. (CuO) fest, fl., Gas, entsprechend der Rk.:



die Dampfdrucke sind hier von 1083,8—1232,5° gemessen worden zu 450 mm Hg bis 44700 mm Hg. — III. Fl., (Cu<sub>2</sub>O) fest, Gas; gefundene Drucke: 1084,2° entspricht 373,7 mm Hg; 1231,3° entspricht 0,95 mm Hg. Es wurde bei den Messungen gefunden, daß häufig zu niedrige u. zu hohe Werte erhalten wurden; zu niedrige, weil festes CuO bei ganz bestimmten Temp. plötzlich die Fähigkeit erlangt, Sauerstoff zu adsorbieren; zu hohe, weil sich häufig eine Flüssigkeitschicht bildete, die den ganzen festen Bestandteil einhüllte. Die Zus. der Schmelze wurde auf alle Fälle durch Analyse festgestellt. Der F. von Cuprooxyd wurde sehr genau bestimmt; er beträgt 1235° bei 0,6 mm. Ferner wurde das Eutektikum zwischen Cuprioxyd und Cuprooxyd festgelegt; es wurden zwei Kurven aufgenommen; das Mittel war 1080,2° bei 402,3 mm. Eine Löslichkeit von festem Cuprioxyd in festem Cuprooxyd konnte nicht festgestellt werden. Aus den gefundenen Daten wurden die in den Gleichungen (1) und (2) auftretenden Dissoziationswärmen, sowie die Schmelzwärmen berechnet, man erhält ca. 87 cal. pro g für Cuprooxyd; auch die Temp.-Abhängigkeit der Schmelzwärmen konnte bestimmt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1061—79. Mai [28/2.] 1921. Washington [D. C.]) MARK.

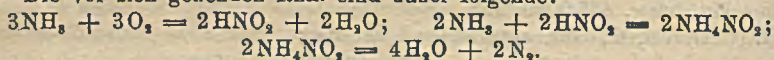
G. Sirovich und A. Cartoceti, *Die Diffusionserscheinungen in festen Metallen und die Zementation der verschiedenen Metalle des Eisens*. I. Zementation des Kupfers durch Ferromangan. Vf. haben eine Cu-Stange von 16 mm Durchmesser u. 150 mm Länge mit einem Gemisch von 95% Ferromanganpulver und 5% Holzkohlepulver im Heraeusofen 48 Stdn. auf 900° erhitzt u. das Eindringen des Ferromangans in das Cu in Tabellen, Diagrammen u. Schlifffbildern eingehend erörtert. Sowohl in gewöhnlicher Luft, als auch in einer CO- u. N-Atmosphäre ergaben sich annähernd



die gleichen Resultate. (Gazz. chim. ital. 51. II. 245—61. Okt. [Juli] 1921. Turin, Lab. d. chem. Metallurg. u. Metallograph. d. Kgl. Polytechn.) DEHN.

G. Scagliarini und G. Torelli, *Beitrag zur Kenntnis des dreiwertigen Kupfers*. Natriumperoxyd oxydiert in alkal. Lsg. Kupferhydroxyd zu einem neuen Oxyd  $Cu_2O_3$ , in welchem das Cu dreiwertig auftritt. Dieses Oxyd ist sauer und gibt sehr instabile „Cuprate“. Man macht eine  $CuSO_4$ -Lsg. alkal., fügt  $Ba(OH)_2$  und Natriumpersulfat hinzu und kühlt sehr rasch mit Kältemischung ab. Die Lsg. wechselt plötzlich ihre Farbe und wird schließlich rot. Diese Farbe rührt von einem feinen Nd. her, der gewaschen wird und folgende Rkk. zeigt: Mit  $H_2SO_4$  entwickelt sich  $O_2$ ; mit  $HCl$  entsteht  $Cl_2$ ; mit  $NH_3$  erhält man  $N_2$ , salpetrige Säure und Spuren von  $HNO_3$ ; Permanganat wird entfärbt. Man hat also ein Peroxyd vor sich. Es gelang, den roten Nd. zu isolieren, wobei infolge seiner großen Zersetzlichkeit Schwierigkeiten auftraten, welche durch Arbeiten mit gut gekühlten Reagenzien vermieden werden konnten. 0,2—0,4 g des Nd. wurden hierauf mit Permanganat versetzt und das überschüssige Permanganat mit Oxalsäure zurücktitriert; hierdurch erhält man den Peroxydsauerstoff. Das enthaltene Cu wurde gravimetrisch bestimmt. Als Verhältnis  $\frac{2 Cu}{O}$  erhielt man 7,69 für  $Cu_2O_3$  (ber. 7,94). (Gazz. chim. ital. 51. II. 225—28. Okt. [Juli] 1921. Bologna, Univ.) MARK.

G. Scagliarini und G. Torelli, *Katalytische Einwirkung von Kupfer auf die Oxydation von Ammoniak mit Persulfat*. Löst man Ammoniumpersulfat in wss.  $NH_3$  und fügt ein wenig Kupfersulfat hinzu, so tritt nach einigem Stehen lebhaftere Rk. mit Gasentw. ein. Das entwickelte Gas ist  $N$ . Der Superoxydsauerstoff des verwendeten Persulfates steht zur Menge des entwickelten  $N$  immer im Verhältnis 3 : 2. Die vor sich gehenden Rkk. sind daher folgende:



Die katalytische Wrkg. der Kupfersalze findet ihre Erklärung darin, daß eine höherwertige Kupfer-Sauerstoff-Verb. entsteht, welche den Sauerstoff an den  $NH_3$  abgibt. Die Annahme einer solchen Verb. steht im Einklang mit der unlängst gemachten Entdeckung dreiwertigen Kupfers im Superoxyd  $Cu_2O_3$  (Gazz. chim. ital. 51. II. 225; vorst. Ref.). Die Messung des entweichenden Stickstoffes kann als quantitative *Best. für Persulfate* verwendet werden und liefert sehr gute Resultate. (Gazz. chim. ital. 51. II. 277—80. Okt. [Juli] 1921. Bologna, Univ.) MARK.

J. B. Cain und J. C. Hostetter, *Die Mitfällung der Vanadinsäure mit dem Ammoniumsalz der Phosphormolybdänsäure*. (Vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. 4. 250; C. 1912. II. 383.) Auf Grund ihrer Verss. über die Mitfällung der Vanadinsäure mit dem  $NH_4$ -Salz der Phosphormolybdänsäure, bei denen die Mengen des gefällten V bei konstant bleibendem Gehalt an V und wechselnden Mengen hinzugefügten P, oder umgekehrt bei konstant bleibendem P und wechselnden Mengen V ermittelt, ferner der Einfluß der Verdünnung, der Temp. und des Gehaltes an  $HNO_3$  auf die Menge des mitgefällten V untersucht wurden, gelangen Vf. zu dem Schluß, daß es sich bei diesem Vorgang um eine Verteilung der Vanadinsäure in einer nicht dissoziierten Form zwischen der Lsg. und der festen Phase handelt. Das Maximum der Adsorption durch die feste Phase erfolgt bei 40 bis 50° und in  $FH_2$ , die 2-n. in bezug auf  $HNO_3$  sind. Die Verminderung der okkludierten Menge durch die Verdünnung ist eine unmittelbare Folge des Verteilungsgesetzes und kann durch die Ggw. von  $NH_4NO_3$  stark vermindert werden, welches wahrscheinlich die Dissoziation des adsorbierten V-Komplexes stark zurückdrängt. Die  $NH_4$ -Vanado-Phosphomolybdate sind wahrscheinlich eine Reihe fester Lsgg., deren Endglieder die  $NH_4$ -Salze der Phosphomolybdän- und der Phosphovanadinsäure sind. (Journ.



Americ. Chem. Soc. 43. 2552—62. Dez. [6/10.] 1921. Washington [D. C.], Bureau of Standards, U. S. Department of Commerce.)  
BÖTTGER.

Wilhelm Biltz und Arthur Voigt, *Sind Tantal- und Niobpentachlorid in geschmolzenem Zustande Elektrizitätsleiter?* Die Befunde HAMPE (Chem.-Ztg. 11. 1110) über die *Leitfähigkeit von Tantal- und Niobpentachlorid* in geschmolzenem Zustande wurden unter sorgfältigem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit nachgeprüft. Der App. für die Darst. und Messung des  $TaCl_5$  ist in Fig. 7 abgebildet. Ein

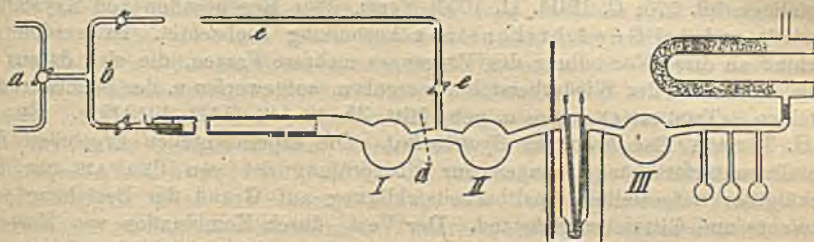


Fig. 7.

Dreiwegstück *a* gestattete die Zuführung von Bombenkohlensäure oder mit W. gewaschenem Bombenchlor, die jeweils mehrere  $H_2SO_4$ -Waschflaschen und eine halbmeterlange Schicht  $P_2O_5$  passiert hatten. Das Verzweigungsstück *b* führte die Gase entweder zum Reaktionsrohr oder in eine Umwegsleitung *c*. Das Reaktionsrohr aus Quarz wurde an die Zuleitung mit Gummistopfen, an den übergeschobenen Stützen der Vorlage I mit einer 5 cm langen Schicht, eingepreßter Asbestschnur gedichtet. Das Verbindungsstück zu Vorlage II war als T-Stück ausgebildet, dessen einer Teil zur Umwegsleitung führte. An Vorlage II schloß sich das Leitfähigkeitgefäß, in das zwei Elektroden eingeführt waren. Dahinter folgte Vorlage III und eine Reihe von Kölbchen, zum Sammeln von Analysenproben; den Abschluß bildete ein abnehmbares  $P_2O_5$ -Rohr. — Ein inniges Gemisch von  $Ta_2O_5$  u. Zuckerkohle wurde in einem Quarztiegel ausgeglüht, noch *h*. in das Quarzrohr gefüllt. Nun wurde im  $CO_2$ -Strom entwässert, indem das Quarzrohr in einem Heräusofen auf  $1000^\circ$ , der freiliegende Teil der Vorlage mit freier Flamme erhitzt wurde. Dann wurden die übrigen Vorlagen bei *d* angeschmolzen und die Entwässerung dieser Teile vorgenommen, während der Ofen auf  $300^\circ$  abkühlte. Nach Ersatz des  $CO_2$ - durch einen Cl-Strom begann die Dest. des  $TaCl_5$  bei  $700\text{--}800^\circ$ . Das Rohprod. in Vorlage I wurde im Cl-Strom nach II überdestilliert, bei *d* abgeschmolzen und das  $TaCl_5$  im  $CO_2$ -Strom in das Leitfähigkeitgefäß übergeführt. Nach beendeter Messung wurde der Inhalt nach Vorlage III und zum Teil in die Probekölbchen gebracht, die abgeschmolzen wurden. Zur Analyse wurde das lockere Kristallpulver in ammoniakalisches W. in einem Glasstöpselgefäß geschüttet. Zur Leitfähigkeitsmessung wurde die übliche Brückenordnung benutzt, als Stromquelle statt eines Induktoriums ein Pendelumformer (Deutsche Telephonwerke, G. m. b. H., Berlin SO. 33, Zeughofstr. 6/9). Das heruntergeschmolzene  $TaCl_5$  wurde in einem Diphenylaminbade auf  $230$ ,  $235$  und  $240^\circ$  temperiert. Bei allen drei Temp. ergab sich die Leitfähigkeit  $k = 0,30 \cdot 10^{-6}$ ; geschmolzenes  $TaCl_5$  ist ein Isolator mindestens von der Güte besten Leitfähigkeitswassers. — Bei der Darst. des  $NbCl_5$  führte nur das Verf. von HEINRICH BILTZ und GONDER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4969; C. 1908. I. 614) zu einem reinen Präparat. Die Darst. erfolgte in dem Meßapp., der ein wenig von dem für  $TaCl_5$  abgeändert war. Die Leitfähigkeitsmessungen ergaben bei  $220^\circ$ ,  $225^\circ$ ,  $230^\circ$  und  $235^\circ$  ohne Unterschied  $k = 0,22 \cdot 10^{-6}$ . In beiden Fällen war die Platinierung der Elektroden angegriffen. — Mit der Feststellung des Isolierungsvermögens geschmolzenen  $TaCl_5$  ist die



Ausnahme beseitigt, die der Gültigkeit des HAMPE-HOESTMANNschen Satzes über den Zusammenhang von Valenzzahl der Elemente u. ihrer Stellung im periodischen System mit dem Leitvermögen der Halogenverb. entgegenstand. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 71—76. 14/12. [15/9.] 1921. Hannover, Techn. Hochsch.) JUNG.

### C. Mineralogische und geologische Chemie.

Hans Przibram, *Probleme der Krystallregeneration*. Vf. hat früher (Ztschr. f. Krystallogr. 39. 576; C. 1904. II. 1006) Verss. über Regeneration von Krystallen angestellt und bei Gewichtskonstanz Ausheilung beobachtet. Es werden im Anschluß an diese Vorstellung des Vorganges mehrere Fragen, die sich daraus in Bezug auf die Art der Wiederherstellung ergeben, aufgeworfen u. der Beantwortung empfohlen. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. 35. 48—49. [11/2. 1918.\*]) SPA.

H. Tertsch, *Zur Frage der Spaltbarkeit*. Die experimentellen Ergebnisse der Krystallstrukturforschung zwingen zur Überprüfung der von BRAVAIS nur für Molekülgitter aufgestellten Spaltbarkeitsklärung auf Grund der Beziehung von Netzdichte und Gitterebenenabstand. Der Vers., durch Kombination von Massenpunkten zu Baugruppen, von Gitterebenen zu Sammelebenen gleicher Belastung die Spaltbarkeit nach Art der BRAVAISschen Auffassung zu erklären, z. B. SCHIEBOLD für den Kalkspat (Leipziger Abh. 36. 65—213; C. 1920. III. 123) scheidet in gewissen Fällen, z. B. bei Betrachtung des verschiedenen Spaltbarkeitsverhaltens von Diamant u. Zinkblende mit ihrer geometrisch gleichen Massenpunktanordnung. — Zieht man nun die elektrischen Kräfte der Gitterbausteine in Rechnung, so wirken beim Gitterbau offenbar gleichzeitig anziehende und abstoßende Kräfte, wenn nicht aus lauter gleichartigen Bausteinen aufgebaute Atomgitter vorliegen. Für letztere führen die durch SCHIEBOLD bezw. den Vf. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. 34. 1; C. 1917. II. 78) abgeänderten BRAVAISschen Anschauungen zu brauchbaren Ergebnissen. In einem Ionengitter, wie bei NaCl, muß die abstoßende Kraft ungleicher, wie auch die anziehende Kraft gleicher Ionen für die Beurteilung der Spaltbarkeit in Betracht gezogen werden. Das Zerspalten erfolgt nicht in einer Gitterebene, d. h. nicht die Ionen werden zerrissen, sondern der Zusammenhang mit Nachbarbausteinen wird unter Überwindung ihrer elektrischen Fernwirkungen zerstört. Die mit der Richtung wechselnden algebraischen Summen der von einem Ion ausgeübten Anziehungs- und Abstoßungskräfte bedingen die Kohäsion in verschiedenen Richtungen. — Da die Kraftwirkung mit dem Quadrate der Entfernung abnimmt, werden für die durchgeführten Überschlagsrechnungen nur die einem Baustein unmittelbar benachbarten gleicher oder ungleicher Art in Betracht gezogen. Da bei Ionengittern die absolute Größe der elektrischen Kräfte gleich und nur dem Vorzeichen nach verschieden ist, werden zur Best. des Kraftverhältnisses die Zahl und die Entfernung der umliegenden Ionen genügen. Für den Zusammenhang von Nachbarbenen kommen dabei die in der untersuchten Gitterebene selbst gelegenen gleichen und ungleichen Nachbarionen nicht in Betracht Wohl aber muß die Neigung der Kraftlinien zwischen wirksamen Nachbarionen und dem betrachteten Mittelion berücksichtigt werden, sie drückt sich als Kosinusfunktion (Verhältnis von Gitterebenenabstand zur wahren Ionenentfernung) aus. — Wird unter diesen Voraussetzungen die algebraische Kräftesumme der für eine bestimmte Fläche wirkenden Anziehungs- und Abstoßungskräfte gebildet, so kommt in deren Vorzeichen zum Ausdruck, ob in der betrachteten Richtung senkrecht zur Fläche die anziehenden oder abstoßenden Kräfte überwiegen. Die größte negative Zahl, die als Kräftesumme gefunden wird, müßte in der Flächennormalen der Spaltfläche zu Tage treten.

Von den drei im regulären Krystallsystem möglichen Spaltbarkeitstypen nach {100}, {110} und {111} werden als Vertreter Steinsalz-, Zinkblende- und Flußspat-



strukturen in der angegebenen Weise durchgerechnet. Es zeigt sich, daß die Kräftesummen bei NaCl für die {100}-Fläche, bei Zinkblende für die {110} Fläche, das erwartete Minimum aufweisen. Beim Flußspat ergeben sich aber zwei verschiedene Kräftesummen für jede Fläche, je nachdem man Ca oder F als Mittellion verwendet. Für F als zentrales Ion ist die zur {111}-Fläche gehörige Summe das Minimum. Da parallel {111} auf eine Ca-Ebene stets zwei F-Ebenen folgen, wird die Spaltbarkeit des Ebenenpaket F—Ca—F mit seinen ziemlich großen Anziehungskräften nicht zerreißen, sondern die Spaltung wird zwischen zwei gleichatomigen F-Ebenen erfolgen, zwischen denen direkt nur abstoßende Kräfte wirken. — Daß die Krystalle trotz der negativen Werte der Kräftesummen nach den Spaltflächen nicht von selbst zerspringen, wird darauf zurückgeführt, daß in erster Annäherung nur die nächstbenachbarten Ionen berücksichtigt wurden. Bei Berücksichtigung auch der ferner gelegenen Ionen werden kleine, aber positive Werte erwartet. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. 35. 13—30. [Januar 1921].) SPANGENBERG.

P. Niggli, *Über Mischkrystallbildung und Polymorphismus*. Anzeige und Bemerkungen zu folgenden Büchern: G. TAMMANN: Die chemischen u. galvanischen Eigenschaften von Mischkrystallen und ihre Atomverteilung. Ein Beitrag zur Kenntnis der Legierungen (1919. Leipzig. L. VOSS) und A. SMITS: Die Theorie der Allotropie (1921. Leipzig. J. A. BARTH). — Während TAMMANN sich gegen eine Betrachtung von Mischkrystallen als feste Lsgg. ausspricht, wird bei SMITS die Lsg. wie im gasförmigen und flüssigen Zustand, so auch im krystallisierten das Normale, entsprechend seiner Hypothese, daß sich alle Konstanten einer bestimmten krystallisierten Phase nicht auf eine Molekülart beziehen, sondern auf ein inneres Gleichgewicht verschiedener, einen „Mischkrystall“ bildender Molekülgruppen. Vf. führt die vom modernen krystallographischen Standpunkt für und wider die beiden entgegenstehenden Meinungen geltend zu machenden Tatsachen ausführlich an und erklärt bei entsprechender Berücksichtigung des gegnerischen Standpunktes beide Anschauungen für berechtigt. (Ztschr. f. Krystallogr. 56. 533—41. 13/12. 1921.) SPA.

K. H. Schönemann, *Über Hysterese und Gitterreaktion bei den zeolithischen Wässerungsvorgängen*. Wiedergabe des wesentlichen Inhaltes der ausführlichen Arbeit (Ber. Sächs. Ges.-Wiss., Math.-phys. Kl. 73. 3; C. 1921. III. 936) unter Betonung der kinetischen Art der von BEUTELL als statisch aufgefaßten Stufenwerte der Gleichgewichtskurven. (Ztschr. f. Krystallogr. 56. 428—29. 1/11. 1921.) SPA.

Rudolf Koechlin, *Über einige Mineralien von Ljubija bei Prijedor in Bosnien*. Von den dortigen Eisenerzlagerstätten werden folgende teils von dort bereits bekannte, teils für den Fundort neue Mineralien aufgeführt: primär Siderit, Quarz, Galenit; sekundär aus FeCO<sub>3</sub> Limonit, aus PbS Schwefel, Anglesit, Cerussit, Leadhillit, Pyromorphit; offenbar aus primärer Zinkblende Hemimorphit und Smithsonit, außerdem die sekundären Mn-Mineralien Pyrochroit, Pyrolusit und Wad, schließlich noch sekundär Beudantit. Ausführlicher werden davon beschrieben: Schwefel in ca. 2 mm großen, zum Teil flächenreichen Krystallen; Cerussit, der meist in Drillingen, außerdem auch als Bleierde vorkommt; Leadhillit in ca. 1 mm großen sechsseitigen Täfelchen oder von oktaederähnlichem Typus; Smithsonit in spitzen Skalenoedern, Pyrochroit in anflugartigen Drusen 1/2—1 mm großer Täfelchen. Beudantit in 1/2—2 mm großen würfelförmigen Rhomboedern mit Basis. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. 35. 1—12. 1921. [3/12. 1917].) SPA.

Berta Krebs, *Der Albit von Rischuna in morphologischer Beziehung*. Material von der Alp Rischuna bei Vals (Graubünden). D.<sup>18</sup> im Mittel 2,623 ± 0,001. Zus.: 63,14% SiO<sub>2</sub>, 20,14% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,15% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,09% CaO, 0,22% MgO, 10,94% Na<sub>2</sub>O, 0,32% K<sub>2</sub>O, 0,12% H<sub>2</sub>O (Analyse von NAIMA SAHLBOM, Stockholm), woraus sich errechnet, daß ein Albit mit im Mittel 3,4-Mol.-% Anorthit vorliegt. Von diesem hierdurch identifizierbaren Material wird nach morphologisch krystallo-



graphischer Beschreibung der sorgfältige Gang der goniometrischen Messung zur Aufstellung des Achsenkreuzes mitgeteilt. Für dieses ergeben sich die Konstanten:  $a:b:c = 0,6352:1:0,5584$ ;  $\alpha = 94^\circ 14,6'$ ,  $\beta = 116^\circ 35,7'$  und  $\gamma = 87^\circ 46,0'$ . (Ztschr. f. Kristallogr. 56. 336—407. 1/11. 1921. Heidelberg.) SPANGENBERG.

Aladár Vendl und Miklós Vendl, *Über Amphibolite aus den Südkarpaten*. Amphibolite aus den Comitaten Hunyad und Szeben, teilweise auch Krassószörény, die als dünnere oder etwas mächtigere Einlagerungen in Gesteinen der Glimmerschiefergruppe auftreten, werden petrographisch-mkr. und chemisch untersucht. Es handelt sich um Plagioklas-, Granat-, Zoisit-, Epidotamphibolite. Übergangstypen zwischen diesen Gruppen sind vorhanden. Vergleich der aus den mitgeteilten 8 Analysen berechneten Werte nach OSANN-GRUBENMANN ergibt, daß F und M in der Gruppe der Zoisitamphibolite auffallend groß sind. Umrechnung von 53 in der Literatur angegebenen zuverlässigen Analysen ergab dieselbe Gesetzmäßigkeit für die meisten Zoisit- und auch Epidotamphibolite. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1922. 3—11. 1/1. Budapest.) SPANGENBERG.

J. Kratzert, *Die kristallographischen und optischen Konstanten des Anorthits vom Vesuv*. Sorgfältige Neubest. der wegen der Bedeutung des Anorthits als Endglied der Plagioklasreihe wichtigen Fundamentalwinkel ergibt als Achsenkreuz  $a:b:c = 0,63523:1:0,55048$ ,  $\alpha = 93^\circ 9,5'$ ,  $\beta = 115^\circ 52,6'$ ,  $\gamma = 91^\circ 16,4'$ . Spaltwinkel (001):(010) =  $85^\circ 52'$ .  $D_{10} = 2,760 \pm 0,003$ . Brechungs-exponenten: I.  $\alpha = 1,5746$ ,  $\beta = 1,5826$ ,  $\gamma = 1,5878$ ; II.  $\alpha = 1,5751$ ,  $\beta = 1,5830$ ,  $\gamma = 1,5882$ . Außerdem wurden Größe des optischen Achsenwinkels, genaue Lage der optischen Achsen und Mittellinien neu bestimmt. Mittel aus 2 chemischen Analysen: 43,34% SiO<sub>2</sub>, 35,31% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,65% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 19,93% CaO, 0,17% MgO, 0,39% Na<sub>2</sub>O, 0,36% K<sub>2</sub>O, 0,21% H<sub>2</sub>O, entsprechend 97,1%  $\pm 2,9\%$  Anorthit als Mittelwert. (Ztschr. f. Kristallogr. 56. 465—88. 13/12. 1921. Heidelberg.) SPANGENBERG.

F. Rinne und Martin Eichler, *Studien über chemische Wirkungen an Kristallen*. 4. Mitteilung. *Ätz- und Lösungserscheinungen am Topas*. (3. vgl. RINNE und ANDERS, Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 73. 117; C. 1921. III. 1111.) Zweck: Kontrolle der Symmetrieklasse, Ermittlung von Beziehungen zwischen Lage- und Wachstumsformen, Aufschluß über relative Lösungsgeschwindigkeiten in den verschiedenen Richtungen. Material vom Schneckenstein i. Sa. Ausführung der Verss. mit einer H<sub>2</sub>O haltigen Ätzkalischmelze (350 g KOH auf 100 g H<sub>2</sub>O) bei 260° im Silbertiegel. Ätz- und Lichtfiguren wurden untersucht auf {100}, {010}, {001}, {011}, {021}, {101}, {110}, {120}, {111}, {112}, {113}. Symmetrieklasse rhombisch bipyramidal bestätigt. Rangordnung der Ätzzonen: {001}, [100], [010], [110]. Lösungsverss. an Kugeln, sowie an würfelförmigen pinakoidalen Ausgangskörpern bestätigen dies und ergeben als Rangordnung der relativen Lösungsgeschwindigkeiten in den Richtungen der Achsen  $a$ ,  $b$  und  $c$ :  $v_c > v_b > v_a$ . Der nach 6-std. Lösungsdauer aus der Kugel erhaltene Lösungskörper ist die Kombination einer Bipyramide mit einem Prisma 2. Art. (Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 73. 232—46. 9/5.\* 1921.) SPANGENBERG.

F. Rinne und Johannes Lorenz, *Studien über chemische Wirkungen an Kristallen*. 5. Mitteilung. *Über Vicinalbildungen, Ätz- und Lösungserscheinungen am Apatit*. (4. vgl. RINNE und EICHLER, Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 73. 232; vorst. Ref.) Material von Ehrenfriedersdorf i. Sa. Vicinalbildung in der Prismenzone ist besonders häufig um {10 $\bar{1}$ 0}, etwas weniger um {11 $\bar{2}$ 0} und fast gar nicht vorhanden um {21 $\bar{3}$ 0}. — Geätzt wurden die Flächen {10 $\bar{1}$ 0}, {11 $\bar{2}$ 0}, {20 $\bar{2}$ 1}, {10 $\bar{1}$ 1}, {10 $\bar{1}$ 2}, {0001}. Ätzmittel: HNO<sub>3</sub> und HCl (verd. 1:10); bei {10 $\bar{1}$ 0} auch noch andere Konz. und außerdem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, konz. KHSO<sub>4</sub> und KCl. Temp. ca. 15°, wenn nötig auch 35—40°. Bestätigung der hexagonal-bipyramidalen Klasse. Ätz- und Lichtfiguren wurden mkr. und am zweikreisigen Goniometer untersucht, die gegen-



seitige Lage in stereographischer Projektion dargestellt. — Lösungserscheinungen an Kugeln und Pinakoidalkörpern wurden an Material von Sulzbach, Jumilla und vom St. Gotthard mittels  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HCl}$  untersucht. Beträchtliche Gestaltsveränderung erst nach 20 Stdn. An den Hauptknoten, wo zunächst tiefe Ätzgrüben entstanden, bildeten sich im Verlauf der Lsg. deutliche Ecken an Stelle von {0001} und {1010} aus. Der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit entspricht ein minimaler Lösungswiderstand. (Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 73. 249—70. 13/6. 1921.) SPA.

Muguet, *Das Blei in den Uranmineralien von Madagascar*. In dem auf Radium ausgebeuteten Mineral *Betafit* finden sich nur Spuren von Pb; bei industrieller Verarbeitung konnte Vf. jedoch ca. 0,6% Pb aus der angewendeten Mineralmenge isolieren. Da Betafit vollkommen kristallisiert ist und fast ohne jede Gangart zur Verwendung kam, weist Vf. die Annahme zurück, daß es sich um Verunreinigung durch andere Pb-Mineralien handeln könnte. Das Blei ist nach Vf. wahrscheinlich als letztes Prod. des Uran-Atomzerfalls vorhanden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 172—73. 16/1.\*)

SPANGENBERG.

K. Spangenberg, *Die verschiedenen Modifikationen des Calciumcarbonates*. Mit Rücksicht auf JOHNSTON, MERWIN und WILLIAMSON (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 41. 473; C. 1916. II. 787), die die Existenz der Vateritmodifikation bezweifeln, werden die Möglichkeiten zur Charakterisierung der verschiedenen Phasen des  $\text{CaCO}_3$ , soweit diese nicht makroskopisch erfolgen kann, besprochen. Es kommen in Betracht: spez. Gew., Verb. bei Umfällung mit Metallsalzlsgg., mkr.-optische Unterss. und Umwandlungsverss. zur Feststellung der Stabilität. Bei Nichtbeachtung von Fehlerquellen können diese Prüfungsmittel zu Trugschlüssen führen. Besonderer Wert wird auf das Ergebnis von Umwandlungsverss. gelegt. — Ktypeit wird als Aragonit, Lublinit als Calcit bestätigt. Vaterit erweist sich durch von Calcit und Aragonit verschiedene Licht- und Doppelbrechung der Sphärolithe und besonders durch Umwandlung in Aragonit, bezw. Calcit als besondere Phase. Die von JOHNSTON, MERWIN und WILLIAMSON neu aufgestellte Modifikation,  $\mu\text{-CaCO}_3$ , konnte bisher nicht bestätigt werden. (Ztschr. f. Kristallogr. 56. 432—34. 1/11. 1921.)

SPANGENBERG.

Waldemar T. Schaller, *Gillespit, ein neues Mineral*. Auf einem von FRANK GILLESPIE gefundenen Handstück aus einer Moräne in der Nähe des Dry Deltas, Alaska, wurde das Mineral zusammen mit Diopsid und Bariumfeldspat gefunden. Das V. des anstehenden Gesteins ist unbekannt, anscheinend handelt es sich um ein Prod. der Kontaktmetamorphose. — Die Analyse des Minerals entspricht  $\text{FeO} \cdot \text{BaO} \cdot 4\text{SiO}_2$ , oder, da Anzeichen von isomorpher Vertretung von FeO u. BaO fehlen,  $\text{Fe}^{II}\text{BaSi}_4\text{O}_{13}$ . Das rote Mineral bildet dickschuppige Massen von 1—5 mm Breite und ähnlicher Dicke. Spaltbarkeit nicht so gut wie bei Glimmer, aber sehr gut nach einer Ebene entwickelt. Härte 4; D. 3,33. Glasglanz; rote Farbe, Strich rosa. Durchscheinend. Optisch einachsige negativ von schwacher Doppelbrechung, starker Pleochroismus;  $\epsilon$  (rosarot) = 1,619,  $\omega$  (blaßrosa bis farblos) = 1,621. Schmilzt vor dem Lötrohr leicht und ruhig zu einer schwarzen, unmagnetischen Kugel. Im Kölbchen erhitzt, nimmt es eine dunkelviolette Farbe an, die sich beim Abkühlen wieder verliert. Durch  $\text{HCl}$  leicht zersetzt, ohne Gelatinieren. Ti ist nicht anwesend, die rote Farbe rührt daher offenbar von den geringen Beimengungen an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  her. Hinsichtlich Eigenschaften und Zus. anscheinend keine Verwandtschaft zu bekannten Mineralgruppen. (Journ. Washington Acad. of Sciences 12. 7—8. 4/1. [24/10. 1921].)

SPANGENBERG.

G. Aminoff und G. Phragmén, *Lauephotogramm und Struktur des Iridosmiums*. Material: blättriges Iridosmium aus Nishnei Tagilsk, Ural. Mittlere D. 19,0; nicht analysiert. Blättchen nach {0001}, 0,1 mm dick, wurden ca. 40 Min. mittels Lilienfeldröhre mit Pt-Antikathode durchstrahlt. Die Ausmessung des Diagramms ergibt



$a:c = 1:1,590 \pm 0,005$ ; die Intensitätsverhältnisse führen zu einem innen zentrierten (dicht gepackten), hexagonalen Elementarparallelepiped, mit 2 Atomen im Elementarbereich; die Atomkoordinaten sind also  $[[0\ 0\ 0]]$ ,  $[[\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2}]]$  und  $a = 2,90 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,60 \text{ \AA}$ . (Ztschr. f. Krytallogr. 56. 510—14. 13/12. [Mai] 1921. Stockholm, Mineral. Inst. d. techn. Hochsch.) SPANGENBERG.

**Emanuel Glatzel**, *Über den Magnetkies von Peterswald bei Spornhau im Altvatergebirge*. Neben Schwefelkies aus der Barbaragrube geförderter Magnetkies zeigt mit Gangart eine D. 4,436, nach Berücksichtigung dieser D. 4,541. Analyse ergab kein Ni und Co, Spuren von Cu, 5,54% Gangart, 57,49% Fe und 35,79% S, entsprechend etwa der Formel  $\text{Fe}_{11}\text{S}_{13} = \{10\text{FeS} + \text{FeS}_2\}$ . Neben der Gangart zeigt sich nach Lsg. im k. HCl eine geringe Menge eines schwarzen Rückstandes, der erst nach Behandeln mit Königswasser in Lsg. geht und nach Vf. wahrscheinlich aus feinst zerteiltem  $\text{FeS}_2$  besteht. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1922. 33—34. 15/1. [Okt. 1921.] Breslau.) SPANGENBERG.

**O. Mügge**, *Zur Kenntnis der optischen und Kohäsions-Eigenschaften des Manganit*. Manganit von Ilfeld, in dünnen Spaltblättchen nach  $\{010\}$ , je nach deren Dicke mit rotbrauner bis hellgelber Farbe durchsichtig, mit geringem, aber merklichen Pleochroismus, sehr starker Doppelbrechung, zeigt, in vielfach zu beobachtender schiefer Auslöschung auf  $\{010\}$  und anderem, Abweichungen von rhombischer Symmetrie, die vielleicht auf Überlagerung hypoparalleler Individuen zurückzuführen sind. — Entsprechend früherem Verf. (N. Jahrb. f. Mineral. 1920. 24; C. 1920. III. 124 [die dort angegebenen Drucke sind zu berichtigen, sie sind alle mit 0,64 zu multiplizieren!]) wurden in  $\text{NaNO}_3$  eingebettete Krystalle gepreßt; oberhalb Drucken von 4300 kg/qcm entstand Translation längs  $\{010\}$ , die näher beschrieben wird. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1922. 1—2. 1/1. Göttingen.) SPANGENBERG.

**O. Gönner**, *Über Pelagosit von der Insel Busi und einigen benachbarten Inseln und Scoglien*. (Nebst Beschreibung eines Gipsüberzugs.) Petrographisch-mkr. Unters. mit dem Ergebnis: Pelagosit ist eine rezente, wesentlich aus  $\text{CaCO}_3$  bestehende B., die als feinkrystalliner Überzug in mannigfacher Form auf vulkanischen wie auf Sedimentgesteinen auftritt. D. und Härte sind etwas höher als bei Calcit. — Eine 3—5 mm dicke, grüne Kruste an der stets feuchten Decke einer Höhle des Scoglio Gagliola bei Busi besteht aus wirt durcheinandergewachsenen linsenförmigen Gipskrystallen, grüne Farbe durch Algen verursacht. (W. GINZBERGER: Beitr. z. Naturgesch. d. Scoglien u. kleineren Inseln Süddalmatiens. I. Teil. Denkschr. Wien. Akad. Math.-naturw. Kl. 92. 29—34; N. Jahrb. f. Mineral. 1921. II. 284—85. 14/1. Ref. R. BRAUNS.) SPANGENBERG.

**E. Schiebold**, *Über die Krystalstruktur des Periklas*. Auf Grund von DEBYE-SCHERRER-, Dreh- u. LAUE-Diagrammen wurde für  $\text{MgO}$  die Steinsalzstruktur festgestellt. Kantenlänge des flächenzentrierten Elementarwürfels = 4,19  $\text{Å}$ , kleinster Atomabstand  $\text{Mg—O}$  beträgt 2,095  $\text{Å}$ . Raumgruppe ist  $\text{O}_h^5$ . Durch Intensitätsmessungen am DEBYE-SCHERRER-Diagramm sollten die Elektronenzahlen für Mg u. O bestimmt werden. Die Rechnung unter Annahme von  $\text{Mg}^{++}$ - und  $\text{O}^{--}$ -Ionen führte zu Widersprüchen mit der Beobachtung, die unter anderem auch durch Abhängigkeit des Beugungsvermögens von der Struktur der betreffenden Ionen erklärt werden. (Ztschr. f. Krystallogr. 56. 430. 1/11. 1921.) SPANGENBERG.

**A. N. Winchell**, *Racewinit, ein eigentümliches Mineral von Erzlagerstätten in Utah*. Fundort: Highland Boy mine bei Bingham als eins der letzten hydrothermalen Umwandlungsprodd. eines porphyrdurchbrochenen Kalksteins. Zus. (zwei Analysen):  $\text{SiO}_2$  43,92 (43,24)%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  23,68 (23,69),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  7,37 (8,05),  $\text{MgO}$  0,50 (0,78),  $\text{CaO}$  2,52 (2,42),  $\text{H}_2\text{O}$  22,04 (21,80). In  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{HNO}_3$  unl., etwas l. in HCl. Frisch blaugrün, allmählich bräunlich schwarz werdend. D. 1,94—1,98, Härte 2,5.



n etwa 1,51. Doppelbrechung etwa wie Quarz; negativ zweiachsig mit großem Achsenwinkel. Grobkrystallin, ohne Spaltbarkeit und Krystallflächen. Muschlicher Bruch. Verlust an  $H_2O$  bei  $110^\circ$ : 10,7%. (Econ. Geol. 13. 611—15. 1918; N. Jahrb. f. Mineral. 1921. II. 144. 15/10. 1921. Ref. W. FLÖRKE) SPANGENBERG.

Jarl A. Wasastjerna, *Über Lichtabsorption in einem pleochroitischen einachsigen Krystall (einem grünen Turmalin von Minas Geraes in Brasilien)*. Ziel: Experimentelle Bestätigung der Abhängigkeit der Lichtabsorption von Wellenlänge und Schwingungsrichtung des einfallenden polarisierten Lichtes. Brechungsindices  $\omega$ , bzw.  $\varepsilon$  des verwendeten Turmalins  $\lambda_{650}$  1,6450, bzw. 1,6247,  $\lambda_{530}$  1,6469, bzw. 1,6266,  $\lambda_{648}$  1,6489, bzw. 1,6286,  $\lambda_{488}$  1,6520, bzw. 1,6317. Sechs zur optischen Achse verschieden geneigte Platten verschiedener Dicke wurden untersucht. Die erhaltenen Werte der auf eine Plattendicke von 1 mm bezogenen prozentualen Lichtabsorption und -durchlässigkeit, sowie für den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  wurden als Funktionen der Plattenneigung in Diagrammen aufgetragen, wobei sich kompliziertere Kurven ergeben. Wird dagegen die Funktion  $\mu = \alpha^{-1/2}$  gebildet, so sind die erhaltenen Kurven Ellipsen. Es bestätigt sich die Abhängigkeit von  $\alpha$  als eine bestimmte Funktion der Schwingungsrichtung. (Översikt av Finska Vetensk.-Societ. Förhandlingar 64. A. 1—8. 19/9. 1921. Sep. v. Vf.) SPANGENBERG.

H. Tertsch, *Schichtenwachstum isomorpher Mischkrystalle*. (Vgl. Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1917. 273; C. 1917. II. 421.) An einem besonders schön zonar gebauten *Turmalinkrystall* von Madagaskar sind auf einem grauen Kerne mit Rhomboederflächen lichtrote, lichtgrüne und nahezu farblose Schichten aufgewachsen derart, daß bereits in kurzem Abstand von den Rhomboederflächen des Kernes diese zum Verschwinden gekommen sind. Die sich ergebende relative Zentraldistanz der rosa Rhomboederfläche ist größer als die aus virtueller Zentraldistanz von Prismen- u. Basisfläche gefundene. Die Erklärung liegt darin, daß den Rosa-schichten bei n. Entw. ihrer Tracht die Rhomboederfläche fremd ist. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. 35. 47—48. [11/2.\* 1918].) SPANGENBERG.

G. Aminoff, *Über Lauephotogramme und Struktur von Zinkit*. Die ZnO Struktur ist bereits von W. L. BRAGG (Philos. Magazine 39. 647; C. 1920. III. 470) nach dessen Reflexionsmethode untersucht. Vf. unternimmt zur Kontrolle der Strukturbest. eine Durchrechnung der Lauediagramme von Spaltstücken nach {0001}. Material: Zinkit von Franklin Furnace. Lichtquelle: Lilienfeldröhre mit Pt Antikathode, 20 Minuten Expositionszeit. Energieverteilung im verwendeten Röntgenlicht aus KCl-Röntgenogramm berechnet,  $\lambda_{\min} \sim 0,20 \text{ \AA}$ . Bei einem Achsenverhältnis  $a : c = 1 : 1,608$  ergibt sich aus dem Lauediagramm  $a \sim 3,3 \text{ \AA}$ , eine Bestätigung für BRAGGS Resultat, daß zwei Moleküle im Elementarbereich vorhanden sind. Dimensionen des hexagonalen Elementarparrallelepeds  $a = 3,22 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,20 \text{ \AA}$ . Die Diskussion der Intensitätsverteilung im Lauediagramm führt zur Raumgruppe  $C_{6h}^{24}$  u. zu zwei Möglichkeiten: 1. Entsprechend der BRAGGSchen Struktur aufstellung  $Zn[[000]]$ ,  $[[\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}]]$ ,  $O[[00p]]$ ,  $[[\frac{2}{3}\frac{1}{3}(p-\frac{1}{3})]]$ , d. h. 2 ineinander gestellte inzentrierte (dichtgepackte) hexagonale Gitter von Zn und O, wo das eine gegen das andere um  $p$  längs der 6 zähligen Achse verschoben worden ist.  $p$  nach BRAGG  $\sim \frac{2}{3}$  entspricht der Intensitätsverteilung des Lauediagramms. 2 Nicht so einfach ist die zweite sich ergebende Strukturmöglichkeit  $Zn[[000]]$ ,  $[[\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}]]$ ,  $O[[\frac{1}{3}\frac{2}{3}p]]$ ,  $[[\frac{1}{3}\frac{2}{3}(p-\frac{1}{3})]]$ . (Ztschr. f. Kristallogr. 56. 495—505. 13/12. [Mai] 1921. Stockholm, Mineralog. Inst. d. Techn. Hochsch.) SPANGENBERG.

Jan Lewinaki, *Der geologische Bau Polens und seine Bodenschätze*. Übersicht über geologische (tektonische und stratigraphische) Verhältnisse und kurze Aufzählung der wirtschaftlich wichtigsten Minerallagerstätten an Steinkohle, Braunkohle, Petroleum, Ozokerit, Steinsalz, Kalisalzen, Eisenerzen, von Zink-, Blei-,



Cadmium-, Kupfererzen und von Schwefel. Die Lagerstätten des oberschlesischen Abstimmungsgebietes sind hierbei sämtlich eingeschlossen. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 32. 634—40. 30/11. 1921.) SPANGENBERG.

H. Imdahl, *Beiträge zur Petrographie von West-Timor*. Mkr. petrographische Unters. und Beschreibung von WANNER gesammelten Materials. Es handelt sich um 1. Tiefengesteine: Quarzdiorit, Quarz-Syenit-Diorit, Hornblendegabbro, Peridotite (Amphibolperidotit, Lherzolith und Serpentine) — 2. Gesteine vom Charakter von Ganggesteinen. — 3. Ergußgesteine: Quarzkeratophyr und Trachyt, Andesite, Diabase und Melaphyre (Amphibol- und Augitdiabase, Diabasporphyr, Augitporphyr, glaseige Diabasgesteine, Melaphyrmandelsteine, Diabas- und Melaphyrtuffe). — 4. Krystalline Schiefer: Granatamphibolit, Granatserpentinegestein, Plagioklasamphibolit, Hornblende-Plagioklasgesteine, kalkhaltiger Chloritschiefer, Glimmerschiefer; Epidotschiefer. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1922. 65—76. 1/2. Bonn, Mineralog. Inst. der Univ.) SPANGENBERG.

V. M. Goldschmidt, *Über die metasomatischen Prozesse in Silicatgesteinen*. Vf. versteht unter Metasomatose eines Gesteins eine Umbildung, bei der dem Gestein Substanz zugeführt wird und wobei die Bindung oder Anreicherung der zugeführten Substanz durch bestimmte chemische Rkk. stattfindet, an denen sowohl ursprüngliche wie neugebildete Mineralien teilnehmen. Bei dieser Auffassung erscheint die Gesteinsbildung durch Metasomatose als ein weit verbreiteter Typus bei dem Vorgange der Metamorphose. Außer der Metasomatose der Silicatgesteine lassen sich die der Carbonatgesteine, Salzgesteine und Sulfidgesteine als Hauptarten unterscheiden. Es wird eine Systematik der Silicatmetasomatose entworfen (a) Zufuhr von Metallverb.: Alkali-, Magnesia-, Kalk-, Eisen-, Nickelmetasomatose; b) Zufuhr von Metalloiden und Metalloidverb.: Fluor-Chlor-Bor-, Schwefel-, Wasser-Kohlensäure-, Phosphor-, Kohlenstoff-, Kieselsäuremetasomatose) und entsprechendes Tatsachenmaterial angeführt. Damit die betreffende Metasomatose überhaupt stattfinden kann, ergibt sich als Bedingung eine bestimmte Minimalkonzentration an zugeführten Stoffen. (Naturwissenschaften 10. 145—52. 17/2.) SPANGENBERG.

E. M. Weston, *Vorkommen von Platin in Südafrika*. Im Nordosten der Capkolonie, südlich von Natal u. zwischen Basutoland u. dem Meere finden sich Lager einer anthrazitischen Kohle, von Eisenerzen u. von sulfidhaltigen Erzen, die Cu, Ni, sowie Au, Ag u. Pt enthalten. Das Pt kommt im Diabas, gemeinsam mit Ir u. anderen Pt-Metallen u. wahrscheinlich auch zusammen mit Fe vor. Chromit oder sonstige Begleitminerale des Pt sind nicht vorhanden. Das Pt kann leicht durch Konz. der Sande oder Behandlung derselben durch Ölfotation gewonnen werden. Neben meist sehr kleinen Körnern kommen auch größere Stücke bis zum Gewicht von 3 g vor. (Engin. Mining Journ. 112. 815. 19/11. 1921.) DITZ.

G. Flink, *Über einige neuere Funde von krystallisierten schwedischen Mineralien*. a) Inosit von Långbanshyttan, rosarote Krystalle in schönen Drusen zusammen mit Baryt und Calcit auf Granat; Krystalle von  $0,5 \times 2 \times 6$  mm, tafelförmig nach {100} und nach der c-Achse gestreckt. — b) Apophyllit von Dannemora auf einer Kluft im Eisenerz, teils auf dem Erz teils auf Babingtonit oder Calcit aufgewachsen; blättrige Massen oder klare, kurz tafelförmige, 1—2 cm große ziemlich flächenreiche Krystalle. (Geol. Fören. Förh. 38. 463—72. 1916; N. Jahrb. f. Mineral. 1921. II. 143—49. 15/10. 1921. Ref. PENTTI ESKOLA.) SPANGENBERG.

G. Berg, *Der Mechanismus der Seifenbildung*. Gegenüber unrichtiger Auffassung der Seifenbildung als einfacher Sonderung nach der D. oder als Abwärtswandern der Erzteilechen in Sanden infolge von Lsg. oder durch Abrutschen zwischen den Sandkörnchen stellt Vf. fest, daß die Ansammlung schwerer Partikel an der Sohle von Flußanschwemmungen im wesentlichen primär, bereits bei der Sedimentation, erfolgt sein muß. Die Seifen sind noch in Zeiten der Erosionsperiode des Flusses



angelegt und nur dort erhalten, wo sie durch leichtere Sedimente einer Akkumulationsperiode des Flusses bedeckt und geschützt wurden. Bei erneuter Erosion können sich in den Sanden obere Erzlagen, Seifen zweiter Ordnung, bilden, die als Erosionsgebilde erkennbar sind. Äolische und die meisten marinen Seifen sind ebenfalls Erosionsbildungen. Trümmerlagerstätten (z. B. gewisse Eisenerzlagerstätten) und andere Lagerstätten (z. B. viele Phosphatgerölllager) auf Emersionsflächen sind genetisch mit den eigentlichen Seifenbildungen verwandt. (Ztschr. f. prakt. Geologie 29. 177—81. Dezember 1921. Berlin.) SPANGENBERG.

Louis Gentil, *Über das Alter der marokkanischen Phosphate*. Vf. weist nach, daß die ausgedehnten Phosphatlager Marokkos zum größten Teil Ablagerungen der jüngeren Kreidezeit sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 42—44. 3/1.\*) SPA.

Felix Machatschki, *Das Magnesitvorkommen im Kaswassergraben bei Großreifling*. Beschreibung von Fundort und Auftreten von krystallisiertem Magnesit; in tafelförmigen hexagonalen Prismen mit Basis in größeren schlecht entwickelten, dunkelrauchgrauen bis fast schwarzen, seltener trübgelblichweißen, und außerdem in kleineren, helleren, regelmäßiger entwickelten Krystallen. D. 3,056, an großem Krystall (9,4325 g) mit hydrostatischer Wage bestimmt. Analyse entsprechend: 2,32%  $\text{CaCO}_3$ , 90,84  $\text{MgCO}_3$ , 4,90  $\text{FeCO}_3$ , 1,09  $\text{MnCO}_3$ , 0,85 in HCl unl. Teilweise bildet der Magnesit Gänge in dunkelgrauem, feinkörnigem Dolomit (nach mitgeteilter Analyse nahezu n. Dolomit mit geringer Verunreinigung durch Silicate). Das letztere Auftreten wird hinsichtlich der Genese des Magnesits besprochen. Vf. ist der Ansicht, daß Lsgg. von Magnesiumsalzen nach Eindringen in Klüfte des Dolomites dessen Umbildung in Magnesit durch Auslaugung des leichter l.  $\text{CaCO}_3$  von den Klüften aus bewirkt haben. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1922. 11—18. 1/1. [Juli 1921.] Graz, Mineralog.-petrogr. Inst. d. Univ.) SPANGENBERG.

Henryk Arctowski, *Die Frage der Kalisalzlager in Polen*. Vf. schließt auf Grund geologischer Befunde, Horst- und Soolenvorkommen auf die Existenz bedeutender, von der Provinz Posen gegen Südosten bis zur Gegend von Kielce und Łysagóra verlaufender Kalisalzlager. (Przemysł Chemiczny 5. 177—85. August 1921.) LORIA.

Ernst Fulda, *Entstehung und Einteilung der deutschen Kalisalzlagerstätten*. Vf. entwickelt seine Auffassung über die Entstehung der deutschen Zechsteinsalzlager, die er als „Nebenmeertheorie“ bezeichnet, und die zwischen OCHSENIUSscher Barrentheorie und der WALTHERschen Wüstentheorie einen vermittelnden Standpunkt einnimmt. Bei seiner Auffassung ergeben sich folgende Gruppen von Salzgesteinen: 1. Ursprüngliche Salze (z. B. bankiges Carnallitgestein). — 2. In der Zechsteinzeit gedeckte Salze (z. B. Hartsalz). — 3. Dynamometamorphe Salze (z. B. Brecciencarnallit). — 4. Posthum gedeckte Salze oder Hutsalze (z. B. Kainitgestein). — Vf. nimmt Eindampfung bei sehr hohen Tempp. (zuletzt über 72°) an; Bedeckung der Salzlauge durch infolge von Verwesung organischer Reste entstandenes Erdöl soll dabei die Verdunstung des W. zur Erreichung dieser Temp. behindert haben. In den tiefsten Stellen des ursprünglichen Zechsteinnebenmeeres bildeten sich drei getrennte Salzseen, ein Hauptbecken in Mittel- und Norddeutschland und zwei kleinere Becken, das eine in Hessen und dem westlichen Thüringen, das andere am Niederrhein. Die Lagerstätten des Hauptbeckens werden entsprechend dem Vorgehen der Preussischen Geologischen Landesanstalt in 5 verschiedene Kalibezirke (Norddeutscher Flachlandbezirk, Magdeburg-Halberstädter, Nordhannoverscher, Südhannoverscher Bezirk und Südhartzbezirk) eingeteilt und ihre einzelnen Kaliwerke aufgezählt. (Ztschr. f. prakt. Geologie 29. 161—65. November 1921.) SPANGENBERG.

Friedrich Schuh, *Beitrag zur Tektonik unserer Salzstöcke*. Wenn von vornherein von durch Krystallisationsvorgänge ausgelösten Kräften (im Sinne von LACHMANN) abgesehen wird, so bleiben als tektonisch wirksame Komponenten



tangentialem (Faltungs-) Druck oder Zug und vertikalem (isostatischem) Druck des Deckgebirges. Vf. setzt an Stelle von STILLES „Faltengitter“ ein in der tektonischen Hauptphase der Kimmeridge-Zeit durch tangentialen Zerrung entstandenes „Spaltengitter“ voraus. Auf Grund von Veress wird sodann die Frage besprochen, in welcher Art die schwereren Schollen des Deckgebirges in das plastische, spezifisch leichtere Salzgebirge einsinken konnten. Mit Hilfe der entwickelten Anschauungen wird eine theoretische Erklärung für die beobachtete Salzstockbreite sowie für die Brüche in der Mantelzone und die Formen der Salzstöcke gegeben. Der Salzaufstieg setzte mit Entstehung der Spalten ein. (Kali 16. 1—10. 1/1. 1922. [August 1921.] Rostock.) SPANGENBERG.

A. Johnsen, *Die Entwicklung der Orthoklaseinsprenglinge im Magma*. Bei Karlsbader Zwillingen von Orthoklas ist der Abstand der Flächen (010) und (010) jedes Einzelkristalles vom Ursprung des Zwillingeindividuums verschieden, und zwar hat stets die Fläche {010} den kleineren Abstand, die an den anderen Einzelkristall stößt. Da zweierlei Verschiebungsgeschwindigkeiten für die an sich gleichwertigen Flächen nach der kinematischen Wachstumstheorie nicht statthaft sein können, müssen ursprünglich die beiden Einzelkristalle eines Karlsbader Zwillinges mit je einer sich genau deckenden Fläche {010} verwachsen gewesen sein. Die im Verlaufe der Krystallisation eintretende Änderung der Mutterlauge veränderte dann die Tracht der krystallisierenden Zwillinge. Untersuchte Dünnschliffe bestätigen die gezogenen Schlüsse. Erst später, etwa durch abgesprengte kleine Teilchen der Zwillinge als Keime hervorgerufen, entstanden die unverzwilligten Orthoklaseinsprenglinge; ihre geringere Größe erklärt sich aus dem geringeren Alter. (Ztschr. f. Krystallogr. 56. 423—24. 1/11. 1921.) SPANGENBERG.

Henry S. Washington, *Die Granite von Washington, D. C.* Veröffentlichung der Analysen von einigen Graniten des Bezirkes, mit kurzer petrographischer Beschreibung. Häufiger als Zweiglimmergranite ( $\text{SiO}_2$  ca. 72%) sind kieselsäureärmere Biotitgranite ( $\text{SiO}_2$  67,5—69,0%). Orthit, Hornblende und Pyroxen wurden nicht beobachtet. (Journ. Washington Acad. of Sciences 11. 459—70. 19/11. [21/10.] 1921. Washington, CARNEGIE Inst.) SPANGENBERG.

Wilhelm Eitel, *Über die polynäre Mischbarkeit der Granatminerale*. Die Ergebnisse früherer Unters. von BOEKE (Ztschr. f. Krystallogr. 53. 149; C. 1914. I. 69) und die diese ergänzenden von FORD (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4]. 40. 33; C. 1915. II. 488) über ternäre Granatmischkristalle werden von Vf. als Grundlage verwendet für eine allgemeine Lsg. der Frage nach gegenseitiger Mischbarkeit aller Granatminerale auf Grund der Theorie der Vielstoffsysteme, speziell der polynären Mischkristalle. Die gewählte polytope Darst. des Fünfstoffsystems Spessartin-Grossular-Almandin-Andradit-Pyrop läßt 1. die Ergebnisse BOEKES und FORDS in einfacher Weise erkennen, 2. feststellen, daß in der Granatgruppe die Fähigkeit zur B. quaternärer und quinäner Mischkristalle jedenfalls nur sehr klein ist. (Ztschr. f. Krystallogr. 56. 526—31. 13/12. 1921.) SPANGENBERG.

Henry S. Washington, *Obsidian von Copan und Chichen Itza*. Obsidian-Nuclei aus Maya-Ruinen von Copan, Honduras; u. Mk. homogenes, farbloses Glas, keine oder wenig Fluidalerscheinungen; Krystallite von Pyroxen und etwas Magnetit als Einschlüsse höchstens im Betrag von 0,01%. Brechungsindices (H. E. Merwin):  $n_c = 1,4896$ ,  $n_D = 1,4920$ ,  $n_F = 1,4976$ ,  $n_G = 1,5022$ . D. 2,366; Zus.: 74,46  $\text{SiO}_2$ , 13,13  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,49  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1,03  $\text{FeO}$ , 0,29  $\text{MgO}$ , 1,25  $\text{CaO}$ , 4,52  $\text{Na}_2\text{O}$ , 4,37  $\text{K}_2\text{O}$ , 0,10  $\text{H}_2\text{O}^+$ , 0,03  $\text{H}_2\text{O}^-$ , 0,45  $\text{TiO}_2$ , 0,09  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 0,05  $\text{MnO}$ ; es liegt ein normaler Obsidiantypus vor. — Obsidianstäbchen, 2—5 cm lang, 5 mm dick, zylindrisch, aus einem natürlichen Brunnen der alten Mayastadt Chichen Itza, Yucatan; u. Mk. Blaseneinschlüsse, fluidal angeordnet, keine Krystallite.  $n_D = 1,489 \pm 0,001$  (H. E. Merwin.) Zus.: 75,88  $\text{SiO}_2$ , 9,67  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,23  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,83  $\text{FeO}$ , 0,21  $\text{MgO}$ ,



0,72 CaO, 5,13 Na<sub>2</sub>O, 4,56 K<sub>2</sub>O, 0,38 H<sub>2</sub>O, 0,10 TiO<sub>2</sub>, Spur MnO. Es zeigt sich Überschuß von Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d. h. es liegt ein Pantellerit-obsidian vor. Bisher ist kein Gebiet von derartigen Alkaligesteinen in Centralamerika oder im südlichen Mexiko bekannt. (Journ. Washington Acad. of Sciences 11. 481—87. 4/12. [4/11.] 1921.)

SPANGENBERG.

Henry S. Washington und H. E. Merwin, *Augit vom Haleakala, Maui, Hawaii-Inseln*. Pechschwarze,  $\frac{1}{2}$ —1 cm lange Krystalle vom Rande des Kraters Haleakala, Insel Maui; gewöhnlicher Augithabitus. Im Dünnschliff blaßgrün, fast farblos;  $\alpha = 1,700$ ,  $\beta = 1,706$ ,  $\gamma = 1,724$ . D. 3,358. Analyse: 47,70 SiO<sub>2</sub>, 6,82 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,36 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,43 FeO, 13,34 MgO, 21,35 CaO, 0,65 Na<sub>2</sub>O, 0,03 K<sub>2</sub>O, 0,15 H<sub>2</sub>O +, 1,89 TiO<sub>2</sub>, 0,23 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,16 MnO. Auffallend ein Gehalt an Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wie er auch in Olivinen von benachbarten Fundorten beobachtet wurde. Diskussion der Analyse unter Ablehnung des TSCHERMAKschen Moleküls (Mg,Fe)O·(Al,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>, der BOEKESchen und ZAMBONINischen Augitauffassung. Deutung als 69,12 CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + 15,13 CaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 5,08 NaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 1,90 MgSiO<sub>3</sub>, 0,40 FeSiO<sub>3</sub>, 8,65 (Al,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Letzteres wird als feste Lsg. in dem im wesentlichen als Hedenbergit-Diopsid, mit beigemischten geringen Beträgen von Aknit und Klinkenstatit, aufzufassenden Augit angenommen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 3. 117—22. Februar 1922. [November 1921]. Washington, CARNEGIE-Inst.)

SPANGENBERG.

N. L. Bowen, *Genetische Merkmale alnoitischer Gesteine von der Insel Cadieux, Quebec*. Hauptgestein ist ein *Monticellit-Alnoit*, wie in der vorläufigen Notiz bereits beschrieben (vgl. Journ. Washington Acad. of Sciences 11. 278; C. 1922. I. 253.). Monticellit unterscheidet sich mit seiner Lichtbrechung  $\gamma = 1,668$ ,  $\alpha = 1,653$ ,  $2V = 70 \pm 5^\circ$  und negativem Charakter leicht von dem Olivin mit  $\gamma = 1,700$ ,  $\alpha = 1,665$ ,  $2V = 90^\circ$ . Zu den früher genannten Mineralien kommt noch *Marialith* hinzu. Untergeordnet kommt ein weiterer Gesteinstypus, *Melilith-Biotitfels* mit wesentlich Biotit und Melilith, untergeordnet Apatit, Olivin, Monticellit, Perowskit und Erz vor, dessen Analyse (H. S. Washington) ergab: SiO<sub>2</sub> 31,10, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10,08, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,04, FeO 3,35, MgO 12,25, CaO 22,77, Na<sub>2</sub>O 1,95, K<sub>2</sub>O 3,56, H<sub>2</sub>O + 0,76, H<sub>2</sub>O — 0,46, CO<sub>2</sub> 4,94, TiO<sub>2</sub> 2,73, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2,01, MnO 0,09. — Genetische Beziehung der Mineralien des Haupttypus untereinander: Ursprünglich Olivin und Augit, auf diese wirkte bei einkender Temp. ein alkal. Magma, das zum Teil wenigstens ihrer Mutterlauge entsprach; als Reaktionsprodd. entstehen Biotit, Monticellit, Melilith, Perowskit, Apatit und Marialith. Das alkal. Magma war nephelinreich, den Nephelinapliten dieser Provinz verwandt. Als Stütze dieser Auffassung werden die in Betracht kommenden Daten des Systems CaO — MgO — SiO<sub>2</sub> herangezogen, sowie Krystallisationsverss. mit geschmolzenen Mischungen von Diopsid, CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, und Nephelin, NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, ausgeführt, aus denen sich ergibt, daß tatsächlich Melilith als deren Reaktionsprod. auftritt. Der Monticellit selbst kann durch Melilith und Biotit ersetzt werden, so daß als Endprod. der Melilithbiotitfels entsteht. Biotit entsteht, weil in dem natürlichen Restmagma, im Unterschiede zum Experiment, Kali und W. gegenwärtig war. Die vorkommenden Melilithe sind teils von positivem, teils von negativem Charakter der Doppelbrechung, teils zonar mit positivem Kern, isotroper Zwischenschicht mit negativer Rinde (vgl. BUDDINGTON, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 3. 35; nachst. Referat). — Monticellit kommt wahrscheinlich als Eruptivgesteinsmineral in verwandten Gesteinen häufig vor. Auch reiner Kalkolivin ( $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) ist in einem verwandten Gestein von Tasmanien (vgl. PAUL, TSCHERMAKs min. u. petr. Mitt. 25. 309; C. 1906. II. 1378) gefunden worden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 3. 1—34. Januar 1922. [Mai 1921.] Washington, CARNEGIE-Inst.)

SPANGENBERG.

A. F. Buddington, *Über einige natürliche und synthetische Melilithe*. (Vgl. FERGUSON u. BUDDINGTON, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 50. 131; C. 1920.



III. 578.) Über 100 synthetische Mischungen von  $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  (Åkermanit),  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (Gehlenit),  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  (Grossular),  $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  (Andradit),  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  (Lagoriolit) wurden erschmolzen. [Verwendung der Abschreckmethode und des früher von FERGUSON u. MERWIN (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 48. 81; C. 1919. III. 213. 1920. III. 74) beschriebenen Ofens.] Die Krystallisation der erhaltenen Gläser wurde bei Temp. über  $1000^\circ$  bei verschiedener Dauer der Entglasung erreicht. Die Homogenität und optischen Eigenschaften der homogene Mischkrystalle bildenden Prodd., sowie die Schmelztemp. wurden bestimmt. Die Mischkrystallreihe von  $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  mit  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  stimmt in ihren optischen Eigenschaften mit den Mineralien der Åkermanit-Gehlenitreihe überein, und zeigt alle Übergänge von optisch-positiver zu optisch-negativer Einachsigkeit. In an den beiden vorgenannten Komponenten reicheren Mischkrystallen ist die Verb.  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  schwach doppelbrechend, negativ einachsigt. — Mischungen von  $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + [90 \text{ Teile } 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + 10 \text{ Teile } 3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2]$  bilden eine vollkommene Mischkrystallreihe, die in Zus. und Eigenschaften völlig den Humboldttilithen, den an Ferrieisen armen Gliedern der Melilithgruppe, gleichen. Die Zus. der Humboldttilithe liegt in einem Bereich, der die niedrigsten Schmelztemp. der genannten Komponenten umfaßt. — Mischungen von  $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 + 3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  sind der Zus. nach den an Ferrieisen reichen Melilithen ähnlich, unterscheiden sich aber, wie Vergleich mit natürlichem Material ergibt, wesentlich durch die Eigenschaften von diesen. Wahrscheinlich bilden sich die entsprechenden natürlichen Melilithe bei niedrigeren Temp., als das synthetische Material dargestellt worden ist. — Zugleich wird über die einzelnen Glieder der natürlichen Melilithe, wie Åkermanit, Gehlenit, Sarcolit, Fuggerit, Humboldttilith und ferrireichen Melilith, zusammenfassend berichtet über chemische Zus. und optische Eigenschaften; dabei werden drei neue Analysen von Humboldttilithen und eine von ferrireicherem Melilith (H. S. Washington) mitgeteilt. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 3. 35—87. Januar 1922. [20/6. 1921.] Washington, CARNEGIE-Inst.) SPANGENBERG.

H. Laubmann, *Studien über Mineralpseudomorphosen*. 2. Mitt. (I. vg. N. Jahrb. f. Mineral. 1921. I. 15; C. 1921. III. 937.) Mkr. Unters. und Deutung von Umwandlungsprodd. von Augiten. — Als Pseudomorphose von Speckstein nach Augit bezeichnetes, von Dobschitz bei Bilin stammendes Material erwies sich als größtenteils unveränderter Augit, auf dessen Oberfläche und Spaltrissen sich Calcit und Eisenhydroxydgel gebildet haben. — *Cimolite* nach Augit vom Hrasdißberg bei Bilin besteht aus  $\text{SiO}_2$ -reichem Gel mit einem schuppigen krystallisierten Mineral, das als *Anauzit* bezeichnet worden ist, aber nach Vf. als zweifelloser *Kaolin* bestimmt wird. — Von der Pozzaalpe stammende Augitkrystalle, die als Pseudomorphosen von Speckstein oder Serpentin bezeichnet wurden, bestehen aus Kalkspat, oder aus Kalkspat mit Seladonit oder seltener mit Chlorit. — Als *Serpentin* nach Augit von Dreghorn, Ayrshire, Schottland, beschriebenes Material bestimmt Vf. als *Talk* nach Pyroxen. — Die als *Pikrophyllit* bezeichnete Augitpseudomorphose von der Grube Kabinet bei Sala (Schweden) besteht nicht aus Serpentin, sondern aus *Uralit* und *Talk*. — Auch die als Rensselaerit beschriebenen Umwandlungsprodd. von *Hornblende* oder *Augit* von Oxbow, New York, sind Gemenge von faseriger Hornblende u. *Talk*. — Neu beschrieben werden von Tiefengrün bei Hirschberg a. S. Pseudomorphosen von *Eisenglanz* und *Quarz* nach langprismatischen Krystallen oder stengelig-büscheligen Individuen eines Minerals, für das in Anbetracht der weiteren Verhältnisse der kontaktmetamorphen Lagerstätte offenbar Augit (Hedenbergit) in Betracht kommt. (N. Jahrb. f. Mineral. 1921. II. 35—49. 14/1. [Juli 1920.] München, Petrogr. Inst. d. Univ.; Geol. Landesunters.) SPANGENBERG.



**F. Becke**, *Die optischen Eigenschaften einiger Andesine*. Es fehlten bisher optische Daten für der chemischen Zus. nach genau bekannte Andesine zur Verbesserung unserer Kenntnis der Plagioklasreihe. Untersucht wurden 1. von **O. Großpietsch** † Andesin aus pegmatitischen Adern im Amphibolit von Hohenstein (niederösterreich. Waldviertel); Zus. entsprach  $Ab_{65}An_{35}$ . D. 2,667 (Pyknometerbest.) u. 2,673 (Schwebemethodebest.); Brechungs-exponenten (**M. Goldschlag**)  $\alpha = 1,5450$ ,  $\beta = 1,5485$ ,  $\gamma = 1,5525$ .  $2V\gamma = 92^\circ 24'$ . 2. Von **M. Goldschlag** † Andesin von Esterel, Dep. Var, Frankreich; chemische Zus. nach älterer Analyse (L. SÍPÓCZ),  $Ab_{67}An_{33}Or_3$ . D. 2,679.  $\alpha = 1,5482$ ,  $\beta = 1,5518$ ,  $\gamma = 1,5556$ .  $2V\gamma = 89^\circ 39'$ . 3. Von **M. Goldschlag** Andesin von Mayeama, Japan, aus Andesitlava. Analyse (Nishikawa):  $Ab_{64}An_{36}Or_3$ .  $\alpha = 1,5461$ ,  $\beta = 1,5498$ ,  $\gamma = 1,5531$ .  $2V\gamma = 93^\circ 21'$ . 4. Andesin aus trachytischem Sodalith-Phonolith vom Kelchberg bei Triebach (böhm. Mittelgebirge) (von **M. Goldschlag** nicht ganz zu Ende geführt). Analyse fehlt. D. 2,665.  $\alpha = 1,5475$ ,  $\beta = 1,5514$ ,  $\gamma = 1,5556$ .  $2V\gamma = 88^\circ 46'$ . — Außer diesen wurden noch weitere optische Daten bestimmt und dazu benutzt, die Angaben in den bisherigen optischen Bestimmungstabellen der Plagioklasse zu verbessern. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. 35. 31—46.) SPANGENBERG.

**F. Becke**, *Die Gesteine von Kiruna*. Nach DALY soll der Eisenerzkörper von Kiruna ein auf besondere Entstehungsbedingungen zurückzuführendes Differentiationsprod. des im Hangenden von älterem Syenit und Syenitporphyr auftretenden Quarzporphyrs sein. Vf. zeigt in tabellarischer Zusammenstellung, daß in den Kirunagesteinen tatsächlich der verhältnismäßige Anteil an Fe größer ist als im durchschnittlichen Mittel der betreffenden Gesteinsfamilien, in besonders hohem Maße bei dem Quarzporphyr. Eisenabscheidung infolge von Differentiationsvorgängen ist also bereits auf Grund der chemischen Zus. gerade aus dem Quarzporphyr erklärlich. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. 35. 50—52.) SPANGENBERG.

**Wolfgang Ostwald**, *Beiträge zur Dispersoidchemie des Torfes I. Über die Natur der Wasserbindung im Torfe*. Wegen der zahlreichen Mißerfolge ist vor der künstlichen Entwässerung des Torfs gewarnt worden. Verf. ist nicht der Ansicht, daß das Mißverhältnis zwischen der künstlichen Trocknung und dem Wert des erhaltenen Prod. notwendig und für alle Zeiten bestehen bleiben muß. Zuerst muß man die Kräfte, welche die Wasserbindung im Torf besorgen, genau kennen. Es ist zu unterscheiden: 1. Okklusionswasser = Schwamm- oder Wabenwasser. 2. Capillarwasser, in offenen, geschlossenen, konvexen u. konkaven Capillarräumen. 3. Kolloidwasser, gebunden von Humus-, Huminsäure-, Cellulose-, Lignin-, Pektin- usw. Gelen. 4. Osmotisch und 5. chemisch gebundenes W. — Die Lockerung der verschiedenen Bindungsformen erfolgt so, daß 5 in 4, 4 in 3 usw. überzuführen ist. — Prozentual werden beim Brenntorf (im Gegensatz z. B. zu Fasertorf) Kolloid- und Capillarwasser wahrscheinlich den Hauptanteil des Gesamtwassers ausmachen. (Kolloid-Ztschr. 29. 316—29. Dez. 1921. Leipzig.) LIESEGGANG.

**I. M. Toll**, *Der Mineralreichtum Syriens*. Nach Besprechung der Geologie des Landes, des türkischen Berggesetzes vom Jahre 1906 u. seiner Abänderungen in den letzten Jahren wird das V. von Kohle, Erdöl u. Asphalt erörtert, u. werden Angaben über die Erschließung der Erdölfelder u. Asphaltv., die Mächtigkeit der Lager, die Zus. der Rohprodd. u. die Art ihrer Verarbeitung gemacht. Weitere Mitteilungen betreffen die Salzgewinnung, das V. von Mineral-, Thermal- u. Schwefelquellen, von Eisen- u. anderen Erzen. Zum Schlusse ist eine Bibliographie gegeben. (Engin. Mining Journ. 112. 846—52. 26/11. 1921.) DITZ.

**Arthur H. Redfield**, *Das Djambi-Ölfeld in Sumatra*. Eingehende Besprechung der geologischen Verhältnisse dieses wichtigen Erdölv. Am Schlusse wird eine Bibliographie gegeben. (Engin. Mining Journ. 112. 939—43. 10/12. 1921.) DITZ.



**Thomas Steel, Ulmit, ein Bestandteil von schwarzem Sandstein.** Beschreibung des V. und des allgemeinen chemischen Verb. von brauner bis schwarzer Humussubstanz, die als färbende Komponente von schwarzem Sandstein, dessen einzelne Quarzkörner als leicht abwaschbare Kruste überziehend, entlang der Küste von Neu-Süd-Wales an verschiedenen Orten auftritt. Die möglichst von Sand befreite Substanz verliert bei 150° 17,3% H<sub>2</sub>O und hinterläßt bei der Verbrennung einen Rückstand von 15,1%. Bezogen auf mineralstofffreie, bei 150° getrocknete Substanz ergibt die Analyse: 50,53% C, 5,67% H, 43,2% O, 0,60% N. Für die beschriebene Art Humus wird vom Vf. der Name *Ulmit* vorgeschlagen. (Proceedings of the Linnean Society, New-South Wales, 46. II. 25/5. 1921; Chem. News 123. 293 bis 294. 2/12. 1921.) SPANGENBERG.

**Roger C. Wells, Bemerkung über das Wasser von Borax Lake.** Die Sole des in Lake County, Californien, gelegenen flachen Sees hatte im wesentlichen folgenden Salzgehalt: 1863: NaCl 50%, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 25%, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 12%; 1887: NaCl 53%, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 40%, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 6,6%; 1921: NaCl 60%, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 33%, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 7,3%. Für die Probe von 1921 wurden in g pro Liter bestimmt: Ca 0,06, Mg 0,07, Na(Differenz) 11,42, K 0,56, Cl 11,60, SO<sub>4</sub> 2,54, HCO<sub>3</sub> 2,54, CO<sub>2</sub> 3,34, B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 0,52, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,42, Summe: 31,58 g Salze im Liter. Alkalinität 0,214 n.; pH = 9,75. (Journ. Washington Acad. of Sciences 11. 477—81. 4/12. [21/10.] 1921.) SPANGENBERG.

**Charles Lepierre, Ein neuer Typus von Mineralwässern: die Nitratwässer.** (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 783—86. 2/11.\* 1921. — C. 1922. I. 121.) SPA.

**P. Loisel, Über das Vorkommen einer neuen radioaktiven Emanation in den Quellen von Bagnoles-de-l'Orne und Umgebung.** (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1484; C. 1921. III. 860.) Bei der Unters. der im W. einer Anzahl von Quellen von Bagnoles-de-l'Orne gel. Gase wurde eine Aktivitätskurve beobachtet, die sich nicht durch das Vorhandensein einer bekannten Emanation erklären ließ. Die Messungen wurden mit einem Elektroskop nach DANNE ausgeführt. Das durch Auskochen von 500 ccm W. ausgetriebene Gas wurde unter Hg gesammelt und in einen evakuierten DANNESCHEN Kondensator überführt; die Aktivität wurde während der drei ersten Stdn. verfolgt. Bei den in Frage kommenden Messungen wurde eine komplexe Kurve erhalten, die zuerst ein Steigen, dann, nach einem Maximum bei ca. 40 Min., ein Fallen anzeigte. Nach Abzug der auf Radiumemanation zurückzuführenden Aktivität resultierte eine Kurve, die für Zeiten nach 45 Min. exponential abnimmt, u. zwar in ca. 29 Min. auf die Hälfte der Anfangsaktivität; nach etwa 20 Tagen wird die Aktivität gleich Null. Vf. nimmt zur Erklärung dieser Versuchsergebnisse die Ggw. eines einfachen radioaktiven Körpers an, den er *Emilium* nennt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1098—1101. 28/11.\* 1921.) BG.

**P. Loisel und B. Castelnau, Über die Radioaktivität der Quellen vom Mont-Dore.** Unters. des W. der Thermalquellen dieses Gebietes sowie der daraus entbundenen Gase auf ihren Gehalt an Emanation ergibt, daß die Quellen selbst nur schwach radioaktiv sind, daß aber in der umgebenden Luft sich beträchtlichere Mengen von Emanation nachweisen lassen. Der Gehalt ist zeitlichen Schwankungen unterworfen, die nicht durch den Wechsel des Luftdruckes erklärbar sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1390—92. 19/12.\* 1921.) SPANGENBERG.

**George P. Merrill, Ein neuer Fund von Meteorsteinen bei Plainview, Hole County, Texas und weitere Bemerkungen über den Meteoriten von Plainview, Texas.** Zwölf Steine unbekannter Fall- und Fundzeit. U. Mk. als Kügelchenchondrit erkannt; Chondren in zum Teil kristalliner, zum Teil zerstückelter Grundmasse mit metallischem Eisen und FeS. Silicate: Olivin, rhombischer und monokliner Pyroxen, kein Feldspat. Analyse (WHITEFIELD) 6,22% Metall, 9,57% Metallsulfide, 84,21% Silicate. Metallischer Anteil: 90,63% Fe, 8,85 Ni, 0,38 Co, 0,14 P; silicatischer Anteil: 41,45% SiO<sub>2</sub>, 3,17 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,46 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,40 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 17,77 FeO, 0,21 MnO,



1,88 CaO, 28,99 MgO, 0,91 NiO, 0,04 CoO, 0,90 Na<sub>2</sub>O, 0,14 K<sub>2</sub>O. (Proc. of the U. S. National Museum 52. 419—22. 1917 u. 54. 503—5. 1918; N. Jahrb. f. Mineral 1921. II. 163—64. 15/10. 1921. Ref. R. BRAUNS.) SPANGENBERG.

Victor Goldschmidt, *Über Himmelsgläser oder Glasmeteoriten*. Vf. nimmt für die als *Moldawite*, *Billitonite* und *Australite* bezeichneten Gläser meteorischen Ursprung an und erläutert ihr Auftreten und ihre Erscheinungsformen in Anlehnung an seine Theorie über Entstehung der Meteoriten. Es besteht Grund zur Annahme, daß das Glas der *Moldawite* ursprünglich zähflüssig, das der *Billitonite* und *Australite* leichtflüssig war. (Ztschr. f. Krystallogr. 56. 420—21. 1/11. 1921.) SPA.

Charles Jakob und Marc Removille, *Über einen Meteoritenfall im Cochinchina*. Beschreibung zweier analoger Meteoriten aus einem Fall vom 30. Juni 1921. D. 3,48; der eine 10,85 kg, der andere 2,33 kg schwer. Meteorsteine mit wenig netzartig verzweigtem Metallskelett. Der silicatische Anteil ausschließlich aus Eustatit bestehend, meist körnig, oft bündelartige Anordnung von Stäbchen und in den bis zu 3 mm großen Chondren radialfasrige Aggregate bildend. Analyse (REMOVILLE): metallischer Anteil (qualitativ): Fe, Ni, S und Cu; silicatischer Anteil: SiO<sub>2</sub> 45%, Fe 15,2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,1, CaO 2,1, MgO 24,3, S 1,6%; Fe infolge Verunreinigung durch metallischen Anteil zu hoch. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1373—74. 19/12.\* 1921.) SPANGENBERG.

Peter Tschirwinsky, *Pallasit vom Fluß Kurtlak bei Khutor Lipowski, Stanitza Kaspopinskaja, Ust-Medweditski-Distrikt, Gebiet der Donischen Kosaken (Rußland)*. Vorläufige Daten für einen im Mineralogischen Institut der Universität Kharkow aufbewahrten, 3,032 kg, ursprünglich ca. 3,5 kg schweren Pallasit mit D. 4,733 u. nach Volumschätzung 66,54% Olivin; Rest Nickeleisen mit 0,12% Unlöslichem, 90,46% Fe, 7,78% Ni (wahrscheinlich zu niedrig). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1922. 35—37. 15/1. 1921. [Oktober 1920.] Novotscherkassk, Inst. f. angew. Mineral. und Geol. des Donischen Polytechnikums.) SPANGENBERG.

J. P. Iddings und E. W. Morley, *Beiträge zur Petrographie von Java und Celebes*. Die von IDDINGS gesammelten und von MORLEY analysierten Gesteine stammen einerseits vom Mt. Mouriah in Java (leuzitführende Ergußgesteine), andererseits aus der Umgegend des Pic de Maros in Celebes (Intrusivgesteine, Shonkinite und Nephelinsyenite). Sie bilden ein vorzügliches Beispiel dafür, daß Gesteine von chemisch sehr ähnlicher Beschaffenheit mineralogisch sehr verschiedene Zus. aufweisen können, entsprechend der bei verschiedenen Entstehungsbedingungen auftretenden Verschiedenheit der Gleichgewichtszustände. Die beiden Arten von Gesteinen ähneln sich chemisch in niedrigem Gehalt an SiO<sub>2</sub>, hohem an K<sub>2</sub>O, relativ hohem an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. CaO, unterscheiden sich mineralogisch durch große Rolle des Leuzits, Fehlen des Nephelins, starkes Zurücktreten des Kalifeldspats, meist Fehlen des Biotits in den Laven von Java, Fehlen des Leuzits, erhebliche Rolle des Nephelins, Vorwalten von Kalifeldspat u. Biotit, Fehlen beträchtlicherer Mengen von Plagioklas in den Gesteinen von Celebes. — Es werden im ganzen acht Analysen von leuzitführenden Laven, zwei von jüngeren Laven aus Ost-Java, acht von Alkaligesteinen vom Pic de Maros und zwei von Andesiten vom Merapi (Sumatra) aufgeführt. (Journ. of Geol. 23. 231—45; N. Jahrb. f. Mineral. 1921. II. 294—301. 14/1. Ref. MILCH.) SPANGENBERG.

E. A. Stephenson, *Studien über hydrothermale Veränderungen*. Teil I. *Die Einwirkung gewisser alkalischer Lösungen auf Feldspat und Hornblende*. Vers., in Kupferröhren ausgeführt. Chemisch reines W. greift auch bei 82 Tagen, 183° und 11 Atm. Druck Adular und Hornblende nicht an;  $\frac{1}{2}$ -n. Lsgg. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> an Hornblende keine, an Feldspat unter 100° ebenfalls keine Wrkg., bei erhöhtem Druck und erhöhter Temp. Analeimbildung.  $\frac{1}{10}$ -n. KF-Lsgg. an Feldspaten keine



Veränderung; aus Hornblende Brauneisenabscheidung. Aus  $\frac{1}{2}$ -n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{10}$ -n. KF gemischte Lsgg. zeigten gegenüber  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsgg. keine wesentlichen Unterschiede.  $\frac{1}{2}$ -n.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. bewirkt bei  $233^\circ$  und 30 Atm., bzw. bei  $280^\circ$  und 65 Atm. aus Adular und Albit reichliche Analcim-B., Hornblende bleibt unverändert.  $\frac{1}{2}$ -n.  $\text{KHCO}_3$ -Lsgg. riefen an Feldspäten und Hornblende keine Veränderungen hervor. Mit  $\frac{1}{4}$ -n.  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Lsg. aus Adular Analcim; Albit und Hornblende unverändert;  $\frac{1}{2}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg. aus Adular und Albit Analcim; Hornblende unverändert. Natrium-, bzw. Kaliumaluminat entwickeln bei  $280^\circ$  und 65 Atm. aus Feldspäten teils Analcim, teils sechsseitige, verzwilligte Tafeln. — Bei alkal. Lsgg. haben sich demnach nie *Kaolin* oder ähnliche Substanzen gebildet; Vf. nimmt die Umbildung hierzu daher als wahrscheinlich durch saure Lsgg. erfolgt an. (Journ. of Geol. 24. 180—99. 1916; N. Jahrb. f. Mineral. 1921. II. 332—33. 14/1. Ref. MILCH.) SPANGENBERG.

### D. Organische Chemie.

Rudolf Wegscheider, *Über Umlagerungen bei der Spaltung von Racemstoffen*. Die Umlagerung kann auf zwei Arten erfolgen: Entweder tritt sie bei den Verbb. der optischen Antipoden mit dem aktiven Reagens ein, oder diese Verbb. sind in Lsg. teilweise dissoziiert, und die Umlagerung tritt nicht bei den Verbb., sondern bei den infolge der Dissoziation vorhandenen freien optischen Antipoden ein. — Vf. erörtert die theoretischen Bedingungen für die Umlagerung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 764—66. 11/3. [9/2.] Wien, I. Chem. Lab. d. Univ.) SONN.

Joh. Plotnikow, *Photochemische Studien. XIII. Photopolymerisation von Vinylchlorid und das Problem des Kautschuks*. (XII. vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 20. 125; C. 1921. III. 510.) Vinylchlorid polymerisiert sich im äußersten Ultraviolett der Quarzlampe leicht zu einem einheitlichen Prod., und zwar am besten in Methylalkohol als Lösungsm. Weder Sonnenlicht, noch Uviollicht bewirken die Rk. Das Prod. wird abfiltriert u. stellt, mit A. gewaschen und getrocknet, ein weißes, leichtes Mehlpulver dar, wl. in A., Methylalkohol, Aceton, l. in Bzl., Monochlorbenzol,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  u. a., sl. in Phenylacetat. Beim Verdunsten der gut lösenden Lösungsm. scheidet es sich als Filmhäutchen ab, das mit der Zeit seine Elastizität verliert. Beim Bearbeiten mit verschiedenen nicht verdunstenden Lösungsm. in verschiedenen Mischungsverhältnissen, z. B. Cedernöl, Ricinusöl, Campher, Anilin, Tetralin, Naphthalin u. a., entstehen plastische MM. von wachsartiger, vaselineartiger, gallertiger oder fester Konsistenz, die technische Bedeutung erlangen können. Die quantitative reaktionskinetische Unters. ist sehr erschwert dadurch, daß die Rk. nur im äußersten ultravioletten Licht verläuft, für das noch kein monochromatisches Licht lieferndes Filter bekannt ist, ferner dadurch, daß das Lösungsm. dieselben Strahlen absorbiert, wie das Vinylchlorid; auch konnten die Absorptionskonstanten noch nicht bestimmt werden. Praktisch verläuft die Rk. bei nicht zu hoher Konz. des Vinylchlorids linear. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist aber abhängig von der Anfangskonz., die Rk. also doch nicht nullter Ordnung. Der Temp.-Koeffizient ist 1,03. Es wurden eine ganze Reihe von Katalysatoren aufgefunden, die die Rk. auch gegen sichtbares Licht empfindlich machen. Am stärksten wirken die Uranylsalze, auf deren Wrkg. ein Verf. zur Herst. des Photoprod. im technischen Maßstabe im Sonnenlicht aufgebaut wurde. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 21. 117—33. Febr. 1922. [25/8. 1921.] Agram, Phys.-Chem. Inst. d. Kgl. Techn. Hochschule.) BISTER.

William Edward Garner und Kichimatsu Matsuno, *Die Explosion von Acetylen und Stickstoff. Teil I*. Bei Explosionen von Gemischen von  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  wurden bis zu 3,24%  $\text{HCN}$  in dem Gas gefunden. — Als Reaktionskonstanten für



die Gleichung:  $H_2 + N_2 + 2C = 2HCN$  wurde gefunden: 0,0124 bei 4,13% und 0,0069 bei 20,33% unverbrauchtem  $N_2$ ; die entsprechenden Temp. sind 1950°, bzw. 1800°. — Bei einer Explosion von Mischungen von  $N_2$  und  $H_2$  bei 3 Atm. Druck in einem geschlossenen Gefäß von 4 l Inhalt fanden Vff. die Beziehung

$$\frac{[HCN]}{[H_2][N_2]^{0,37}} = 0,014. \text{ — Die Konz. der } NH_3 \text{ steht in naher Beziehung zur HCN;}$$

wahrscheinlich bildet sich  $NH_3$  nach der Gleichung:  $HCN + H_2 = NH_3 + C$ . — Vff. beschreiben eine neue Form eines Manometers für Drucke bis zu 5 Atm. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1903—14. Dez. [8/10.] 1921. Univ. of London.) SONN.

**Robert B. Lebo**, *Eigenschaften von Lösungen von Isopropylalkohol in Wasser*. Es wurden die spezifischen Gewichte, Kpp., sowie die Zus. des gesätt. Dampfes von Mischungen von Isopropylalkohol mit W. untersucht. Wasserfreier Isopropylalkohol wurde dadurch hergestellt, daß er mehrere Tage lang mit wasserfreiem  $CuSO_4$  geschüttelt und dann mit Fraktionisieraufsatz dest. wurde, bis er genau bei 82,4° übergang; seine D. ist  $D_{40}^{20}$  0,7855. Hierauf wurden die D.D. der wss. Lsgg. bestimmt. *Isopropylalkohol* und W. geben eine bei 80,370 konstant sd. Mischung, welche 80,90 Gewichtsprozent Alkohol enthält. Mischungen, welche unterhalb dieses Punktes sieden, geben einen Dampf, der reicher an Alkohol ist, als die Fl. selbst, während höhersd. einen alkoholärmeren Dampf liefern. Die Verss. ergaben, daß sich Isopropylalkohol leichter rektifizieren läßt als A. Das spezifische Gewicht einer Mischung, welche bei 80,4° sd., ist 0,8158. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1005—1011. Mai [12/2.] 1921. Bayway [N. Y.]) MARK.

**Alexander Bernard Manning**, *Der Einfluß von Neutralsalzen auf die Hydrolyse von Äthylformiat*. Die Änderung der Konstante K auf Zusatz von Neutralsalzen entspricht der Änderung in der  $[H^+]$  der Lsg. Es stellt sich ein neues Gleichgewicht der Ionen ein; bei KCl z. B.:  $HCO_2H \rightleftharpoons HCO_2' + H^+$ ;  $KCl \rightleftharpoons K^+ + Cl^-$ ;  $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$  und  $H \cdot COOK \rightleftharpoons H \cdot CO_2' + K^+$ . — In einem Diagramm zeigt Vff. die berechnete und beobachtete durchschnittliche Zunahme von  $H^+$  bei Ggw. von KCl, NaCl und  $BaCl_2$ , sowie von  $K_2SO_4$ . (Journ. Chem. Soc. London 119. 2079—87. Dez. [16/9.] 1921. South Kensington, Imperial College of Science and Technology.) SONN.

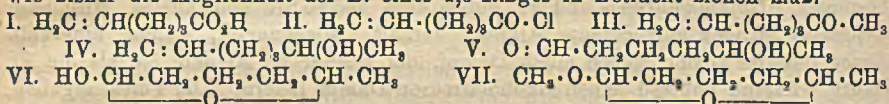
**André Dnbosc**, *Die Propionsäure, ihre Salze, Ester und Abkömmlinge*. (Fortsetzung von Rev. des produits chim. 24. 499; C. 1921. IV. 1140). Es werden noch weitere Verff. der Darst. der *Propionsäure* besprochen, die im Gegensatz zu dem früher (l. c.) erwähnten keiner Anwendung im Großbetriebe fähig, sondern nur im Laboratorium anwendbar sind. Anschließend werden die Darst. des Anhydrids und dessen Eigenschaften, der Salze und der Ester der Säure besprochen. (Rev. des produits chim. 25. 37—42. 31/1.) RÜHLE.

**D. Holde** und **C. Wilke**, *Über Erucasäure und deren Anhydrid*. I. Teil. Vff. gelang es, durch fraktioniertes Fällen der nach modifizierten bekannten Methoden vorgereinigten Säure mittels Lithiumacetat (vgl. MEYER und BEER, Monatshefte f. Chemie 33. 311; C. 1912. II. 362) reine *Erucasäure* von fast völlig n. Jodzahl 74,3 und VZ. oder Mol.-Gew. zu erhalten. Die einzig sichere Methode, die Abwesenheit gesätt. Säuren in Erucasäure festzustellen, erkannten Vff. in der Best. der Halogenaufnahme mit Bromjod nach HANUS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 4. 913; C. 1901. II. 1217; vgl. auch HOLDE u. TACKE, Chem.-Ztg. 45. 954; C. 1921. III. 1406). Aus der reinen Erucasäure wurde mit Essigsäureanhydrid im Druckrohr nach dem von HOLDE und TACKE (Chem.-Ztg. 45. 954; C. 1921. III. 1406) abgeänderten Verf. ALBITZKYS *Erucasäureanhydrid* nach dem Umkrystallisieren aus A. gewonnen; F. 46 und 46,5°; Mol.-Gew. 670,5 und 666,6, Jodzahl 76,4 und 76,2; zeigt gegen  $1/10$ -n. alkoh. Lauge, sd. absol. A. und gegen Pyridin und A. hälftige



Umsetzung, widerstandsfähig gegen wss.  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge u. starke HCl; wird durch sd. W. in Erucaensäure verwandelt. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 105. 3/3. [11/2.] JUNG.

Burckhardt Helferich und Theodor Malkomes, *Synthese und Eigenschaften eines  $\delta$ -Oxyaldehyds*. Die Darst. des  $\delta$ -Oxycapronaldehyds (V., bezw. VI.) gelang ähnlich wie die des  $\gamma$ -Oxycapronaldehyds (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1804; C. 1919. II. 985) aus  $\delta$ -Hexensäure (I) über die Verb. II.—IV. Der  $\delta$ -Aldehyd ist genau wie die bisher untersuchten  $\gamma$ -Oxyaldehyde vorwiegend in der Cycloform (VI.) beständig, geht aber bei verschiedenen Rkk. leicht in die Oxiform über. So erfolgt Red. von fuchsinschwefliger Säure und ammoniakal. Ag-Lsg. bei geeigneter Verdünnung erst allmählich, außerdem stimmt die Mol.-Ref. auf die Cycloform. Das Methylhalbacetal (VII.) zeigt bei der Hydrolyse mit verd. Mineralsäure ein ähnliches Verh., wie die Methylhalbacetale der  $\gamma$ -Oxyaldehyde. Die Stabilität des Ringes ist bei diesem nicht wesentlich verschieden wie bei jenen. Daraus folgt für die Chemie der Zucker, daß man nicht mehr ohne weiteres den 1,4-Ring für die Cycloform der freien Zucker und ihrer Deriv. annehmen darf, sondern mehr wie bisher die Möglichkeit der B. eines 1,5-Ringes in Betracht ziehen muß.



$\delta$ -Hexensäure (I). Darst. nach WALLACH (LIEBIGS Ann. 312. 190; C. 1900. I. 632) mit geringen Änderungen. Die Umlagerung des Cyclohexanoxims empfiehlt sich nur in Portionen von je 2 g. Nebenprod. aus den Rückständen der Dest. von I. beim Erhitzen mit sirupöser  $\text{H}_3\text{PO}_4$  war das Lacton einer ( $\epsilon$ ?)-Oxycapronsäure,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ , Kp.<sub>11</sub> 90—100°. —  $\delta$ -Hexensäurechlorid,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OCl}$  (II.), aus I. mit Thionylchlorid. Nach erfolgter Rk. noch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 35° erhitzt. Leicht bewegliche Fl. von stechendem und sehr unangenehmem Geruch. Kp.<sub>17</sub> 49°. Mit k. W. rasch zers.  $n_D^{19} = 1,4471$ ;  $D_4^{18} 1,0113$ ;  $M_D = 35,03$ ; berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{Cl}$  34,32. — Methyl- $\delta$ -amylenylketon,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$  (III.), aus II. in Ä. beim Zutropfen von  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  in Ä. Mit Eis zers., Nd. in wenig verd. HCl gel. Äth. Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg., dann mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. geschüttelt. Wasserklare Fl. von unangenehmem Geruch, wl. in W., mit den üblichen organischen Mitteln mischbar. Kp.<sub>10</sub> 41—43°, enthielt geringe Mengen einer Cl-haltigen Verb.  $n_D^{18} = 1,4350$ ;  $D_4^{18} 0,8673$ ;  $M_D = 33,74$ ; berechnet für  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O} \cdot \text{Cl}$  34,07. — Semicarbazon,  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ON}_3$ , aus A. mit W. feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln, F. 108°. — Methyl- $\delta$ -amylenylcarbinol,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$  (IV.), mit Na und A. Red. wie bei den Isomeren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1810; C. 1919. III. 985). Wasserklare Fl. von harzigem Geruch u. Geschmack. In W. wl., mit den gebräuchlichen organischen Mitteln mischbar. Kp.<sub>15</sub> 64,5—66°, Kp.<sub>13</sub> 64—65°.  $n_D^{18} = 1,4387$ ;  $D_4^{18} 0,8484$ ;  $M_D = 35,35$ ; berechnet für  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$  35,58. —  $\delta$ -Oxy-n-capronaldehyd (V.), bezw. Methyl-2-oxy-6-(tetrahydropyran),  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$  (VI.), aus IV. mit  $\text{O}_3$  (ca. 10%) und Red. des Ozonids mit Zn und Eg. in Ä. Leicht bewegliche Fl. von harzigem Geruch u. Geschmack. Kp.<sub>11</sub> 71—78°.  $n_D^{18} = 1,4452$ ;  $D_4^{18} 1,0065$ ;  $M_D = 30,72$ , berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$  30,87. In W. wl. (1 : 25), mit organischen Lösungsmitteln mischbar. Beim Kochen Red. FEHLINGScher Lsg., in 1%ig. Lsg. ca. 10-mal so schwach wie bei Glucose. Red. ammoniakal. Ag-Lsg. erst nach  $\frac{1}{2}$  Stdn. vollständig. Mit k. konz. NaOH zunächst weißer, krystallinischer Nd., der sehr rasch beim Stehen oder gelinden Erwärmen in dunkle, harzige Prodd. übergeht. Konz. HCl und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verfärben den Aldehyd sehr rasch. Mit Phloroglucin und konz. HCl weißer, amorpher Nd., mit 1%ig. Lsgg. noch deutlich, mit 0,1%ig. nicht mehr. Gibt bei 1-stdg. Kochen in W. mit AgO, Einengen und Filtrieren beim Abkühlen das Ag-Salz der  $\delta$ -Oxy-n-capronsäure (A. WOLFF, LIEBIGS Ann. 216. 136) als durchsichtige Gallerte. — p-Bromphenylhydraron,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{Br}$ ,



mit salzsaurem p-Bromphenylhydrazin und Na-Acetat in W. Öl erstarrt nach längerem Aufbewahren bei 0°. Aus A. mit W., dann Lg. schwach gelb gefärbte Nadelchen, F. 85° unter geringer Braunfärbung. — *Methylhalbacetat des δ-Oxycapronaldehyds* (*Methyl-2-methoxy-6-tetrahydropyran*),  $C_7H_{14}O_3$  (VII.), mit 1%ig. HCl in  $CH_3OH$  aus V., wie früher. Mit  $CaCl_2$  getrocknete äth. Lsg. mit konz. NaOH geschüttelt, mit W. gewaschen und mit  $BaO$  getrocknet.  $K_{p,110} 71,5-76°$ .  $n_D^{18} = 1,4211$ ;  $D_4^{18} 0,9232$ ;  $M_D = 35,75$ ; berechnet für  $C_7H_{14}O_3$  35,61. Leicht bewegliche, wasserklare, flüchtige Fl. von pfefferminzartigem Geruch, schmeckt zunächst erfrischend, dann bitter. In W. wl. (ca. 1:30), mit den gebräuchlichen Lösungsm. mischbar. Beim Kochen keine Red. FEHLINGScher Lsg., auch nicht von ammoniakal. Ag-Lsg. bei Zimmertemp. Emulsin oder  $\alpha$ -Glucosidase aus Hefe spaltete nicht. Bei 1-stdg. Erhitzen mit  $1/10$ -n. oder n. HCl auf 100° Vorfärbung und Trübung der Lsg. Auch mit n. oder 5-n. HCl bei Zimmertemp. nach längerem Stehen Veränderung. Danach jedoch keine Red. FEHLINGScher Lsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 702-8. 11/3. [3/2.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

Karl W. Rosenmund und Fritz Zetzsche, *Über die Darstellung von Aldehyden aus Säurechloriden*, V.: Fr. Zetzsche und Fl. Enderlin, *Synthese des Decandials (Dialdehyde, II.)*. (IV. bezw. I. Vgl. ROSENMUND, ZETZSCHE und FLÜTSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2888; C. 1922. I. 327.) Der *Sebacinsäuredialdehyd* schließt sich in seinen Eigenschaften völlig den bisher bekannt gewordenen Dialdehyden der aliphatischen Reihe an.

*Decandial*,  $C_{10}H_{18}O_2$ . 12 g Sebacinsäuredichlorid, 40 ccm Xylol, 1 mg Regulator (Chinolin S) und 1 g 2,5%ig. Pd-Kieselgurkatalysator werden bei einer Ölbadtemp. von 150° unter kräftigem Turbinieren der Einw. von  $H_2$  unterworfen. Hellgelbe, klare, ölige Fl.; wird sie nicht sofort in einem Lösungsm. aufgenommen oder fraktioniert, so erstarrt sie nach kurzer Zeit zu einer glasigen M. Der monomolekulare Dialdehyd geht unter 15 mm Druck bei 142° langsam über (Badtemp. 195°), ist jedoch bereits bei 100° merklich flüchtig. Das Destillat wird in sehr kurzer Zeit strengfl., um nach 1 Stde. vollkommen in die hartgummiartige, sog. glasige Modifikation übergegangen zu sein. Während der fl. Dialdehyd in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von W. und Lg. ll. ist, ist der polymere Dialdehyd in diesem fast unl. Beim längeren Kochen l. es sich langsam in Xylol und Eg. Beide Modifikationen geben die typischen Aldehydrkk.; die feste Form erst nach kurzer Zeit. Mit Wasserdämpfen ist der fl. Dialdehyd mäßig flüchtig. Durch verd.  $H_2SO_4$  wird die glasige Form in der Siedehitze langsam entpolymerisiert. Der Dialdehyd riecht angenehm blumenartig, sein warmer Dampf stechend. Die glasige Form färbt sich beim Aufbewahren oberflächlich dunkel. — *Sebacinsäuredialdehyd-di-naphthyl-*

*1-imid-4-sulfonsaures Ba*,  $C_{10}H_8 < \begin{matrix} N:CH \cdot [CH_2]_8 \cdot CH:N \\ SO_3 - Ba - O_8 \end{matrix} > C_{10}H_8 = C_{80}H_{80}O_8N_2S_4Ba$ .

Durch Schütteln mit einer 10%ig. Lsg. von naphthionsaurem Ba. — Mkr., leicht gelbes Pulver, unl. in allen gebräuchlichen inerten Lösungsmitteln. — *1,10-Bisoximino-n-decan*, (*Sebacinsäuredialdoxim*),  $C_{10}H_{18}O_2N_2$ . Aus 70%ig.  $CH_3OH$  Nadelchen, F. 124-127° (korr.) nach vorherigem Sintern. Wl. in W., Ä., Chlf.,  $CCl_4$ , Bzl. und Lg., ll. in h.  $CH_3OH$  und A., Eg., Xylol und Aceton. — *Sebacinsäuredialdehyd-bis[nitro-4-phenylhydraxon]*,  $C_{22}H_{20}O_4N_4$ . Aus 70%ig. A. ziegelrotes Prod., F. 104 bis 107° unter Zers., Sinterung von 95° an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 609-12. 11/3. [18/1.] Bern, Inst. f. org. Chemie.) SONN.

Marcel Duboux und Léon Cuttat, *Über die Löslichkeit einiger aktiver und racemischer Tartrate und Malate*. Löslichkeitsmessungen von akt. Tartraten und Malaten sind von mehreren Autoren bereits vorgenommen, doch sind die Löslichkeiten der akt. und rac. Modifikationen der genannten Salze vergleichend bisher nicht zusammengestellt worden. Vff. bestimmten die Löslichkeit der rechtsdrehenden



*Tartrate des Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, der linksdrehenden Malate dieser Metalle und der entsprechenden Racemate.* Die Löslichkeitsbest. wurden ausgeführt, indem die vom Bodenkörper filtrierten Lsgg. auf ihren Metallgehalt untersucht wurden. Dabei bestätigen Vff. die allgemeine Regel, nach der die Racemate weniger l. sind als die akt. Modifikationen. Nur bei dem *Bariumtartrat* ist das rac. Salz leichter l. als das akt. Durch Vergleich der in einer Tabelle (siehe Original) aufgeführten Löslichkeiten der untersuchten Salze bei 0, 12,5, 25 und 37,5° ist zu ersehen, daß die Malate viel löslicher sind als die Tartrate. Die Differenzen sind besonders deutlich bei den Ca- u. Ba-Salzen, von denen die Malate 20–30-mal löslicher sind als die Tartrate. Bei den Malaten [sind die Differenzen der Löslichkeiten der Racemate und akt. Salze nicht groß. Die größte Abweichung zeigt das Ca-Salz: die rac. Modifikation ist dreimal weniger l. als die akt. Bedeutend größer sind die Löslichkeitsdifferenzen bei den Tartraten, besonders bei den Sr- u. Ca-Salzen. Die Löslichkeit des rac. *Strontiumtartrates* beträgt  $\frac{1}{6}$  von der der akt. Form, des rac. *Calciumtartrates*  $\frac{1}{6}$  von der des akt. Salzes. Vff. weisen darauf hin, daß auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten der Racemate und akt. Modifikationen analytische Methoden aufgebaut werden können zur Best. der akt. organischen Säuren, die als swl. Racemate gefällt werden könnten. Bei der Herst. der genannten Salze prüften Vff. die Formeln der in der Literatur bereits bekannten Salze nach und stellten sie zum Teil richtig. Einige bisher unbekannte Racemate wurden von ihnen neu dargestellt.

*Experimentelles. Rechtsdrehende Tartrate:*  $C_4H_4O_6Mg + 2H_2O$ , aus einer warmen Lsg. von Weinsäure und  $MgO$ , ist nur bei Temp. oberhalb 26,2° (Umwandlungspunkt) beständig. Nach 2–3 Tagen ist in wss. Lsg. bei 0° die Umwandlung dieses Salzes in  $C_4H_4O_6Mg + 4H_2O$  beendet. —  $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$ , aus einer Lsg. von Kaliumtartrat und  $CaCl_2$  (vgl. CHATTAWAY, Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2519; C. 1917. I. 634). —  $C_4H_4O_6Sr + 4H_2O$ , aus einer w. Lsg. von Kaliumtartrat und  $Sr(NO_3)_2$ . Nach dem Trocknen über  $H_2SO_4$  hat das Salz die Zus.  $C_4H_4O_6Sr + 3H_2O$ . —  $C_4H_4O_6Ba + \frac{1}{2}H_2O$ , aus neutralem Kaliumtartrat und  $BaCl_2$ , verliert sein Krystallwasser sehr schwer. Die in der Literatur bekannten Formeln  $C_4H_4O_6Ba$  und  $C_4H_4O_6Ba + H_2O$  wurden als unrichtig erkannt. —  $C_4H_4O_6Pb$ , aus Weinsäure und Bleiacetat. — *Racemische Tartrate.* Die zur Darst. der rac. Salze benötigte Weinsäure wurde erhalten, indem äquivalente Mengen rechtsdrehenden Kaliumtartrates und linksdrehenden Ammoniumtartrates mit einem geringen Überschuß von  $CaCl_2$ -Lsg. versetzt wurden. Das so gebildete Racemat wurde in  $HCl$  gel. und die Lsg. mit Natriumacetat gefällt. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation wurde ein sehr reines Ca-Racemat erhalten, das mit etwas weniger als der berechneten Menge  $H_2SO_4$  zers. wurde. Zur vollständigen Fällung des gebildeten  $CaSO_4$  wird mit 2 Vol. A. versetzt. —  $C_8H_8O_{11}Mg_2 + 10H_2O$  aus rac. Weinsäure u.  $MgCO_3$ . —  $C_8H_8O_{11}Ca_2 + 8H_2O$ . —  $C_8H_8O_{11}Sr_2 + 8H_2O$ , aus rac. Weinsäure u.  $Sr(NO_3)_2$ . —  $C_8H_8O_{11}Ba_2$ , aus rac. Weinsäure u. Bariumacetat in der Wärme. Daneben existieren  $C_8H_8O_{11}Ba_2 + 5H_2O$  (FRESENIUS, LIEBIGS Ann. 41. 12) und  $C_8H_8O_{11}Ba_2 + 10H_2O$  LOSSEN und RIEBENSAHM, LIEBIGS Ann. 292. 313). —  $C_8H_8O_{11}Pb_2 + 4H_2O$ , aus rac. Weinsäure und Bleiacetat in der Kälte. Wird bei 100° wasserfrei. — *Links-drehende Malate:*  $C_4H_4O_6Mg + 3H_2O$ , aus gewöhnlicher Äpfelsäure u.  $MgO$ . —  $C_4H_4O_6Mg + 5H_2O$  (vgl. TRAUBE, Ztschr. f. Krystallogr. 31. 160; C. 99. I. 1152). —  $C_4H_4O_6Mg + 2H_2O$ , aus Äpfelsäure und  $CaCO_3$ . —  $C_4H_4O_6Sr + 4H_2O$ , aus Äpfelsäure u.  $SrCO_3$  (vgl. WHEELER u. MC K. MARRIOTT, Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 295; C. 1905. I. 1225). —  $C_4H_4O_6Ba$ , durch Neutralisation von Äpfelsäure mit  $Ba(OH)_2$ . —  $C_4H_4O_6Pb + 2H_2O$ , aus Äpfelsäure u. Bleiacetat. — *Racemische Malate:* Die zur Herst. der rac. Salze benötigte Äpfelsäure wurde erhalten nach KEKULÉ (LIEBIGS Ann. 117. 126. 130. 24).



$C_8H_8O_{10}Mg_2 + 5H_2O$ , aus rac. Äpfelsäure und  $MgO$ . Beim Eindampfen der filtrierten Lsg. konnten Krystalle nicht erhalten und daher nicht gereinigt werden. —  $C_8H_8O_{10}Ca_2 + 3H_2O$ , aus rac. Äpfelsäure und  $CaCO_3$ . Beim Trocknen über  $CaCl_2$  verliert es 1 Mol.  $H_2O$  (vgl. LOYDL, LIEBIGS Ann. 192. 80). —  $C_8H_8O_{10}Sr_2 + 5H_2O$ , große Krystalle, verlieren ihr Krystallwasser sehr schwer. —  $C_8H_8O_{10}Ba_2 + H_2O$ . Durch Neutralisieren einer w. Lsg. rac. Äpfelsäure mit Barytwasser bildet sich zunächst das wasserfreie Salz, das sich nach 12 Tagen in die wasserhaltige Form umlagert. —  $C_8H_8O_{10}Pb_2 + 2H_2O$ , aus rac. Äpfelsäure u. Bleiacetat. Nur in frisch bereitetem Zustande hat es diese Zus., während es beim Trocknen an der Luft wasserfrei wird. Das frisch gefällte Racemat ist leichter l. als das getrocknete Malat. Nach LOYDL (LIEBIGS Ann. 192. 80) sollte es die Zus.  $C_8H_8O_{10}Pb_2 + 3H_2O$  haben. (Helv. chim. Acta 4. 735—61. 1/10. [29/6.] 1921. Lausanne, Univ.)

WEGE.

H. D. Dakin, *Die Auflösung von Oxyasparaginsäuren in optisch-aktive Formen*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 48. 273; C. 1922. I. 123.) Die Spaltung der als *Antisäure* bezeichneten inaktiven Säure konnte mit Hilfe von Alkaloiden (Chinin, Brucin, Strychnin) bewirkt werden. Die resultierenden opt.-akt. Säuren liefern beide mit  $N_2O_5$  inaktive Mesoweinsäure, so daß sich über ihre relative Konfiguration nichts aussagen läßt. Bei Erhitzen mit W. auf  $125^\circ$  werden beide teilweise in inakt. *Para-säure* verwandelt. Diese konnte weder durch Alkaloide noch durch *Penicillium glaucum* in opt.-akt. Komponenten gespalten werden; nur durch gärende Hefe entstand in kleiner Menge eine *rechtsdrehende Säure*, die mit  $N_2O_5$  d-Weinsäure liefert, also wohl dieser entsprechende Konfiguration besitzt.

d-Antioxyasparaginsäure, dicke wetzsteinförmige Prismen, l. in 45 Teilen W. bei Zimmertemp.,  $[\alpha]_D^{20} = +12,1^\circ$  (2%/ig. wss. Lsg.). Strychninsalz,  $C_4H_7O_5N \cdot C_{31}H_{31}O_4N_2 \cdot 4H_2O$ , Blättchen (aus W.), verliert das Krystallw. erst über  $P_2O_5$  bei stark vermindertem Druck bei  $120^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -19,1^\circ$  (1%/ig. wss. Lsg.). — l-Antioxyasparaginsäure, wetzsteinförmige Prismen (aus W.), l. in 45 Teilen W. bei Zimmertemp.,  $[\alpha]_D^{20} = -11,9^\circ$  (2%/ig. wss. Lsg.). Chininsalz,  $C_4H_7O_5N \cdot C_{19}H_{21}O_4N_2 \cdot 4H_2O$ , Nadeln,  $[\alpha]_D^{20} = -95,5^\circ$  (1%/ig. wss. Lsg.). — Paraoxyasparaginsäure. Strychninsalz,  $C_4H_7O_5N \cdot C_{31}H_{31}O_4N_2 \cdot 3H_2O$ , reguläre Prismen,  $[\alpha]_D^{20} = -23,2^\circ$  (1%/ig. wss. Lsg.). Cinchoninsalz,  $C_4H_7O_5N \cdot C_{19}H_{21}ON_2 \cdot 2H_2O$ , sehr feine hexagonale Prismen,  $[\alpha]_D^{20} = +122,5^\circ$  (1%/ig. wss. Lsg.). Brucinsalz,  $C_4H_7O_5N \cdot C_{28}H_{26}O_4N_2 \cdot 4H_2O$ , dünne Tafeln, wasserfrei äußerst hygroskopisch,  $[\alpha]_D^{20} = -23,4^\circ$  (2%/ig. wss. Lsg.). Chininsalz,  $C_4H_7O_5N \cdot C_{20}H_{24}O_4N_2 \cdot 2H_2O$ , feine verfilzte Nadeln, wasserfrei sehr hygroskopisch,  $[\alpha]_D^{20} = -116^\circ$  (1%/ig. wss. Lsg.).

Anhang. Das wahrscheinliche Fehlen der Oxyasparaginsäuren im Casein. In dem durch mehr als 5 Monate dauernde Trypsinverdauung von Casein erhaltenen Gemenge konnte auch jetzt nach Kenntnis ihrer Eigenschaften keine der beschriebenen Oxyasparaginsäuren nachgewiesen werden. (Journ. Biol. Chem. 50. 403—11. Februar 1922. [7/12. 1921.] Scarborough-on-Hudson.)

SPIEGEL.

Edmund O. von Lippmann, *Bericht (Nr. 76) über die wichtigsten, während des 2. Halbjahres 1921 erschienenen Arbeiten aus dem Gebiete der reinen Zuckerchemie*. (Nr. 75. Vgl. Dtsch. Zuckerind. 46. 440; C. 1921. III. 1319.) Es werden Arbeiten aus dem Gebiete der Monosaccharide besprochen und zwar über die *Glykolyse*, l-Arabinose, l-Xylose, d- und d-l-Lyxose, d-Ribose, Fukose, Rhamnose und die d-Glucose. (Dtsch. Zuckerind. 47. 39. 20/1. 63—64. 27/1.)

RÜHLE.

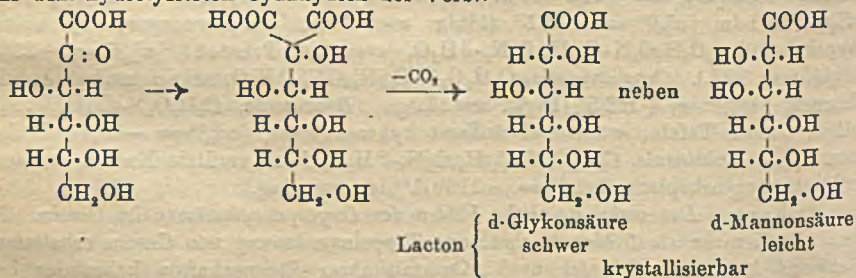
William Edward Garner und Douglas Norman Jackman, *Katalyse der Mutarotation von Dextrose durch Metalle*. Ni, Co, Fe u. Cu katalysieren die Mutarotation von Dextrose. Die Metalle sind aktiver nach vorübergehender Oxydation und Red. der Oberfläche, und die Reduktionstemp. hat großen Einfluß auf die Aktivität des Metalles. Eine oxydierte Metalloberfläche hat viel geringere Wrkg.



als die reduzierte Oberfläche. — Die entstandene  $[OH']$  ist so groß, wie sie für die beobachtete Änderung in der Geschwindigkeit der Mutarotation nötig ist. — Die katalytische Rk. wird nicht durch gel.  $O_2$  bewirkt; denn sie tritt auch in  $O_2$ -freiem W. auf; wahrscheinlich ist sie zurückzuführen auf  $O_2$  und  $H_2$ , die durch oder in Verb. mit dem Metall gel. werden. Sehr niedrige Konz. von Säure verhindern die Aktivität von Ni und setzen die von Co herab, während Alkali nur geringe Wrkg. hat. Die Geschwindigkeitskonstante der katalytischen Rk. wird verdoppelt je  $5^\circ$  Temperatursteigerung; es ist daher unwahrscheinlich, daß die Katalyse an der Oberfläche des Metalls stattfindet. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1936—48. Dez. [9/9.] 1921. London, University College.)

SONN.

H. Kiliani, *Neues aus der Zuckerchemie*. II. (I. Mitt.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 456; C. 1921. I. 1018.) Für das vom Vf. früher beschriebene Verf. der Oxydation der Zucker und *Polyoxysäuren* mittels  $HNO_3$  wurde eine verbesserte Form der „Oxydationskolben“ benutzt; in den konischen Kolben mit eingeschlifftem Stopfen wird nach Einfüllung der jedesmal genau abzuwägenden Substanz und der  $HNO_3$  zwischen Hals und Stopfen ein dünner, schmaler Bausch von langfaseriger Glaswolle eingeschoben. Das verbesserte Oxydationsverf. versagt aber bei dem Vers., die *Analoga der Glykuronsäure* in größerer Anzahl zu gewinnen, weil in der Mehrzahl der bisher untersuchten Fälle nicht Aldehyd-, sondern Ketonsäuren entstehen, höchst wahrscheinlich mit  $>C:O$  in 2-Stellung („ $\alpha$ -Ketonsäuren“). Diese Oxydationsprodd. sind wesentlich labiler als die Glykuronsäure. Führt man sie durch Anlagerung von HCN u. nachherige Hydrolyse in die entsprechenden zweibasischen Säuren über, so spalten diese beim Kochen mit wenig W. noch viel mehr  $CO_2$ , ab als die Ausgangsprodd. und erweisen sich dadurch als Malonsäurederiv. — *d-Glykose* u. *d-Glykonsäure* liefern bei der Oxydation mit  $HNO_3$  im Oxydationskolben mit Wasserkühlung bei Zimmertemp. dasselbe Prod., eine stark reduzierende Säure, abscheidbar als derbkrySTALLISIERENDES Ca-Salz; wahrscheinlich *2-Keto-d-glykonsäure*. Den bestimmten Beweis hierfür zu erbringen durch  $CO_2$ -Abspaltung aus dem hydrolysierten Cyanhydrin der Verb.:



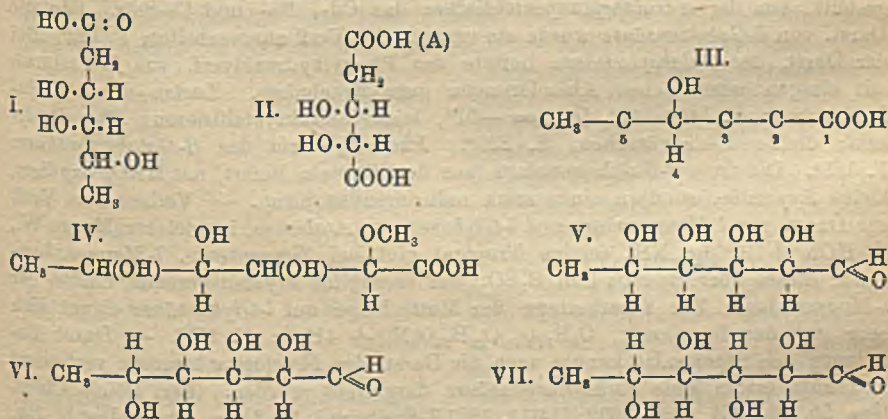
scheiterte an der Schwierigkeit,  $CO_2$  annähernd glatt abzutrennen. Die Unters. der Ketonsäure wurde weiter erschwert durch deren Abtrennung von der gleichzeitig entstehenden *d-Zuckersäure* und durch die Unmöglichkeit, aus dem wl. krystallisierten Ca-Salz das Ca durch Oxalsäure in der Kälte zu beseitigen. — Bei der Darst. von *Rhamnonsäure* verdient die Oxydation mit Br den Vorzug gegenüber der  $HNO_3$ -Methode; im ersten Fall ist die Ausbeute 60—64% der Theorie, im letzteren höchstens 30%. Die Oxydation der Aldosen mit Br ist nie quantitativ, sondern die entstandene Säurelsg. enthält immer noch einen gewissen Prozentsatz des Zuckers, der bei sehr ll. Säuren und Lactonen deren AuskrySTALLISIEREN u. deshalb die Ausbeute wesentlich beeinflußt. Man kocht deshalb zweckmäßig die vom HBr befreite Säurelsg. zuerst mit  $CaCO_3$ , dampft auf ein kleines Vol. ein, fällt das Ca-Salz mit A., saugt ab, wäscht mit A. aus und zerlegt es durch die äquivalente Menge Oxalsäure. Das reine Lacton der *Rhamnonsäure* gibt im Gegensatz zu einer



Angabe v. LIPPMANNs (Zuckerarten, 3. Aufl. I. 174) mit alkal. Cu-Lsg. keine Spur einer Reduktion. *Rhamnonsäurelacton* gibt bei der Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  im Oxydationskolben das *Lacton der 2-Ketorhamnonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ . F. unscharf, von  $168^\circ$  an Verflüchtigen, eigentliches Abschmelzen erst bei  $188^\circ$  unter Blasenbildung. Löslichkeit in W. von  $20^\circ$  etwa 1:20. Drehung: für  $c = 4,954$  und  $l = 2$  war  $\alpha = -2,5^\circ$  (6 Stdn. nach Auflösung), also  $[\alpha]_D = -25,2^\circ$ . Keine Rk. mit Fuchsin- $\text{SO}_3$ , dagegen sehr starke mit FEHLINGS Lsg. Besonders charakteristisch ist die Rk. mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin (wss. Lsg. 1:20); *Hydrazon*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_2$  enthält 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , färbt sich von  $130^\circ$  an dunkler und schm. von ca.  $150^\circ$  ab. *Rhamnose* liefert bei der Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  direkt das gleiche Ketolacton wie Rhamnonsäure; mittlere Ausbeute im ersten Fall 39,48%, im letzteren Fall 50,8% der Theorie. In den Mutterlaugen steckt auch eine zweibasische Säure, vielleicht die durch Abspaltung von  $\text{CH}_2$  entstandene *l-Trioxylglutarsäure*.

*α-Galaheptonsäurelacton* gibt mit  $\text{HNO}_3$  im Oxydationskolben das hervorragend kristallisierende *Lacton*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_7$ , der *Aldehydgalaktonsäure*, bzw. *l-Mannohepturonsäure*; sehr stark FEHLINGSche Lsg. reduzierend, von ca.  $190^\circ$  sich verfärbend, bei  $205-206^\circ$  unter Blasenbildung erweichend, Löslichkeit in W. bei Zimmertemp. etwa 1:15,  $[\alpha]_D = -195,8^\circ$ . Um die B. einer Aldehydsäure sicher nachzuweisen, wurde das Oxydationsprod. mit Br behandelt. Es ergab sich unzweideutig B. einer zweibasischen Säure (früher „*Carboxygalaktonsäure*“ genannt); andererseits verlief die Rk. sehr träge. Besser gelingt die Oxydation mit  $\text{HNO}_3$ : mit KOH neutralisiert und mit  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  versetzt liefert das Reaktionsprod. das *Cd-Salz*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_7\text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O}$ , das durch Erhitzen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. in das *saure K-Salz*,  $2\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_7\text{K} + 3\text{H}_2\text{O}$ , übergeführt werden kann.

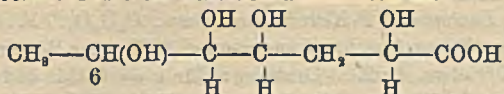
Die *Digitoxose*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ , muß als Aldose mit endständigem  $\text{CH}_2$ , die kein Osazon liefert, die Formel  $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CHO}$  haben. Da sie sich durch Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  zu einer Dioxyglutarsäure abbauen läßt, wobei als Nebenprod. Mesoweinsäure auftritt, müssen die beiden Hydroxyle aus den beiden mittleren C-Atomen zueinander in meso-Stellung stehen. Da für das Lacton  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$  der *Digitoxinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ , Linksdrehung nachgewiesen ist, kann der Digitoxonsäure die Konfiguration I. und der entsprechenden *Dioxyglutarsäure* die Konfiguration II. zuerkannt werden.



Hierbei kann nur das mit A bezeichnete Carboxyl ein  $\gamma$ -Lacton bilden; insofern erscheint es auffallend, daß diesem Lacton Rechtsdrehung zukommt. Das gut kristallisierende *Lacton*  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$  der *Digitoxosecarbonsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$ , dreht ebenfalls links ( $[\alpha]_D = -13,67$ ), ebenso das *Phenylhydrazid* ( $[\alpha]_D = -37,7$ ). Das



bei der Cyanhydrinbildung neu entstandene OH muß also auch links gesetzt werden und die Digitoxosecarbonsäure ist demnach aufzufassen als:



wobei nur noch das 6-CH(OH) der Aufklärung bedarf. Ba-, Sn-, Zn-, Pb- und K-Salze der Digitoxosecarbonsäure sind amorph. Die Anlagerung von HCN an Digitoxose scheint überwiegend einseitig zu verlaufen. — Digitalose, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, gleichfalls eine Aldose mit endständigem CH<sub>3</sub>, liefert bei der Oxydation der zugehörigen Digitalonsäure mit HNO<sub>3</sub> eine zweibasische Säure C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, die bisher als *Trioxyadipinsäure* aufgefaßt wurde, so daß für die Digitalonsäure die Formeln CH<sub>3</sub>[CH(OH)]<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·COOH oder CH<sub>3</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>[CH(OH)]<sub>3</sub>·COOH in Betracht kamen. Dies wurde unbaltbar durch die Auffindung eines OCH<sub>3</sub> im Mol. Da ferner die Digitalonsäure ein gut kristallisierendes Lacton bildet, muß am 4-C ein OH stehen und wegen der Linksdrehung des Lactons ist vorläufig das Schema III. anzunehmen. Für die Stellung des OCH<sub>3</sub> kommt das 5-C nicht in Frage, da es bei der HNO<sub>3</sub>-Oxydation verschwinden müßte unter B. einer reinen Trioxyglutarsäure, während die Analysenzahlen sicher zugunsten von C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, d. h. einer *Methoxytrioxyglutarsäure*, sprechen. Der Osazonvers. entscheidet die Frage, ob das OCH<sub>3</sub> dem 2-C oder 3-C zugeteilt werden muß, dahin, daß die Digitalose höchstwahrscheinlich kein Osazon bilden kann, so daß in ihrem Mol. das OCH<sub>3</sub> die 2-Stellung einnehmen dürfte. Die Drehung des *Phenylhydrazids der Digitalonsäure* [α]<sub>D</sub> wurde zu ca. —16° gefunden. Für die Digitalonsäure gilt also jetzt das Schema IV. Demgemäß kann als Stammsubstanz für die Digitalose nicht mehr die gewöhnliche Rhamnose in Betracht kommen, wohl aber die *Isorhamnose* und von den außerdem theoretisch noch möglichen 14 Konfigurationen die 3 Formen V. bis VII.

Von der *Trioxyadipinsäure* aus Metasaccharin wurden folgende Salze hergestellt: Ca-Salz; Sr-Salz, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·Sr + 4H<sub>2</sub>O; Mg-Salz, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·Mg + 3H<sub>2</sub>O; Ba-Salz, sehr schwer kristallisierbar; neutrales K-Salz, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·K<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O; Ag-Salz; Cd-Salz, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·Cd + 2H<sub>2</sub>O; Chininsalz, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, 2Chinin + 6H<sub>2</sub>O. Von der *l-Trioxyglutarsäure* wurden Ca-, K- u. Chininsalz (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, 2Chinin + 5H<sub>2</sub>O) dargestellt, von der *α-Galaheptanpentoldisäure* das Cd-, Ba- und Ca-Salz. Für die Darst. von *d-Galaktonsäure* wurde ein verbessertes Verf. ausgearbeitet; F. 122°. Bei der Darst. der *Galaheptonsäure* lieferte das Phenylhydrazidverf. von E. FISCHER mit einigen wesentlichen Abänderungen gute Ergebnisse. Lacton der *α-Galaheptonsäure*: F. 145—147°, [α]<sub>D</sub> = —51°, leicht umzukristallisieren; *Phenylhydrazid*: dichte Nadelwürzchen, F. 220°. *Phenylhydrazid* der *β-Galaheptonsäure*: F. 185°. Die freie *β-Galaheptonsäure* (aus dem Ba-Salz) liefert, mit HNO<sub>3</sub> oxydiert, kleine Krystalle, sondern einen stark reduzierenden Sirup. — Verbessertes Verf. zur Darst. von *l-Mannonsäure* und *l-Glykonsäure*: *Arabinose*, in gleicher Menge W., + HCN + 10%ig. NH<sub>3</sub> (einige Tropfen) gibt bei Zimmertemp. *l-Mannonsäureamid*; dieses über Ba-Salz (mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) das vorzüglich kristallisierende Lacton der *l-Mannonsäure*. Zur Verarbeitung der Mutterlauge auf *l-Glykonsäure* eignet sich sehr gut das *Brucinsalz*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>·C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O; F. 155°. — Durch Benutzung der Brucinsalze konnte auch die Darst. der *Fructosecarbonsäure* verbessert und zum ersten Male *Sorbosecarbonsäure* dargestellt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 75—101. 14/1. 1922. [14/11. 1921.] Freiburg i. B., Univ. Chem. Inst.) Bg.

H. Kiliani, *Neues aus der Zuckerchemie*. III. (II. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 75; vorsteh. Ref.) (Zusammen mit Aug. Wingler.) Durch Anwendung der Cyanhydrinsynthese EMIL FISCHERS auf *l-Mannohepturonsäure* (I.) gelangte Vf. zum Amid-Ammoniumsalz der *α-Galaoctanhexoldisäure* (II.), die aus ihren Salzen durch

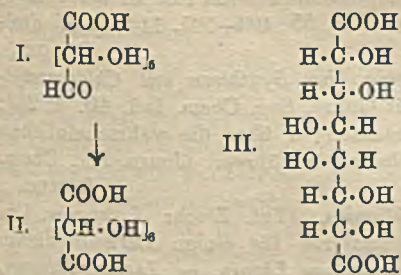


Entfernen des Metalls als Säure oder als Lactonsäure oder in Form ihres Doppellactons abgeschieden werden kann. Die  $\alpha$ -Galaoctanhexoldisäure ist inaktiv, muß also die Konfiguration (III.) haben. Das vom Vf. schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1385; C. 89. II. 178) beschriebene Phenylhydrazon der l-Mannohepturonsäure wurde unter Bestätigung der alten Angaben nochmals dargestellt, ferner ein Phenylhydrazonphenylhydrazid und ein Phenylsazonphenylhydrazid. Die Prüfung des Verhaltens der l-Mannohepturonsäure zu J und NaOH (nach WILLSTÄTTER u. SCHUDEL) ergab, daß die Säure sich hierbei genau wie eine Aldose verhält; die Rk. wird jedoch erst nach Ablauf einer Stde. vollständig. Aus dem Verh. des *Ketorhamnonlactons* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 83; vorst. Ref.) ist zu schließen, daß auch Ketoverbb. der Zuckergruppe scheinbar gleichartig reagieren, wenn in ihrem Mol. ein endständiges  $\text{>CH}_2$ , neben  $\text{>CH-OH}$  oder  $\text{>C:O}$  vorhanden ist, indem es dann zur B. von *Jodoform* kommt. Die Absicht,  $\beta$ -Galaoheptonsäure vor ihrer Verwendung zur Oxydation in ihr Lacton zu verwandeln, ließ sich nicht verwirklichen. Während die  $\beta$ -Galaoheptonsäure keine Neigung zur Lactonbildung zeigt, bildet die  $\alpha$ -Galaoheptonsäure von selbst ihr Lacton. HCl bewirkt mit überraschender Leichtigkeit Lactonbildung bei der  $\alpha$ -Galaoctanhexoldisäure und bei der *d-Mannonsäure*. (Relativ leicht scheint die Umwandlung auch zu erfolgen bei der *l-Glykonsäure*; dagegen werden gar nicht verändert die *Trioxyladipinsäure* (aus Metasaccharin) und die  $\alpha$ -*Glykonsäure*. — Das Monolacton der  $\beta$ -Galaoheptanpentoldisäure besitzt hervorragendes Krystallisationsvermögen und läßt sich infolgedessen leicht herstellen. Umwandlung in das Doppellacton gelang nicht. Die Salze der zweibasischen Säure scheinen nur sehr geringe Neigung zum Krystallisieren zu besitzen.

Vf. hat den früher aus Meta- und Para-Saccharin gewonnenen Zucker  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$  (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 120; C. 1908. I. 624) geprüft auf Fichtenspanrk., Empfindlichkeit gegen warme Säure, Fe-Eg- $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Rk.; die beiden ersten Rk. verliefen eindeutig positiv, bei der letzten Rk. erhält man anfangs eine bläuliche Grünfärbung, die an Intensität weit zurücksteht hinter der entsprechenden Digitoxosefärbung. — Mit BERGMANN'S neuer Definition der Zuckerarten, welche die Möglichkeit der Osazonbildung zur Haupteigenschaft der Zucker stempelt, ist Vf. nicht einfach einverstanden. Er hält fest an der Definition: Die einfachen Zucker sind hydroxylreiche Aldehyd- oder Ketonalkohole (mit offener C-Kette); die nächst höheren Zuckerarten sind einfache oder gemischte Anhydride der ersteren.

Experimentelles.  $\alpha$ -Galaoctanhexoldisäure, Amid-Ammoniumsalz,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_8 \cdot (\text{NH}_2)(\text{NH}_4)$ : Darst. aus l-Mannohepturonsäurelacton (1 Tl.), W. (1 Tl.),  $1,2 \times$  berechneter Menge HCN (30%ig.) u.  $1,2 \times$  berechneter Menge  $\text{NH}_3$  (10%ig. Lsg.). Nach 48 Stdn. wird Nd. abgesaugt, mit W. bis zum Verschwinden der FEHLING'schen Rk. gewaschen und über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ohne Vakuum getrocknet. Ausbeute 60%. In k. W. fast unl., in h. W. l. unter  $\text{NH}_3$ -Entw.; F.  $192^\circ$  unter starker Zers. —

Neutrales K-Salz,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Durch Kochen des Amid-Ammoniumsalzes mit dem berechneten Vol.  $\frac{1}{3}$ -n. KOH unter Ersatz des verdampften W. Aus sd. W. umkrystallisiert u. Mk. glänzende Blättchen, l. in 10 Tln. h. W., fast unl. in A., oberhalb  $100^\circ$  Zers. — Ca-Salz,  $2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{Ca} + 7\text{H}_2\text{O}$ : aus der K-Salzlsg. und 10%ig.  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. — Zn-Salz,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$ : aus K-Salzlsg. und 10% Zn-Nitratlsg. — Cd-Salz,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{Cd} + 5\text{H}_2\text{O}$ : aus K-Salzlsg. und Pb-Acetatlsg. —





*Pb-Salz*, ohne Krystallwasser. — Neutrales *Chininsalz*,  $C_8H_{14}O_{10}$ , 2 Chinin +  $3H_2O$ : aus K-Salzlsg. (1 : 600) + berechneter Menge saccharinsaurem Chinin (1 : 10); kleine, glänzende Nadeln, F. 201°. — Neutrales *Brucinsalz*,  $C_8H_{14}O_{10}$ , 2 Brucin +  $9H_2O$ : aus freier Säure + berechneter Menge Brucin; zwl. in k. W., ll. in h. W. Bei 100° getrocknet, F. 170–171° unter Zers. —  $\alpha$ -*Galactanhexoldisäure*,  $C_8H_{14}O_{10}$  +  $2H_2O$ : Ca-Salz wird mit  $\frac{2}{3}$  der berechneten  $\frac{2}{10}$ -n. Oxalsäure 1 Stde. kräftig geschüttelt und die Lsg. abgesaugt; in der Lsg., stärker im Vakuum über  $H_2SO_4$ , prismatische Tafeln, in h. W. swl., kein F., bei 190° Verfärbung, bei 200° ohne Schmelzen Zers. — *Lactonsäure* (-Monolacton),  $C_8H_{10}O_8$ , aus Pb-Salz, W. und  $H_2S$  und Verdunsten des Filtrats bei 60–70°. Ll. in W. (1 Tl. Monolacton glatt l. in 15 Tln. h. W.), kein F. — *Doppellacton*,  $C_8H_{10}O_8$ : aus Ca-Salz u. 1,2  $\times$  berechneter Menge 20%ig. HCl, durch Verdünnen, Erwärmen und Eindunsten. Kurze, flächenreiche Prismen, swl. in k. W., auch noch in h. W., bei 200° Zers. ohne F. — *Doppelphenylhydrazid*,  $C_{20}H_{26}O_8N_4$ : fast unl. in W., swl. in A. und Pyridin; F. 285 bis 286°.

*l-Mannohepturonsäure*, *Phenylhydrasonphenylhydrazid*,  $C_{10}H_{24}O_8N_4$ : aus (1 Tl.) Lacton der l-Mannohepturonsäure, gel. in (10 Tln.) h. W., nach völligem Erkalten versetzt mit (4 Mol.) Phenylhydrazin + gleichem Vol. 50%ig. Essigsäure. Nd. wird nach Absaugen u. Waschen mit A. u. mit Ä. in einem Gemisch von 2 Tln. Pyridin und 1 Tl.  $CH_3OH$  h. gel. und Lsg. vorsichtig mit W. gesätt. F. 199°. — *Phenyl- osazonphenylhydrazid*,  $C_{22}H_{26}O_8N_6$ : Darst. durch Erhitzen einer Lsg. von (1 Tl.) Aldehydlacton in (50 Tln.) W. mit (4 Mol.) Phenylhydrazin u. gleichem Vol. 50%ig. Essigsäure 4 Stdn. am Rückfuß in sd. W., Waschen des abgesaugten Prod. mit W. und wenig A. und Ä., Umkrystallisieren aus w. Pyridin und Sättigen mit W. Gelbe Nadeln, F. 203–204°. Fast unl. in W. und A. — *p-Nitrophenylhydrason*,  $C_{12}H_{16}O_8N_2$ : aus 1 Tl. l-Mannohepturonsäurelacton, in 5 Tln. h. W. gel., u. 1 Mol. salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin. Intensiv gelbe, lange Nadeln, F. 167° u. Zers., ll. in h. W., daraus in Gallertform sich abscheidend. — *Semicarbazon*,  $C_8H_{12}O_7N_2$ : aus 1 Tl. Lacton, in 5 Tln. W. h. gel., und, nach Erkalten, berechneter Menge Semicarbazid und äquivalenter Menge Na-Acetat in 5 ccm W. durch Eindampfen, zuletzt im Vakuum; F. 174–175° unter Zers., wl. in k., ll. in h. W., fast unl. in A. —  $\beta$ -*Galahaeptanpentoldisäure*, *Monolacton*,  $C_7H_{10}O_8$ : Darst. im Oxydationskolbchen (vorsteh. Ref.) aus je 1 g feinst verriebener krystallisierter  $\beta$ -Galahaeptonsäure (in 1 Portion höchstens 12 g) und je 1 ccm  $HNO_3$  (1,35) bei Zimmertemp. Nach  $2\frac{1}{2}$  Tagen im Vakuum über KOH (1 : 1) Krystalle, ohne F., von 145° an Verfärbung, bis 180° dunkler werdend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 493–505. 11/2. [4/1.] Freiburg i. B., Univ.)

BUGGE.

**W. Leigh Barnett**, *Vorläufige Bemerkung über Synthesen mit Chloroacetylchlorid*. In Ergänzung seiner früheren Arbeit (Journ. Soc. Chem. Ind. 40. T. 253; C. 1922. I. 630) stellt Vf. einige kurze Betrachtungen über die wahrscheinlichen Vorgänge, die zur B. der *Hydracrylsäurecelluloseester* führen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 40. T. 286. 15/12. 1921. Cambridge.)

RÜHLE.

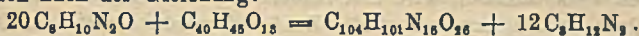
**F. Paschke**, *Einige Derivate des Strohlignins*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 34. 465; C. 1921. III. 1117.) Als Ausgangsmaterial für einige *Derivate* diente durch Aufschluß von Stroh mit  $Na_2CO_3$  gewonnenes *Lignin*. — *Ligninhydrason*,  $C_{88}H_{57}N_6O_{10}$ , B. durch Erhitzen von Lignin mit Phenylhydrazin am Rückfußkühler, Aufnehmen des Reaktionsprod. mit Bzn. und mehrmaliges Umlösen mit Aceton entsprechend der Gleichung:

$$C_{40}H_{48}O_{12} + 6C_6H_5N_2 = C_{88}H_{57}N_6O_{10} + 3C_6H_5NH_2 + 3NH_3 + 3H_2O,$$

unl. in W. und Bzn., l. in A., Aceton und Tetrachloräthan; die Lsg. in letzterem verhält sich wie ein Lack. — *Lignocyan*,  $C_{101}H_{101}N_{16}O_{20}$ , B. durch Kochen von Lignin mit Nitrosodimethylanilin in konz. HCl und Eg. am Rückfußkühler, Aus-



fällen durch Ausgießen in NaCl-Lsg., mehrmaliges Lösen in Eg. und Ausfällen und Umlösen in Aceton; l. in Eg., Aceton und Gemischen von A. und Tetrachloräthan, wl. in W. Als Nebenprod. wurde Paraphenylendiamin festgestellt. Die Rk. verläuft demnach nach der Gleichung:



Es treten Nebenrkk. (teilweise Verseifung der Methoxygruppen) auf. Lignocyan färbt Seide und gebeizte Baumwolle direkt und echt (Zeugdruckfärbversuch). — *Sulfchlorid des Lignins*,  $C_{37}H_{44}S_3Cl_2O_{11}$ , B. aus Lignin und Sulfurylchlorid unter anfänglicher Kühlung, Umlösen aus Aceton, unl. in NaOH, l. in Aceton und Gemischen von Aceton und A. Die Methoxygruppen sind offenbar verseift worden; aus der Abscheidung von S geht das Auftreten von Nebenrk. hervor. — *Ligninchlorid*,  $C_{36}H_{39}Cl_{11}O_{10}$ , B. aus Lignin mit einem Überschuß von Sulfurylchlorid bei 100° im Bombenrohr, unl. in Säuren und Laugen, l. in Aceton, Tetrachloräthan, Chlf. und Mischungen der beiden letzteren mit A. Die Methoxygruppen wurden verseift; S wurde nicht abgeschieden. Die Lsgg. hinterlassen einen klaren Lack. — *Ligninchlorid*,  $C_{38}H_{46}Cl_6O_{15}$ , B. aus  $PCl_5$  und Lignin in Tetrachloräthan unter anfänglichem Kühlen und schließlichem Erwärmen, Umlösen in Aceton und Ausfällen mit Bzn.; Eigenschaften dieselben wie beim vorhergehenden. (Cellulosechemie [Beilage zum Papierfabr.] 3. 19—21. 26/2. Danzig.) JUNG.

A. O. Rankine, *Über die Viscosität und die Molekulardimensionen des Cyangases*. Die vom Vf. (vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A 98. 360; C. 1921. I. 120) angestellten Erörterungen gestatten, falls die aus Viscositätsmessungen zu bestimmenden molekularen Dimensionen von  $N_2$  und  $C_2N_2$  bekannt sind, eine Entscheidung darüber zu treffen, ob die von LEWIS (Journ. Americ. Soc. Chem. 38. 762; C. 1916. II. 535) und LANGMUIR (Journ. Americ. Soc. Chem. 41. 868; C. 1919. III. 360) entwickelte Ansicht richtig ist, derzufolge die Anordnung der äußeren Elektronen, abgesehen von dem Fehlen eines Elektrons, in jedem CN-Radial dieselbe ist, wie in einer  $N_2$ -Molekel und die Verb. von 2 CN-Radikalen durch die Teilung eines Paares der äußeren Elektronen bewirkt wird, so daß die Gestalt der  $(CN)_2$ -Molekel nahezu dieselbe ist wie diejenige von zwei  $N_2$ -Molekeln, deren Zentren sich in einem bestimmten gegenwärtig unbekanntem Abstand voneinander befinden. Vf. bestimmte deshalb mittels der Ausströmungsmethode das Verhältnis der Viscosität  $\eta$  des sorgfältig gereinigten Cyangases zu derjenigen der Luft bei 15°, wobei sich  $\eta_{(CN)_2}/\eta_{Luft} = 0,548$  ergab. Da  $\eta_{Luft}$  bei 15°  $1,799 \cdot 10^{-4}$  cgs-Einheiten ist, so folgt  $\eta_{(CN)_2} = 0,986 \cdot 10^{-4}$  cgs-Einheiten (bei 15°). Ferner folgt aus der Messung der Transpirationszeiten bei 15 und bei 100°  $\eta_{100}/\eta_{15} = 1,282$ , so daß  $\eta_{(CN)_2}$  bei 100°  $= 1,264 \cdot 10^{-4}$  cgs-Einheiten ist. Unter der Annahme der Gültigkeit von SUTHERLANDS Gesetz für die Änderung der Viscosität mit der Temp. ergibt sich dann als Wert der SUTHERLANDSchen Konstante  $C = 280$  und für die Viscosität des Cyangases bei 0°  $\eta_0 = 0,935 \cdot 10^{-4}$  cgs-Einheiten. Mittels CHAPMANS vom Vf. etwas abgeänderter Formel findet man dann den mittleren Flächenraum, den eine Cyanmolekel im gasförmigen Zustand bei Zusammenstoßen darbietet,  $\bar{A} = 1,31 \cdot 10^{-15}$  qcm. Unter der oben für die Cyanmolekel gemachten und der weiteren Annahme, daß die  $N_2$ -Molekel den Atomen der einatomigen Edelgase vergleichbar ist, berechnet sich der mittlere Flächenraum, den die (als kugelförmig angenommene) Stickstoffmolekel bei Zusammenstoßen darbietet, zu  $0,78 \times 10^{-15}$  cm. Derjenige der Cyanmolekel ist mithin das 1,68-fache von diesem, und daraus folgt der Abstand der Zentren von zwei sich in bezug auf Größe und Gestalt wie je eine Stickstoffmolekel verhaltenden CN-Radikalen, die zu der Molekel  $C_2N_2$  vereinigt sind,  $2d = 2,30 \times 10^{-9}$  cm. (Proc. Royal Soc. London Serie A 99. 331—36. Juli. [8/4.] 1921. Imp. Coll. of Science and Technol.) BÖTTGER.



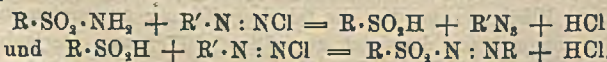
Arthur B. Ray und F. O. Anderegg, *Die Oxydation von CO, wenn es mit O<sub>2</sub> oder Luft gemischt, dunklen elektrischen Entladungen ausgesetzt und über Ozon zersetzende Katalysatoren geleitet wird.* Nach einer historischen Einleitung, welche die bisherigen Vers. aufzählt, wird eine Anordnung beschrieben, mit Hilfe welcher CO durch Ozon zu CO<sub>2</sub> oxydiert wird. Zunächst wurde die B. von Ozon aus O<sub>2</sub> unter Einw. dunkler elektrischer Entladungen quantitativ verfolgt. Die Ausbeute von Ozon ist von einer Reihe von Faktoren abhängig: Stromstärke, Frequenz, Druck, Temp., Material und Dimensionen der Elektroden usw. Geringe Mengen von Wasserdampf wirken auf die Ozonmenge sehr herabsetzend. Für die Durchströmungsgeschwindigkeit ergab sich ein Optimum von 7,72 l pro Minute (bei bestimmten Dimensionen der Apparatur), bei welcher 3,68 mg Ozon pro Liter O<sub>2</sub> gebildet wurden. Setzt man ein Gemisch von O<sub>2</sub> und CO dunkeln elektrischen Entladungen aus, so erhält man keineswegs quantitative Oxydation zu CO<sub>2</sub>. Das Optimum der Ozonbildung fällt nicht mit der optimalen Ausbeute im CO<sub>2</sub> zusammen. Vermindert man die Durchströmungsgeschwindigkeit, so daß das Optimum der Ozonbildung schon überschritten ist, so steigt die CO<sub>2</sub>-Ausbeute immer noch an.

Als Erklärung wird angenommen, daß sich bei langsamerer Durchströmung zwar mehr Ozon bildet, aber auch mehr zersetzt, sodaß man zwar gesteigerte Oxydationswirkung des O<sub>2</sub> nicht aber gesteigerte Ausbeuten erhält. Weitere Vers. wurden mit Katalysatoren angestellt, in der Absicht, das Ozon gänzlich zu zersetzen und nur seine oxydierende Wrkg. auszunutzen. Es wurden Ag, Pb und PbO<sub>2</sub> verwendet. Auf diesem Wege wurde praktisch vollkommene Oxydation des CO erreicht. Die Vers. wurden in der Weise durchgeführt, daß zunächst das Gasgemisch der dunklen elektrischen Entladung ausgesetzt und dann über den Katalysator geleitet wurde. Dem Gasgemisch beigegebener Wasserstoff übt keinen Einfluß auf die Ausbeute an CO<sub>2</sub> aus. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 967—978. Mai [20/1.] 1921. Cleveland [Ohio]. Lafayette [Indiana].) MARK.

P. Alexandre und J. Martinet, *Ringbildung und Färbung.* Die Ringbildung wirkt farbverstärkend, wenn das Chromophor sich in endocyclischer Stellung befindet. Die entgegengesetzte Wrkg. tritt ein, wenn das Chromophor semicyclisch steht. Steht das Chromophor außerhalb des gebildeten Ringes, so wirkt die Ringbildung farbverstärkend oder abschwächend, je nachdem das Chromophor sich in  $\alpha$ ,  $\beta$ - oder  $\beta$ ,  $\gamma$ -Stellung zu dem Ringe befindet. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 27. 17—22. 1/2. Besançon, Schule f. angew. Chemie.) SÜVERN.

Paul Robin, *Einwirkung von Jodstickstoff und Jodcyan auf Benzamidin.* Läßt man Jodstickstoff mit einer wss. Lsg. von salzsaurem Benzamidin u. NaOH 24 Stdn. stehen, so entsteht *Benzjodamidin*. Eine wss. Lsg. von Jodcyan und salzsaurem Benzamidin scheidet auf Zusatz von NaOH einen Nd. einer *Verb. von Benzamidin mit Jodcyan*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>·CNJ, aus. Farblose, unbeständige Nadeln. F. ca. 72° unter Zers. Wl. in Bzl., ll. in Ä. unter Zers. Scheidet aus salzsaurer KJ-Lsg. J aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1085—86. 28/11. 1921.\*) RICHTER.

Pavitra Kumar Dutt, Hugh Robinson Whitehead und Arthur Wormal, *Die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf aromatische Sulfonamide.* Teil I. Die Einw. von Diazoniumsalzen auf Sulfonamide in alkal. Lsg. verläuft nach den Gleichungen:



Die zuerst entstehende Diazoaminoverb. R·SO<sub>2</sub>·NH·N:NR wird fast vollständig gespalten. In stärker alkal. Lsg. scheidet sich nur Azoimid in guter Ausbeute aus.

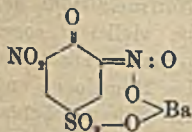
Experimentelles. *Benzoldiazo-p-toluolsulfon*, CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>2</sub>·N:NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Aus wss. A. gelbe Nadeln, F. 95° unter Zers. — *Dihydroverb.*, CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>2</sub>·NH·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Aus A. Nadeln, F. 154° unter Zers. — *Diazoaminoverb.*, CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>2</sub>·



NH·N:NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Das Rohprod. der Kondensation l. man in viel Bzl. (1:50) bei etwa 30°, filtriert und fügt zu dem abgekühlten Filtrat PAe. F. 87—88° unter Zers. — *o*-Tolylazoimid, Kp.<sub>31</sub> 90,5°. — *o*-Toluoldiazo-*p*-toluolsulfon. Aus A. tiefgelbe Nadeln, F. 95°. — *m*-Tolylazoimid, Kp.<sub>31</sub> 92,5°. — *m*-Toluoldiazo-*p*-toluolsulfon. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 72—73°. — *p*-Tolylazoimid, Kp.<sub>33</sub> 93°. — *p*-Toluoldiazo-*p*-toluolsulfon. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 100° unter Zers. — *p*-Chlorphenylazoimid, Kp.<sub>16</sub> 90—91°. — *p*-Chlorbenzoldiazo-*p*-toluolsulfon. Aus A. goldgelbe Tafeln, F. 118°. — Benzolhydratzobenzolsulfon, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH·NH·SO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Aus A. Nadeln, F. 158°. — *o*-Toluoldiazobenzolsulfon. Aus A. Prismen, F. 59—60° unter Zers. — *m*-Toluoldiazobenzolsulfon. Aus A. gelbe Prismen, F. 58° unter Zers. — *p*-Toluoldiazobenzolsulfon. Aus A. goldgelbe Prismen, F. 85—86° unter Zers. — Diazoaminoverb. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>·NH·N:N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl. F. unscharf bei etwa 85°. — *p*-Chlorbenzoldiazobenzolsulfon. Aus A. tiefgelbe Prismen, F. 106° unter Zers. (Journ. Chem. Soc. London 119. 2088—94. Dez. [10/9.] 1921. Leeds, Univ.) SONN.

Ruth King, Darstellung von Pikrinsäure und Phenolsulfonsäuren. Der Sulfonsäurerest in Stellung 4 des Phenols und seiner Sulfonsäure- und Nitrosulfonsäurederiv. wird am leichtesten durch die NO<sub>2</sub>-Gruppe ersetzt. Um die B. von Oxalsäure und von schwer oxydierbarem Dinitrophenol zu vermeiden, ist es wichtig, den Sulfonsäurerest in Stellung 4 oder besser noch auch in Stellung 2 einzuführen; man kann auch Phenol-4-sulfonsäure bei Ggw. eines beträchtlichen Überschusses von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nitrieren. Das Sulfurierungsgemisch beim gewöhnlichen Verf. besteht aus Phenol-4-sulfonsäure, Phenol-2,4-disulfonsäure und überschüssiger konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bei Ggw. von überschüssiger konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird bei der Nitrierung Kernwasserstoff, bei Ggw. von verd. Säure Sulfonsäurereste durch die NO<sub>2</sub>-Gruppe ersetzt. In verd. Säure oxydiert die HNO<sub>3</sub> zum Teil zu Oxalsäure; die Oxydationswrkg. ist am stärksten, wenn der Phenolkern nicht durch Substituenten geschützt ist. Vf. hat folgende Verb. mit verd. HNO<sub>3</sub> bei Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt: Phenol-4-sulfonsäure, Phenol-2,4-disulfonsäure, 2-Nitrophenol-4-sulfonsäure, 4-Nitrophenol-2-sulfonsäure, 2,6-Dinitrophenol-4-sulfonsäure, 4,6-Dinitrophenol-2-sulfonsäure, 6-Nitrophenol-2,4-disulfonsäure.

Experimentelles. 4-Nitrophenol-2-sulfonsäure. *p*-Chlornitrobenzol wird mit rauch. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10—12% SO<sub>3</sub>) sulfoniert, das Cl-Atom dann durch NaOH gegen die OH-Gruppe ausgetauscht. — 2,6-Dinitro-4-sulfonsäure. Aus Phenol-4-sulfonsäure in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,5) bei niedriger Temp.; gegen Ende der Rk. 60°. Am nächsten Tage gießt man die konz. wss. Lsg. in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. — Na-Salz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>SN<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O. Hellgelbe Tafeln. — Ba-Salz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>SBa·2 $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O (nebenstehende Formel). Fast unl. in k. W.; orangerote Nadeln. Freie Säure, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S·2H<sub>2</sub>O. Durchsichtige Krystalle, im feuchten Zustand gelb; F. gegen 111° (unscharf). — Der Sulfonsäurerest wird leicht durch Br ersetzt; aus W. umkrystallisiert, F. 77—78°. — 6-Nitrophenol-2,4-sulfonsäure. Aus Phenol-2,4-disulfonsäure bei Ggw. der 4-fachen Menge konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 1 Mol. HNO<sub>3</sub> (D. 1,5); die intermediäre Isolierung der Sulfonsäure ist nicht nötig. — Das gelbe Ba-Salz wird beim Erhitzen auf 120° rot, beim Abkühlen an der Luft wieder gelb. — Freie Säure, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>NS<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Seidige Nadeln; außerordentlich stark hygroskopisch. (Journ. Chem. Soc. London 119. 2105 bis 2119. Dez. [17/11.] 1921. Exeter, University College.) SONN.



Dorothy Goddard und Archibald Edwin Goddard, Metallderivate von Nitrophenolverbindungen. Teil II. Einige Nitrokresolate von Metallen der Gruppe II. (I. vgl. A. E. GODDARD, Journ. Chem. Soc. London 119. 1161; C. 1921. III. 1275.) Vf. beschreiben die Salze von 1,2,3-, 1,3,4-, 1,4,3- und 1,3,6-Nitrokresol, sowie einige Verb. des Dinitro-*o*-kresols. Die tiefste Farbe wurde bei der Verb. mit



den Substituenten  $\text{CH}_3$ : $\text{OH}$ : $\text{NO}_2$  = 1:2:3 beobachtet. — Vff. vergleichen die neu hergestellten Salze mit den früher beschriebenen (a. a. O.) Nitrophenolaten, sowie den Th-Nitrokresolaten (A. E. GODDARD, Journ. Chem. Soc. London 119. 1310; C. 1922. I. 89) in bezug auf Löslichkeit u. Farbe. — Die beiden Mg-Verbb. (s. u.) u. ihre wasserfreien Salze sind die löslichsten unter den bisher dargestellten Verbb. — Es wurde die Löslichkeit aller Verbb. in A., Ä., Aceton, Chlf.,  $\text{CCl}_4$ , Toluol, PAe., Essigester und Pyridin geprüft.

Experimentelles. Derivv. des 3-Nitro-o-kresols. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Ba}, 2\text{H}_2\text{O}$ . Hellrote Nadeln, die sich in Toluol,  $\text{CCl}_4$  u. Chlf. dunkel färben. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Ba}$ . Tiefrot. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Sr}, 2\text{H}_2\text{O}$ . Orangerote Nadeln, die in Pyridin und A. tiefrot werden u. sich in Aceton oder Essigester dunkel färben. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}$ . Bräunlichrot. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Ca}, 2\text{H}_2\text{O}$ . Orange gelbe Nadeln, die in Chlf.,  $\text{CCl}_4$  u. Toluol rot werden. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Ca}$ . Rot. — Derivv. des 4-Nitro-m-kresols. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Ba}, 1\text{H}_2\text{O}$ . Rote Nadeln. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Ba}$ . Tiefrot. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Sr}, 4\text{H}_2\text{O}$ . Orange Tafeln, die in  $\text{CCl}_4$  und Chlf. rot werden. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Sr}$ . Dunkelrot. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Ca}, 3\text{H}_2\text{O}$ . Goldgelbe Nadeln, die sich in Toluol und Essigester dunkel färben. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Ca}$ . Tiefgelb. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Mg}, 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Mg}$ . Hellorange. — Derivv. des 6-Nitro-m-kresols. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Ba}, 6\text{H}_2\text{O}$ . Hellgelbe Tafeln, die in  $\text{CCl}_4$ , Chlf. und PAe. tiefgelb werden. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Ba}$ . Goldgelb. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Sr}$ . Hellgelb. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Ca}, 2\text{H}_2\text{O}$ . Hellgelbe Krystalle, die in Toluol tiefgelb werden. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Ca}$ . Tiefgelb. — Derivv. des 3-Nitro-p-kresols.  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Ba}$ . Rote, glänzende Tafeln. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Sr}, 4\text{H}_2\text{O}$ . Scharlachfarbene Tafeln, die in Toluol und Chlf. tiefrot werden und sich in  $\text{CCl}_4$  und PAe. dunkel färben. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Sr}$ . Tiefrot. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Ca}, 1\text{H}_2\text{O}$ . Orange gelbe Nadeln, die in Chlf. gelb und in Toluol rot werden. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Ca}$ . Rot. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Mg}, 3\text{H}_2\text{O}$ . Orange Nadeln, die in Toluol rot werden. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Mg}$ . Rot. — Derivv. des Dinistro-o-kresols. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Sr}, 6\text{H}_2\text{O}$ . Glänzende, gelbe Nadeln, die in Ä. und Chlf. orange werden und sich in Toluol färben. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Sr}$ . Tieforange. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Mg}, 3\text{H}_2\text{O}$ . Goldgelbe Nadeln, die in  $\text{CCl}_4$  und Toluol orange werden. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Mg}$ . Glänzend, orange. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Zn}, 2\text{H}_2\text{O}$ . Orange gelbe Krystalle. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Zn}$ . Orange gelb. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Cd}, 6\text{H}_2\text{O}$ . Glänzende, gelbe Tafeln, die in Toluol und Chlf. orange werden. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Cd}$ . Orange gelb. (Journ. Chem. Soc. London 119. 2044—48. Dez. [6/10.] 1921. Edgbaston, Birmingham, Univ.) SONN.

Hugo Weil und E. Moser, *Über die Einwirkung von Natriumdisulfid auf Nitroverbindungen der Benzolreihe*. Sulfaminsäuren sind häufig, vielleicht sogar immer, die primären Reduktionsprodd. von Nitroverbb. der Benzolreihe mit Disulfiten. (H. WEIL, D. R. P. 151134; C. 1904. I. 1380.) Nitrobenzol, seine Homologen und Halogenderivv., Phenoläther u. Nitrobenzoesäure geben bei der Rk. Sulfaminsäuren. Als Nebenprodd. sind Sulfosäuren gewinnbar, die in der Reduktionsfl. aber nicht vorgebildet sind, da sie weder mit k. verd. Säure, noch mit Alkali und NaCl als Salze fällbar sind. Erst nach dem Verkothen mit Mineralsäure ist dies möglich. Dabei erfolgt keine Abwanderung einer Sulfo- aus der Aminogruppe in den Kern, da die isolierten Sulfaminsäuren sich so nicht in Sulfosäuren überführen lassen. Ihre B. ist aus Sulfaminsäuren von großer Löslichkeit in W. durch Abspaltung der N-ständigen Sulfo-Gruppe zu erklären. Das Verhältnis der Menge Sulfo- zu Sulfaminsäure ist stets das gleiche, beim p-Nitrotoluol ca. 75%, sulfaminsaures Salz, beim o-Nitrotoluol ca. 60%, bei Nitrobenzol ca. 45%. Das übrige war bei den beiden ersten Verbb. als Sulfosäure gewinnbar; beim Nitrobenzol entsteht p-Sulfanilsäure und noch andere Verbb. von großer Löslichkeit in W. Das bisher erwähnte Auftreten von Sulfosäuren bei der Einw. von Sulfiten auf Nitroverbb. (J. WALTER, D. R. P. 109487; C. 1900. II. 408; TURNER, D. R. P. 123115; C. 1901. II. 716) ist stets erst



nach dem Verkochen der Reduktionsfl. mit HCl beobachtet worden. Auch *o*- und *p*-Nitrophenol geben nach dem Kochen mit Disulfit keinen Nd. von Sulfaminsäure, nach dem Kochen mit Säure aber Sulfosäure. Die primäre Ggw. von Sulfaminsäuren in der Fl. läßt sich mit BaCl<sub>2</sub> nachweisen. Kocht man das Filtrat des entstehenden BaSO<sub>4</sub> mit verd. HCl, so tritt nach kurzem die nun abgespaltene N-ständige Sulfogruppe als BaSO<sub>4</sub> in die Erscheinung. Zur Red. der Sulfogruppe genügen 3 Mol. Disulfit, damit geht die Red. auch zu Ende. Da aber stets B. von Disulfit bezw. Sulfit und freier H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erfolgt, die die entstandenen Sulfaminsäuren spalten, so muß man diese Wrkg. mit 2 weiteren Mol. Disulfit oder 1 Mol. eines neutralen Sulfits aufheben:



Der großen Empfindlichkeit gegen Säuren steht auffallende Beständigkeit gegen Alkalien gegenüber. Das Imid-H der Sulfaminsäuren ist leicht durch CH<sub>3</sub>, viel schwerer durch C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ersetzbar. Einführung von Säureresten gelang nicht.

*Phenylsulfaminsaures Na*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH·SO<sub>2</sub>Na + 2H<sub>2</sub>O, beim Übergießen von Nitrobenzol mit 3 Mol. 40%iger Disulfitlg., Zugabe eines 4. Mol., mit NaOH neutralisiert, dann mit W. verd. u. 3 Stdn. Kochen unter Rückfluß. Durch Eindampfen und Abkühlen kann man den größten Teil Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abscheiden, so daß bei weiterem Einengen phenylsulfaminsaures Na auskristallisiert, zum Teil noch durch Aussalzen fällbar. Läßt sich aus W. reinigen. Mit BaCl<sub>2</sub> kein Nd. Beim Erhitzen rasch Spaltung in Anilinsalz und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Verliert das Krystallw. sehr langsam. Beim Erhitzen auf höhere Temp. Anilingeruch. Verb. gegen KOH, wie die *p*-Toluidinverb. In den Mutterlaugen nach dem Verkochen mit Säuren Anilin-*p*-sulfosäure nachweisbar.

*p*-tolylsulfaminsaures Na, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NH·SO<sub>2</sub>Na, aus *p*-Nitrotoluol analog. Nur krystallisiert das Salz vor dem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus. Bleibt beim Kochen mit 50%iger KOH 1 Std. unverändert. Mit schw. KOH erst gegen 280° Zers. unter B. von Toluidin. — Darst. von *o*-tolylsulfaminsaurem Na ebenso. — *o*-chlorbenzolsulfaminsaures Na, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(Cl)·NH·SO<sub>2</sub>Na + H<sub>2</sub>O, exsiccator-trocken aus *o*-Nitrochlorbenzol. Beim Einengen zuerst Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann Sulfaminat. Aus A. farblose Nadelchen. — *p*-chlorbenzolsulfaminsaures Na, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl·NH·SO<sub>2</sub>Na. Zuerst Nd. von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann Nadeln, aus A. — *p*-phenetol-sulfaminsaures Na, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)NH·SO<sub>2</sub>Na. Zuerst Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann schmale Prismen von Sulfaminat, aus A., beim Erhitzen mit 50%iger KOH bald Dest. von *p*-Phenetidin.

*o*-anisolsulfaminsaures Na, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)·NH·SO<sub>2</sub>Na + 1½ H<sub>2</sub>O, aus Nitroanisol, all. in W., ll. auch in A. W. entweicht bei 60° noch nicht, erst gegen 100°. Bei längerem Erhitzen B. von Anisidinsulfat. — *p*-sulfaminbenzoesaures Na, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>H)·NH·SO<sub>2</sub>Na. Nach Nd. von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Nadeln, in A. wl. Aus W. frei von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gibt nach längerem Aufbewahren wieder Sulfatrk. — *Methylierung* von *p*-tolylsulfaminsaurem Na mit NaOH und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt bei genügender Konz. Prismen, aus A. krystallisierbar. An der Luft beständig bei mäßiger Wärme Zers. Bei 60° starker Geruch nach *N*-Methyl-*p*-toluidin. — Analog *Methylierung* von phenylsulfaminsaurem Na. — *Äthylierung* von *p*-tolylsulfaminsaurem Na gelingt nie völlig auch nicht mit großem Überschuß von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Beim Einengen bei niedriger Temp. Nd. von Gemisch von äthylierter Verb., C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N·SO<sub>2</sub>Na + 3H<sub>2</sub>O und unverändertem Salz. Beim Lösen in A. u. Einengen zuerst Nd. von letzterem. Aus der Mutterlauge fällt mit Ä. die äthylierte Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 732 bis 737. 11/3. [30/1.] München, Chem. Lab. Dr. H. WEIL.) BENARY.

E. Berner, *Die kristallographische Untersuchung der stereoisomeren Phenyl- $\alpha$ -brom- $\beta$ -oxypropionsäuren und ihrer optisch-aktiven Komponenten.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1945; C. 1921. III. 1321.) Untersucht werden: 1. Hoch-



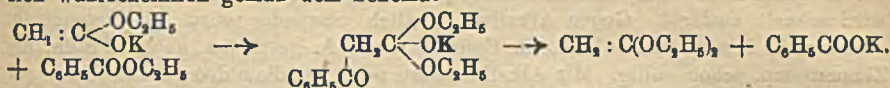
schmelzende, racemische Phenyl- $\alpha$ -brom- $\beta$ -oxypropionsäure,  $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHBr \cdot COOH$ .  $\alpha$ -Modifikation: F. 125°; D. 1,697; monoklin-prismatisch;  $a : b : c = 1,0099 : 1 : 1,1875$ ;  $\beta = 126^\circ 45'$ . Aus Chlf. {001}, {110}, {011}, {201}. Spaltbarkeit vollkommen nach {001}. Optische Achsenebene {010}; positive I. Mittellinie im stumpfen Winkel  $\beta$ . —  $\beta$ -Modifikation: F. 126,5°; zur vorigen im Verhältnis der Monotropie als instabile Modifikation (in 100 g Chlf. bei 20° 1. von  $\alpha$ -Modifikation 0,30 g, von  $\beta$ -Modifikation 0,66 g). D. 1,691; rhombisch, wahrscheinlich bipyramidal;  $a : b : c = 0,7067 : 1 : 1,2963$ ; aus Chlf. {010}, {001}, {101}, {111}, {221}, {041}; tafelförmig, sowie gut spaltbar nach {001}. Optische Achsenebene {010}; I. positive Mittellinie = c-Achse; Achsenwinkel groß.

2. Opt. akt. Phenyl- $\alpha$ -brom- $\beta$ -oxypropionsäure: F. 119°. Linkssäure schwer in guten Krystallen, Messungen an Rechtsäure. D. 1,736; monoklin sphenoidisch;  $a : b : c = 0,635 : 1 : 0,697$ ;  $\beta = 104^\circ 38'$ ; aus Chlf. {100}, {110}, {120}, {102}, {102}; Spaltbarkeit gut nach {100}, wenig gut nach {001}. Optische Achsenebene {010}. Eine Achse fast senkrecht auf {100}. — F. einer Mischung aus 1. u. 2. ist niedriger (ca. 116°, bei gleichen Anteilen) als der der reinen Säuren; die inaktive Säure also eine echt racemische Verb. — 3. Niedrigschmelzende, racemische Phenyl- $\alpha$ -brom- $\beta$ -oxypropionsäure,  $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHBr \cdot COOH$ . F. 69°; D. 1,724; rhombisch, wahrscheinlich bipyramidal;  $a : b : c = 0,6602 : 1 : 1,2694$ . — Verwandtschaft zu  $\beta$ -Modifikation von 1. — Aus Chlf. {010}, {001}, {011}, {012}, {111}, {221}, tafelförmig und gut spaltbar nach {001}. Optische Achsenebene {010}; I. positive Mittellinie  $\alpha$ -Achse. — 4. Rechtsdrehende Phenyl- $\alpha$ -brom- $\beta$ -oxypropionsäure. F. 97°. Aus Chlf. dünne, seidenglänzende Nadeln; Krystalle aus Lsg. in Methylal nach Zusatz von Bzl. Monoklin sphenoidisch;  $a : b : c = 1,1055 : 1 : 0,8749$ ;  $\beta = 113^\circ 2'$ . Formen {100}, {001}, {210}, {011}. Spaltbarkeit sehr gut nach {001}. Optische Achsenebene {010}. Eine der Achsen nahezu  $\perp$  {001}. — Inaktive und aktive Säuren bewirken gegenseitige Erniedrigung von F., also ist die inaktive Säure von F. 69° eine echt racemische Verb. (Ztschr. f. Krystallogr. 56. 489–94. 13/12. 1921. Drontheim, Organ.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) SPANGENBERG.

Helmut Scheibler und Heinrich Ziegner, *Über die Synthese von Vinyliden-glykoldiäthyläther (Ketenacetal), ein Beitrag zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs der Acetessigestersynthese. II. Mitteilung. Über die Metallverbindungen der Enol-formen von Carbonylverbindungen und ihre Verwendung zu Synthesen.* (I. Mitt. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 388; C. 1920. I. 852). Da Kaliumessigester in Ä. mit Essigester Acetessigester liefert, schien in der Einw. von Kaliumfettsäureestern auf verschiedene Carbonsäureester eine Möglichkeit zur Klärung des Verlaufs der Acetessigestersynthese gegeben. Rk. zwischen Kaliumessigester und Buttersäureester ergibt Butyrylessigester und Äthylacetessigester, ferner aber auch Acetessigester und vielleicht noch Butyrylbuttersäureester. B. der gleichen Prodd. erfolgt bei Darst. der K-Verb. des Buttersäureesters und deren Umsetzung mit Essigester. Bei Kondensation zweier verschiedener Ester ist also gleichgültig, von welchem die Metallverb. hergestellt wird. Demnach findet bei den Kondensationen ein gegenseitiger Austausch der Metallatome zwischen den Estermolekülen statt, so daß ein Gemisch der Metallverb. der beiden Ester entsteht. Ist die eine Komponente ein nicht enolisierbarer Ester z. B. Benzoesäureester, so verläuft die Rk. unter B. eines einheitlichen Prod. So gibt Kaliumessigester mit Benzoesäureester als einzigen  $\beta$ -Ketonsäureester nur Benzoylessigester. Wie bei GEUTHERS Acetessigestersynthese findet auch hier die B. von  $\beta$ -Ketonsäureestern nur mit einem Bruchteil der zu erwartenden Mengen statt. Hier war nun die Unters. der Nebenprodd. der Rk. möglich. Ein Teil der Ester wird stets regeneriert, dann aber treten erhebliche Mengen freier Fettsäuren auf, deren B. nicht durch Verseifung erklärbar ist. Bei Einw. von Benzoesäureester auf Kaliumessigester in Ä. schied sich nun aus der



äth. Lsg. ein Nd. von K-Benzolat aus, das als Spaltungsprod. des vorher in Lsg. vorhandenen Kondensationsprod. anzusehen war. Seine B. und Spaltung vollzieht sich wahrscheinlich gemäß dem Schema:



Tatsächlich ließ sich eine als Ketenacetal bezeichnete Verb. in der äth. Fl. nachweisen. Da bei dem Vers. noch andere höher od. ungesättigte Verbb., durch Hydrolyse entstanden, auftraten, wurde K durch  $\text{NaNH}_2$  ersetzt, mit dem kein elementarer H auftreten kann. Auch mit Alkalamiden erfolgt Rk. nur mit mindestens 1 bewegliches H-Atom in Nachbarschaft zur Estergruppe enthaltenden Carbonsäureestern. Zwischen Benzoesäureester und  $\text{NaNH}_2$  in Ä. war keine Rk. bemerkbar, trat aber sofort beim Zutropfen von Essigester ein. Der nach mehrstdg. Erwärmen gebildete Nd. bestand aber nicht nur aus Na-Benzolat, sondern auch aus Na-Acetat und Benzamid. Das Filtrat enthielt Ketenacetal, dessen Reinigung jedoch infolge Beimengung von Estern auf Schwierigkeiten stieß. Rein wurde es nicht durch spontane Zers. in Ä., sondern durch Einw. von W. auf das völlig vom Lösungsm. befreite Kondensationsprod. erhalten, wobei man Essigester allein benutzen kann und statt Ä. überschüssigen Essigester als Lösungsm. Die B. des Ketenacetals erfolgt also nach der Gleichung:



In seinem Verb. ähnelt er mehr einem ungesättigten Ä., wäre daher korrekter als Vinylidenglykoldiäthyläther zu bezeichnen. Auch mit Na-Metall und Essigester gelingt seine Darst., indem man wie bei der Acetessigestersynthese verfährt, nach erfolgter Rk. aber nicht mit Säuren zers., sondern das salzartige Prod. durch Abdampfen des Essigesters unter vermindertem Druck isoliert; das Prod. ist allerdings so unreiner als bei Darst. mit  $\text{NaNH}_2$ . Das Ketenacetal läßt sich dann isolieren, wenn man den Vorlauf der Acetessigesterdarst. bis zur Verseifung des Essigesters mit wss. KOH bei  $100^\circ$  schüttelt. Beim Vers. der Darst. aus Halogenalkylen mit Kaliumessigester entstand ein Gemisch verschiedener Fil. von ungesättigtem Verb., außerdem K-Äthylat, vermutlich setzt sich entstandenes Acetal mit noch vorhandenem Kaliumessigester weiter um. Für den Verlauf der Acetessigestersynthese ergibt sich danach, daß das Kondensationsprod. die Zus., wie in Gleichung 1 angenommen, hat. Außer Zers. nach dieser Gleichung spontan in Ä. oder mit W. zerfällt es mit verd. Säure in Acetessigester und A.

*Ketendiäthylacetal*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ , aus 1 Mol.  $\text{NaNH}_2$  in Ä. und langsamem Zugeben von 2 Mol. Essigester. Heftige Rk. B. eines weißen voluminösen Salzes. Man kocht bis zur beendeten  $\text{NH}_3$ -Entw., leitet bis zur Sättigung  $\text{CO}_2$  ein und dest. das Filtrat unter Verwendung einer langen Kolonne. Zwischen  $75$ – $80^\circ$  dest. Gemisch von Ketenacetal und Essigester, letzteren verseift man in einer Druckflasche mit konz. wss. KOH unter Schütteln im Wasserbade und extrahiert dann mit Ä. Bei dem Vers. B. erheblicher Mengen Acetamid. — Aus  $\text{NaNH}_2$  und überschüssigem Essigester. 150 g reiner, über Na dest. Essigester wird im Kältegemisch in kleinen Anteilen mit 25 g  $\text{NaNH}_2$  versetzt. Nach mehrstdg. Stehen in Eis, Temp. allmählich auf  $20^\circ$  erhöht. Nach 16 Stdn. dicke, breiige Salzmasse mit Ä. verd., kurze Zeit unter Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt, dann zur Trockne im Vakuum verdampft. Rückstand mit Ä. verrührt, dieser wieder verdunstet. Prod. in kleinen Anteilen in W. eingetragen, auf 120 g Salz 60 ccm W. Lsg.  $\frac{1}{2}$  Std. auf  $50^\circ$  erwärmt, Krystalle von Na-Acetat. Nach 16 Stdn. bei Zimmertemp. Ketenacetal erschöpfend mit Ä. extrahiert und fraktioniert, Kp.  $77,5$ – $78^\circ$ . Ausbeute 16% auf  $\text{NaNH}_2$  bezogen.  $n_D^{21} = 60^\circ 25'$ ,  $n_D^{21} = 61^\circ 15'$ ,  $n_D^{21} = 63^\circ 9'$ ,  $D_4^{21} 0,7938$ .  $M = 32,54$ ,  $M_D = 32,65$ ,  $M_B = 33,05$ ,  $M_B - M_a = 0,49$  (bei einem der Verss.) Ber.



für  $C_8H_{12}O_2$   $\bar{F}$  32,55; 32,72; 33,13; 0,58. Leicht flüchtig, besonders mit Ä., riecht schwach ätherartig. Ll. in A., Ä., Essigester, Bzl., Chlf.,  $CCl_4$  und PAe., auch in W. beträchtlich l. Mit Soda und  $KMnO_4$  sofort Entfärbung. Br in W. oder  $CCl_4$  wird schnell entfärbt. Gegen Alkalien ziemlich beständig wird das Ketenacetal durch verd. Mineralsäuren leicht in Essigester und A. gespalten, nach 16 Stdn. bei Zimmertemp. schon völlig. Mit Alkalimetallen oder Alkaliamiden rasche Einw. auf die äth. Lsg. Mit letzteren B. von weißem Salz unter  $NH_3$ -Entw. Nach Zers. mit W. rasche Red. ammoniakal. Ag-Lsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 789—803. 11/3. [21/1.] Berlin, Org. Lab. d. techn. Hochschule.) BENARY.

A. W. K. de Jong, *Über die Einwirkung des Lichtes auf die Zimtsäuren und über die Konstitution der Truxillsäuren.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 26. 548; C. 1922. I. 745.) Zusammenfassender Bericht über mehrere in den Jahren 1915—1918 veröffentlichte Arbeiten. Zunächst wurde die Umwandlung von allo-Zimtsäure in  $\beta$ -Truxillsäure untersucht. Die Zimtsäure wird in wenig A. oder Chlf. gel., belichtet u. dann in einer Porzellanschale rasch eingedampft. Das entstehende Säuregemisch wurde mit verd.  $NH_3$  aufgenommen u. die  $\beta$ -Truxillsäure als Ba-Salz gefällt. Die Menge der entstehenden  $\beta$ -Truxillsäure ist von der Dauer der Belichtung, der Temp. und der Größe der Oberfläche abhängig. Mischt man die allo-Zimtsäure vor dem Belichten mit Benzoesäure,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Truxillsäure, so wirkt dies auf die Umwandlung nachteilig, während ein Zusatz von trans-Zimtsäure sehr vorteilhaft ist. Dieses Ergebnis kann man dahin deuten, daß  $\beta$ -Truxillsäure aus 1 Mol. allo-Zimtsäure u. 1 Mol. trans-Zimtsäure besteht. Diese Annahme wurde dadurch geprüft, daß man allo- u. trans-Säure allein u. vermischt sich umwandeln ließ und die Menge der sich bildenden  $\beta$ -Truxillsäure bestimmte. Das Ergebnis war: trans-Zimtsäure gibt  $\alpha$ - und  $\beta$ -Truxillsäure, allo-Zimtsäure geht zuerst in die Transform über u. gibt dann erst die beiden Truxillsäuren;  $\beta$ -Truxillsäure besteht nicht aus 1 Mol. allo- und 1 Mol. trans-Zimtsäure. Vf. untersuchte hierauf die näheren Umstände der Umwandlung der trans-Zimtsäure in die beiden Truxillsäuren u. fand, daß man durch verschiedene Konz. der Ausgangsstoffe die Ausbeute an  $\beta$ -Truxillsäure in hohem Maße variieren kann, weil die trans-Zimtsäure in zwei Formen einer  $\alpha$ - u. einer  $\beta$ -Form existiert, welche beim Umwandeln verschiedene Mengen der beiden Truxillsäuren geben. Die  $\beta$ -Zimtsäure ist die bei n. Temp. metastabile Form; sie läßt sich auf verschiedene Arten gewinnen: Eingießen gesätt. alkoh. Lsg. von  $\alpha$ -Säure in W., Lösen von  $\alpha$ -Säure in  $NH_3$  u. Ausfällen mit HCl. Vf. setzt sich hierauf mit einer Abhandlung von STOERMER auseinander (STOERMER u. LAAGE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 82; C. 1921. I. 492) und stellt fest, daß er eine Methode zur Trennung der bekannten Truxillsäuren voneinander und von den Zimtsäuren ausgearbeitet habe. Er findet ferner, daß zwischen ihm und STOERMER u. FÖRSTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1255; C. 1919. III. 565) Übereinstimmung bzgl. der Struktur der  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\epsilon$ -Truxillsäuren besteht, während die von STOERMER und FÖRSTER für die  $\beta$ -Cocasäure und  $\beta$ -Truxillsäure angegebenen Strukturformeln nicht richtig sein können. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 463. 11/2. 1922. [17/8. 1921.] Haarlem, Kolonialmuseum.) MARK.

A. Skita und A. Schneck, *Über die Stereoisomerie der cyclischen Kohlenwasserstoffe.* Durch Verwendung eines eisessigreversiblen Pt-Kolloids, bei dem das Pt auf reine Gelatine niedergeschlagen wird, gelang es, die Reduktionsmethode mit kolloidem Pt den Löslichkeitsverhältnissen der aromatischen KW-stoffe anzupassen, so daß eine Reihe der noch nicht bekannten cis-Formen (vgl. v. AUWERS, LIEBIGS Ann. 420. 92; C. 1920. I. 631) cyclischer Hexamethylene erhalten werden konnte.

I. Stereoisomere Cyclohexane. Man versetzt die Lsg. von je 10 g reinem (synthetisch dargestelltem) o-, m- oder p-Xylol in 80 ccm Eg. folgeweise mit  $H_2PtCl_6$  aus 1,5 g Pt, gel. in 10 ccm Eg., einer Lsg. von 1,5 g reiner Gelatine in 10 ccm



Eg., 15 cem kolloider Pt-Lsg., enthaltend 0,25 g Pt, und schließlich 5 cem konz HCl, wärmt das Gemisch auf 40° vor und hydriert bei 80° und 3 Atm. Überdruck (3—4 Std.); die durch Schütteln mit Nitriergemisch und Dest. über Na zu reinigenden Hydrierungsprodd. lassen sich durch fraktionierte Dest. in je zwei einheitlich sd. Bestandteile zerlegen, von denen sich der höher sd. durch größere D., größeren Brechungsindex und kleinere Mol.-Refr. als cis-Modifikation charakterisiert, während der niedriger sd., identisch mit dem von v. AUWERS nach der SABATIERschen Methode dargestellte entsprechende KW-stoff, die trans-Modifikation darstellt. Konstanten der so erhaltenen sechs *Dimethylcyclohexane*, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, s. in untenstehender Tabelle Nr. 1—6. Zur Bedeutung der *E*-Werte vgl. EISENLOHR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 306; C. 1921. I. 566. Das Verhältnis des *E*-Wertes der cis- zu dem der zugehörigen trans-Modifikation ist in allen drei Fällen = 0,87. Die Differenzen der zusammengehörigen cis- und trans-*E*-Werte stehen im Verhältnis 1 : 2 : 3. — *cis p-Menthan* (1<sup>c</sup>-Methyl-4<sup>c</sup>-isopropylcyclohexan), C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>, erhalten durch Hydrierung von Cymol in ähnlichem Gemisch wie oben bei 75° und 3 Atm. Überdruck, Ausbeute 78,8% der Theorie; Nr. 7 der Tabelle. Nr. 8 ist *trans-p-Menthan*, dargestellt aus Cymol nach SABATIER.

1<sup>c</sup>, 2<sup>c</sup>, 4<sup>c</sup>-Trimethylcyclohexan, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub> = Nr. 9, dargestellt durch Hydrierung von 15 g reinem Pseudocumol (aus *as*-Pseudocumidin) bei 70° und 3 Atm. Überdruck (3¼ Std., Ausbeute 13,9 g), ist identisch mit dem bei der katalytischen Red. des Pseudocumenols in saurer Lsg. erhaltenen Prod. — *cis-1-Oxy-cis-2,4,5-trimethylcyclohexan*, erhalten durch saure Red. des Pseudocumenols, liefert mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> leicht das 1<sup>c</sup>, 2<sup>c</sup>, 4<sup>c</sup>-Trimethylcyclohexen 4,5, das durch saure Red. in 1<sup>c</sup>, 2<sup>c</sup>, 4<sup>c</sup>-Trimethylcyclohexan übergeht, während es mit Na in sd. A. das 1<sup>c</sup>, 2<sup>c</sup>, 4<sup>t</sup>-Trimethylcyclohexan, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub> = Nr. 10, in 63% Ausbeute gibt. Für das durch Red. von Pseudocumol nach SABATIER erhältliche *Hexahydropseudocumol* Nr. 11 ist eine Entscheidung zwischen den Konfigurationen 1<sup>c</sup>, 2<sup>t</sup>, 4<sup>t</sup> u. 1<sup>c</sup>, 2<sup>t</sup>, 4<sup>c</sup> noch nicht möglich.

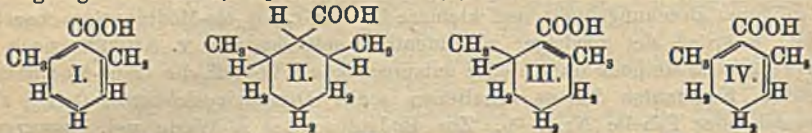
Nr.	Konfiguration	Kp. °	D. <sub>20</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	<i>E</i> Σ <sub>D</sub>	<i>E</i> -Wert
1	1 <sup>c</sup> , 2 <sup>c</sup>	126,5	0,786	1,431 14	-0,004	-0,53
2	1 <sup>c</sup> , 2 <sup>t</sup>	124	0,780	1,430 37	+0,20	-0,61
3	1 <sup>c</sup> , 3 <sup>c</sup>	121,5	0,775	1,426 09	+0,12	-1,09
4	1 <sup>c</sup> , 3 <sup>t</sup>	119	0,772	1,424 70	+0,16	-1,25
5	1 <sup>c</sup> , 4 <sup>c</sup>	121,5	0,773	1,423 00	-0,003	-1,44
6	1 <sup>c</sup> , 4 <sup>t</sup>	119,5	0,769	1,420 95	-0,028	-1,67
7	1 <sup>c</sup> , 4 <sup>c</sup>	168,5	0,816	1,451 49	0,08	1,34
8	1 <sup>c</sup> , 4 <sup>t</sup>	161,0	0,792	1,439 31	0,27	-0,24
9	1 <sup>c</sup> , 2 <sup>c</sup> , 4 <sup>c</sup>	146	0,790	1,433 14	-0,04	-0,77
10	1 <sup>c</sup> , 2 <sup>c</sup> , 4 <sup>t</sup>	142	0,786	1,432 09	+0,06	-0,90
11	1 <sup>c</sup> , 2 <sup>t</sup> , 4 <sup>t</sup>	140	0,774	1,429 16	+0,21	-1,27
12	1 <sup>c</sup> , 2 <sup>c</sup> , 4	147	0,814	1,449 05	-0,15	-0,51
13	1 <sup>c</sup> , 2 <sup>t</sup> , 4	145	0,805	1,448 20	+0,16	-0,61
14	1 <sup>c</sup> , 2 <sup>c</sup> , 4, 5	169	0,828	1,460 53	0,02	0,83
15	1 <sup>c</sup> , 2 <sup>t</sup> , 4, 5	166	0,817	1,457 22	0,24	0,37

II. Cyclohexene. 1<sup>c</sup>, 2<sup>c</sup>, 4-Trimethylcyclohexen-4,5 = Nr. 12, B. a. o. — 1<sup>c</sup>, 2<sup>t</sup>, 4-Trimethylcyclohexen-4,5 = Nr. 13, dargestellt nach SABATIER. — Zur Darst. eines 1<sup>c</sup>, 2<sup>c</sup>, 4,5-Tetramethylcyclohexens, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> = Nr. 14, verwandelt man cis-1-Oxy-cis-2,4,5-trimethylcyclohexen in das entsprechende Keton, dieses mit CH<sub>3</sub>MgJ in den tert. Alkohol C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O und behandelt letzteren mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Das stereoisomere 1<sup>c</sup>, 2<sup>t</sup>, 4,5-Tetramethylcyclohexen (*Tetrahydrodurol*) = Nr. 15, wird nach SABATIER erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 144—52. 14/1. 1922. [24/10. 1921.] Freiburg i. B., Chem. Univ.-Inst.) HÖHN.

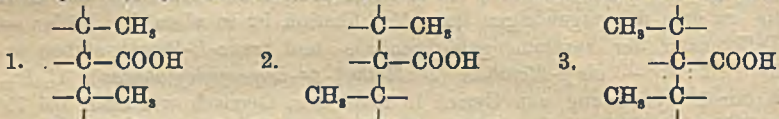
Ralph W. Hufford und William A. Noyes, *Die Anwendung der Viktor Meyerschen Esterifizierungsregel auf 2,6-Xylolecarbonsäure und ihre hydrierten Derivate.*



Nach einer historischen Einleitung schildern die Vf. ihre Verss. zur Prüfung der Esterifizierungsregel von V. MEYER, welche besagt, daß eine o,o'-substituierte Benzoesäure nicht esterifizierbar ist, wenn Br, NO<sub>2</sub> oder CH<sub>3</sub> die beiden Orthostellungen einnehmen. Wenn diese Regel richtig ist, so könnten folgende Resultate vorhergesagt werden: 2,6-Xylolcarbonsäure (I.) soll sich nicht esterifizieren lassen.



Hexahydro-2,6-xylolcarbonsäure (II.) kann in 3 verschiedenen Formen auftreten:



1. sollte sich nicht, 2. nur sehr schwer und 3. sehr leicht verestern lassen.  $\Delta^1$ -Tetrahydro-2,6-xylolcarbonsäure (III.), worin die Carboxylgruppe nur mit einer CH<sub>3</sub>-Gruppe in einer Ebene liegt, sollte sich etwas leichter verestern lassen, als 2,6-Xylolcarbonsäure selbst.  $\Delta^{1,5}$ -Dihydro-2,6-xylolcarbonsäure (IV.) muß so schwer veresterbar sein, wie die unhydrierte Säure selbst. Die experimentell gefundenen Resultate waren folgende: Xylolcarbonsäure verestert zu 3,5%;  $\Delta^1$ -Tetrahydroxylolcarbonsäure zu 41%;  $\Delta^{1,5}$ -Dihydroxylolcarbonsäure zu 77%;  $\alpha$ -Hexahydroxylolcarbonsäure zu 52%. Aus diesen Resultaten erkennt man qualitative Bestätigung der Regel von V. MEYER.

Die 2,6-Xylolcarbonsäure wurde auf folgendem Weg dargestellt: Aus Mesitylen wurde Acetomesitylen dargestellt; dieses wurde mit KMnO<sub>4</sub> in alkal. Lsg. oxydiert, wodurch Mesitylglyoxylsäure; C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO·CO<sub>2</sub>H, entstand. Zu der h. Lsg. dieser Säure in NaOH fügt man H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzu, wodurch die Mesitylglyoxylsäure zur Trimethylbenzoesäure oxydiert wird. Durch KMnO<sub>4</sub> wird dieses Prod. weiter zu Dimethylterephthalsäure oxydiert, welche sich mit sehr guter Ausbeute (97%) verestern läßt. Durch 3—4-tägiges Einleiten von NH<sub>3</sub> in die Lsg. des Esters bei 45° erhält man das Ammoniumsalz dieser Säure, welches mit HCl in das Amid übergeht; man erhält bis zu 75% der theoretischen Menge. Aus dem Amid wurde die *p*-Jod-2,6-Xylolcarbonsäure mit KJ dargestellt, aus welcher sich das Jod mit Zinkstaub und NH<sub>3</sub> entfernen läßt. Die erhaltene 2,6-Xylolcarbonsäure schm. scharf bei 116°; Ausbente 65%. Die Red. zu den hydrierten Säuren wurde mit Hilfe von Na- und Isoamylalkohol vorgenommen. Nach Verbrauch des gesamten Na wird die Masse in W. gegossen und der Amylalkohol abdestilliert. Dann wurde mit HCl angesäuert u. die Lsg. zweimal ausgeäthert. Nach Abdampfen des Ae. hinterblieb eine ölige Fl., welche getrocknet und nochmals in absol. Ae. gel. wurde. Nach 3—4-wöchigem Stehen bildeten sich am Grund große schwere Krystalle aus. Sie wurden abgetrennt und gewaschen und waren mit  $\Delta^1$ -Tetrahydro-2,6-xylolcarbonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, identisch: F. 85—87°; Kp.<sub>18</sub> = 152°—160°. Die hinterbleibende äth. Lsg. wurde mit 1 kg 3%ig. Natriumamalgam zur Hexahydro-2,6-xylolcarbonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, reduziert, F. 74,5—75,3°. Hexahydro-2,6-xylolcarbonsäure ließ sich mit Br zur  $\Delta^1$ -Tetrahydro-2,6-xylolcarbonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, oxydieren; F. 91—91,5°; wl. in PAe. Die  $\Delta^{1,5}$ -Dihydro-2,6-xylolcarbonsäure erhält man aus der 1,2-Dibromhexahydro-2,6-Xylolcarbonsäure durch Erhitzen mit verd. NaOH Dibromhexahydro-2,6-xylolcarbonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>; Kp.<sub>18</sub> 155—160°; vaselinartiges Öl.

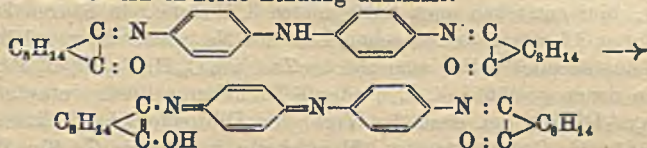
Die Esterifizierungen wurden mit trockenem CH<sub>3</sub>OH vorgenommen der 3—4% HCl enthielt; mit diesem wurden die Säuren 4 Stdn. gekocht.

Außer der Esterifizierbarkeit wurde auch die Leitfähigkeit von 2,6-Xylolcarbon-



säure und den hydrierten Prodd. untersucht. Am größten ist sie für die unhydrierte Säure  $6,28 \times 10^{-4}$ ; am kleinsten für die Hexahydrosäure  $1,30 \times 10^{-5}$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 925—35. April. [25/1.] 1921. Urbana [Illinois].) MARK.

Bawa Kartar Singh, Mahan Singh und Jiwan Lal, *Untersuchungen über die Abhängigkeit des optischen Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution. Teil IV. Arylderivate des Bisiminocampfers.* (III. vgl. B. K. SINGH u. M. SINGH, Journ. Chem. Soc. London 117. 1599; C. 1921. I. 620.) Der große Wert für  $[M]_D$  bei *p,p'*-Bisiminocampferdiphenylamin kann in Einklang gebracht werden mit der früher gemachten Annahme von der Häufung konjugierter Doppelbindungen, wenn man in einem Benzolkern chinoide Bindung annimmt:



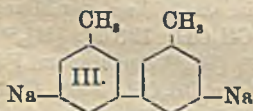
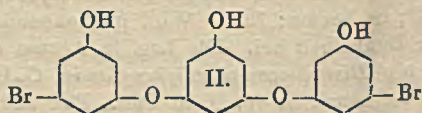
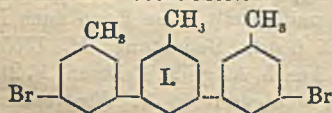
Eine OH-Gruppe wird angezeigt durch grünlichrote Färbung mit  $\text{FeCl}_3$ . Die Verb. ist nicht nur opt.-akt.; sie ist auch phototrop und thermotrop. Die gelbe Form geht im Sonnenlicht in Braun über; die braune Form wird oberhalb  $75^\circ$  rasch gelb.

Experimentelles. *o,o'*-Ditolylbisiminocampher,  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{N}_2$ . Aus Campherchinon, Tolidindichlorhydrat und  $\text{NaOOC}\cdot\text{CH}_3$  durch Erwärmen auf dem Wasserbad (4 Stdn.). Nach dem Extrahieren mit wenig k. A., krystallisiert man aus Ä. um. Die *weniger l. Verb.* krystallisiert in grünen Prismen, F.  $200\text{--}201^\circ$ ; ll. in Chlf., Aceton und h. A., weniger ll. in  $\text{CH}_3\text{OH}$  und Ä.; unl. in k. A. u. W. Die *löslichere Form* bildet goldgelbe Prismen, F.  $198\text{--}199^\circ$ , ll. in Chlf. und Aceton, weniger ll. in h. A., noch weniger in h.  $\text{CH}_3\text{OH}$ .  $[M]_D^{29}$  in Chlf.: a)  $3929^\circ$ ; b)  $4007^\circ$ ;  $[M]_D^{30,39}$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ : a)  $3274^\circ$ ; b)  $3470^\circ$ . — *o,o'*-Dimethoxydiphenylbisiminocampher,  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_2$ . Aus h. A. grüne Prismen, F.  $186^\circ$ . Sll. in Chlf. und Ä., weniger ll. in  $\text{CH}_3\text{OH}$  und h. A.  $[M]_D^{23}$  in Chlf.:  $2003^\circ$ ; in  $\text{CH}_3\text{OH}$ :  $1567^\circ$ . — *p,p'*-Diphenylbisiminocampher. Weniger l. Verb. a); gelblichgrüne Prismen, F.  $276^\circ$ ;  $[M]_D^{28}$  in Chlf.:  $5472^\circ$ . — *Löslichere Form* b); braune Nadeln, F.  $274^\circ$ ;  $[M]_D^{28}$  in Chlf.:  $5433^\circ$  u.  $[M]_D^{29}$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ :  $5020^\circ$ . — *p,p'*-Diphenylbisaminocampher,  $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{N}_2$ . Durch Red. mit Zn-Staub und KOH. Aus h. A. Tafeln, F.  $214^\circ$ . Unl. in W., ll. in Chlf. u. Aceton, weniger ll. in  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. A.  $[M]_D^{17}$  in Chlf.:  $472^\circ$ ; in  $\text{CH}_3\text{OH}$ :  $372^\circ$ ; in Aceton:  $792^\circ$ . Wird im Sonnenlicht gelb und behält diese Form auch in der Dunkelheit bei. Die Lsg. in Aceton zeigt nach 6-stdg. Belichtung:  $M_D$   $1365^\circ$ . — *p,p'*-Bisiminocampferdiphenylamin,  $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_2$ . Aus h. A. gelbe Prismen, F.  $210$  bis  $212^\circ$ ; unl. in W., l. in Chlf., Bzl. und  $\text{CH}_3\text{OH}$ , weniger ll. in A. Fluoresciert in organischen Lösungsm. schwach grün. Färbt sich in alkoh. Lsg. mit Mineralsäuren vorübergehend rot.  $[M]_D^{23}$  in Chlf.:  $11385^\circ$ ; in  $\text{CH}_3\text{OH}$ :  $12375^\circ$ ;  $[M]_D^{19}$  in Aceton:  $13097^\circ$ ; in A.:  $14231^\circ$ ;  $[M]_D^{20}$  in Pyridin:  $13288^\circ$ ;  $[M]_D^{29}$  der braunen Form in Chlf.:  $11731^\circ$ . — *Azocamphanon*.  $[M]_D^{20}$  in Chlf.:  $616^\circ$ ; in  $\text{CH}_3\text{OH}$ :  $750^\circ$ . (Journ. Chem. Soc. London 119. 1971—76. Dez. [1/11.] 1921. Indien, Bihar and Orissa, Patna College.) SONN.

W. Fahrion, *Nochmals die „Kolophensäuren“.* (Vgl. ASCHAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1; C. 1922. I. 553.) Nach Vf. enthalten die verschiedenen Kolophoniumsorten eine ganze Reihe von *Harzsäuren*; alle bis jetzt bekannten haben die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  und sind in PAe. l. Alle liefern unter der Einw. des Luftsauerstoffs dunkler gefärbte, amorphe, in PAe. unl. Autoxydationsprodd. („*Oxyabietinsäuren*“). Geblasenes Kolophonium wird schon seit längerer Zeit für Lackzwecke verwendet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 709. 11/3. [26/1.]) SONN.



Walter Fuchs und Heinrich Metzl, *Studien über die Synthese von Wurtz-Fittig*. Während s. Tribrom-1,3,5-benzol beim Kochen mit Na in Ä. unverändert bleibt (G. GOLDSCHMIEDT, Monatshefte f. Chemie 7. 40), erfolgt mit K oder einer K-Na-Legierung teilweise Rk. Von den Prodd. war ein Teil zur B. von in W. l. Salzen mit Alkali befähigt; er bestand aus einer amorphen, in Ä. und W. unl. Substanz, die O enthielt und ein hochmolekularer Phenoläther oder ein Gemenge solcher sein muß, da die Spaltung mit HJ Resorcin ergab. Die in Alkali l. Verb. waren ein Gemenge von Phenolen und Carbonsäuren, da mit  $\text{NaHCO}_3$  eine Trennung in 2 Teile möglich war. Hydroxyle waren in beiden nach SCHOTTEN-BAUMANN nachweisbar. — as. Tribrom-1,2,4-benzol zeigt ein ähnliches Verh. Die Ausbeute ist hier größer, hier entstehen auch halogenierte KW-stoffe, in Spuren halogenfreie. Beim s. Dibrom-3,5-toluol findet schon Rk. mit Na statt. Hier erhält man nur KW-stoffe, hauptsächlich gelbe, amorphe der Zus. wie  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_3$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_4$ , in denen gemäß I. 4, 5, 6 oder 8 Toluolkerne linear verknüpft scheinen, außerdem m,m'-Ditoly (vgl. dazu das Verh. von Dibromtoluol, F. RIESE, LIEBIGS Ann. 184. 161; G. GOLDSCHMIEDT, Monatshefte f. Chemie 7. 40; W. HOSÄUS, Monatshefte f. Chemie 14. 323; die Verb. sind vermutlich Gemenge). Die B. der hochmolekularen, noch Br-haltigen KW-stoffe wird so erklärt, daß zunächst 2 Mol. der Ausgangsverb. zu einem Diphenylderiv. sich vereinen, das dann mit seinesgleichen oder unveränderter Verb. in Rk. tritt. Die neuen Verb. können ihrerseits untereinander oder mit den übrigen Verb. weiter reagieren. Die B. von m,m'-Ditoly ist nicht auf Ggw. von Feuchtigkeit zurückzuführen. Die Ausbeute wird durch Abkürzung der Dauer der Rk. erhöht. Bei der Rk. wird B. von Metallsubstitutionsprodd. der KW-stoffe angenommen, die Alkalimetall an Stelle von Br enthalten. Sie können entweder normal agieren oder mit dem O der Luft Alkali-phenolat geben, oder sie geben unter nur teilweiser Zersetzung beim Zersetzen mit W. die entsprechenden H-Verbindungen. Die entstandenen ONa-Gruppen können als solche erhalten bleiben oder Verb. vom Typus (II.) liefern. Die Carbonsäuren erwiesen sich durch die SCHOTTEN-BAUMANNsche Rk. als Phenolcarbonsäuren. Ihre B. ist vielleicht ein sekundärer Vorgang. Bei Ausschluß der  $\text{CO}_2$  der Luft wurde an dem Verhältnis der Säuren zu den Phenolen nichts geändert. Ditoly kann aus III. entstehen. Für das intermediäre Auftreten solcher Metallsubstitutionsprodd. spricht das Auftreten tiefdunkler oder graublauer bis blau schwarzer, schwammiger Massen während der Rkk., was auch RIESE, GOLDSCHMIEDT und HOSÄUS beobachteten.



Tribrom-1,3,5-benzol wurde in absol. Ä. 120 Stdn. mit K-Na-Legierung gekocht. Zwischendurch stand das Gemisch 140 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. Anfangs schwach gelbliche Lsg. wird allmählich tief dunkel. Dunkler Nd. Die Legierung bedeckt sich

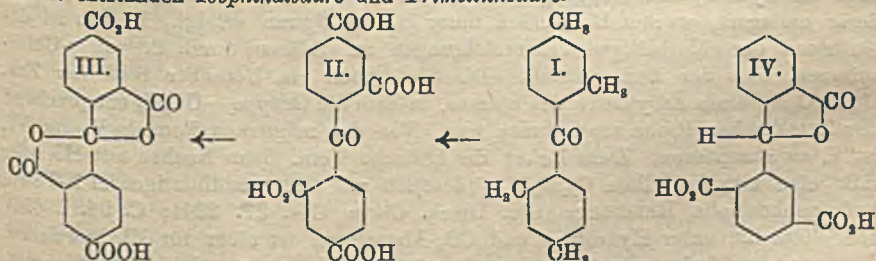
mit Krusten und löst sich langsam zu graublauer, schwammiger M. auf, wenn man sie ab und zu zerdrückt; danach mit wasserhaltigem Ä. Legierung zers. Rückstand alkali- und halogenfrei gewaschen, dann mit Ä. Braunes, amorphes Pulver, unl. in allen probierten Mitteln. F. über  $365^\circ$ , Zus. (etwas aschehaltig)  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_{10}$ , gab bei 9-stdg. Kochen mit HJ Resorcin. — Alkal. Filtrat gab mit Ä. ausgezogen halbweiche, dunkelrote M., ll. in in A., Ä. u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Aus Sodalsg. mit HCl gelbbraune, amorphe Flocken, zum Teil in  $\text{NaHCO}_3$  unl. Das Ungel. ist in Alkali ll. Aus der  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. gelbliche Flocken, etwas l. in h. W. Nd. mit  $\text{FeCl}_3$ . F.



ca. 150°. Verb. von Phenolcharakter gab mit  $\text{FeCl}_3$  kaum eine Färbung. Mit Bromwasser keine Fällung. Probe nach BAEYER u. BEILSTEIN positiv. Nach SCHOTTEN-BAUMANN Benzoylderiv., F. unscharf ca. 66°. Bei Ausschluß von  $\text{CO}_2$  bei der Rk. ähnlicher Verlauf. — *Tribrom-1,2,4-benzol*. Mit Na kaum Rk. Mit K-Na-Legierung 16 Tage Dauer des Vers., Kochen im ganzen 170 Stdn. Legierung nach kurzem blaugrün, allmählich Lsg. und Nd. blaugrauen Pulvers. M. ab und zu zerdrückt. Aufarbeitung wie vorher. Im Ä. gel. rotbraune M., enthält etwas Bzl. Durch Dest. mit Dampf von Ausgangsverb. befreit. Schwacher Diphenylgeruch. Rückstand dunkelbraune, bei 100° zähe M., aus Bzl. mit A. gereinigt, F. ca. 130°. In Bzl. mit grünbrauner Fluorescenz l. Zus.  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{Br}_3$ , im Filtrat der Fällung amorphe Substanz, kein Diphenylbenzol. Verb.  $\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{O}_{13}$ , Rückstand des äth. Filtrats mit W. gewaschen, dunkelbraunes Pulver, unl. in allen probierten Mitteln, schm. bei 360° noch nicht. Verb.  $\text{C}_{50}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{O}_{16}$ , aus dem wss. Filtrat beim Ansäuern mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Ausäthern. Mit  $\text{NaHCO}_3$  2 Teile, beide zeigten positive BAEYER- und BEILSTEINSche Probe. Säure gab gelblichen Nd. mit  $\text{FeCl}_3$ , in h. W. etwas l. Phenolanteil rotgelbe Verb., mit  $\text{FeCl}_3$  schwache, schmutziggrüne Färbung. In h. W. etwas l. Nach SCHOTTEN-BAUMANN Benzoylderiv., F. ca. 123°. Zus.  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_4$ . — *Methyl-1-dibrom-3,5-benzol*, gab mit Na in Ä. 73 Stdn. gekocht, dunkles Pulver, Na anfangs dunkelgrau bis schwarz. Aufarbeitung wie vorher. Äth. Filtrat mit Dampf dest. gab m,m'-Ditolyl, dieses mit 5%  $\text{KMnO}_4$  und verd. KOH erwärmt Diphenyl-3,3'-dicarbonsäure, Rückstand durch Lösen in Bzl. und Fällen mit A. in 2 Fraktionen zerlegt. F. der ersten ca. 60°, der zweiten erheblich tiefer. Zus. der ersten  $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{Br}_2$ , der zweiten  $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{Br}_2$  oder  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{Br}_2$  (?). In Ä. Ungel. mit W. gewaschen, mit Chlf. gereinigt. Amorphe, leicht zerreibliche Verb., dunkler als die in Ä. l. F. unscharf 180—182°. Zus.  $\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{Br}_2$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 738—47. 11/3. 1922. [8/12. 1921.] Brünn, Inst. f. org., Agrikultur- u. Nahrungsm.-Chem. d. Dtsch. Techn. Hochschule.)

BENARY.

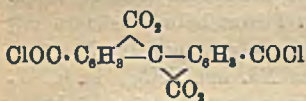
William Hobson Mills und Charles Reynolds Nodder, *Die optisch-aktiven Formen des Ketodilactons der Benzophenon-2,4,2',4'-tetracarbonsäure*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 117. 1407; C. 1921. I. 491.) *Di-m-xylylketon* (I.) gab bei längerem Kochen mit verd.  $\text{HNO}_3$  ein Gemisch von Säuren, hauptsächlich wohl zweibasische Säuren; diese wurden dann mit  $\text{KMnO}_4$  zur vierbasischen Säure (II.) oxydiert. Die II. Säure (II.) ging beim Erhitzen mit HCl leicht in das wl. *Ketodilacton* (III.) über. Vff. stellten mit Hilfe von opt.-akt. Phenyläthylamin die d- u. l-Form von (III.) in reinem Zustand dar. — Die Drehung in Methyläthylketon war verhältnismäßig gering, in konz. Lsg. stärker als in verd. — In NaOH u. langsam bei Ggw. von  $\text{NaHCO}_3$  verschwindet die Drehung. — Vff. haben auch das *Lacton der Benzhydrol-2,4,2',4'-tetracarbonsäure* (IV.) mit Hilfe von Brucin gespalten. Das aus dem aktiven Benzhydrol durch Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  in Eg.-Lsg. erhaltene Ketodilacton (III.) erwies sich als inaktiv. — Bei der  $\text{NaOH}$ -Schmelze des Ketolactons entstanden *Isophthalsäure* und *Trimellithsäure*.



Experimentelles. *Di-m-xylylketon*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}$ . Man läßt fl.  $\text{COCl}_2$  langsam



unter Eiskühlung zu einer Mischung von *m*-Xylol,  $\text{CS}_2$  und  $\text{AlCl}_3$  fließen; nach 48 Stdn. gießt man auf Eis. —  $K_{p,17}$  200–201°. — *Ketodilacton der Benzophenon-2,4,2',4'-tetracarbonsäure*,  $\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_8$ . Man kocht das Keton (10 g) mit 120 ccm verd.  $\text{HNO}_3$  [1 Tl.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,42) + 6 Tln. W.] solange, bis der größere Teil des Öls in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  l. ist (2–3 Tage). Nachdem man die als Nebenprod. entstandenen Nitrosäuren nach der Red. mit  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  in alkal. Lsg. durch Ansäuern entfernt hat, oxydiert man das Gemisch der Säuren weiter mit  $\text{KMnO}_4$ . Beim Kochen des Filtrats vom Braunstein mit  $\text{HCl}$  gehen die ausgefallenen Säuren zunächst wieder in Lsg., und allmählich scheidet sich dann das Ketolacton als krystallinisches Pulver aus. — Außerordentlich wl. in den meisten Lösungsmitteln; ll. in Aceton u. Methyläthylketon. F. 390°. — *Säurechlorid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_8\text{Cl}_2$  (Formel nebenstehend). Mit  $\text{POCl}_3$  angefeuchtet, mit  $\text{PCl}_5$  3 Stdn. auf 100–120° erwärmt. Aus Toluol Nadeln, F. 187°. — *Äthyl-ester*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_8$ . Die Lsg. des Chlorids in Bzl. erwärmt man mit überschüssigem absol. A. — Aus A. und aus Bzl. umkrystallisiert, F. 215

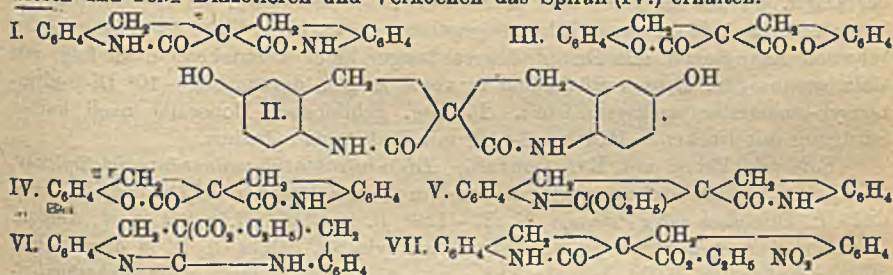


bis 217°. Zwl. in h. A. und Aceton, viel leichter l. in Bzl. — *d*-Ketodilactonsäure.  $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +19,5^\circ$  (in Äthylmethylketon). — *l*-Säure. 1,48 g in 13,1 ccm Äthylmethylketon:  $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -20,44^\circ$ ; 0,45 g in 13,1 ccm:  $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -17,78^\circ$ . — F. 407° (korr.). — Das Na-Salz dreht nach rechts. — *Lacton der Benzhydrol-2,4,2',4'-tetracarbonsäure*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_8$ . Mit Zn-Staub und  $\text{NH}_4\text{OH}$  oder  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Aus 60%ig.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  Nadeln, F. 309–311°. — *l*-Säure.  $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -258^\circ$  (in Äthylmethylketon);  $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -229,9^\circ$  (in Aceton). Viel löslicher in A. als die inaktive Form. Aus 50%ig. A. Nadeln. (Journ. Chem. Soc. London 119. 2094–2104. Dez. [15/11.] 1921. Cambridge, Univ.) SONN.

Hermann Leuchs und Hans v. Katinsky, *Über die Darstellung des Bis-hydrocarbostyryl-3,3-spirans und seine Nebenprodukte. (Über Spirane: IX.)* (8. Mitt. vgl. LEUCHS u. RAUCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1531; C. 1915. II. 1045.) Das Spiran (I.) wird aus Di-(*o*-nitrobenzyl)-malonester durch Red. mit Sn u.  $\text{HCl}$  (LELLMANN und SCHLEICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 437) oder mit Zn und  $\text{HCl}$  in ad. A. nach DAN RADULESCU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1024; C. 1911. I. 1748) nicht rein erhalten. Es enthält u. a. nicht ganz entfernbare chlorhaltige Verunreinigungen; sie werden als chlorierte Hydrocarbostyrylspirane angesehen, die viel schwerer l. mit dem chlorfreien Spiran isomorph sind u. gleiches chemisches Verh. zeigen. Außerdem entstehen aber bei der Red. verschiedene andere Nebenprodd., von denen drei isoliert wurden. Das eine von der Zus.  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$  ist nach seiner Löslichkeit in  $\text{NH}_3$ , der tiefvioletten Farbrk. mit  $\text{FeCl}_3$  und der Fähigkeit zur B. eines neutralen Diacetylderiv. als *p,p*-Dioxybis-hydrocarbostyryl-3,3-spiran (II.) aufzufassen. Neben II. wurde die Monoxyverb.  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$  über das Monoacetylderiv. isoliert. Die B. der Verb. erklärt sich so, daß die Red. des Dinroesters halb- oder doppelseitig über die Hydroxylamgruppe geht, diese sich durch Säure in das *p*-Aminophenol-deriv. umlagert, worauf Ringschluß unter B. von Spiran erfolgt. Ebenso ist das Auftreten der chlorhaltigen Verunreinigungen zu erklären durch B. von *p*-Chlor-spiranen. Bei der Red. entsteht schließlich noch ein basischer Stoff der Zus.  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ , eines Äthyl-deriv. des Spirans, in dem die Gruppe  $-\text{OC}_2\text{H}_5$  entsprechend der ZEISELSCHEN Probe anzunehmen war. Von den möglichen Formeln V. und VI. ist V. zu akzeptieren. Zwar liefert die basische Verb. beim Kochen mit  $\text{HJ}$  oder  $\text{HBr}$  eine alkylfreie Base  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$ , identisch mit dem amidinartigen  $\Delta$ N-Tetrahydronaphtholin REISZERTS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2244; C. 94. I. 694), aber diese Rk. unter Hydrolyse und  $\text{CO}_2$ -Abspaltung ist nicht für VI. beweisend, da auch das Hydrocarbostyrylspiran in gleicher Weise das gleiche Amidin gibt. Für Formel V. spricht, daß die Base mit Essigsäureanhydrid beim Kochen unver-



ändert bleibt, während das Amidin damit ein Acetylderiv. liefert, ferner entsteht der Äther aus dem Hydrocarbostyrylspiran beim Verwandeln in das Imidchlorid u. Einw. von Na-Äthylat. Die Darst. des reinen Spirans (I.) gelang durch Abänderung des Verf. bei Red. des Dinitroesters und Red. mit Zn bei 0°, ferner durch Red. des  $\beta$ -(o-Nitrobenzyl)-hydrocarbostyryl- $\beta$ -carbonsäureesters (VII.), erhalten durch Einw. von o-Nitrobenzylchlorid auf Na-Hydrocarbostyryl- $\beta$ -carbonsäureester. Bei Red. des Di-(o-nitrobenzyl)-malonesters bei 0° entsteht kein Spiran, sondern eine Lsg. des salzsauren Diaminoesters. Der freie Ester fiel daraus mit Na-Acetat in weißen amorphen Flocken aus, ging aber beim Vers., ihn umzukristallisieren, in das Spiran über. Der Nachweis des Diaminoesters in der Lsg. gelang bei der Einw. von NaNO<sub>2</sub>. Dabei wurde eine Bisdiazoverb. als Zinkdoppelsalz isoliert, die beim Verkohlen das Bisdihydrocumarin-3,3-spiran (III.) lieferte. Ebenso wurde beim  $\beta$ -(o-Nitrobenzyl)-hydrocarbostyryl- $\beta$ -carbonsäureester die entsprechende Aminoverb. nachgewiesen und beim Diazotieren und Verkochen das Spiran (IV.) erhalten.



*Bishydrocarbostyryl-3,3-spiran*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (I.), unrein nach DAN RADULESCU in h. A. mit Zinkgranalien und 12-n. HCl. Nd. h. abgesaugt, mit A. gewaschen, in alkoh. Kali gel. mit HCl gefällt. Farblose Nadeln, deren Unreinheit aus der violetten FeCl<sub>3</sub>-Rk. u. dem Cl-Gehalt hervorgeht; läßt sich mit Eg. reinigen, bleibt aber Cl-haltig, auch bei der Einw. chemischer Mittel. — Rein bei Red. von fein pulverisiertem Di-(o-nitrobenzyl)-malonester in halbgemäßigter methylalkoh. HCl bei -5 bis 10° mit Zn-Staub. Filtrierte Fl. mit W. verd. u. 1/2 Stde. im Wasserbade erhitzt. Aus Eg. glänzende breite Nadeln, häufig gebogen. Von 320° an Braunfärbung, F. 350—360° zu gelber Fl. Beginnt bei 15 mm schon gegen 300° fast unzers. in kurzen Prismen zu sublimieren. Keine FeCl<sub>3</sub>-Rk. in A. L. erst in 35—40 Mol. n. alkoh. Kali von 20°. — *p,p'*-*Diaxybishydrocarbostyryl-3,3-spiran*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (II.), ist im alkoh. Filtrat bei Red. zu I. enthalten, das eingeengt und mit W. verd. wird. Nd., mit w. W. zur Entfernung der basischen Verb. (s. u.) gewaschen. Das in k. NH<sub>3</sub> klar l. mit 35 Tln. Eg. ausgekocht, dann aus h. Eg. Nadeln, F. 265—268° unter Schwarzwerden und Gasentw., ll. in NH<sub>3</sub>, Laugen und Soda, kaum in W. und Chlf., wl. in h. A. In A. mit FeCl<sub>3</sub> starke Violettfärbung. — *Diacetylverb.*, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Acetat 1 Stde. auf 100°. Aus A. derbe, schiefe, vierseitige Kristalle. F. 177—179°. Unl. in NH<sub>3</sub>, ll. in Chlf., Eg. und Bzl. Keine FeCl<sub>3</sub>-Rk. — *Monoacetylderiv. des Monoxycarbostyryl-3,3-spirans*, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, beim Kochen der eingedampften Eg.-Mutterlaugen von II. mit Essigsäureanhydrid und Acetat. Aus Eg. kugelig angeordnete Nadeln, F. 246—248° unter Zers. Unl. in NH<sub>3</sub>, keine Rk. mit FeCl<sub>3</sub>. Swl. in h. A., Bzl., Chlf., zll. in Aceton. Gibt beim Stehen mit NH<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>OH, Verd. mit W. und Ansäuern *p*-*Monoxybishydrocarbostyryl-3,3-spiran*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Nd. mit Eg. ausgekocht, dann aus Eg. dünne Prismen oder Nadeln. Von 255—285° Zers. und Dunkelfärbung, ohne völlig zu schm. Zl. in h. A., mit FeCl<sub>3</sub> darin violette Färbung. Ll. in Laugen, in NH<sub>3</sub> etwas schwerer. — *Lactimäther*, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (V.), als Nebenprod. bei der Darst. von I. nach dem alten und auch neuen Verf. in den sauren



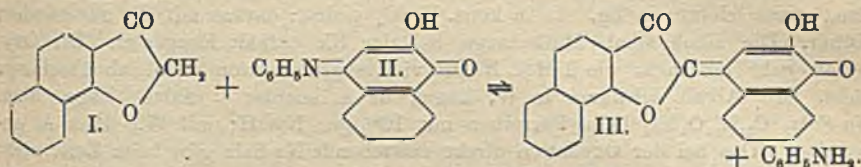
Filtraten (s. o.), mit  $\text{NH}_3$  gefällt. Aus absol. A. lange verfilzte Nadeln. Von  $188^\circ$  an Sintern, F.  $192-194^\circ$ . Sll. in Chlf., Essigester, Eg., zl. in h. Aceton,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Bzl., wl. in Ä., swl. in sd. Lg., auch sd. W. und Laugen. In  $\text{HCl}$  zunächst l., dann Nadeln des Chlorhydrats,  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ ,  $\text{HCl}$ . Mit W. aus Chlf. ausziehbar. Mit  $\text{ZnCl}_2$  in W. kurze dicke Prismen oder Polyeder. Wl. Salze auch mit  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Eg. Gibt beim Kochen mit HJ und Eg. — auch  $\text{HBr}$  oder alkoh. Kali — *Δ-N-Tetrahydronaphthinolin*, mit W. gefällt, dann aus h. A.; mit  $\text{SO}_2$  erwärmt. Mit  $\text{NH}_3$  feine Nadeln, aus A. F.  $217-218^\circ$ . Keine Zers. bis  $250^\circ$ . (Nach REISZERT, l. c., F.  $211-212^\circ$  und bald danach Zers.) Auch aus I. mit HJ und Eg. und aus dem Diimidchlorid (D. RADULESCU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1025; C. 1911. I. 1748), aus I. beim Kochen mit  $\text{PCl}_5$  und  $\text{POCl}_3$  und Eindampfen im Vakuum als gelbes Harz, mit k. Na-Alkoholat. — *Hydrocarbostyryl-β-carbonsäureäthylester* (REISZERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 665; C. 96. I. 894). Unter Verbesserung der Darst. wurden zu Malonester (3 Mol.) in Na-Alkoholatlg. bei  $15-20^\circ$  o-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) ohne Kühlung gegeben, am nächsten Tage  $\frac{1}{4}$  Stde. gekocht, schwach angesäuert, mit Dampf überschüssiger Ester vertrieben, dann Lsg. mit Chlf. ausgezogen. Dessen Rückstand in absol. A. gel., daraus bei  $-10^\circ$  Di-(o-nitrobenzyl)-malonester auskristallisiert. In Lsg. gebliebener Monoester nach halber Sättigung mit trockener  $\text{HCl}$  bei  $0-10^\circ$  mit Zinkstaub reduziert.

(Folgende Verss. mit Eva Conrad.) *Di-(o-nitrobenzyl)-malonsäuredimethylester*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_2$ , aus Malonsäuremethylester u. o-Nitrobenzylchlorid in  $\text{CH}_3\text{OH}$  analog. Aus h.  $\text{CH}_3\text{OH}$  Täfelchen oder Prismen, F.  $137-138^\circ$ , ll. in Chlf., zll. in Bzl. u. w. Aceton. Daneben Mono-(o-nitrobenzyl)-malonsäuredimethylester, gelbes Öl, ll. in organischen Mitteln außer Lg. Gibt bei der Red., wie beim Äthylester, *Hydrocarbostyryl-β-carbonsäuremethylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ , aus Bzl. verfilzte Nadeln, F.  $163-165^\circ$ , sll. in Chlf. und w. A., ll. in Aceton, zll. in h. Bzl. — *β-(o-Nitrobenzyl)-hydrocarbostyryl-β-carbonsäureester*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$  (VII.), aus Hydrocarbostyryl-β-carbonsäureester, Na-Alkoholat u. Zufügen von gepulvertem o-Nitrobenzylchlorid. Nach 2 Stdn.  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, angesäuert u. mit W. verd. Aus h. A. schwach gelbliche, schief abgeschnittene, derbe Prismen oder Säulen, F.  $143,5-144,5^\circ$ . Sll. in in Eg., Chlf., Aceton, zl. in h. Essigester, Bzl.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , wl. in Ä. Gibt in halb mit  $\text{HCl}$  gesättigtem A. mit Zinkstaub bei  $0-10^\circ$  Bishydrocarbostyrylspiran (I.) neben wenig V. — *Bisdihydrocumarin-3,3-spiran*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4$  (III.). Bei Red. des Dinitroesters mit Zinkstaub u. k. alkoh.  $\text{HCl}$  entsteht beim Verd. mit W. eine klare Lsg., mit  $\text{NaNO}_2$  bei  $0^\circ$  diazotiert. Beim Stehen Prismen, oft Kreuzungszwillinge von  $\text{ZnCl}_2$ -Doppelsalz des Bisdiazochlorids, in reinem W. zll., beim Kochen Gasentw. Beim Verkochen bräunliches, harziges Öl, erst nach Dest. im Vakuum zum Teil erstarrend. Mit wenig Chlf. oder A. ausgekocht, aus A. massive Täfelchen, F.  $237^\circ$ , von angenehmem Cumaringeruch. In w. Ä. u. h. Eg. zll., in h. A. wl.,  $\text{KOH}$  löst beim Erwärmen,  $\text{NH}_3$  nicht. — *Hydrocarbostyryldihydrocumarin-3,3-spiran*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$  (IV.), beim Diazotieren der k. hergestellten Reduktionslg. aus *β-(o-Nitrobenzyl)-hydrocarbostyryl-β-carbonsäureester* mit  $\text{NaNO}_2$  nach Verdünnen mit W., dann Erwärmen. Gasentw., dunkelblaue Lsg. Mit mehr W. blauer Nd., in Chlf. gel. Nach Dest. im Vakuum Nadeln, mit w. Chlf. herausgel., dann mit A. ausgekocht; aus A. sehr feine geruchlose Nadeln, F. nach Sintern ca.  $280^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 710-23. 11/3. [11/2.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

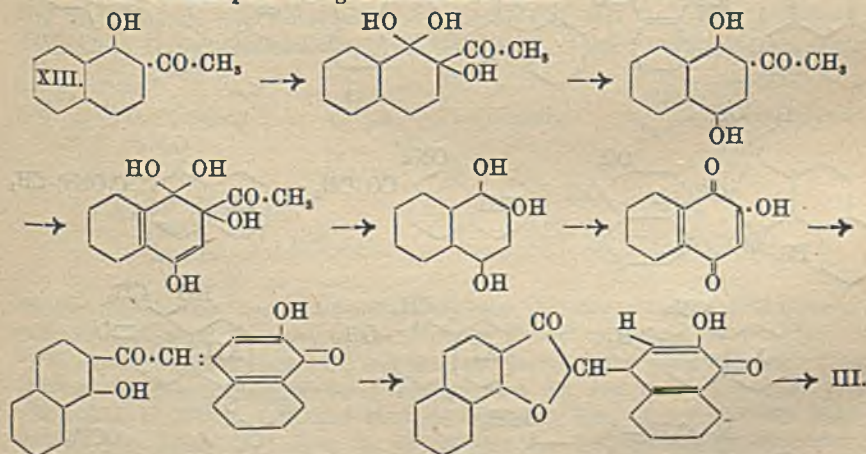
K. Fries und H. Leue, *Über die Autoxydation des 2-Aceto-1-naphthols in alkalischer Lösung*. Lsgg. von 2-Aceto-1-naphthol (XIII) in mehr als 1 Mol. wss.  $\text{NaOH}$  oder  $\text{KOH}$  werden durch Luft, auch beim Erhitzen nicht verändert. Bei Vermeidung überschüssiger Base aber färben sich die Lsgg. allmählich durch Oxydation an der Luft dunkel, mit reinem  $\text{O}_2$  bei Wasserbadtemp. erfolgt dies in wenigen Minuten. Als Prodd. sind Eg. und rote Nadeln der Zus.  $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{O}_4$  nach-



weisbar. Letztere scheiden sich in Form des schwarzen Na-Salzes aus und entstehen gemäß:  $2C_{11}H_{10}O_2 + 2O_2 = C_6H_4O_2 + C_{22}H_{12}O_4 + 2H_2O$ . Ihnen kommt die Konst. (III.) zu, denn die Verb. entsteht auch durch Kondensation von 6,7-Benzocumaranon (I.) mit Anilido- $\beta$ -naphthochinon (II.), das als 2-Oxy-1,4-naphthochinon-anil-4 in Rk. tritt.



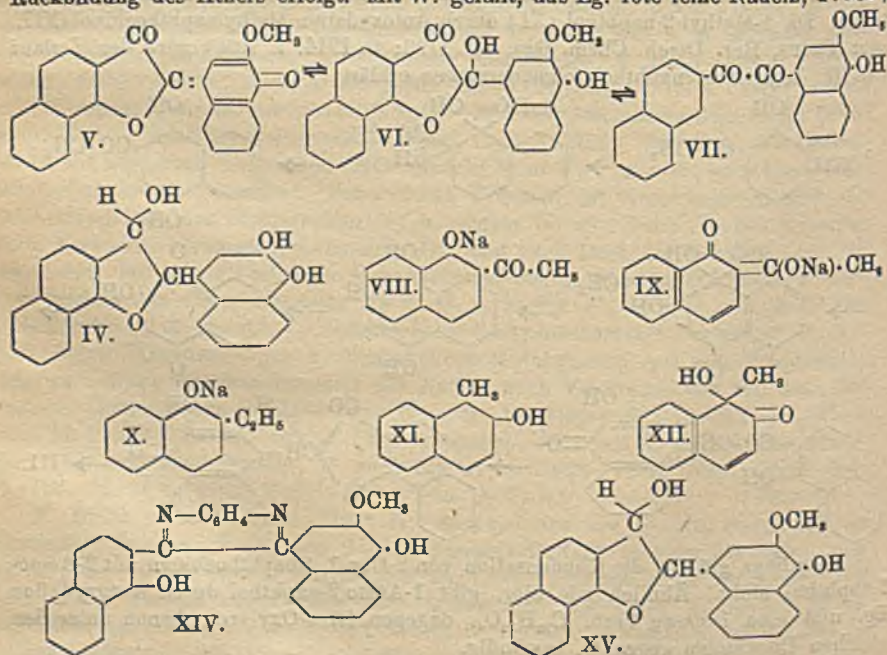
Der Vorgang ist umkehrbar, da beim Kochen einer Anilinslg. von (III.) B. von (II.) erfolgt. (III.) gibt einen Monomethyläther (V.), ein Monoacetat und Monocarbäthoxylderiv., bei Red. ein Hydrochinon (IV.), das schon an der Luft in (III.) zurückverwandelt wird. Die Rk. wird verständlich unter Berücksichtigung, daß (III.) ein ungesättigtes System mit 2 fortlaufenden Konjugationen,  $O:C:C:C:C:C:O$  enthält. Eine Zwischenstufe der Red. unter Aufnahme von  $H_2$  gelang nicht. — Einw. von Alkali auf den Methyläther (V.) führt unter Aufnahme von 1 Mol. W. zu einem gelben Prod. vom Verb. einer zweibasischen Säure. Beim Erhitzen oder mit starken Säuren wird es in (V.) zurückverwandelt. B. eines Chinoxalinderiv. mit *o*-Phenylendiamin ergibt das Vorliegen eines *o*-Diketons. Ihm kommt die Konst. (VII.) zu, seine B. erklärt sich über das Carbinol (VI.). — Daß schon ein kleiner Überschuß an Alkali die Autoxydation des 2-Aceto-1-naphthols völlig verhindert, wird auf das Bestehen zweier Arten von Salzen (VIII.) und (IX.) zurückgeführt (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3096; C. **1906**. II. 1408). Die Neigung zur Autoxydation kommt sehr wahrscheinlich denen der Konst. (VIII.) zu, da sie dies Verb. mit den strukturell gleichen Salzen des 2-Äthyl-1-naphthols (X.) teilen. Da 1-Methyl-2-naphthol (XI.) durch Autoxydation Methylnaphthochinon (XII.) gibt (FRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1193; C. **1914**. I. 1950), wird der Verlauf der Rk. beim Acetonaphthol folgendermaßen erklärt:



Allerdings glückte die Kondensation von 2-Oxy-1,4-naphthochinon mit 2-Aceto-1-naphthol nicht. Ähnlich wie hier, gibt 1-Aceto-2-naphthol durch Autoxydation Eg. und eine isomere Verb.  $C_{22}H_{12}O_4$ , dagegen ist *o*-Oxy-acetophenon unter den gleichen Umständen gegen  $O_2$  beständig.



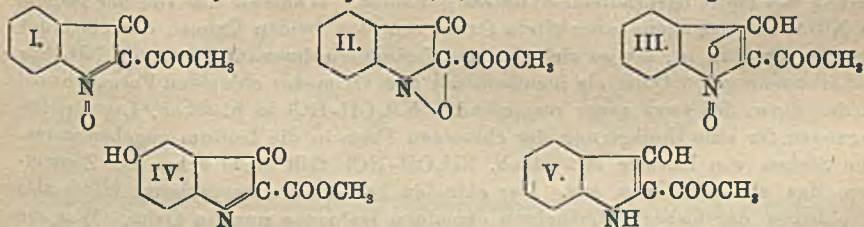
Verb.,  $C_{22}H_{12}O_4$  (III.), eine Lsg. von 93 g 2-Aceto-1-naphthol in 200 ccm A. und 250 ccm 20 g NaOH enthaltende Natronlauge wird zum Sieden erhitzt und  $CO_2$ -freie Luft oder  $O_2$  durchgeleitet. Dicker Brei schwarzer Nadelchen, warm abgesaugt, wird mit verd. NaOH gewaschen, dann mit HCl zers. Nach Auskochen mit A. aus Nitrobenzol dunkelrote Nadeln, F. 308°: in A. wl., noch weniger in Bzl. und Bzn., etwas leichter in Eg. L. in konz.  $H_2SO_4$  violett; daraus mit W. unverändert fällbar. Die alkoh.-alkal. Mutterlauge bei der Rk. enthält Essigester. Die Oxydation geht mit mehr wie 1 Mol. NaOH viel langsamer, von 2 Mol. ab überhaupt nicht. Mit Alkali schwarze in W. kaum, in A. leichter l. Salze. Lsgg. blau. Na-Salz,  $C_{22}H_{11}O_4Na$ , beim Verreiben mit 10%iger NaOH; mit W., dann A. gewaschen. Das bei der Oxydation direkt entstehende Na-Salz gibt beim Zers. nicht die reine rote Verb., sondern ein Gemisch mit Acetonaphthol; möglicherweise ist das Oxydationsprod. das Salz einer chinhydronartigen Verb. Bei 2 Min. Kochen mit Anilin gibt (III.) Anilido- $\beta$ -naphthochinon, das bei Zugabe von A. auskristallisiert; die Mutterlauge enthält ein amorphes Prod., das dem aus 6,7-Benzocumaranon und Anilin gleicht. Bei längerer Einw. von Anilin entsteht auch 2-Anilido-1,4-naphthochinon. B. von (III.) erfolgt auch bei  $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen von 6,7-Benzocumaranon (I) und Anilido- $\beta$ -naphthochinon (II) in Eg. — *Acetylderiv.*,  $C_{24}H_{14}O_5$  mit Essigsäureanhydrid und Acetat. Aus Eg. weiche, glänzende orangefarbene Nadelchen, F. 284°, zll. in Eg., A. und Bzl., wl. in Bzn. Mit Alkalien und Säuren Verseifung. — *Carbäthoxyderiv.*,  $C_{26}H_{16}C_6$ , in NaOH mit  $Cl \cdot COOC_2H_5$ . Aus Eg. orange seidenglänzende Nadelchen, F. 239°. Mäßig l. in Eg. und A., leichter Bzl., wl. Bzn. In konz.  $H_2SO_4$  bläulich dunkelrot l., mit W. unverändert fällbar. — *Methyläther*,  $C_{28}H_{18}O_4$  (V.). Die Methylierung geht schwer, mit 2n-NaOH und Schütteln mit  $(CH_3)_2SO_4$ , das allmählich zugegeben. Mit Eg. ausgekocht, dann aus Eg. oder Anrühren mit A. und Lösen in 10%iger NaOH, Fällen der gelben Verb. (s. u.) mit Eg., Umkristallisieren aus Eg. und Lösen in konz.  $H_2SO_4$ , wobei Rückbildung des Äthers erfolgt. Mit W. gefällt, aus Eg. rote feine Nadeln, F. 264°.





wl. in Bzl. und A., swl. in Bzn., l. in konz.  $H_2SO_4$  violett. — *Verb.*,  $C_{29}H_{16}O_4$  (IV.), beim Kochen von (III.) mit k. gesättigter  $SnCl_2$ -Eg.-Lsg. 1 Min. Mit verd.  $HCl$  gefällt. Aus Bzl. gelbliche Blättchen, F.  $195^\circ$ , ll. in Eg., weniger in A., mäßig in Bzl., wl. in Bzn. Gelbe Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  wird bald braun; W. fällt braune harzige M. L. in  $NaOH$ , nach kurzem Stehen Nd. des schwarzen Na-Salzes von (III.) B. von (III.) auch beim Liegen an der Luft oder mit  $FeCl_3$  in Eg. — *Triacetylderiv.*,  $C_{28}H_{22}O_7$ , mit Essigsäureanhydrid und Acetat. Aus Eg. weiße Blättchen, F.  $212^\circ$ , in A. mäßig l., wl. in Bzl. und Bzn. Mit w. Alkali Verseifung und dann Oxydation zu (III.) — *Verb.*,  $C_{23}H_{16}O_5$  (VII.), beim Aufschlänmen von (V.) in A. und Erwärmen mit 10%iger  $NaOH$  20 Min. auf dem Wasserbade. Mit Eg. Nd., aus Eg. gelbe Nadeln, F.  $186^\circ$ , wl. in Bzn., leichter Bzl.; ll. in Sodalsg. Violett l. in konz.  $H_2SO_4$ , mit W. Nd. von (V.). Rückbildung auch beim Erhitzen auf  $200^\circ$ , mit alkoh.  $HCl$  oder Essigsäureanhydrid. — *Ca-Salz*,  $C_{23}H_{14}O_5Ca$ , in  $NH_3$  mit  $CaCl_2$  hellgelbe Nadeln, gibt mit Säure wieder (VII.). — *Chinoxalinderiv.*,  $C_{29}H_{20}O_4N_2$  (XIV.), bei kurzem Kochen von (VII.) in Eg. mit o-Phenylendiamin. Rote prismatische Kryställchen aus Eg., Pulver orangef. Sintern von  $270^\circ$  an, F. über  $300^\circ$  und Zers.; in  $NaOH$  rot l., in konz.  $H_2SO_4$  dunkelgrün. — *Verb.*,  $C_{28}H_{18}O_4$  (XV.), aus (V.) oder (VII.) beim Erwärmen mit  $SnCl_2$ -Eg., mit verd.  $HCl$  Nd. aus A. Nadelchen, ll. in Eg., mäßig in A., wl. Bzn. Gelbe Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  wird bald schmutzig braun. Mit  $FeCl_3$  Rückoxydation zu (V.). — *Diacetylderiv.*,  $C_{27}H_{22}O_6$ , mit Essigsäureanhydrid und Acetat. Aus A. Kryställchen, F.  $185^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 753–63. 11/3. [4/2.] Braunschweig, Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) BENARY.

Paul Ruggli und Adolf Bolliger, *Über die Konstitution der Isatogene*. II. Mitt. (I. Mitt. vgl. RUGGLI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1; C. 1919. I. 289.) In der früheren Mitteilung (l. c.) wurde gezeigt, daß die *Isatogene*, die nach PFEIFFER (LEBIGS Ann. 411. 72; C. 1916. I. 789) chinoiden Charakter (I.) haben, durch Behandlung mit alkoh.  $HCl$ , in hellerfarbige Isomere übergeführt werden, für welche die von v. BAEYER den Isatogenen zugeschriebene Dreiringformel (II.) als wahrscheinlich angenommen wurde. Diese hellfarbigen Isomere, die im Gegensatz zu den chinoiden Isatogenen nur ein Oxim bilden und gegen angesäuerte  $NaJ$ -Aceton-Lsg. sich indifferent verhalten, werden von den Vf. als *Isosiatogene* bezeichnet. Daß beide Isomere monomolekular sind, wurde durch Mol.-Gew.-Best. des chinoiden (I.) und des *Isosiatogensäuremethylesters* (II.) in sd. Aceton bestätigt. Als weiteres



Beispiel wurde dann der *Isatogensäureäthylester* (F.  $112^\circ$ ) mit alkoh.  $HCl$  umgelagert und ein hellgelbes *Isomeres*,  $C_{11}H_9O_4N$ , vom F.  $146^\circ$  erhalten. Es wurden auch Verss. mit *Disatogen* angestellt, welches sich besser durch Belichten einer Chloroformlsg. des Dinitrodiphenyldiacetyls als nach der von v. BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 52) angegebenen Methode darstellen läßt. Doch wird das swl. *Disatogen* von alkoh.  $HCl$  auch in der Wärme nur langsam angegriffen, und bei Dauerverss. bei höherer Temp. unter Druck entstand nur ein amorpher weißer Körper. Nachzutragen den v. BAEYERschen Angaben (l. c.) ist, daß das *Disatogen* bei  $237^\circ$  unter Gasentw. und Grünfärbung sich zers. Es ist l. in viel Eg. oder Acetylentetrachlorid und zeigt seinen chinoiden Charakter durch Oxydation von an-



gesäuertes NaJ-Acetonlsg. Hinsichtlich der Formel der Isoisatogene haben Vff. noch zwei andere Möglichkeiten diskutiert. Eine Formel (III.) war, abgesehen von stereochemischen Gründen, schon deshalb ausgeschlossen, weil eine derartige Aminoxydformel der Substanz oxydierende Eigenschaften verleihen sollte, die aber hier fehlen. Auch die Formel IV. mußte verworfen werden, weil sich nicht die zu erwartenden phenolischen Eigenschaften nachweisen ließen und weil vor allem beide Formen, der chinoiden und der Isoisatogensäureester, mit  $\text{SnCl}_2$  zu *Indoxylsäuremethylester* (V.) reduziert werden. Eine Phenolform hätte hierbei einen Oxindoxylsäureester ergeben müssen. Ein Unterschied zeigt sich nur in der lebhafteren Rk. bei der chinoiden Form. Gegen Zinkstaub u. Eg. ist der Isoester ziemlich widerstandsfähig, im Gegensatz zum chinoiden. Die Reaktionstemp. darf hierbei  $80^\circ$  nicht überschreiten, da er sich sonst in die chinoiden Form umlagert. Als neue Tatsache stellten Vff. an den Isoisatogensäureestern fest, daß sie sich durch Erhitzen wieder in die chinoiden Formen zurückverwandeln lassen. Nach 5 Minuten langem Erhitzen des *Isoisatogensäureäthylesters* über den F. ( $146^\circ$ ) läßt sich chinoider Ester isolieren. Genauer wurde diese Erscheinung untersucht an dem *Isoisatogensäuremethylester*. Bei trockenem Erhitzen des gepulverten Esters zwischen  $150$  u.  $175^\circ$  wurde die Rückumlagerung in die chinoiden Form beobachtet. In Eg. bildet sich schon bei einmaligem Aufkochen der Lsg. der chinoiden Ester. Der Umwandlungspunkt liegt bei ca.  $90^\circ$ . Nach halbtäg. Kochen der Eg.-Lsg. ist der Isoester verschwunden. Die oxydierenden Eigenschaften der chinoiden Form bleiben auch bei langem Stehen in der Kälte bestehen. In methylalkoh. Lsg. findet, auch nicht in der Hitze, Rückumlagerung des Isoesters statt. Am glattesten verläuft die Rückumlagerung beim Erwärmen mit *Phenylisocyanat*. Beim Erkalten kristallisiert aus der braunen Lsg. der chinoiden Ester in sehr guter Ausbeute fast rein aus. Die Frage, ob die gegenseitigen Umlagerungen vollständig verlaufen oder zu einem Gleichgewicht führen, konnte bisher nur dahin beantwortet werden, daß die Umwandlung des chinoiden Esters in die Isoform mit alkoh.  $\text{HCl}$  vollständig verläuft. Die Rückumlagerung der Isoform in die chinoiden Form dagegen verläuft nur einigermaßen glatt mit Phenylisocyanat, während beim Erhitzen in trockener Form oder in Eg.-Lsg. ein Teil der Substanz zerstört wird. Bei der Isoform des *Nitrophenylisatogens* (vgl. RUGGLI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1; C. 1919. I. 289) wurde eine Rückumlagerung nicht beobachtet. Ein eigentümliches Verh. wurde bei der Oximierung des Isoisatogensäuremethylesters gefunden. Während das von der Isoform des Nitrophenylisatogens abgeleitete Oxim von den beiden Oximen der chinoiden Form verschieden ist, erwies sich das aus *Isoisatogensäuremethylester* und  $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}$  erhaltene gelbe Oxim als identisch mit dem Oxim der chinoiden Form, obwohl bei der Einw. des stark sauer reagierenden  $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}$  in h. alkoh. Lsg. die Bedingungen für eine Umlagerung der chinoiden Form in die Isoform gegeben waren. Beim Stehen von Isoester mit alkoh.  $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}$  fällt sogar schon bei Zimmertemp. das chinoiden Oxim aus. Der chinoiden Isatogensäuremethylester bildet also als einziges der bisher untersuchten chinoiden Isatogene nur ein Oxim. Was die Isomerie der Isatogene anbelangt, so scheint hier eine Desmotropie mit Isolierung beider Formen (mit Ausnahme des eben beschriebenen Oxims) vorzuliegen.

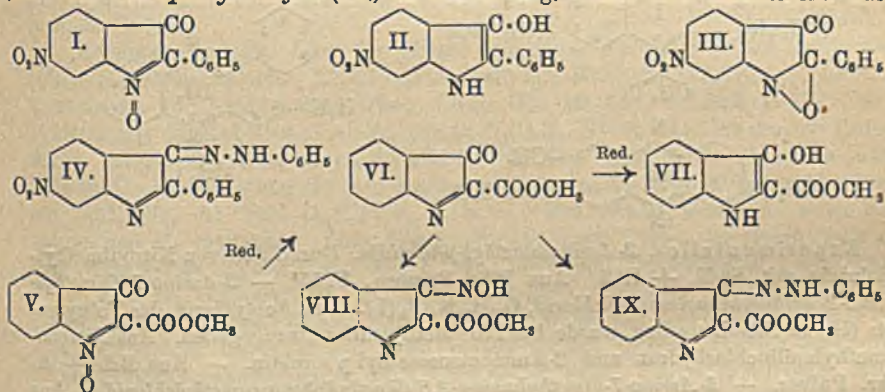
Bei dem Vers., aus dem Ester der o-Nitrozimtsäure durch Behandlung seines Dibromids mit Pyridin direkt zum Isatogensäureester zu gelangen, erhielten Vff. durch Abspaltung von 1 Mol  $\text{HBr}$  den noch nicht bekannten *o-Nitrophenylbromacrylsäureäthylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NBr} = \text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CBr}=\text{CH}\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  oder  $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{CBr}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$  vom F.  $59^\circ$  (aus h. A.) (Helv. chim. Acta 4. 626—37. 1/10. [14/6.] 1921. Basel, Univ.)

WEGE.

Paul Ruggli und Adolf Bolliger, *Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Isatogene*. III. Mitt. (II. Mitt. vgl. Helv. chim. Acta 4. 626; vorst. Ref.)



Chinoides *6-Nitro-2-phenylisatogen* (I.) wird durch *Phenylhydrazin* zum *6-Nitro-2-phenylindoxyl* (II.) reduziert. Da die Indoxyle als Hydrochinone der Isatogene aufgefaßt werden können (PFEIFFER, LIEBIGS Ann. 411. 86; C. 1916. I. 789), verläuft die Rk. hier analog der Einw. von Phenylhydrazin auf gewöhnliches Chinon, wobei Red. zu Hydrochinon stattfindet. — Das *6-Nitro-2-phenylindoxyl*,  $C_{14}H_{10}O_3N_2$ , bildet beständige orangefarbene Blättchen aus A. vom F. 215°. Ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ebenso in k. NaOH, aus welcher es durch Säure wieder gefällt wird. Je nach der Temp. entstehen 2 verschiedene Acetylverb., welche beide in NaOH l. sind. Das eine der beiden Isomeren ist jedenfalls das O-Deriv., das andere das C-Deriv. Sie werden als  $\alpha$ - und  $\beta$  Verb. bezeichnet. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temp. auf das Nitrophenylindoxyl entsteht die  $\alpha$  Acetylverb.,  $C_{16}H_{12}O_4N_2$ . Orangegelbe Nadeln aus A. vom F. 192—193°. Bei 40° bildet sich die  $\beta$ -Acetylverb. Grünlichgelbe Nadelchen vom F. 172° aus A. Mit konz.  $H_2SO_4$  entsteht eine gelbrote Färbung. — Das *Nitrophenylindoxyl* ist der erste Repräsentant der nitrierten Indoxyle u. insofern bemerkenswert, als derartige Körper nach den üblichen Bildungsweisen für Indoxyle nicht ohne weiteres darstellbar sind, da die  $NO_2$ -Gruppe in der Regel sowohl gegen Alkalischmelze, wie starke Reduktionsmittel empfindlich ist. Die Hydrochinon-, resp. Phenolnatur zeigt sich darin, daß es mit dem chinoiden *Nitrophenylisatogen* ein typisches Chinhydron bildet. Gibt man die roten Eg.-Lsgg. der beiden Substanzen zusammen, so kristallisiert beim Erkalten das *Chinhydron*,  $C_{28}H_{18}O_7N_4$ , in tief braunschwarzen Nadeln vom F. 208—210° (aus Eg.). In Lsg. ist es vollständig in seine Komponenten dissoziiert. Mit der Isoform des Nitrophenylisatogens gibt das Nitrophenylindoxyl keine tieffarbige Substanz. — Bei Einw. von Phenylhydrazin auf die Isoform des *Nitrophenylisatogens* (III.) in alkoh. Lsg. bildet sich anscheinend das



*Phenylhydrazon* des *6-Nitro-2-phenyl-3-ketoindolens*,  $C_{20}H_{14}O_3N_4$  (IV.). Rote Nadeln aus viel A. vom F. 260—261°. Die Substanz hat keine oxydierenden Eigenschaften gegen angesäuerte NaJ-Lsg. — Bringt man Phenylhydrazin in Rk. mit dem orangefarbenen *chinoiden Isatogensäuremethylester* (V.) in methylalkoh. Lsg., so ist der Verlauf ähnlich wie beim chinoiden Nitrophenylisatogen, doch läßt sich hier noch eine Zwischenstufe isolieren. In k. verd. Lsg. erhält man das *2-Carbomethoxy-3-ketoindolénin*,  $C_{10}H_7O_3N$  (VI.). Feine, glänzend gelbe Nadelchen aus Nitrobenzol vom F. 255° (unter Zers.). Ll. in h. Nitrobenzol und h. Xylol; unl. in NaOH. In konz.  $H_2SO_4$  zunächst gelb, dann olivgrün l., beim Erwärmen rot, braun u. schließlich dauernd indigoblau. Die in VI. vorhandene Ketogruppe wurde durch B. eines *Oxims*,  $C_{10}H_8O_2N_2$  (VIII.), nachgewiesen. Gelbe Nadelchen aus A. vom F. 221° (Zers.). Durch weitere Einw. von Phenylhydrazin auf 2-Carbomethoxy-3-ketoindolénin



in alkoh. Lsg. (Wasserbad) entsteht der bekannte *Indoxyzylsäuremethylester* (VII.), welcher auch in direkter Rk. aus Isatogensäuremethylester erhältlich ist. In zwei Fällen erhielten Vf. bei besonders lebhafter Einw. von  $C_6H_5NH \cdot NH_2$  auf Isatogensäuremethylester eine Substanz  $C_{16}H_{18}O_2N_2$ , welche wahrscheinlich als das *Phenylhydrazon des 2-Carbomethoxy-3-ketoindolenins* (IX.) anzusehen ist. Orange Kristalle aus A. vom F.  $218^\circ$ . Kein Oxydationsvermögen gegen angesäuerte NaJ-Acetonlsg. — Bei Verss., Phenylhydrazon mit *Isoisatogensäuremethylester* umzusetzen, wurde keine Rk. beobachtet. (Helv. chim. Acta 4. 637—44. 1/10. [14/6.] 1921. Basel, Univ.)

WEGE.

Alexander P. Smirnoff, *Zur Kenntnis des 1-Phenylpyridons-4*. (Vgl. BORSCHÉ und BONACKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2678; C. 1922. I. 277.)

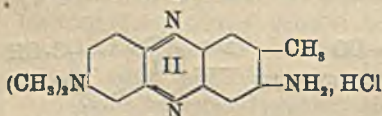
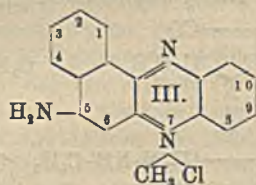
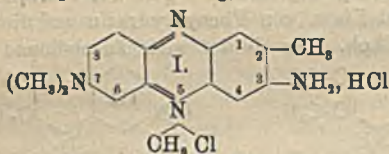


$N \cdot C_6H_5$

Vf. scheint es, daß seine Oxydformel der *1-Arylpyridone-4* (vgl. nebenstehend) durch die Beobachtungen von BORSCHÉ u. BONACKER in schöner Weise erhärtet wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 612 bis 613. 11/3. [13/1.] Zürich, Univ.)

SONN.

Julius Berend Cohen und Herbert Grace Crabtree, *Struktur und Farbe bei Azinscharlachfarbstoffen*. Die B. des quaternären *Methylchlorids*, *Azinscharlach G*, (Formel I.) verändert die Nuance der Muttersubstanz [Toluylenrot (II.)] nur wenig. — Der Übergang von einer einfachen Aminogruppe über eine monoalkylierte zu einer dialkylierten Aminogruppe ist verbunden mit einer Veränderung der Farbe von Scharlach über Scharlachmagenta zu rein Magenta. Je schwerer das Radikal, desto blauer die Nuance. — Ersetzt man den Benzolkern durch einen Naphthalin- oder Tetrahydrochinolinring, so verändert sich die Farbe nur wenig.



Experimentelles. *2-Aminodimethyl-p-toluidin*. Durch Red. von Nitrodimethyl-p-toluidin mit  $SnCl_4 + HCl$ . Aus PAe.-Prismen, F.  $55^\circ$ . — *3-Amino-7-Dimethylamino-2-methylphenazinmethylchlorid*,  $C_{16}H_{20}N_4Cl_2$  (I). Zum Acetylderiv. des Toluylenrots (II.) in Nitrobenzollsg. wurde bei  $170^\circ$  Methylsulfat hinzugegeben. Aus Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und 2-Aminomonomethyl-p-toluidin. — Aus Bzl. + A. mkr. Pulver. — *3-Amino-7-dimethylamino-2,8-dimethylphenazinmethylchlorid*. Aus p-Dimethylamino-o-toluidin. — Durch Red. des Farbstoffs aus Dimethyl-o-toluidin und diazotierter Sulfanilsäure mit Zn-staub und HCl. — Durch Oxydation in  $HCl + Eg$ . mit  $Na_2Cr_2O_7$ . — *5-Aminonaphthaphenazin-7-methylchlorid*,  $C_{17}H_{14}N_2Cl$  (III). — Durch Erhitzen von Acetyl-5-aminonaphthaphenazin mit  $(CH_3)_2SO_4$  auf  $160^\circ$  in Nitrobenzollsg. und hierauf mit konz. HCl. — Mattrote, mkr. Kristalle. — *9-Amino-5-dimethylamino-10-methylnaphthaphenazinchlorhydrat*. Aus 4-Nitroso-5-dimethyl- $\alpha$ -naphthylamin und m-Toluylendiamin. Schwarzes, glänzendes Pulver, nicht sl. in W., l. in A. — *9-Amino-5-dimethylamino-10-methylnaphthaphenazinmethylchlorid*. Mit p-Dimethylamino-o-toluidin. Sl. in A. — *3-Amino-7-dimethylaminophenazinmethylchlorid*. Durch Oxydation eines Gemisches von Dimethyl-p- und m-Phenylendiamin mit  $K_2Cr_2O_7$ . In A. u. verd. Säuren mit tiefvioletter Farbe l. — *3-Amino-2-methyl-N-methyltetrahydrochinolinophenazinmethylchloridchlorhydrat*,  $C_{18}H_{21}N_4Cl$ , HCl. Aus Nitroso-



N-methyltetrahydrochinolin, p-Dimethylamino-o-toluidin, Eg. und konz. HCl durch Erwärmen auf dem Wasserbad. Grüne M., l. in W. mit Magentafarbe. — 3-Amino-7-methylamino-2,8-dimethylphenazinmethylchloridchlorhydrat,  $C_{18}H_{19}N_4Cl$ , HCl. Aus m-Aminodimethyl-p-toluidin in A. mit Nitrosomonomethyl-o-toluidinchlorhydrat und HCl. Das Pulver löst sich W. mit in roter Farbe. — 3-Amino-7-benzylamino-2,8-dimethylphenazinmethylchloridchlorhydrat,  $C_{22}H_{23}N_4Cl$ , HCl. — Benzyl-o-toluidin Kp.<sub>18</sub> 220°; F. 56—57°. — Nitrosamin. F. 53°. — p-Dimethyl-amino-o-toluidin in A. erwärmt man mit Nitrosobenzylanilinchlorhydrat und HCl. — Nuance war nur wenig mehr blau als bei der vorhergehenden Verb. — 3,7-Diamino-2,8-dimethylphenazinmethylchlorid (Azinscharlach G),  $C_{15}H_{18}N_4Cl_2$ . Grüne Nadeln, l. in W. mit Hellscharlachfarbe. — 3,7-Diamino-8-methylphenazinmethylchloridchlorhydrat,  $C_{14}H_{15}N_4Cl$ , HCl. Aus verd. HCl grüne Krystalle. — 5,9-Diamino-10-methylnaphthaphenazinmethylchloridchlorhydrat,  $C_{18}H_{17}N_4Cl$ , HCl. Aus verd. HCl grüne Krystalle. — 2-Aminophenazin. Leuchtend rote Nadeln, F. 283°. — Methylchlorid. Rote, kristallinische Verb. — Beide Verb. lösen sich in W. mit Magentafarbe. — 2,3-Diaminophenazinmethylchlorid. Schwarze Nadeln. Löst sich in verschiedenen Lösungsmm. ebenso wie das 2,3-Diaminophenazin mit orange bis orangeroter Farbe. (Journ. Chem. Soc. London 119. 2055—70. Dez. [25/10.] 1921. Leeds, Univ.) SONN.

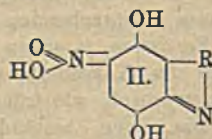
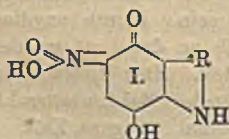
Adolf Kaufmann, Zur Synthese der Chininsäure. Entgegnung auf die Mitteilung von J. HALBERKANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3079. 3090; C. 1922. I. 458. 460) der KAUFMANNs Chininsynthese (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1800; C. 1912. II. 359) als praktisch nicht befriedigend bezeichnet. An Hand der Ausbeuten weist Vf. nach, daß seine Methode wesentlich mehr Chininsäure liefert, als die HALBERKANNs, zudem sind Mesoxalsäureester und Brenztraubensäureester kaum billiger als Glycerin und KCN. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 614—16. 11/3. [20/1.] Genf, Lab. d. Univ.) BENARY.

Hermann Leuchs, Über die violette und grüne Farbreaktion des Kakothelins. (Über Strychnosalkaloide. XXXI.) (zum Teil mit Kachrn). (XXX. vgl. LEUCHS, OSTERBURG und KÄHRN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 564; C. 1922. I. 821). Nach Feststellung des Kakothelins als Chinon  $C_{21}H_{21}O_7N_3$ ,  $HNO_3$  war eine erneute Unters. seiner Farbrk. mit  $SnCl_2$  oder  $SO_2$  erforderlich. Die violetten Prodd. haben jedenfalls in Übereinstimmung mit den Analysen auch des Hydrobromids und der Verb. mit  $(CH_3)_2SO_4$  die Zus.  $C_{21}H_{23}O_7N_3 \cdot X$  ( $X = 1$  Mol. Säure), sind also unter Aufnahme von  $H_2$  entstanden. Ihre Darst. erfolgte durch Fällen der freien Base aus dem rotvioletten Hydrochlorid mit 1 Mol. Lauge bei Luftausschluß. Aus dieser ließen sich bei Luftausschluß wegen ihrer Oxydierbarkeit beliebige Salze, auch das violette Sulfat erhalten, dessen Darst. aus dem Sulfat der Kakothelinbase mit  $SO_2$  nicht einheitlich farbig gelang. Die violetten Salze müssen die den Salzen der Kakothelinbase entsprechenden Hydrochinonsalze sein. Durch oxydierende Mittel wie  $HNO_3$ , Ferrisalze, ja schon beim Stehen in W. an der Luft werden sie in die gelben Salze der Kakothelinbase zurückverwandelt. Der Vorgang ist also kein Isomerisierungsprozeß, wie früher angenommen wurde. Bei Luftausschluß dagegen waren die wss. Lsgg. beständig, selbst ammoniakal. längere Zeit. Die B. des violetten Nitrats beim Kochen des Kakothelins in W. (H. u. F. LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1047; C. 1910. I. 1977) ist auch als Red. anzusehen, wobei der H nur aus einem Teil des Kakothelins selbst stammen kann. Auffallend ist die starke Farbvertiefung beim Übergang zum Hydrochinon. Einen Anhalt zur Erklärung bietet das Verb. der violetten Verb., kurz „Nitrohydrochinon“ benannt, beim Acetylieren und Verestern. Einw. von A. oder  $CH_3OH$  und HCl in Ggw. von Aceton führte zu violetten Monoestersalzen,  $C_{23}H_{25}O_7N_3$ , HCl und  $C_{23}H_{27}O_7N_3$ , HCl; stärkere Veresterung ohne Aceton über die bisweilen isolierbaren Monoester zu kristallisierten violetten Salzen von Dinitroestern,  $C_{25}H_{27}O_7N_3$ , HCl u.  $C_{15}H_{21}O_7N_3$ ,



HCl. Die aufgelöste Formel des Nitrohydrochinons:  $C_{16}H_{17}\{C(OH)\dots C(OH); :C(NO_2); :N; :NH; \cdot CO_2H : CH(OH)\}$  läßt aber nur die B. eines Monoesters zu. Die B. der zweiten veresterbaren Säuregruppe kann nur durch Übergang der Nitro- in die Isonitrogruppe erklärt werden, wobei zugleich eine neue chinoider Anordnung entsteht, da das H-Atom nur den Hydroxylen im gleichen aromatischen Kern wie die Nitrogruppe oder dem :NH-rest entstammen kann. Die B. eines Chinons gemäß (I.) oder (II.) erklärt dann gut die tiefere Farbe. In Übereinstimmung mit dieser Theorie gab das Nitrohydrochinon beim Acetylieren mit Anhydrid unter Luftabschluß ein gelbes Diacetylnitrohydrochinonanhydrid,  $C_{22}H_{25}O_8N_3$ , aufgelöst:  $C_{16}H_{17}\{C(O_2C \cdot CH_3) \cdot C(O_2C \cdot CH_3); :C \cdot NO_2; \cdot CO \cdot N; :N; CH(OH)\}$ . Mit Festlegung der OH-Gruppen und des NH H-Atoms, wobei dieses durch innere Amidb. verschwindet, erfolgt Veränderung der Farbe von Dunkelviolett in Gelb. Durch Ablösung eines Acetyls von einem OH entstand ein hellrotes, als Salz gelbes Monoacetylderiv., es trat also die dunkle Farbe noch nicht auf. Dies geschah erst bei völliger Hydrolyse. Die Freilegung auch des zweiten Phenolhydroxyls bewirkt nach früheren Verss. (H. LEUCHS u. HINTZE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2222; C. 1920. I. 123) mit dem Chlormethylat des Nitrohydrochinons noch nicht das Auftreten der violetten Farbe, da es ein rotgelbes, acetylrees Anhydrid lieferte, in dem die Gruppen  $\cdot CO \cdot N; :C \cdot O \cdot N \cdot CH_3$  u.  $:C(OH)$  angenommen werden mußten. Bei Einw. von Säure lagerte sich 1 Mol. an das Betain an, so daß beide Phenolhydroxyle freigelegt waren, aber die Farbe blieb gelb bis rotgelb. Darnach ist zu schließen, daß die :NH-Gruppe des Nitrohydrochinons den H an die Nitrogruppe unter B. der act-Form abgibt. — Die bei Red. der Kakothelinbase entstehenden graugrünen Salze sind wahrscheinlich keine einfachen Mischungen der gelben und violetten Salze, da solche Gemenge, fest und in Lsg. anders aussahen; vielmehr werden sie als chinhydrontartige Verbb. aus Kakothelinsalz als Chinon und noch nicht umgelagertem Nitrohydrochinon als Hydrochinonkomponente angesprochen.

**Nitrohydrochinon**,  $C_{21}H_{23}O_7N_3$ , aus violetterm Hydrochlorid in W. bei 100° mit n-Lauge im H<sub>2</sub>-Strom. Violette Prismen, bei 0° abgesaugt, mit W., Aceton, Ä. gewaschen. Kaum l. in k. W., in h. n. in CH<sub>3</sub>OH nur unter Veränderung durch Luft l. In wss. NH<sub>3</sub> rotviolett l., ebenso in 2—2½ Mol. Alkali, bei mehr dunkelblaue Lsg. Beim Ansäuern nach nicht zu langer Zeit violette Lsg. — **Sulfat**,  $C_{21}H_{23}O_7N_3, H_2SO_4$ , aus freier Base mit 2,5-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im H-Strom. Tief violette amorphe M., w. gel. Aus der Lsg. Drusen schiefer vierseitiger Tafeln, zll. in k. W. Die Lsg. wird an der Luft schnell gelb unter B. von Sulfat des Nitrochinons. Darst. anderer Salze analog, Nitrat ohne Erwärmen. **Chlorhydrat** (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1045; C. 1910. I. 1977),  $C_{21}H_{23}O_7N_3, HCl$  gibt auch mit wss. FeCl<sub>3</sub> sofort beim Erwärmen das gelbe Hydrochlorid des Chinons. — **Nitrat**,  $C_{21}H_{23}O_7N_3,$



**HNO<sub>2</sub>. Hydrobromid**,  $C_{21}H_{23}O_7N_3, HBr$ , aus verd. HBr im H-Strom; wl. blaviolette 4—6-seitige Prismen, die bei 80° u. 15 mm 1,34% verloren. Mit FeBr<sub>3</sub> gelbes Bromid der Kakothelinbase,  $C_{21}H_{23}O_7N_3, HBr$ , l. in 100 Teilen W. bei 100°, 3-, 4- u. 6-seitige Tafeln oder Prismen mit ½ Mol. W. — **Dimethylsulfatverb.**,  $C_{23}H_{25}O_{11}N_3S$ , beim Erhitzen der Base in CH<sub>3</sub>OH mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Rotviolette Lsg., daraus trapezförmige, dunkelviolette Prismen, zll. in W., wl. in w. CH<sub>3</sub>OH. Die Lsgg. werden an der Luft gelb. — **Methylester des Nitrohydrochinonhydrochlorids**,  $C_{22}H_{25}O_7N_3, HCl$ , beim Einleiten von HCl und etwas SO<sub>2</sub> zu salzsaurem Hydrochinon in einem



Gemisch von  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. Aceton, dann 20–30 Minuten Kochen bis zur Lsg. Rotviolette schief abgeschnittene Prismen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. etwas  $\text{SO}_2$ . Zuweilen später Nd. fast schwarzer langer Nadeln. Ll. in W., zwl. in Aceton. Mit Alkali über blauviolett und grün schnell B. einer gelben Lsg. — *Methylester des Methylnitrohydrochinonhydrochlorids*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$ ,  $\text{HCl} + 2\text{HCl} + 3\text{CH}_3\text{O}$ , beim Einleiten von trockner  $\text{HCl}$  und etwas  $\text{SO}_2$  zu salzsaurem Salz in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Filtrieren u. Eindunsten der violetten Fl. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{KOH}$ . Citronengelbe Tafeln, auf Ton im Exsiccator getrocknet. Wird bei  $100^\circ$  getrocknet dunkelviolett, rasch auch an der Luft. Aus h.  $\text{CH}_3\text{OH}$  violette Prismen des Salzes,  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$ ,  $\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ , ll. in w.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Aus k. W. beim Verdunsten feine Nadeln. Lsgg. in Lauge und  $\text{NH}_3$  violett, an der Luft lange beständig werden sie schließlich gelb. — *Äthylester des Nitrohydrochinonhydrochlorids*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$ ,  $\text{HCl}$ , aus salzsaurem Hydrochinon in A. + Aceton mit  $\text{HCl}$  u.  $\frac{1}{2}$  Std. Erwärmen. Rotviolette schief vierseitige Blättchen, aus A. Enthalten lufttrocken  $2\text{H}_2\text{O}$ . Ll. in W., zwl. in Aceton. In alkal. Lsg. fast sofort Gelbfärbung durch Oxydation. Bei weiterem Verestern in A. B. von *Äthylester des Äthylnitrohydrochinonhydrochlorids*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}_3$ ,  $\text{HCl}$ , aus Hydrochinonhydrochlorid in A. mit  $\text{HCl}$  und wenig  $\text{SO}_2$ . Beim Eindunsten sechsseitige violette Prismen, nach dem Aufkochen beim Abkühlen daneben rote feine Nadeln. Erstere werden beim Abpressen an der Luft schnell rot. Sl. in W.,  $\text{HCl}$  fällt daraus violett u. amorph. Aus A. in der Hitze rote Nadeln, in der Kälte violette, breite domatische Prismen. Lsgg. in Lauge violett, an der Luft beständiger als die des Monoesters. Violette Lsg. in  $\text{NH}_3$  wird schnell grün u. gelb. — *Diacetyl-nitrohydrochinonanhydrid*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}_3$ , beim Erhitzen von Hydrochinonhydrochlorid 3 Stdn. mit Essigsäureanhydrid im H-Strom auf  $100^\circ$ . Rotgelbes Filtrat noch  $\frac{1}{2}$  Stde. erwärmt, im Vakuum zur Trockne verdampft, rotgelber Rückstand in k. W. gel. Daraus mit  $\text{KHCO}_3$  als dunkelgelber amorpher Nd., aus dem Filtrat als kleine Prismen. Mit  $\text{NH}_3$ , Laugen oder  $\text{HBr}$  Violettfärbung. Swl. in W. u. Alkoholen, ll. in Säuren. — *Monoacetylderiv.*  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}_3$ , beim Kochen des gelben Diacetats mit wss. A., teilweise schon daraus mit h.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Rote Tetra- oder Oktaeder, in W. unl., in sehr verd. Säuren gelb l. Verfärbt sich von  $230^\circ$  an. Mit Laugen oder  $\text{HBr}$  Violettfärbung. Sulfat u. Hydrochlorid Prismen, wl. Hydrobromid Blättchen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 724–32. 11/3. [11/2.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

## E. Biochemie.

### 1. Pflanzenchemie.

Thos. Steel, *Das Vorkommen von Calciumoxalat in der Gidgee-Acacie (Wattle) (Acacia Cambagei, Baker)*. Vf. hat aus dem Holz und aus der Rinde das *Ca-Oxalat* ähnlich wie SMITH (Journ. Roy. Soc. N. S. Wales 39. 23) gewonnen und wie dieser als  $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$  berechnet. Danach enthielten, bezogen auf Trockensubstanz (%):

	äußere Rinde	innere Rinde	äußeres Holz	inneres Holz
in Säure l. Asche . . . . .	8,48	8,43	3,28	2,53
Sand . . . . .	0,44	0	0	0
$\text{K}_2\text{O}$ . . . . .	0,06	0,06	0,08	0,05
$\text{CaO}$ . . . . .	7,22	7,22	2,23	1,46
Ca-Oxalat . . . . .	18,82	18,82	5,81	3,81

Die lufttrockene Probe enthielt (%):

W. . . . .	8,80	9,30	9,00	9,20
------------	------	------	------	------

In 6 Proben Rinden anderer Acaciaarten wurden nur gefunden (% der Trockensubstanz): 1,36 bis 8,92. Angaben über den Ca-Oxalatgehalt von Pflanzen finden sich zahlreich im Schrifttum; einige der wichtigeren werden angegeben. (Procee-



dings of the Linnean Soc. of N. S. Wales 46. Teil II. 27/7. 1921; Chem. News 123. 315—16. 16/12. 1921.) RÜHLE.

Yasuhiko Asahina und Toraji Shimidzu, *Chemische Untersuchung des Samens von Pharbitis Nil Chois*. II. Mitteilung. Das in der I. Mitteilung (ASAHINA und TERADA, Journ. Pharm. Soc. Japan 1919. Nr. 453) beschriebene Harzglucosid *Pharbitin* läßt sich durch Alkali zerlegen in einen in Ae. l. und einen darin unl. Teil. Der erste besteht aus *d-Methyläthyllessigsäure*, *Tiglinsäure* und *Nilsäure* = *α-Methyl-β-oxybuttersäure*, der zweite, als *Pharbitinsäure* bezeichnet, zerfällt durch Säurehydrolyse in *Traubenzucker*, *Rhamnose* und eine neue Säure, *Ipurolsäure*. Diese geht durch Essigsäure + Na-Acetat und Verseifung des erhaltenen Acetylprod. in eine ungesätt. Monoxyssäure über, die durch katalytische Red. eine *Monooxymyristinsäure* vom F. 51° liefert, aus der durch Chromsäuregemisch *Sebacinsäure* und *Buttersäure* entstehen. Vf. sprechen deshalb die Ipurolsäure als eine β-Oxyssäure an, der sie die Konst.  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  erteilen. Ihre direkte Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert neben *Kork-* u. *Azelainsäure* *Buttersäure* und ein flüchtiges *Diketon*  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ , vom F. 49°, offenbar durch Abspaltung aus  $\text{CO}_2$  aus der zunächst entstandenen *Diketosäure*. Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  liefert *Kork-* und *Azelainsäure*, Red. mit HJ, dann mit Zn + HCl *Myristinsäure*. — Die *d-Methyläthyllessigsäure* hat Kp. 176°, D.<sup>25</sup> 0,9303,  $[\alpha]_D^{20} = +19,33^\circ$ . — *Nilsäure*, farbloser Sirup, reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht, ist beständig gegen  $\text{KMnO}_4$ , wird durch  $\text{AgNO}_3$  nicht gefällt. Ihr Cu-Salz, schöne blaue Krystalle, hat die Zus.  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_8\text{Cu}$ . Bei Dest. geht sie unter Abspaltung von W. in *Tiglinsäure* über. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1922. Nr. 479. 1—2. Januar.) SPIEGEL.

A. Kiesel und Troitzki, *Beitrag zur Kenntnis der Verbreitung der Urease in Pflanzen*. Durch Bestst. der Urease in einer großen Anzahl verschiedener und verschiedenartig vorbehandelter pflanzlicher Objekte gelangten Vf. zu folgenden Feststellungen. Das Trocknen des Materials und das Aufbewahren vermindert die Wirksamkeit der Urease. Bei der Reife von Samen und Früchten nimmt die Ureasewrgk. des Materials zu. In den Blättern ist der Ureasegehalt größer als in den Stengeln und Wurzeln. Beim Keimen der Samen nimmt der Ureasegehalt zu. (Ztschr. f. physiol. Ch. 118. 247—53. 25/1. 1922. [29/10. 1921.] Moskau, Pflanzenphysiol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

P. Freundler, Y. Menager und Y. Laurent, *Das Jod in den Laminarien*. Zusammenfassung von Jodbestst. in den hauptsächlichsten Laminariaarten. Jod wurde mit Calciumdisulfidlg. in der Hitze extrahiert, mit  $\text{KMnO}_4$  oxydiert; das entstandene Jodat wird wie üblich titriert. Beim Trocknen verlieren die Algen bis 50% ihres J-Gehalts. Im Juli zeigen sie einen höheren J-Gehalt als im März. Je jünger das Gewebe, um so jodreicher. Bericht über den Jodgehalt der verschiedenen Pflanzenteile. (Vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1116; C. 1922. I. 758.) (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 931—32. 14/11.\* 1921.) BA.

## 2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

L. Rosenthaler und Finn Kolla, *Über die äußerste Schicht der Pflanzen*. Zur weiteren Prüfung der Frage, auf welche Ursache das verschiedene Verh. der Wurzeln u. oberirdischen Teile der Pflanzen gegen Eisenlsgg. (vgl. ROSENTHALER, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 30. 27; C. 1921. I. 682) zurückzuführen ist, wurden Pflanzenteile ganz u. in Schnitten einerseits mit den Berlinerblaugenzen, andererseits mit den üblichen Reagenzien auf das Vorhandensein einer Cuticula behandelt. Der Vergleich dieser Rkk. ergibt ein sehr einheitliches Bild, indem in allen Fällen, in denen die Berlinerblaurk. am unverletzten Pflanzenteil oder in der äußersten Schicht des Schnittes positiv ausfiel, die Cuticularkk. versagten u. mkr. keine Andeutung einer Cuticula zu sehen war, während umgekehrt bei positivem Ergebnis



der Cuticulark. die Berlinerblaurk. ausblieb. Da sich die Cuticula als äußerstes, ungefärbtes Häutchen scharf von dem blau gefärbten Schnitt abhebt, kann die Berlinerblaurk. zum Nachw. der Cuticula verwendet werden. In den Embryonen der Samen wurde so eine Cuticula festgestellt, welche jedoch bei der Keimung aufgel. wird. Die an den Wurzeln erwachsener Pflanzenteile an den Stellen, wo die Epidermis durch die Exodermis oder durch Kork ersetzt ist, u. an Rhizomen auftretende Blaufärbung ist durch abgestorbenes Gewebe bedingt. Der ursächliche Zusammenhang für das Auftreten oder Fehlen der Berlinerblaurk. ist in dem Umstand zu suchen, ob die äußerste Schicht benetzbar, d. i. zur Aufnahme von Fl. geeignet, ist; die Cuticula, die zudem häufig von einer Wachsschicht bedeckt ist, ist nicht benetzbar; ihre Bedeutung liegt also nicht nur darin, die Verdunstung von W. zu erschweren, sondern sie soll auch verhindern, daß W. an beliebigen Stellen der Oberfläche eintritt u. dadurch die n. Flüssigkeitsbewegung gestört wird. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 31. 446—53. Dezember [9/12.] 1921. Bern; Kristiania.) MANZ.

H. Hérissey, *Synthetisierende Wirkung der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -mannosidase*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 24. 321—25. 1/11. 1921. — C. 1921. III. 880.) RICHTER.

D. H. Wester, *Über den Einfluß verschiedener Chemikalien, Kationen, Anionen und Elektrolytgemischen auf die ureolytische Fähigkeit von Urease*. Unter Verwendung von aus Soja- und Canavaliabohnen (vgl. Pharm. Weekblad 58. 1113; C. 1921. III. 1036), mit verd. Glycerin erhaltenen, lange haltbaren, Enzymauszügen wurde der Einfluß verschiedener Stoffe auf die Enzymwrkg. untersucht. Auf *Sojaurease* wirkten Tannin, Jod und  $\text{CuSO}_4$  wie bei andern Enzymen schädlich, Chlf. nicht. Auch  $\text{HgCl}_2$  (1/1000000), Thymol (2 mg/100 ccm) und Senföl (0,5 mg/100 ccm), die Bakterienentw. verhindern, waren kaum schädlich. *Canavaliurease* ist ziemlich beständig gegen große Mengen A. und  $\text{CH}_3\text{OH}$ , weniger gegen Amylalkohol, Ä. wirkt im Gegensatz zu Chlf. hemmend. — Der hemmende Einfluß von Kationen nimmt außer für Mg mit der Konz. zu. Die Wrkg. ist für  $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  unregelmäßig. Für Anionen gilt die Reihe  $\text{J}^- < (\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-) < \text{SO}_4^{--}$ . — Bei Verss. mit Elektrolytgemischen ergab sich, daß Li stärker hemmt als  $\text{K}^+$ , die Wrkg. von  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4$  ist geringer als die der Summe beider. Merkwürdigerweise ist diese verminderte Wrkg. gleich der des am stärksten wirkenden der beiden Bestandteile. Doch verläuft die Kurve verschieden bei verschiedenen Einwirkungszeiten desselben Extraktes, woraus folgt, daß es gefährlich ist, aus Serienproben von derselben Zeit der Einw. die Einflußkurve abzuleiten u. diese als allein mögliche anzusehen. Doch wirkte auch bei langer Dauer Li + K ebenso stark wie Li, das am stärksten wirkende, allein. Analoges gilt für andere Salzgemische.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  allein befördert etwas die ureolytische Fähigkeit, besonders stark wirkt es aber entgiftend auf andere Salze wie  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{NaCl}$ . (Pharm. Weekblad 59. 173—90. 25/2. 1922. [1921.] Den Haag.) GROSZFIELD.

W. J. V. Osterhout, *Direkte und indirekte Methoden zur Bestimmung der Permeabilität*. Als geeignetes Versuchsobjekt dienen die Riesenzellen der Meeresalge *Nitella*, aus deren großen Vakuole der Zellsaft leicht mittels einer Glascapillare oder durch Abschneiden des unteren Zellteiles und vorsichtiges Ausdrücken der Vakuole ohne Verunreinigung durch andere Zellbestandteile gewonnen werden kann. Die chemische Unters. des Zellsaftes gestattet den direkten Nachweis, ob eine Substanz in die Zelle eingedrungen ist oder nicht. Ein Vergleich der auf diesem Wege erhaltenen Ergebnisse mit den von indirekten Methoden gelieferten (Plasmolyse, Leitfähigkeit) ergab, daß die Erholung der Zelle von einer leichten Plasmolyse keine zuverlässigen Schlüsse auf die Permeabilität des die Plasmolyse bewirkenden Stoffes zuläßt. Dagegen liefert die Best. der elektrischen Leitfähigkeit zuverlässige Resultate. Die Leitfähigkeit des Zellsaftes entsprach der eines Gemisches von 1 Tl. Meerwasser und 3 Tln. Leitungswasser. Die in solchem Gemisch befindlichen



Zellen haben jedoch einen größeren Widerstand, was auf den größeren Widerstand des Protoplasmas zurückzuführen ist. In Salzlsg., die keine Zellschädigung bewirken, wird der Widerstand der Zelle nicht verändert, in solchen, die toxische Wrkgg. haben, fällt er. — 0,05-n.  $\text{NaNO}_3$ -Lsg. bewirkt eine starke Zellschädigung. Nach 3 Stdn. gibt der Zellsaft eine deutliche Rk. auf  $\text{NO}_3'$ . In einer Mischung von 100 cem 0,05-n.  $\text{NaNO}_3$ -Lsg. und 10 cem 0,1-n.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. leben die Zellen ohne Schädigung. Auch in diesem Falle konnte  $\text{NO}_3'$  im Zellsaft nachgewiesen werden, allerdings erst nach 48 Stdn. (Journ. Gen. Physiol. 4. 275—83. 20/1. 1922. [21/11. 1921.] Cambridge, HARVARD Univ.) OHLE.

Matilda Moldenhauer Brooks, *Das Eindringen von Kationen in lebende Zellen.* Direkte Unterss. des Zellsaftes von Nitella, der nach der Methode von OSTERHOUT (Journ. Gen. Physiol. 4. 275; vorst. Ref.) gewonnen wurde, zeigen, daß das Protoplasma normalerweise für Li, Cs und Sr durchlässig ist. (Journ. Gen. Physiol. 4. 347—49. 20/1. 1922. [25/11. 1921.] Washington, Hyg. Lab.) OHLE.

R. Scherpe, *Untersuchungen über die Ursache der Dörrfleckenkrankheit des Hafers.* Die zuerst in den Veenkolonien in Holland und später auf dem Versuchsfelde in Heide beobachtete Dörrfleckenkrankheit des Hafers ist vielfach Gegenstand eingehender Studien gewesen, welche zu verschiedenen, zum Teil sich widersprechenden Ansichten über die Entstehungsursachen dieser Krankheit führten. Nach gemeinschaftlich mit Clausen in Heide angestellten Unterss. und Beobachtungen konnte die Ursache dieser Krankheit nur im V. schädlich wirkender Bodenbb. zu suchen sein, welche hauptsächlich zwei Ursachen zugeschrieben werden können, 1. der Giftwrkg. des  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  in kalkreichen Böden und 2. in humusreichen Böden, die Anreicherung von Alkali in der Umgebung der Wurzeln der Haferpflanzen und in den Blättern während einer bestimmten Phase des Vegetationsprozesses. Dieser Vorgang wird besonders durch reichliche Düngung auf Chilisalpeter gefördert. Da gleich nach dem Treiben der Halme der Nitratgehalt in den Blättern stark zurückgeht und hiernach das aufgenommene Alkali durch die Wurzeln zurückgeleitet wird, bilden sich in der Umgebung der Wurzeln Alkalihumusstoffe, die das richtige Funktionieren der Wurzeln hemmen. Eine weitere Möglichkeit der Schädigung ist dadurch gegeben, daß ein Teil des bei der Nitratassimilation frei werdenden Alkali sich in den Blättern anhäuft, wobei durch Alkaliwrkg. Dörrflecken entstehen. Durch zahlreiche Kulturverss. und analytische Unterss. werden diese Annahmen über die Entstehungsursachen der Dörrfleckenkrankheit begründet. Um die bereits früher beobachtete, die Erkrankung des Hafers hindernde Wrkg. des  $\text{MnSO}_4$  eingehender zu studieren, wurden bei Feldverss. in Heide zuerst 3,2 kg Mangansulfat ( $\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ) für 1 a gegeben und dadurch das Auftreten der Krankheit fast vollkommen verhindert. Weitere Verss. zeigten, daß schon durch Gaben von etwa 1 kg pro 1 a nahezu die gleiche Wrkg. erzielt wird, u. diese Menge auch genügte, die weitere Verbreitung der bereits aufgetretenen Krankheit zu verhindern. Außerdem wurde eine deutliche Nachwrkg. dieser geringen Gaben beobachtet. Diese Wrkg. der im W. II. Mn-Salze beruht zunächst auf der geringen Löslichkeit des  $\text{MnCO}_3$  in  $\text{CO}_2$  enthaltendem W., wodurch die B. größerer Mengen von  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  in der Nähe der Haferwurzeln, welche durch reichliches Ausscheiden von  $\text{CO}_2$ , die B. des Bicarbonates begünstigen, zu verbindern. Eine weitere Wrkg. des  $\text{MnSO}_4$  beruht wahrscheinlich auf der B. von höheren Manganoxiden im Boden, welche die Oxydation der II. Humusstoffe beschleunigt, wobei die in der Nähe der Wurzeln angesammelten schädlichen Humusverb. zerstört werden. (Arbb. aus der Biolog. Reichsanstalt f. Land- u. Forstwirtschaft 10. 307—58. 1920. Sep. v. VI.) BERJU.

F. Boas und F. Merckenschlager, *Versuche über die Anwendung kolloid-chemischer Methoden in der Pflanzenpathologie.* Es wird versucht, auf kolloid-chemischer Grundlage eine Erklärung für die Kalkempfindlichkeit der Lupine (vgl.



MERKENSCHLAGER, Landw. Ztg. 70. 232. 271; C. 1921. III. 683. 1103) zu gewinnen. Es ergab sich an Preßsäften von 10—12 Tage alten Keimlingen, daß Erdalkali-, besonders Ca-Ionen sofortige Ausflockung der Eiweißstoffe bewirken, während K<sup>+</sup> fast wirkungslos ist. Dementsprechend wird auch bei Samenextrakten von *Lupinus* die Viscosität durch Ca-Salze weit erheblicher vermindert als durch Alkalisalze, während bei solchen von Pisum kein Unterschied hervortritt. Mg<sup>++</sup> verhält sich ungefähr wie Ca<sup>++</sup>. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 55. 508—15. 28/2. Landwirtschaftl. Hochsch. Weihenstephan.) SPIEGEL.

H. Bergstrand, *Über die Variation der Bakterien*. Die verschiedenen Beobachtungen über Variation von Bakterien werden erklärlich, wenn man die Bakterien nicht als Sondergruppe, sondern als einen Teil der wahren Pilze auffaßt, z. B. der Saccharomyceten. (C. r. soc. de biologie 86. 492—94. 4/3. [20/2.\*] Stockholm, Kgl. Karolin. Inst.) SPIEGEL.

F. d'Herelle, *Über die Gegenwart des Bakteriophagen in den Leukocyten*. Das V. von Bakteriophagen in Leukocyten, das an sich nichts Befremdliches hätte, ist nur eine Ausnahme, da sie von den Leukocyten phagocytiert u. vernichtet werden. (C. r. soc. de biologie 86. 477—78. 4/3.\*) SPIEGEL.

R. Appelmans, *Einige Anwendungen des Verfahrens zur Bestimmung des Bakteriophagen*. Mit Hilfe des früher (C. r. soc. de biologie 85. 1098; C. 1922. I. 419) angegebenen Verf. angestellte Unterss. ergaben folgendes: Der Bakteriophage wird wie Mikroben durch ultraviolette Strahlen vernichtet. Nach Berührung mit lysierbaren Mikrobenarten wird er beim Zentrifugieren mit ihnen niedergeschlagen, auch mit widerstandsfähig gewordenen, nicht aber mit von Haus aus refraktären. Weder refraktäre noch widerstandsfähig gewordene Mikroben vermögen den Bakteriophagen zu vernichten. (C. r. soc. de biologie 86. 508—9. 4/3. [25/2.\*] Louvain, Inst. de bactériol. de l'Univ.) SPIEGEL.

André Gratia, *Das Twort-d'Herellesche Phänomen*. II. *Lyse und Mikrobenvariation*. (I. vgl. Journ. exp. Med. 34. 115; C. 1921. III. 552.) Die hauptsächlichsten Merkmale des „modifizierten“ *Colibacillus* von BORDET und CRUCA (der weitergezüchteten Keime, die der Lyse widerstanden haben) finden sich bei verschiedenen Typen dieses Organismus, die isoliert werden können aus Kulturen des n. *Bacillus* mit wachsenden Mengen des lytischen Agens. Der Teilung alter Kulturen des n. *Bacillus* in R- und S-Stämme (C. r. soc. de biologie 84. 750. 751; C. 1921. III. 116) entspricht eine solche der alten Kulturen von modifizierten in zwei Typen, einen schleimigen und fluoreszierenden (M 1) und einen durchsichtigen (M 2), doch sind hier beide Typen beweglich. M 2 bewahrt bei Überimpfung in künstliche Nährböden seine Eigenschaften durch mehrere Generationen, liefert aber bei Einw. von lytischem Agens unter den überlebenden Individuen wieder eine große Zahl schleimiger. S und R liefern keine solchen. M 1 geht auf Agarplatten gelegentlich in geringem Umfange in die n., nicht bewegliche Form über (M 1a), in Bouillon schnell in eine nichtsleimige, aber noch sehr bewegliche Form (M 1b), die nie, auch nicht in Ggw. von lytischem Agens, in die schleimige zurückkehrt. Die modifizierten Formen sind im Gegensatz zu der ursprünglichen (O) und der zurückgeschlagenen (M 1) durch mit den verschiedenen Typen hergestellte Antisera agglutinierbar. (Journ. Exp. Med. 35. 287—302. 2 Tafeln. 1/3. 1922. [28/6. 1921.] ROCKEFELLER Inst. f. med. research.) SPIEGEL.

H. Bergstrand, *Über die übertragbare Mikrobenlyse*. Bericht über Variationserscheinungen, die sich bei der übertragbaren Lyse beobachten lassen und die wenigstens teilweise auf Wrkg. zugesetzter Substanzen, nicht aber auf der des lytischen Prinzips zu beruhen scheinen. (C. r. soc. de biologie 86. 489—91. 4/3. [20/2.\*] Stockholm, Kgl. Karolin. Inst.) SPIEGEL.



Oskar Bail und Tai Watanabe, *Über Mischbakteriophagen*. Aus dem schon früher (vgl. BAIL, Wien. klin. Wchschr. 34. 555; C. 1922. I. 419) benutzten Shiga-Bakteriophagen „Lauda“ konnte neben der großen und kleinen (bezieht sich auf die Größe der Löcher in mit Shigabacillen beimpften Agarplatten) noch eine mittlere Form gewonnen werden. Diese Formen unterscheiden sich auch durch die Wrkg. auf reichlich, aber nicht bis zur Trübung eingimpfte Shigabacillen in Fleischbrühe, wobei die Mischung (der Originalbakteriophage) sich allen einzelnen überlegen zeigte, durch eine Mischung der mittleren mit der großen oder der kleinen aber erreicht wurde. Die bei Einw. des kleinen Bakteriophagen überlebenden Keime lassen sich gut und meist ohne Neub. von Bakteriophagen weiterzüchten, sind gegen den kleinen Bakteriophagen, nicht aber gegen den großen und den mittleren widerstandsfähig. Die bei Einw. des großen Bakteriophagen überlebenden Keime lassen sich nicht oder nur dürftig und unter neuer B. des Bakteriophagen weiterzüchten. Als Antigene sind die große und die mittlere Form deutlich besser wirksam als die kleine. Das durch Behandeln von Tieren mit mittleren Bakteriophagen gewonnene Serum hebt die Wrkg. des großen und des mittleren auf, die des kleinen so gut wie gar nicht; das mit dem kleinen erzeugte macht diesen gänzlich unwirksam, ist aber ohne Wrkg. auf die beiden anderen. — Die im menschlichen Stuhle und sonst gefundenen Shiga-Bakteriophagen verhalten sich bzgl. des V. großer und kleiner Bakteriophagen durchaus verschieden, ändern sich darin auch im Laufe der Zeit („Lauda“ enthält jetzt fast nur noch große). Teilbakteriophagen aus verschiedenen Kulturen, die gleichgroße Löcher machen, können sonst untereinander ganz verschieden sein. So können auch Teilbakteriophagensera einer Kultur gegen die entsprechenden Formen einer anderen unwirksam sein, obwohl das Gesamtbakteriophagenserum der ersten gegen den zweiten Originalstamm wirkt. Die bisher vorliegende Unmöglichkeit, die große Form völlig frei von der kleinen zu erhalten, erschwert noch die Lsg. der auftauchenden Fragen. — Läßt man gewisse natürliche Bakteriophagen längere Zeit ohne Zugabe von Shigabacillen, so vermindert sich die große Form bis zum Verschwinden, ebenso bei Erhitzen auf ca. 66°  $\frac{1}{2}$ —1 Stde. (Wien. klin. Wchschr. 35. 169—72. 23/2. Prag, Hyg. Inst. der Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

André Gratia und Désiré Jaumain, *Zu den Reaktionen im Gefolge von Injektionen des lytischen Prinzips für Staphylokokken*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 276; C. 1922. I. 709.) Die von BRUYNOGHE und MAISON (C. r. soc. de biologie 86. 294; C. 1922. I. 709) beschriebenen Erscheinungen dürften nicht dem Bakteriophagen, sondern den in den injizierten Fll. enthaltenen Stoffen zuzuschreiben sein. (C. r. soc. de biologie 86. 519—20. 4/3. [25/2.\*] Bruxelles, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

Emil Abderhalden, *Untersuchungen über die alkoholische Gärung mittels Hefezellen unter verschiedenen Bedingungen. III. Mitteilung. Einfluß von Adsorbentien auf den Verlauf der Vergärung verschiedener Kohlehydrate*. (II. vgl. Fermentforschung 5. 110; C. 1922. I. 646.) Die Vergärung von *Glucose*, *Fructose*, *Galaktose*, *Maltose* und *Rohrzucker* wird durch Zusatz von Tierkohle stets wesentlich beschleunigt. In allen Fällen konnte Acetaldehyd im Destillat teils durch Erzeugung eines Silber spiegels, teils mittels Dimethylhydroresorcin nachgewiesen werden. Möglicherweise entsteht auch *Brenztraubensäure*, was aus dem Farbton der Nitroprussidnatrium-Piperidinrk. geschlossen wird. Beide Carbonylverb. werden von der Tierkohle stark absorbiert. *Kieselgur*, *Talkum* und *Kaolin* sind viel weniger wirksam als Tierkohle. Zum Teil war sogar eine Hemmung bemerkbar, die im späteren Verlauf der Gärung verschwand und in eine Beschleunigung umschlug. In diesen Fällen besteht die Möglichkeit, daß das Adsorbens durch Wegnahme von Hemmungsstoffen aus der Gärfl. die Beschleunigung bewirkt hat. Durch Vermehrung der Menge der letzteren Adsorbentien tritt die beschleunigende Wrkg. mehr hervor. Bei Anwesen-



heit von wenig Hefe macht sich der aktivierende Einfluß der Tierkohle erst von der 13. Stde. ab geltend, was dafür spricht, daß ein im Verlauf der Gärung auftretendes Prod. (Acetaldehyd) die Beschleunigung verursacht. — Tierkohle vermag aus aldehydfreiem A. allerdings nur in geringfügiger Menge Acetaldehyd zu bilden. Bedeutend erhöht wird indessen die Quantität des Aldehyds, wenn außer der Tierkohle noch Hefe zugesetzt wird. — Auch wenn die Gärung unter sorgfältigstem Luftabschluß in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre vor sich geht, tritt Acetaldehyd auf. In der Gärfl. konnte mittels der Acroleinprobe Glycerin in reichlicher Menge nachgewiesen werden. Daraus ist zu schließen, daß wenigstens ein Teil des gebildeten Aldehyds als Abbauprod. des Zuckers zu betrachten ist. (Fermentforschung 5. 255—72. 15/1. 1922. [20/10. 1921]. Halle, Univ.)

OHLE.

Emil Aberdalden, *Untersuchungen über die alkoholische Gärung mittels Hefezellen unter verschiedenen Bedingungen. IV. Mitteilung. Einfluß von aus Hefe gewonnenen Produkten und einigen anderen Substanzen auf den Verlauf der Gärung und die Vermehrung von Hefezellen.* (III. vgl. Fermentforschung 5. 255; vorst. Ref.). Frühere Ergebnisse, wonach alkoh. Auszüge aus Hefe die Gärung beschleunigen, werden bestätigt. Zur Verwendung gelangten sowohl alkoh. Extrakte aus 16 Stdn. mit 10%ig. HCl hydrolysierter Trockenhefe als auch solche aus nicht hydrolysierter Hefe. Außer Glucose wurden Fruchtzucker, Galaktose und Rohrzucker mit den gleichen positiven Resultaten in den Kreis der Unterss. gezogen. Der Gehalt des Hefeextraktes an Phosphorsäure ist nicht die Ursache seiner beschleunigenden Wrkg. Sublimat fällt den wirksamen Bestandteil des Hefeextraktes aus. Der mit H<sub>2</sub>S zerlegte HgCl<sub>2</sub>-Nd. zeigte dagegen eine sehr starke Wrkg. Durch nochmalige Wiederholung dieser Behandlung läßt sich die Wirksamkeit des Präparates weiter steigern. Das so gewonnene Prod. war jedoch nicht einheitlich. Ein Teil kristallisierte in Nadelchen und Blättchen; aber auch die Mutterlauge enthielt noch aktivierende Substanz. Der Vers., durch Hg-Acetat eine weitere Trennung zu erzielen blieb erfolglos. — Auch Hefeautolysat beschleunigt die Gärung. Durch Kochen des Autolysats wird seine Wirksamkeit abgeschwächt. Durch Tierkohle kann man dem Autolysat Stoffe entziehen, die die Gärung hemmen. Das wirksame Prinzip des Autolysats ist dialysabel. Um zu entscheiden, ob die gärungsbeschleunigenden Substanzen zu den Vitaminen in Beziehung stehen, wurde der Einfluß von Riböf, Citronensaft,  $\alpha$ -oxyisobutylessigsäurem Na,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxybuttersäure auf den Verlauf der Gärung untersucht; er bestand bei allen 5 Stoffen in einer mehr oder weniger deutlichen Hemmung. — Eine Trockenhefe aus dem Jahre 1902 lieferte einen akt. alkoh. Extrakt und vermochte andererseits auf Tauben, die ausschließlich mit geschliffenem Reis gefüttert worden waren, eine günstige Wrkg. auszuüben. — Kleine Mengen von alkoh. Hefeextrakt steigern die Vermehrung der Hefezellen, größere Mengen hemmen sie. Hefeautolysat wirkt in allen Mengenverhältnissen günstig auf die Zellvermehrung ein, und zwar am besten nach Behandlung mit Tierkohle. Das gekochte Autolysat wirkte hemmend. Zellvermehrung und Beschleunigung der alkoh. Gärung gehen also nicht parallel. Auch die mit HgCl<sub>2</sub> fällbare Substanz erhöht die Zellvermehrung, jedoch bei weitem nicht in dem Maße wie die Gärungsgeschwindigkeit. (Fermentforschung 5. 273—96. 15/1. 1922. [25/10. 1921.] Halle, Univ.)

OHLE.

H. Will, *Die Grenztemperaturen für die Vermehrungs- und Lebensfähigkeit der Saccharomyceten und die bei diesen auftretenden Zellformen und Zellgrößen als diagnostisches Merkmal.* Aus den Unterss. über obere und untere Grenztemp. an vier Stammhefen geht hervor, daß ihre Feststellung unter sonst gleichen Umständen im Zusammenhange mit den dabei u. Mk. zu beobachtenden Zellformen und -größen brauchbare diagnostische Merkmale gibt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 55. 465—80. 28/2. 1922. [November 1921.] München.)

SPIEGEL.



E. Wolff, *Über den Einfluß verschiedenartiger Nährlösungen auf die Säurebildung durch Bacterium lactis aerogenes*. Bei hohem Zuckergehalt ist die Säurebildung etwas verlangsamt, bei gleichem Zuckergehalt steigt sie proportional dem Peptongehalte. Wird Kohlenhydrat Fett- und Eiweißnährmitteln beigegeben und durch Zugabe von Alkali die Acidität derjenigen von Vollmilch angenähert, so findet Vergärung etwa bis zum gleichen Grade wie bei Vollmilch statt. Hohe Anfangsacidität verhütet weitere B. von Säure, ohne sonst die Biologie der Bakterien zu verändern. (Ztschr. f. Kinderheilk. 31. 226—35. 1921. Berlin, Städt. Waisenhaus u. Kindersayl; Ber. ges. Physiol. 11. 339. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

T. D. Beckwith, *Die Lebensfähigkeit von B. typhosus in alkalischer Galle in vivo*. NICHOLS empfiehlt zur Entkeimung der Galle von Typhusbacillenträgern eine Alkalitherapie. Best. der  $p_H$ -Werte in neun Gallen von Kaninchen, die experimentell zu Typhusbacillenträgern gemacht waren: 8,33. Best. des gleichen Wertes bei 27 n. Kaninchen: 7,41. Selbst wenn  $p_H$  auf 9,4 steigt, vermag der Typhusbacillus in Kaninchengalle zu leben. Der NICHOLSSche Vorschlag bietet daher theoretisch wenig Aussichten auf Erfolg. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 36—38. 1921.) SELIGMANN.\*\*

Ruth L. Stone, *Die baktericide Wirkung von Kaninchengalle auf gewisse Streptokokkenstämme*. Alle hämolytischen, Mannit nicht vergärenden Streptokokkenstämme verschiedenster Herkunft wurden durch Kaninchengalle in erheblicher Verdünnung abgetötet; alle nichthämolytischen Stämme blieben unbeeinflusst. Hämolytische, Mannit zersetzende Stämme werden in der großen Mehrzahl nicht schädlich beeinflusst (nur 2 von 30 Stämmen). Die wirksame Substanz, die baktericid aber nicht bakteriolytisch ist, ist identisch mit einem in A. I. in Ä. unl. Gallensalz oder ist ihm biologisch beigelegt. Andere Tiergallen haben nicht die gleiche Wrkg. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 34—36. 1920. Berkeley, Univ. of California.) SELIGMANN.\*\*

Paul Fabry, *Über das „modifizierte“, kein Indol mehr bildende Bacterium coli*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 884. 886; C. 1922. I. 208.) Die modifizierte Rasse, als *B. coli „communiior“* bezeichnet, zeigt in *Gärfähigkeit* und *färberischem Verhalten* keine Unterschiede gegenüber dem Ausgangsstamm, wird aber durch *Formalin* schwach agglutiniert, nicht durch Typhus- und Paratyphusseren. (C. r. soc. de biologie 86. 517—18. 4/3. [25/2.\*] Liège, Lab. de bactériol. de l'Univ.) SPIEGEL.

Jos. Gicklhorn, *Zur Morphologie und Mikrochemie einer neuen Gruppe der Purpurbakterien*. Die beiden neuen Arten, *Chromatium Linsbaueri* GICKLHORN nov. spec. und *Rhabdochromatium Linsbaueri* GICKLHORN nov. spec., haben die Fähigkeit, große Mengen geformtes, amorphes, d. i. im polarisierten Licht einfach brechendes,  $CaCO_3$  im Zellinnern abzulagern, oft so stark, daß der gleichfalls vorhandene S fast verdeckt wird. Sie gehören damit einer sehr weit verbreiteten physiologischen Bakteriengruppe, den Kalkbakterien, an. *Chromatium L.* sind lebhaft bewegliche, fast schwarz erscheinende, durch *Bacteriopurpurin* (Molisch) rötlich gefärbte Bakterien mit zweierlei Inhaltskörnern: 1. mehr peripheriewärts gelagert durchscheinende, farblose oder leicht bläuliche, stark lichtbrechende, annähernd gleich große Kügelchen von 1—1,5  $\mu$  Durchmesser, 2. gegen das Zellinnere gerückte, oft ungleich große S-Tröpfchen von typischer Form, Farbe und Lichtbrechung. Die Tuschkprobe zeigt jede Bakterie von einem etwa 1—2  $\mu$  starken Schleimhof umgeben. Die Durchschnittsgröße ist  $15 \times 6 \mu$ , die Geißel etwa körperlang. *Bacteriochlorin* (Molisch) ist nach Zusatz von Ä. stets nachzuweisen. Bei *Rhabdochromatium* sind ausgewachsene Individuen ca. 30  $\mu$  lang, 3—4,5  $\mu$  breit und haben eine 20—30  $\mu$  lange Geißel. Ein Schleimhof fehlt. Ihre Bewegung ist ruhig gleichmäßig, für ihre Inhaltskörper, Plasmastruktur, Bacteriopurpurin,



different ausgebildete Rindenschicht des Protoplasten gilt das Gleiche wie für Chromatium L. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 39. 312—19. 22/12. [10/5.] 1921. Graz, Pflanzenphysiol. Univ.-Inst.)

RÖTHIG.

C. Levaditi, P. Harvier und S. Nicolau, *Experimentelle Studie über die sogenannte „lethargische“ Encephalitis*. II. Mitteilung. (I. vgl. LEVADITI u. HARVIER, Ann. Inst. Pasteur 34. 911; C. 1921. I. 502.) Die seit der ersten Mitteilung in einer Anzahl Einzelabhandlungen (vgl. C. r. soc. de biologie 84. 300. 388. 524. 817. 957. 85. 195. 213. 287. 345; C. 1921. I. 580. 686. III. 75. 355. 500. 554. 1438) veröffentlichten Ergebnisse werden zusammenfassend und mit den experimentellen Einzelheiten wiedergegeben. (Ann. Inst. Pasteur 36. 63—104. Januar. 105—48. 2 Tafeln. Februar 1922. [11/8. 1921].)

SPIEGEL.

von Nießen, *Maul- und Klauenseucheerzeugung beim Meerschweinchen mittels der Reinkultur des Erregers*. Es gelang, aus dem Blute eines florid seuchenkranken Rindes den Erreger der Maul- und Klauenseuche zu isolieren und mittels Reinkultur die Erkrankung auf Meerschweinchen zu übertragen. Der Verlauf der Infektion wird beschrieben. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 30. 83—87. 18/2. Dresden.)

Ravant und Rabeau, *Über die Virulenz des Liquors von Kranken mit Herpes genitalis*. Bei Herpes genitalis sieht man gelegentlich meningitische Erscheinungen. Impft man mit dem Liquor die Cornea eines Kaninchens, (so sieht man (5 Fälle) 15 Tage später Drehung des Kopfes zur geimpften Seite, Krämpfe, Abmagerung. Nach 43 Tagen Exitus. Die Sektion ergab sehr interessante Veränderungen im Mittelhirn, vor allem celluläre Anhäufungen um die Gefäße, Sinus und Abszesse, ein Bild wie beim Menschen mit Gehirnerscheinungen nach Herpes. Auch die Fl. der Herpesbläschen ist infektiös, macht Keratitis und Encephalitis. (C. r. soc. de biologie 85. 1132—33. 17/12. 1921.\* Paris.)

MÜLLER.

Alexander Buchheim, *Zur Biologie von Uromyces Pisi (Pers.) Winter*. Von Lathyrus pratensis L. gewonnenes Uredosporenmateriale vermochte sowohl andere Lathyrusarten als auch Pisumarten zu infizieren. Ob letztere verschiedene Grade von Empfänglichkeit zeigen, konnte noch nicht einwandfrei festgestellt werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 55. 507—8. 28/2. 1922. [4/12. 1921.] Moskau, Landwirtschaftl. Akad.)

SPIEGEL.

C. Brahm, *Neuere Erfahrungen über fadenziehendes Brot und die Organismen, welche diese Brotkrankheit hervorrufen*. Bezugnahme auf eine ausführliche Arbeit von D. JORDAN LLOYD, A. B. CLARK u. E. D. MEBREA (Journ. of hyg. 19. 380—90). Das Auftreten der Krankheit, bedingt durch Anwesenheit von Sporen der Mesentericusgruppe, ist abhängig vom Grade der Infektion des Mehles, der Feuchtigkeit und Temp., der Rk. des Mehles und der Zus. des Mehles. Die optimale Rk. liegt bei  $p_H = 6,5$ , die unglücklicherweise mit der des n. Brotes zusammenfällt. Bei  $p_H = 8,0$  wurde sehr geringes Wachstum, bei  $p_H = 5,5$  kein Wachstum mehr beobachtet. (Ztschr. f. ges. Getreidewesen 13. 105—13. Juli-August 1921.)

GROSZFELD.

Karl Baerthlein, *Über ausgedehnte Wurstvergiftungen, bedingt durch Bacillus proteus vulgaris*. Beschreibung einer während des Krieges bei Truppen beobachteten Wurstvergiftung, als deren Erreger Proteus vulgaris festgestellt wurde. (Münch. med. Wchschr. 69. 155—56. 3/2.)

BORINSKI.

Harry A. Cheplin und Leo F. Rettger, *Weitere Untersuchungen über intestinale Einpflanzung von Bacillus acidophilus*. Tägliche Verabreichung von 150—300 g Lactose oder Dextrin an Erwachsene verändert die Darmflora in dem Sinne, daß der beim Erwachsenen spärlich vorhandene Bac. acidophilus in den Vordergrund tritt. Den gleichen Erfolg kann man auch durch genügende Mengen geeigneter Reinkultur (Milch) erzielen. Gut wirksame, schnell koagulierende Stämme müssen benutzt werden. Sie halten sich viele Monate unverändert in ihren Eigenschaften. Die Acidophilusmilch, deren richtige Eigenschaften geschildert werden,



hält sich längere Zeit völlig unverändert. Über ihre therapeutischen Erfahrungen wollen die Vff. später berichten. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 30—32. 1921. New Haven, Yale Univ.) SELIGMANN.\*\*

#### 4. Tierphysiologie.

**L. Langstein, Heilnahrungen im frühesten Kindesalter.** Klinische Anweisungen über die Verwendung von Frauenmilch allein und in Verb. mit künstlichen Nahrungsmischen sowie von diesen allein als Heilnahrungen bei den verschiedenen Formen der Ernährungsstörungen der Säuglinge. (Klin. Wechschr. 1. 176—81. 21/1. Charlottenburg, Kaiserin AUGUSTE VICTORIA-Haus.) ARON.

**Emil Abderhalden, Neuere Untersuchungen über das Wesen und die Bedeutung der Nutramine (Vitamine).** Die an alimentärer Dystrophie erkrankten Tiere zeigen eine außerordentlich stark eingeschränkte Gewebsatmung. Fügt man den Zellen bezw. Geweben vitaminhaltige Hefe- oder Kleiestoffe hinzu, dann schnell der Gaswechsel sofort sehr stark in die Höhe. Mit den aus Hefe bezw. Kleie gewonnenen Prodd. werden dem Organismus Stoffe zugeführt, die in irgendeiner Beziehung zu der Zellatmung stehen. Im Gefolge gewisser einseitiger Ernährung können Tiere mehr und mehr die Fortpflanzungsfähigkeit einbüßen. Eine einseitige reizlose Nahrung kann ohne Zweifel zu schwerster Schädigung des Organismus führen und eine Quelle der Degeneration und Unfruchtbarkeit sein. — Es gibt Stoffe, die in geringster Menge wirksam sind, und die vorhanden sein müssen, um bestimmte Zellfunktionen durchführen zu können. Es sind besondere Stoffe notwendig, um das Wachstum zu regeln, und ferner Stoffe unbekannter Natur erforderlich, um die Oxydationsvorgänge in den Zellen in den richtigen Bahnen zu halten. (Klin. Wechschr. 1. 160—61. 21/1. Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

**A. Bickel, Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß der Vitamine auf Verdauung und Stoffwechsel und die Theorie der Vitaminwirkung.** Bei avitaminöser Ernährung ist nach Unterss. am PAWLOWSchen Magenblindsackhunde das Sekretionsvermögen der Magendrüsen nicht gestört, das avitaminöse Nahrungsgemisch übt nur keine Sekretionsreize aus. Bei vitaminfreier Ernährung ist trotz mangelhafter B. von Magensaft die endliche Zerlegung der Nahrung im Darm und die Resorption der Nahrung von seiten der Darmwand nicht gestört. Im Stoffwechselfers. an einem 11 kg schweren Hunde zeigte sich nun, daß eine calorisch ausreichende und den N-Bedarf deckende Nahrung bei Entzug der Vitamine trotz restloser Resorption der Nahrung für den Körper unzureichend wird und daß der Körper von seinem ursprünglichen Bestand dauernd abgeben muß. In 107 Tagen vitaminarmer Ernährung büßte das Tier etwa 688 g eiweißhaltige Körpersubstanz und etwa 3 kg Fett und Kohlenhydrate aus dem ursprünglichen Bestand des Körpers ein. Der Gaswechsel des Tieres war eher herabgesetzt. Es muß also geschlossen werden, daß das Protoplasma durch den Vitaminmangel des Körpers sein Bindungsvermögen der Nahrung gegenüber weitgehend eingebüßt und darum die Nahrung ihren physiologischen Nutzwert zum größten Teile verloren hat. In einem weiteren Stoffwechselfers. konnte gezeigt werden, daß auch das Aufnahmevermögen der Körperzellen für Ca durch den Vitaminreichtum der Nahrung wesentlich gefördert wird, bei Vitaminmangel dagegen gering ist. (Klin. Wechschr. 1. 110—12. 15/1. Berlin, Pathol. Univ.-Inst.) ARON.

**Howard B. Lewis und Lucie E. Root, Der Schwefelstoffwechsel. IV. Die Oxydation von Cystin im tierischen Organismus.** (II. vgl. LEWIS, Journ. Biol. Chem. 31. 363; C. 1921. I. 636. III. vgl. LEWIS, COX u. SIMPSON, Journ. Biol. Chem. 42. 289; C. 1920. III. 289.) *Phenylturaminocystin*, als Na-Salz subcutan beigebracht, wird im Organismus des Kaninchens nicht oxydiert, sondern vermehrt im Gegensatze zu Cystin die Fraktion des unoxydierten S im Harn. Bei Verfütterung des



erstgenannten tritt eine geringe Oxydation ein, kenntlich an Vermehrung des Sulfat-S, doch erschien auch hier die Hauptmenge als unoxydierter S. Da Uraminosäuren im Organismus nicht gespalten werden, scheint das Ergebnis darauf hinzuweisen, daß die Oxydation des Cystin-S mit der Desaminierung des Cystins in Zusammenhang steht. (Journ. Biol. Chem. 50. 303—10. Februar 1922. [13/12. 1921.] Urbana, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

G. R. Heyer, *Der Stickstoffhaushalt im Greisenalter*. Der vermutete Eiweißabbau ließ sich im Stoffwechselfers. nicht nachweisen. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 138. 76—81. 1921. München, II. med. Univ.-Klin.; Ber. ges. Physiol. 11. 302. Ref. DRESEL.) SPIEGEL.

Roger S. Hubbard und Floyd B. Wright, *Studien über die durch große Fettmengen enthaltende Nahrung hervorgerufene Acetonurie*. Die Verss. wurden zur Prüfung der Ansichten von SHAFFER (Journ. Biol. Chem. 47. 433. 449; C. 1922. I. 60) angestellt, die Acetonkörper im Harn nach dem kürzlich von HUBBARD (Journ. Biol. Chem. 49. 357; C. 1922. II. 359) beschriebenen Verf. bestimmt, und die Ergebnisse mit den auf Grund mathematischer Berechnung zu erwartenden verglichen. Es werden daraus folgende Schlüsse gezogen: 1. Der Mechanismus, der die B. vermehrter Mengen der Acetonkörper regelt, kann als molekulare Rk. oder als Gleichgewicht zwischen ketogenen Stoffen (Fettsäuren) und antiketogenen (Glucose) aufgefaßt werden. — 2. Eiweiß betätigt sich als antiketogen nur in dem Maße, in dem es im Organismus Glucose zu liefern vermag. — 3. Das gleiche gilt für Glycerin, wenn es als Teil des Fettmoleküls verfüttert wird. (Journ. Biol. Chem. 50. 361—401. Februar 1922. [3/12. 1921.] Clifton Springs [New York], Clifton Springs Sanitarium.) SPIEGEL.

Leonard Hill und J. Argyll Campbell, unter Mitwirkung von Henry Ganvain, *Stoffwechsel von Kindern bei Freiluftbehandlung, Sonnen-therapie und Balneotherapie*. Beobachtungen an Kindern zwischen 8—16 Jahren, an chirurgischer Tuberkulose leidend. Bei Kindern mit starker Pigmentb. in der Sonne war der Grundumsatz, verglichen mit BENEDIKTS Zahlen, um 36—51%, bei solchen mit geringer Pigmentb. und Neigung nach Bestrahlung zu Erythemen mit Schuppung um 41—50% höher, wenn die Kinder schon lange Zeit der Behandlung unterlagen. — Ein Vergleich der ersten Tage und nach 3 Monaten, Kur mit Freiluftbehandlung mit und ohne Sonne bei 22—23° ergab Grundumsatzsteigerungen von 29—34% zu Anfang, 50—55% am Schluß, sodaß 21% Steigerung während der Behandlung erfolgten. — Ein Teil des höheren Verbrauchs erklärt sich aus Fettarmut, ein Teil durch Wrkg. der Luftströmung, Abkühlung ohne Muskelzittern. Die Sonne ist weniger wichtig als die freie Luft. (Brit. Medical Journal 1922. I. 301—3. 25/2. Hampstead, National Inst. for Med. Res.) MÜLLER.

Leonard Hill und J. Argyll Campbell, unter Mitwirkung von Bernard Hudson, *Beobachtungen über den Ruheumsatz von Kindern und Erwachsenen in der Schweiz*. In Montana, in einer Höhe von 5000 Fuß, war der Ruheumsatz Gesunder und Kranker während der Monate November und Dezember erheblich größer, als den Standardwerten entsprechen würde. Die Steigerung des Stoffumsatzes wird auf die klimatischen Wrkgg. zurückgeführt. (Brit. Medical Journal 1922. I. 385 bis 386. 11/3.) ARON.

Carl Bachem, *Sammelreferat aus dem Gebiete der Pharmakologie*. (Oktober bis Dezember 1921.) Fortsetzung der zusammenfassenden Berichte (vgl. Zentralblatt f. inn. Med. 42. 929; C. 1922. I. 294) für den genannten Zeitraum. (Zentralbl. f. inn. Med. 43. 201—12. 25/3. Bonn.) SPIEGEL.

Herbert Herzheimer, *Zur Wirkung von primärem Natriumphosphat auf die körperliche Leistungsfähigkeit*. Tägliche Gaben von  $H_2PO_4$  in Form von  $NaH_2PO_4$ ,



(*Recresal*) brachten einen erheblichen Stoffansatz, der sich wahrscheinlich in erster Linie auf Skelett und Muskulatur erstreckte, und eine meßbare Steigerung der körperlichen Leistungsfähigkeit. (Klin. Wchschr. 1. 480—83. 4/3. Spandau, Preuß. Polizeischule f. Leibesübungen.)

BOBINSKI.

H. Busquet, *Das Paradoxon bei Kaliumwirkung auf das isolierte Kaninchenherz*. Beim isolierten Kaninchenherz stehen nach Umschaltung von K-freier auf n. K-haltige Ringerlag. die Ventrikel diastolisch still, die Herzohren schlagen schwach weiter. Nach 2—3 Minuten ist dies paradoxe Phänomen vorüber. Das Herz muß dafür in gutem Zustande sein. Die Erscheinung ähnelt dem Vagusstillstand, tritt aber noch nach Lähmung der Herzvagusendigungen auf. Sie ist daher rein muskulär zu erklären. (C. r. soc. de biologie 85. 1142—44. 17/12.\* 1921. Paris.)

MÜLLER.

Léon Blum, *Die entzündungshemmende Wirkung des Calciums*. Bei der Senfölechemosis des Kaninchenauges findet Verschlimmerung nach Injektion von 3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. mit 3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{NaCl}$ -Lsg. intravenös statt, während das erste ja die Entzündung beseitigt. Kaninchen, die gegen die Entzündung refraktär sind, haben einen niedrigen Na-Spiegel des Blutes. Durch  $\text{NaCl}$ -Zufuhr reagieren sie auf den Entzündungsreiz n. — Klinisch kann man Ödem und Fieber bei serösen Entzündungen durch Na-Entziehung beseitigen, durch Na-Gabe steigen. — Die Ca-Wrkg. beruht auf Verdrängung von Na, das für Entstehen der Entzündung unbedingt erforderlich ist. (C. r. soc. de biologie 85. 1156—58. 17/12. [9/12.\*] 1921. Straßburg, Med. Klinik.)

MÜLLER.

L. Blum, E. Aubel und E. Hausknecht, *Änderung des Mineralstoffgehalts des Blutes und der Körperflüssigkeiten nach Einnahme von Chlorcalcium*. (Vgl. BLUM, C. r. soc. de biologie 85. 1156; vorst. Ref.) Ca-Analysen des Serums nach KRAMER u. HOWLAND (Journ. Biol. Chem. 43. 35; C. 1920. IV. 599) ergaben unter  $\text{CaCl}_2$ -zufuhr Zunahme von K und geringe Abnahme von Na bei starken Diarrhöen, ohne sie in einem zweiten Fall deutliche Abnahme von K und Na. Bei Nephritis war die K-Abnahme im Serum nach 2—5 Tagen deutlich, Na fast gleich, eine Spur höher, Ca im Plasma wenig vermehrt, Mg deutlich vermindert. (C. r. soc. de biologie 85. 1159. 17/12. [9/12.\*] 1921.)

MÜLLER.

Friedrich Köthe, *Quecksilber als Reizmittel bei Stomatitis ulcerosa*. Die empfohlene Behandlung bestand in gründlicher Zahnreinigung, dreimal täglich Spülen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg. (1%ig), alle 2 Tage Ätzung der Ulcera mit 8%ig. Zinkchlorat. Hg wurde in sehr kleinen Dosen als *Hydrargyr. oxydulat. nigr.* verabreicht. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 191—92. 9/2. Leipzig.)

BOBINSKI.

Wacław Moraczewski und Egon Lindner†, *Über den Einfluß von intravenösen Zuckereinjektionen auf die Milchsäureausscheidung, den Blutzucker und die weißen Blutzellen*. Beim Menschen tritt nach Zuckereinfusion mit Hyperglykämie vermehrte Milchsäureausscheidung im Harn auf, z. B. pro Tag 200 gegen n. 60 mg. Im Fieber ist bei ausreichender Nahrungsaufnahme die Milchsäure im Harn auch vermehrt. Lävulose erzeugt deutlichere Milchsäureb. als Traubenzucker, sowohl per os als intravenös. Bei perniziöser Anämie fehlte die Steigerung ganz, bei Anämie ist sie niedrig. — Weder *Deuteroalbumose*, noch *Kollargol* noch *Salvarsan* steigern sie. *Phloridzin* mobilisiert den Zucker und steigert die Milchsäureausscheidung. — Der Traubenzucker eignet sich besser zur Glykogenablagerung, die Lävulose zur Verbrennung. — Zuckereinfusionen bewirken bei Fiebernden stärkere Schwankungen der Temp. als n., am stärksten Lävulose, ebenso stark *Dextrin*. Dem Fieverlauf entsprechen die Leukocytenschwankungen. Die kleinen Lymphocyten sind stark vermehrt. (Biochem. Ztschr. 125. 49—68. 8/12. [12/8.] 1921. Linz, Allgem. Kraukenh.)

MÜLLER.



**Richard Fischer**, *Zur Pharmakologie des Kohlenoxydsulfids*. COS enthält von der Darst. aus HSCN, wechselnde Mengen  $H_2S$ , die sorgfältig entfernt werden müssen. COS hält sich im Dunkeln 24 Stdn. unverändert, an Licht bildet sich aber  $H_2S$ . — 1,5%, von Fröschen  $\frac{1}{2}$ —1 Stde. geatmet, sind nicht tödlich, 2,7 und 3,5%, 17—80 Minuten lang bewirken nach mehreren Tagen Exitus, 4,5%, 1 Stde. geatmet wirken akut tödlich durch Atemstillstand. — Verss. an Kaninchen ergaben bei 0,13% geringe Schleimhautreizung, bei 0,24% Krämpfe, Narkose, Atemzentrumsstörungen. 0,32% wirken akut oder innerhalb 24 Tagen tödlich. 0,49% in 2 Tagen, 0,6—0,7% akut tödlich durch Atemstillstand. Bei chronischer Vergiftung sieht man Gleichgewichtsstörungen. — Der Sektionsbefund ist negativ, keine Blutveränderung. Erst post mortem tritt beim Stehen Methämoglobin auf. Im Reagenzglas reduziert COS das Oxyhämoglobin, nach 20—30 Minuten bildet sich Sulfhämoglobin. Hämolyse tritt nicht auf. — In Fabrikbetrieben dürften immer nur Mischungen von COS und  $H_2S$  auftreten. Die älteren Verss. von SCHWALBE (VIRCHOWS Arch. f. Anat. u. Phys. 105. 486) sind nicht einwandfrei. (Biochem. Ztschr. 125. 12—24. 8/12. [18/8.] 1921. Berlin, Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

**Silvio Rebello und M. de M. Bernades Pereira**, *Wird Adrenalin längs des Nervenstranges geleitet?* Die Angabe von LICHTWITZ (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 221; C. 1908. I. 1480), wird bei Fröschen vor allem durch die Pupillenrk., Exophthalmus und Hypersekretion der Haut bestätigt. Aus einer nur noch durch die Nerven mit dem Körper zusammenhängenden Extremität wird Suprarenin resorbiert. (C. r. soc. de biologie 85. 1163—65. 17/12. [3/12.\*] 1921. Lissabon, Pharmakol.-therapeut. Inst.) MÜLLER.

**Silvio Rebello und M. de M. Bernades Pereira**, *Über den Mechanismus der Fernwirkung des Adrenalins*. Weder eine andere Injektion, noch Sträuben des Tieres, Schmerz, Amputation oder Quetschung der Pfote rufen sympathische Reizerscheinungen am Auge hervor bei nur durch den Nerv mit dem Körper zusammenhängender Extremität. Auch Eintauchen dieser Extremität in Suprareninlg. ist ohne Wrkg. — Vff. konnten im verbindenden Nervenstrang das in Transport begriffene Suprarenin am isolierten Froschbulbus nachweisen. — Auch einfache Injektion von Ringerlg. gab 50% positive Resultate, Atropin und Eserin regelmäßig Mydriasis und Vermehrung der Hautsekretion bei Injektion in die wie oben isolierte Extremität. Suprarenin wirkt aber beim gleichen Tier viel stärker. Die Verss. gehen auch in Ä.-Narkose. Man muß aber nicht unter 1 ccm Fl. injizieren. — Cocain zeigt keine allgemeine Wrkg. — Die Erscheinung beim Suprarenin ist nicht spezifisch und nicht durch Wanderung in Nerven zu erklären, sondern Folge einer im Nerven oder bei Erhalten einer Muskelbrücke in verschiedenen Nervenfasern fortgeleiteten Reizung, die bei Sympathicotonie zu allgemeiner Sympathicuswrkg. führt. Cocain blockiert den Transport im Nervenstrang. Die Reizung ist bei Suprarenin besonders stark. — Man sieht die Allgemeinwrkg. erst nach 30—40 Minuten. (C. r. soc. de biologie 85. 1166—68. 17/12. [3/12.\*] 1921. Lissabon, Pharmakol.-therapeut. Inst.) MÜLLER.

**Ch. Achard, A. Ribot und Léon Binet**, *Untersuchungen über die Adrenalin-Hyperglykämie*. Die Dauer und prozentuale Erhöhung des Blutzuckerspiegels nach Traubenzucker hängen von der injizierten Menge des letzteren ab (bei 0,5 g Traubenzucker pro kg Tier dauert die Hyperglykämie 20 Minuten, bei 1 g ca. 40 Minuten). Traubenzucker + Adrenalin führt zu wesentlich stärkerer Hyperglykämie; sie ist höher und dauert länger an, als sie durch beide allein bedingt wird. Das gleiche bedingt Hypophysenextrakt. Nach Traubenzucker + wss. Pankreasextrakt ist die Hyperglykämie geringer als nach Traubenzucker. Beim adrenalinhyperglykämischen Hund vermindert Pankreasextrakt die Adrenalinwrkg. Beim völlig pankreaslosen



Hund verstärkt Adrenalininjektion die schon bestehende Hyperglykämie nicht. (Rev. de méd. 38. 447—56. 1921; Ber. ges. Physiol. 11. 319, Ref. HESZ.) SPIEGEL.

Alfred Bjure und John Svensson, *Adrenalinwirkung bei Gesunden*. Die Befunde nach intramuskulärer Injektion stimmen prinzipiell mit denen nach subcutaner überein: Blutdruckerhöhung (26—38 mm Hg), ihr nahezu parallel laufend Pulsfrequenzzunahme, beide unmittelbar nach Injektion einsetzend, Maximum nach  $\frac{1}{2}$  Stde. Rückkehr zur Norm nach  $1\frac{1}{2}$  Stdn. Die Werte für Hämoglobin und Erythrocyten schwankten um die Norm, einmal deutliche Erhöhung. Urinmenge nimmt zu, mit ihr die absol. NaCl-Menge, während die NaCl-Harnkonz. sinkt. Nie Zucker im Urin, obwohl der Blutzuckerspiegel regelmäßig auf Adrenalin ansteigt. Ebenso konstant wurde eine Leukocytose, und zwar relative neutrophile Leukocytose beobachtet (Maximum nach  $\frac{1}{2}$  Stde.) Nicht beeinflusst erscheint die Atmung. Die Veränderungen betreffs Geschwindigkeit des Auftretens und Verschwindens dermographischer Erscheinungen sind wechselnd, ebenso die subjektiven Empfindungen auf die Injektion. (Upsala läkareförenings förhandlingar 26. 36 Seiten. 1921. Upsala, Univ.-Hosp.; Ber. ges. Physiol. 11. 319. Ref. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

Carl Nielsen und John A. Higgins, *Weitere Beobachtungen über die Pharmakologie der Benzylsterivate*. (Vgl. Journ. of laborat. and clin. med. 6. 388; C. 1921. III. 1173.) In Bestätigung der Befunde von MACHT (Journ. Pharm. Exp. and Therapeutics 11. 427; C. 1919. III. 202) wurde gefunden, daß die Wrkg. der Benzylester zum größten Teil auf die hydrolytische Entstehung von Benzylalkohol zurückzuführen ist. Dieser wird, nachdem er seine Wrkg. geübt hat, mit Glykokoll gepaart und als Hippursäure ausgeschieden. Die Wrkg. auf den Darm in situ kann verstärkt werden, wenn man die Benzylester unmittelbar vor der Injektion in alkoh. NaOH-Lsg. löst. Das Salicylat und Acetylsalicylat (dieses auf den Darm am stärksten wirksam) wirken nicht entsprechend der hydrolytischen Spaltung. (Journ. of laborat. and clin. med. 7. 69—83. 1921. Chicago, ABBOT Lab.; Ber. ges. Physiol. 11. 352. Ref. JOACHIMOGLU.) SPIEGEL.

J. Fontes, *Wirkung von Veratrin auf normale und in Degeneration begriffene Amphibienmuskeln*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 84. 247; C. 1921. III. 561.) Der Gastrocnemius des Frosches gibt auf starke Veratridosen nie Kontraktionen, die die Einzelzuckungshöhe von Vergiftung übertreffen, während der Hyoglossus eine stärkere Verkürzung zeigt. Der Gastrocnemius der Kröte zeigt in 1 : 1000 Veratrin die „FUNKEsche Nase“, bei höherer Konz. entspricht die Kurve der des Hyoglossus vom Frosch: starke Verkürzung mit langsamem Abstieg (58 Minuten). Beide Muskeln sind träge und arm an Fibrillen, reich an Sarcoplasma. — Nach Nervendurchschneidung degenerierte Froschgastrocnemien geben nach Veratrin Kurven, die denen des Hyoglossus ähneln. (C. r. soc. de biologie 85. 1171—72. 17/12. [3/12.\*] 1921. Lissabon, Physiol. Inst.) MÜLLER.

Döllken und Rudolf Herzger, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkungsweise von Proteinkörpern und Reizkörpern*. Vff. geben einen Überblick über die verschiedenen Theorien zur Erklärung der Proteinkörperwrkg. Eigene Unterss. ergaben, daß es sich um ein humorales und celluläres Problem handelt. Weitere Ausführungen behandeln die Wrkg. der Gifte auf das Gewebe. Diese äußert sich erst dann, nachdem das Gift mit den Gewebssäften eine bestimmte adsorptive Bindung eingegangen ist. Weiterhin werden experimentelle Unterss. über Proteinkörperverbindungen, Überempfindlichkeitserscheinungen und über die schützende Wrkg. von Suspensionen, Emulsionen und kolloidalen Lsgg. gegen Vergiftungen mitgeteilt. (Münch. med. Wchschr. 69. 185—89. 10/2. Leipzig.) BO.

A. Heffter und S. G. Zondek, *Über die Wirkungsursache des Hirtentäschelkrauts*. Es besteht die Möglichkeit, daß die wehenerregende Wrkg. des Hirtentäschelkrauts im wesentlichen auf einen Pilz, *Cystopus candidus*, zurückzuführen



ist, welcher sehr häufig die Pflanze befällt. (Klin. Wchschr. 1. 483. 4/3. Berlin, Pharmakol. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Henri Leclerc, *Klinisches Studium der krampfstillenden Wirkung der Stinknessel*. Es wird über günstige klinische Erfahrungen mit Tinkturen von *Ballota foetida* berichtet. (Bull. Sciences Pharmacol. 28. 554—58. Dezember 1921.) MANZ.

E. Tanoré, *Erfahrungen mit Vitaltuberkulin*. Das nach dem Verf. von SELTZER durch die Sächsischen Serumwerke hergestellte Vitaltuberkulin hat sich in einer Anzahl von Fällen frei von schädlichen Wrkgg. gezeigt. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 184—85. 9/2. Königsberg, Med. Univ.-Poliklin.) BORINSKI.

Jean Demoor, *Einfluß der Extraktstoffe des Schildkrötenherzens auf das Froschherz*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 235; C. 1921. III. 1513.) Während Zusatz von W.-Extrakt des Froschherzens zur Speisungsfl. eines Froschherzens oder zu Serum die Tätigkeit nicht ändert, erzeugt Extrakt von Schildkrötenherzen negativ inotrope und chronotrope Wrkg. Muskelextrakt von Schilddrüsen wirkt noch viel stärker, bis zum Herzstillstand. Außerdem hat er eine zum Herzextrakt antagonistisch erregende Wrkg. (C. r. soc. de biologie 85. 1091—93. 10/12. [3/12.\*] 1921. Brüssel, Physiol. Inst.) MÜLLER.

Jean Demoor, *Einfluß der Extraktstoffe des Herzohres und Ventrikels des Hundes auf das isolierte Kaninchenherz*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 1091; vorst. Ref.) In Ergänzung der Beobachtungen von O. LOEWI, daß der Inhalt eines Froschherzens ohne und nach Vagusreiz verschieden auf das isolierte Krötenherz wirkt, fand Vf.: Der Extrakt des Herzohres vom Hund wirkt auf das isoliert schlagende Kaninchenherz meist positiv inotrop oder tonussteigernd. Die Tonussteigerung ist stärker ausgeprägt. Zugleich nimmt oft die Frequenz stark zu. Die Wrkg. wird besonders deutlich, wenn das Herz mehrmals von der Fl. durchspült ist. — Der Ventrikelextrakt des Hundes wirkt beim Kaninchenherzen oft negativ inotrop u. chronotrop. Die Wrkg. ist nicht intensiv. — Muskelextrakt des Hundes wirkt selten giftig, meist gar nicht auf das Kaninchenherz. (C. r. soc. de biologie 85. 1093—95. 10/12. [3/12.\*] 1921. Brüssel, Physiol. Inst.) MÜLLER.

Kazys Naswitis, *Über Auslösung von Zellvermehrungen durch Wundhormone bei höheren Säugetieren und dem Menschen*. Vf. berichtet über Verss., durch eine Vermehrung der Zerfallsprodd. des eignen Blutes die Blutb. über das n. Maß hinaus zu fördern. Zu diesem Zwecke wurde dem Versuchsobjekt (Hund, Mensch) Blut entnommen, dieses defibriniert, dann 1 Stde. in einem Kältegemisch frieren gelassen, aufgetaut, noch 2 Stdn. stehen gelassen, auf Körpertemp. erwärmt u. intramuskulär wieder injiziert. Durch dieses Verf. wurde in allen Verss. eine Steigerung der roten Blutkörperchen bewirkt. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 187—88. 9/2. Berlin, Pathol. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

A. Eckstein und E. Rominger, *Beiträge zur Physiologie und Pathologie der Atmung im Kindesalter*. III. Mitteilung. *Über Schlafmittel im Säuglingsalter und ihre Wirkung auf die Atmung*. (Vgl. ECKSTEIN, ROMINGER und WIELAND, Ztschr. f. Kinderheilk. 28. 218; C. 1921. III. 1252.) Die Mittel wurden gesunden oder leichtkranken Kindern per Klysma verabreicht. *Chloralhydrat* (0,5—1 g) wirkte schnell und zuverlässig, kann aber Atemkollapse machen. Es wirkt lokal reizend und muß in Schleim verabreicht werden. *Urethan* (1—3 g) wirkt nicht zuverlässig, macht zwar keine Störungen der Atmung, aber solche des Allgemeinbefindens, wie Erbrechen, Benommenheit, Gewichtsstürze. *Hedonal* (0,5—1 g) ist im allgemeinen zuverlässig, wenn auch nicht ganz so wie Chloralhydrat — Schlafeintritt später, Tiefe geringer —, ist aber fast ungetährlich u. regt die Atmung an, weshalb es bei Atemstörungen besonders geeignet ist. *Luminalnatrium* (0,05—0,15 g) wirkte viel weniger sicher als Chloralhydrat. Dabei können in einzelnen Fällen Atemkollapse



eintreten bei Dosen, die in anderen Fällen noch nicht schlafmachend wirken. Es ist also nicht ungefährlich. Gegen Krämpfe scheint es zweckmäßig zu sein. (Arch. f. Kinderheilk. 70. 1—22. 102—11. 1921. Freiburg i. Br., Univ.-Kinderklin.; Ber. ges. Physiol. 11. 309—10. Ref. LOEWY.) SPIEGEL.

O. Burwinkel, *Über Novasurol*. Novasurol hat sich als sicherwirkendes Diureticum bewährt, doch verursacht es häufig schon in kleinen Dosen Hg-Intoxikationen. (Münch. med. Wchschr. 69. 202. 10/2. Bad Nauheim.) BORINSKI.

Otto Barbes, *Über die Behandlung von Geflügelcholera mit Methylenblau „Hochst“*. Bericht über gute Erfahrungen. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 30. 88. 18/2. Tsch. Teschen [Schlesien].) BORINSKI.

H. Mießner und B. Berge, *Chemotherapeutische Versuche mit „Bayer 205“ bei Beschälseuche und Tsetse*. Mit 0,005 g „Bayer 205“ vorbehandelte gesunde Mäuse konnten nach 70 Tagen nicht mit *Trypanosoma equiperdum* infiziert werden. 6 Monate nach der Applikation des Präparates konnte dagegen eine tödlich verlaufende Trypanosomiasis erzeugt werden. Bei 3 natürlich beschälseuchekranken Stuten mit Cruralis- bzw. Facialislähmung konnte die Cruralislähmung durch Behandlung mit „Bayer 205“ zum Verschwinden gebracht werden. Eine günstige Beeinflussung der Facialislähmung konnte nur bei einem der beiden andern Pferde erzielt werden. Ebenso konnten 2 künstlich infizierte und hochgradig trypanosomenkranke Hunde, durch subcutane Injektion von je 1 g „Bayer 205“ geheilt werden. Bei einem künstlich mit *Tryp. equiperdum* infizierten und mehrmals mit „Bayer 205“ behandelten Pferde traten trotz Behandlung Recidive auf. Mit *Tryp. bruc.* infizierte Mäuse konnten durch subcutane Applikation von 0,005 g geheilt werden. Das Serum eines mit massiven Dosen behandelten Pferdes besaß noch 3 Tage nach der Behandlung die Eigenschaft, bei Mäusen mit hochgradiger Trypanosomeninfektion diese zum Verschwinden zu bringen. Die Wrkg. war nicht von Dauer. Als therapeutische Dosis für Pferde sind höchstens 4,0 intravenös anzuwenden. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 30. 111—48. 4/3. Hannover, Hyg. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) BORINSKI.

Kurt Sauerbrey, *Ein Beitrag zur Naftalantherapie*. Es wird über gute Erfahrungen mit Naftalan bei Ekzemen, Epididymitis, Arthritis gonorrhoeica berichtet. (Münch. med. Wchschr. 69. 201—2. 10/2. Bremen, Städt. Krankenanst.) BORINSKI.

Paul v. Szily und Tibor Haller, *Einzeitige Behandlung der Syphilis mittels Soluesin und Neosalvarsan*. Soluesin enthält: HgCl, 0,3 g; NaJ 14 g; dest. W. 20,0. In dieser Lsg. entsteht ein Komplexsalz (Natrium jodomercurat, Na<sub>2</sub>HgJ<sub>4</sub>), welches Hg nicht in freiem Dissoziationszustand enthält. 1 ccm der Lsg. enthält 0,01 g Hg und 0,06 g J. Zur intravenösen Behandlung werden 1—2 ccm Soluesin und 3—6 ccm 10%ig. frisch bereitete Neosalvarsanlg. gemischt. Das Verf. ist dem LINSERSCHEN vorzuziehen, da keine Fällung von metallischem Hg entsteht, die Lsg. neutral ist und Eiweiß auch nicht in Spuren fällt. (Münch. med. Wchschr. 69. 152—53. 3/2. Budapest, Bezirksspital Nr. II.) BORINSKI.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

D. Noël Paton, *Rachitis; eine Theorie der Stoffwechselstörung und ihrer Vergesellschaftung mit Tetanie*. Ca und P kreisen z. T. im Blute getrennt und verbinden sich erst an Ort und Stelle zu Ca-Phosphaten. Eine zu geringe Zufuhr an P oder H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> oder ein V. in ungeeigneter Form kann als Ursache der Rachitis zugrundeliegenden Stoffwechselstörung eine Rolle spielen. P-haltige *Lipine*, speziell das *Lecithin*, haben eine große Bedeutung für den P-Stoffwechsel des Organismus und auf diesem Wege auf die B. von Ca-Phosphat in den Knochen. Eine Störung des Lecithinstoffwechsels, z. B. in der Leber, könnte dann nicht nur diemangelhafte Knochenbildung erklären, sondern auch das häufige gemeinsame V. von Tetanie



und Rachitis: Lecithinstoffwechselstörungen bedingen nämlich eine vermehrte Umwandlung von Cholin in Guanidinverbb, von denen z. B. das *Methylguanidin*, wie nachgewiesen, ein Tetanie erzeugendes Gift ist. (Brit. Medical Journal 1922. I. 379—81. 11/3. Glasgow, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

B. A. Houssay und E. Hug, *Wirkung der Hypophyse auf das Wachstum*. Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 315; C. 1921. III. 1485.) Ausgedehnte Verss. an jungen Hunden mit Kontrollen, bei denen die gleiche Operation ohne Verletzung der Drüse ausgeführt wurde. Nicht spezifisch und inkonstant sind Glykosurie, Polyurie, Tachykardie. Spezifisch ist das Aufhören des Wachstums 1—2½ Monate nach der Exstirpation der Hypophyse. Gelegentlich fehlte diese Erscheinung, auch wenn die Sektion restlose Entfernung ergab. — Eigenartig und fast regelmäßig ist die Adipositas. — Implantation von Hypophysenstücken in die Schilddrüse war erfolglos. Sie degenerieren schnell. — Eingabe von Hypophysensubstanz oder einer Substanz des Vorderlappens oder Injektionen frischen Extraktes waren erfolglos. — Die Genitalorgane entwickeln sich n., die Hunde werden läufig. Die Thymus atrophiert immer, die Thyreoidea ist unentwickelt, die Ossifikation der Röhrenknochen verzögert. — Der Charakter des Tieres ist verändert, stupide. (C. r. soc. de biologie 85. 1215—18. 17/12. [3/11.\*] 1921. Buenos-Aires, Physiol. Inst.) MÜLLER.

Walter Jones, *Das thermostabile wirksame Agens des Schweinepankreas*. (Vgl. Amer. Journ. Physiol 52. 203; C. 1920. III. 746.) Vf. verteidigt die Bedeutsamkeit seines Befundes gegen die Einwände von LEVENE (Journ. Biol. Chem. 48. 119; C. 1921. III. 1356). Wichtig ist, daß bei der Spaltung von *Nucleinsäure* durch das thermostabile Agens keine titrierbare Säure entsteht. Es scheint, daß außer diesem auch ein thermostabiles Ferment die Zers. zu bewirken vermag oder daß die Spaltung nicht in der gewöhnlich angenommenen Richtung erfolgt. (Journ. Biol. Chem. 50. 323—28. Februar 1922. [25/11. 1921.] Baltimore, JOHNS HOPKINS med. school.) SPIEGEL.

Max Kahn und Joseph Barsky, *Akute gelbe Leberatrophie*. Bei der von Vff. als intravitale Autolyse aufgefaßten akuten Atrophie zeichnet sich das Lebergewebe aus durch sehr hohen Gehalt an W., erhöhten an Asche, besonders l. Mineralstoffen (Na-Salze vermehrt, K-Salze vermindert), Cl, S und Mg bei Verminderung von Ca, Fe und Si. Das Verhältnis des Fettgehaltes schwankt. Lecithin und Phosphatide waren stark vermindert, ebenfalls Sulfatide. Die Aminosäuren, deren Mengen nach der Literatur oft unbestimmbar klein sind, wurden bei den Unterss. der Vff. nicht bestimmt. (Arch. of internal med. 28. 142—50. 1921; Ber. ges. Physiol. 11. 303—4. Ref. VERSÉ.) SPIEGEL.

A. W. Sheen und Swale Vincent, *Die Funktion der chromaffinen Gewebe bei Splanchnicusreizung*. Peripherische Splanchnicusreizung erzeugt bei Katzen anfänglich Anstieg, dann kurzen Fall und längeren Wiederanstieg des Blutdrucks. Ausschaltung der Nebennieren hebt den Fall auf, die Splanchnicusreizung bewirkt dann kontinuierlichen Anstieg des Druckes. — Der Fall wird durch Vasoconstriktion in den *Nebennieren* hervorgerufen. (Brit. Medical Journal 1922. I. 343. 4/3. London, Middlesex Hosp. Med. School.) MÜLLER.

Y. Hara, *Untersuchungen über die Permeabilität der Zellen*. IX. Mitteilung. *Die Resorption aus der Peritonealhöhle unter Anwendung einer neuen Methode*. (VII. vgl. KJÖLLERFELDT, Biochem. Ztschr. 82. 188; C. 1917. II. 403. VIII. vgl. SCHAEFFI, Biochem. Ztschr. 122. 232; C. 1922. II. 379.) Um die Resorption aus der Bauchhöhle am unversehrten Tiere untersuchen und das gleiche Tier zu wiederholten Verss. benutzen zu können, dient ein Verf., beruhend auf Beobachtung der Zeit zwischen Injektion eines Farbatoffes (Fluorescein) in die Bauchhöhle und seinem Auftreten in der vorderen Augenkammer. Es konnte so der Einfluß verschiedener



Variablen auf die Resorption untersucht werden. Ein physiologischer Anteil daran (Resorptionsvermögen der Endothelzellen) ließ sich durch Lokalanästhesie des Peritoneums, Durchschneidung der Splanchnici und Rückenmarksanästhesie wahrscheinlich machen, selbst neben dem Einfluß physikalischer Faktoren, wie er sich bei Injektion von hyper- und hypotonischen Lsgg. geltend macht. Einer Herabsetzung jenes Resorptionsvermögens ist zum nicht geringen Teile die große, zuweilen bis zur Aufhebung gehende, Verzögerung der Resorption nach großem Blutentzug zuzuschreiben. (Biochem. Ztschr. 126. 281—305. 15/2. 1922. [2/11. 1921.] Bern, Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

**Nonnenbruch, Über Beziehungen der Gewebe zur Diurese und über die Bedeutung der Gewebe als Depots.** Vortrag über das Wesen der W.- und Salzausscheidung, Oedemb., Wrkg. der Diuretica unter Anziehung der neueren Literatur. (Dtsch. med. Wehschr. 48. 183—84 9/2. Würzburg, Med. Univ.-Klin.) BORINSKI.

**André Gratia und P. A. Levene, Die Rolle des Kephalins bei der Blutgerinnung.** Lecithin besitzt keine Cytozymfunktion; diese fand sich dagegen in hohem Grade, noch in Konz.  $5 \times 10^{-7}$  bei einem Material, das 75% unzers. Kephalin neben 25% Lecithin enthält. (Journ. Biol. Chem. 50. 455—61. Febr. 1922. [30/11. 1921.] ROCKEFELLER Inst. for med. research.) SPIEGEL.

**A. V. Hill, Die „Pufferung“ des Blutes.** Na u. K in Verb. mit Dicarbonat, Chlorid, Phosphat und Hämoglobin sind die basischen Valenzen des Blutes. Die Salze, vor allem von Phosphat und Hämoglobin, sind die Puffer. Die Kurve mit [H] als Abszisse u. aufgenommenem Vol. CO<sub>2</sub> als Ordinate ist eine Gerade, deren Winkel den Grad der Pufferung anzeigt. N ist  $\pm 25\%$  Variationsbreite. Zugabe von Dicarbonat zu Blut bei konstantem [H'] durch Steigerung der CO<sub>2</sub>-Spannung ändert an der Pufferung nichts. [H'] ist proportional der CO<sub>2</sub>-Spannung, dividiert durch Dicarbonat. — Die Kurve der CO<sub>2</sub>-[H'] ist für Blut steiler als für Plasma. Die Zahl der Erythrocyten beeinflußt die Steilheit der Kurve. — Bei Individuen mit steiler Kurve bewirkt sportliche Anstrengung wenig Atembeschwerden, bei solchen mit weniger steiler Dyspnoe. (Brit. Medical Journal 1922. I. 340—41. 4/3. Manchester.) MÜLLER.

**Hanns Löhr, Die Beeinflussung der Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit durch Reizstoffe.** Die Senkungsgeschwindigkeit der Blutkörperchen wird durch die Nahrung nicht beeinflusst. Sie wurde vermehrt durch den unspezifischen Reiz intramuskulär eingespritzter Eiweißkörper. Bei endovenöser Verabreichung des Reizkörpers trat die Senkungsbeschleunigung ebenso sicher aber noch früher als bei intramuskulärer Injektion auf. Ähnlich verhielten sich die kolloidalen Ag-Präparate. Nach Adrenalin trat eine geringe Beschleunigung ein. Eine Hemmung durch Pilocarpin wurde nie beobachtet. (Klin. Wehschr. 1. 483—84. 4/3. Kiel, Med Univ.-Klin.) BORINSKI.

**Heinrich Zeller, Untersuchungen über Blutplättchen Gesunder und Kranker.** In vitro zeigen die Blutplättchen von Gesunden und Kranken Unterschiede in der Agglutination und im Zerfall bei Zusatz von Urinen oder protoplasmaaktivierenden Substanzen. In vivo tritt Zerfall von Plättchen kurz vor der Krisis auf. Kollargol, Gonargin, Milch wirken wahrscheinlich durch Plättchenzerfall. Ebenso wirkt Neosalvarsan bei Rückfallfieber; die Dauer der Krisis bei dieser Krankheit hängt von der Zahl der Plättchen ab. (Münch. med. Wehschr. 69. 197—98. 10/2. Schaulen [Litauen], Stadtkrankenb.) BORINSKI.