Chemisches Zentralblatt.

1922 Band I. Nr. 24. (Wiss. Teil.) 14. Juni.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Th. Chandelon. *Nachruf* auf den besonders auf dem Gebiete der toxikologischen Chemie bekannten Forscher, 1851—1921. (Journ. Pharm. de Belgique **3.** 817—18. 20/11. 1921.) BACHSTEZ.

L.-L. De Koninck. *Nachruf.* (Journ. Pharm. de Belgique **3.** 799—801. 13/11. 1921.) BACHSTEZ.

Sir Ernest Rutherford, *Die künstliche Zerlegung von Elementen.* Vortrag. Darst. der Versuchsanordnung und der Versuchsergebnisse bei den Atomkernzertrümmerungen mit Hilfe schneller α-Strahlen. (Journ. Chem. Soc. London **121.** 400—16. März [9/2.*]) MARK.

N. H. Kolkmeijer, *Zeit-Raumsymmetrie. II. Betrachtung eines besonderen Falles. Das tetraedrische Atommodell von Landé.* (I. vgl. KOLKMEIJER, BIJVOET u. KARSSEN, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **29.** 117; C. **1921.** I. 433) Das LANDÉsche Atommodell betrachtet eine Verteilung von Elektronen auf eine Anzahl Schalen, die darin eine symmetrische Verteilung besitzen. Diese Verteilung behandelt Vf. vom Standpunkt der Zeit-Raumsymmetrie. Er geht aus von der SCHÖNFLIESschen Raumgruppe, die die Grundlage des LANDÉschen Tetraedermodelles ist. Außerdem werden Modelle mit 24, sowie 12 Elektronen durchgeführt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **29.** 980—86. 29/1. 1921. Utrecht, Tierarzneischule.) BYK.

N. H. Kolkmeijer, *Zeit-Raumsymmetrie. III. Bemerkungen über die Ableitung von Gruppen von Zeit-Raumdeckoperationen.* (II. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **29.** 980; vorst. Ref.) Vf. hat in Beziehung zu den Atommodellen alle Gruppen von raumzeitlichen Deckoperationen abgeleitet, die mit Punktgruppen in Zusammenhang stehen. Er erörtert dabei die Frage nach der Stabilität der raum-zeitlich-symmetrischen Atommodelle. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **29.** 1263—70. 26/3. 1921. Utrecht, Tierarzneischule.) BYK.

Maximilian Camillo Neuburger, *Die Genesis der Elemente.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **99.** 454; C. **1922.** I. 672.) Das zunächst nur auf Radioelemente anwendbare Kernmodell, das Vf. früher angegeben hat, erweitert er jetzt auf die Gesamtheit der Elemente. - Er unterscheidet 4 Arten von Kernbestandteilen, nämlich außer den üblichen α-Teilchen, H-Kernen und Elektronen noch Isoheliumkerne. Die allgemeine Kernformel gibt ähnlich wie eine Molekularformel die Anzahl dieser vier Komponenten innerhalb jedes einelnen Atoms an. Die Zus. wird in jedem Einzelfall mittels der ASTONschen Unterss. über die Arten der Isotopen und mittels der RUTHERFORDschen Erfahrungen über den Zusammenstoß von α-Teilchen mit leichten Atomen ermittelt. So werden für O und N eindeutige Kernformeln erhalten. Vf. gibt auf Grund seiner Auffassung Reihen auch nicht radioaktiver Elemente an, die sich durch Mehr- oder Mindergehalt von α- und β-Teilchen unterscheiden sollen. Er gibt weiter einige arithmetische Beziehungen, die sich aus seinen Vorstellungen ergeben und die die Auffindung der Zus. der einzelnen Elemente aus seinen Grundkernen erleichtern sollen. (Physikal. Ztschr. **23.** 133—36. 15/3. [8/1.] Wien.) BYK.

Wilhelm Biltz, *Über einige Linearbeziehungen im periodischen System.* Es werden für zahlreiche Eigenschaften der im periodischen System um die Edelgase angeordneten Elemente lineare Beziehungen zu den gleichen Eigenschaften der Edelgase gefunden. Für die Atomvolumina gelten Linearbeziehungen auch zwischen der Mittelgruppe des periodischen Systems und den Edelgasen. Zu den früher (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **117**. 84; C. **1921**. III. 578) genannten Elementgruppen kommt noch die Gruppe Si, He, Sn hinzu. Die leichteren Elemente F, Ne, Na lassen sich den Geraden ihrer Familie nicht zuordnen. Die Siedepunkte von Cl, Br u. J lassen sich aus denen der benachbarten Edelgase durch eine lineare Gleichung auf Zehntelgrade genau berechnen. F_2 fällt heraus, H_2 schließt sich mit geringerer Genauigkeit an. Für die kritischen Temperaturen der drei schwereren Halogene und des H_2 gilt die Linearbeziehung exakt, F_2 fällt wieder heraus. Die Atomrefraktionen der Halogene einschließlich H in organischer Bindung stehen bis auf Zehntelprozente genau in lineare Abhängigkeit von denen der Edelgase. F ist dabei nicht berücksichtigt. Nach den weniger zuverlässigen Messungen an Gasen fällt der Wert für F angenähert in die Gerade. Bei S, Se, Te ist die Linearität weniger gut erfüllt. Die Atomrefraktionen der Alkalimetalle K, Rb, Cs und des H-Ions, gegen die der Edelgase aufgetragen, bilden, am genauesten mit den Werten von Wasastjerna (Ofversicht Finska Vetenskaps Soc. Förhandl. **68**. Abt. A. Nr. 4; C. **1921**. III. 759), der ähnliche Unterss. wie Vf. angestellt hat, eine Gerade. Der Wert für Li liegt sehr nahe an dem des H-Ions. Übereinstimmend mit den chemischen Erfahrungen gehört also der atomare Wasserstoff zu den Halogenen, der ionisierte zu den Alkalimetallen. Die Atomradien der Halogene einschließlich F, der Alkalimetalle Na (!), K, Rb, Cs und der Schwefelgruppe S, Se, Te sind sowohl bei Zugrundelegung der Werte von Bragg (Philos. Magazine **40**. 169; C. **1920**. III. 805), als der von Grimm (Ztschr. f. physik. Ch. **98**. 372; C. **1921**. III. 1493) denen der Edelgase linear zugeordnet. Die so gefundenen Linearbeziehungen zwischen den räumlichen Konstanten der Atome erklären die (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **115**. 241; C. **1921**. I. 974) nachgewiesene gegenseitige lineare Abhängigkeit der Molekularvolumina der Halogenverbb.

Vf. sucht weiter nach Linearbeziehungen zwischen den verschiedenen Eigenschaften derselben Elementengruppe, indem er das Konstantbleiben der „Periodenkonstanten" $\Delta_{5,4}/\Delta_{4,3}$ beim Übergang von einer Eigenschaft zu anderen prüft. $\Delta_{5,4}$ ist die Differenz zwischen einer der in Frage stehenden Konstanten eines Elements der 5. Horizontalreihe und der entsprechenden Konstanten des in der gleichen Vertikalkolumne stehenden Elements der 4. Periode, $\Delta_{4,3}$ hat die analoge Bedeutung. Die Kpp., kritischen Tempp. und Atomradien sind in der Tat — Werte liegen nur für die Edelgase und Halogene vor — durch ziemlich gleiche Werte von $\Delta_{5,4}/\Delta_{4,3}$ verknüpft. Im übrigen variiert der Quotient von ca. 1,3—1,8. Die Periodenkonstante $\Delta_{3,2}/\Delta_{3,4}$ ist in Übereinstimmung mit der chemischen Erfahrung bedeutend größer, gleich ca. 2,35, wie aus den Atomradien von Na, K, Rb u. den Molekularvolumina der Alkalisalze von F, Cl, Br hervorgeht. (Ztschr. f. Elektrochem. **28**. 65—70. 1/2. 1922. [Sept. 1921.*] Hannover, Techn. Hochschule.) Wohl.

Edmund Neusser, *Die neue Atomgewichtstabelle und die Lehre von den Isotopen.* Kure Besprechung der Tabellen der Deutschen Atomgewichtskommission (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 181; C. **1921**. III. 1489) und Überblick über die Lehre von den Isotopen. (Österr. Chem.-Ztg. **25**. 45—49. 1/4. [18/1.*].) R. J. Meyer.

James F. Couch, *Die Entwicklung der chemischen Terminologie. I. Koagulation.* Nach Besprechung der verschiedenen in der Literatur für den Begriff „Koagulation" gegebenen Definitionen wünscht Vf. eine klar unterscheidende Best. des Begriffs „Koagulation" gegenüber dem Begriff „Flockung"; Koagulation tritt durch chemische

Änderung des Systems ein, Flockung durch Verminderung des Dispersitätsgrades oder Änderung des elektrischen Gleichgewichts des Systems. (Amer. Journ. Pharm. **94**. 92—97. 1/2.) Bachstez.

Camille Gillet, *Lösungen und Sole. Die reinigende Wirkung der Seife.* Fl. W. ist eine im Gleichgewicht der Dissociation befindliche Mischung von Hydrol, Dihydrol und Polyhydrol. Das Hydrolmolekül ist wie jeder nascierende Körper sehr reaktionsfähig und gibt mit sauren und basischen Körpern chemische Verbb. Wie Aceton, Isatin, Acetessigester usw. besitzt es die Eigenschaft der Tautomerisation, je nach der Base oder Säure nimmt der Stoff des Moleküls eine endgültige Gruppierung an. Eine wss. Lsg. ist ein fl. Körper, der aus der Rk. des Hydrols mit gewissen Molekülen herrührt. Das Kennzeichen dieser Kombination ist der Dissociationszustand, in dem sie sich befindet. Die Kombination zwischen Hydrol und dem l. Körper ist nur beständig, wenn der Dissociationskoffizient niedriger ist als der des Dihydrols. Lsgg. mit demselben osmotischen Druck enthalten dieselbe Zahl Hydrolmoleküle und nicht dieselbe Zahl gel. Moleküle. Jedes gel. Molekül bewegt sich in einer Gasatmosphäre, deren Moleküle es ungleichmäßig bombardieren und es verhindern, den Gesetzen der Schwere zu gehorchen. Die thermische Bewegung der Hydrolmoleküle muß in der Ggw. von Atompartikeln gesucht werden, die ihre elektrische Bewegung aufgeben. Das Sol ist ein heterogenes Milieu wie die Lsg., zeigt aber das Tyndallsche Phänomen, die Micellen werden durch dieselben Ursachen suspendiert erhalten wie die unsichtbaren Moleküle der Lsg. Das Sol flockt aus, wenn die Micellen zu schwer werden, um durch die Gasatmosphäre des Hydrols in Suspension gehalten zu werden. Ein Sol enthält den gel. Körper mehr oder weniger vollständig in zwei Teile geteilt. Die Micellen vergrößern sich durch Addition von W., während Krystalle sich auch auf chemischem Wege in übersättigter Lsg. durch Abgabe von W. bilden. Die Ggw. gel. Moleküle in den Solen und die B. von Micellen gestattet die Erklärung der reinigenden Wrkg. der Seife und der B. der Emulsionen. Auch das Ausflocken von Lsgg. und Solen durch Elektrolyte und die wechselseitige Ausfällung zweier Salze läßt sich durch die entwickelten Theorien erklären. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. **25**. 181—85. 1/12. 1921. **27**. 1—6. 1/1. 22—24. Febr. 39—43. März.) Süvern.

Hans Georg Grimm, *Isomorphie und Ionenbau.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **98**. 353; C. **1921**. III. 1493.) Vf. legt sich die Fragen vor: „Wie müssen Ionen gebaut sein, damit sie einander in Krystallen isomorph zu ersetzen vermögen; wann kommt die hierzu erforderliche Ähnlichkeit der Gitterabstände zustande; worin besteht das Wesen der chemischen Analogie?“

Gitterabstand und Ionenradius. Es werden die in den beiden Kolumnen links und rechts der Edelgase Ne, A, Kr, X stehenden Elemente in binärer Ionenbindung mit einem entgegengesetzt geladenen, für die Elemente einer Vertikalkolumne einheitlich beibehaltenen Ion betrachtet. Für die Reihe der Alkalisalze wird wegen des abweichenden Gitters der Cs-Verbb. auch die $\sqrt[3]{\text{Molekularvol.}}$ der geschmolzenen Bromide beim F. herangezogen. Die O-S-Gruppe wird mit den Sr-Salzen begonnen u. den sehr nahestehenden Pb-Salzen weitergeführt. Bedeutet φ_E den Gitterabstand eines Salzes, dessen einem, variierten Ion die Struktur des im Index bezeichneten Edelgases zukommt, so gilt allgemein $\varphi_A - \varphi_{Ne} > \varphi_X - \varphi_{Kr} > \varphi_{Kr} - \varphi_A$. Die Beziehung ist am stärksten ausgeprägt bei der 6., am schwächsten bei der 2. Gruppe des periodischen Systems und gilt auch für kompliziertere Verbb. wie Sulfate, Selenate usw. desselben Metallions und organische Halogenide. Dieselbe charakteristische Abstufung findet sich für die Differenzen der Ionenradien und Atomwirkungssphären der Elemente mit gleich gebauter Außenschale und verschiedener Anzahl von Elektronenschalen, und zwar nach fast allen, in den resultierenden

Absolutwerten oft stark abweichenden Berechnungsmethoden. Das Differenzenverhältnis der Gitterabstände erscheint so als Folge der Abstufung der Radien der variierten Ionen, wie auch schon aus der von FAJANS u. HERZFELD (Ztschr. f. Physik **2**. 309; C. **1921**. I. 981) gefundenen annähernd gültigen linearen Beziehung zwischen beiden Größen hervorgeht.

Zusammenhang zwischen den Isomorphieverhältnissen und dem Ionenbau. Die gefundenen Beziehungen veranschaulicht folgende Tabelle, in der nach KOSSEL (Ann. der Physik **49**. 229; C. **1916**. I. 819) die Ionen mit gleicher Elektronenanordnung nebeneinander geschrieben sind:

Elektronenanordnung wie	Ladung					Valenzbetätigung			
	−2	−1	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
He			Si	Be	B	C	N		
Ne	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
A	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
Kr	Se	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	
X	Te	J	Cs	Ba	La	Ce	Ta	W	

Zeichenerklärung: ═ Mischbarkeit nicht festgestellt; — Mischbarkeit nur bei hoher Temp. oder in großen Molekülen; ···· spurenweise Mischbarkeit; ‖ lückenlose Mischkrystallreihe oder Mischungslücke unbekannt; | Mischbarkeit beträchtlich, Mischungslücke; ¦ große Mischungslücke; fehlendes Zeichen bedeutet, daß kein Beispiel in der Literatur gefunden wurde. Für alle bezeichneten Fälle werden Beispiele angeführt.

Die Ionen der 1. u. 2. Horizontalreihe sind wegen des verschiedenen Baues der Elektronenschalen nicht mischbar, die der 2. u. 3. Reihe infolge des großen Sprunges der Ionenradien meist nur schlecht mischbar. Zwischen den Ionen der 3. u. 4. Reihe findet man entsprechend dem geringen Unterschiede der Radien völlige Mischbarkeit, zwischen denen der 4. u. 5. Reihe im Einklang mit der etwas größeren Differenz der Radien einige Fälle mit Mischungslücke. Die Ionen der 3. u. 5. Reihe bilden die Endglieder der bekannten isomorphen Reihen.

Unter Hinweis auf Abhandlung I. (l. c.) wird schließlich der Begriff der chemischen Analogie einander isomorph vertretender Elemente folgendermaßen definiert: „Die für das Zustandekommen ähnlicher Gitterabstände nötige Ähnlichkeit der Feldwrkg. der einander ersetzenden Ionen ist vorhanden: 1. bei Ionen mit der gleichen Anzahl von Außenelektronen, wenn die Ionenradien ähnlich sind, 2. bei Ionen mit verschiedener Zahl von Außenelektronen, wenn die Differenzen der Außenelektronenzahlen annähernd kompensiert werden durch die Differenzen der Radien.“ (Ztschr. f. Elektrochem. **28**. 75—81. 1/2. 1922. [Sept. 1921.*] München.) WOHL.

W. H. van de Sande Bakhuyzen, *Die Wasserstoffionenkonzentration einer wässerigen Lösung eines amphoteren Oxyds.* ADA PRINS (Chem. Weekblad **18**. 657; C. **1922**. I. 996) hat berechnet, bei welcher [H˙] ein amphoteres Oxyd eine minimale Löslichkeit besitzt und gefunden, daß diese [H˙] bei $Al(OH)_3$ durch:

$$C_H = C_{OH} \sqrt[3]{\frac{K_Z}{K_B}} \qquad (1)$$

gegeben ist. Hierin bedeuten K_Z u. K_B die Gleichgewichtskonstanten der beiden Gleichgewichte:

$$C_H^3 \cdot C_{AlO_3} = K_Z \quad (2)$$
$$C_{Al}\, C_{OH}^3 = K_B \quad (3)$$

sind. Die Formel (1) für die [H·] bei minimaler Löslichkeit ändert sich, wenn die beiden Gleichgewichte (2) und (3) eine andere Form annehmen, wenn also etwa die Säurespaltung des $Al(OH)_3$ nach dem Schema

$$C_H\, C_{AlO_3} = K'_Z \quad (4)$$

vor sich geht. Wenn man ein beliebiges amphoteres Oxyd in W. löst, so bekommt man eine Löslichkeit, welche größer ist, als die minimale. Letztere erreicht man, indem man durch Zufügen von Säure oder Base (je nachdem, auf welcher Seite des Minimums man sich befindet) den Wert von C_H erreicht, der die Gleichung (1) befriedigt. (Chem. Weekblad **19**. 41—43. 4/2. 1922. [Dez. 1921.] Leiden, Univ.) Mark.

A. Goetz, *Untersuchungen über den Zerstäubungsvorgang glühender Wolframdrähte.* Würde sich der Beschlag auf der Glaswand einer W-Drahtlampe durch Verdampfung bilden, so müßte die Struktur des Beschlages entweder submkr. oder sie müßte regelmäßig krystalliner Struktur sein. Eine Unters. solcher Glasstücke zeigte, daß keine von beiden Annahmen zutrifft. Der Nd. besteht aus regellos zerstreuten W-Splittern, deren Größe offenbar von der Geschwindigkeit des Zerstäubungsvorganges abhängt. Vf. hat die Ursachen der Zerstäubung an systematisch hergestellten Mikroobjekten von W-Drähten, welche verschiedenen Zerstäubungsgraden ausgesetzt waren, untersucht. Dabei wurden die Drähte auf dem Objektträger mit von Xylol befreitem Canadabalsam aufgekittet. Nach dem Erkalten des Kittes wurden sie nachgeschliffen und mit Polierrot poliert. Die letzten Polierstriche wurden durch Nachpolieren mit Handschuhleder sowie Fettspuren mit KOH entfernt. Das Präparat wurde dann in HNO_3 und HFl zum Ätzen gelegt. Von einer Serie von Präparaten, die Drähte gleicher Vorgeschichte darstellen, wurden Mikrophotographien hergestellt. Wird ein Draht nach Erhitzen im Hochvakuum zur Weißglut nach dem Schleifen und Ätzen mkr. untersucht, so zeigen sich im Gegensatz zu den regelmäßig rekrystallisierten Drähten in der Gasatmosphäre Krystallite der verschiedensten Größen, die durch Streifen der Zwischensubstanz getrennt sind. Je rascher und höher der Temperaturanstieg war, um so größer waren die Streifen, um so geringer die Zahl u. um so größer das Vol. der an die Glaswand geschleuderten Krystallite. Dieselbe Erscheinung wurde auch bei Unters. des Zerstäubungsniederschlages an der Glaswand gefunden. Vf. erklärt diese Vorgänge durch Mitwrkg. der okkludierten Gase. Damit steht im Zusammenhang, daß bei der Füllung der Glühlampen in der Praxis N_2 der Vorzug gegeben wird, der neben den Edelgasen die geringste Diffusionsgeschwindigkeit hat. Bei Verwendung anderer Gasfüllungen wie H_2 oder Hg tritt eine weit größere Zerstäubung ein. Aus den Vorstellungen des Vfs läßt sich eine Bearbeitungsmethode der Glühdrähte im Vakuum ableiten, deren Ziel ist, eine möglichst weitgehende Ausscheidung der okklusionsfähigen Substanzen zu erreichen. Eine weitere Nutzanwendung bildet eine Meßmethode für den erreichten Reinheitsgrad des Vakuums. Diese Anschauung gibt auch eine Erklärung für die Ungültigkeit des Richardsonschen Gesetzes bei niedrigen Tempp, wo die Emission positiver Elektrizitätsträger die dann noch schwache Elektronenemission überwiegt und daher bis 1000° eine positive Emission vortäuscht. Wahrscheinlich verläßt ein großer Teil der hinausdiffundierenden Gasmoleküle den Draht in Ionenform, so daß die Größe dieses Ionenstromes ein Maß für die Zahl der emittierten Gasmoleküle wird. (Physikal. Ztschr. **23**. 136—42. 15/3. [31/1.] Göttingen, Inst. f. angew. Elektrizität.) Byk.

Carl Ramsauer, *Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber lang-*

samen Elektronen. I. Fortsetzung. (Ann. der Physik [4] **66**. 546—47. 22/3. — C. **1922**. I. 1123.) Byk.

R. Bär, *Der Streit um das Elektron.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **22**. 615; C. **1922**. I. 1124.) Historische Darlegungen. Verzichtet man auf Ermittelung des Absolutwertes der Elektronenladung, so läßt sich mit Hilfe der Ehrenhaft-Millikanschen Versuchsanordnung die atomistische Struktur der Elektrizität zwingend nachweisen. Man bleibt dabei von zweifelhaften Annahmen über die Gestalt u. D. der Teilchen sowie über das Widerstandsgesetz frei. (Naturwissenschaften **10**. 322—327. 7/4. 344—50. 14/4. Zürich.) Byk.

Eugène Wourtzel, *Die chemischen Wirkungen der α-Strahlung.* (Vgl. Journ. de Physique et le Radium [6.] **33**. 53; C. **1921**. III. 152.) Aus einer eingehenden Besprechung der bisher ausgeführten Arbeiten über die chemischen Wrkgg. der *α-Strahlung* zieht Vf. den Schluß, daß zur Klärung dieser Frage noch weitere Unterss. mittels einer Methode von allgemeinerer Tragweite erforderlich sind. Diese Unterss. wurden an *Schwefelwasserstoff*, *Ammoniak*, *Stickoxydul* und *Kohlendioxyd* ausgeführt; als Strahlungsquelle diente *Radiumemanation*, die den Gasen beigemischt wurde. Die genannten Gase wurden deshalb gewählt, weil sie beständige Zerfallsprodd. liefern, die sich periodisch durch Evakuieren bei niedriger Temp. abtrennen lassen. Soweit die unter dem Einfluß von α-Strahlen verlaufenden Rkk. nicht von sekundären Rkk. begleitet sind, ist die unter den gleichen Vol.-, Druck- und Temp.-Bedingungen zerstörte Stoffmenge proportional der Menge der vorhandenen Emanation. Dies ist z. B. der Fall beim NH_3 und H_2S, deren Zers. nach den einfachen Gleichungen $NH_3 = N + 3H$ und $H_2S = H_2 + S$ erfolgt. Wird einem Gas Ra-Emanation beigemischt, so nimmt der chemische Effekt mit zunehmender Größe der Gasbehälter und mit wachsendem Vol. zu, aber nur bis zu einem Höchstwert K_∞, der einer vollständigen Ausnutzung der Strahlungsenergie entspricht. Der Einfluß von zwei Variabeln R und p auf den chemischen Effekt wird dargestellt durch die Gleichung $K = f(Rp)$. Wird $K > 0{,}5\ K_\infty$, so werden die Änderungen mit Versuchsfehlergenauigkeit dargestellt durch eine Kurve entsprechend der Gleichung $K = K_\infty\ (1 - C/Rp)$. Bei Werten von $K > 0.5\ K_\infty$ werden die Änderungen annähernd durch eine Gerade dargestellt, die tangential zu dieser Kurve verläuft und durch den Koordinatenursprung geht. Bei 18° ist die chemische Maximalwrkg. K_∞/λ für H_2S-Gas gleich 1011 ccm und für NH_3-Gas gleich 282 ccm. Der thermische Koeffizient liegt für H_2S zwischen — 180 und + 18° nahe bei 0°; er ist zwischen 18 und 220° unbedeutend und negativ. Für die Rk. $NH_3 = N + 3H$ ist dieser Koeffizient positiv und zwischen 18 und 220° deutlich merkbar. Oberhalb 220° nimmt er jäh ab. — Die Zers. von N_2O erfolgt unter Entw. von N, O und NO_2, wahrscheinlich in den beiden Richtungen $N_2O = N_2 + O$ und $N_2O = NO + N$, wobei die erstere vorherrscht. Die Ggw. von NO_2 verzögert die Rkk. und verringert die Menge des in Freiheit gesetzten O. Zu Anfang der Rk. beträgt der Maximaleffekt K_∞/λ 737 ccm. Der thermische Koeffizient ist geringfügig und zwischen — 78° und + 18° negativ, zwischen 18 und 220° positiv. — CO_2 erfährt unter dem Einfluß von α-Strahlen nur eine sehr langsame Zers. Die unter den herrschenden Versuchsbedingungen beobachteten chemischen Wrkgg. sind zur Hauptsache auf die α-Strahlen zurückzuführen; das Faradaysche Gesetz ist nicht anwendbar auf die radiochemischen Rkk.; das Verhältnis M/N ist in den Fällen, in denen die Rk. keinen katalytischen Charakter hat, größer als 1. (Le Radium **11**. 289—98. Sept./Okt. 332—47. Nov./Dez. [1/7.] 1919. Paris, Fac. des Sc. Lab. Curie.) Bugge.

F. W. Aston und **R. H. Fowler**, *Einige Probleme des Massenspektrographen.* (Vgl. Aston, Philos. Magazine [6] **42**. 140; C. **1922**. I. 239.) Der Anblick einer ausgeführten Photographie zeigt, daß die verschiedenen Linien eines Massenspek-

trums über die Platte in der Weise verteilt sind, daß die Entfernung jedes Bildes von dem Orientierungsfleck nahezu eine lineare Funktion der M. des abbildenden Teilchens ist. Diese lineare Beziehung war zunächst nicht erwartet worden und gab Anlaß zu einer geometrischen Unters. Diese ergibt in der Tat die beobachteten Lagen auch theoretisch und beruhigt zugleich darüber, daß die Bahnen der einzelnen Teilchen nicht merklich durch Streufelder deformiert werden. Im Anschluß an ihre Berechnung nehmen Vff. zu einer Bemerkung von J. J. Thomson (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **99**. 93 [1921]; C. **1921**. III. 1217) Stellung, der auf die fokussierende Wrkg. von in entgegengesetzten Richtungen ablenkenden elektrischen u. magnetischen Feldern eingegangen war. Das Auflösungsvermögen des App. wird berechnet und in Übereinstimmung mit der Berechnung gefunden. Der App. leistet nur eine Fokussierung in der ersten Ordnung. Vff. leiten die Bedingungen für eine solche in der zweiten Ordnung ab. Sie erscheinen realisierbar. Von vornherein erscheint eine Ausführung des App. in möglichst kleinen Dimensionen günstig. Doch setzt für Elemente von höherem At.-Gew. das magnetische Feld dieser Forderung eine Grenze. (Philos. Magazine [6] **43**. 514—28. März 1922. [Nov. 1921.] Cambridge, Trinity College.) Byk.

Arrigo Mazzucchelli, *Über ein Problem der Thermodynamik.* Die Formel, welche die Druckabhängigkeit der chemischen Gleichgewichtskonstanten darstellt, wurde von Planck (Thermodynamik 3. Aufl. S. 220) unter Benutzung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik abgeleitet. Rice (Trans. Faraday Soc. **12**. 318 [1917]) legt ebenfalls seinen Rechnungen die Thermodynamik zugrunde, kommt aber zu einer anderen Formel als Planck. Vf. zeigt, daß sich die Ableitung von Rice leicht so modifizieren läßt, daß die Formel von Planck herauskommt, welche sich als die allgemeinere erweist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **28**. II. 47—51. 14/7.* 1919.) Mark.

Wojciech Swietoslawski, *Über neue Daten in der Thermochemie.* Vf. betrachtet die thermochemischen Gleichungen der Verbrennung einfacher Substanzen wie H_2, CH_4, C_2H_6, NH_3, CS_2, H_2S, CH_3Cl, CH_3Br, und zeigt, daß Bildungswärme einer Bindung (C—X), wo X eines der Elemente H, C, Cl, Br, J, O, S, N bedeutet, gleich der Bildungswärme der Bindung (H—X) plus einer unbekannten Konstante ε, plus einer bekannten Größe a ist, deren Wert zwischen —3 und 15 cal. liegt. Vf. benutzt die neuen Werte für die Dissoziationswärmen von H_2, Cl_2, Br_2, J_2 sowie für (C—C) und (C—H), letztere von Fajans berechnet, zur Berechnung von ε, welches sich zu 20,6 cal. ergibt. Weiter ergeben sich (H—Cl) = 115,6 cal., (H—Br) = 72,0 cal., (H—J) = 52,6 cal., (C—Cl) = 136,3 cal., (C—Br) = 89,7 cal., (C—J) = 70,3 cal. Ferner zeigt sich, daß sich die Bildungswärme einer beliebigen Bindung (C—X) oder (H—X) additiv aus zwei Anteilen darstellen läßt, die sich als Wärmeentwicklungen der einzelnen Atome (C-), bezw. (H-), (Cl-) usw. auffassen lassen. Vf. berechnet diese Äquivalente und daraus wieder die Bildungswärmen der Bindungen (C—Cl), (C—Br), (C—J). Vf. dehnt seine Berechnungen auch auf einige anorganische Körper aus und erhält so die Äquivalente für (K-) und (Na-) aus der Bildungswärme der Haloidsalze in befriedigender Übereinstimmung mit Werten, die unter Benutzung der Dissoziationswärmen der Halogene erhalten werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 496—99. 20/7. [9/5.] 1921. Warschau, Techn. Hochsch.) Kyropoulos.

Wojciech Swietoslawski, *Über das Verhältnis der Dichten von Flüssigkeit und Dampf.* Das Theorem der übereinstimmenden Zustände liefert die Beziehung $\frac{d_l}{d_v} = K = f_{(t)}$, wo d_l die Dichte der Fl. und d_v die Dichte des D. bedeuten, bei Zählung der Temp. in Bruchteilen der kritischen Temp. Vf. berechnet die K-Werte

für verschiedene Tempp. und verschiedene n. Fll. nach den experimentellen Daten von S. Young und anderen und gibt sie tabellarisch wieder. Es zeigt sich, daß log K mit dem Mol.-Gew. der Substanz wächst, und insbesondere kleiner ist bei Isomeren als bei den entsprechenden Verbb. mit n. Kette. Die Daten für die verflüssigten Gase CO_2, N_2O, O_2 zeigen, daß K mit abnehmender Anzahl der Atome im Molekül abnimmt. — Für assoziierte Fll. errechnen sich die K_A-Werte durchweg höher als die K für n. Fll. bei korrespondierenden Tempp. Es gilt die Beziehung $K_A = \frac{y \cdot b}{d_{v'}}$, wo y den Anteil nichtassoziierter Moleküle in gr pro 1 ccm und b eine unbekannte Größe $b \gtrless 1$ bedeutet. Unter der Annahme $b = 1$ ergibt sich $\frac{100\,y}{d_{v'}} = \frac{100\,K}{K_A}$, welche Größe Vf. als den „Desassoziationsgrad" bezeichnet. Er berechnet die y-Werte für W. und A. und errechnet aus der Beziehung Ramsays (Ztschr. f. physik. Ch. **15**. 115) $X = \frac{100\,n}{100\,(n-1)\,y}$ in naher Übereinstimmung mit dessen Werten den Assoziationsgrad X, unter der Annahme, daß die Anzahl n der sich assoziierenden Moleküle für W. drei und für A. zwei betrage. Weiter betrachtet Vf. die Konstante K in ihrer Beziehung zur Oberflächenspannung, zum osmotischen Druck, sowie zur Troutonschen Regel und berechnet als Beispiele der Benutzung von K den osmotischen Druck einer Lsg. von Äthylbenzoat in Bzl. in Übereinstimmung mit Nernst, sowie die Troutonsche Konstante. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 30. 499—507. 20/7. [9/5.] 1921. Warschau, Techn. Hochschule.) Kyropoulos.

Wojciech Swietoslawski, *Über eine neue, das System Dampf-Flüssigkeit kennzeichnende Konstante.* (Vgl. vorst. Ref.). Vf. fand, daß die Größe $B = \frac{d_l^2}{T \lg K}$, wo T die absolute Temp., innerhalb des reduzierten Temp.-Gebietes von $\tau = 0{,}55$ bis 0,95 für normale Fll. nahezu konstant ist. B zeigt indessen einen gewissen Gang, indem es bei $\tau = 0{,}60$ bis 0,65 ein Maximum durchläuft und bei $\tau = 0{,}85$ bis 0,90 ein Minimum erreicht. Bei assoziierten Fll. steigt B ziemlich stark kontinuierlich mit der Temp. an. Die B-Werte für zahlreiche n. Fll. in dem oben genannten Temp.-Gebiet sind tabellarisch zusammengestellt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 507—12. 20/7. [9/5] 1921. Warschau, Techn. Hochsch.) Kyropoulos.

Hartmut Kallmann, *Über die Kohlenoxyd-Sauerstoffkette mit Glas als Elektrolyt.* (Vgl. Haber u. Moser, Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 593; C. **1905**. II. 1003.) Vf. arbeitet mit einer Modifikation der Haberschen Apparatur vor allem bei niedrigem Druck, um mit der CO-Konz. in dem benutzten CO-CO_2-Gemisch heraufgehen zu können, ohne daß sich C abscheidet. Auf Grund der Pierschen Messungen der spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 897; C. **1910**. II. 1797) und des von Nernst u. Wartenberg (Ztschr. f. physik. Ch. **56**. 548; C. **1906**. II. 1381) bestimmten Gleichgewichts der Rk. $CO_2 = CO + {}^1/_2\,O_2$ wird die EK. der Gaskette neu berechnet zu $E = 1{,}118 - 0{,}0707 \log \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$. Als Elektrolyt dient der platinierte Boden einer Glasröhre, die außen ständig von Luft umspült ist. Das Rohr wird mit O_2 und verschiedenen CO-CO_2-Gemischen gefüllt. Die algebraische Summe der O_2- und CO-CO_2-Potentiale gegen die Außenluft ergibt die EK. der Kette. Beträgt der Gesamtdruck des CO-CO_2-Gemisches 1 At., so stimmen die gefundenen Werte der EK. auf $< 1\%$ mit den theoretischen zusammen. Wird auf 70 mm Gesamtdruck der Mischung heruntergegangen, wo die Einstellungsgeschwindigkeit des Endpotentials geringer ist, so zeigt sich, daß die

innere Elektrode durch längere Einw. des CO-CO_2-Gemisches — wahrscheinlich infolge chemischen Angriffs des Pt — verändert wird. Die Einstellung des Potentials für ein hinterher eingelassenes anderes Gemisch oder O_2 erfolgt langsamer und das Endpotential ist bis zu 0,033 Volt edler als vor der Einw. Auch Luft, die nach langer CO-CO_2-Einw. eingelassen ist, zeigt gegen die Außenluft eine Potentialdifferenz bis zu 0,033 Volt, die erst in Tagen auf einen minimalen konstanten Wert herabgeht. Bei Verwendung frisch platinierter Elektroden und Beschränkung der Zeit der Einw. auf 1 Stde. sind die O_2-Potentiale vor- und nachher nur um $<0,005$ Volt verschieden und die gemessenen Werte der EK. der O_2-CO-Kette stimmen auf 0,1 u. 0,3% mit dem theoretischen überein. Weitere Messungen bei einem Gesamtdruck des CO-CO_2Gemisches von 1 mm u. nahezu 50% CO-Gehalt erforderten bis zur konstanten Einstellung eine Einw. von 15 Stdn. In diesem Falle liefert nur die Kombination des gemessenen Potentials mit dem hinterher ermittelten O_2-Potentialwerte, die mit den aus der Formel berechneten EKK. gut übereinstimmen. (Ztschr. f. Elektrochem. 81—85. 1/2. 1922. [28/10. 1921.] Berlin, Kaiser Wilhelm-Inst. f. phys. Chemie und Elektrochemie.) Wohl.

Charles Moureu und Charles Dufraisse, *Über die Autoxydation: Die Antioxygene.* Mit diesem Namen bezeichnen Vff. Substanzen, deren Ggw. (häufig schon in Spuren) die Autoxydation einer großen Anzahl von Verbb., insbesondere von Aldehyden und Ketonen, verhindert. Zu ihnen gehören namentlich zahlreiche ein- und mehrwertige Phenole u. deren Derivv., sowie Verbb. mit phenolartigem Verh., wie Salicylsäurealdehyd und Vanillin. Besonders wirksam sind das Hydrochinon, das Brenzkatechin und das Pyrogallol. Guajacol u. die Naphthole sind wirksamer als das nur in geringem Maße akt. gewöhnliche Phenol. In keinem Falle scheint es sich um eine vollständige Aufhebung der Autoxydation, sondern immer nur um eine starke Verlangsamung zu handeln. Indes ist eine endgültige Entscheidung schwer zu treffen, weil bei den Verss., die in der Weise angestellt wurden, daß in einer am verschlossenen Ende zweimal gebogenen Barometerröhre, die in dem abwärts gerichteten Röhrenteil zu einem kleinen, die autoxydable u. die antioxygene Substanz aufnehmenden Behälter erweitert, mit O_2 gefüllt u. mit dem offenen Ende in Hg getaucht war, nach im einzelnen verschiedenen Zeiträumen das Hg emporzusteigen begann. Dabei wurde beobachtet, daß sich die autoxydable Substanz auf den Wänden des barometrischen Behälters bis hinab zum Hg kondensiert und dort angesammelt hatte, so daß ein Teil der Schutzwrkg. der antioxygenen Substanz entzogen war und den verschwundenen O_2 absorbiert hatte. *Hydrochinon* scheint die Autoxydation des *Acroleins* aufzuheben, wenn es im Verhältnis 1 : 20000 vorhanden ist; eine verzögernde Wrkg. ist noch beim Verhältnis 1 : 1000000 bemerkbar. *Benzaldehyd*, mit $^1/_{1000}$ seines Gewichtes an Hydrochinon versetzt und in einer zur Hälfte gefüllten Flasche aufbewahrt, war nach 2 Jahren noch vollständig unverändert. Die Wirksamkeit der antioxygenen Substanzen scheint im allgemeinen praktisch unbegrenzt lange anzudauern. Sie verhindern auch das Auftreten der sekundären Erscheinungen, von denen die Autoxydation häufig begleitet ist, wie z. B. die Schwarzfärbung des Furfurols, die Trübung des Acroleins durch sich ausscheidendes Disacryl, der Verharzung des Styrolens durch B. von Metastyrolen, die Erhärtung des Leinöls, das Ranzigwerden der Fette u. a. Es handelt sich bei dieser Wirksamkeit unzweifelhaft um eine Katalyse, deren Mechanismus jedoch noch unerforscht ist.

Am Schluß weisen Vff. auf die Bedeutung der Antioxygene für die biologischen Vorgänge hin. Die Pflanzen, bei denen die Lebensvorgänge langsam verlaufen, sind reich, die Tiere, für die das Gegenteil zutrifft, sind dagegen arm an Phenolen. Diese üben daher in den Pflanzen eine verlangsamende Wrkg. auf die Autoxydation aus. Eine Wrkg. einer Anzahl von Phenolen auf die Oxydationsgeschwindigkeit

des Hämoglobins konnte allerdings bisher nicht nachgewiesen werden. Indes deutet eine Reihe von Tatsachen, namentlich der Parallelismus zwischen der Wirksamkeit der verschiedenen Phenole als Antioxygene und ihrer Giftigkeit darauf hin, daß sie auf irgendein Stadium des Oxydationsvorganges im Körper der höheren Tiere einen verlangsamenden Einfluß ausüben. Auch die Wrkg. der Phenole als Antiseptica und als Antithermica scheint mit ihrer Eigenschaft, antioxygene Substanzen zu sein, im Zusammenhang zu stehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **174**. 258—64. 30/1.*; C. r. soc. de biologie **86**. 321—23. 11/2.*) Böttger.

B. Anorganische Chemie.

Richard Weichmann, *Ein Bandenabsorptionsspektrum des Wassers bei Wellenlängen von mehreren Dezimetern.* (Ann. der Physik [4] **66**. 501—45. 22/3. — C. **1922**. I. 526.) Byk.

A. Damiens, *Untersuchung des Systems Brom-Tellur. — Über die Natur des Tellursubbromides.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 976—87. 20/11. [18/8.] 1921. — C. **1922**. I. 312. Vgl. auch Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 1063; C. **1922**. I. 914.) Bister.

B. Neumann, *Die explosionslose Vereinigung von Chlor und Wasserstoff.* Berichtigung zu dem Aufsatz (Ztschr. f. angew. Ch. **34**. 613; C. **1922**. I. 1001); die theoretischen Gleichgewichtsverhältnisse des Deacon-Prozesses kommen zur Erklärung der experimentellen Befunde nicht in Frage. (Ztschr. f. angew. Ch. **35**. 72. 10/2.) Jung.

Gregory Paul Baxter, *Die Bedeutung der Dichte der Bromwasserstoffsäure in Beziehung zum Atomgewicht des Broms.* Die von Guye und seinen Mitarbeitern ausgeführten zahlreichen Unterss. über die genaue Best. von Gasdichten (Mol.-Geww., At.-Geww.) bestätigen zwar weitgehend die auf gravimetrischem Wege gewonnenen Ergebnisse, Vf. warnt aber, angeregt durch eine frühere Veröffentlichung von Guye über die D. der HBr u. das At.-Gew. des Br (Journ. de Chim. physique **17**. 171; C. **1919**. III. 475) vor Überschätzung der physiko-chemischen Methode. Er weist zunächst darauf hin, daß im Falle der HBr die Größe $1 + \lambda = \frac{p_0 v_0}{p_1 v_1}$, die durch Extrapolation aus der Kompressibilität abgeleitet wird, immerhin unsicherer ist als z. B. beim O, wo die Abweichung von 1 nur etwa 0,001 beträgt. während für HBr $1 + \lambda$ sehr nahe 1,01 ist, die Abweichung also zehnmal größer, Er unterwirft dann die Bestst. der HBr-Gasdichte von Moles (Journ. de Chim. physique **14**. 389; C. **1917**. II. 6) und von Reiman (Journ. de Chim. physique **15**. 293; C. **1918**. I. 260) einer eingehenden rechnerischen Diskussion und zeigt, daß, wenn man nur Fehler von je 0,01% bei jeder der drei zur Ermittlung der Kompressibilität ausgeführten D.-Bestst. (bei 1, $^2/_3$, $^1/_3$ Atm.) annimmt, die Unsicherheit des daraus abgeleiteten At.-Gew. des Br jedenfalls noch etwas größer ist als bei der klassischen Ermittlung des Verhältnisses Br : O mittels der sekundären Silberbasis. Wenn daher Guye auf Grund der Unterss. von Moles und von Reiman für Br das At.-Gew. 79,920 errechnet, so ist diese nahe Übereinstimmung mit dem aus dem Verhältnis Br : Ag ermittelten At.-Gew. 79,916 bis zu einem gewissen Grade doch wohl eine zufällige. (Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 595—600. März 1922. [28/12. 1921.] Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) R. J. Meyer.

Moritz Kohn, *Zur Kenntnis der reduzierenden Wirkungen der arsenigen Säure.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **130**. Abt. IIb. 227—232. 10/3. 1921.* — C. **1922**. I. 620.) Pflücke.

Mary R. Andrews und **Saul Dushman**, *Die Reaktion zwischen Wolfram und Naphthalin bei niedrigen Drucken.* In Ggw. eines W-Fadens einer Glühlampe wird *Naphthalin* über 1500° K zers. in C und H; jener wird von W aufgenommen,

allerdings bei der angegebenen Temp. äußerst langsam; schneller geht die Diffusion bei 2300° und darüber vor sich, weshalb die Verss. bei 2300—2600° K vorgenommen wurden. Die Leitfähigkeit bei Zimmertemp. nimmt im linearen Verhältnisse mit zunehmendem C-Gehalte ab, bis zu etwa einem geringsten Werte von etwa 7% der Leitfähigkeit des ursprünglichen W; diesem Werte entspricht ein C-Gehalt der Formel W_2C (3,16% C). Weitere Aufnahme von C verursacht eine Wiederzunahme der Leitfähigkeit bis auf etwa 40% der Leitfähigkeit des ursprünglichen W entsprechend der Zus. WC (6,1%). Bei weiterer C Aufnahme bleibt die Leitfähigkeit konstant, so daß keine höheren Carbide gebildet werden. Gearbeitet wurde bei Drucken von 0,1—3,0 bars. Die beiden Carbide zersetzen sich bei 2700° K unter Verflüchtigung des C; die Leitfähigkeit steigt dabei wieder auf die des ursprünglichen W-Fadens. Nach vorläufigen Messungen liegen die FF. von W_2C und WC bei entsprechend 3150° K und 3050° K. (Journ. Frankl. Inst. **192**. 545—46. Okt. [19/9.] 1921. General Electric Company.) RÜHLE.

C. Raveau, *Löst sich NaCl in Gegenwart einer nicht-kongruenten verdampfenden Lösung wieder auf?* (Vgl. RENGADE, C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 218; C. **1921**. III. 838.) Die von RENGADE beschriebenen Erscheinungen fordern nicht notwendig eine Wiederauflösung des NaCl. Sie lassen sich vielmehr nach MEYERHOFFER auch durch Verb. der aus der Lsg. sich ausscheidenden Ionen $\overset{+}{NH_4}$ und $\overset{-}{NO_3}$ mit den Bestandteilen des festen NaCl erklären, die zu dessen Verminderung führt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **173**. 772. 2/11.* 1921.) BYK.

J. M. Bijvoet und **A. Karssen**, *Untersuchung mit Hilfe von Röntgenstrahlen über den Krystallbau von Lithium und einiger seiner Verbindungen mit leichten Elementen. II. Lithiumhydrid.* (Vgl. KOLKMEIJER, BIJVOET und KARSSEN, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **29**. 117; C. **1921**. I. 433.) Die fremden Röntgenlinien bei der nach DEBYE-SCHERRER gemachten Aufnahme wurden eliminiert durch Aufnahme von Präparaten mit abnehmendem Gehalt an LiH, sowie durch Identifizierung als Linien von LiOH. Als Aufnahmelinien dienten K-Strahlen von Cr. LiH ergibt sich als regulär mit 4 Mol. LiH pro Elementarzelle. Die Kante des Elementarwürfels ist $4{,}10 \cdot 10^{-8}$ cm. Die nach dieser Methode bestimmbare D. ergibt sich zu 0,76 ± 0,01. Als Struktur ist mit den Intensitätsverhältnissen der Röntgenaufnahme die von NaCl mit positiven Li- und negativen H-Ionen in Einklang. (Koninkl. Akad van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **31** 49—52. 15/2. Amsterdam, Lab. f. allg. u. anorg. Ch.) BYK.

Paul Pascal, *Die magnetischen Eigenschaften der Metalle der alkalischen Erden in ihren Verbindungen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1895; C. **1914**. II. 452.) Nach neueren genaueren Messungen korrigierte Angaben der molekularen Suszeptibilitäten X_m einiger Salze (Sulfate, Carbonate, Fluoride, Hydroxyde, Nitrate), sowie der Atomsuszeptibilitäten von Be, Mg, Ca, Sr und Ba. Die Tabelle zeigt die Additivität des Magnetismus in den Salzen sowie den früher gefundenen Zusammenhang zwischen Atomnummer und Atomsuszeptibilität innerhalb einer natürlichen Elementengruppe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **173**. 144—46. 18/7. 1921.) KYRO.

H. Rose, *Optische und lichtelektrische Untersuchungen am Zinnober.* (Vgl. Ztschr. f. Physik **6**. 165; C. **1922**. I. 624.) Die Abhängigkeit der für außerordentlichen und ordentlichen Strahl verschiedenen Absorption von der Temp. im Bereich von +14° bis +260° wurde untersucht. Die Durchsichtigkeitsgrenzen beider Strahlen verschieben sich mit steigender Temp. nach zunehmenden Wellenlängen. Die Änderung der Brechungsexponenten im Bereich von —123° bis +260° wurde gemessen. — Für die nach dem Vorbild von GUDDEN und POHL (Ztschr. f. Physik **2**. 361; C. **1921**. I. 986) untersuchte lichtelektrische Leitfähigkeit wurde unter Anwendung linear polarisierten Lichtes vor allem festgestellt: Bei Belichtung der

Prismenflächen {10$\bar{1}$0} und {$\bar{1}$2$\bar{1}$0} traten der verschiedenen Absorption entsprechend für ordentlichen und außerordentlichen Strahl verschiedene Maxima, bei Belichtung der Basis {0001} nur das dem ordentlichen Strahl entsprechende Maximum der Leitfähigkeit auf. Die Maxima der Leitfähigkeit verschieben sich wie die Durchsichtigkeitsgrenzen mit steigender Temp nach zunehmenden Wellenlängen. (Ztschr. f. Krystallogr. 56. 427—28. 1/11. 1921.) Spangenberg.

Felix Kämpf, *Beitrag zur Kenntnis der Elektrizitätsleitung in festen, elektronisch schlecht leitenden Körpern. Versuche am Quecksilberjodid.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 13. 089; C. 1912. II. 463.) Die Möglichkeit, in festen Stoffen einen Stromspannungsverlauf ähnlich dem Sättigungsstrom in Gasen zu erhalten, wurde in der früheren Arbeit auf die Vorgänge an der Kathode zurückgeführt. Verschiedene Folgerungen, die sich aus dieser Annahme ziehen ließen, wurden zwar am Se geprüft; sie gaben aber nicht hinreichend eindeutige Resultate. Neuerdings fand sich in dem roten HgJ_2 ein Stoff, der für diese Unterss. geeigneter ist als Se. Die Art der Präparate war analog den bei Se verwendeten. Auf eine Glasplatte wurde ein fast undurchsichtiger Pt-Spiegel eingebrannt und mit dem Stichel der Teilmaschine ein Streifen weggenommen. Dieser Streifen wurde mit geschmolzenem HgJ_2 ausgefüllt. Die Haltbarkeit der Präparate war zeitlich beschränkt, da ihre Lichtempfindlichkeit allmählich nachließ. Unbrauchbar gewordene Präparate lassen sich durch Erhitzen über den Umwandlungspunkt regenerieren. Die Strommessung geschah mit einem Quadrantelektrometer, dem ein CdJ_2-Amylalkoholwiderstand parallel geschaltet war. Polarisationserscheinungen machten sich nicht störend bemerklich. Die im Licht aufgenommene Stromspannungskurve zeigte das typische von ionisierten Gasen her bekannte Bild. Der ziemlich starke Dunkelstrom deutet wegen des nahezu geradlinigen Verlaufes von Strom mit steigender Spannung darauf hin, daß der Dunkelstrom von anderen Trägern (Ionen) getragen wird als der Lichtstrom. Wird die Leitfähigkeit an den beiden Elektroden durch verschieden starke Belichtung verschieden gemacht, so erhält man starke mit wachsender angelegter Spannung steigende unipolare Leitung. Eine Trennung der beiden Elektroden ist hier wegen der verhältnismäßigen Breite der HgJ_2-Schicht experimentell möglich. Aus dem Zusammenhang der Stromstärke mit der Stromrichtung und dem Verhältnis der Leitfähigkeit an der Anode und Kathode folgt, daß der Strom im wesentlichen von negativen Teilchen (Elektronen) getragen wird. Sondenmessungen erlaubten im großen den Potentialverlauf in der Schicht festzustellen. Die Sonde war so hergestellt, daß beim Wegschaben des Pt von der Glasplatte das Pt an der betreffenden Stelle stehengelassen wurde. Die Potentialmessung an der Sonde geschah mit dem Wulfschen Einfadenelektrometer. Aus den Sondenmessungen folgt, daß sowohl an der Kathode wie an der Anode ein Übergangswiderstand zwischen Schicht und Elektrode besteht, der Kathodenwiderstand wächst stark, der Anodenwiderstand weniger stark mit der Stromdichte. Ebenfalls aus den Sondenmessungen folgt, daß die geringe Dunkelleitfähigkeit hauptsächlich elektrolytischer Natur ist. Theoretisch wird gezeigt, daß nach den Annahmen der Elektronentheorie bei Berücksichtigung der Diffusion an der Grenzschicht Metall—schlechter Leiter in dem letzteren eine Zone vorhanden ist, die einen höheren Widerstand als die von Diffusion freie Schicht, also einen sogenannten Übergangswiderstand darbietet. Aus der Dicke dieser Grenzschicht ließ sich durch Vergleich mit dem Vers. schließen, daß die Beweglichkeit der Elektronen im HgJ_2 etwa 2,9 cm/sek. für Volt/cm sein muß, während die Elektronentheorie für Elektronen in Ag die erheblich höhere Zahl 70 ergibt. Nach mehr qualitativen Überlegungen muß der Übergangswiderstand an der Kathode mit wachsender Stromdichte ansteigen, was das Experiment bestätigt. (Ann. der Physik [4.] 66. 463—496. 24/2. 1922. [19/12. 1921.] Leipzig, Univ.) Byk.

J. Barlot und **J. Pernot**, *Verbindungen von Halogeniden des Quecksilbers und*

des Thalliums. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **171.** 794; C. **1921.** III. 155.) Wie vermutet und durch Beobachtung u. Mk. bestätigt wurde, bilden die Chloride, Bromide und Jodide von Hg und Tl Doppelsalze. Bereits die Leitfähigkeitsmessungen an verd. Lsgg. ergaben Knickpunkte der Kurven, die einer äquimolekularen Verb. entsprechen. Aus w. äquimolekularen Lsgg. krystallisiert beim Abkühlen das entsprechende Doppelsalz. Das Chlorid erscheint in Form langer, seidenglänzender Nadeln, deren Krystallsystem als schwierig bestimmbar bezeichnet wird. Das Bromid bildet einen weißen Filz sehr langer Nadeln und das Jodid, von flockigem Aussehen, erscheint u. Mk. als lange braune, vielleicht monokline Krystalle. Doppelbromid und -jodid krystallisieren wasserfrei, wie Analyse ausweist. Die dabei notwendig werdende Trennung von Hg und Tl beruht auf der leichteren Löslichkeit des Thalliumsulfids in verd. Mineralsäuren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **173.** 232—34. 25/7. 1921.) Spangenberg.

Gregory Paul Baxter und **Leon Woodman Parsons**, *Die Reinheit von Atomgewichtssilber.* I. *Gase in reinem Silber und Jod.* Während die früheren Arbeiten der Harvard-Schule zu dem Schlusse führten, daß die Verunreinigungen in dem auf das beste gereinigten Silber und Jod einen merklichen Einfluß auf das Ergebnis der At.-Gew.-Bestst. nicht mehr ausübten (vgl. Richards, Wells, Journ. Americ. Chem. Soc. **27.** 459; C. **1905.** II. 16), sind die Erfahrungen von Guye und seiner Mitarbeiter viel weniger günstig. (Journ. de Chim. physique **14.** 204; C. **1916.** II. 596.) Doch beziehen sie sich auf weniger sorgsam vorbehandelte Prodd. Vff. haben zunächst die Frage nach dem Gasgehalte von J und Ag im Hinblick auf ihre grundlegende Wichtigkeit für At.-Gew.-Bestst. von neuem behandelt. Es wurde J verschiedener Herst. (käufliches Jod, ferner aus KJ u. J_2O_5 dargestelltes) verwandt, in der Mehrzahl Material, das bei früheren At.-Gew.-Bestst. Verwendung gefunden hatte u. das in jedem Falle noch mehreren Sublimationen u. Schmelzungen unterworfen wurde. Das Ag war nach den Erfahrungen von Baxter u. seinen Schülern auf das sorgfältigste gereinigt, dann elektrolytisch abgeschieden u. schließlich in bekannter Weise im Wasserstoffstrome auf Kalk in für die Unters. passenden Anteilen geschmolzen, dann geätzt, gewaschen und im Vakuum auf 400° erhitzt worden.

Die Best. des Gasgehaltes schließt sich an das von Guye und Germann befolgte Verf. an. Es wurde zunächst der Gasgehalt des J durch mehrfaches Umsublimieren im Quarzrohr in einem mit Mc Leodschem Manometer versehenen Vakuumapp. bestimmt und dann das Ag in demselben App. in AgJ umgewandelt. Dies geschah durch Übersublimieren des J über das auf 530° erhitzte Metall. Der Gasgehalt wurde durch Beobachtung der Druckzunahme ermittelt. Die spektr. Prüfung eines in die Apparatur eingeschaltenen Plückerrohres ergab die Anwesenheit von *Wasserstoff* und *Kohlenoxyd.* Ersterer stammt z. T. aus W., letzteres aus kleinen Mengen Kohlenstoff.

Zusammenfassend ergibt sich aus den Versuchsreihen, daß J, im Vakuum umsublimiert, je nach seinem Reinheitsgrade 0,0005—0,00015% Gas abgibt, Ag 0,006 bis 0,00063%. Jedoch ist es fraglich, ob diese Beträge tatsächlich nur aus den in die Apparatur eingeführten Substanzen stammen, da auch an den Gefäßwandungen haftendes W. und von außen hineindiffundiertes Gas in Betracht kommen kann. Die letztere Fehlerquelle ist um so wahrscheinlicher, als das Quarzrohr, wie blinde Verss. zeigten, sich beim Erhitzen nicht als ganz undurchlässig erwies, ein Übelstand, dem allerdings durch Polieren der Oberfläche im Feuer fast ganz abgeholfen werden konnte. Aus diesen Gründen hat man wahrscheinlich den Gasgehalt in den Substanzen selbst noch geringer anzunehmen. Jedenfalls sind die gefundenen Beträge bedeutend kleiner, als Guye und Germann angeben (0,0013% bei J, 0,0042% bei Ag). Eine Rechnung ergibt, daß im ungünstigsten Falle, nämlich bei Best. der Verhältnisse $J_2O_5 : 2Ag$ und $J_2 : 2Ag$, das At.-Gew. von Ag und

die auf Ag bezogenen At.-Gew. anderer Elemente durch die festgestellten Gasgehalte um 0,002 Einheiten beeinflußt werden können. (Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 577—91. März 1922. [28/12. 1921.] Cambridge [Mass.] Harvard Univ.) R. J. Meyer.

Gregory Paul Baxter, *Die Reinheit von Atomgewichts-Silber. II. Feste Verunreinigungen.* Nach den Erfahrungen der Harvard-Schule erhält man ein von metallischen Verunreinigungen freies Silber für At.-Gew. Bestst. durch folgende Operationen (Richards und Wells, Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 459. C. **1905**. II. 16): Fällung als AgCl, Krystallisation von $AgNO_3$, Fällung des Metalls aus der Nitratlsg. m. Ammoniumformiat, elektrolytische Abscheidung aus einer konz. Nitratlsg. m. l. Anode. Die weitere Behandlung vgl. vorst. Ref. Vf. hat nach diesen Verff. gereinigtes Ag, das z. T. zu At.-Gew.-Bestst. gedient hatte, spektrographisch untersucht, indem er die zu prüfenden Proben als Elektroden für Funken und Bogen benutzte. Das Spektrogramm wurde verglichen mit den Spektren des Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Cr, Fe, Ni, Cu, Au, Pt, Sn, Pb, Ca, Bi, d. h. mit den Metallen, die de Gramont (Journ. de Chim. physique **14**. 336; C. **1916**. II. 970) im Handelssilber nachgewiesen hat. Es konnte keine Spur dieser Elemente gefunden werden, mit Ausnahme des *Calciums* (aus dem zum Umschmelzen benutzten Kalkblock), dessen Linien in allen Proben schwach sichtbar waren; doch zeigten Vergleichsverss., daß es sich etwa um die Größenordnung von 1 Milliontel handeln kann. Eine direkte analytische Best. des „Nichtsilbers" in 78 g der für die spektrographische Prüfung benutzten Proben ergab 0,00004%. Hieraus ergibt sich, daß das für At.-Gew.-Bestst. benutzte Silber als rein anzusehen ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 591—94. März. 1922. [28/12. 1921]. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) R. J. Mey.

A. Günther-Schulze, *Die Abhängigkeit der Basengleichgewichte im Permutit von der Konzentration der umgebenden Lösung.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **27**. 402; C. **1921**. III. 1307. Rothmund u. Kornfeld, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **108**. 215; C. **1920**. II. 523. Ramann und Junk, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **114**. 90; C. **1921**. I. 169.) Die Fragestellung des Vfs. lautet: „Das Verhältnis zweier Basen im Permutit sei gegeben und konstant. Wie ist das Verhältnis der beiden Basen in der umgebenden Lsg. mit der Konz. dieser Lsg. zu ändern, wenn das Gleichgewicht zwischen Lsg. und Permutit bestehen bleiben soll?" Zur Unters. kommen die Ionenpaare NH_4-Ag, NH_4-Cu^{II} und NH_4-La^{III}. Da die gegenseitige Beeinflussung der elektrolytischen Dissoziation der Salzpaare nicht quantitativ geklärt ist, wird das Konzentrationsverhältnis der beiden variablen Ionen in Lsg. als Funktion der Gesamtkonz. der Lsg. aufgetragen. Die erhaltenen Kurvenformen erfüllen das Massenwirkungsgesetz nur soweit, daß für die Gesamtkonz. 0 das Verhältnis Cu : NH_4 u. La : NH_4 gleich Null wird, während Ag : NH_4 endlich bleibt. Der Vers., unter Annahme der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes rückwärts auf die gegenseitige Beeinflussung der Ionen zu schließen, führt zu der Schlußfolgerung, daß die Ionenkonzz. von der Gesamtkonz. u. dem Basenverhältnis in unbekannter Weise abhängen, und läßt daher die Deutung der auftretenden Gleichgewichtskonstanten aus den Eigenschaften der einzelnen Basen wenig aussichtsvoll erscheinen. (Ztschr. f. Elektrochem. **28**. 85—89. 1/2. 1922. [4/11. 1921] Berlin, Phys.-techn. Reichsanstalt.) Wohl.

Wilhelm Biltz, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. XIII. Über die Ammoniakate der Cupro- und Thallohalogenide. Nach Versuchen von* **Wihelm Stollenwerk**. (XII. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg Ch. **114**. 241; C. **1921**. I. 606.) I. *Cuprohalogenide und Ammoniak.* Die einzige Vorsicht, die man bei der Vorbereitung der Ausgangsstoffe, bei deren Verarbeitung und bei der Messung zu beachten hat, ist der Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft. Die Empfindlichkeit der Farbe der *Cuproammoniakate* ist größer als die tensimetrische und analytische Genauigkeit. Die Apparatur war die von Hüttig (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.

114. 161; C. 1921. I. 608) angegebene ohne den Teil F und das Zusatzvolumen D. Das NH_3 war über Natriumdraht getrocknet und wurde entweder in einem Behälter von 100 ccm verdichtet oder mittels trockenem AgCl gebunden. Die Messungen wurden „tensicudiometrisch" ausgeführt und durch passend eingeschaltete Wägungen, jedenfalls aber durch eine Schlußwägung kontrolliert. Zur Messung der sehr niedrigen Drucke des *Monammincuprochlorids* wurde das U. v. Redensche Spiralmanometer (Ztschr. f Instrumentenkunde 1909. 48; C. 1909. I. 1955) verwendet. — a) *Cuprochlorid-Ammoniakate.* Sehr scharf getrocknetes Cuprochlorid reagiert mit NH_3 langsamer, als feuchtes. Zur vollständigen Sättigung ließ man das Präparat einen Tag bei — 79° bis — 30° in NH_3. Läßt man den NH_3-Überschuß abdunsten, bis der Druck bei Zimmertemp. 1 Atmosphäre beträgt, so hinterbleibt *Triammincuprochlorid.* Die Isothermentafel erweist als Abbaustufen das *Sesquiammincuprochlorid* und das *Monammincuprochlorid.* Die Triamminwerte der *Tensionskurven* zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen Ephraims (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 238; C. 1919. I. 702); nicht vereinbar damit sind die Zahlen Lloyds (Journ. Physical Chem. 12. 398; C. 1908. II. 1336). Die Daten für das Sesquiammin lassen sich einigermaßen mit den vorliegenden Messungen in Einklang bringen. Dagegen fällt die Zahlenreihe für das „Halbammin" und die Existenz dieses Stoffes außerhalb des Möglichen. Das Monammin, das in Lloyds Zustandsdiagramm fehlt, tritt als Stoff großer Beständigkeit auf. — b) *Cuprobromid-Ammoniakate.* Farbloses *Cuprobromid* wurde auf nassem Wege gewonnen durch Fällen aus $CuSO_4$ und NaBr mit SO_2 und Trocknen nach dem Waschen mit verd. schwefliger Säure im SO_2-Strom. Auf trocknem Wege wurde es nach H. und W. Biltz (Übungsbeispiele, 3. Aufl., 63.) erhalten. Heizt man Cuprobromid langsam an, so erhält man verfärbte, unter Umständen schwarze Präparate; erhitzt man weißes Cuprobromid im evakuierten, zugeschmolzenen Rohr auf 400°, so färbt es sich schwarzbraun ohne Änderung der Zus. Cuprobromid läßt sich bei Zimmertemp. in einem Tage mit NH_3 sättigen. Die Isothermen zeigen das Bestehen von *Triammin-Sesquiammin-* und *Monammincuprobromid* an; sämtliche grauweiß. Die Tensionskurven zeigen beim Triammin gute Übereinstimmung mit Messungen von Ephraim; die Kurven nach Angaben von Lloyd für Triammin und Sesquiammin sind mit den Messungen des Vf. unvereinbar. — c) *Cuprojodid-Ammoniakate.* Cuprojodid addiert bei Zimmertemp. ziemlich schnell NH_3. Die Isothermen ergeben ein abweichendes Bild von den andern. An Stelle des Sesquiammins tritt ein *Diammin* auf, und außer dem *Monammin* gibt es noch ein *Halbammin.* Lloyd hat in seinem Zustandsdiagramm statt des Diammins ein Sesquiammin, für dessen Bestehen Vf. keine Andeutung findet. Die von Lloyd angegebenen Druckwerte sind den Druckwerten gleich, die dem Diammin zukommen. — Bei den zur thermochemischen Berechnung erforderlichen Korrektionsgrößen ergab sich wie bei den Ammoniakaten der Silberhalogenide eine Abhängigkeit von der Temp. Der numerische Betrag dieser Größen verschwindet für niedrige Ammoniakate von relativ hoher Zersetzungstemp. fast völlig; bei höheren Ammoniakaten dürfen sie nicht vernachlässigt werden. — II. *Thallohalogenide und Ammoniak.* Bei Zimmertemp. nehmen die Thallohalogenide kein NH_3 auf (Ephraim); bei 0° wird in Tagen nur eine geringe Menge addiert; dagegen werden aus fl. NH_3 bei niedrigen Tempp. 3 Moleküle angelagert. Die Isothermen bestehen aus zwei Horizontalen, die bei der Konz. 3 Mol gegeneinander verschoben sind. Bodenkörper in dem ersten Teile ist Triammin und Fl., im zweiten Teile Triammin und reines Thallosalz. Anzeichen für ein niedrigeres Ammin als Triammin fanden sich nirgends. Die Unterschiede in den Tensionen der Triammine und des fl. NH_3 sind gering; man wäre versucht, die Aufnahme von NH_3 auf Adsorption zurückzuführen, wenn nicht in allen Isothermen der Druckabfall recht scharf bei 3 Mol NH_3 läge. Mit wachsender Temp. tritt eine mit wachsendem

At.-Gew. des Halogens zunehmende Löslichkeit der Triammine in fl. NH_3 zutage. Als *Bildungswärme* der Triammine berechnet sich ziemlich übereinstimmend etwa 7,1 Cal. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **119**. 97—114. 3/11. [11/7.] 1921. Clausthal i. H., Bergakademie, chem. Lab.) Jung.

Wilhelm Biltz und Gustav F. Hüttig, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. XIV. Über die Ammoniakate der Magnesiumhalogenide.* (XIII. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **119**. 97; vorst. Ref.) I. Ausgangsmaterial. Eine Entwässerung des $MgCl_2$ ohne besondere Vorsichtsmaßregeln führt zu unbrauchbaren Präparaten; selbst bei sehr langsamen Entwässern im Hochvakuum findet bei wasserhaltigem $MgCl_2$ eine nennenswerte Abspaltung von HCl statt. Die Anwendung derartiger, basisches Salz enthaltender Gemische führt zu falschen Resultaten. So glaubte Ephraim (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1322; C. **1912**. I. 1883) Tetramminmagnesiumchlorid dargestellt zu haben; während Hexammin und basisches Salz vorlag. *Tetramminmagnesiumchlorid* findet sich im Zustandsfeld überhaupt nicht. In Anlehnung an ein Verf. von Richards und Parker (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **13**. 81) wurde ein Gemisch von krystallisiertem $MgCl_2$ und NH_4Cl unterhalb 100° vorgetrocknet und in trockenem HCl-Strom bis zum Schmelzen im Schiffchen erhitzt. — Zur Darst. von $MgBr_2$ wurde krystallisiertes $MgBr_2$ mit NH_4Br und etwas HBr zur Trockne verdampft, in einem unten zugeschmolzenen Hartglasrohr bis zum Erstarren und wieder Schmelzen erhitzt. — Die Darst. von *Magnesiumbromidaetherat* (vgl. Menschutkin, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **49**. 34; C. **1906**. I. 1408), Absaugen der mit Kohlensäureschnee ausgeschiedenen Krystalle und Befreien von Ä. im Hochvakuum und das analoge Verf. bei MgJ_2 bietet keinen erheblichen Vorteil. Dem Verf. von Richards und Parker ist bei Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln bei dem Jodid der Vorzug zu geben. — In kleinem Maßstabe erzielten Vff. befriedigende Resultate durch Hin- und Hersublimieren von J in einem beiderseits zugeschmolzenen Glasrohr über auf 600° erhitztes Mg-Pulver. II. Die *Hexammine. Hexamminmagnesiumchlorid*; die Darst. vollzog sich bei Verwendung reinen wasserfreien $MgCl_2$ bei Zimmertemp. in einem Tage; als Quelle für das NH_3 diente Triamminsilberchlorid. Wegen der ungemein starken Volumenvermehrung ist das Reaktionsgefäß des Tensimeters hinreichend weit zu wählen. — Darst. des *Hexamminmagnesiumbromids* analog; es ist weniger voluminös als das Chlorid. Beim *Hexamminmagnesiumjodid* ist die Raumvermehrung mäßig. Höhere Ammoniakate konnten Vff. nicht auffinden. — Ein NH_3-Überschuß wird noch adsorptiv gebunden; die Adsorption steigt mit dem größeren Volumen. — Beim Chlorid ist die Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit den Beobachtungen Isamberts (Ann. scientifiquet de l'école normale supérieure **5**. 149) vollkommen. Die Existenz von *Diamminmagnesiumchlorid, -bromid* und *-jodid* ist sichergestellt. — Zur weiteren Analyse der Versuchsergebnisse bedarf es eines neuen Kriteriums: der *Einstellzeiten*. Sehr lange Zeit zu ihrer Einstellung brauchen die Werte für ungesättigte *Mischkrystalle*. Bei allen 3 Magnesiumsalzen treten also unterhalb 5,8 bezw. 5,5 Mol. NH_3 ungesättigte Mischkrystalle auf; beim Chlorid setzt sich dieses Gebiet bis zum Diammin fort; beim Bromid folgt bald eine Horizontale, der als Bodenkörper gesätt. Mischkrystalle und Diammin entsprechen; beim Jodid setzt die Horizontale später ein. Als Bodenkörper treten hier Diammin und gesätt. Mischkrystalle auf, wobei es dahingestellt ist, ob diese auch Tetrammin enthalten. — Die letzten NH_3-Anteile der Hexammine besitzen sämtlich hohen Druck und diese steigen mit wachsendem NH_3-Gehalt ganz außerordentlich schnell. Die Dauer der Einstellung ist sehr kurz. Es bleibt nur übrig, in dem Gebiete eine NH_3-Bindung anzunehmen, wie sie vom W. in Zeolithen bekannt ist (vgl. Rinne, N. Jahrb. f. Mineral. **1897**. II. 28). Beim NH_3 wie beim W. handelt es sich offenbar um Moleküle, die bis zu der in dem Raumgitter bedingten stöchiometrischen Grenze in den Krystall ein-

treten, ohne eine feste Zugehörigkeit zu anderen Gitterelementen einzunehmen. Der Verlauf der Isothermen unmittelbar rechts von der Sechserordinate macht es unmöglich, den Druck des Systems mit genau 6 Mol NH_3 durch Extrapolation zu ermitteln. Insofern bestehen die Beobachtungen EPHRAIMs zu Recht. III. Die *niederen Ammoniakate.* Da *Diamminmagnesiumjodid* unterhalb seines F. eine nur sehr kleine NH_3-Tension besitzt, wurde das REDENsche Spiralmanometer (vgl. Ztschr. f. Instrumentenkunde **1909.** 48; C. **1909.** I. 1955; zu beziehen von KARL KRAMER, Freiburg i. Br., Friedrichstr. 15) benutzt. Außer dem Diammin besteht beim Chlorid und Bromid noch ein *Monammin*; MgJ_2 bildet nur ein Diammin. Die *Valenzisobaren*, in die statt der Hexamminwerte die gesätt. Mischkrystalle eingetragen sind, gleichen denen der bisher unters. zweiwertigen Metalle der Eisengruppe durchaus. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **119.** 115—31. 3/11. [11/7.] 1921. Clausthal i. H., Bergakademie, Chem. Lab.) JUNG.

A. Günther-Schulze, *Die Ermittlung der Selbstkomplexbildung in wäßrigen Lösungen von Kupfersalzen mit Hilfe des Permutits.* Vf. bringt zunächst eine Übersicht über die bisherigen Methoden zur Ermittlung der Komplexbildung von Cu-Salzen in wss. Lsgg., die jedoch nur zu Mutmaßungen geführt haben, und über die einschlägigen Theorien, unter denen Vf. sich der Auffassung von POMA und PATRONI (Ztschr. f. physik. Ch. **87.** 196; C. **1914.** I. 1867) anschließt. Die neue Methode basiert auf dem Vermögen des Permutits — zur Anwendung kommt Kaliumpermutit —, sich mit jeder in der ihn umgebenden Lsg. befindlichen Kationenart ins Gleichgewicht zu setzen. Es wird 1. die Abnahme a des Cu-Gehalts der Lsg. infolge von Einwanderung von Cu in den Permutit, 2. der Gehalt b der Lsg. von K infolge der äquivalenten Auswanderung aus dem Permutit, 3. die Abnahme c des Gehaltes der Lsg. an dem Säurerest R durch Einwanderung von R-haltigen, komplexen Kationen in den Permutit bestimmt. Je nach dem Verhältnis der genannten Größen läßt sich qualitativ aussagen, daß $Cu^{\cdot\cdot}$- und $[Cu^{\cdot\cdot}R]^{\cdot}$-Kationen und gegebenenfalls auch höhere Komplexe, oder daß bestimmt höhere Komplexe wie $[Cu^{\cdot\cdot}{}_2R_2]^{\cdot}$, oder auch daß Cuproionen und Cuprokomplexe in Lsg. vorhanden sind. Unter $Cu^{\cdot\cdot}$ sind alle Hydratationsstufen mit einbegriffen. Die gefundenen Resultate beziehen sich entsprechend der Größe b auf Lsgg. mit Neutralsalzgehalt, der die Verhältnisse in reinen Lsgg. jedoch nur unwesentlich ändert. In den Analysen der Lsgg. muß berücksichtigt werden, daß Permutit in saurer reagierenden Lsgg. etwas l. ist. Permutitanalysen wurden nur zur qualitativen Bestätigung der Ergebnisse mit herangezogen.

Die Komplexe $[Cu^{\cdot\cdot}R]^{\cdot}$ sind noch in den verdünntesten, 0,026 bis 0,42 n, Lsgg. sämtlicher untersuchter Cu-Salze vorhanden mit Ausnahme der ca. 0,03 n-Lsgg. von $CuSO_4$ und $CuBr_2$. Die Komplexbildung wächst mit der Konz., nur beim Cu-Acetat zeigt sich, wohl infolge der Neutralsalzwrkg., der entgegengesetzte Effekt. Weiter sind die Cu-Salzlsgg. von HCOOH, $HClO_3$ und HNO_3 untersucht worden. Die höheren Komplexe $[Cu_2R_2]^{\cdot}$ lassen sich mit Sicherheit nur in den Lsgg. von $CuCl_2$ und $CuBr_2$ nachweisen, in ersterer Lsg. oberhalb der Konz. 1,25 n. Bei den höchsten Konzz. (7,7 n) sind mehr Atome Cl als Cu in den Permutit eingewandert. Die Lsg. und ebenso, auch nach gründlichem Wässern, der Permutit haben in diesem Falle eine gelbgrüne Farbe, die also demnach den hochkomplexen Kationen zukommt. In $CuBr_2$-Lsgg. lassen sich schon bei den größten Verdünnungen Cuproionen nachweisen, in höher konz. Lsgg. auch Cuprokomplexe. Bei den höchsten Konzz. (9 n) ist die Farbe der Lsg. braunrot, die des Permutits nach dem Spülen grün. Bei gleichen Konzz. verschiedener Cu-Salze nimmt die Komplexität mit der Stärke der Säure zu und ist außerdem bei Halogensäuren stärker als bei gleich starken Sauerstoffsäuren. Ähnlich varriert der ausgewanderte Anteil der ursprünglich im Permutit vorhanden gewesenen Kaliummenge. Durch

Digerieren einer gegebenen Permutitmenge mit wechselnden Mengen einer $CuSO_4$-Lsg. konstanter Konz. wurde eine Gleichgewichtskurve aufgenommen, die den für Permutite charakteristischen Verlauf zeigt, sich aber mangels genügender Kenntnis der Ionenverhältnisse in Lsg. nicht auswerten läßt.

Der Permutit zerfällt in Berührung mit hochkonz. Lsgg. zu einem feinen Schlamm, jedoch nicht durch Hydrolyse, sondern anscheinend infolge Zertrümmerung durch die eindringenden großen Komplexe. Der mit konz. $CuCl_2$-Lsg. behandelte Permutit gab bei halbtägigem Wässern Cl' ab, bei darauffolgendem 14-tätigem Digerieren mit W. nur KCl, das wohl nach der Gleichung:

$$[Cu^{\cdot\cdot}Cl']^{\cdot} + K^{\cdot} = Cu^{\cdot\cdot} + KCl$$

entstanden ist; Cu wurde völlig im Permutit zurückgehalten. (Ztschr. f. Elektrochem. **28**. 89—99. 1/2. 1922. [12/12. 1921.] Berlin, Phys.-techn. Reichsanstalt.) Wo.

Moritz Kohn, *Zum Verhalten ammoniakalischer und alkalischer Kupferlösungen.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **130**. Abt. IIb. 87—91. 10/3.* 1921. Wien, Handelsakademie. — C. **1922**. I. 445.) PFLÜCKE.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

H. A. Lorentz, *Doppelbrechung bei regulären Krystallen.* Bekanntlich sind Krystalle des regulären Systems, was ihre elastischen Eigenschaften betrifft, anisotrop, während sie in erster Annäherung nicht doppelbrechend sind. Eine nähere Betrachtung zeigt aber, daß diese optische Isotropie nur bestehen bleibt, wenn der Abstand der Moleküle sehr klein gegen die Wellenlänge λ ist. Bei vergleichbarer Größe der Molekülabstände und der Wellenlänge werden sie doppelbrechend. Vf. hat dies bereits im Jahre 1877 (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1878) vom Standpunkt der MAXWELLschen Theorie gezeigt, wobei er die von HELMHOLTZ gegebene Formulierung benutzte. Dabei ergibt sich eine Phasendifferenz in den beiden Hauptschwingungsrichtungen, die groß genug wäre, um auch im sichtbaren Teil des Spektrums beobachtet zu werden. Beobachtet man an kubischen Krystallstücken zwischen gekreuzten Nicols die auftretenden Doppelbrechungen, so läßt sich, abgesehen von den im Krystall infolge der Spannungen immer vorhandenen „akzidentellen" Doppelbrechungen, der erwartete Effekt feststellen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **30**. 362—68. 19/1.*) MARK.

Miklós Vendl, *Beiträge zur Kenntnis der optischen Daten der Albite.* 1. Albit von Sajóháza, Komitat Gömör, Ungarn, aus Sideritgängen. Oft wasserklare, bis zu 1 cm große Krystalle. Analyse nach **B. Mauritz** $Ab_{99}\,An_{0,5}\,Or_{0,5}$. Brechungsexponenten für Na-Licht: $\alpha = 1{,}5285$, $\beta = 1{,}5326$, $\gamma = 1{,}5390$, $2V = 78^0$. Die Positionen der optischen Achsen werden bestimmt. $2V$ aus den Achsenpositionen berechnet $= 78^0\,07'$. — 2. Albit von Beaume, Oulx, Piemont, aus Feldspatäderchen in kontaktmetamorphem Kalkstein. Nach Analyse von **L. Colomba** $Ab_{97,3}\,An_{2,7}$. Brechungsexponenten für Na-Licht: $\alpha = 1{,}5285$, $\beta = 1{,}5329$, $\gamma = 1{,}5391$. $2V = 80^0\,0{,}5'$; aus den beobachteten Achsenpositionen berechnet $77^0\,20'$. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1922**. 97—105. 15/2. Budapest, Univ.) SPANGENBERG.

Waldemar Lindgren, L. F. Hamilton und **Charles Palache**, *Melanovanadit, ein neues Mineral von Mina Ragra, Pasco, Peru.* Beschreibung von Fundort des in der tieferen Oxydationszone der großen Patronitlagerstätte von Mina Ragra beobachteten neuen Minerals, das in genügenden Mengen auftritt, um als ziemlich hochgradiges Vanadiumerz abgebaut zu werden. Kleine nadlige, schwarze Krystalle, maximal 3—4 mm lang und 0,5 mm dick. Fast halbmetallischer Glanz, Strich sehr dunkel rotbraun, Härte 2,5; $D.^{20}$ 3,477. Krystallsystem monoklin mit $a:b:c = 0{,}4737:1:0{,}5815$; $\beta = 88^0\,37{,}5'$. Beobachtet {010} (wonach vollkommen spaltbar), {001}, {230}, {530} oder {210}, {111}, {$\bar{1}$21}, {032}, {012} und {$\bar{1}$01}. Optisch: α etwas

niedriger als 1,74, β und γ etwas höher. Analyse (**L. F. Hamilton**) V_2O_5 52,61, V_2O_4 33,34, CaO 9,89, MgO 0,27, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ 1,89, SiO_2 1,66. Wenn die letztgenannten Oxyde als Verunreinigungen durch Gangart außer Betracht bleiben, ergibt sich $2CaO \cdot 3V_2O_5 \cdot 2V_2O_4$ als Zus.; unsicher bleibt, ob das von **W. T. Schaller** in einer späteren Analyse des gleichen Materials gefundene H_2O (16,6%, davon 5,9 über 105°) chemisch gebunden, oder ob das Mineral hygroskopisch ist. — Als Begleiter auf der Lagerstätte treten auf: Pascoit ($Ca_2V_6O_{17} \cdot 11H_2O$) als Verwitterungsprod. u. ein Vanadiumsulfid, wahrscheinlich Patronit, das als das primäre Vanadiummineral anzusprechen ist. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] **3**. 195—203. März.) SPANGENBERG.

B. Gossner, *Zur chemischen Konstitution von Silicaten.* 2. Mitteilung (1. vgl. Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1921**. 513; C. **1921**. III. 1226.) Die in der 1. Mitteilung vertretene Auffassung der Silicatkrystalle als Doppelsalzkrystalle wird weiter ausgebaut. Vf. lehnt die Anwendung der Koordinationslehre auf die Silicatchemie ab, da sie stillschweigend die Voraussetzung enthält, die von ihr angenommenen Komplexe bestünden auch im Molekularzustand. Für seine Auffassung wird als bestimmend bezeichnet, daß die Vereinigung der Einzelkomponenten der Silicatdoppelsalzkrystalle im wesentlichen als Krystallisationswrkg. erscheint, in Lsg. daher der größere Komplex nicht anders existiert als derjenige eines echten Doppelsalzes. — Für die Gruppen der Magnesium-Aluminiumsilicate (System SiO_2, MgO, Al_2O_3, H_2O) und der Kalk-Aluminiumsilicate (SiO_2, CaO, Al_2O_3, H_2O) wird auf dieser Grundlage der Vers. gemacht, den mutmaßlichen Bauplan zu ermitteln. Vf. gelangt hierbei beispielsweise zu folgenden Formeln: $[SiO_2 \cdot SiO_3Mg] \cdot 3MgO$ = Forsterit, $[SiO_2 \cdot SiO_3Mg] \cdot MgO$ = Enstatit, $[SiO_2 \cdot SiO_3Mg] \cdot 2Mg(OH)_2$ = Serpentin, $2[SiO_2 \cdot SiO_3Mg] \cdot Mg(OH)_2$ = Talk, $3[[SiO_2 \cdot SiO_3Mg] \cdot 3MgO] \cdot 2Mg(OH)_2$ = Humit, $[SiO_2 \cdot Al_2O_3] \cdot 2Mg(OH)_2$ = Amesit, $[SiO_2 \cdot Al_2O_3] \cdot MgO$ = Prismatin, $[SiO_2 \cdot Al_2O_3] \cdot [SiO_2 \cdot SiO_3Mg] \cdot 2MgO$ = Magnesiagranat, $4[SiO_2 \cdot Al_2O_3] \cdot 3[SiO_2 \cdot SiO_3Mg] \cdot Mg(OH)_2$ = Cordierit; ferner aus der Gruppe der Kalk-Aluminiumsilicate (soweit nicht in der ersten Mitteilung erwähnt): $SiO_2[SiO_2 \cdot Al_2O_3] \cdot Ca(OH)_2 \cdot H_2O$ = Lawsonit, $[SiO_3Ca \cdot [SiO_2 \cdot Al_2O_3]] \cdot 2SiO_2Ca \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ = Bavenit, $[SiO_3Ca \cdot [SiO_2 \cdot Al_2O_3]] \cdot 4SiO_2 \cdot 5H_2O$ = Heulandit, $[SiO_3Ca \cdot [SiO_2 \cdot Al_2O_3]] \cdot 5SiO_2 \cdot 7H_2O$ = Stellerit, $2[SiO_3Ca \cdot [SiO_2 \cdot Al_2O_3]] \cdot Al_2O_3$(?) = Hellandit. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1922**. 129—39. 1/3. Tübingen.) SPANGENBERG.

E. Theodore Erickson, *Tschermigit* (*Ammoniakalaun*) *von Wyoming.* Fundort 5 km südlich von Wamsutter, Wyoming; V. in einer 2 m mächtigen Schicht schwarzen Schiefers. Vergesellschaftet mit Jarosit und Gips. Das Mineral ist farblos, in dichten Massen weiß und in kleinen Stücken glasklar. D. 1,645. Brechungsindex 1,457. An Krystallen aus Drusen wurde {100}, {111} und {110} beobachtet. Zus. nach Analyse entsprechend $Al_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$. — Bei 105° werden 36,48% (etwa $^3/_4$ des gesamten) H_2O abgegeben, bei 200° der Rest, mit Ausnahme von ca. 1%, die noch bis 350° zurückgehalten werden. Oberhalb von 360—410° treten weitere von der Zers. des $(NH_4)_2SO_4$ herrührende Verluste auf; offenbar zers. sich also das Ammoniumsulfat im Doppelsalz bei ca. 80° höherer Temp. als im reinen $(NH_4)_2SO_4$. (Journ. Washington Acad. of Sciences **12**. 49—54. 4/2. 1922. [3/11. 1921].) SPANGENBERG.

C. und M. Schlumberger, *Durch metallisch leitende Schichten hervorgerufene elektrische Erscheinungen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 519. Engin. Mining Journ. **111**. 782; C. **1921**. III. 518.) Vff. verallgemeinern ihre früheren Befunde zu folgendem Satz: „Jede mineralische Masse, die eine gewisse, stetige metallische Leitfähigkeit besitzt und zum Teil über das hydrostatische Niveau herausragt, erzeugt in ihrer feuchten Umgebung elektrische Ströme, die sich durch Potentialdifferenzen bemerkbar machen.“ Die beobachteten Potentialdifferenzen variieren

von einigen hundertstel bis 1 Volt, der Wirkungsbereich der leitenden Schichten beträgt 10 m bis mehrere km. Vff. betrachten das Phänomen als ein großes Gaselement, dessen stromliefernder Prozeß in der Diffusion des atmosphärischen O_2 ins Innere der Erde besteht. Die dort befindlichen oxydierbaren Mineralien sorgen für Depolarisierung des Elements. Das Wesentliche des Vorganges läßt sich im Laboratoriumsexperiment demonstrieren. Auf das Verh. der wichtigsten in Betracht kommenden Mineralien wird näher eingegangen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **174**. 477—80. 13/2.*) Wohl.

M. Henglein, *Neue Vorkommen von säuligem Baryt (Wolnyn) nebst morphogenetischen Betrachtungen.* Beschrieben werden: 1. Baryt von Grube Willkomm, Lohrheim bei Diez a. d. Lahn, aus einem lagerartigen Schwerspatgang im Kieselschiefer in jüngeren Klüften als letzte B. auf älterem Baryt. Die Aufwachsfläche der in Richtung der *c*-Achse gestreckten Kryställchen ist fast stets senkrecht zur *b*-Achse. Sehr flächenreicher Habitus bei großer Ausbildung von {210} und {001}. — 2. Baryt von Mina Pedroso, Prov. Sevilla, auf einer Stufe von krustenartigem Brauneisenerz, glänzende, durchsichtige, wasserhelle bis bläuliche, ziemlich flächenarme, mehr in Richtung der *b*-Achse gestreckte Krystalle. — 3. Baryt von Tschwaskaja Berg, Ural; flächenreiche, in der Prismenzone gestreifte Krystalle mit vorherrschendem {001}, {210}, {110}, {130} und {111}. — Aus dem V. schließt Vf., daß die charakteristische Wolnyntracht des Baryts sich aus einer im allgemeinen erzfreien, höchstens eisenhaltigen Lsg. bei niederer Temp. entwickelte. (Ztschr. f. Krystallogr. **56**. 610—16. 21/3. Karlsruhe.) Spangenberg.

J. N. Pearce und **L. B. Miller**, *Einige Kolloideigenschaften von pleistocänen Tonen und ihre Beziehung zu der chemischen Theorie der Bildung des Gumbotils.* Zur Stütze der von Kay und Pearce aufgestellten Theorie von der B. des als Gumbotil bezeichneten Glazialtones der nördlichen Zentralstaaten, wonach dieser der Rückstand der im wesentlichen chemisch wirksamen Verwitterung und Auflösung des ursprünglichen glazialen Geschiebes sei, werden folgende Beobachtungen verzeichnet. Die chemischen Analysen von aus frischem Aufschluß stammendem Material von Gumbotil und den darunter liegenden Tonen von 4 verschiedenen Fundorten zeigen, daß vor allem CaO und MgO im Gumbotil weggewaschen wurden, während sie in den darunter liegenden Tonen noch vorhanden sind; dagegen ist Al_2O_3 im Verhältnis zu SiO_2 in dem Gumbotil angereichert. Diese Tatsachen werden mit Bezug auf die aufgestellte Bildungstheorie gewürdigt. — Ferner werden von den Gumbotiltonen und den darunterliegenden Glazialtonen einige Kolloideigenschaften bestimmt: die Hygroskopizität, die gesamte Wasseraufnahmefähigkeit, schließlich die Adsorption von Farbstoffen (Methylenblau und Methylviolett). Wegen des hierbei eingeschlagenen Verf. ist das Original einzusehen. In allen Fällen zeigte sich, der Theorie entsprechend, eine Zunahme des Dispersitätsgrades beim Übergang von den tieferen Tonen zu dem Gumbotil. Ferner kann als Stütze für die aufgestellte Theorie herangezogen werden, daß nicht nur die chemischen Analysen des Gumbotils von verschiedenen untereinander weit entfernten Fundorten sich sehr ähnlich sind, sondern daß auch der in der angegebenen Weise graduell festgestellte Dispersitätsgrad für die verschiedenen Proben sich gleicht; denn diese Gleichheit ist bei Zutreffen anderer früher ausgesprochener Bildungstheorien nicht zu erwarten. (Journ. Physical Chem. **26**. 1—23. Januar. Jowa, Staatsuniv.) Spangenberg.

P. Loisel, *Über die Radioaktivität der Quellen in der Gegend von Bagnoles-de-l'Orne.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **173**. 1098; C. **1922**. I. 938.) Alle *Quellen* in der näheren und weiteren Umgebung (3 km) der Mineralquellen von Bagnoles-de-l'Orne sind gleichfalls radioaktiv, wenn auch in verschiedenem Grade. Die Quellen mit bleibender Radioaktivität kommen aus Granit. Andere Quellen, deren

Gehalt an Ra-Emanation mit abnehmender Ergiebigkeit beträchtlich abnimmt oder verschwindet, verdanken ihren Emanationsgehalt dem Regen, der beim Durchdringen der oberen Bodenschichten die Emanation auflöst. In manchen Fällen treffen beide Faktoren zusammen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **173**. 921—23. 14/11.* 1921.) BUGGE.

S. W. Mc Callie, *Der Pitts-Meteorit.* Von dem am 20/4. 1921 nahe bei der Stadt Pitts, Wilcox Co., Georgia, gefallenen Meteoriten sind 4 Bruchstücke gefunden, die zu 90% aus rein metallischem Anteil, D. 7,23, der Rest zu 77,62% aus FeS und im übrigem aus Olivin, Diopsid und einem Plagioklas bestehen. Analyse (E. EVERHART): Metallischer Anteil: Fe 91,50%; Ni 6,67; Sn 0,04; Cu Spur; Si 1,40; S 0,02; Co 0,45; Mn 0,05. Nichtmetallischer Anteil: Fe 0,09; Ni 0,32; Sn 0,20; S 28,30; Co Spur; MnO 0,27; Na_2O 1,17; K_2O 0,32; MgO 5,96; Al_2O_3 0,30; FeO 65,52; P_2O_5 0,07; SiO_2 8,46; C (Differenz) 2,32. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5]. **3**. 211—15. März.) SPANGENBERG.

D. Organische Chemie.

M. Javillier, *Die biologischen Reagentien in der Chemie. Anwendung auf die Darstellung einiger organischer Substanzen.* Vf. bespricht die Anwendung der Fermente zur Synthese organischer Verbb. im Laboratorium und in der Industrie. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 1037—52. 20/12. [11/11.*] 1921. Paris.) SCHMIDT.

Paul Gaubert, *Über die durch Tempern bewirkte Rekrystallisation.* Da die Vorgänge beim Tempern der Metalle schwer verfolgbar sind, hat Vf. bei organischen Substanzen analoge Vorgänge zu erzeugen und u. Mk. zu beobachten versucht. Um den Einfluß der Ungleichheit des Dampfdruckes von großen und kleinen Krystallen zu studieren, wurde das Verh. von der in feinfasrigen Sphärolithen krystallisierenden, in der Nähe des F. beständigen Modifikation von Vanillin beobachtet, weil dieses leicht sublimierbar ist. Es ergab sich zwar, besonders von Hohlräumen zwischen den Sphärolithen ausgehend, bei einer Temp. ein wenig unterhalb des F. und nach 12 Stdn. eine Umbildung der Sphärolithfasern in Krystalle; aber in dieser Art kann die Rekrystallisation bei Metallen nicht verlaufen, weil hier die notwendige große Zahl von Hohlräumen und der hohe Dampfdruck fehlen. — Um den Einfluß des Temperns insbesondere auf bearbeitete Krystalle zu studieren, wurden geschmeidige Substanzen, wie Paraffin, Cetin, Wachs, untersucht. Nach möglichst vollkommener Deformation zwischen zwei Objektträgern wurden die Substanzen mehrere Tage lang bei ca. 37° gehalten. Dabei bildeten sich nach und nach aus der deformierten Masse homogene Krystalle. — Vf. gelangt zu dem Schluß, daß im allgemeinen Rekrystallisation nur dann möglich ist, wenn die Krystalle genügend geschmeidig sind, daß eine gewisse mechanische Beanspruchung ihr Krystallgitter verändert. Die Rekrystallisation vollzieht sich alsdann wie eine langsame polymorphe Umwandlung, mit dem Unterschiede, daß in der bearbeiteten Substanz verbliebene intakte Krystallteilchen als Keime die Krystallisation auslösen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **173**. 1089—92. 28/11. 1921.*) SPANGENBERG.

Rudolf Wegscheider, *Über den Ablauf von Simultanreaktionen.* Die von F. MARTIN und O. FUCHS (Ztschr. f. Elektrochem. **27**. 150; C. **1921**. III. 717) entwickelten Beziehungen über das bei der *Chlorierung* von CH_4 sich einstellende Gleichgewicht und die von SKRABAL und MRAZEK (Monatshefte f. Chemie **39**. 702; C. **1919**. I. 999) und SKRABAL (Monatshefte f. Chemie **39**. 745; C. **1919**. I. 999) gewonnenen theoretischen Resultate über die B. und Verseifung von Estern symmetrischer Dicarbonsäuren fallen zum Teil unter die vom Vf. (Monatshefte f. Chemie **29**. 125; C. **1908**. I. 1159) abgeleitete Gesetzmäßigkeit, die allgemein für gleichzeitige Rkk., welche sämtlich hinsichtlich eines der reagierenden Stoffe (H) von der gleichen Ordnung sind, aussagt, daß das Verhältnis der um-

gewandelten Mengen bei gleich weit fortgeschrittenem Umsatz von der anfänglich zugesetzten Menge des Stoffes H unabhängig ist. Zum anderen Teile sind die l. c. besprochenen Erscheinungen eine allgemeine Eigenschaft homogener Gleichgewichte, die, wie Vf. beweist, für Rkk. der obigen Art sich dahin aussprechen läßt, daß die Gleichgewichtskonzz. der unter B. oder Verbrauch von H reagierenden Stoffe von den Absolutwerten der Geschwindigkeitskonstanten unabhängig sind. Weiter zeigt Vf. unter Hinweis auf den von WEGSCHEIDER und v. AMANN (Monatshefte f. Chemie **36**. 684; C. **1916**. I. 54) angegebenen Fall, wo während der Rk. die Konz. eines Prod. die Gleichgewichtskonz. überschreitet, daß entgegen der Annahme von MARTIN und FUCHS der Zustand, der sich bei der Einw. einer zur völligen Chlorierung unzureichenden Menge Cl_2 auf CH_4 nach dem Aufbrauch des Cl_2 einstellt, nicht notwendig ein Gleichgewichtszustand sein muß. (Ztschr. f. Elektrochem. **28**. 99—100. 1/2. 1922. [28/11. 1921.] Wien, Univ.) WOHL.

Faillebin, *Organometallische Aluminiumverbindungen.* Al löst sich in einer Lsg. von Methylenjodid in vollkommen wasserfreiem Ä. Man kann diese Rk. folgendermaßen formulieren: $3CH_2J_2 + 4Al = 3CH_2AlJ + AlJ_3$. Nach dieser Formulierung dürfte bei der Rk. kein Gas entweichen, was aber in Wirklichkeit der Fall ist. Es entweicht Äthylen als Prod. der gleichfalls sich abspielenden Rk.

$$6CH_2J_2 + 4Al = 3C_2H_4 + 4AlJ_3.$$

Beide Rkk. verlaufen auch bei Anwendung von Methylenbromid, doch bedeutend langsamer als bei Anwendung des Jodids. Die auf diese Weise erhaltene Lsg. des Aluminiummethylhalogenids reagiert sehr heftig mit W., wobei sich CH_4 in einer der verwendeten Al-Menge proportionalen Menge entwickelt. Es hinterbleibt in der wss. Schicht Al-Halogenid gel., während im Ä. nur geringe Spuren von Methylenhalogenid nachweisbar sind. A. reagiert in derselben heftigen Weise wie W. und überhaupt die meisten hydroxylhaltigen Körper. Um die Anwesenheit der Doppelbindung in der Verb. CH_2AlJ nachzuweisen, wurden ihre Additionsrkk. mit Halogenen untersucht. Es zeigte sich hierbei, daß die Verb. 2 Atome Jod pro Atom angewandten Al zu addieren vermag, was der Rk.:

$$CH_2AlBr + J_2 = CH_2J - AlJBr$$

entspräche. Wenn man nach dieser Halogenaddition mit W. behandelt, erhält man keine Gasentwicklung $CH_2JAlJBr + H_2O = CH_2J + AlBrJ(OH)$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **174**. 112—14. 9/1.*) MARK.

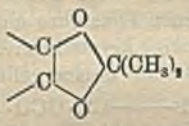
Edgar J. Witzemann, *Die katalytische Wirkung von Ammoniak auf die Oxydation von Buttersäure mittels Wasserstoffsuperoxyd.* 5 %ig. wss. Lsg. von Buttersäure wird durch H_2O_2 bei Ggw. von KOH in Menge von 0,2—4,0 Äquivalenten nicht angegriffen. Bei Ggw. von NH_3 tritt Oxydation ein, bei Mengen von 0,2—4,0 Äquivalenten in steigendem Maße, größere Mengen wirken wieder verzögernd. Nimmt man gleiche Mengen von KOH und NH_3, so ist die Oxydation stärker, als wenn nur die doppelte Menge einer Lauge angewandt worden wäre. NaOH ist im allgemeinen weniger wirksam als KOH. Bei allen diesen Oxydationen bilden sich aus der Buttersäure Aceton und CO_2. Vielleicht geht der Abbau der Fettsäuren im Organismus ähnliche Wege und ist die Acetessigsäure ein n. Stoffwechselzwischenprodukt. (Journ. Biol. Chem. **49**. 123—41. November. [18/7.] 1921. Chicago, RUSH Med. College; OTHO S. A. SPRAGUE Memorial Inst.) SCHMIDT.

D. Holde und **C. Wilke**, *Über Erucasäure und Erucasäureanhydrid. II. Teil.* (I. vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **35**. 105; C. **1922**. I. 941.) Geschichtliche Zusammenstellung der Literaturangaben über die *Darst. der Erucasäure* und über *Erucasäureanhydrid.* (Ztschr. f. angew. Ch. **35**. 186—87. 18/4. [7/3.].) JUNG.

Anton Skrabal und **Emmy Raith**, *Zur alkalischen Verseifung der Ester der beiden Äthylendicarbonsäuren.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **130**. Abt. IIb. 253 bis 257. 16/6. 1921.* — C. **1922**. I. 1014.) PFLÜCKE.

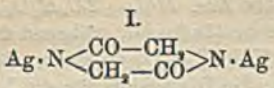
E. Darmois, *Über zwei neue Ammoniummolybdomalate.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 1486; C. **1921**. III. 998.) MoO_3 bildet mit der Äpfelsäure und dem NH_3 zwei linksdrehende Verbb. von der Zus. MoO_3, $2C_4H_6O_5$, $2NH_3$ und MoO_3, $2C_4H_6O_5$, $4NH_3$, von denen die erste beständig ist, während die zweite nur bei Ggw. eines Überschusses von neutralem $(NH_4)_2C_4H_4O_5$ entsteht. Bei der ersten Verb. ist $[\alpha] = -66^0$ für die gelbe Hg-Linie; die Dispersion für die Indigolinie ist 2,25. Man kann ebenso die entsprechenden Na- u. K-Salze darstellen, deren $[\alpha]$ von derselben Größenordnung ist. Die 2. NH_4-Verb. u. ebenso die entsprechenden Na- und K-Verbb. sind weniger opt.-akt. als die erste. Sie werden durch Basen zers. Den beiden Verbb. entspricht eine linksdrehende Säure, deren Drehungsvermögen geringer ist als dasjenige der Salze. (C. r. d. l'Acad. des sciences **174**. 294—96. 30/1. 1922.*) BÖTTGER.

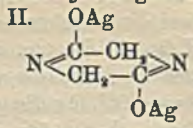
J. Böeseken, *Der Bewegungszustand der Atome im Raum.* Aus der Konfiguration der Weinsäuren und ihrem Verh. zur Benzoesäure war der Schluß gezogen worden (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **29**. 368; C. **1921**. I. 895), daß nichtveresterte Carboxylgruppen aufeinander Kräfte ausüben, so daß der Gleichgewichtszustand einer Molekel nicht nur durch die Kräfte, welche unmittelbar benachbarte Atome aneinander binden, zustande kommt, sondern auch noch durch die Kräfte, welche entferntere Atome aufeinander ausüben. Daraus folgert Vf., daß auf diese Art und Weise Verschiebungen in den Atomlagen auftreten können, wodurch die Molekülteile gegeneinander verzerrt werden. Z. B. dürfen in der akt. und inakt. *Weinsäure* die stets als identisch angenommenen Molekülhälften nicht mehr als völlig gleich angesehen werden, da das Gesamtmolekül verzerrt ist. Daraus folgt, daß Antiweinsäure opt.-akt. sein müßte, was der Erfahrung widerspricht. Um aber den Experimenten Genüge zu tun, schlägt Vf. eine „dynamische" Auffassung vor, gemäß der man sich die Atome im inakt. Weinsäuremolekül in ständiger Rotation zu denken hat, wodurch die oben geforderte Aktivität vernichtet wird. — Aus der Tatsache, daß nichtcyclische *α-Glykole* die Leitfähigkeit der Borsäure nicht erhöhen, kann man den Schluß auf eine ungünstige Lagerung der OH-Gruppen ziehen u. annehmen, daß die Hydroxylgruppen einander abstoßen. Nun gibt es von den α-Glykolen Acetonverbb. von der nebenstehenden Form, und man kann wohl annehmen, daß in dieser Verb. die Sauerstoffatome, welche von den Hydroxylgruppen stammen, in derselben Ebene liegen wie die Kohlenstoffatome, an welche sie gebunden sind. Je mehr in einem Glykol diese Lage bereits präformiert ist, um so leichter wird es eine solche Acetonverb. liefern, so daß man aus der Gleichgewichtskonstante der Reaktionsgleichung des Glykols mit Aceton einen Anhaltspunkt für die ursprüngliche Lage der OH-Gruppen erhoffen kann. Vf. gibt hierauf eine Übersicht über die Konstanten verschiedener Glykole und zeigt, daß der Einfluß auf die Leitfähigkeit der Borsäure mit steigender Konstante wächst. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **30**. 216—22. 12/12. [Oktober] 1921. Delft.) MARK.



P. Karrer, Ch. Gränacher und A. Schlosser, *Über die Alkylierung von Aminosäureanhydriden.* Beim Kochen von *Glycinanhydridsilber* (5 g) in einem Überschuß von *Methyljodid* am Rückflußkühler entsteht *Sarkosinanhydrid*, $C_6H_{10}O_2N_2$, das nach Abdestillieren des überschüssigen CH_3J u. Extraktion des Rückstandes mit A. aus der Lsg. in würfelartigen Formen auskrystallisiert (Ausbeute 55%). F. 148°. Von den für das Ag-Salz des Glycinanhydrids in Betracht kommenden beiden Formeln (I. und II.) geben Vff. der Formel I. den Vorzug. *Leucinanhydrid* bildet sich unter analogen Bedingungen nicht. Erhitzt man eine Aufschlämmung von *Glycinanhydrid* in A. zum Sieden, fügt etwas h., alkoh. $CaCl_2$-Lsg. hinzu und filtriert, so fällt aus

dem klaren Filtrat beim Aufkochen eine in A. fast unl. *Additionsverb. mit $CaCl_2$* aus. *Phenylalaninanhydrid* verhält sich ebenso, *Leucinanhydrid* gibt dagegen kein

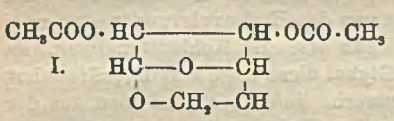
I. 

II. 

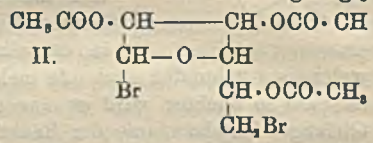
in A. wl. Additionsprod. (Helv. chim. Acta 5. 139—41. 1/2. 1922. [27/12. 1921.] Zürich, Chem. Univ.-Lab.) Bugge.

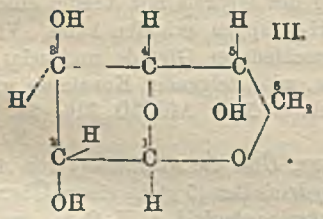
T. Swann Harding, *Die Darstellung und die Verwendung seltener Zucker.* Vf. weist auf die Arbeiten hin, die in Gemeinschaft von **Hudson** und dem Vf. unternommen worden waren und den Zweck hatten, die bisher seltenen Zucker in vollkommener Reinheit u. in für eine eingehende Unters. zureichender Menge darzustellen und ihre Gewinnung in größerem Maßstabe industriell aus geeigneten Rohstoffen zu ermöglichen. Innerhalb der letzten 8 Jahre, ausgehend von der *Raffinose* (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 2110; C. **1915**. I. 783) wurden Laboratoriumsverf. ausgearbeitet zur Darst. in höchster Reinheit von: *Arabinose*, *Dextrose*, *Galactose*, *Lävulose*, *Maltose*, *Mannose*, *Melibiose*, *Melezitose*, *Raffinose*, *Rhamnose*, *Trehalose* und *Xylose*. Zwei andere seltene Zucker, die *Sedoheptose* und die *d-Mannoketoheptose* wurden von La Forge entdekt, dargestellt und untersucht. Diese Arbeiten werden jetzt im Kohlenhydratloboratorium des U. S. Bureau of Chemistry unter der Leitung von Paine fortgeführt; die Unters. der physikalischen Kennzahlen der so gewonnenen Kohlenhydrate ist von Bates aufgenommen worden. In größerem Umfange industriell wurden zuerst in den Vereinigten Staaten Arabinose, Mannose, Melibiose, Melezitose, Trehalose u. Xylose dargestellt. (Sugar **23**. 671—72. Dez. 1921. Detroit, Mich.) Rühle.

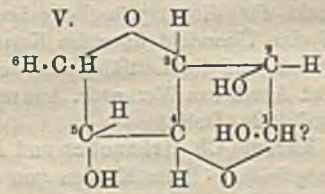
P. Karrer und **Alex. P. Smirnoff**, *Zur Konstitution und Konfiguration der Anhydrozucker.* (Vgl. Helv. chim. Acta **4**. 817; C. **1922**. I. 403.) Die Pictetsche Formel des *Lävoglucosans* (vgl. Pictet und Cramer, Helv. chim. Acta **3**. 640; C. **1920**. III. 878) kann durch folgende Verss. gestützt werden: Wird *Triacetyllävoglucosan* (I.) mit fl., trockenem BrH in einer zugeschmolzenen Glasröhre einige Tage aufbewahrt, so kann man aus dem Reaktionsprod. als einzige krystallisierende Verb. die Acetodibromglucose (II.) von E. Fischer erhalten. Viel besser gelingt,

I. 

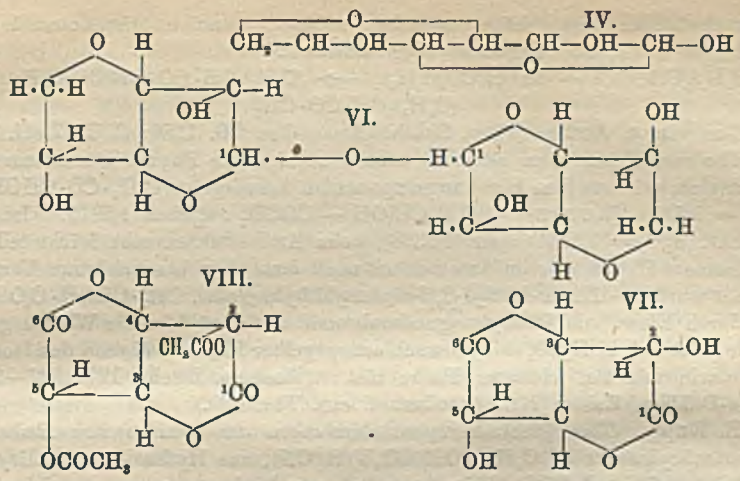
$\xrightarrow{HBr}$

II. 

III. 

V. 

die Überführung des Triacetyllävoglucosans in Acetodibromglucose mit Hilfe von P_2Br_5 durch Erhitzen auf dem Wasserbad (Ausbeute 50%). Die Konfiguration des Lävoglucosans läßt sich durch die Formel III. ausdrücken; das Lävoglucosan ist demnach ein Deriv. der β-Glucose, nicht der α-Form. Für die *Anhydroglucose* bevorzugen die Vff. die Formel IV.; die Konfiguration wird durch Formel V. dargestellt, wobei nur die Stellung von H und OH am C-Atom 1 fraglich erscheint.



Für *Diglucan* und *Isodiglucan* ergibt sich unter Offenlassen der Konfiguration an den C-Atomen 1 entsprechend die Konfigurationsformel VI. Den Dilactonen der Zuckersäuren muß eine ähnliche Konfiguration wie der Anhydroglucose zugewiesen werden; der *Mannozuckersäure* Formel VII., dem *Diacetylderivat des Zuckersäuredilactons* Formel VIII. Auch die Dilactonbildung bei Dicarbonsäuren der Zuckerreihe erscheint nur dann möglich, wenn die OH-Gruppen der C-Atome 3 und 4 trans-Stellung besitzen. (Helv. chim. Acta **5**. 124—28. 1/2. 1922. [27/12. 1921.] Zürich, Chem. Univ.-Lab.) Bugge.

Moritz Kohn und **Anissim Mendelewitsch**, *Über die symmetrische Dibromtrimethylessigsäure und die 1,1-Methyltrimethylencarbonsäure (1-Methylcyclopropancarbonsäure-1.)* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **130**. Abt. IIb. 235—52. 10/3. 1921.* — C. **1922**. I. 1015.) Pflücke.

Carl Neuberg und **Heinz Ohle**, *Zur Kenntnis der Carboligase. III. Der Bau der biosynthetisch verknüpften mehrgliedrigen Kohlenstoffketten.* (II. vgl. Biochem. Ztschr. **121**. 311; C. **1921**. III. 1130.) Die Entscheidung zwischen den beiden früher aufgestellten Formeln für das durch Vergärung von Zucker, bezw. Brenztraubensäure in Ggw. von Benzaldehyd gewonnene Ketol: $C_6H_5 \cdot CO \cdot \overset{*}{C}HOH \cdot CH_3$ (I.) oder $C_6H_5\overset{*}{C}HOH \cdot COCH_3$ (II.) wurde mittels der Grignardschen Rk. zugunsten der letzteren (II.) getroffen. Durch Kondensation mit Phenylmagnesiumbromid entsteht nämlich das bereits von Mc Kenzie u. Wren (Journ. Chem. Soc. London **97**. 473; C. **1910**. I. 1612) aus l-Benzoin dargestellte Glykol $C_6H_5\overset{*}{C}HOH \cdot \overset{*}{C}(OH)(CH_3)(C_6H_5)$ (III.), das trotz seiner Rechtsdrehung zur Kennzeichnung seines Zusammenhanges mit den Muttersubstanzen als *l-α,β-Diphenylpropylenglykol* bezeichnet wird. Die Gewinnung dieses opt.-akt. zweiwertigen Alkohols beweist, daß der durch Spuren von Alkali leicht racemisierbare Ketonalkohol ohne intramolekulare Umlagerung in Rk. getreten ist. Diese Feststellung war von Wichtigkeit, da die Racemisierung augenscheinlich über die opt. inaktive Enolform $C_6H_5C(OH) : C(OH) \cdot CH_3$ verläuft, die sich nach beiden Seiten umlagert, d. h. ein Gemisch der d,l-Formen der Verbb. I. u. II. liefert. Das Glykol III. läßt sich nun leicht mittels verd. H_2SO_4 in das Keton $C_6H_5COCH(CH_3)(C_6H_5)$ verwandeln, dessen Semicarbazon sich als identisch erwies mit dem aus Benzoin über das rac. Glykol III. gewonnene Semicarbazon des *Phenylmethylacetophenons*. Diese Formel wurde weiterhin bestätigt durch einen Vergleich mit dem *Diphenylaceton* $(C_6H_5)_2CHCOCH_3$, das aus dem

biosynthetischen Ketol hätte entstehen müssen, wenn es die Konst. I. besitzen würde; es wurde auf folgendem Wege erhalten:

$$(C_6H_5)_2CHCOCl + NaCH(CO_2C_2H_5)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot CH(CO_2C_2H_5)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot CH_3.$$

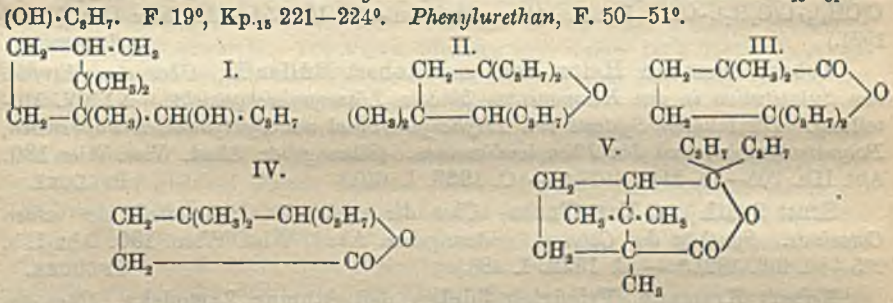
Das von V. AUWERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**. 1180; C. **1917**. II. 744) dargestellte rac. Ketol, dem seiner Synthese zufolge die Formel I. zukommen sollte, lagert sich, wie aus dem Brechungsexponenten hervorgeht ($C_6H_5\cdot CO\cdot CHOH : CH_3$: $n_D^{20} = 1,5315$ [AUWERS], $l\text{-}C_6H_5CH(OH - COCH_3 : n_D^{20} = 1,5315$. Im Gleichgewicht: $n_D^{20} = 1,5331$ bezw. 1,5338), beim Aufbewahren sehr leicht teilweise in das Isomere II. um, dessen Anwesenheit nach dem oben beschriebenen Verf. sichergestellt wurde. — *Das α-Methyl-β,β-diphenyläthylenglykol*, $CH_3\cdot CHOH\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$, das durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf *Lactid* in der Wärme gewonnen wurde, löst sich in H_2SO_4 mit schwach orangegelber Farbe, während das Isomere III. sich darin mit tief violetter Farbe löst. (Biochem. Ztschr. **127**. 327—39. 28/2. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie.) OHLE.

E. Rupp, *Über Quecksilbercyanverbindungen der aromatischen Reihe. Cyanmercurisalicylsaures K*, $C_6H_3 : (OH)(CO_2K)(HgCN)$, aus Hydrargyrum salicylicum u. KCN in zwei durch Löslichkeit wesentlich verschiedenen, zu etwa gleichen Mengen vorhandenen Isomeren. — *Cyanmercurisalicylsaures Na*, $C_6H_3(OH)(CO_2Na)(HgCN)$, in W. ll. — *Cyanmercurisalicylsäure*, $C_6H_3(OH)(COOH)(HgCN)$, farbloses, undeutlich krystallinisches Präparat, unl. in W., l. in Laugen u. A. — *Cyanmercuribenzoesaures Na*, $C_6H_4 : (COONa)(HgCN)$, farbloses, krystallsandiges Präparat, ll. in W. (Apoth.-Ztg. **37**. 115—16. 10/3. Breslau, Pharm. Inst.) MANZ.

Robert Kremann und Friedrich Odelga, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte.* XXXII. Mitteilung. *Die binären Systeme von Campher mit Phenolen.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. **130**. Abt. IIb. 153—71. 21/4. 1921.* Graz, Univ. — C. **1922**. I. 638.) PFLÜCKE.

J. Leroide, *Beitrag zur Kenntnis der Eigenschaften α,α-disubstituierter Ester.* Fenchon, Camphenilon und andere hydroaromatische Ketone werden durch Propylmagnesiumhaloid rasch zu den entsprechenden Alkoholen, Fenchol usw. reduziert. In analoger Weise können aus α,α-disubstituierten Estern sekundäre Alkohole, aus den Estern zweibasischer, α,α-disubstituierter Säuren sekundär-tertiäre Glykole und Lactone entstehen; die Geschwindigkeit dieser Rk. ist jedoch gering. Durch die Substitution wird demnach eine Rk., die normalerweise nur als Nebenrk. auftritt, zur Hauptrk. Durch Oxy- oder Äthergruppe substituierte Verbb. reagieren n. unter B. tertiärer Alkohole. Die Redd. wurden fast ausschließlich mit Propylmagnesiumhaloiden ausgeführt. — *Pinacolin* liefert neben Pseudobutylmethylpropylcarbinol in 20%ig. Ausbeute *Pinacolinalkohol*, $(CH_3)_3C\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *Phenylurethan*, F. 77 bis 78°. — *Camphenilon* liefert fast ausschließlich *Camphenilol. Phenylurethan*, F. 98—99°. Aus *d-Fenchon* ($[\alpha]_D = +59° 29'$) entsteht quantitativ *Fenchol*, $C_{10}H_{18}O$. F. 44°, Kp. 200°, $[\alpha]_D^{14}$ in A. = —14° 16'. *Phenylurethan*, F. 83°. — *d-Campher* wird zu einem Gemenge von *Borneol* und *Isoborneol* reduziert. — *Trimethylessigester* liefert mit Äthylmagnesiumjodid in 13%ig. Ausbeute *Äthyltertiärbutylcarbinol.* Mit Propylmagnesiumchlorid u. -bromid entstehen Gemische von Propyltertiärbutylcarbinol und Dipropyltertiärbutylcarbinol. Propylmagnesiumjodid erzeugt ausschließlich sekundären Alkohol. — *Propyltertiärbutylcarbinol*, $(CH_3)_3C\cdot CH(OH)\cdot C_3H_7$, wird durch CrO_3 in essigsaurer Lsg. zu *Tertiärbutylpropylketon*, $(CH_3)_3C\cdot CO\cdot C_3H_7$, oxydiert. Kp. 145—148°, $D.^{17}$ 0,8225, $n_D^{17} = 1,4148$. *Semicarbazon.* Prismen aus A., F. 149—150°. Die Oxydation des Alkohols in wss. Lsg. liefert Trimethylessigsäure. — Aus Trimethylessigester und Butylmagnesiumjodid entsteht *Butyltertiärbutylcarbinol*, $(CH_3)_3C\cdot CH(OH)\cdot C_4H_9$, $Kp._{16}$ 76—79°. *Phenylurethan*, F. 65°, ll. in PAe. — *Methyldipropylessigester* und Propylmagnesiumbromid. Der

Ester wurde auf folgendem Wege dargestellt. 1. Verf. *Dipropylacetylchlorid*, $(C_3H_7)_2CH \cdot COCl$. Aus der Säure und $SOCl_2$. Kp.$_{20}$ 77—79°. Liefert mit $AlCl_3$ u. Bzl. *Dipropylacetophenon*, $(C_3H_7)_2CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, Kp.$_{25}$ 157—159°, D.^{18} 0,9492, n_D^{18} = 1,5064. Mit $NaNH_2$ und Methyljodid nach HALLER entsteht *Methyldipropylacetophenon*, $(C_3H_7)_2(CH_3)C \cdot CO \cdot C_6H_5$, das nicht in reinem Zustande isoliert werden konnte und deshalb nicht weiter verarbeitet wurde. — 2. Verf. *Methylpropylacetophenon*, $CH_3 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Propiophenon, $NaNH_2$ und Propyljodid. Ausbeute 67% der Theorie. Kp.$_{14}$ 122—125°, D.^{17} 0,964, n_D^{17} = 1,5109. Liefert keine krystallisierenden Derivv. Wird durch $NaNH_2$ und Propyljodid in *Methyldipropylacetophenon*, $CH_3 \cdot C(C_3H_7)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, verwandelt. Kp.$_{18}$ 149—152°, D.^{18} 0,9502, n_D^{18} = 1,5063. Liefert kein Semicarbazon oder Oxim. Bei der Einw. von $NaNH_2$ in Bzl. oder Toluol entsteht neben wenig Amid Methyldipropylessigsäurenitril, das mit HCl zu *Methyldipropylessigsäure*, $C_9H_{18}O_2$, verseift wurde. F. 43—44°. Das Chlorid liefert mit A. den *Äthylester*, $C_{11}H_{22}O_2$. Fl. vom Geruch des Pelargonsäureäthylesters. Kp.$_{18}$ 90—92°. Mit Propylmagnesiumbromid entsteht *4-Propyl-4-methyloctanol-5*, $(C_3H_7)_2C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_3H_7$. Kp.$_{18}$ 109—112°, D.^{16,5} 0,8455, $n_D^{16,5}$ = 1,4421. *Phenylurethan*. Krystalle aus PAe., F. 96°. Beim Kochen mit W. entsteht das *Hydrat des Phenylurethans*, $C_{19}H_{31}O_3N,H_2O$. Nadeln, F. 89—91°, swl. in PAe. — *Campholsäureäthylester* liefert mit Propylmagnesiumchlorid und -bromid *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentyl-3-propylcarbinol* (I.). F. 58°. Kp.$_{15}$ 126—129°. Die Hauptmenge des Reaktionsprod. bleibt fl. und scheint aus einem Gemisch von Stereoisomeren zu bestehen. — *Isovaleriansäureäthylester* und *Pelargonsäureäthylester* liefern mit Propylmagnesiumhaloiden höchstens Spuren von sekundären Alkoholen. — Aus *Palmitinsäuremethylester* entsteht reichlich der *Alkohol* $C_{15}H_{31} \cdot CH(OH) \cdot C_3H_7$. F. 19°, Kp.$_{15}$ 221—224°. *Phenylurethan*, F. 50—51°.



Bei der Einw. von Propylmagnesiumchlorid auf *Dimethylmalonsäureäthylester* entstehen: Isobuttersäureester, Dipropylketon, Propylisopropylketon, Dipropylcarbinol, Tripropylcarbinol u. wenig *5,5-Dimethylnonandiol-4,6*, $(CH_3)_2C[CH(OH) \cdot C_3H_7]_2$. Bei Anwendung von Propylmagnesiumbromid erhält man Dipropylcarbinol, Tripropylcarbinol u. mehr Dimethylnonandiol. Zur Erklärung der Rk. kann man annehmen, daß intermediär *3-Oxy-2,2-dimethyl-3-propylcapronsäureäthylester*, *Oxydipropylpivalinsäureäthylester*, $(C_3H_7)_2C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, entsteht, der synthetisch aus Dipropylketon, Bromisobuttersäureester u. Zn in Bzl. erhältlich ist. (Ausbeute 35%. Kp.$_{26}$ 135—136°. Liefert bei der Verseifung mit Kali Isobuttersäure und Dipropylketon). Dieser wird durch Propylmagnesiumbromid unter B. von Tripropylcarbinol und Propylisopropylketon gespalten. Nebenher läuft, insbesondere bei Anwendung von Propylmagnesium bromid, eine Red. des Dimethylmalonsäureesters zu Dimethylnonandiol. — *5,5-Dimethylnonandiol-4,6*, $(CH_3)_2C[CH(OH)C_3H_7]_2$. Leicht sublimierende Krystalle, F. 73°, Kp.$_{18}$ 150—152°. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. *Dimethyldibutyrylmethan*, F. des Semicarbazons 217°. Die Synthese des Diketons gelang auf folgendem Wege. *Dibutyrylmethan*, $(C_3H_7 \cdot CO)_2CH_2$. Man läßt ein Gemenge von Methylpropylketon u. Isobuttersäureester zu Na-Draht fließen, der sich

in Kältemischung befindet; man reinigt über die Cu-Verb. $C_{18}H_{30}O_4Cu$, die bei 157 bis 158° schm., und zerlegt diese mit HCl in Ä. Ausbeute nur 2% der Theorie. $Kp._{31}$ 96—98°, $D.^{16,5}$ 0,9218, $n_D^{16,5}$ = 1,46125. Wird durch Erwärmen mit Natriumäthylat u. Methyljodid unter 2 cm Hg Überdruck in *Methyldibutyrylmethan*, $C_3H_7 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_3H_7$, verwandelt. $Kp._{21}$ 124—126°. Färbt $FeCl_3 \cdot C_{30}H_{54}O_4Cu$. F. 140—141°. — *Dimethyldibutyrylmethan*, $(C_3H_7 \cdot CO)_2C(CH_3)_2$. Durch Erhitzen der Na-Verb. des Methyldibutyrylmethans mit Methyljodid zunächst auf 110°, dann auf 120—125°. $Kp._{18}$ 129—130°. *Semicarbazon*, F. 216°. — *Dipropylketon. Semicarbazon*, F. 133°. — *Propylisopropylketon. Semicarbazon*, F. 117°. — *Tripropylcarbinol. Phenylurethan*, F. 74—75°. — Isobutylmagnesiumchlorid liefert mit Dimethylmalonsäureäthylester *Isopropylisobutylketon*, synthetisch aus Isobutyrylchlorid und Isobutylzinkjodid darstellbar, Kp. 140—145°, F. des Semicarbazons 139—140°, und *Diisobutyketon*, F. des Semicarbazons 119°. — Durch Einw. von Propylmagnesiumchlorid auf *α,α-Dimethylbernsteinsäureester* wurde unreines *1,1,4-Tripropyl-3,3-dimethyltetrahydrofuran* (II.) erhalten. $Kp._{15}$ 114—118°, $D.^{18}$ 0,8629, n_D^{18} = 1,4531. — *α,α-Dimethyl-δ,δ-dipropylvalerolacton* (III.). Aus *α,α-Dimethylglutarsäureester* und Propylmagnesiumbromid. $Kp._{16}$ 153—157°, $D.^{18}$ 0,9311, n_D^{18} = 1,4585. Bei der Verseifung mit Baryt entsteht das Ba-Salz $C_{26}H_{50}O_6Ba$. Die B. des Lactons IV. konnte nicht bewiesen werden. — *Dipropylcampholacton* (V.). Aus *Camphersäureäthylester* u. Propylmagnesiumbromid, F. 58°. $Kp._{18}$ 177—180°. Cu-Salz, $CuC_{32}H_{58}O_6$. Blauer Nd. — *Dimethyläthoxyessigsäureäthylester* reagiert mit Propylmagnesiumchlorid unter B. von *β-Äthoxy-β,β-dimethyl-α,α-dipropyläthylalkohol*, $C_2H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(C_3H_7)_2 \cdot OH$. $Kp._{35}$ 118—122°, $D.^{17}$ 0,8864, n_D^{17} = 1,4392. — *Oxydimethylpivalinsäureäthylester* und Propylmagnesiumchlorid liefern in n. Weise das Glykol $(CH_3)_2C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(C_3H_7)_2 \cdot OH$. F. 91°. (Ann. de Chimie [9] **16**. 354—410. Nov.-Dez. [13/5.] 1921.) Richter.

Robert Kremann, Heinz Hohl und Robert Müller II, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte.* XXXV. Mitteilung. *Die binären Systeme von Triphenylcarbinol mit Pyrogallol, Nitrophenolen, Polynitrobenzolen und den Phenylendiaminen.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **130**. Abt. IIb. 205—26. 21/4. 1921.* — C. **1922**. I. 640.) Pflücke.

Ernst Späth und Karl Fuchs, *Über die wirksamen Bestandteile der echten Cotorinde. Synthese des Cotoins.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. **130**. Abt. IIb. 275—80. 9/6. 1921.* — C. **1922**. I. 498.) Pflücke.

Robert Kremann, Friedrich Odelga und Othmar Zawodsky, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte.* XXXI. Mitteilung. *Die binären Systeme von Triphenylmethan mit Aminen und Phenolen.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **130**. Abt. IIb. 121—49. 21/4. 1921.* Graz, Univ. — C. **1922**. I. 452.) Pflücke.

Robert Kremann und Robert Müller II, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte.* XXXIV. Mitteilung. *Die binären Systeme von Anthracen mit Nitroderivaten des Benzols.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. **130**. Abt. IIb. 187—204. 21/4. 1921.* — C. **1922**. I. 639.) Pflücke.

Eugène Grandmougin, *Über die intermediären Produkte der Synthese des Alizarins.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **173**. 839; C. **1922**. I. 563.) Graebe u. Liebermann bewerkstelligten die Synthese des Alizarins auf folgendem Wege: Anthracen —→ Dibromanthracen —→ Dibromanthracentetrabromid —→ Tetrabromanthracen —→ Dibromanthrachinon —→ Alizarin. Das *Dibromanthracen* ist sicher ein meso-Deriv., da es zu Anthrachinon oxydierbar ist. Die Umsetzungen des *Dibromanthracentetrabromids* lassen sich am besten mit der Annahme vereinbaren, daß die addierten Br-Atome homonucleär sind. Das daraus durch alkoh.

KOH entstehende *Tetrabromanthracen* muß ein 2,3,9,10-Deriv. sein, da die Oxydation 2,3-Dibromanthrachinon liefert. Durch Erhitzen des Tetrabromids auf 200° entstehen unter Umlagerung *2,9,10-Tribromanthracen* u. *2,6,9,10-Tetrabromanthracen*, deren Konst. aus der Überführbarkeit in β-Bromanthrachinon (F. 204—205°), bezw. 2,6-Dibromanthrachinon (F. 289—290°) folgt. Das *(β)-9,10-Dichloranthracen* (F. 209°) gibt ein Tetrabromid vom F. 178° (SCHWARZER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**. 376), das ebenfalls homonucleär sein dürfte. Es liefert mit alkob. KOH *9,10-Dichlor-2,3-dibromanthracen* (F. 251—252°), das sich zu 2,3-Dibromanthrachinon (HAMMERSCHLAG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 1107) oxydieren läßt. Das von GRAEBE und LIEBERMANN (E. P. 3850 vom 18/12. 1868) durch 12-std. Erhitzen von 3 Tln. Anthrachinon mit 5 Tln. Brom auf 100° erhaltene *Dibromanthrachinon* könnte die 2,7-Verb. gewesen sein, die bei der Kalischmelze das dem Alizarin sehr ähnliche Anthrapurpurin liefert. Sicheres läßt sich bei dem Fehlen genauerer Angaben darüber nicht aussagen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **173**. 1176—78. 5/12. [21/11.*] 1921.) RI.

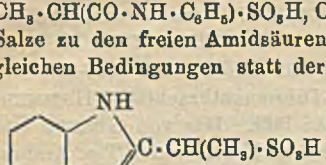
Arthur W. Bull und **J. R. Adams**, *Alizarin-Eisenlacke.* Die Arbeit strebt die Entscheidung darüber an, ob die Verb. des Eisens mit Alizarin, die man nach *Biltz und Utescher* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 4143; C. **1906**. I. 414) durch Schütteln von einer alkal. Lsg. von Alizarin mit $Fe(OH_3)_3$ erhält, den Charakter einer chemischen Verb. hat, oder lediglich eine Adsorptionsverb. ist. Wenn Na-alizanrat — denn diese Verb. ist in einer alkal. Lsg. von Alizarin vorhanden — mit $Fe(OH)_3$ chemisch reagiert, so muß dabei NaOH frei werden; wenn eine Adsorptionsverb. sich bildet, so muß dies nicht der Fall sein. Man gewinnt so eine Methode, durch Best. des vorhandenen NaOH zwischen chemischer Verb. und Absorptionsverb. zu entscheiden. Hierbei ist in Betracht zu ziehen, daß NaOH an dem überschüssigen $Fe(OH)_3$ sicher adsorbiert wird und in der Lsg. weniger vorhanden sein wird als zu erwarten. Die Verss. gliedern sich daher in 2 Teile: Best. der Adsorptionsisotherme (für 220) für NaOH an $Fe(OH)_3$ und Best. der bei der Rk. $Fe(OH)_3$ + Natriumalizarat freiwerdenden NaOH. —

$Fe(OH)_3$ wurde solange durch Dialyse gereinigt, bis keine Spuren von Chloriden mehr zu merken waren; dann wurden variable Mengen von NaOH hinzugefügt und die Lsgg. auf gleiches Volum ergänzt. Nach 10stündigem Schütteln wurde mit HCl titriert und die Adsorptionsisotherme aus den gefundenen NaOH-Mengen bestimmt. Für den zweiten Vers. wurde reinstes Alizarin in der äquivalenten Menge NaOH gel. und stark verd. Nach Hinzufügen von $Fe(OH)_3$ und nach mehrstündigem Schütteln wurde vom überschüssigen Eisenhydroxyd abfiltriert und das gebildete NaOH titriert. Es wurden nur ganz geringe Spuren von NaOH gefunden, welche selbst mit Berücksichtigung der Adsorption von NaOH an $Fe(OH)_3$ bedeutend geringer sind als die erwarteten im Falle einer chemischen Verb. Die eine Möglichkeit, daß NaOH in Ggw. von Alizarin stärker an $Fe(CH)_3$ adsorbiert werden könnte, wurde durch eigene Experimente untersucht; sie besteht nicht. Durch die Verss. ist festgestellt, daß das Eisenalizarat in ähnlicher Weise wie das Chromalizarat als Adsorptionsverb. anzusprechen ist. (Journ. Physical Chem. **25**. 660—664. Nov. 1921. Cornell Univ.) MARK.

W. J. Minajew und **Kurt Ripper**, *Über Anthracumarinderivate.* 1. Mitt. (Sitzungsber. Wiss. Akad. Wien **130**. Abt. IIb. 77—85. 10/3. 1921.* Tomsk, Techn. Hochschule. — C. **1922**. I. 457.) PFLÜCKE.

Robert Kremann und **Hubert Strzelba**, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte.* XXXIII. Mitteilung. *Die binären Systeme von Carbazol, beziehungsweise Acenaphthen mit Polynitroderivaten des Benzols, beziehungsweise Toluols.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **130**. Abt. IIb. 173—86. 21/4. 1921.* Graz, Univ. — C. **1922**. I. 638.) PFLÜCKE.

H. J. Backer, *Reaktion der α-Sulfopropionsäure mit einigen aromatischen Monaminen und Diaminen.* (Vgl. Franchimont u. Backer, Rec. trav. chim. Pays-Bas. **39.** 689; C. **1921.** III. 616.) Bei der Einw. von überschüssigem Amin auf die sauren Aminsalze der Sulfopropionsäure entstehen am Carboxyl amidierte Salze, z. B. $CH_3 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot SO_3H$, $C_6H_5 \cdot NH_2$, von denen man über die anorganischen Salze zu den freien Amidsäuren gelangen kann. Mit β-Naphthylamin entsteht unter gleichen Bedingungen statt der erwarteten Amidsäure β-Dinaphthylamin. o-Phenylendiaminsulfopropionat liefert beim Erhitzen Benzimidazol-2-äthylsulfosäure (vgl. nebensteh. Formel).



Propionanilid-α-sulfosäure, α-Sulfopropionanilid, $CH_3 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot SO_3H + H_2O$. Hygroskopische Krystalle. Verliert beim Erhitzen H_2O u. schm. dann bei ca. 205°. Ll. in W., A. und Eg., swl. in Bzl., fast unl. in Ä. und PAe. Gibt mit $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$ rotviolette Färbung. Anilinsalz, $C_9H_{11}O_4NS + C_6H_7N$. Bei ½-std. Kochen von saurem sulfopropionsaurem Anilin mit Anilin. Nadeln aus W., F. ca. 255°. L. in W., A. u. Eg., swl. in Bzl. u. PAe. Na-Salz, $C_9H_{10}O_4NSNa + H_2O$. Beginnende Zers. bei 125°. Ba-Salz, $C_{18}H_{20}O_8N_2S_2Ba + H_2O$. Krystalle. — Cu-Salz, $[Cu(H_2O)_4]\{CH_3 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)SO_3\}_2 + H_2O$. Hellblaue Krystalle. Liefert mit wss. NH_3 das violette Salz $[Cu(NH_3)_4]\{CH_3 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)SO_3\}_2 + H_2O$, mit Pyridin blaue, sternförmig gruppierte Nadeln von $[Cu(Py)_4]\{CH_3 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot SO_3\}_2 + H_2O$. Co-Salz, $[Co(H_2O)_6]\{CH_3 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot SO_3\}_2 + H_2O$. Rote Krystalle, die beim Erhitzen unter Wasserverlust blauviolett werden. — *Propion-p-toluidid-α-sulfosäure*, $CH_3 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_7H_7) \cdot SO_3H$. p-Toluidinsalz, $C_{10}H_{13}O_4NS + C_7H_9N$. Nadeln aus A., F. ca. 251°. Na-Salz, $C_{10}H_{12}O_4NSNa + H_2O$. — *Saures p-Anisidinsalz der α-Sulfopropionsäure*, $CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot SO_3H + C_7H_9ON$. Violettes Pulver, F. ca. 122°. — *Propion-p-anisidid-α-sulfosäure*, $CH_3 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. Anisidinsalz, $C_{10}H_{13}O_5NS + C_7H_9ON$. Blauviolette Krystalle aus W. oder A., F. ca. 242°. Ba-Salz, $C_{20}H_{24}O_{10}N_2S_2Ba + H_2O$. — *Saures p-Phenetidinsalz der α-Sulfopropionsäure*, $CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot SO_3H + C_8H_{11}ON$, F. ca. 148°. — *Propion-p-phenetidid-α-sulfosäure*, $CH_3 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot SO_3H$. Phenetidinsalz, $C_{11}H_{15}O_5NS + C_8H_{11}ON$. Hellviolette Blättchen, F. ca. 252°. Ba-Salz, $C_{22}H_{28}O_{10}N_2S_2Ba + H_2O$. — *Saures β-Naphthylaminsalz der α-Sulfopropionsäure*, $C_3H_6O_5S + C_{10}H_9N$. Weiß, F. ca. 203°, ll. in W. und A. Beim Erhitzen mit β-Naphthylamin auf 175° entsteht *β-Dinaphthylamin* vom F. 172°. — *α-Sulfopropionsaures p-Phenylendiamin*, $C_3H_6O_5S + C_6H_8N_2$. Violettes Krystallpulver, erweicht gegen 200°, F. 210° unter Zers. — *α-Sulfopropion-p-aminoanilid*, $CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, vielleicht als inneres Salz aufzufassen. Dunkelblaues Pulver, F. 240° unter Zers. Wl. in den üblichen Lösungsmm. — *α-Sulfopropionsaures o-Phenylendiamin*, $C_3H_6O_5S + C_6H_8N_2$. Braunes Pulver, erweicht bei 155°, F. ca. 165°. Ll. in W. u. A., wl. in Bzl., Ä. u. PAe. Beim Erhitzen auf 175° entsteht *Benzimidazol-2-äthylsulfosäure*, $C_9H_{10}O_3N_2S$. Nadeln aus W. Schm. noch nicht bei 300°. L. in h. W., swl. in A., Eg., fast unl. in Ä., Bzl., PAe. Ba-Salz, $C_{18}H_{18}O_6N_4S_2Ba + H_2O$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. **40.** 582—92. 15.[8.]/9. 1921. Groningen, Univ.) Richter.

Ernst Späth und Erich Tschelnitz, *Die Konstitution des Ricinins.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **130.** Abt. IIb. 259—70. 7/7. 1921.* — C. **1922.** I. 501.) Pfl.

P. Lebeau und M. Picon, *Einwirkung von Natriumammonium auf Pyridin. Darstellung des Hydrats des Tetrahydrodipyridyls.* Versetzt man Natriumammonium mit auf —60° abgekühltem Pyridin, so tritt Entfärbung ein, sobald 1 Mol. Pyridin auf 1 Atom Na verbraucht ist. Durch Anwendung einer unzureichenden Menge

Pyridin und Erwärmen auf Zimmertemp. erhält man eine blaßgelbe Na-Verb., $(C_5H_5NNa)_2NH_3$, von ähnlichen Eigenschaften wie Pyridin-Natrium. Entzündet sich an der Luft und detoniert wie Jodstickstoff. Sehr reaktionsfähig. Bei vorsichtiger Behandlung mit wenig A. und W. in Ggw. von Ä. entsteht ein Hydrat des Tetrahydrodipyridyls oder ein Polymeres desselben, $(C_5H_6N)_2H_2O$. Swl. in W., unl. in organ. Lösungsmm. Mit konz. u. verd. Säuren entstehen unbeständige Lsgg., aus denen Alkalien und Alkaloidreagenzien amorphe Ndd. fällen. Das Chlorhydrat, $(C_5H_6N)_2HCl$, wird aus der wss. Lsg. durch A. gefällt. Das Sulfat ist sehr zersetzlich. Chlormercurat, $(C_5H_6N)_2, HCl, HgCl_2$. Gelbes Pulver. (C. r. d. l'Acad. des sciences **173**. 1178—80. 5/12.* 1921.) RICHTER.

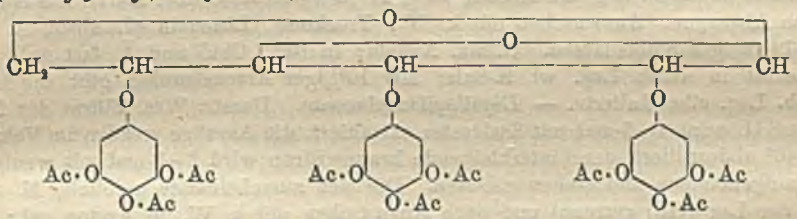
Ernst Späth, *Zur Konstitution der Kynurensäure.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **130**. Abt. IIb. 93—99. 10/3. 1921.* Wien, Univ. — C. **1922**. I. 466.) PFLÜCKE.

J. J. Lynst Zwikker, *Über sterische Strukturformeln chemischer Verbindungen im allgemeinen und einiger Akaloide im besonderen.* Die ebenen chemischen Strukturformeln stellen eine Projektion des wirklichen Moleküls in eine bestimmte Ebene dar und sind daher nur ein unvollkommenes Symbol für die Wirklichkeit. Auch die Formeln der Stereochemie sind nicht im Stande, alle Moleküleigenschaften befriedigend wiederzugeben, am wenigsten bei den komplizierteren Verbb. und den Alkaloiden. Vf. bringt als Beispiel die beiden Cinchoninformeln und diskutiert an der Hand räumlich zu denkender Modelle die möglichen und wahrscheinlichsten sterischen Anordnungen der C-Atome. Ähnliche Überlegungen werden auch für das Berberinal, Narcotin und Narcein angestellt. (Chem. Weekblad **19**. 158—162. 15/4. [März]. Den Haag). MARK.

Ernst Späth und **Norbert Lang**, *Die Synthese des Laudanins.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **130**. Abt. IIb. 281—93. 9/6. 1921.* — C. **1922**. I. 502.) PFL.

Ernst Späth, *Über die Anhaloniumalkaloide.* II. *Die Konstitution des Pellotins, des Anhalonidins und des Anhalamins.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **130**. Abt. IIb. 101—19. 21/4. 1921.* Wien, Univ. — C. **1922**. I. 1041.) PFLÜCKE.

P. Karrer und **Harry R. Salomon**, *Krystallisierte synthetische Gerbstoffe. I. Lävoglucosan* wurde in Chlf.-Lsg. mit *Triacetylgallussäurechlorid* und Chinolin zum *Tri-(triacetylgalloyl)-lävoglucosan*, $C_{45}O_{26}H_{40}$, umgesetzt:



Diese zunächst noch nicht sicher krystallin erhaltene Verb. liefert bei der Verseifung mit NaOH unter Bedingungen, wie sie E. FISCHER und Mitarbeiter bei der Synthese künstlicher Gerbstoffe benutzten, drei neue krystallisierte Gerbstoffe: *α-Trigalloyllävoglucosan*, $C_{27}O_{17}H_{22}$; *β-Trigalloyllävoglucosan*, $C_{27}O_{17}H_{22}$ ($^1/_4$ bis $^1/_5$ der Menge der α-Verb.); *Digalloyllävoglucosan*, $C_{20}O_{13}H_{18}$; außerdem mindestens ein *Monogalloyllävoglucosan*, $C_{13}O_9H_{14}$, und *Gallussäure*. Die beiden Trigalloyllävoglucosane sind, solange sie unrein vorliegen, ll., in reinem Zustand aber wl., in A. u. Aceton. Das Digalloyllävoglucosan ist unrein in W. ll., nach der Krystallisation aber swl. Die in W. u. A. ll. natürlichen und synthetischen *Gerbstoffe* sind daher zweifellos alle Mischungen; in reinem Zustand würden sie wl. sein. Die Eigenschaften der drei neuen Gerbstoffe sind vergleichsweise in folgender Tabelle zusammengestellt:

	α-Trigalloyllävoglucosan	β-Trigalloyllävoglucosan	Digalloyllävoglucosan
$[\alpha]_D^{18}$	—18,0°	—21,0°	—27,93°
Zers.	250—320°	270—320°	220—270°
Gerbstoffrkk.	positiv	positiv	positiv
In k. W.	fast unl.	fast unl.	swl.
„ h. W.	wl.	wl.	gut l.
„ h. A.	mäßig l.	wl.	ll.
„ k. A.	swl.	fast unl.	l.
„ Aceton	zwl.	nur in der Hitze reichlich l.	ll.
Alkohol. Lsg. + $FeCl_3$	blauschwarze amorphe Fällung	blauviolette Lsg.	blauschwarze Fällung

Experimentelles. *Tri-(triacetylgalloyl)-lävoglucosan*, aus 10 g Lävoglucosan, 82 g Triacetylgalloylchlorid, 42 g Chinolin und 150 g Chlf.; nach 48 Stdn. Durchschütteln mit sehr verd. H_2SO_4 und mit W., Verdunsten des Chlf., Eingießen in A., gelblichweiße M., die durch Umlösen in h. A. gereinigt wird. Fast unl. in k. A., Ä., Ligroin, wl. in k. CCl_4 und Bzl., ll. in Aceton, Chlf., Essigester und Eg. Beginnt bei 126° zu sintern und ist bei 137° geschmolzen. $[\alpha]_D^{21} = -10,45°$. Lsg. in A. oder Aceton gibt mit $FeCl_3$ keine Grün- oder Blaufärbung; längeres Kochen scheint spurenweise Acetyl abzuspalten. Zur Verseifung werden 12 g der Verb. in 100 ccm Aceton gel., die Lsg. wird auf 0° abgekühlt, die Luft durch H verdrängt und die Verseifung in H-Atmosphäre unter sorgfältigem Ausschluß von Luft bei ca. 0° vorgenommen; in ½ Stde. läßt man 1,5-n. NaOH (15 Mol. NaOH auf 1 Mol. Acetylverb.) zufließen. Die neutralisierte wss.-acetonische Lsg. wird im Vakuum auf 30—35° erwärmt, wobei sich ein grauweißer Nd. (I.) abscheidet. Aus dem Filtrat scheidet sich allmählich ein mehr flockiger Nd. (II.) ab. — *α-Trigalloyllävoglucosan* wird aus Nd. I. erhalten durch Trocknen im Vakuum über P_2O_5, Lösen in w. absol. A., Filtrieren der Lsg. u. Stehenlassen. U. Mk. Nadeln, bezw. langgestreckte Sechsecke; in k. Essigester fast unl., in k. Chlf., Bzl. und Ä. unl., in der Hitze fast ebenso unl. 10%ig. alkoh. Lsg. gibt mit 10%ig. alkoh. Arsensäurelsg. typische Gerbstoffrk., nach 15 Minuten wasserklare steife Gallerte. Mit K-Acetat in alkoh. Lsg. wl. *K-Salz*. — *β-Trigalloyllävoglucosan*: Darst. aus Nd. II. durch Absaugen, Auswaschen mit k. W., Trocknen, Lösen in sd. absol. A. und 10—14-tägiges Stehenlassen. U. Mk. Nadeln; in Bzl., Chlf. und Ä. fast unl. Mit K-Acetat in alkoh. Lsg. wl. K-Salz; mit 10%iger Arsensäurelsg. gibt die konz. alkoh. Lsg. eine Gallerte. — *Digalloyllävoglucosan*. Darst.: Wss. Filtrat der Ndd. I. und II. wird 4—5-mal mit Essigester extrahiert, die Auszüge werden im Vakuum bei 40° abdestilliert, der hinterbleibende braune Sirup wird 2—3-mal mit wenig w. W. aufgenommen und stehen gelassen. Die sich ausscheidende gelbliche M. wird von der Lsg. (III.) getrennt und nach Auswaschen mit k. W. in Aceton gel.; aus der mit W. verd. Acetonlsg. scheiden sich nach Verdunsten des Acetons Nadeln ab; Rkk. wie oben. — Aus Lsg. III. scheidet sich bei weiterem Eindunsten Gallussäure ab. (Helv. chim. Acta 5. 108—23. 1/2. 1922. [28/12. 1921.] Zürich, Chem. Univ.-Lab.) Bugge.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

M. Schoofs, *Beitrag zum Studium der Essenz aus „Myrica Gale L."* Vf. hat durch Behandlung mit Wasserdampf zwei Öle aus Myrica Gale isoliert. Das eine scheidet sich auf dem übergehenden W. ab und weist folgende Konstanten auf: $D.^{15}$ 0,9068, $[\alpha]_D = -8° 46$, Refraktionszahl (25°) 1,4820, SZ. 1,5, VZ. 17,8, EZ.

16,3, EZ. des acetylierten Öles 39,2, gebundene Alkohole ($C_{10}H_{18}O$) 4,4%, Ester (Linalylacetat) 5,6%, freie Alkohole ($C_{10}H_{18}O$) 11,106%, Jodzahl 168,84. Das andere Öl wird mit bei 50° sd. Lsg. dem übergegangenen W. entzogen. Es weist folgende Konstanten auf: $D.^{15}$ 0,8956, $[\alpha]_D = -5^0 \cdot 9$, Refraktionszahl (25°) 1,4656, SZ. 1,8, VZ. 18,19, EZ. 16,39, EZ. des acetylierten Öles 36,4, gebundene Alkohole ($C_{10}H_{18}O$) 4,5%, Ester (Linalylacetat) 5,73%, freie Alkohole ($C_{10}H_{18}O$) 7,06% Jodzahl 56,70. (Journ. Pharm. de Belgique 3. 769—73. 6/11. 1921.) BACHSTEZ.

Thomas B. Osborne, Alfred J. Wakeman und **Charles S. Leavenworth**, *Die Proteine der Luzerne.* Ähnlich wie bei der Unters. des Spinates werden die Pflanzenteile durch passende Mühlen und Pressen energisch zerkleinert, Clorophyll, Fette und Phosphatide durch k. A. und Al. extrahiert, der Rückstand bei Zimmertemp. mit verd. wss. NaOH behandelt und der Rest der N-haltigen Substanzen durch kurzes Kochen mit 60%ig. A., der 0,3% NaOH enthält, in Lsg. gebracht. Der Rückstand enthält nur noch 5,3% N, dagegen 29,1% der trocknen aschefreien Substanzen der Luzerne. Aus der alkal. Lsg. läßt sich durch HCl das Protein ausfällen, es bleibt eine dunkelbraune Fl. zurück. (Journ. Biol. Chem. 49. 63—91. November. [13/9.] 1921. New Haven, Connecticut Agric. Exp. Station.) SCHMIDT.

A. Tschirch, *Über Secale cornutum und sogenannte Mutterkornersatzmittel.* Als Träger der Hauptwrkg. des Mutterkorns selbst ist das von STOLL isolierte *Ergotamin* zu betrachten, das in der Droge in stark wechselnder Menge vorhanden ist, manchmal völlig fehlt. Die unsichere Wrkg. der Mutterkornauszüge ist jedoch nur zum Teil auf das Fehlen oder Vorhandensein des Ergotamins zurückzuführen; es treten vielmehr in den Auszügen im Laufe des Zerfalls von Eiweißkörpern proteinogene Amine auf, welche in einem gewissen Stadium des Abbaues ähnliche Wrkg. zeigen. Eine mutterkornähnliche, auf das Auftreten wirksamer Zwischen- oder Endbasen im Abbau der Auszüge zurückzuführende Wrkg. ist auch bei Mutterkornersatzmitteln, wie Capsella usw., zu erwarten, welche keine dem Ergotamin entsprechende Substanz enthalten. Diese Annahme ist für die Capsella z. B. durch die Auffindung des Tyramins belegt. Da proteinogene Amine besonders in den Auszügen eiweißreicher Pilze erwartet werden können, ist es ganz wahrscheinlich, daß gerade die von dem Pilz Cyclopus candidus befallene Capsella besonders wirksam ist. Solange jedoch die Bedingungen des Eintritts und des Verlaufes des Eiweißzerfalles in derartigen Auszügen nicht überblickt werden können, sind die Auszüge aller Mutterkornersatzmittel nur höchst unsicher wirkende, unter Umständen ganz unwirksame Arzneimittel.

Die *Farbstoffe* des Secale cornutum, Scleroxanthin und Scelerythrin, zeigen spektralanalytisch eine gewisse Verwandtschaft mit roten Bakterienfarbstoffen; daneben ist noch ein dritter Farbstoff vorhanden, der nach Extraktion der abgeschabten Randschicht mit HCl + A., alkoh. NH_3 und alkoh. NaOH mit konz. H_2SO_4 mit prachtvoll roter Farbe in Lsg. geht; er ist unl. in W., gelb l. in A.; die Lsg. in H_2SO_4 zeigt ein breites mattes Band zwischen $\lambda = 0{,}540$ und $\lambda = 0{,}578$, die Lsg. in A. zeigt nur Endabsorption. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 60. 1—6. 5/1.) MANZ.

4. Tierphysiologie.

R. B. Gibson und **Francis T. Martin**, *Einige Beobachtungen über Kreatinbildung in einem Fall progressiver pseudohypertrophischer Muskeldystrophie.* Genaue Stoffwechselkontrolle ergibt, daß aufgenommenes Kreatin sofort und vollständig wieder ausgeschieden wird, und zwar z. T. als Kreatinin, hauptsächlich aber als Kreatin. Aufnahme größerer Mengen von Proteinen vermehrt die Kreatin- und, wenn auch in geringerem Maße, die Kreatininausscheidung, hierbei ist es ohne Einfluß, ob sich in dem aufgenommenen Eiweiß Kreatin vorgebildet findet. Ersetzt man einen Teil der Proteine durch Edestin, das viel Arginin enthält, so unterbleibt

die vermehrte Kreatinausscheidung. Auch Gelatine vermehrt diese, nicht aber Sarkosin, Asparagin und Cystin. Glykocyamin wird zu wenigstens 36% in Kreatin verwandelt. Hordenin vermehrt die Gesamt-H- und die Harnstoff-N-Ausscheidung, ist aber wahrscheinlich ohne Einfluß auf den Kreatinstoffwechsel. (Journ. Biol. Chem. **49**. 319—26. Dezember. [3/10.] 1921. Jowa City, State Univ. of Jowa.) SCHMIDT.

Carl Sonne, *Die Wirkungsweise des allgemeinen Lichtbades.* I. *Kann es als erwiesen angesehen werden, daß die therapeutische Wirkung des Lichtbades den chemisch wirksamen, insbesondere den ultravioletten Strahlen zuzuschreiben ist?* II. *Sichtbare und unsichtbare Wärmestrahlen. Feststellung der Menge von Wärme, welche die Haut bei Bestrahlung durch leuchtende und dunkle Wärmestrahlen, ohne daß eine Verbrennung entsteht, ertragen kann.* III. *Sichtbare und unsichtbare Wärmestrahlen. Reflexion und Absorption von leuchtenden und dunklen Wärmestrahlen durch die Haut.* IV. *Sichtbare und unsichtbare Wärmestrahlen. Bestimmung der Hauttemperatur während der höchsten erträglichen Intensität der Bestrahlung mit leuchtenden Strahlen und dunklen Wärmestrahlen.* V. *Sichtbare und unsichtbare Wärmestrahlen. Berechnungen und Bestimmungen der Temperatur des subcutanen Gewebes während der Bestrahlung mit leuchtenden Strahlen und dunklen Wärmestrahlen bei der höchsten erträglichen Intensität.* VI. *Welche therapeutische Wirkung kann man sich von den sichtbaren Wärmestrahlen (leuchtenden Strahlen) vorstellen?* (Vgl. C. r. soc. de biologie **84**. 430. **85**. 759; C. **1921**. I. 917. **1922**. I. 427.) Die unter I. genannte Frage wird verneint. Die Vorstellungen, welche man sich in der Regel von der chemischen Lichtwrkg. im Organismus macht, sind nicht aufrechtzuerhalten. Von den NEUBERGschen metallischen Lichtkatalysatoren ist es durchaus fraglich, welche Rolle sie im lebenden Organismus spielen. Ebensowenig besteht eine stoffwechselfördernde Wrkg. des Lichts, wie sie besonders aus den Versuchen von MOLESCHOTT und QUINCKE gefolgert wird. Vf. konnte bei einer Nachprüfung der QUINCKEschen Verss. unter peinlicher Beobachtung von Temperaturkonstanz den Nachweis erbringen, daß die angeblich durch die Lichtstrahlen hervorgerufene Beschleunigung der Red. des Blutfarbstoffes in einer Blut-Eitermischung durch reine Temperaturwrkg. bedingt war. Dieses Resultat und die Erfahrung von REYN und ERNST, daß von den 3 Lichtquellen Sonne, Kohlenbogenlicht, Quarzlampe letztere trotz der reichlichsten Ultraviolettstrahlung die therapeutisch am wenigsten wirksame ist, führt zu der Erwägung, weniger in der chemischen als in der Wärmewrkg. das wirksame Prinzip des Lichtes zu sehen. In Verfolg einer Beobachtung von RUBNER (Arch. f. Hyg. 1894/95), nach welcher die Grenze der erträglichen Wärmestrahlung bei terrestrischen Strahlenquellen bei niedrigerer Calorienzahl liegt als bei der Sonnenstrahlung, wurde die Strahlung, welche die Haut ertragen konnte, ohne daß eine Verbrennung hervorgerufen wurde, für sichtbares Licht (Kohlenbogenlampe; ultrarote und ultraviolette Strahlen durch Glas und 1 cm dicke Schicht von 5%ig. Eisenammoniumsulfat absorbiert), inneres Ultrarot (Kohlenbogenlampe; J und CS_2 als Filter) und äußeres Ultrarot (bis zu dunkler Rotglut geheizter elektrischer Widerstand) in Calorien pro Minute auf thermoelektrischem Wege bestimmt. Im Durchschnitt waren die Werte an der Haut der Streckseite des Vorderarmes 3,11 bezw. 1,79 bezw. 1,33 Calorien pro Minute und qcm. Verss. zur Best. des Betrags der Reflexion von der Haut für die 3 genannten Strahlenarten wurden in verschiedener Weise angestellt, in den beweisendsten Versuchen in der Weise, daß als Thermoelement eine mit einem Konstantandraht verlötete Silberplatte, die auf der einen Seite mit gewöhnlicher und auf der anderen Seite mit geschwärzter Maushaut überzogen war, von beiden Seiten abwechselnd bestrahlt wurde. Auf diese Weise wurde bestimmt, daß von sichtbarem Licht und innerem Ultrarot 35% der Strahlung, vom äußeren Ultrarot nichts reflektiert wurde. Mit dieser Korrektur reduzieren sich die erträglichen absorbierten Strahlenmengen auf

2,02 bezw. 1,16 bezw. 1,33 Calorien. Die hierbei erreichte Temp. der Oberfläche beträgt (ebenfalls thermoelektrisch gemessen) im Durchschnitt 43,8° für sichtbares Licht und 45,5° für inneres Ultrarot. Unter Berücksichtigung der Absorptionsverhältnisse in der Haut für sichtbares und ultrarotes Licht ließ sich rein rechnerisch bestimmen, daß für ersteres das Temperaturmaximum in der obersten Capillarschicht liegen müsse, und ebenso, daß bei Ultrarotbestrahlung die Temp. von der Oberfläche kontinuierlich abnehmen mußte. Dies wurde durch Messungen in verschiedenen Hautschichten bestätigt: Es gelingt also mit sichtbarem Licht das Blut in und unter der Haut auf eine Temp. zu erhitzen, welche erheblich (5,8°) höher liegt, als die mit infrarotem in der gleichen Schicht erreichbare. In der Tat gelang es dem Vf. leicht, durch Lichtbäder mit sichtbaren Strahlen die Körpertemp. von Meerschweinchen um mehrere ° zu erhöhen, nie dagegen mit ultraroten Strahlen, solange eine Verbrennung der Haut vermieden wurde. Natürlich mußte bei diesen Verss. eine Erhöhung der Lufttemp. in der Umgebung der Tiere vermieden werden. In der Möglichkeit, einen großen Teil des Blutes im Organismus auf eine Temp. zu erhitzen, welche aller Wahrscheinlichkeit nach erheblich über der höchsten Fiebertemp. liegt, ohne dabei die Gesamttemp. des Organismus zu verändern, erblickt Vf. das Wesen der Wrkg. des allgemeinen Lichtbades. (Acta med. scandinav. **54**. 336—94. 1921. Kopenhagen, FINSEN-Inst.; Ber. ges. Physiol. **11**. 457—58. Ref. HOLTHUSEN) SPIEGEL.

Howard W. Haggard, *Das Schicksal der Sulfide im Blut.* (Mitbearbeitet von **Thomas J. Charlton.**) Im Gegensatz zu einer weit verbreiteten Ansicht kann Vf. nachweisen, daß, wenn man H_2S in die Blutbahn bringt, es sich nicht mit dem Hämoglobin oder Na verbindet, sondern als H_2S gel. wird. Bei Ggw. von O_2 wird es oxydiert, und die Oxydationsprodd. verbinden sich mit dem Na des Plasmas. Na_2S wird durch das Plasma hydrolysiert. Die Geschwindigkeit, mit der H_2S im Blut oxydiert wird, ist so groß, daß Tieren ein Vielfaches der Dosis letalis ohne Schaden intravenös verabfolgt werden kann. (Journ. Biol. Chem. **49**. 519—29. Dez. [18/10.] 1921. New Haven, Yale Univ.) SCHMIDT.

Robert W. Keeton, *Ammoniakausausscheidung als Folge der künstlichen Verabreichung von Säuren über den Magen oder über periphere Gefäße.* Verabfolgt man Hunden mit der Magensonde $^1/_{10}$-n. HCl, so erfolgt eine absol. Zunahme des NH_3-N im Urin, während der Gesamt-N praktisch konstant bleibt. Injiziert man aber demselben Tiere die gleiche Dosis intravenös, so erfolgt der Anstieg für beide Werte gleichmäßig. (Journ. Biol. Chem. **49**. 411—27. Dez. [1/10.] 1921. Chicago, RUSH Med. College.) SCHMIDT.

Frederick W. Heyl und **Frank E. Greer**, *Natriumhydrosulfit.* Vff. haben an Hand zahlreicher Patente und Literaturangaben Herst., Reinigung und Analyse des Natriumhydrosulfits nachgearbeitet und teilen ihre Erfahrungen mit. Die physiologische Untersuchung ergab: Natriumformaldehydsulfoxylat wird von Ratten selbst in großen Dosen (1400 mg pro kg) bei intravenöser Injektion anstandslos vertragen; Natriumhydrosulfit (83%ig.) tötete in der Dosis 240 mg pro kg nach 5 Minuten; stark zers. Natriumhydrosulfit zeigte ungefähr gleiche Toxicität, die also sich unabhängig vom Reduktionsvermögen erweist. (Amer. Journ. Pharm. **94**. 80—92. 1/2. Kalamazoo [Mich.].) BACHSTEZ.

Ed. Bonjean, *Beitrag zum Studium der Wirkung des zur Süßung von Speisen verwendeten Saccharins auf den Organismus.* Vf. hat die Wrkg. von reinem und mit $NaHCO_3$ neutralisiertem Saccharin (Handelstabletten) nach folgenden Richtungen untersucht: 1. Die Wrkg. auf die Lebensfähigkeit von Fischen im Vergleich mit der Wrkg. von Zucker und schwachen organischen Säuren. 2. Einw. auf die Keimfähigkeit von Weizenkörnern, Hafer, Kresse im Vergleich mit der Wrkg. von Zucker. 3. Die Beeinflussung der Fermentwrkg. von Hefe (alkoh. Gärung) und von

Bakterien (Essigsäure- und Milchsäureb.). 4. Wrkg. auf die Verdauung; Einw. auf Ptyalin im Vergleich mit der Wrkg. von schwachen organischen Säuren; Einw. auf Pankreatin (Verzuckerung und Peptonisierung von Albumin), auf Pepsin (Peptonisierung von Albumin). 5. Baktericide und antiseptische Wrkg. 6. Dieselbe im Vergleich mit p-Sulfaminobenzoesäure. 7. Verss. von langer Dauer am Hund und Menschen. Die Verss. ergaben, daß die Widersprüche in den Befunden verschiedener Autoren im wesentlichen durch den Säurecharakter des reinen Saccharins verursacht sind und bei Verwendung der Na-Verb. schwinden. Letztere zeigt keinerlei schädliche Wrkg. (Rev. d'Hyg. **44.** 50—79. Jan.) Borinski.

H. A. Paskind, *Einige Unterschiede in der Reaktion weißer und farbiger Rassen auf Atropin.* Während bei Europäern nach 2 mg Atropin subcutan zunächst Pulsverlangsamung und erst nach ca. 30 Minuten Beschleunigung auftrat, fehlte jene bei Negern. Diese sind gegen die zentrale Wrkg. des Atropins empfindlicher. (Journ. of laborat. and clin. med. **7.** 104—8. 1921. Chicago, Univ. of Illinois coll. of med.; Cook county hosp.; Ber. ges. Physiol. **11.** 557. Ref. Joachimoglu.) Sp.

Klotz und **Höpfner**, *Vitamine und Diabetes.* Durch Zugabe von Vitaminspendern (Mohrrübensaft, Hefe) wurde die diabetische Zuckerausscheidung in einem Falle zum Verschwinden gebracht. (Münch. med. Wchschr. **69.** 465—66. 31/3. Lübeck, Kinderhospital d. Allgem. Krankenh.) Borinski.

O. Schiemann und **Wreschner**, *Über die Wirkung verschiedener Antiseptica gegen Wundinfektion mit Streptokokken.* (Vgl. Schiemann, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **95.** 69; C. **1922.** II. 663.) Bei der Prüfung einer Anzahl von antiseptischen Mitteln in ihrer Wrkg. auf Wundinfektionen mit hochvirulenten Streptokokken zeigten sich einige (*Trypaflavin, Flavicid, Brillantgrün, $HgCl_2$, Methylviolett, $AgNO_3$, Vuzin, Chloramin Heyden*) im Tierverss. noch nach 1 Stde. post infectionem wirksam. Bei der Unters. des am stärksten wirkenden Trypaflavins ergab sich durch Anwendung wss. Lsgg. zu einmaliger Spülung bereits ein beachtenswerter Pozentsatz von Heilungen, der sich bei „schwacher" Infektion durch Anwendung hoch %ig. Salben und Pulver noch bedeutend (auf 75%) verbessern ließ. Vff. empfehlen für die Praxis bei Wunden, die der Infektion mit Streptokokken verdächtig sind, bis auf weiteres eine Behandlung mit *Trypaflavin* sowohl in Lsgg. wie besonders in Pulvern und Salben. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **95.** 424—41. 5/4. Berlin, Instit. „Robert Koch".) Borinski.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Emil Abderhalden und **Ernst Wertheimer**, *Über den Einfluß der Schichtung des Mageninhalts auf die Verdauung der Kohlenhydrate und der Eiweißstoffe.* Bei Meerschweinchen wurde die Schichtung von nacheinander genommener Nahrung oder die eingetretene Schichtung durch Herumjagen oder Massage zerstört. Dadurch tritt deutliche Verminderung der Kohlenhydratverdauung ein. — Laufen u. Springen während der Nahrungsaufnahme macht die Schichtung unmöglich oder zerstört sie. — Möglicherweise wird die Verschlechterung der Kohlenhydratverdauung durch vermehrte Darmsekretion in praxi ausgeglichen. — *Cholin* regt Magen- u. Darmbewegung lebhaft an, *Pilocarpin* erzeugt aber auch wirklichen Krampf der Verdauungsmuskulatur, unregelmäßige Wellen vom Magen bis zum tiefen Dünndarm. (Pflügers Arch. d. Physiol. **194.** 168—81. 24/3. 1922. [7/12. 1921.] Halle, Physiol. Inst.) Müller.

Carl Iseke, *Kreatinstoffwechsel und Schilddrüse.* Der Kreatinstoffwechsel wird durch die Schilddrüse direkt oder indirekt beeinflußt, wahrscheinlich letzten Endes infolge Steigerung der Zelltätigkeit unter dem Einflusse des Hormons, womit lebhafterer Lymphstrom und damit schnellerer Abfluß der Stoffwechselprodd. in der Lymphe einhergehe. Bei Kindern bis zum 12.—13. Jahre ist Kreatin physiologisch im Harn

vorhanden (am meisten etwa im 4. Lebensmonat), bei Myxödem vermindert oder fehlend, bei Hyperthyreosen und bei Darreichung von Thyreoidin vermehrt. (Monatsschr. f. Kinderheilk. 21. 337—50. 1921. Düsseldorf, Akad. Klin. f. Kinderheilk.; Ber. ges. Physiol. 11. 496. Ref. Aschenheim.) Spiegel.

A. Chauchard, *Messung der Reizbarkeit eines sekretorischen Nerven: Chorda tympani und Glandula submaxillaris.* Die Summationsfähigkeit der Speicheldrüse ist viel größer als die des Rückenmarks bei Reflexen, kleiner als die der Chromatophoren, ähnlich der der kontraktilen Gefäßwand. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 63—65. 3/1.*) Müller.

A. Schittenhelm, *Gicht und Nucleinstoffwechsel im Lichte neuerer Forschung.* Nach den bisherigen Forschungsergebnissen steht es fest, daß die Harnsäure nur aus der Nucleinsäure bezw. den in ihr enthaltenen Purinbasen entstehen kann, die exogen mit der Nahrung zugeführt werden oder endogen durch den Zerfall der Nucleoproteide des Zellkernes sich bilden. Über die Frage, ob der Mensch ebenso wie das Tier die Harnsäure weiter abzubauen vermag, gehen die Ansichten noch auseinander. Die betreffenden Arbeiten werden kritisch referiert. Eigene, gemeinsam mit Harpuder ausgeführte Verss., welche entscheiden sollten, ob die Harnsäure in die Gewebe abwandert oder zerstört wird, führten zu dem Ergebnis, daß nur ein kleinerer Teil der Harnsäure wiedergefunden wurde, der größere aber verschwunden war. Die Hauptm. der nachweisbaren Harnsäure befand sich in der Leber. Erheblichere Mengen konnten ferner aus Knochen und Knorpel und aus der Haut isoliert werden, während die übrigen Organe nur geringe Harnsäuremengen enthielten. Nach Ansicht des Vf. setzt sich die Gicht aus zwei Vorgängen zusammen: einmal aus einer allgemeinen Stoffwechselstörung, welche zu einer Erhöhung des Harnsäuregehalts im Blut und damit auch in den Geweben führt, wobei gewisse Gewebe bevorzugt sind und als Depot dienen, und andererseits aus dem akuten Gichtanfall, bei dem eine physikalisch-chemische Änderung gewisser Gewebe zustande kommen muß, welche zum Ausfallen der Harnsäure Veranlassung gibt. Zwischen beiden Vorgängen bestehen beim Gichtkranken vielleicht engere Beziehungen. (Klin. Wchschr. 1. 713—15. 8/4. Kiel, Med. Klin. d. Univ.) Bo.

André Gratia, *Fibrinlösende Wirkung des Staphylococcus.* Auf die Koagulation des Oxalatplasmas durch Staphylokokken folgt Fibrinolyse, verschieden schnell nach der Tierart. Der Staphylococcus löst nicht nur den selbsterzeugten Blutkuchen, sondern auch den einer n. Koagulation. Fibrinolysiertes Plasma ist nicht mehr koagulierbar, besitzt vielmehr sehr kräftige antikoagulierende Eigenschaften (aus dem Abbau des Fibrins). (Arch. internat. de physiol. 18. 355—57. 1921; Ber. ges. Physiol. 11. 542. Ref. Seligmann.) Spiegel.

Erik Wolff, *Über die Albumosämie beim physiologischen und pathologischen Zustand.* Durch Vergleich einer Rest-N-Best. nach Bang mit einer solchen, bei der zur Extraktion Metaphosphorsäure benutzt wird, kann man zu einer ungefähren Zahl für den Albumosen-N gelangen. Die Differenz beträgt ca. 75% des Albumosen-N, bei Ggw. von Peptonen mehr. Bei Anwendung dieses Verf. wurden Albumosen im Blute von Menschen und Tieren nie vermißt. Der Wert betrug bei gesunden Menschen im Mittel 0,10—0,075 g Albumose-N im Liter Blut. Steigerung ist besonders konstant bei typhösem Fieber. (Ann. de méd. 10. 185—97. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 506—7. Ref. Schmitz.) Spiegel.

W. R. Bloor, *Lipämie.* Bei länger anhaltender Lipämie finden sich im Blut vermehrte Mengen von Fett, Lecithin und Cholesterin. In der gegebenen Reihenfolge wächst der Gehalt des Blutplasmas, und nimmt er auch wieder ab. Die Vermehrung ist im allgemeinen am stärksten beim Fett, am geringsten beim Lecithin. Auf Grund eigener u. fremder Verss. kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Lipämie nach Hämorrhagien wahrscheinlich infolge zu großen Zuflusses ins Blut entsteht,

während beim Diabetes die Störung des Fettstoffwechsels in einem abnorm langsamen Abfließen besteht. — Während bei der alimentären Lipämie ein großer Teil des Fettes und der Lipoide von den Blutzellen aufgenommen wird, ist das bei länger anhaltender Lipämie gar nicht oder nur in verschwindendem Maße der Fall. (Journ. Biol. Chem. **49**. 201—27. November [28/9. 1921. Berkeley, Univ. of California.) Schmidt.

Hans Saenger, *Gibt es ein Menstruationsgift?* Entgegen Schick (Wien. klin. Wchschr. **33**. 395; C. **1920**. III. 320) ist es Vf. nicht gelungen, im Schweiß-, Menstrual- und Venenblut sowie im Harn menstruierender Frauen am 1.—3. Tage der Menstruation eine Wrkg. auf frischgeschnittene Blumen oder auch auf weiße Mäuse festzustellen. (Zentralbl. f. Gynäkol. **45**. 819—22. 1921. München, II. Gynäkol. Univ.-Klin.; Ber. ges. Physiol. **11**. 560. Ref. Wieland.) Spiegel.

Tuda Sakae und **T. Tsutsumi**, *Über die Ursachen der raschen Sedimentierung der roten Blutkörperchen der schwangeren Frau.* Die Sedimentierung der roten Blutkörperchen wird durch kolloide Substanzen, besonders Serumproteine bedingt. Besonders wirksam ist Fibrinogen, weniger Globulin, völlig indifferent die Albuminfraktion. In der Schwangerschaft nehmen die beiden ersten ab, die letzte zu, während die Gesamtmenge der Proteine konstant bleibt. Das relative Blutkörperchenvolumen, die Viscosität und D. des Blutes sind während der Schwangerschaft verringert. (Japan. med. world **1**. 1—3. 1921. Tokyo, Keio Univ.; Ber. ges. Physiol. **11**. 502. Ref. György.) Spiegel.

Fredrik Jervell, *Der Einfluß der Temperatur auf die Agglutination der roten Blutkörperchen.* Bei Prüfung mit Isoagglutininen werden rote Blutkörperchen vom Menschen bei Eisschranktemperatur stärker agglutiniert als bei hohen Temperaturen. Sie binden die Agglutinine fast vollkommen und geben bei höheren Wärmegraden einen Teil der Agglutinine wieder ab. Das spricht dafür, daß jeder Temp. ein bestimmter Grad der Bindungsfähigkeit roter Blutkörperchen für Agglutinine entspricht, auf den sich auch beladene Erythrocyten wieder einstellen. (Journ. of immunol. **6**. 445—51. 1921. Kristiania, Rikshosp.) Seligmann.**

Augustus B. Wadsworth und **R. Vories**, *Die Wirkung von Leukocyten und Hirngewebe auf Diphtherie- und Tetanustoxine.* Leukocyten von Hund oder Meerschweinchen haben keine Wrkg. auf die genannten Toxine. Gehirnsubstanz neutralisiert Tetanus-, nicht aber Diphtherietoxin. (Journ. of immunol. **6**. 413—17. Albany, New York State Dep. of health; Ber. ges. Physiol. **11**. 550. Ref. Seligmann.) Spiegel.

D. Klinkert, *Entzündung, allergische Immunität und Anaphylaxie.* Neuere Arbeiten haben die vom Vf. früher (Klin. Wchschr. **58**. 373; C. **1921**. III. 145.) geäußerten Ansichten über die Zusammenhänge von allergischer Immunität und Anaphylaxie bestätigt. Da die Anaphylaxie nur als eine besondere Form der Allergie aufzufassen ist, sollte die Bezeichnung Anaphylaxie aufgegeben und nur von Allergie und allergischem Shock gesprochen werden. Man versteht dann unter Allergie die spezifisch erhöhte Reflexreizbarkeit des Gefäßnervensystems gegenüber einem bestimmten infektiösen Virus bei Reinfektion. (Klin. Wchschr. **1**. 680—82. 1/4. Rotterdam.) Borinski.

C. H. Lasch, *Anaphylaktische Erscheinungen nach Sanarthrit.* Beschreibung eines Falles, in dem nach der zweiten Einspritzung von Sanarthrit schwere anaphylaktische Erscheinungen auftraten. (Klin. Wchschr. **1**. 682—83. 1/4. Frankfurt a/M., Med. Univ.-Klin.) Borinski.

S. Schmidt-Nielsen und **J. Holmsen**, *Über die Zusammensetzung des Walfischharnes.* Vorläufige Mitteilung. Zur Unters. kamen Harne von Balaenoptera borealis und B. physalus. Sie waren hellgelb, mit einer Ausnahme sauer gegen Lackmus, 4 von ihnen enthielten beträchtliche Mengen Eiweißkörper, von denen ein

Teil den Mucinen zugerechnet werden muß. Zucker und Oxalsäure fehlten stets, Urobilin und Indican waren stets vorhanden. D. 1,027, Δ 2,458°, *Δ der Asche 0,970°. Aus der Tabelle wird ein Auszug gegeben, nach dem im Harn enthalten waren:

Gesamtstickstoff . . .	12,9 —16,3 g	Natrium (Na_2O)	7,34— 8,28 g
Harnstoff	22,9 —31,8 g	CaO	0,02— 0,188 g
Harnsäure	0,72 — 1,64 g	MgO	0,07— 0,269 g
Ammoniak	0,30 — 0,71 g	Chlor	8,87—13,5 g
Kreatinin	0,217— 1,296 g	P_2O_5	0,54— 2,95 g
Eiweiß	1,76 — 3,66 g	Gesamtschwefel . . . S	2,26— 2,66 g
Asche	20,4 —25,9 g	Oxydierter Schwefel . „	1,00— 1,33 g
Kalium (K_2O)	1,65 — 3,90 g	Ätherschwefel . . . „	0,014—0,043 g

(Arch. internat. de physiol. **18**. 128—32. 1921. Trondhjem, Inst. f. angew. organ. Chemie; Ber. ges. Physiol. **11**, 518. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

William S. Ladd und **Walter W. Palmer**, *Der Kohlenhydratfettquotient und sein Verhältnis zu der Ketonkörperbildung im Diabetes mellitus.* Diabetiker, die zur Erhaltung des N-Gleichgewichts genügende Mengen Eiweiß erhielten, begannen Acetonkörper auszuscheiden bei einem Verhältnis von Kohlenhydrat: Fett in der Nahrung = 1 : 1,9 bis 1 : 4,5. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **18**. 109 bis 110. 1921. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ. and Hosp.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **11**. 494. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

R. Courrier, *Über die Unabhängigkeit der Samendrüse und der sekundären Geschlechtscharaktere bei den Fischen. Experimentaluntersuchung.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **85**. 484; C. **1922**. I. 159.) Durch Erwärmen kann man die Spermatogenese im Hoden vom Winterstichling anregen. Das Bild wird wie im Sommer. Die Samenblase wirkt nicht auf das Entstehen der sekundären Geschlechtscharaktere und die Tätigkeit der Nieren, wenn sie auch mkr. so aussieht wie im Sommer. Die Chromatophoren scheinen mehr Hormon zu brauchen als die Nephrocyten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **174**. 70—72. 3/1.*) MÜLLER.

R. Otto, *Beiträge zur Anaphylaxie- und Giftüberempfindlichkeitsfrage.* Der erste Teil der Arbeit enthält eine Kritik der RICHETschen Monographie „die Anaphylaxie", in welcher die Arbeiten des Vf. nicht genügend gewürdigt sind. Der zweite Teil stellt eine experimentelle Nachprüfung der Verss. von SCHENK (Münch. med. Wchschr. **1910**. Nr. 48) dar, nach denen eine — wenn auch nur schwache — Übertragung der Anaphylaxie durch das Sperma erfolgen kann. Die Verss. ergaben in Übereinstimmung mit Beobachtungen von EHRLICH und HÜBENER, daß die Nachkommen gegen Toxine immunisierter Mäuseväter nicht immun sind, sondern im Gegenteil giftüberempfindlich sein können. Auch die Jungen immunisierter Mütter können giftüberempfindlich sein, wenn sie erst nach Abklingen der Immunität der Mutter geboren sind oder nach dem Verlust ihrer eigenen Antitoxine (die sie von der Mutter erhielten) geprüft werden. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **95**. 378—408. 5/4. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH".) BORINSKI.

G. L. Rohdenburg und **O. Krehbiel**, *Die Beziehung des endokrinen Systems zur glykämischen Reaktion nach der Injektion homologer Eiweißkörper.* Während sonst im Anschluß an parenterale Anwendung homologer oder heterologer Eiweißkörper der Blutzuckerwert Schwankungen aufweist, ist dies bei Mäusen mit spontan entstandenen Geschwülsten nach homologem Eiweiß nicht der Fall. Bei weißen Ratten wurde versucht, ob Entfernung einer oder mehrerer Blutdrüsen den gleichen Konstanzzustand hervorbringt. Hemmung der Schwankungen (der glykämischen Rk.) bewirkte Entfernung der Milz zusammen mit Hoden u. Eierstöcken, sowie des Pankreas und der Nebennieren. Dagegen bewirkte Steigerung der Rk. Entfernung der Milz zusammen mit Pankreas oder Schilddrüse, der Hoden + Pankreas, der

Schilddrüse + Ovarien und des Pankreas + Schilddrüse. (Amer. Journ. of the med. sciences 162. 28—40. 1921. New York, Columbia Univ.; Ber. ges. Physiol. 11. 512. Ref. BAUER.) SPIEGEL.

6. Agrikulturchemie.

H. Claassen, *Zur Begasung der Pflanzen mit kohlensäurehaltigen Abgasen.* Bemerkung zu den Ausführungen RIEDELS (Chem.-Ztg. **45.** 829; C. **1921.** III. 1147). (Chem.-Ztg. **45.** 1028. 25/10. 1921.) JUNG.

Friedrich Riedel, *Zur Begasung der Pflanzen mit kohlensäurehaltigen Abgasen.* Bemerkungen zu CLAASSENS (Chem.-Ztg. **45.** 1028; vorst. Ref.) Ausführungen. (Chem.-Ztg. **45.** 1123. 19/11. 1921.) JUNG.

A. Demolon, *Über das Schwefeloxydationsvermögen der Böden.* Je 200 g ausgewaschener Sand wurden mit 0,5 g gefälltem S vermengt und mit 50 ccm einer Nährlsg. durchtränkt. Nach dem Sterilisieren wurden einige Tropfen von Aufschwemmungen verschiedener Gartenböden hinzugefügt und nach 30-tägigem Stehen des Gemisches bei 25° die gebildete H_2SO_4 bestimmt. Die Unters. des Oxydationsvermögens von 10 verschiedenen Bodenextrakten ergab, daß im Maximum 75 mg S pro 100 g Sand oxydiert worden waren. Bei Ggw. von $CaCO_3$ wird das Oxydationsvermögen um das Dreifache gesteigert, doch bleibt diese Wrkg. bei Ggw. von 1% Harnstoff aus. Die Zers. des Harnstoffes genügt zur Aufrechterhaltung der neutralen Rk. des Sandes. Die Oxydation des S wird durch NH_3-bildende Mikroben bewirkt. Vf. isolierte von diesen 3 Reinkulturen. B. fluorescens liquef. membran, B. mycoides, B. n. 16, welche pro 100 g des Mediums 69—85 mg S. oxydierten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **173.** 1408—10. 19/12.* 1921.) BERJU.

O. Engels, *Über die Zeit der Anwendung der Kalidüngung.* Zu Kartoffeln, Zucker- und Futterrüben empfiehlt es sich, auf besseren und mittleren Böden in Form von Kainit oder 40%ig. Kalisalz die Kalidüngung im Herbst vorzunehmen und nur bei leicht durchlässigen Sandböden in Form von konz. Kalisalzen vor der Saat. Bei den Getreidearten braucht man sich nicht so sehr an den Zeitpunkt zu binden. Nur bei ganz leichten Böden liegt die Gefahr vor, daß das K. der Düngesalze durch die winterlichen Ndd. ausgewaschen wird. Zu Wintergetreide ist auch die Verwendung von 40%ig. Kalisalz als Kopfdüngung zu empfehlen. (Ernährung d. Pflanze **18.** 57—60. 15/4. Speyer a. Rh.) BERJU.

F. A. Lopez Dominguez, *Dünger zu Zuckerrohr.* Die vielfach variierten Verss. zeigten, daß bei dem benutzten Lande Kalk erforderlich ist, ohne daß er die eigentlichen Düngemittel ersetzen kann. Am wichtigsten ist N, der größere Ertragssteigerung bewirkt als Kalk, Kali und Phosphorsäure je für sich in gleicher Menge und gleiche wie alle drei zusammen. Kali und Phosphorsäure waren untereinander etwa gleichwertig. Am günstigsten zeigten sich Düngemittel, die N aus $(NH_4)_2SO_4$, PO_4 aus Superphosphat und K aus dem Sulfat oder Chlorid nehmen. (Sugar **24.** 238—40. April. Puerto Rico, Versuchsstation.) SPIEGEL.

H. Raebiger und **L. Bahr**, *Über Mißstände und Gefahren bei dem Verkehr mit bakteriellen Ratten- und Mäusevertilgungsmitteln.* Bemerkungen zu einem Aufsatze von WRESCHNER (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **93.** 35), der über die Unters. von 17 Bakterienpräparaten des Handels berichtet, und der Arbeit von WILLFÜHR und WENDTLAND (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **94.** 192; C. **1922.** I. 519). Das *Ratinverf.*, welches die Rattenvertilgung durch ein chemisches Mittel mit einem bakteriellen Mittel verbindet, wird empfohlen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **95.** 442—45. 5/4. Halle und Kopenhagen.) BORINSKI.

Schluß der Redaktion: den 22. Mai 1922.