

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Ernesto Wittich, *Die Entdeckung des Vanadiums*. ANDRÉS MANUEL DEL RÍO beschrieb 1802 ein im plomo pardo (Braunblei) von Cardonal bei Zimapan, Estado de Hidalgo, das nach heutiger Kenntnis als Vanadinit anzusprechen ist, ein neues Metalloxyd, dessen Metall er zunächst als *Panchrom*, später wegen der stets roten Farbe der Lsgg. als „*Erythronium*“ bezeichnete und schließlich, bestärkt durch eine Unters. von COLLET DESCOTILS, für identisch mit Cr hielt. Vf. gibt einige Daten aus der Lebensbeschreibung des Entdeckers (1764–1849) und die weitere Geschichte der Entdeckung des schließlich von WOEHLER mit SEFSTRÖMS 1830 neu aufgefundenem V identifizierten Elementes. (Boletín Minero 1922. [Dezember (13/9.\*) 1921.] Mexico, Sep. v. Vf.)  
SPIEGEL.

O. F. Zekert, *Martin Heinrich Klaproth*. Eingehende Würdigung der Arbeiten KLAPROTHS. (Pharm. Monatsh. 2. 77–89. 1/6. 95–100. 1/7. 109–16. 1/8. 130 bis 137. 1/9. 141–48. 1/10. 157–64. 1/11. 173–81. 1/12. 1921. 3. 2–10. 1/1. 18–26 1/2. 1922.)  
BACHSTEZ.

A. Stiegelmann, *Professor Dr. René Bohn* †. Die Lebensarbeit des verstorbenen Vorstandsmitglieds der Badischen Anilin- & Sodafabrik wird geschildert. (Textilber. üb. Wissensch., Ind. u. Handel 3. 117–18. 1/4.)  
SÜVERN.

M. Polanyi, *Röntgenographische Bestimmungen von Krystallanordnungen*. Während die Anwendungen der LAUESchen Interferenzen zur Krystallbestimmung und zur Röntgenspektralanalyse bereits eigene wissenschaftliche Zweige darstellen, ist die Verwendung von Röntgenstrahlen zur Best. der Anordnungen von Krystallen in krystallinischen MM. noch kaum ausgenutzt worden. Bei der DEBYE-SCHERRERschen Methode besteht das Röntgendiagramm einer geordneten krystallinischen M. im allgemeinen aus Punkten und Streifen, deren geometrischer Ort die DEBYE-SCHERRER-Kreise der betreffenden Krystallart sind. Im einzelnen wird der Typus derartiger Diagramme durch die Art der Ordnung bestimmt, die in der M. vorherrscht. Die hauptsächlichste Rolle spielen unter diesen Anordnungen vorläufig solche, bei denen nur eine bestimmte Richtung des untersuchten Körpers ausgezeichnet ist. Das sind axiale Anordnungen. Würde man Haufen würfliger Krystalle so ordnen, daß jeder Krystall mit 4 Würfelkanten parallel zu einer gemeinsamen Achse steht, so wäre damit ein Fall jener einfachsten axialen Anordnung geschaffen, den Vf. wegen seines Vorkommens in natürlich gewachsenen Faserstoffen Faserstruktur nennt. Im speziellen hat von diesem Standpunkt aus E. von Gomperz dehnbare Drähte untersucht. Die Gitter der dehnbaren Drähte ergaben dabei bei verschiedenen Drähten wechselnde Orientierung in bezug auf die Drahtachse. In dem zylindrischen Faden, der durch Dehnen des flachen Bandes entsteht, besteht die gleiche Gitteranordnung wie beim flachen Bande. Es gelingt so, den durch plastische Deformation bedingten Orientierungswechsel auch im einfachsten Falle wieder zu finden, wenn ein Einzelkrystall gedehnt wird. Bei der Dehnung dreht sich das Krystallgitter in typischer Weise herum und gelangt hierdurch in ganz bestimmte Lage zur Dehnungsachse. (Naturwissenschaften 10. 411–16. 21/4. Berlin-Dahlem.)  
BYK.

E. Schiebold, *Beiträge zur Auswertung der Laue-Diagramme*. Vf. beschreibt die Herst. der LAUE-Diagramme und ihre Deutung. Bei der Auswertung der Dia-

gramme ist die Orientierung der Schiffe und die Orientierung des LAUE-Diagrammes selbst zu beachten. Die graphische Deutung erfolgt mit Hilfe der Reflex-, der gnomonischen, der stereographischen oder der QUENSTEDT'schen Linear-Projektion. Es wird die Berechnung der Elemente eines Krystalles aus den LAUE-Diagrammen sowie dessen Auswertung mit Hilfe von Schablonen, endlich die allgemeine rechnerische Auswertung der LAUE-Diagramme beschrieben. (Naturwissenschaften 10. 399—411. 21/4. Leipzig.) BYK.

P. Debye, *Laue-Interferenzen und Atombau*. Bei der sekundären Röntgenstrahlung spielt nicht nur die Zahl der Elektronen des Atoms für die Zerstreung eine Rolle, sondern auch Phasendifferenzen, die von den Abständen der einzelnen Elektronen voneinander abhängen. Man kann so besonders im Falle des Diamants, wo die Wärmebewegung eine verhältnismäßig geringe Rolle spielt, aus dem Betrage der Zerstreung unter verschiedenen Winkeln plausible Schlüsse auf die Entfernungen der Elektronen voneinander und vom Kern ziehen. (Naturwissenschaften 10. 384—91. 21/4. Zürich.) BYK.

Mituo Yamada, *Über die Rotationsbewegung der Elektronen im Atom und X-Strahlenreflexion*. Wie Vf. mathematisch ableitet, können die rotierenden Elektronen im Atom eine Zerstreung monochromatischer X-Strahlen bedingen, bei der Satelliten zu beiden Seiten des ursprünglichen Strahles auftreten. Der einfachste durchgerechnete Fall ist nicht experimentell realisierbar. Im Fall des Diamants und anderer Elemente von kleinem At.-Gew., bei denen die Anordnung der Elektronenbahn wahrscheinlich eine einfache ist, kann die Methode ein Kriterium für die Regelmäßigkeit der Phase bei der Rotation der Elektronen liefern. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. 10. 423—31. Dezember 1921.) BYK.

Samuel Henry Clifford Briggs, *Valenz und Koordination*. Vf., der der WERNERSchen Koordinationstheorie eine allgemeinere Bedeutung beimißt, verteidigt diese gegen gewisse namentlich von FRIEND (Journ. Chem. Soc. London 119. 1042; C. 1922. I. 993) erhobene Einwände. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1876—79. November [12/10.] 1921.) BYK.

William B. Fielding, *Das Verhalten von Substanzen in der Nähe des absoluten Nullpunktes*. (Vgl. Chem. News. 121. 87; C. 1921. III. 513). In der Nähe des absol. Nullpunkts erhält Vf. nach seiner Rechenmethode außerordentlich hohe Aggregationsgrade, die z. B. bei Pb bis zu einer Aggregation von 4000 Atomen zu einem Molekül gehen. Er hält die Werte teilweise selbst nicht für wahrscheinlich. (Chem. News 123. 97—99. 19/8. 1921.) BYK.

Hawksworth Collins, *Die relativen Volumina der chemischen Elemente*. (Vgl. Chem. News 122. 62; C. 1922. III. 977.) Vf. zeigt an einer größeren Anzahl von Substanzen, daß für das H-Atom am C-Atom zwei verschiedene Volumina zu unterscheiden sind, nämlich 15,25 und 12,22. Er hält die vier Valenzen des C in diesem Zusammenhang nicht für gleichwertig. (Chem. News. 123. 95—97. 19/8. 1921.) BYK.

Shanti Swapura Bhatnagar, *Studien über Emulsionen. III. Weitere Untersuchungen betreffend die Umkehrungen des Emulsionstypus durch Elektrolyte*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 61; C. 1922. I. 666.) Es wird untersucht, wie weit die unl. Emulsionsmittel imstande sind, unter Wrkg. der Elektrolyte eine Umkehrung des Typus zu erleiden. Der Einfluß des Volumverhältnisses und der Temp. der Phasen wurde möglichst klein gemacht, indem bei 17—19° gearbeitet wurde und indem eine mäßige Menge des emulsifizierenden Agens zu gleichen Voll. der beiden Phasen gefügt wurde. In diesem Fall hängt nämlich der Typus der Emulsion hauptsächlich von der Natur des Emulgens ab. Es wurde so etwa kolloidales  $Zn(OH)_2$  durch Dialyse dargestellt. Indem man dessen Koagulum in W. suspendierte und mit Paraffin oder raffiniertem Petroleum schüttelte, erhielt man stabile, gegen Elektrolyte empfindliche Emulsionen, wobei die Alk.-freien Suspensionen

von  $Zn(OH)_2$  Emulsionen vom Typus W.-in-Öl, die alk.  $Zn(OH)_2$ -Lsgg. dagegen des umgekehrten Emulsionstypus bildeten. Getrocknetes  $Zn(OH)_2$  gab überhaupt keine stabilen Emulsionen. Auf diese Emulsionen ließ Vf. die folgenden Elektrolyte in verschiedenen Konz. einwirken:  $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $K_3PO_4$ ,  $KOH$ ,  $NaOH$ , wobei in einigen Fällen Umkehrung des Emulsionstypus, in anderen Zerfall der Suspension in zwei Schichten beobachtet wurde. In ähnlicher Weise wurden eine Reihe anderer unl. Emulgentien dargestellt und auf den Einfluß der Elektrolyte untersucht nämlich:  $PbO_2$ ,  $Al(OH)_3$ , Casein, Kolophonium. Sind die Emulgentien frei von Alkali oder alkal. Salzen wie Trikaliumphosphat, so erhält man zunächst ohne Zusatz von Elektrolyten Emulsionen des W.-in-Öl-Typus. Dagegen geben Casein, Lecithin und Eier-Eiweiß Emulsionen des entgegengesetzten Typus. Im Falle des  $Al(OH)_3$  sind die Emulsionen im W.-in-Öl-Gebiet instabil. Zusatz einer kleinen Menge Trikaliumphosphat oder  $Na_2CO_3$  zur wss. Phase macht die Emulsion vom Öl-in-W.-Typus sehr stabil, während die ursprüngliche instabile W.-in-Öl-Emulsion durch etwas Säure wiederhergestellt werden kann. Kurz vor der vollständigen Umkehrung gehen die Emulsionen häufig durch eine Instabilitätszone. Jede der untersuchten Emulsionen vermag eine Umkehrung des Typus durch geeignete Elektrolyte zu vollziehen. Dabei geht eine W.-in-Öl-Emulsion in die umgekehrte durch Anionen wie  $OH^-$  und  $PO_4^{3-}$  über, während der umgekehrte Übergang durch die Kationen  $H^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  und  $Th^{4+}$  herbeigeführt wird. Wahrscheinlich sind die relative Befeuchtungsfähigkeit der beiden Phasen bezgl. des Emulgens sowie das Oberflächenpotential der Grenzschicht zwischen ihnen die hauptsächlichsten für den Emulgierungsprozeß maßgebenden Faktoren. Die Umkehrung der Phasen in Emulsionen dürfte durch eine Veränderung der Grenzschicht bezgl. dieser beiden Faktoren bedingt sein. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1760—69. November [8/8.] 1921. London, Univ. College)

BYK.

Shanti Swapura Bhatnagar, *Emulsionen aus reinem Anilin und Wasser*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1760; vorst. Ref.) Die Entfernung der Tröpfchen vor einander hat theoretisch einen Einfluß auf den Betrag der Koagulation durch Elektrolyte. Als Unters.-Material wählt Vf. Gemische von reinem Anilin und W., die verhältnismäßig wenig Komplikationen darbieten. Bei Zimmertemperatur überschichtet das W. das Anilin. Bei  $46-47^\circ$  dagegen, wo die DD. der beiden Phasen einander gleich werden, und zwar teilweise infolge der Löslichkeit des Anilins in W., teilweise als Temp.-Effekt, genügt schwaches Schütteln zur Erzeugung einer feinen, milchigen Emulsion. Nach 10 Minuten langem Schütteln ist sie recht stabil geworden. Besonders stabil ist sie, wenn der Betrag des Anilins in der Suspension nicht mehr als 1 auf 1000 Teile W. beträgt. Das Anilin in W. wurde colorimetrisch durch Oxydation mit Calciumhypochlorit bestimmt. Der Betrag der Koagulation wurde durch Beobachtung der Zeit bestimmt, die vergeht, bevor, etwa nach Zusatz von Elektrolyten, eine sichtbare Trübung eintritt. Als Elektrolyte wurden  $KCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaCl$ ,  $BaCl_2$ ,  $SrCl_2$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$  und  $Al_2(SO_4)_3$  untersucht. Der Einfluß der Verd. der Anilin-W.-Emulsion auf die Koagulation durch Elektrolyte, d. h. die Abhängigkeit der Koagulation von der Entfernung der einzelnen Partikel wurde zwar geprüft. Eine Prüfung einer bereits vorliegenden quantitativen Theorie konnte allerdings noch nicht vorgenommen werden. Die abnehmende Reihenfolge der Koagulationswirkung der Elektrolyte ist die folgende:  $Al$ ,  $Cr$ ,  $Ba$ ,  $Sr$ ,  $K$ ,  $Na$ , eine Reihenfolge, die auch bei vielen Suspensoiden zu beobachten ist. (Journ. Physical Chem. 25. 735—41. Dezember 1921.)

BYK.

B. Ledoux-Lebard und A. Dauvillier, *Über die Verwendung konstanter Spannungen in der Strahlungsmessung*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 405; C. 1916. II. 121 u. DAUVILLIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1033; C. 1921. III. 1059.) Es werden die Zeiten verglichen, die eine Coolidgeöhre bei Betrieb

mit konstanter Spannung, sinusförmigem und „halbsinusförmigem“ Wechselstrom unter gleicher Maximalspannung (45 000 Volt), gleicher mittlerer Stromstärke (5 Milliampère) und gleichen sonstigen Umständen gebraucht, um auf einer photographischen Platte gleich starke Schwärzungen hervorzurufen. Die Zeiten verhalten sich in obiger Reihenfolge wie 1 : 5 : 3. Die Zeiten, in denen durch die Coolidge- röhre und durch die unter gleichen Umständen betriebene Röntgenröhren von LILIENFELD und von MÜLLER bei Verwendung sinusförmigen Wechselstroms gleiche Schwärzungen erzielt werden, verhalten sich wie 5 : 3 : 4. Die Lilienfeldröhre ist also der von MÜLLER überlegen. Mit Gleichstrombetrieben haben beide Röntgenröhren denselben Wirkungsgrad wie die Coolidge- röhre. Daß die Antikathoden der beiden ersteren Röhren aus Pt, die der Coolidge- röhre aus W bestehen, ergibt höchstens eine Differenz von 5%. Von der Größe der Spannung sind die Resultate unabhängig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 382—84. 16/8.\* 1921.)

WOHL.

Elena Freda, *Über die Elektronentheorie der elektromagnetischen Kräfte*. III. (II. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 25. II. 142. und 28. I. 384; C. 1917. I. 473. und 1922. I. 1092.) Es wird der Befund erklärt, daß eine Scheibe, die im Mittelpunkt und an der Peripherie Elektrode von verschwindendem Widerstand besitzt, quer in ein Magnetfeld gestellt, um ihre Achse zu rotieren beginnt, wenn sie von einem permanenten Strome durchflossen wird. Es werden dann Leiter betrachtet, für die das Magnetfeld eine merkliche Veränderung der Verteilung aller Ströme und der Potentiale bedingt. Zum Schluß werden Andeutungen über die theoretische Behandlung im Falle variabler Temp. gemacht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 20—24. 1919.)

BYK.

Virgilio Polara, *Über die Konstitution der Kathodenstrahlen in der Coolidge- röhre*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5.] 27. I. 324; C. 1919. III. 152.) Folgen sich in einem Kathodenstrahl die einzelnen Elektronen in so großer Ent- fernung voneinander, daß sie sich nicht beeinflussen können, so hat man es mit Verhältnissen wie in der Ballistik zu tun. Ist dagegen die Folge so dicht, daß diese Beeinflussung in Betracht zu ziehen ist, so gelten vielmehr Bedingungen wie in der Hydraulik. Als geeignete Versuchsanordnung zur experimentellen Unters. betreffend diese beiden Möglichkeiten bietet sich die Coolidge- röhre dar. Dem Vf. steht zur Zeit kein geeignetes Instrumentarium zur Verfügung, und er begnügt sich daher vorläufig damit, die Theorie der in der Coolidge- röhre in den beiden ge- schilderten Fällen zu erwartenden Erscheinungen zu entwerfen. Aus Rechnungen, die er mit Hilfe von Verss. aus der Literatur anstellt, schließt er, daß eine gegen- seitige Beeinflussung der Elektronen in der Tat statthat. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5.] 28. II. 73—78. 14/7. 1919.)

BYK.

W. Friedrich, *Die Geschichte der Auffindung der Röntgenstrahlinterferenzen* Nach einer Darst. der Vorgeschichte der LAUESchen Entdeckung der Röntgenstrahl- interferenzen schildert Vf. die Herstellung des ersten LAUE- Diagramms, das er als Mitentdecker auf Grund der LAUESchen Voraussagen hergestellt hat. Eine Photo- graphie dieses ersten Interferenzbildes ist beigegeben. (Naturwissenschaften 10. 363—366. 21/4. Freiburg i. B.)

BYK.

Lise Meitner, *Über die Wellenlänge der  $\gamma$ -Strahlen*. Für die Best. der Wellen- länge härterer  $\gamma$ -Strahlen ist das Kristallgitter vergleichsweise zu grob. Unters. über den Zusammenhang zwischen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen haben hier neue Wege ge- wiesen. Die aus dem zerfallenen Atomkern austretenden primären  $\beta$ -Strahlen be- sitzen wenigstens in den einfachsten Fällen eine einheitliche Geschwindigkeit und eine dieser Geschwindigkeit entsprechende Energie. Entweder tritt der  $\beta$ -Strahl mit dieser Energie aus dem Atom aus und wird außerhalb des Atoms mit seiner vollen Geschwindigkeit gemessen, oder es entsteht im Kern aus dem  $\beta$ -Strahl ein

$\gamma$ -Strahl gleicher Energie, so daß gilt:  $E_\beta = h\nu_\gamma = \frac{hc}{\lambda_\gamma}$  (1). Der so entstehende  $\gamma$ -Strahl wirft aus den  $K$ -,  $L$ -,  $M$ -Niveaus Elektronen heraus, und zwar wesentlich im gleichen Atom, in dem er entstanden ist, und da er nur sein ganzes Quantum auf einmal abzugeben vermag, wird die Energie der sekundär in den Elektronenhüllen ausgelösten Strahlen gleich der Energie des  $\gamma$ -Strahles vermindert um die entsprechende Ablösungsarbeit, sein, also z. B.  $h\nu_\beta = E_\beta^k - E_k$  (2), wenn mit  $E_\beta^k$  die Energie des aus dem  $K$ -Niveau stammenden  $\beta$ -Strahles und mit  $E_k$  die Ablösungsarbeit des  $K$ -Niveaus bezeichnet wird. Mißt man also die Energien bzw. Geschwindigkeiten der von einer radioaktiven Substanz ausgesandten  $\beta$ -Strahlgruppen, so muß die größte Energie der primären Kern- $\beta$ -Strahlung angehören. Die weiteren aus den Elektronenhüllen kommenden, vom Vf. als Ring- $\beta$ -Strahlen bezeichneten  $\beta$ -Strahlgruppen haben eine Energiedifferenz gleich der Energiedifferenz ihrer Ablösungsarbeiten, und daher läßt sich eindeutig bestimmen, aus welchen Energieniveaus diese Gruppen stammen. Dadurch sind zwei unabhängige Berechnungsweisen für die Wellenlängen der  $\gamma$ -Strahlen gegeben, nämlich außer (1) die Gleichung (2). Die Größen  $E_\beta$ ,  $E_\beta^k$  usw. werden durch Messung der Ablenkung der  $\beta$ -Strahlen im Magnetfeld gewonnen, die Größen  $E_k$  usw. ergeben sich aus den nach der Kristallgittermethode gemessenen Wellenlängen der Absorptionsgrenzen der  $K$ ,  $L$  usw. Serien. So bestimmte Vf. die Wellenlänge der  $\gamma$ -Strahlen von ThB zu  $5,2 \cdot 10^{-10}$  cm von Ra zu  $6,6 \cdot 10^{-10}$  cm, von RaD zu  $2,9 \cdot 10^{-9}$  cm. Die kürzeste, nach dieser Methode bisher gemessene Wellenlänge ist die der  $\gamma$ -Strahlen von ThC', die sich nach vorläufigen Verss. zu  $2,45 \cdot 10^{-10}$  cm ergibt. Sie ist rund 5 mal kleiner als die kürzeste bekannte charakteristische Röntgenstrahlung. Doch sind noch kurzwelligere  $\gamma$ -Strahlen zu erwarten. Die aus dem Kern stammende primäre  $\gamma$ -Strahlung kann indes unter Umständen auch langwelliger sein als die  $K$  Strahlung des betreffenden Atoms, so beim RaD mit  $2,9 \cdot 10^{-9}$  cm, während die Grenzwellenlänge seiner  $K$ -Serie  $1,385 \cdot 10^{-9}$  cm beträgt. Natürlich kann daher die  $\gamma$ -Strahlung des RaD keine  $K$ -Elektronen hinauswerfen, und tatsächlich entsprechen die beobachteten Ring- $\beta$ -Strahlen dem  $L$ - und  $M$ -Niveau. (Naturwissenschaften 10. —884. 21/4. Berlin-Dahlem.) BYK.

C. D. Ellis,  $\beta$ -Strahlspektren und ihre Bedeutung. In einer früheren Arbeit (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 99. 261; C. 1921. III. 1379) hatte Vf. einen Teil des  $\gamma$ -Strahlspektrums von RaB bestimmt, indem er die Wellenlängen mit der Quantenbeziehung aus der gemessenen Energie der von den  $\gamma$ -Strahlen erzeugten  $\beta$ -Strahlung und der Ablösungsarbeit der Elektronen aus ihren Ringen berechnet. Diese Methode wird jetzt weiter ausgebaut. Die Feststellung des Ringes, aus dem das Elektron des  $\beta$ -Strahles stammt, geschieht auf folgende Weise: Ein Element benachbarter Ordnungszahl wird mit der gleichen  $\gamma$ -Strahlung bestrahlt und das sekundär erzeugte  $\beta$ -Strahlspektrum aufgenommen. Dann werden die Energiedifferenzen zwischen korrespondierenden Linien bestimmt und festgestellt, welche aus den Röntgenspektren bekannten Niveaus der beiden Elemente die gleiche Energiedifferenz aufweisen. So ist also der Ring, aus dem das betreffende Elektron stammt, und damit die Ablösungsarbeit bekannt. Falls das sekundär erzeugte  $\beta$ -Strahlspektrum nicht stark genug ist, um ausgemessen werden zu können, muß man versuchen, aus der Betrachtung des natürlichen  $\beta$ -Strahlspektrums allein das Niveau feststellen zu können. Dies ist möglich, wenn einige Linien die gleiche Energiedifferenz zeigen, wie die bekannten Niveaus des Elements.

Auf diese Weise wird das  $\gamma$  Strahlspektrum von RaB vervollständigt, ein Teil des Spektrums von RaC und das von ThD bestimmt. Beim RaB und C werden die dazu benötigten  $\beta$ -Strahlspektren Messungen von RUTHERFORD und seinen

Schülern entnommen, das Spektrum von ThD wird vom Vf. nach der Methode von RUTHERFORD und ROBINSON (Philos. Magazine 26. 717; C. 1913. II. 1850) neu gemessen. Beim RaC werden 4 Linien ( $\lambda = 0,0450, 0,0249, 0,0212, 0,0203 \text{ \AA E}$ ), beim ThD 10 ( $\lambda = 0,0189, 0,0241, 0,0431, 0,0450, 0,0486, 0,0498, 0,0541, 0,0599, 0,220, 0,302 \text{ \AA E}$ ) festgestellt. Vf. versucht, die erhaltenen  $\gamma$ -Strahlspektren durch Quantenübergänge zwischen Niveaus zu erklären. Da, wie am RaB gezeigt wird, diese Niveaus innerhalb des K-Rings liegen müssen, andererseits aber nach CHADWICK (Philos. Magazine 40. 734; C. 1921. III. 2) zwischen K-Ring und Kern keine Elektronen mehr vorhanden sind, so folgt, daß die  $\gamma$ -Strahlen dem Kern entstammen. Es gelingt Vf., das  $\gamma$ -Strahlspektrum des RaB durch 5 Niveaus im Kern, das der ThD durch 8 solche zu erklären, zur Berechnung der Kernniveaus des RaC sind noch zu wenige Linien bekannt. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 101. 1—17. 1/4. [7/2.] Cambridge, Univ.) SIMON.

Otto Meißner, *Colorimetrische Untersuchungen. VII.* (VI. vgl. Physikal. Ztschr. 21. 493; C. 1920. III. 893.) Einige Bemerkungen zur OSTWALDSchen Theorie. (Physikal. Ztschr. 22. 268—71. 25/1. 1921. Potsdam.) PFLÜCKE.

K. W. Fritz Kohlrausch, *Bemerkung zur Ostwaldschen sogenannten Farben-theorie.* (Zu O. Meißners Aufsatz: „Colorimetrische Untersuchungen VII.“) (Vgl. MEISZNER, Physikal. Ztschr. 22. 268; vorst. Referat.) Trotz der Verteidigung, die MEISZNER der OSTWALDSchen Farbentheorie gewidmet hat, kommt Vf. zu dem Resultat, daß sie eine für die erste Orientierung ganz geeignete Faustregel zur Klassifizierung der Pigmente darstelle, daß sie aber vom wissenschaftlichen Standpunkt aus unzulänglich sei. (Physikal. Ztschr. 22. 402—03. 15/7. [20/6.] 1921. Graz, I. Physikal. Institut d. Techn. Hochschule.) BYK.

Otto Meißner, *Colorimetrische Untersuchungen. VIII.* (Vgl. F. W. KOHLRAUSCH, Physikal. Ztschr. 22. 402; vorst. Ref.) Wenn selbst, wie KOHLRAUSCH meint, die OSTWALDSche Farbenlehre kein Fortschritt der Physik sein sollte, so ist sie doch ein Fortschritt der Psychologie. Vf. rechtfertigt, warum er nicht auf die Farbenlehre von HELMHOLTZ u. HERING eingegangen ist. Er gibt noch einige Daten über die Färbung der Baumblätter im Sommer 1920, die er im Sinne der OSTWALDSchen Farbenlehre untersucht hat. Die Kurven sind so typisch, daß die zugrundeliegende Theorie entschieden mehr als eine bloße Faustregel, wie KOHLRAUSCH sie bezeichnet, darstellen muß. (Physikal. Ztschr. 22. 641—43. 1/12. [4/10.] 1921. Potsdam.) BYK.

Louis Longchambon, *Über die Drehung in krystallisierten Mitteln.* Bemerkungen über das Verhältnis der opt. Drehung krystallisierter Stoffe im festen und im fl. oder gel. Zustande und der „strukturellen“ und „molekularen“ Drehung, sowie einige neue Messungen der Drehung verschiedener Krystalle. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 89—91. 11/7. 1921.) BISTER.

Max Planck, *Über die freie Energie von Gasmolekülen mit beliebiger Geschwindigkeitsverteilung.* Des GIBBSsche Paradoxon gilt nicht nur für chemisch, wenn auch noch so wenig, verschiedene Moleküle, sondern auch für solche, welche, chemisch identisch, sich nur durch ihren Quantenzustand voneinander unterscheiden. Vf. fragt, ob das nicht von der inneren Energie auch auf die fortschreitenden Bewegungen der Moleküle ausgedehnt werden darf, d. h. ob nicht auch zwei chemisch und physikalisch vollkommen gleichartige Moleküle, die verschiedene Geschwindigkeiten besitzen, im Sinne des GIBBSsehen Additionstheorems als verschiedenartig behandelt werden dürfen. Eine nähere Unters. gestattet, diese Frage zu bejagen. Schließlich erledigt sich das GIBBSsche Paradoxon folgendermaßen. Entweder ist das beide diffundierende Gase unterscheidende Merkmal nur un stetig veränderlich, wie z. B. das Mol.-Gew. oder der Quantenzustand; dann ist es unmöglich, die

beiden Gasarten durch einen stetigen Übergang identisch zu machen, es lassen sich also aus einem stetigen Übergang überhaupt keine Schlußfolgerungen ziehen. Oder das unterscheidende Merkmal ist stetig veränderlich, wie z. B. die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung; dann sind die Moleküle einer Art nicht alle vollkommen identisch, sondern es besteht ein endliches Gebiet, innerhalb dessen sie variieren können. Dann tritt bei gegenseitiger Annäherung der beiden Gebiete eine teilweise Überdeckung ein, und die Abnahme der freien Energie und mit ihr die Irreversibilität der Diffusion geht tatsächlich auf Null herab, wenn man die Gasarten durch einen stetigen Übergang identisch werden läßt. Eine für gewisse Geschwindigkeiten der Moleküle durchlässige, für andere undurchlässige Wand ist mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik wohl verträglich. Die Unverträglichkeit der Semipermeabilität mit dem zweiten Hauptsatz tritt erst ein, wenn sie einseitig wirkt, also wenn z. B. die schnelleren Moleküle vorwiegend nach der einen Seite, die langsameren vorwiegend nach der anderen Seite der Wand durchgelassen werden. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1922. 63–70. 9/3.) BYK.

F. B. Pidduck, *Die kinetische Theorie eines speziellen starren Molekülmodells*. Vf. berechnet unter Vernachlässigung aller Quanteneffekte die Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda$ ) und die Viscosität ( $\mu$ ) eines Gases unter Benutzung eines speziellen starren Molekülmodells. Er erhält für  $\lambda/\mu c$ , einen Wert, in den noch die besonderen Verhältnisse des Moleküls eingehen (Extremwerte 1,85 u. 1,56). (Vgl. auch EUCKEN, Physikal. Ztschr. 14. 324; C. 1913. I. 1950.) (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 101. 101 bis 112. 1/4. [19/1.] Oxford.) SIMON.

## B. Anorganische Chemie.

Ralph W. G. Wyckoff, *Die kristallographische und atomare Symmetrie von Ammoniumchlorid*. Die auf Grund von auftretenden Krystallformen u. Ätzfiguren bisher bestimmte Symmetrieklasse von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ist die regulär-pentagonikositetraedrische. Das auf Grund von röntgenometrischen Daten von W. H. u. W. L. BRAGG, sowie von BARTLETT und LANGMUIR (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 84; C. 1921. III. 89) aufgestellte Krystallstrukturschema mit den Atomkoordinaten  $\text{Cl}[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ ;  $\text{N}[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ ;  $\text{H}[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ ,  $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ ,  $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ ,  $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$  erfordert dagegen als Raumgruppe  $\mathcal{T}_d^2$  und hexakis tetraedrische Symmetrie. Vf. vergleicht alle in den Raumgruppen  $\mathcal{D}_{2d}$  (bei pentagonikositetraedrischer Symmetrie) möglichen Anordnungen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit den beobachteten Röntgendaten und findet, daß keine von diesen den röntgenographischen Daten genügt. Daraus würde folgen, daß entweder die Symmetrieklasse von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bisher falsch bestimmt ist, oder daß die Art der auftretenden Krystallformen und Ätzfiguren nicht, wie bisher angenommen werden muß, in allen Fällen einen Aufschluß über die Symmetrie der zugrunde liegenden Krystallstruktur liefert. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 3. 177–83. März 1922. [Nov. 1921.] Washington, CARNEGIE-Inst.) SPANGENBERG.

Fr. Fichter und Richard Suter, *Zur Frage der kathodischen Reduktion des elementaren Stickstoffs*. Vf. wurden zu ihren Verss. durch die Fähigkeit der niederen Pflanzen, freien  $\text{N}_2$  zu assimilieren, angeregt. Durch Red. von  $\text{N}_2$  unter 100 Atm. an einer Hg-Kathode (Anode: Pt) in 1%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konnten trotz Variation der Strommenge und Stromdichte positive Ergebnisse übereinstimmend mit TIEDE und SCHLEEDE (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 112; C. 1921. III. 206) nicht erhalten werden. Die Red. gelingt jedoch an frisch und dick platinieren, großflächigen Pt-Kathoden; die Ausbeute beträgt ca. 0,3 mg  $\text{NH}_3$  in 160 Amp.-Min. bei 200 Atm. Druck. (Helv. chim. Acta 5. 246–55. 15/3. [16/2.] Basel, Anst. f. anorg. Ch.) RICHTER.

W. E. Curtis, *Die Struktur des Helium-Bandenspektrums*. Vf. mißt die Gitteraufnahmen von 3 Banden ( $\lambda = 6400, 5730$  u.  $4546 \text{ \AA}$ ) des Helium-Bandenspektrums aus und zeigt, daß sie durch die Quantentheorie der Bandenspektren in großen

Zügen erklärt werden. (Vgl. auch SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl. Braunschweig 1922. 537ff.) Doch tritt in jeder der 3 Banden eine neue Serientype auf, für die noch keine theoretische Erklärung vorliegt. Ferner sind kleine Abweichungen gegen die bisherige Theorie vorhanden, die möglicherweise von einer durch Zentrifugalkräfte bedingten Deformation des strahlenden Gebildes stammen. Als solches wird ein dem  $H_2$ -Molekül ähnliches instabiles Heliummolekül angenommen. (LENZ, Verh. Dtsch. Physik. Ges. 21. 632; C. 1920. I. 104) für dessen Trägheitsmoment aus obigen Messungen ungefähr  $1,8 \cdot 10^{-40}$  gm<sup>2</sup> folgt. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 101 38—64. 1/4. [14/1.] London, Univ.) SIMON.

Fritz Ephraim und Eduard Michel, *Über Metallhydride. I. Alkalihydride*. Vf. bestimmten die Zersetzungsdrucke der *Hydride des Na, K, Rb und Cs*. Sie operierten dabei mit Hydriden, die durch Metall verunreinigt waren, da ihre Reindarst. sehr schwierig ist. *Natrium- und Kaliumhydrid* wurden hergestellt, indem das Alkalimetall möglichst in Dampfform mit H bei ca. 350° in Berührung gebracht wurde. *Rb- u. Cs-Hydrid* wurden dadurch erhalten, daß Rubidium-, bezw. Caesiumcarbonat bei 260, bezw. 300° mit Mg in Rk. gebracht ( $Rb_2CO_3 + Mg = MgCO_3 + 2Rb$ ) u. die freien Alkalimetalle bei 620—680°, bezw. 580—620° hydriert wurden. Den Messungen der Zers.-Drucke der Hydride des Rb u. Cs haftet durch die Anwesenheit von unhydriertem Metall und  $MgCO_3$  gewisse Unsicherheit an, obwohl MARC u. ŠIMEC (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 82. 17; C. 1913. II. 484) gefunden hatten, daß zwar die Zersetzungsdrucke von  $MgCO_3$  ungefähr von der gleichen Größenordnung sind wie die der Alkalihydride, daß aber die Einstellung des Gleichgewichts beim  $MgCO_3$  mit außerordentlicher Langsamkeit geschieht. Beim *Caesiumhydrid* kommt noch als für die Tensionmessungen störender Einfluß hinzu der beträchtliche Sublimationsdruck des Caesiums. Vf. haben nun festgestellt, daß die Dissoziationsstemp. der

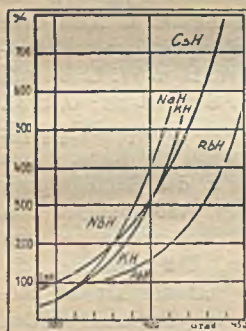


Fig. 10.

Hydride des Na, K, Rb, Cs überraschend nahe beieinander liegen. Die Differenz beträgt keinesfalls mehr als 40°, wahrscheinlich aber noch viel weniger. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Dissoziationskurven (Fig. 10) der vollkommen reinen Substanzen praktisch ganz oder fast ganz zusammenfallen. Die Tatsache, daß die Untersuchungsergebnisse von TROOST und HAUTEFEUILLE (C. r. d. l'Acad. des sciences 78. 807) und von KEYES (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 779; C. 1912. II. 999) über die Dissoziationsdrucke von NaH und KH fast vollkommen auch mit denen der Vf. übereinstimmen, obwohl die erstgenannten Autoren ein ganz unzureichend hydriertes, KEYES dagegen ein offenbar ganz reines Material in Händen hatten, erklärte Vf. mit der experimentellen Fest-

stellung, daß Beimengung von Metall zum Hydrid dessen Tension zwar herabsetzt, aber verhältnismäßig wenig, und zwar um so weniger, je kleiner das At.-Gew. des Alkalimetalles ist. (Helv. chim. Acta 4. 76—81. 1/10. [21/7.] 1921. Bern, Univ.) WEGE.

Joseph Grant Brown, *Die Zustände des Eisens in Salpetersäure*. Nach einer kurzen Besprechung der Literatur kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Rk. zwischen Fe und  $HNO_3$  im wesentlichen hinsichtlich der gebildeten Prodd. u. des Reaktionsverlaufs untersucht worden ist. Er selbst beabsichtigt den Hauptwert auf das Verh. des Fe bei dieser Rk. zu legen. Ein Voltaelement wird aus Fe, verd.  $HNO_3$ , konz.  $HNO_3$ , Pt zusammengesetzt, u. seine elektromotorische Kraft vom Zusammenetzen bis zur Erreichung eines festen Wertes gemessen, wobei das Fe entweder rotierte oder feststand. Die bei Anwendung von Säuren verschiedener Konz. erhaltenen Werte werden in Kurven wiedergegeben und eingehend diskutiert. Vf. stellt die



Theorie auf, daß sich Fe gewöhnlich in der Ferritform befindet und in Alkalien und schwachen Säuren, worin die Rk. langsam verläuft, Ferritionen gebildet werden, während in starken Säuren, bei heftigem Verlauf der Rk. Ferroionen in Lsg. gehen. Dabei ist die Möglichkeit offen gelassen, daß Fe in aktivem Zustande Ionen beider Art bildet. (Journ. Physical Chem. 25. 429—54. Juni [April] 1921. STANFORD Univ.) ZAPPNER.

Franz Wever, *Die Atomanordnung des Eisens in austenitischen Stählen*. In einer kurzen Zusammenstellung werden die Resultate früherer Autoren über die Atomanordnung des Eisens wiedergegeben. Die kristallographischen Grundbegriffe und das Wesen des Verf. von DEBYE u. SCHERRER zur röntgenogrammetrischen Unters. von Metallen werden kurz erörtert. Zu den Verss. wird eine genau beschriebene Glühkathodenröhre mit Metallkörper u. eine Kamera von der im Göttinger Physikalischen Institut entwickelten Form benutzt. Die Resultate der Arbeit sind folgende. Das  $\alpha$ -Eisen besitzt ein kubisch-raumzentriertes Gitter mit  $2,85 \times 10^{-8}$  cm Kantenlänge des Elementarwürfels. Das  $\gamma$ -Eisen im homogenen Austenit hat ein kubisch flächenzentriertes Gitter. Die Kantenlänge des Elementarbereiches schwankt je nach Art und Menge der Zusätze zwischen  $3,56 \times 10^{-8}$  cm u.  $3,60 \times 10^{-8}$  cm. Abkühlen in flüssiger Luft wandelt den Austenit teilweise in Martensit um, unter gleichzeitiger weitgehender Verminderung der Korngröße des  $\gamma$ -Eisens, für die als obere Grenze vorläufig  $10^{-6}$  cm angegeben wird. Der Martensit enthält das Eisen in der  $\alpha$ -Form, obere Korngröße ist dieselbe. Hierdurch wird die auf die Magnetisierbarkeit gestützte Auffassung von der Natur des Martensits vollkommen bestätigt. Die austenitischen Stähle werden durch Kaltformänderung magnetisch. Als Ursache wird eine teilweise Umwandlung des  $\gamma$ -Eisens in  $\alpha$ -Eisen röntgenogrammetrisch nachgewiesen. Aus der geringen Schärfe der beobachteten Interferenzen wird auf eine Korngröße des  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Eisens unter etwa  $10^{-6}$  geschlossen. Die Umwandlung eines Stahles von 1,9% C und 2,1% Mn in Troostit beim Anlassen über  $300^\circ$  wird atomistisch als Änderung des  $\gamma$ -Eisengitters in das  $\alpha$ -Eisengitter über eine Stufe sehr geringer Korngröße hinweg gedeutet. (Mitt. a. d. Kaiser WILHELM-Inst. f. Eisenforschung Düsseldorf 3. 45—56. 1921. Düsseldorf.) ZAPPNER.

W. E. Hughes, *Die Struktur elektrolytischer Metallniederschläge auf rotierenden Kathoden*. Eine eingehende Unters. der aus Ferrocälciumchloridbädern auf rotierenden und feststehenden Kathoden erhaltenen Ndd. und Vergleich mit den Resultaten anderer Autoren führt zu folgenden Schlüssen: Das polierte Aussehen, welches auf rotierenden Kathoden erzeugte Ndd. meist zeigen, ist durch die Kleinheit der Körner, aus denen diese Ndd. bestehen, bedingt. Diese kleinen Körner werden infolge der gleichmäßigen Konz. des Metalls an der Kathodenoberfläche erhalten. Das Rotieren der Kathode bewirkt nur, daß die Lsg. gleichmäßig konz. ist, nicht etwa wie andere Autoren meinen, daß die Kathodenoberfläche durch die Fl. gewissermaßen poliert wird. (Journ. Physical Chem. 25. 495—509. Juni 1921. London, School of Mines.) ZAP.

P. Lebeau, *Über die Uranoxyde*. Von Uranoxyden existieren  $UO_3$ ,  $U_2O_5$  und  $UO_2$ , das an der Luft unter Wasserabsorption leicht in  $UO_2(OH)_2$ ,  $H_2O$  übergeht, verwandelt sich oberhalb  $700^\circ$  in grauschwarzes  $U_3O_8$ , während zusammen mit Courtois festgestellt wurde, daß sich unterhalb  $700^\circ$  ein dunkelgrünes Gemisch von  $UO_2$  und  $U_2O_5$  bildet, welches wegen des  $UO_2$ -Gehaltes leicht unter Hellgrünfärbung verwittert. — Das grauschwarze  $U_3O_8$  dagegen ist luft- und bis  $1000^\circ$  hitzebeständig; es entsteht auch durch Erhitzen von Uranylaxalat auf  $350^\circ$  im bedeckten Platintiegel, während nach 12-stdg. Erhitzen unter Luftzutritt orangebraunes  $UO_2$  entstanden war. Bei der Red. von  $U_3O_8$  durch H, die bei etwa  $500^\circ$  beginnt und bei  $900$ — $1000^\circ$  ziemlich schnell verläuft, entsteht kastanienbraunes  $UO_2$  als Zwischenprod. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 388—91. 6/2.\*) DEHN.

J. Albert Newton Friend und Reece Henry Vallance, *Der Einfluß von Schutzkolloiden auf die Ätzung von Metallen und auf die Geschwindigkeit von chemischen und physikalischen Umwandlungen*. Im Anschluß an Arbeiten (Journ. Chem. Soc. London 119. 932; C. 1921. III. 1063), welche gezeigt haben, daß Schutzkolloide in demselben Maße die Ätzung von Metallen verhindern, in welchem sie die Peroxydzers. durch Pt und Pd verlangsamen, untersuchen Vff. nunmehr, ob diese Parallelität auch besteht zwischen dem Verhindern von Ätzung und Verlangsamung von unkatalysierten Rkk. durch ein und dasselbe Schutzkolloid. Zunächst wurden die Ätzungen von Stahl, Zn und Pb durch den Gewichtsverlust gemessen, den diese Metalle erleiden, wenn sie etwa 3 Wochen in reinem W. von 18° liegen; dann wurden dem W. 0,2% verschiedener Schutzkolloide zugefügt (Dextrin, Gummi, Agar usw.) und der Gewichtsverlust nach derselben Zeit bestimmt; er war in allen Fällen wesentlich kleiner. Es betrug z. B. die Korrosion durch ein mit 0,2% Agar versetztes W. beim Pb nur 1,4% von der Ätzung durch reines W. Wenn man die Abhängigkeit dieser Schutzwrkg. von der Konz. des Kolloides untersucht, so findet man, daß die Schutzwrkg. proportional der adsorbierten Kolloidmenge ist, wenn man

diese adsorbierte Menge durch die Gleichung  $x = k\sqrt[n]{C}$  ausdrückt, wobei  $n$  und  $k$  Konstante,  $C$  die Konz. des Schutzkolloides in der Lsg. und  $x$  die pro  $g$  Metall adsorbierte Menge bedeutet. Hierauf wurde die Verzögerung der Auflösung von Zn, Pb und Stahl in  $\frac{1}{2}$  n.  $H_2SO_4$  durch Zusatz von Schutzkolloiden untersucht und ein analoges Ergebnis gefunden: die Lösungsgeschwindigkeit wird verlangsamt; die Abhängigkeit von der Konz. des Schutzkolloides ist dieselbe wie bei W. Auch die Löslichkeit von Salzen in W. wird durch Hinzufügen von verschiedenen Schutzkolloiden verlangsamt. Diese Verzögerung beträgt bei  $K_2SO_4$  nach 60 Minuten bei 18,7° durch Zusatz von 0,02% Agar 1,8%, bei 10,5° nach 20 Minuten durch Zusatz von 0,1% Gelatine 1,51% usw. Auch die Löslichkeit von  $KClO_3$  konnte durch Zusatz von 0,2% Agar bis zu 16,7% verzögert werden. Die Abhängigkeit von der Konz. des Kolloides folgt hier dem Adsorptionsgesetz nicht. Über die Beeinflussung des umgekehrten Vorganges, nämlich des Auskrystallisieren von Salzen aus Lsgg. wurde nur ein Vers. gemacht, welcher auch dem Adsorptionsgesetz gut gehorchte. Die Erscheinung der LIESEGANGSchen Ringe bei der Ausfällung von Silberchromat in einer Gelatineschicht rechnen Vff. auch zu den hierher gehörigen Tatsachen. Hierauf wurde die Umsetzung von Ammoniumpersulfat mit KJ in ihrer Abhängigkeit von anwesenden Schutzkolloiden untersucht und zwar bei Anwesenheit von Natriumthiosulfat in bekannter Menge und einer Spur von Stärke. Es wurden die Zeiten gemessen, nach welchen auf Zusatz der berechneten KJ-Menge die blaue Farbe auftrat. Es zeigte sich in den meisten Fällen kein deutlicher Effekt; nur beim Agar konnte eine leichte Verzögerung der Umsetzung festgestellt werden. (Journ. Chem. Soc. London 121. 466—74. März. [16/1.] Birmingham, Municipal Technical School.) Mx.

Ralph W. G. Wyckoff, *Die Kristallstruktur von Silberoxyd ( $Ag_2O$ )*. Von  $Ag_2O$  steht bisher kristallographisch nur reguläre Symmetrie, nicht aber die Symmetrieklasse fest. Mittels röntgenographischer Unters. von Kristallpulver findet Vf. als Kristallstruktur dieselbe, die auch für  $Cu_2O$  bereits bekannt ist, nämlich  $O\left[\begin{smallmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \left[\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\right] \end{smallmatrix}\right]$ ;  $Ag\left[\begin{smallmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \left[\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\right] \end{smallmatrix}\right]$ ,  $\left[\begin{smallmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \left[\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\right] \end{smallmatrix}\right]$ ,  $\left[\begin{smallmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \left[\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\right] \end{smallmatrix}\right]$  mit der Länge der Elementarwürfelkante von 4,768 Å. Da diese Struktur den Raumgruppen  $T_h^h$ ,  $O_h$  oder  $O_h^h$  angehören kann, bleibt die Symmetrieklasse noch unbestimmt. Zwei andere kompliziertere Strukturmöglichkeiten mit 16 Molekülen im Elementarwürfel erscheinen weniger wahrscheinlich. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 3. 184—88. März 1922. [Dez. 1921.] Washington, CARNEGIE-Inst.) SPANGENBERG.

Jacob Papish, *Germanium. II*. (I. vgl. DENNIS u. PAPISH, Chem. News 123. 190; C. 1921. III. 1456.) Vf. gibt eine kurze Übersicht der Literatur über das Bogen-

*Spektrum des Ge.* Die von EDER u. VALENTA (Atlas typischer Spektren, Wien, 1911. 37) beobachtete blaue Linie  $\lambda$  4686 ist geeignet für die Identifikation des Ge. Vgl. teilt eine Methode (vgl. DENNIS und PAPISE, Chem. News 123. 190; C. 1921. III. 1456) zur Herst. von Bogenspektrogrammen mit. (Chem. News 124. 3. 6/1.) JUNG.

L. M. Dennis und F. E. Hance, *Germanium. III. Germaniumtetrabromid und Germaniumtetrachlorid.* (II. vgl. PAPISE, Chem. News 124. 3; vorst. Ref.) Vgl. stellten  $GeBr_4$  durch Überleiten von Br über Ge bei  $220^\circ$  her; ein gebildeter Rückstand erwies sich als  $GeO_2$ ; die Reinigung des  $GeBr_4$  erfolgte durch fraktionierte Dest.; der Vers., freies Br durch Hg zu entfernen, führte zu Verunreinigung durch Spuren Hg auch des destillierten Prod.; Kp  $183^\circ$ , Kp (korr.), berechnet nach der Formel von YOUNG („Fraktionierte Destillation“, 12),  $185,9^\circ$ ; F.  $26^\circ$  (korr.); abgeplattete Oktaeder des regulären Systems, isotrop; Brechungsindex 1,6269 ( $25^\circ$ );

D. = 3,1315 ( $29^\circ$ ); spezifische Leitfähigkeit  $< 0,000078 \frac{1}{\text{Ohm}}$ ; geschmolzen farblose Fl. läßt sich bis  $-18^\circ$  unterkühlen, raucht an der Luft; reagiert mit W. unter Entw. von Wärme, indem sich das  $GeBr_4$  mit einer Haut von  $Ge(OH)_4$  umhüllt, die es vor weiterer Hydrolyse schützt; reagiert nicht mit konz.  $H_2SO_4$ , mit KOH B. von Kaliumgermaniat, l. in absol. A.,  $CCl_4$ , Bzn. und Ä., l. in Aceton unter Zers. — Zur Analyse wurde  $GeBr_4$  in zugeschmolzenen Glasröhrchen abgewogen und in absol. A. gelöst. Br wurde als AgBr gefällt, nach Entfernung des Überschusses von Ag im Filtrat davon mit HBr und Zusatz von HCl wurde Ge mit  $H_2S$  gefällt. — Bei der Darst. von  $GeCl_4$  aus Ge, das aus  $GeO_2$  durch Red. mit H gewonnen wurde, blieb ein beträchtlicher Rückstand von  $GeO_2$ . Eine gute Ausbeute wurde mit kristallinischem, geschmolzenem Ge erhalten. Die Darst. erfolgte durch Überleiten von  $Cl_2$ ; zum Auffangen diente ein U-Rohr, an dessen Biegung eine Kugel angeschmolzen war, die gekühlt war. Vor dem Überleiten des Cl wurde die Luft durch N verdrängt. Die Rk. begann bei  $80^\circ$ , wurde bei  $180^\circ$  schnell, bei  $360^\circ$  glühte das Ge lebhaft. Im Porzellanschiffchen blieb ein geringer rotbrauner Rückstand. Durch Dest. ließ sich das  $GeCl_4$  nicht von Cl befreien. Es geschah dies durch Durchleiten von Luft in einem Destillierkolben, der mit einem Kühler und einem gekühlten U-Rohr verbunden wurde. Das gereinigte  $GeCl_4$  wurde fraktioniert destilliert; die Hauptmenge ging zwischen  $85,2^\circ$  und  $85,8^\circ$  über; Kp. (korr.)  $86,5^\circ$ ; F. (bestimmt unter Mitwirkung von Bidwell mit einem Gold-Widerstand-Thermometer) —  $49,5$  bis  $-49,2^\circ$ ; Brechungsindex 1,3606 ( $27^\circ$ ); D  $25^\circ$  1,874. Zur Analyse wurde in Glaskapseln eingeschmolzenes  $GeCl_4$  in A. gel., Cl mit  $AgNO_3$ , Ge mit  $H_2S$  bestimmt. Das farblose  $GeCl_4$  raucht an der Luft; sein Verhalten gegen W. entspricht dem von WINKLER (Journ. f. prakt. Ch. [34] 142. 177.) angegebenen; reagiert nicht mit konz.  $H_2SO_4$ , löst sich in KOH unter starker Erwärmung, das gel.  $GeO_2$  kann durch  $CO_2$  gefällt werden; wird von  $HNO_3$  langsam angegriffen; bildet mit  $NH_4OH$  unter starker Erhitzung einen Nd; l. in A.,  $CS_2$ ,  $CCl_4$ , Bzn, Chlf., Aceton und Ä. (Chem. News 124. 66–69. 10/2. 82–84. 17/2. Ithaca [N. Y.], Cornell Univ.) JUNG.

### C. Mineralogische und geologische Chemie.

Paul Niggli, *Die Bedeutung des Luediagramms für die Kristallographie.* Eine an sich rein mathematische Theorie des Kristallaufbaues aus diskreten M.-Teilchen lag zur Zeit der ersten Verss. LAUES vor. Sie ihres nur mathematischen Charakters zu entkleiden, physikalisch und chemisch zu interpretieren, war den an LAUES Entdeckung anknüpfenden Unterss. beschieden. In kristallgeometrischer Beziehung ergab sich, daß die Atomschwerpunkte bereits für die einfachste Betrachtung konstituierende Punktlagen sind. Sofern die Zahl der im Elementarparallelepiped auftretenden Atome meist eine kleine ist; ist die Kristallsymmetrie nicht

nur die Resultante an sich beliebig gelegener, lediglich s. gruppiertes Atome, sondern sie ist zum Teil bestimmt durch die spezielle Lage, Anordnung, Beschaffenheit u. Symmetriewirkg. der Teilchen selbst. Die vorhergehende Erledigung der Hauptfragen der geometrischen Krystallographie durch die LAUEsche Methode ermöglichte, die Lsg. der praktisch wichtigen Frage nach der für die Strukturbest. zweckmäßigsten Darst. der 230 Raumgruppen in Angriff zu nehmen. Bis heute ist die Struktur von etwa 80 Krystallarten klargestellt worden, über die Vf. eine Übersicht gibt. Er entwickelt eine Auffassung der Krystalle als einer Art von Koordinationsverb., indem er die Art der Bindung zwischen den einzelnen Elementarzellen des Krystalles mit der Bindung der koordinativ gebundenen Gruppen vergleicht. (Naturwissenschaften 10. 391—99. 21/4. Zürich.) BYK.

O. Pauli, *Die Debye-Scherrer-Methode zur Untersuchung von Krystalstrukturen*. Ausführliche Beschreibung und Erläuterung von auf Grund eigener Vers. verbesserter Apparatur u. Versuchsbedingungen zur Erlangung von Debyediagrammen. Es werden besonders beschrieben: die Röhre für monochromatisches Röntgenlicht, die verwendeten Kameras, die Blende, das Einlegen der Films, die Herst. des Substanzstäbchens und seine Einstellung. — Von den Versuchsbedingungen wird der Einfluß von Größe und Gestalt der Blende sowie der Dicke der Stäbchen, der Belichtungszeit und der Korngröße des Pulvers besprochen. — Schließlich wird auf die Praxis der Ausmessung der Films, die Anbringung von Korrekturen wegen der Stäbchendicke sowie wegen Apertur des nicht streng parallelen Röntgenlichtes eingegangen. (Ztschr. f. Krystallogr. 56. 591—609. 21/3. 1922. [Oktober 1921.] Frankfurt a. M., Inst. für theoretische Physik.) SPANGENBERG.

A. Ehringhaus, *Über Dispersion der Doppelbrechung*. Die Zahlen:

$$N = \frac{\Delta D}{\Delta F - \Delta C}$$

für die reziproke relative Dispersion der Doppelbrechung (wobei  $\Delta C$ ,  $\Delta D$ ,  $\Delta F$  die Doppelbrechung für die  $C$ -, bzw.  $D$ -,  $F$ -Linie bedeuten) können je nach Krystallart alle Werte zwischen  $\pm \infty$  annehmen. Für  $N \geq +30$  werden die Interferenzfarben als normale bezeichnet, für  $+30 > N > 0,68$  als übernormale, für  $0,68 > N > 1,76$  als anormale, für  $-1,76 > N > -30$  als unternormale und für  $-30 > N$  wieder als normale. — Die durch Rotationsdispersion zustande kommenden Interferenzfarben entsprechen sehr deutlich bis stark übernormalen Farbenfolgen; sie lassen sich für verschiedene Krystalle vergleichen durch die

Werte  $R = \frac{\rho_D \cdot \lambda_D}{\rho_F \cdot \lambda_F - \rho_C \cdot \lambda_C}$ , wo  $\rho_C, \rho_D, \rho_F$  die spezifischen Drehungsvermögen,

$\lambda_C, \lambda_D, \lambda_F$  die Wellenlängen der betreffenden Linien bedeuten. — Die Werte  $N$  und damit die Interferenzfarbenfolgen (z. B. in einem Krystallkeil) können sich mit dem Wechsel der Lichtfortpflanzungsrichtung im Krystall sehr stark ändern, bei  $\text{KNO}_3$  (rhombisch) allein in der Ebene der optischen Achsen fast von  $+\infty$  zu  $-\infty$ . (Ztschr. f. Krystallogr. 56. 418—19. 1/11. 1921.) SPANGENBERG.

Olaf Andersen, *Über Avanturinsfeldspate*. (Ztschr. f. Krystallogr. 56. 553—80. 21/3. — C. 1915. II. 1152.) SPANGENBERG.

Thomas L. Watson, *Lazulith von Graves Mountain, Georgia, mit Bemerkungen über andere Vorkommen in den Vereinigten Staaten*. Auf gleicher Lagerstätte kommen vor: Lazulith, Rutil, Cyanit, Pyrophyllit, Antophyllit, Hämatit, Quarz und Muscovit; berichtet wurde auch von Baryt, Schwefel, Pyrit und Spuren von Gold. — Der Lazulith ist unregelmäßig verteilt in einem feinkörnigen dichten Itacolumit, gewöhnlich in bis zu einem Zoll langen Krystallen, häufig mit farblosem, säuligem Cyanit verwachsen oder mit Einschlüssen von Rutil oder Quarz. Das Mineral ist frisch

azurblau, verwittert heller bis blaßblau, oft weiß und blaugefleckt, das Verwitterungsprod. ist nach mkr. Befund wahrscheinlich Hydrargillit. Im Dünnschliff deutlicher Pleochroismus, optisch negativ, 2 V groß,  $\alpha = 1,604$  (nahezu farblos),  $\beta = 1,633$  (tief blau),  $\gamma = 1,642$  (tief blau). Analyse (J. WILBUR WATSON):  $P_2O_5$  33,25,  $Al_2O_3$  33,92,  $FeO$  3,99,  $MgO$  9,08,  $CaO$  3,12,  $H_2O$  5,83,  $SiO_2$  6,05. Nach Abzug von  $SiO_2$  als Verunreinigung ergibt sich als Formel:  $(Mg, Fe, Ca)_O \cdot Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$ , wobei  $MgO : FeO : CaO = 4 : 1 : 1$ . Im Vergleich mit Analysen von anderen Fundorten ist der hohe  $CaO$ -Gehalt auffallend, der gewöhnlich fehlt oder geringer als 1% ist. — Eine Aufzählung der bisher bekannten Fundorte von Lazulith in den Vereinigten Staaten sowie der Art des jeweiligen V. bildet den Schluß. (Journ. Washington Acad. of Sciences 11. 386—91. 4/10. [18/7.] 1921.)

SPANGENBERG.

W. Holthusen, *Das Erdgasvorkommen in Neuengamme bei Hamburg*. Vf. berichtet eingehend über die Erschließung der Erdgasquelle in Neuengamme in der Nacht vom 3. zum 4. November 1910 und über die Überführung des Gases nach Hamburg sowie über die mannigfachen, damit verknüpften Schwierigkeiten. Zu nutzbarer Verwendung sind bis jetzt im ganzen 198 000 000 cbm gelangt, davon 159 900 000 cbm als Zusatz zum Leuchtgas, 31 200 000 cbm zur Beheizung der Kessel des Pumpwerks Rothenburgsort und 6 900 000 cbm für sonstige Zwecke. Bis zu ihrer völligen Erschöpfung wird die Gasquelle voraussichtlich noch 1 000 000 cbm liefern. — Über die Erfolge von Rutengängern urteilt der Vortragende recht abfallend. Für die Beziehungen zwischen der Gasquelle und dem in der Tiefe vermuteten Erdöl nimmt GÜRICH folgende Möglichkeiten an: Entweder sind durch den gleichen geologischen Vorgang Öle u. Gase aus demselben Muttergestein befreit worden, wobei die Gase als der beweglichere Teil den Ölen vorausgeeilt sind und die geeigneten Gesteine in wagerechter und senkrechter Richtung in weiterem Umfange erfüllt haben, oder der Ursprung der Erdöle liegt in größerer Tiefe, wo die KW-stoffe durch besonders große Energiewirkg. aus dem Gestein befreit werden, und die Trennung von Gasen und Ölen erfolgt auf der langen und weiten Wanderung, oder aber die geologischen Vorgänge, durch die fl. und gasförmige KW-stoffe aus ihrem Muttergestein befreit werden, haben gewissermaßen fraktionierend gewirkt; bei einem gewissen geringen Druck sind die Gase, bei einem höheren die fl. KW-stoffe freigelegt worden. (Gas- u. Wasserfach 65. 161—65. 18/3. 179—82. 25/3. 1922. [2/12. 1921.] Hamburg.)

ROSENTHAL.

## D. Organische Chemie.

R. Lespleau, *Darstellung wahrer Acetylenkohlenwasserstoffe aus 2,3-Dibrompropylen*. 2,3-Dibrompropylen,  $CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot Br$ , liefert mit Mg-Verbb. Halogenide  $CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot R$ , aus denen man durch Addition von Br und Abspaltung von HBr mit Na-Äthylat zu Verbb. der Formel  $CHBr : CBr \cdot CH_2 \cdot R$  gelangt. Diese liefern beim Erwärmen mit Zn und A. die gewünschten KW-stoffe. Die Einw. der Mg-Verb. und die Addition von Br verläuft jedoch nicht immer glatt. Läßt man Phenylmagnesiumbromid auf 1,2,3-Tribrompropylen einwirken, so entsteht unmittelbar Phenylpropin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C : CH$ , und zwar mit bester Ausbeute, wenn ein Überschuß der Mg-Verb. angewandt wird; als Nebenprod. entsteht reichlich Diphenyl. — *2,3-Dibrompropylen*. Entsteht bei vorsichtigem Erwärmen von 200 g Glycerintribromhydrin mit 50—60 g festem 70—80%ig. KOH oder NaOH. — Analog erhält man aus Allentetabromid unter vermindertem Druck *Tribrompropylen*,  $CHBr : CBr \cdot CH_2 \cdot Br$ , Kp.<sub>10</sub> 85°. D.<sup>17</sup> 2,431.  $n_D^{17} = 1,603$ . Die Rk. der Bromide mit Alkylmagnesiumhaloiden muß durch Anwendung von viel Ä. gemäßigt werden. — *Verb.*  $CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , Kp. 107—108°. D.<sup>20</sup> 1,228. D.<sup>0</sup> 1,257.  $n_D^{20} = 1,4535$ . — *Verb.*  $CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ , Kp. 126—127°. D.<sup>18</sup> 1,207.  $n_D^{18} = 1,4627$ . — *Verb.*  $CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , Kp.<sub>17</sub> 102°, F. —12,5°, D.<sup>0</sup> 1,39. — *Verb.*  $CH_2 : CBr$

$CH_3 \cdot C_6H_{11}$ , Kp.<sub>10</sub> 82°, D.<sup>16</sup> 1,24,  $n_D^{16} = 1,501$ . Bei der Einw. von alkoh. KOH auf diese Bromide entstehen KW-stoffe, die alkoh.  $AgNO_3$  und ammoniakalische  $CuCl$ -Lsg. fällen. Bromallylbenzol liefert jedoch nur *Methylphenylacetylen*. — Verb.  $CH_2Br \cdot CBr_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ , Kp.<sub>17</sub> 108—109°, D.<sup>0</sup> 2,03. — Verb.  $CH_2Br \cdot CBr_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ , Kp.<sub>16</sub> 116—117°, D.<sup>17</sup> 1,986,  $n_D^{17} = 1,561$ . — Verb.  $CH_2Br \cdot CBr_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , Kp.<sub>18</sub> 175—176°. Ausbeute gering. — Verb.  $CHBr : CBr \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ , Kp.<sub>10</sub> 66—67°, D.<sup>0</sup> 1,73. — Verb.  $CHBr : CBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ , Kp.<sub>11</sub> 70—71°, D.<sup>17</sup> 1,621,  $n_D^{17} = 1,512$ . — *Pentin*,  $CH : C \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ , Kp. 40°. — *Methylpentin*,  $CH : C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ , Kp. 61,5—62°, D.<sup>0</sup> 0,7244. Riecht stark nach Knoblauch.  $C_2H_5AgNO_3Ag$ . Weiße Blättchen, zll. in h. A.  $Cu$  Verb. Gelber Nd. — *Phenylpropin*,  $CH : C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , Kp.<sub>20</sub> 70—71°, Kp.<sub>70</sub> unter Polymerisation ca. 166°. Ausbeute aus Tribrompropylen 40% der Theorie.  $C_9H_7AgNO_3Ag$ , Krystalle, l. in h. A. Die gelbe  $Cu$ -Verb. liefert mit überschüssigem Jod  $CJ_2 : CJ \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln aus h. A., F. 84—85°. — *Cyclohexylpropin*,  $CH : C \cdot CH_2 \cdot C_6H_{11}$ . Nur in geringer Menge erhalten. Kp. 157—160°, Fl. von starkem, nicht lauchartigem Geruch.  $Ag$ -Verb., in h. A. swl. Blättchen. — *3-Brom-2,3,5-trimethylhexan*,  $(CH_3)_2CH \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ , dürfte die Verb.  $C_9H_{19}Br$  sein, die bei der Einw. von Isopropylmagnesiumbromid auf Dibrompropylen als Nebenprod. entsteht. Kp.<sub>11</sub> 63°, D.<sup>24</sup> 1,0942,  $n_D^{24} = 1,456$ . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 528—35. 20/7. [23/5.] 1921.) RICHTER.

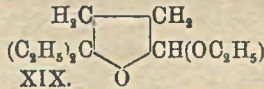
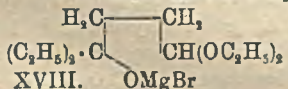
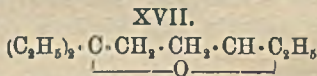
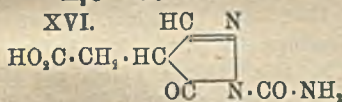
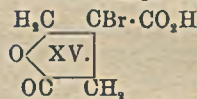
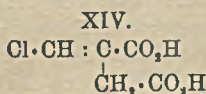
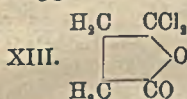
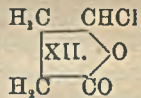
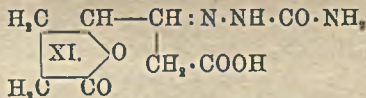
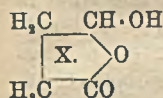
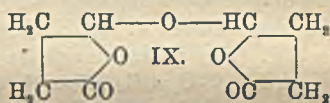
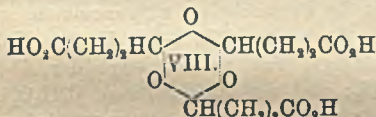
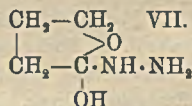
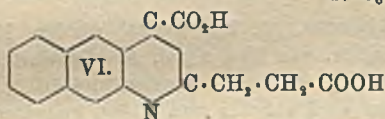
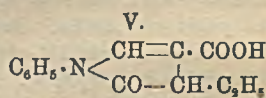
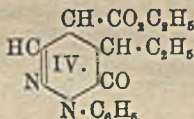
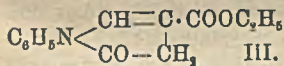
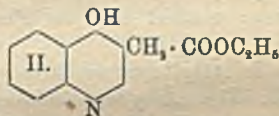
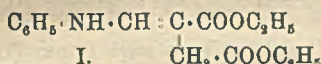
Marcel Delépine, Paul Fleury und Lucien Ville, *Untersuchungen über das  $\beta, \beta$ -Dichloräthylsulfid*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 539—45. 20/7. [25/5.] 1921. — C. 1921. III. 461.) RICHTER.

André Dubosc, *Die Propionsäure, ihre Salze, Ester und Abkömmlinge*. Fortsetzung des zusammenfassenden Berichtes. (Vgl. Rev. des produits chim. 25. 37; C. 1922. I. 941.). Es werden die Chlorsubstitutionsprodd. der *Propionsäure* besprochen. Die Besprechung der Bromsubstitutionsprodd. beginnt. (Rev. des produits chim. 25. 145—48. 15/3.) RÜHLE.

E. Carrière, *Studie über die Aldehydsäuren der Bernsteinsäuregruppe*. Vf. setzt sich zum Ziel, eine allgemeine Darstellungsweise der *Aldehydsäuren der Bernsteinsäurereihe* zu finden, sowie deren Eigenschaft zu studieren. Bei der allgemeinen Darst. geht er von dem nach der Methode von WISLICENUS, BÖKLEN und REUTHE (LIEBIGS Ann. 363. 347; C. 1909. I. 153) gewonnenen Formylbernsteinsäureäthylester (Oxymethylenbernsteinsäureester) aus, hydrolysiert diesen jedoch vorteilhafter mit Oxalsäure statt mit  $H_2O$ . Es wurden zunächst (Teil I) der *Formylbernsteinsäureester*, der *Äthylbernsteinsäureester* und der *Formyläthylbernsteinsäureester* dargestellt und näher studiert, sodann (Teil II) die *Aldehydbernsteinsäure* und die *Äthylaldehydbernsteinsäure* gewonnen und beschrieben.

I. Teil. Kap. 1. *Formylbernsteinsäureester* u. Derivv. 1. Die Darst. erfolgte im wesentlichen nach WISLICENUS, doch konnte Vf. mit alkoholfreiem Natriumäthylat eine vollständige Umsetzung erzielen. — 27,6 g Na, unter Toluol zerstäubt, werden mit 55,2 g absol. A. ins Äthylat verwandelt u. allmählich ein Gemenge von 174 g Bernsteinsäureester und 89 g Ameisensäureester k. zugegeben und 2 Tage stehen gelassen. Man gießt auf 50%<sub>ig</sub>.  $H_2SO_4$ , der 300 g Eis zugefügt sind, und äthert aus. Ausbeute fast theoretisch. Der Ester löst sich in Pottaschelsg. vollständig auf. Kp.<sub>15</sub> 128—148°. Das große Siedintervall erklärt sich daraus, daß der Ester aus einem Gemenge der *Enolform*,  $C_2H_5OOC \cdot C(:C \cdot CHOH) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ , u. der *Aldehydform*,  $C_2H_5OOC \cdot C(CHO) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ , besteht. Die Gleichgewichtsbest. nach K. H. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 835; C. 1914. I. 1554) ergab 50% Enolgehalt, der in 4,6%<sub>ig</sub>. alkoh. Lsg. im Laufe von 4 Tagen auf 12% sinkt. — *Semicarbazon*,  $C_{10}H_{16}O_2N_2$ . Aus A. Krystalle, F. 126°. — *p-Nitrophenylhydrazon*,  $C_{15}H_{19}O_2N_2$ . Aus Eg. gelbe Krystalle, F. 100°. — *Benzoylverb.*  $C_{10}H_{13}O_6$ . Aus A. Nadeln, F. 58—59°. — 2. Die Einw. aromatischer Amine auf den *Formylbernstein-*

säureester führt zu *Itaconsäurederivv.*, die sich beim Zusammengeben der Komponenten bilden. Anilin liefert so den *Anilidoitaconsäureester* (I.). Diese Itaconsäureester verlieren beim Erhitzen auf dem Wasserbade (5 Minuten) mit konz. Pottaschslg. 1 Mol. A. unter Ringschluß, wobei theoretisch *Chinolinderivv.* (II.) oder *Pyrrrolderivv.* (III.) entstehen können. Vf. entscheidet sich für die *Pyrrrolformel*, da die Verbb. keinen basischen Charakter haben und ferner bei dem durch Alkoholabspaltung aus dem Benzylaminoitaconsäureester entstehenden cyclischen Prod. sich anderenfalls ein unwahrscheinlicher 7-Ring bilden müßte, und da schließlich die forzierte alkal. Verseifung des aus dem p-Toluidoitaconsäureesters erhaltenen cyclischen Prod. zu p-Toluidin, Na-Formiat und Na-Succinat führt, woraus folgt, daß die Ringsprengung am N-Atom und an der doppelten Bindung des Pyrrrolringes erfolgt.



Experimentelles. *Anilidoitaconsäureäthylester*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$ . Aus einem Gemisch von Toluol und Lg. gelbliche Krystalle, F. 102°. — *Toluidoitaconsäureester*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$ . Schwach gelbes Krystallpulver, F. 113°. Liefert mit alkoh. Pottaschslg. 1-Tolyl-3-carboxäthylpyrrolon-(5),  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ , im Original 1-Parakresyl-3-carboxäthyl-3-pyrrolinon-5 genannt. Gelbe Krystalle aus A., vom F. 123–124°. — *Benzylaminoitaconsäureäthylester*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$ . Weiße Krystalle aus A., F. 54°. Liefert mit alkoh. Pottasche 1-Benzyl-3-carboxäthylpyrrolon-(5), im Original Benzylamin-1-carboxäthyl-3-pyrrolinon-5 genannt,  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ , F. 95°.

3. Die Einw. von Hydroxylamin auf Formylbernsteinsäureester in der Kälte liefert das *Oxim*. Es zerfällt bei der Dest. im Vakuum in den  $\beta$ -Cyanpropionsäure-äthylester,  $C_2H_5OOC \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ , und in das *Oxim* der Aldehydbernsteinsäure. Ersterer entsteht, indem das *Oxim* W. abspaltet zunächst unter B. des Cyanbernsteinsäureäthylesters,  $C_2H_5OOC \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ , wobei gleichzeitig die eine Estergruppe verseift und  $CO_2$  abgespalten wird; letzteres wird gebildet, indem beide Estergruppen verseifen und einmal  $CO_2$  austritt. Dieses Prod. ist dem von der Aldehydbernsteinsäure ausgehend erhaltenen *Oxim* isomer u. wandelt sich auch langsam in diese Isomere um.

Experimentelles. *Oxim* des Formylbernsteinsäureäthylesters,  $C_6H_{15}O_6N$ , ölig. —  $\beta$ -Cyanpropionsäureäthylester,  $CN \cdot (CH_2)_2 \cdot COOC_2H_5$ . Kp.<sub>18</sub> 114—115°. — *Oxim* der Aldehydbernsteinsäure, aus dem *Oxim* des Formylbernsteinsäureesters beim Destillieren; erstarrt aus der Fraktion vom Kp.<sub>18</sub> 157—161°. Weiße Krystalle, F. 155°.

Kap. 2. Äthylbernsteinsäureäthylester. Die Darst. erfolgte nach POLKO (LIEBIGS Ann. 242. 121). Äthylbernsteinsäureanhydrid,  $C_6H_8O_6$ . Aus der Säure mit Acetylchlorid. Kp.<sub>10</sub> 140°. — Monoamid der Äthylbernsteinsäure,  $C_{12}H_{16}O_6N$ . Aus dem Anhydrid mit Anilin. Aus A. krystallisiert, F. 118°. — Anil,  $C_{17}H_{18}N_2$ . Aus dem Monoamid durch  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 180°. Aus A. krystallisiert, F. 74°. — Säurechlorid,  $C_6H_8O_2Cl_2$ . Kp.<sub>14</sub> 94—95°. — Dianilid,  $C_{18}H_{20}O_2N_2$ . Aus A. krystallisiert, F. 205°.

Kap. 3. Formyläthylbernsteinsäureäthylester. 1. Zur Darst. werden 15 g Na mit 250 g absol. Ä. übergossen und die Einw. von 30 g absol. A. abgewartet. Man gibt unter Eiskühlung ein Gemenge von 98 g Ameisensäureester und 101 g Äthylbernsteinsäureester hinzu. Nach 3 Tagen wird auf Eis und  $H_2SO_4$  gegossen. Der Formyläthylbernsteinsäureester wird ausgehellt, in Pottaschelsg. aufgenommen, mit  $H_2SO_4$  abgeschieden u. mit  $KHCO_3$  entsäuert. Ausbeute 68%. —  $C_{11}H_{18}O_6$ . Kp.<sub>15</sub> 145—170°. Das Siedintervall ist dadurch bedingt, daß ein Gemenge der *Enolform*,  $C_2H_5O_2C \cdot C(CH_2OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$ , und der *Aldehydform*,  $C_2H_5O_2C \cdot CH(CHO) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$ , vorliegt. Der Enolgehalt beträgt 35% und sinkt in 5,274% ig. alkoh. Lsg. in 27 Stdn. auf 23,5%, in 3 Wochen auf 17,2%. — 2. Derivate. Semicarbazon,  $C_{12}H_{21}O_6N_3$ . Aus A. weiße Krystalle, F. 113°. — *p*-Nitrophenylhydrazon,  $C_{17}H_{20}O_6N_2$ . Aus Eg. krystallisiert, F. 113°. — Benzoylverb. (im Original versehentlich als „Phenylurethan“ bezeichnet),  $C_{14}H_{22}O_6$ . Kp.<sub>14</sub> 220°. — Phenylhydrazin liefert 1-Phenyl-4-carboxäthyl-5-äthylpyridazinon-6,  $C_{18}H_{18}O_6N_4$  (IV.). Kp.<sub>15</sub> 225—240°. Wird in A. krystallinisch. — 1-Phenyl-5-äthylpyridazinon-(6)-4-carbonsäure,  $C_{18}H_{14}O_6N_4$ . Aus Verb. IV. durch 1-stdg. Erhitzen mit n. Sodalsg. auf dem Wasserbade. Aus A. krystallisiert, F. 179°. — 3. Die Einw. aromatischer Amine vollzieht sich wie beim Formylbernsteinsäureester (s. o.). Mit Anilin entsteht der Anilidoäthylitaconsäureester,  $C_{17}H_{24}O_4N$ , ölig. Dieser liefert mit alkoh. Pottaschelsg. Ringschluß (s. o.) unter gleichzeitiger Verseifung zur 1-Phenyl-4-äthyl-5-pyrrolon-3-carbonsäure,  $C_{18}H_{18}O_6N$  (V.). Aus A. gelbe Krystalle, F. 190° unter Zers. — *p*-Toluidin liefert den *p*-Toluidoäthylitaconsäureester, aus dem mit alkoh. Pottasche die 1-Tolyl-4-äthyl-5-pyrrolon-3-carbonsäure,  $C_{14}H_{16}O_6N$  (im Original 1-Parakresyl-4-äthyl-5-pyrrolon-3-carbonsäure genannt), gewonnen wird. Aus A. gelbe Krystalle, F. 203°. — 1-Phenyl-4-äthyl-5-pyrrolon-3-carbonsäureester,  $C_{18}H_{17}O_6N$ . Aus A. krystallisiert, F. 99°. — 1-Tolyl-4-äthyl-5-pyrrolon-3-carbonsäureester,  $C_{16}H_{18}O_6N$  (im Original versehentlich 2(1-Parakresyl-4-äthyl-5-pyrrolon-3-carbonsäureester genannt. D. Ref.). Krystalle, F. 104°.

II. Teil. Kap. 1. Aldehydbernsteinsäure ( $\beta$ -Formylpropionsäure, Succinaldehyd-säure),  $CHO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ . 1. Die Darst. erfolgt durch Verseifung des Formylbernsteinsäureesters, wobei sich  $CO_2$  abspaltet. Als Verseifungsmittel dient Oxal-



säure; der Verlauf der Hydrolyse wird eingehend studiert und an Hand der  $\text{CO}_2$ -Entw. gemessen. Der gebildete A. wird ständig abdestilliert. Als Optimum erwies sich das Verhältnis 1 Teil Substanz zu 5 Teilen 3%ig. Oxalsäure. Dauer 6 Stdn. Die Oxalsäure wird mit eingestellter Calciumacetatlg. gefällt. Ausbeute 45%. Kp.<sub>15</sub> 142—143°, nach HARRIES und ALEFELD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 163; C. 1909. I. 519), Kp.<sub>14</sub> 134—136°. — *Semicarbazon*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$ . Aus A. krystallisiert, F. 194—195° (Hg-Bad). — *p-Nitrophenylhydrazon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$ . Aus A. krystallisiert, F. 180—181°. — *Oxim*,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$ . Weiße Krystalle, F. 102—103°. — *Phenylhydrazidphenylhydrazon*. Weiße Krystalle, F. 182°. — *Naphthocinchoninylpropionsäure*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$  (VI.), aus der Aldehydbernsteinsäure durch 2-stdg. Erwärmen mit  $\beta$ -Naphthylamin u. Brenztraubensäure. Seidenglänzende gelbe Krystallfitter. — *Butyrolacton*,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , durch Red. der Aldehydbernsteinsäure mit N-Amalgam in essigsaurer Lsg. Kp.<sub>11</sub> 84°. — *Hydrazinobutyrolacton*,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$  (VII.). Aus Essigester und A. Blättchen, F. 93°. — 2. Polymerisationsprod. Beim Stehen geht die fl. Aldehydbernsteinsäure in ein festes *Trimeres* über ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_9$ ). Aus  $\text{H}_2\text{O}$  weiße Krystalle, F. 167°. Wenig l. in Ä. und Essigester. — Mol.-Gew. 306 u. 313. Die Aldehydrkk. sind in der Kälte negativ u. treten erst bei längerem Stehen infolge von Depolymerisation ein. Das *Trimer* liefert beim Erhitzen das *Monomere* zurück, daneben einen *Äther* des *Oxybutyrolactons* (s. u.). HARRIES und HIMMELMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 167; C. 1909. I. 520) hatten das *Trimer* als ein *Dimeres* angesprochen, den F. zu 148—149° angegeben, und diese Auffassung wurde von HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2583; C. 1912. II. 1432) gegen den Vf. abermals vertreten. Eine von HARRIES übersandte Probe ergab in den Händen des Vfs. den F. 167° und das Mol.-Gew. 309 (ber. 306), so daß Vf. seine Angaben aufrecht erhält. — 3. Das sich bei der Dest. des *Trimeren* mit etwa 25% Ausbeute ergebende feste Prod. ist ein *Äther* des *Oxybutyrolactons*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$  (IX.) (im Original „*Oxyd*“ des *Oxybutyrolactons* genannt). Aus A. Nadeln, F. 147°. Mol.-Gew. 183,4 (mit NaOH titriert). Die B. erklärt sich durch Wasseraustritt aus 2 Mol. der Aldehydbernsteinsäure, die in der tautomeren Form als *Oxybutyrolacton* (X.) reagiert. Der Ä. gibt keine Aldehydrkk. mehr, die erst nach längerer Zeit infolge von Hydrolyse wieder auftreten. Alkoh. HCl spaltet zum Aldehydbernsteinsäureester. Semicarbazidchlorhydrat liefert nach mehreren Tagen durch Hydrolyse das *Semicarbazon* der *Aldehydbernsteinsäure*. Die Einw. von  $\frac{1}{5}$ -n. Sodalg. (20 Min.) auf dem Wasserbade, Neutralisation mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Behandlung mit Semicarbazid liefert das *Semicarbazon* der *Butyrolactonylaldehydbernsteinsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2$  (XI.). Weiße Krystalle, F. 225°. Hierbei wird der Ä. zunächst zur Aldehydbernsteinsäure aufgespalten; diese unterliegt der Aldolkondensation, wodurch eine  $\gamma$ -Oxysäure entsteht, die sich zum Lactonring schließt. — 4. Die Einw. von  $\text{PCl}_5$  und  $\text{SOCl}_2$  erweist gleichfalls die Existenz der *Oxylactonform* der *Aldehydbernsteinsäure*. In beiden Fällen entsteht das *Chlorbutyrolacton* (XII.) und nicht das Säurechlorid, denn es tritt mit  $\text{H}_2\text{O}$  nur langsam Rk. ein, u. die Aldehydfunktion erscheint erst wieder nach dem Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Einw. von 2 Mol.  $\text{PCl}_5$  führt zum *Dichlorobutyrolacton* (XIII.). Dieses stellt die tautomere Form des *Succinylchlorides* dar; dementsprechend entsteht beim Verseifen Bernsteinsäure, mit Anilin Succinimid.

Experimentelles. *Chlorbutyrolacton*,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ . Kp.<sub>15</sub> 101°. Spaltet bei der Dest. HCl ab und ist daher nicht analysenrein zu erhalten. Gibt mit A. den *Acetalbernsteinsäureester* (s. Kap. 3). Gibt mit  $\text{PCl}_5$  *Succinylchlorid*,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Kp.<sub>16</sub> 95—96°.

Kap. 2. Beziehungen zwischen Aconsäure, Itaconsäure, Formylbernsteinsäureester und Aldehydbernsteinsäure. Unter Berücksichtigung der Arbeiten von v. UNGERN STERNBERG (Inaug.-Dissert. Königsberg 1904), von FRANKENSTEIN (Inaug.-Dissert. Königsberg 1899), von WISLICENUS, BÖKLEN und

REUTHE (LIEBIGS Ann. 363. 340; C. 1909. I. 153) und von SWARTS (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [2] 33. 1872) stellt Vf. fest, daß von den beschriebenen Monohalogenitaconsäuren die von WISLICEUS, BÖKLEN und REUTHE beschriebene *Chloritaconsäure* (XIV.) tatsächlich als solche anzusprechen ist, wohingegen er die von SWARTS dargestellte als *Monobromhydraconsäure* (XV.) deutet. So erklärt sich, daß die letztere mit  $H_2O$  *Aconsäure* liefert, die erste dagegen nicht, da das Cl-Atom wegen der Nähe der Äthylenbindung stabil ist. Die von FRANKENSTEIN dargestellte *Oxyitaconsäure* ist nichts anderes als die *Enolform* der *Formylbernsteinsäure*; sie gibt mit Semicarbazid zwar nicht deren Semicarbazon, sondern unter  $CO_2$ -Verlust das Semicarbazon der Aldehydbernsteinsäure. Das Semicarbazon der Formylbernsteinsäure selbst ließ sich nicht darstellen; die vorsichtige Verseifung des Semicarbazons des Esters führte unter  $H_2O$ -Austritt zur *N-(1-carbamido-5-pyrazolon-4-essigsäure)*,  $C_6H_7O_4N_2$  (XVI.). Aus A. Krystalle, F.  $185^\circ$  (vgl. BLAISE, C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 975; C. 1901. I. 1195).

Kap. 3. Die Veresterung der Aldehydbernsteinsäure liefert hauptsächlich den *Aldehydbernsteinsäureäthylester*,  $C_6H_{10}O_2$ . Kp.<sub>12</sub>  $84-85^\circ$ . Daneben entsteht der *Acetalbernsteinsäureäthylester*,  $C_{11}H_{20}O_4$ , von der Formel  $C_2H_5O_2C(CH_2)_2CH(OC_2H_5)_2$ . Kp.<sub>12</sub>  $101-102^\circ$ . Die trimere Säure liefert beim Versuch der Veresterung den *Aldehydbernsteinsäureester*. Derivate des Aldehydbernsteinsäureesters: *Semicarbazon*,  $C_7H_{15}O_3N_3$ . Aus A. glänzende Nadeln, F.  $135^\circ$ . — *p-Nitrophenylhydrason*,  $C_{13}H_{15}O_4N_3$ . Aus A. rotbraune Krystalle, F.  $80-81^\circ$ . — *Oxim*,  $C_6H_{11}O_3$ . Kp.<sub>14</sub>  $139^\circ$ . — *Naphthocinchoninylpropionsäureäthylester*,  $C_{19}H_{17}O_4N$  (vgl. VI.). Gelbe Blättchen, F.  $268^\circ$ . Mit Hydrazinhydrat entsteht das *Pyridazinon(-6)*,  $C_4H_6ON_2$ , F.  $37^\circ$ . Die Einw. von Magnesiumäthylbromid nach GREGNARD auf den Aldehydbernsteinsäureester führt zum *Octan-3-äthyl-3,6-diol*,  $C_{10}H_{22}O_2$ . Aus PAE. Krystalle, F.  $41^\circ$ , Kp.<sub>20</sub>  $148^\circ$ . — *Monoacetylderivat*,  $C_{13}H_{24}O_3$ . Kp.<sub>18</sub>  $146-147^\circ$ . — *Diphenylurethan*. Aus Toluol Krystalle vom F.  $121^\circ$ . Neben dem Diol entsteht als Nebenprod. ein Vorlauf, der bei 20 mm zwischen  $80$  und  $90^\circ$  übergeht. Beim Kochen desselben mit verd.  $H_2SO_4$  entsteht der innere Äther, das *1-Diäthyl-4-äthyltetramethylenoxyd*,  $C_{10}H_{20}O$  (XVII.). Kp.<sub>13</sub>  $68-69^\circ$ . Von kampherartigem Geruch. Vf. nennt den Körper: *Oxyd* des *Acetyl-3-octandiols-3,6*. Der durch Kondensation mit Malonester nach KNOEVENAGEL zunächst gebildete 5fache Ester geht beim Verseifen und folgendem Erhitzen auf  $140^\circ$  über in die *3-Äthylsäurehexandisäure*,  $HO_2C \cdot (CH_2)_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . Aus Essigester Krystallpulver vom F.  $122^\circ$ . — *Triäthylester*,  $C_{14}H_{28}O_6$ . Kp.<sub>16</sub>  $200^\circ$ . — *Anhydrid*,  $C_8H_{10}O_5$ . Aus Eg. glänzendes Krystallpulver vom F.  $133^\circ$ . — *Monoamid*,  $C_{14}H_{16}O_5N$ . Aus A. Krystalle vom F.  $151^\circ$ . — *Monoparatoluidid*,  $C_{15}H_{19}O_5N$ . Krystallpulver, F.  $207^\circ$ . — Aldehydbernsteinsäure liefert mit Malonsäure bei Ggw. von Pyridin eine *Hexen(2)-disäure*,  $HO_2C \cdot (CH_2)_2 \cdot CH \cdot CO_2H$ , *Adipensäure* genannt, isomer mit der *Hydromuconsäure*. Aus  $H_2O$  krystallisiert, F.  $208-210^\circ$ . Die Einw. von Magnesiumäthylbromid auf den Acetalbernsteinsäureester führt zum  $\alpha, \alpha$ -*Diäthyl- $\alpha'$ -äthoxytetrahydrofurfuran*,  $C_8H_{16}O_2$  (XIX.) über das Zwischenprod. XVIII. Kp.<sub>12</sub>  $69^\circ$ . Mol.-Gew. 162. Daneben bildet sich *3,6-Diäthyl-octandiol-3,6*,  $C_{12}H_{26}O_2$ , F.  $68-69^\circ$ . Kp.<sub>12</sub>  $154^\circ$ . — *Phenylurethan*,  $C_{26}H_{28}O_4N_2$ . Aus Bzl. krystallisiert, F.  $187-188^\circ$ . Beim Kochen mit 20%ig.  $H_2SO_4$  entsteht der innere Ä., das *1-Diäthyl-4-diäthyltetramethylenoxyd*,  $C_{12}H_{24}O$  (vgl. XVII.), das Vf. als *Oxyd* des *Diäthyl-3,6-octandiol-3,6* bezeichnet. Zu Vergleichszwecken wurde aus dem Butyrolacton mit Äthylmagnesiumbromid dargestellt *3-Äthylhexandiol-3,6*,  $C_8H_{18}O_2$ . Kp.<sub>20</sub>  $144-145^\circ$ . — *Diphenylurethan*,  $C_{22}H_{26}O_4N_2$ . Aus Bzl. krystallisiert, F.  $106^\circ$ .

Kap. 4. *Aldehydäthylbernsteinsäure* ( $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -formylpropionsäure),  $C_8H_{10}O_3$  wird analog der Aldehydbernsteinsäure (s. o.) durch Verseifen des Formyläthylbernsteinsäureesters mit Oxalsäure dargestellt. Ausbeute 60%. Sie polymerisiert

sich nicht. — *Semicarbazon*,  $C_7H_{13}O_3N_3$ . Aus A. kristallisiert, F. 156°. — *p-Nitrophenylhydrazon*,  $C_{12}H_{15}O_4N_3$ . Aus Eg. kristallisiert, F. 164°. — *Oxim*,  $C_8H_{11}O_3N$ . Aus Bzl. kristallisiert, F. 70°. — *Naphthocinchoninyl- $\alpha$ -äthylpropionsäure*,  $C_{19}H_{17}O_4N$  (vgl. VI.), wird mit  $\beta$ -Naphthylamin und Brenztraubensäure erhalten. Aus verd. Ameisensäure gelbe Krystalle, schmelzen nicht bei 260°. — *Phenylhydrazidphenylhydrazon*,  $C_{19}H_{23}ON_4$ . Aus A. weiße Krystalle, F. 175°. Bei der Veresterung mit gasförmiger HCl erhält man nach guter Fraktionierung 1. den *Äthylester*,  $C_8H_{14}O_3$ . Kp.<sub>10</sub> 103–104° und 2. das *Äthoxyäthylbutyrolacton*,  $C_8H_{14}O_3$ . Kp.<sub>10</sub> 114–115°. (Ann. de Chimie [9] 17. 38–132. Januar-Februar 1922. [26/7. 1921.] Paris, Sorbonne.)

Edmund O. von Lippmann, *Bericht (Nr. 76) über die wichtigsten während des 2. Halbjahres 1921 erschienenen Arbeiten aus dem Gebiete der reinen Zuckerchemie.* (Dtsch. Zuckerind. 47. 63; C. 1922. I. 945.) Besprechung von Arbeiten über *Monosaccharide*. Es werden von den *Monosacchariden* noch Arbeiten über *d-Mannose*, *d-Galactose*, *d-Talose*, *d-Allose*, *d-Altrose*, *d-Fructose*, *Invertzucker* und als Anhang über *Inosit* besprochen. Hervorgehoben sei davon die besonders in analytischer Richtung bedeutsame, von BRUHNS erforschte B. dextrinartiger Nebenprodd. bei der Inversion verd. Rohrzuckerlsgg. nach CLERGET, in erhöhtem Maße aber bei jener konz. Sirupe. Sodann werden Arbeiten über *Disaccharide* und zwar über Rohrzucker, Cellobiose (Cellose), Maltose, Lactose, Glykosido-Glucose und -Mannose u. über synthetische Disaccharide u. über Arabinsäure besprochen und die Besprechung der *Trisaccharide* (Raffinose) begonnen. (Dtsch. Zuckerind. 47. 105–6. 10/2. 142–143. 24/2. 160–61. 3/3. 179–80. 10/3.) RÜHLE.

K. Brand und Joseph Steiner, *Die katalytische Reduktion aromatischer Nitroverbindungen und eine neue Darstellungsweise von  $\beta$ -Arylhydroxylaminen.* (1. Mitteilung.) Im Gegensatz zu dem Reduktionsverlauf aromatischer Nitroverb. mit Hilfe des elektrischen Stromes, der durch das HABERSCHE Schema eine befriedigende Darst. findet, ist man über den Verlauf der Red. aromatischer Nitroverb. bei Anwendung von Katalysatoren nicht so gut unterrichtet. F. F. NORD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1709; C. 1919. III. 786) ist der Meinung, daß die Zwischenprodd. hier nur in Spuren auftreten und daß der Grund hierfür in der weniger guten Regulierbarkeit der Reduktionsgeschwindigkeit liege. Vff. sind auf Grund ihrer Verss. zu einer anderen Auffassung gelangt. Es hat sich gezeigt, daß sich auf katalytischem Wege Azoxybenzol, Hydrazobenzol u.  $\beta$ -Phenylhydroxylamin nicht gut darstellen lassen. Für das Endergebnis dieser Redd. aromatischer Nitroverb. ist das Verh. der  $\beta$ -Arylhydroxylamine unter den jeweils herrschenden Bedingungen von ausschlaggebender Bedeutung; es wird im wesentlichen durch folgende Rkk. bestimmt:

1.  $\beta$ -Arylhydroxylamine +  $H_2$  gehen in Amine über.

2.  $\beta$ -Arylhydroxylamine + den entsprechenden Nitrosoarylen geben unter Wasserabspaltung Azoxyverb.

3.  $\beta$ -Arylhydroxylamine lagern sich in die entsprechenden Aminophenole um.

Durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen läßt sich eine von den 3 Rkk. besonders begünstigen u. ein bestimmtes Endprod. der Red. erreichen. Unterbindet man alle 3 Rkk., so erhält man  $\beta$ -Arylhydroxylamin. Dies letztere erreicht man am besten durch Arbeiten in neutraler Lsg. und Anwendung von Pd-Tierkohle als Katalysator. Bei n. Wasserstoffdruck erhielt man auf diese Weise bis zu 80%  $\beta$ -Phenylhydroxylamin; unter denselben Versuchsbedingungen gelang auch die partielle Red. von 1,3-Dinitrobenzol zu 1-Nitro-3-hydroxylaminobenzol u. zum 1-Nitro-3-aminobenzol, sowie die Red. des 2,4-Dinitrotoluols zum 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol u. des 2,6-Dinitrotoluols zum 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol u. zum 2-Nitro-6-aminotoluol, während die Darst. des 2-Nitro-4-aminotoluols nicht glatt gelang.

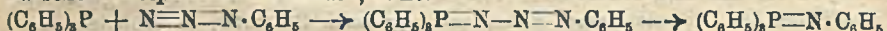
Die glatte B. von Azoxyverb. u. deren Derivv. setzt Alkalität der Reaktionsfl.

voraus, da die Bildungsgeschwindigkeit der Azoxyverb. mit der Hydroxylionen-konz. stark steigt; auch hier erwies sich Pd-Tierkohle als die geeignetste Kontakt-masse; der Wasserstoffdruck war n. Neben dem Azoxykörper entsteht noch Hydrazobenzol als Prod. der weitergehenden Red. Durch den Nachweis der glatten Reduktionsmöglichkeit von Nitrobenzol zu *Azoxybenzol* und *Hydrazobenzol* ist aber auch der Nachweis der zeitweisen Anwesenheit von *Nitrosobenzol* erbracht. Nach der hier geschilderten Methode ließen sich auch aus dem 1,3-Dinitrobenzol und dem 2,4-, bzw. 2,6-Dinitrotoluol die entsprechenden Diamine in großer Reinheit gewinnen.

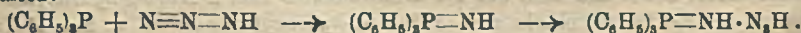
Durch Red. in neutraler Lsg. erhält man  $\beta$ -Phenylhydroxylamin mit 80% Ausbeute, Anilin mit 90%; in stark alkal. Lsg. Hydrazobenzol mit 80%, wobei sich nur Spuren von Anilin bildeten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 875–87. 8/4. [13/2.] Gießen, Chem. Lab. d. Landes-Univ.) MARK.

H. Staudinger und Ernst Hauser, *Über neue organische Phosphorverbindungen.*

IV. *Phosphinimine.* (III. vgl. STAUDINGER und MEYER, Helv. chim. Acta 2. 635; C. 1920. I. 624). Die Unterss. von STAUDINGER und MEYER (l. c.) über die Rk. zwischen *Phosphinen* und *Aziden*, z. B.:

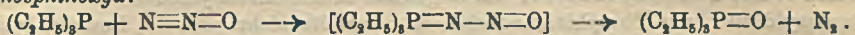


werden von den Vff. fortgesetzt. Da die primären Additionsprodd., die *Phosphazide*, infolge der großen N-Kette sehr labil sind, kann man in der Regel nur die sekundären Prodd., die *Phosphinimine*, fassen, die durch  $N_2$ -Abspaltung aus den primären entstanden sind. Beim Arbeiten bei tiefen Temp. ist es jetzt in einer Reihe von Fällen gelungen, die primären Reaktionsprodd. zu isolieren. Die *Phosphazide* sind schwachfarbige, sehr zersetzliche Verb., die bei schwachem Erwärmen sich häufig explosionsartig zers. Relativ leicht zugänglich sind die *Phosphazide* aus *Phenylazid* und *Phenyläthylphosphin*, aus  $\alpha$ -*Naphthylazid* und *Triphenylphosphin* und aus *Phenylazid* und *Triäthylphosphin*. Vff. untersuchten ferner das Verh. verschiedener substituierter *Phosphine* gegenüber ein und demselben *Azid* und die Einw. verschiedener  $N_2H$ -*Deriv.* auf ein und dasselbe *Phosphin*, um die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit des 3-wertigen P und der Azidgruppe von den Substituenten zu studieren. *Phenylazid*, resp. *Benzoylazid* setzen sich mit  $(C_6H_5)_3P$  schon in der Kälte in verd. Lsg. sehr lebhaft um; noch energischer reagiert, wie es scheint, *Phenyläthylphosphin*, am leichtesten *Triäthylphosphin*. Die aliphatischen Gruppen erhöhen also die ungesättigte Natur des P-Atoms; überraschend ist hier die große Reaktionsfähigkeit auch des aromatisch substituierten  $PH_3$ .  $(C_6H_5)_3Sb$ ,  $(C_6H_5)_3As$  u. eine Reihe tertiärer Amine, wie  $(CH_3)_3N$  und  $(C_2H_5)_3N$ , reagieren nicht mit den Aziden.  $PH_3$  selbst setzt sich nicht mit *Phenylazid* um, dagegen reagiert das primäre *Phenylphosphin* heftig unter  $N_2$ -Entw., doch wurde diese Rk. nicht untersucht. *Benzoylazid* wirkt aber auf das primäre *Phenylphosphin* nicht ein. Danach sind die tertiären Phosphine am reaktionsfähigsten, was mit anderen Beobachtungen übereinstimmt. Bei der *Einw. verschiedener Azide auf Triphenylphosphin*, resp. *Triäthylphosphin* stellten Vff. fest, daß alle  $N_2H$ -*Deriv.* sich schon in verd. Lsg. in der Kälte leicht mit dem Phosphin umsetzen und daß die Substitution hier keine wesentlichen Unterschiede bedingt. Die arylsubstituierten Azide reagieren zwar etwas langsamer als *Methyl-* und *Äthylazid*, *Benzoylazid* setzt sich dagegen wieder leicht um. Genauere quantitative Messungen sollen später ausgeführt werden.  $N_2H$  selbst reagiert sehr leicht mit *Triphenylphosphin* und *Triäthylphosphin*; dabei wurden nicht die freien *Phosphinimine*, sondern deren *stickstoffwasserstoffsäure Salze* erhalten:

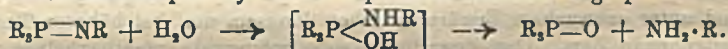


Die glatte Anlagerung von *Aziden* wie *aliphatischen Diazoverbb.*, unbeeinflusst von Substituenten, an *tertiäre Phosphine* ist ein guter Beweis für die Tatsache, daß

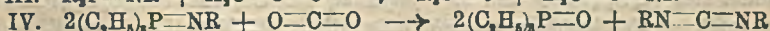
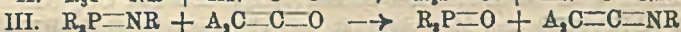
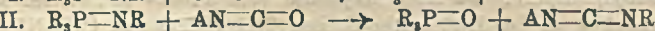
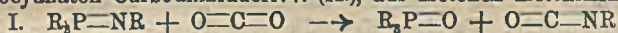
beide Körperklassen analog zu formulieren sind, und zwar in der von ANGELI und THIELE vorgeschlagenen Weise. Beide Körperklassen, wie auch das *Stickoxydul*, sind also als Derivv. einer ungesättigten Gruppe  $\text{=N=N=}$  aufzufassen, für die Vff. den Namen *Azen-Gruppe* in Vorschlag bringen.  $\text{N}_2\text{O}$  setzt sich mit *Triphenylphosphin* nicht um, dagegen mit sd. *Triäthylphosphin* unter B. von *Triäthylphosphinoxyd*:



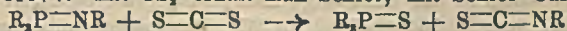
Allerdings ist das  $\text{N}_2\text{O}$  sehr viel reaktionsträger als die übrigen Azenderivate. Schließlich haben Vff. die Reaktionsfähigkeit der *Phosphiniminderivv.* einer eingehenden Unters. unterzogen. Sie wird sehr stark von den Substituenten beeinflusst; allgemein sind die Derivv. des  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  weit reaktionsfähiger als die des  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ . Die am N aliphatisch substituierten Phosphiniminderivv. setzen sich leichter um, als die aromatisch substituierten; recht reaktionsträg sind die benzoylsubstituierten Phosphinimine. 1. Hydrolyse. Die *Phosphinimine* werden mit W. mehr oder weniger leicht in Phosphinoxyd und ein primäres Aminderiv. gespalten:



Diese Rk. verläuft bei am N aliphatisch substituierten Phosphiniminen so leicht, daß diese Körper nur bei peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit rein herzustellen sind und durch Luftfeuchtigkeit schnell zers. werden. Beim *Triphenylphosphinphenylimin* findet die Hydrolyse beim Kochen mit verd. Säure statt, *Triphenylphosphinbenzoylimin* wird erst bei längerem Kochen mit verd. Säure in  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P=O}$  und Benzamid gespalten. — 2. Basische Eigenschaften. Bei der Einw. von Säuren auf Phosphinimine bilden sich primär Salze, die beim Erwärmen durch hydrolytische Spaltung in Phosphinoxyd und Amin zerfallen. Das *salzsaure Salz des Triphenylphosphinphenylimins* ist recht beständig und wird in der Kälte nicht hydrolysiert. Die Salze der aliphatisch substituierten Imine sind dagegen nur bei peinlichem Ausschluß von W. zu erhalten. Die *Benzoyliminderivv.* sind viel schwächer basisch, speziell das *Triphenylphosphinbenzoylimin*, das sich nur in konz. HCl löst. Auffallenderweise sind die nicht substituierten Iminderivv. wieder viel beständiger. Die *stickstoffwasserstoffsäuren Salze des Triphenylphosphinimins und Triäthylphosphinimins* können aus W. unverändert umkrystallisiert werden. Erst durch stärkere Säuren tritt Hydrolyse ein, deren Geschwindigkeit annähernd proportional der Stärke der Säure ist. — 3. Einw. von Carbonylenderivv. (d. h. Carbonylenderivv. mit Zwillingsdoppelbindung, wie  $\text{CO}_2$ , Isocyanate und Ketene). Alle diese Körper setzen sich leicht mit Phosphiniminen um; man erhält aus  $\text{CO}_2$ , Isocyanate (I.), aus Isocyanaten Carbodiimidderivv. (II.), aus Ketenen Ketenimine (III.).

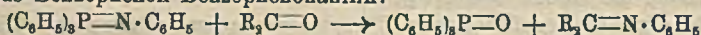


Bei Einw. von  $\text{CO}_2$  auf die besonders reaktionsfähigen aliphatischen Phosphiniminderivv. kann man die Isocyanate in der Regel nicht oder nur spurenweise fassen, weil diese sich sofort weiter zu Carbodiimidderivv. (IV.) umsetzen. Auf diese Weise wurde das Diäthylcarbodiimid gewonnen, das im Vergleich zu Diphenylcarbodiimid relativ beständig ist und viel weniger leicht polymerisiert. — 4. Einw. von Thio-carbonylenderivv. Mit  $\text{CS}_2$  erhält man Senföl, mit Senföl Carbodiimidderivv.

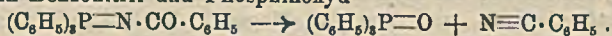


5. Sonstige Körper mit Zwillingsdoppelbindung.  $\text{SO}_2$  setzt sich mit *Triphenylphosphinphenylimin* wie  $\text{CO}_2$  um; es bilden sich  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P=O}$  und Thionylanilin:  $\text{R}_3\text{P=NR} + \text{O=S=O} \rightarrow \text{R}_3\text{P=O} + \text{O=S=NR}.$

Das primäre Anlagerungsprod. konnte hier, wie bei den vorigen Rkk., nicht gefaßt werden. Thionylanilin reagiert nicht mit *Triphenylphosphinphenylimin*, ebenso nicht Nitrobenzol, Nitron, Azoxyverb., Jodobenzol. Viel reaktionsfähiger sind die alkylsubstituierten Phosphiniminderivv.; das *Triäthylphosphinäthylimin* setzt sich mit Thionylanilin sehr lebhaft um, dabei tritt aber tiefgreifende Zers. ein. — 6. Einw. auf Carbonylderivv. Im Gegensatz zu den Carbonylenderivv. reagieren Carbonylderivv. mit Phosphiniminderivv. in der Kälte nicht. Aceton, Benzaldehyd, Benzophenon, Dimethylamidobenzaldehyd, MICHLERsches Keton setzen sich in der Kälte mit *Triphenylphosphinphenylimin* nicht um. Erst bei längerem Erhitzen über 100° erhält man aus Benzaldehyd und Triphenylphosphinphenylimin Benzilidenanilin, aus Benzophenon Benzophenonanilin:



CO reagiert zum Unterschied von CO<sub>2</sub> auch in der Wärme nicht mit dem sehr reaktionsfähigen *Triäthylphosphinäthylimin*. — 7. Sonstige Rkk. Das sehr reaktionsfähige Nitrosobenzol setzt sich mit *Triphenylphosphinphenylimin* in der Kälte und unter schwachem Erwärmen schon langsam um, bei höherer Temp. erfolgt weitgehende Zers. Das erwartete Azobenzol wurde nicht erhalten. Thio-benzophenon setzt sich nicht um. Die aryl- und alkylsubstituierten Prodd. sind auch in der Hitze sehr beständige Körper. Nur die am N einen sauerstoffhaltigen Rest habenden Phosphiniminderivv. zers. sich beim Erhitzen, z. B. *Triphenylphosphinbenzoylimin* in Benzonitril und Phosphinoxyd



Bei dem aus Azidoessigester hergestellten Deriv. tritt beim Erhitzen tiefgreifende Zers. ein.

Experimentelles: *Stickstoffwasserstoffsäures Triphenylphosphinimin*, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>4</sub>P, durch Einleiten von N<sub>2</sub>H in Triphenylphosphin, gel. in A. + Bzl. Farblose Krystalle vom F. 196° (Zers.) aus W. Ll. in A., Bzl., Chlf., wl. in Ä. Bei höherer Temp. zers. es sich ohne Explosion. Man erhält das Salz auch durch Einw. von N<sub>3</sub>Na auf eine Lsg. von Triphenylphosphin in Eg. Das Salz ist aus dieser Lsg. schwer zu isolieren; seine B. kann durch Überführen in das Triphenylphosphinbenzoylimin durch Schütteln der wss. Lsg. mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl u. NaOH unter Kühlung nachgewiesen werden. In verd. wss. Lsg. ist das Salz recht beständig, durch Zusatz von Säuren findet Hydrolyse unter B. von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=O statt, am schnellsten mit HCl, dann mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, erst nach einigen Stdn. mit Essigsäure, so daß die beschriebene Darst. des Salzes in essigsaurer Lsg. möglich ist. Die Konst. des Salzes ist noch nicht aufgeklärt. — *Triphenylphosphinmethylimin*, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>PN, durch Einleiten eines Gemisches von Methylazid und H<sub>2</sub> (Ausschluß von Feuchtigkeit) in eine benzolische Lsg. von Triphenylphosphin. Farblose Krystalle vom F. 62—65°. Zers. sich in wenigen Augenblicken an der Luft unter B. von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=O und CH<sub>3</sub>·NH<sub>2</sub>. Mit CO<sub>2</sub> bildet sich (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=O und Methylcyanat, mit CS<sub>2</sub> entsteht (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=S und Methylsenfö. — *Triphenylphosphinäthylimin*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=N·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, durch Einw. von Äthylazid in PAe.-Lsg. auf eine Suspension von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P in PAe. Farblose Krystalle, die sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit (Zerfall in (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=O + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>) sind, so daß sie analysenrein nicht zu erhalten sind. F. unscharf bei ca. 90°. Das primäre Phosphazid scheint kurze Zeit beständig zu sein, wurde aber nicht isoliert. Zur Charakterisierung des unbeständigen Äthylimins wurde es durch Einw. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J in PAe.-Lsg. in das beständige *Anlagerungsprod.* C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>NPJ übergeführt. Krystalle aus Bzl. vom F. 164—165°; l. in W. Das bisher unbekannte *Äthylazid* wurde nach der von WISLICENUS u. DIMROTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1573; C. 1905. I. 1587) für die Darst. von Methylazid ausgearbeiteten Methode dargestellt. Farblose, leicht bewegliche Fl. vom Kp. 48° von süßlichem Geruch. Bei gewöhnlicher Temp. beständig, bei höherer Temp. detoniert es mit großer Gewalt. —

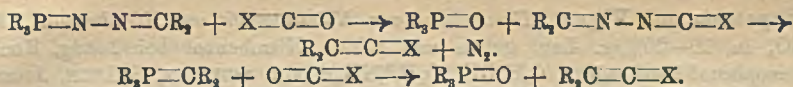
Das *Phosphiniminderiv. aus Azidocessigester und  $(C_6H_5)_3P$*  in äth. Lsg. konnte infolge der zu leichten Hydrolyse (B. von  $(C_6H_5)_3P=O$  und Glykokollester) nicht rein erhalten werden. Bei der Dest. im Vakuum tritt vollständige Zers. ein. Es wurde charakterisiert durch das *Methyljodidanlagerungsprod.*  $C_{23}H_{26}O_2PNJ$ . Farblose Krystalle vom F. 103–104°. Sll. in A., swl. in W., unl. in Bzl. und Ä. — *Triphenylphosphinphenylimin*,  $(C_6H_5)_3P=N \cdot C_6H_5$  (vgl. STAUDINGER und MEYER, Helv. chim. Acta 2. 635; C. 1920. I. 624). *Chlorhydrat*,  $C_{24}H_{31}NPCl$ , durch Einleiten von trockenem HCl in eine benzolische Lsg. des Iminderiv., F. 228–231°. — *Triphenylphosphin- $\alpha$ -naphthylazid*,  $C_{28}H_{22}N_3P = (C_6H_5)_3P=N-N \cdot C_{10}H_7$ , durch Einw. einer äth. Lsg. von  $\alpha$ -Naphthylazid bei  $-20^\circ$  auf eine Triphenylphosphinlsg. Das trockne Prod. ist einige Stdn. haltbar, Lsgg. zers. sich dagegen schon bei Zimmertemp. rasch unter  $N_2$ -Entw. Zers. sich bei 63–65° unter  $N_2$ -Entw. u. geht über in das *Triphenylphosphin- $\alpha$ -naphthylimin*,  $C_{28}H_{22}NP = (C_6H_5)_3P=N \cdot C_{10}H_7$ . Entsteht durch Einw. des Azids auf das Phosphin in äth. Lsg. bei Zimmertemp. Schwachgelbe Krystalle vom F. 141–143°. Beim Einleiten von  $CO_2$  in das erwärmte Phosphininmin wie beim Kochen mit  $CS_2$  tritt Spaltung ein, es scheidet sich das Phosphinoxyd, resp. das Sulfid ab; das Isocyanat, resp. Senföl wurde nicht näher charakterisiert. — *Triphenylphosphinbenzoylimin*,  $C_{28}H_{20}ONP = (C_6H_5)_3P=N \cdot CO \cdot C_6H_5$ , aus Benzoylazid u. Triphenylphosphin in äth. Lsg. Ausbeute fast quantitativ. Farblose Krystalle aus Chlf. vom F. 193–194°; swl. in Ä. u. A. Entsteht auch durch Schütteln der wss. Suspension des stickstoffwasserstoffsäuren Salzes mit NaOH u.  $C_6H_5COCl$ . Das Chlorhydrat ist in kristallinischer Form bisher nicht erhalten worden.  $CH_3J$  wirkt langsam ein. Mit  $CS_2$  und Phenylisocyanat erfolgt keine Umsetzung; erst beim Erhitzen im Rohr auf 150° tritt Spaltung in Phosphinoxyd u. Benzonitril ein. *Phenyldiäthylphenylphosphazid*,  $C_{16}H_{20}N_3P = (C_6H_5)(C_2H_5)_2P=N-N \cdot C_6H_5$ , durch Einw. von Phenylazid auf Phenyldiäthylphosphin in äth. Lsg. bei  $-80^\circ$ . Schwachgelbe Krystalle vom F. 51–52° (Zers.). In trockenem Zustande ist es bei Zimmertemp. kurze Zeit haltbar, in Lsg. zers. es sich schon bei 0° unter  $N_2$ -Abspaltung. — *Phenyldiäthylphosphinphenylimin*,  $C_{16}H_{20}NP = (C_6H_5)(C_2H_5)_2P=N \cdot C_6H_5$ , durch Einw. von Phenylazid auf Phenyldiäthylphosphin in äth. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. Ausbeute fast quantitativ. Farblose Krystalle aus Ä. u. PAe. vom F. 69–70°. Hat schwach basische Eigenschaften. Hydrolyse tritt erst beim Kochen mit verd. HCl ein unter B. von Phenyldiäthylphosphinoxyd und Anilin. Mit  $CO_2$  bilden sich Phosphinoxyd und Phenylisocyanat, mit  $CS_2$  Phosphinsulfid und Senföl. — *Phenyldiäthylphosphinbenzoylimin*,  $C_{17}H_{20}ONP = (C_6H_5)(C_2H_5)_2P=N \cdot CO \cdot C_6H_5$ , durch Einw. von Benzoylazid auf Phenyldiäthylphosphin in äth. Lsg. Farblose Krystalle aus Ä. vom F. 73–74°. Ll. in A. und Ä., swl. in PAe. Setzt sich mit  $CS_2$  nicht um. Bei der Dest. erhält man Phenyldiäthylphosphinoxyd und Benzonitril. — *Stickstoffwasserstoffsäures Triäthylphosphininmin*,  $C_6H_{17}N_4P = (C_2H_5)_3P=NH \cdot N_2H_5$ , durch Einleiten von  $N_2H_5$  in eine Lsg. von  $(C_2H_5)_3P$  in PAe. Ll. in W., unl. in organischen Lösungsm. Die wss. Lsg. gibt mit  $AgNO_3$ , resp. Bleiacetat Ndd. der betreffenden Azide. Detoniert beim Erhitzen. — *Triäthylphosphinmethylimin*,  $C_7H_{18}NP = (C_2H_5)_3P=NCH_3$ , durch Einw. von Methylazid auf  $(C_2H_5)_3P$  in PAe.-Lsg. Kp<sub>11</sub> 94–96°. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit (Zerfall in Triäthylphosphinoxyd und Methylamin. — *Triäthylphosphinäthylimin*,  $C_8H_{20}NP = (C_2H_5)_3P=N \cdot C_2H_5$ , aus  $(C_2H_5)_3P$  und Äthylazid in PAe.-Lsg. unter Eiskühlung. Farblose Fl. vom Kp<sub>11</sub> 93,5°. Hydrolyse erfolgt sehr leicht; mit W. tritt Aufsieden ein unter B. von Äthylamin und Triäthylphosphinoxyd. Wird durch Erhitzen nicht verändert. Mit  $CO_2$ , Senföl, Isocyanat, Thionylanilin tritt lebhafter Rk. ein. Bei der Dest. findet Zers. statt (B. von Triäthylphosphinsulfid neben geringen Mengen Anilin). — *Diäthylcarbodimid*,  $C_6H_{10}N_2 = (C_2H_5)_2N=C=N(C_2H_5)_2$ , durch Einw. von Äthylsenföl auf Triäthylphosphinäthylimin (Eiskühlung) oder durch Ein-

leiten von  $\text{CO}_2$  unter Kühlung in Triäthylphosphinäthylimin. Farblose, aromatisch riechende Fl. vom  $\text{Kp.}_{11}$   $24,5^\circ$ . Zur Charakterisierung wurde die Verb. durch Erwärmen mit wenig W. und einem Tropfen konz.  $\text{HCl}$  in Diäthylharnstoff vom F.  $105-107^\circ$  übergeführt. Das aliphatische Diimidderiv. ist viel beständiger als das Diphenylcarbodiimid, das sich leicht polymerisiert. — *Triäthylphosphinphenylimin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NP} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Gibt man konz. äth. Lsgg. von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$  und Phenylazid bei  $-80^\circ$  zusammen, so kann durch vorsichtiges Erwärmen auf  $-20^\circ$  bis zu Beginn der  $\text{N}_2$ -Entw. u. darauffolgendes rasches Abkühlen auf  $-80^\circ$  das *Phosphazid* als feste M. erhalten werden, die schon bei tiefer Temp. schm., bei  $-20^\circ$  ein sehr zersetzliches Öl darstellt und beim Erhitzen sich explosionsartig zers. Durch Einw. von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$  und Phenylazid in äth. Lsg. unter Kühlung in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre entsteht das *Triäthylphosphinphenylimin* als schwachgelbe, ölige Fl. vom  $\text{Kp.}_{0,08}$   $116^\circ$ . Ausbeute  $88\%$ . Das Prod. ist nicht ganz so empfindlich gegen Feuchtigkeit, wie die rein aliphatisch substituierten Phosphiniminderivv.; bei Zusatz von A. tritt Hydrolyse ein, es bilden sich Phosphinoxid und Anilin. Ebenso erfolgt bei Zusatz von  $\text{HCl}$  Spaltung, was bei dem rein aromatischen Prod. nicht der Fall ist. Mit  $\text{CO}_2$  bildet sich Diphenylcarbodiimid, mit  $\text{CS}_2$  Senföl neben Triäthylphosphinsulfid. — *Triäthylphosphinbenzoylimin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ONP} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , aus Triäthylphosphin und Benzoylazid in äth. Lsg. Krystalle aus PAe, F.  $62,5-63^\circ$ . Ausbeute  $82\%$ . Ll. in A., Ä.; wl. in PAe. Nach eintägigem Stehen mit W. erfolgt Spaltung in Benzamid und Triäthylphosphinoxid. Schneller tritt diese ein beim Erhitzen der wss. Lsg. oder beim Zusatz von  $\text{KOH}$ . Mit Säuren entstehen noch nicht untersuchte Salze. Keine Rk. mit  $\text{CS}_2$ . — *Triisoamylphosphinphenylphosphazid*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{58}\text{N}_3\text{P} = (\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{P}=\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , durch Einw. einer äth. Lsg. von Phenylazid auf Triisoamylphosphin in N-Atmosphäre unter Kühlung. Gelbe Krystalle vom F.  $57-58^\circ$ . Ausbeute  $70\%$ . Nach einigem Stehen tritt Zers. ein in *Triisoamylphosphinphenylimin*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{58}\text{NP} = (\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{P}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Farbloses Öl vom  $\text{Kp.}_{0,04}$   $161^\circ$ . Das Phosphinimin wird nicht so leicht hydrolysiert wie das Äthylderiv., ist aber gegen W. viel empfindlicher als das Triphenylphosphinphenylimin. Beim Erwärmen mit W. erfolgt glatte Spaltung zu Phosphinoxid u. Anilin. Mit  $\text{CS}_2$  bildet sich Triamylphosphinsulfid und Senföl. Das *Triisoamylphosphin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{P}$  wurde gemäß der Vorschrift von HEBBERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 160; C. 1906. I. 738) nach der GRIGNARDSchen Methode dargestellt. Man bereitet aus Isoamylbromid,  $\text{Mg}$  u. Ä. eine GRIGNARDSche Lsg. u. läßt unter starker Kühlung eine Lsg. von  $\text{PBr}_3$  in absol. Ä. zutropfen.  $\text{Kp.}_{11}$   $131-132^\circ$ . Ausbeute  $57,3\%$  (berechnet auf  $\text{PBr}_3$ ). Mit  $\text{CS}_2$  gibt es ein rotes Additionsprod. (aus PAe.) vom F.  $72-73^\circ$ , das durch Erhitzen leicht in die Komponenten gespalten werden kann. Mit S entsteht das *Triisoamylphosphinsulfid* vom F.  $95,5-96,5^\circ$ . — *Triisoamylphosphinäthylimin*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{NP} = (\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{P}=\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , durch Einw. von Äthylazid in PAe. auf Triisoamylphosphin in PAe. in N-Atmosphäre. Das Phosphazid scheint beständig zu sein, es wurde aber nicht isoliert. Das Iminderiv. ist ein farbloses Öl vom  $\text{Kp.}_{0,33}$   $119^\circ$ . (Helv. chim. Acta **4**. 861-86. 1/12. [27/9.] 1921. Zürich, Techn. Hochschule.)

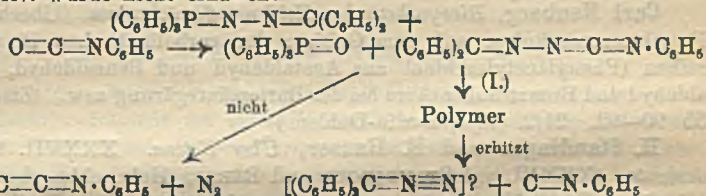
WEGE.

H. Staudinger und W. Braunnholtz, *Über organische Phosphorverbindungen*. V. Mitteilung. *Über die Einwirkung von Carbonylenderivatoren auf Phosphazine*. (IV. Mitt. vgl. STAUDINGER und HAUSER, Helv. chim. Acta **4**. 861; vorst. Ref.) Vff. untersuchten die Umsetzung von Phosphazinen mit Carbonylen- und Thio-carbonylenderivv. in der Hoffnung, daß die primär erhaltenen N-haltigen Prodd. unter  $\text{N}_2$ -Abgabe in dieselben Verbb. übergehen würden, die man aus den schwer zugänglichen u. mit Carbonylenderivv. nicht leicht reagierenden Phosphinmethylen-derivv. erhält:

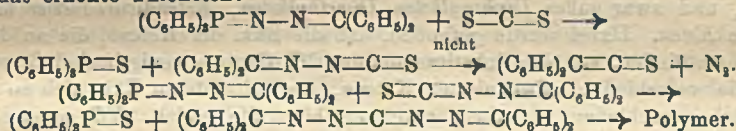




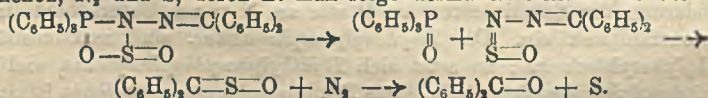
Die Rk. verläuft aber nicht so; es treten andersartige Umsetzungen auf. *Triphenylphosphinbenzophenonazin* z. B. reagiert leicht mit Phenylisocyanat. Das primäre Reaktionsprod. I. ist nicht zu isolieren, da es sich wie andere Carbodiimidderiv. zu einem höhermolekularen farblosen Körper polymerisiert, der beim Erhitzen reichlich Phenylisocyanid abspaltet; nebenbei bilden sich harzige Substanzen. Das gesuchte Imenderiv. wurde nicht erhalten:



Die gleiche Rk. beobachtet man bei der Einw. von Senföl auf das Phosphazin, nur erfolgt die Umsetzung hier langsam. Bei der Einw. von  $CS_2$  auf das *Triphenylphosphinbenzophenonazin* reagiert das primäre Reaktionsprod. mit dem unveränderten Phosphazin unter B. eines Carbodiimidderiv., das sich wie andere Carbodiimidderiv. zu einem hochmolekularen Körper polymerisiert. Es entsteht nicht das erhoffte Thioketen:



Bei der Einw. von Diphenylketen hofften Vf. Allene zu gewinnen; aber auch hier spaltet das primäre Reaktionsprod. nicht  $N_2$  ab, sondern polymerisiert sich.  $CO_2$  endlich, das mit Phosphazin hätte Ketene geben sollen, reagiert sehr träge. Außer mit den Azinderiv. aus Diphenyldiazomethan haben Vf. noch Verss. mit den Derivv. des Diazoessigesters und Diazomalonesters und Phenyl Diazomethans vorgenommen. Das Phosphazin des Phenyl Diazomethans bildet sich sehr leicht aus den Komponenten, das des Diazomalonesters entsteht ziemlich träge und wird außerordentlich leicht hydrolysiert. Vf. hofften deshalb, daß auch die Carbonylenderiv. sehr leicht einwirken; dies ist nicht der Fall, es konnten keine charakterisierbaren Reaktionsprodd. erhalten werden.  $SO_2$  und Thionylanilin, die eine Zwillingsdoppelbindung besitzen, reagieren auch mit Phosphazinen. Es bilden sich Anlagerungsprodd., die bei vorsichtigem Erwärmen leicht in die Komponenten zerfallen. Bei etwas höherer Temp. tritt dagegen Spaltung des Phosphazins ein, hier unter N-Entw.; es entstehen als wesentliche Reaktionsprodd. Phosphinoxyd, Benzophenon,  $N_2$  und S, deren B. man folgendermaßen erklären könnte:



Die Rk. ist aber sicherlich eine komplizierte, denn es treten unter anderem auch Phosphinsulfid und, wie es scheint, geringe Mengen Thiobenzophenon auf. Ebenso verläuft mit Thionylanilin die Umsetzung nicht glatt; es entsteht außer Phosphinoxyd noch Phosphinsulfid, ferner ein Öl, das beim Erhitzen verschiedene Zersetzungsprodd., unter anderem Benzophenon, liefert. (Helv. chim. Acta 4. 897 bis 900. 1/12. [1/10.] 1921. Zürich, Techn. Hochsch.)

WEGE.

Seyewetz und Vignat, *Einwirkung von Natriumsulfit auf Nitrobenzol*. 2 Mol.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in 10–20%ig. Lsg. geben mit 1 Mol. Nitrobenzol bei 2-stdg. Kochen 4-Aminophenol-3-sulfosäure,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})^2(\text{NH}_2)$  (vgl. SCHULTZ, STÄBLE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 69. 336; C. 1904. II. 36); Ausbeute 47,7% der Theorie, 50%, wenn man in Ggw. von Natriumbicarbonat arbeitet. Man kann annehmen, daß sich zuerst nach der Gleichung:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NHOH}(\text{NaSO}_3)) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$$

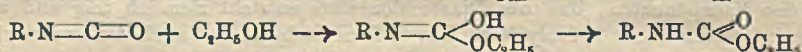
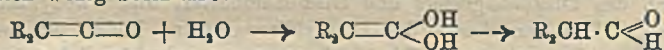
eine Phenylhydroxylaminosulfosäure bildet, die sich unmittelbar in p-Aminophenol-sulfosäure umlagert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 296–99. 30/1.\*) BUSCH.

Carl Neuberg, *Biosynthetischer Kohlenstoffbrückenbau*. Überblick über eigene Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der carboligatischen B. von Kohlenstoffreihen (Phenylacetylcarbinol aus Acetaldehyd und Benzaldehyd, Rolle von Acetaldehyd und Brenztraubensäure bei der Buttersäuregärung usw.) (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 90–92. 21/2. [18/1] Berlin-Dahlem.) BUGGE.

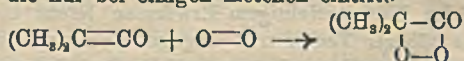
H. Staudinger und E. Hauser, *Über Ketene*. XXXVII. Mitt. *Ketenimininderivate*. (XXXVI. vgl. STAUDINGER und REBER, Helv. chim. Acta 4. 3; C. 1921. III. 631.) Die früher (vgl. STAUDINGER und MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 72; C. 1920. I. 250) untersuchte Rk. zwischen *Triphenylphosphin* u. *Diphenylketen* unter B. eines *Ketenimininderiv.* wurde weiter verfolgt zwecks Herst. neuer *Ketenimininderiv.*:

$$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CO} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$$

Vf. ließen auf *Triphenylphosphinphenylimin* verschieden substituierte *Ketene* einwirken, und zwar außer *Diphenylketen* *Dimethylketen*, *Ketendicarbonester* und das einfache *Keten*. Dabei wurde gefunden, daß die Rkk. der Ketene, die an der CO-Gruppe stattfinden, von den Substituenten der  $\text{CH}_2$ -Gruppe wenig beeinflußt werden; denn die verschieden substituierten Ketene, die bei anderen Rkk. sich so außerordentlich verschieden verhalten, reagieren hier alle gleich. Vf. unterscheiden zwei Gruppen von Rkk. bei den *Carbonylenderiv.* (vgl. Helv. chim. Acta 4. 861; C. 1922. I. 1368). Die einen, welche an der endständigen CO-Gruppe verlaufen u. zu denen außer der Umsetzung mit Phosphinimin noch die Anlagerungen von W., A. und Aminen sowohl bei Ketenen wie Isocyanaten gehören, werden von den Substituenten wenig beeinflußt:

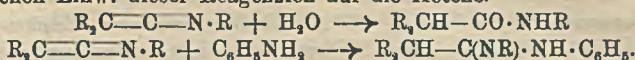


Zur zweiten Gruppe gehören die Autoxydation und die Anlagerung von ungesättigten Verbb., die nur bei einigen Ketenen eintritt.

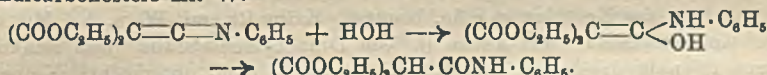


Vf. ließen dann *Diphenylketen* auf verschiedene *Phosphinimininderiv.* einwirken. Durch Änderung der Substituenten am P wie am N treten Unterschiede in bezug auf Reaktionsfähigkeit ein. Die *Triphenylphosphinderiv.* sind reaktionsträger als die *Triäthylphosphinderiv.*; so setzt sich *Triäthylphosphinphenylimin* viel leichter um als *Triphenylphosphinphenylimin*. Das *Triphenylphosphinmethylimin* ist reaktionsfähiger als das *Triphenylphosphinphenylimin*. Als Substitution von aliphatischen Resten scheint die Reaktionsfähigkeit zu erhöhen. Einführung einer Benzoylgruppe drückt die Reaktionsfähigkeit sehr stark herab; das *Triphenylphosphinbenzoylimin* setzt sich mit *Diphenylketen* nur sehr langsam um. Das *Diphenylketenbenzoylimin* konnte bisher noch nicht dargestellt werden. Die *Ketenimininderiv.* sind sehr reaktionsträg. Sie zeigen nicht die mannigfaltigen Rkk. der Ketene, sie sind nicht

autoxydabel und lagern sich nicht an ungesättigte Verb. an. Gegen A. und W. sind sie recht beständig; erst bei Einw. von Säuren tritt Anlagerung von W. ein unter B. der entsprechenden Säureamidderiv. Mit Anilin und Phenylhydrazin findet eine etwas lebhaftere Umsetzung statt, die aber nicht zu vergleichen ist mit der energischen Einw. dieser Reagenzien auf die Ketene.

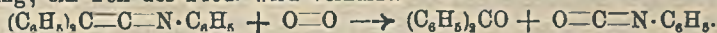


Nur das *Phenylimin des Ketendicarbonesters* ist etwas reaktionsfähiger als die anderen. Die Umsetzung mit W. unter B. des Säureanilids entspricht der Rk. des Ketendicarbonesters mit W.



Bei dieser Reaktionssträgheit ist es auffallend, daß die einfachen *Keteniminderiv.* sich außerordentlich schnell polymerisieren; so verwandelt sich das *Ketenphenylimin* und das *Ketenäthylimin* nach kurzem Stehen in ein dunkles, harziges, hochmolekulares Prod. Bei dem letzteren Ketenimin geht dies so schnell vor sich, daß es rein nicht erhalten werden konnte. Die am C substituierten Keteniminderiv. sind dagegen auch beim Erhitzen recht beständig und gehen nicht oder nur sehr langsam in harzige Polymerisationsprodd. über. Die für die Ketene charakteristischen, den Cyclobutandionderiv. entsprechenden, dimolekularen Polymeren wurden hier nicht beobachtet. Die *Keteniminderiv.* sind schwächer farbiger als die Ketene.

**Experimentelles.** *Diphenylketenphenylimin*,  $(C_6H_5)_2C=C=N\cdot C_6H_5$ . Die Darst. und Eigenschaften dieser Verb. sind früher (vgl. STAUDINGER und MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 72; C. 1920. I. 250) beschrieben worden. Nachzutragen ist die Umsetzung mit Anilin zu *Diphenylacetdiphenylamidin* vom F. 114°, das identisch ist mit dem aus Diphenylthioketen erhaltenen Prod. vom F. 111° (vgl. STAUDINGER, RATHSAM, KJELSBURG, Helv. chim. Acta 3. 861; C. 1921. III. 311.) Ferner die Umsetzung mit Phenylhydrazin zu dem *Hydrazinderiv.*  $C_{16}H_{18}N_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C\begin{matrix} N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . F. 117°; aus A. Leitet man in das geschmolzene Keteniminderiv. längere Zeit bei 150° O<sub>2</sub> ein, so erfolgt Autoxydation im Sinne folgender Gleichung; ein Teil des Prod. wird verharzt.



Diphenylketen wird schon bei gewöhnlicher Temp. durch den O der Luft in einigen Augenblicken verändert. — *Diphenylketenmethylimin*,  $C_{15}H_{18}N = (C_6H_5)_2C=C=N\cdot CH_3$  wurde dargestellt, indem zu der durch Einleiten von Methylazid in Triphenylphosphin in absol. Bzl. hergestellten Lsg. von Triphenylphosphinmethylimin in N-Atmosphäre eine Lsg. von Diphenylketen in absol. Bzl. gegeben wurde. Gelbe, ölige Fl. vom Kp.<sub>12</sub> 120°. Sehr beständig; keine Rk. mit W., A. und ungesättigten Verb. Es erfolgt Rk. mit Anilin u. Phenylhydrazin, doch wurden die Reaktionsprodd. nicht untersucht. Beim Erwärmen mit konz. HCl bildet sich unter Anlagerung von W. *Diphenyllessigsäuremethylamid*,  $C_{16}O_2N$ . Krystalle aus A., F. 164,5°. Beim Erhitzen wird das Keteniminderiv. autoxydiert unter B. harziger Prodd. Es zeigt geringe Tendenz zur Polymerisation. Keine Rk. mit CO<sub>2</sub>, auch nicht bei höherer Temp. Mit CH<sub>3</sub>J bildet sich ein kristallisiertes *Jodmethylat*, das nicht näher untersucht wurde. — *Dimethylketenphenylimin*,  $C_{10}H_{11}N = (CH_3)_2C=C=N\cdot C_6H_5$ , wird dadurch hergestellt, daß man Dimethylketen unter Kühlung auf -80° in N-Atmosphäre mit einer Lsg. von Triphenylphosphinphenylimin in Chlf. versetzt. Das Reaktionsprod. wird mit PAe. aufgenommen, in dem das sich bildende Phosphinoyd und unverändertes Imin unl. sind. Schwach gelbgrüne Fl. von stechendem,

zu Tränen reizenden Geruch.  $Kp_{0,1}$  98—100°. Beständig gegen W. und A. Mit konz. HCl B. von Isobuttersäureanilid (F. 104° aus PAe.). Ist zum Unterschied von Dimethylketen an der Luft recht beständig. — *Ketenphenylimin*,  $C_8H_7N = CH_2=C=N \cdot C_6H_5$ , durch Dest. von Keten, das nach SCHMIDLIN und BERGMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2821; C. 1910. II. 1746) durch pyrogene Zers. des Acetons gewonnen wurde, in eine auf  $-20^\circ$  gekühlte Suspension von Triphenylphosphinphenylimin in PAe. in schwachem N-Strom. Farblose, leicht bewegliche Fl. von stechendem, stark zu Tränen reizenden Geruch.  $Kp_{0,1}$  35°. Erstarrt bei  $-40^\circ$  zu einer farblosen Krystallmasse. Ausbeute 40% im günstigsten Falle. Das Keteniminderiv. ist nur ganz kurze Zeit beständig, da es sich sehr schnell polymerisiert. Für Rkk. wurde eine Lsg. des Ketimins in PAe. benutzt. Keine Rk. mit W. u. A. Mit konz. HCl B. von Acetanilid. Mit Anilin B. von Diphenylacetamidin. Das Reaktionsprod. von Phenylhydrazin mit dem Ketenimin wurde nicht untersucht. Keine Rk. mit Benzaldehyd, Dimethylaminobenzaldehyd, Benzilidenanilin, Thiobenzophenon, Azodicarbonester, Chinolin und  $CS_2$ . Es wird bei tiefer Temp. nicht autoxydiert. Mit  $CH_3J$  bildet sich ein Jodmethylat, das noch nicht untersucht ist. — *Ketenäthylimin*,  $CH_2=C=N \cdot C_2H_5$  konnte durch Dest. von Keten in eine auf  $-80^\circ$  gekühlte Suspension von Triphenylphosphinäthylimin in PAe. unter Durchleiten von N nicht in reinem Zustande erhalten werden, da das gebildete Ketenimin sich sofort polymerisiert. — *Ketenphenylimindicarbonester*,  $C_{14}H_{15}O_4N = (C_6H_5 \cdot COO)_2 C=C=N \cdot C_6H_5$ , durch Einw. von Ketendicarbonester (vgl. STAUDINGER u. HIBZEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1024; C. 1917. II. 295) in PAe. auf Triphenylphosphinphenylimin in PAe. und Ä. in N-Atmosphäre. Krystalle vom F. 80—83°. Die Verb. ist gegen Feuchtigkeit viel empfindlicher als die anderen Prodd. W. ohne Zusatz von Säuren führt sie in *Dicarbäthoxymethancarbonsäureanilid* vom F. 123 bis 124° über. Schon beim Umkrystallisieren aus feuchtem Ä. tritt Wasserablageung ein. (Helv. chim. Acta 4. 887—96. 1/12. [1/10.] 1921. Zürich, Techn. Hochschule.)

WEGE.

## E. Biochemie.

Vlad. Růžička, *Über Protoplasmahysterese und eine Methode zur direkten Bestimmung derselben*. Aus dem Gedanken heraus, daß beim Altern der Zellen die labileren Bestandteile zugunsten der stabileren abnehmen, versuchte Vf. festzustellen, ob im Grad der Ausflockbarkeit bei jungen und alten Zellen und Geweben ein Unterschied feststellbar sei. Zu Gewebssaft wurde A. tropfenweise zugesetzt (Einzelheiten vgl. Original). Die lebende Substanz geht aus hochdisperssem Zustand beim Altern in einen weniger dispersen über. Es findet eine fortschreitende Verdichtung statt. — Zu der Beziehung zwischen Dissimilation u. Assimilation muß die „Hysterese“ im Stoffwechselschema hinzukommen, ein irreversibler Vorgang. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 135—48. 24/3. 1922. [23/11. 1921.] Prag.) MÜLLER.

## I. Pflanzenchemie.

W. E. Calk und H. H. Bartlett, *Der Kohlenhydratgehalt der Samen von Asparagus officinalis L.* Die Reservekohlenhydrate bestehen aus Hemicellulosen, die bei Hydrolyse Mannose, Glucose, Fructose u. Galaktose liefern. Analysiert wurde Asparagus officinalis var. Palmetto. Es fanden sich für Pentosane 2,02%, für Galaktane 0,42, Stärke 0,00, Mannose 0,00, Glucose 3,3, Fructose 1,4, kondensierte Mannose 21,8, kondensierte Glucose 15,1, kondensierte Fructose 6,4%. Aus dem auffallend niedrigen Wert für Galaktose schließen Vf., daß diese Bestandteil einer Hemicellulose ist, die nicht zur großen Masse der Reservekohlenhydrate gehört. Die Hemicellulosen im Asparagussamen sind wahrscheinlich Glucofructomannane. (Journ. Biol. Chem. 51. 93—102. März 1922. [27/12. 1921.] Ann Arbor [Mich.], Univ.) LEWIN.

**Shintarô Kodama**, *Riechende Bestandteile der Äpfel. Vom Leucin herstammende Ester.* POWER u. CHESNUT (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1509; C. 1920. III. 554) stellten fest, daß die hauptsächlichsten riechenden Bestandteile der Äpfel Amyl-ester von Ameisen-, Essig- und Hexylsäure sind. Es wurde nun versucht, aus Nebenprod. der Proteinzers., die in Japan in größerem Maßstabe ausgeführt wird, die riechenden Bestandteile von Blumen oder Früchten und analoge Ester zu gewinnen. Folgende Ester, meist wohlriechend, wurden erhalten:  $\alpha$ -Acetyloxy-*i*-hexylsäureäthylester, Kp.<sub>30</sub> 120—121°;  $\alpha$ -Acetyloxy-*i*-hexylsäuremethylester, Kp.<sub>30</sub> 99—100°;  $\alpha$ -Benzoyloxy-*i*-hexylsäureäthylester, Kp.<sub>17</sub> 174—176°;  $\alpha$ -*i*-Valeryl-*i*-hexylsäureäthylester, Kp.<sub>10</sub> 125—128°;  $\alpha$ -Chlor-*i*-hexylsäureäthylester, Kp.<sub>10</sub> 152—153°;  $\alpha$ -Chlor-*i*-hexylsäureamylester, Kp.<sub>8-10</sub> 113—114°. Durch Red. mit Na-Amalgam können diese Ester in die entsprechenden Ester der *i*-Hexylsäure übergeführt werden.  $\alpha$ -Acetyloxy-*i*-hexylsäurephenyliminochlorid bildet Prismen, die mit Essigester und Mg  $\alpha$ -Athyox-*i*-hexylaldehyd als Öl ergeben. (Journ. Tokyo Chem. Soc. 41. 965—75; Journ. Chem. Soc. London 120. 220. April 1921.)

BEHRLE.

**F. B. Power und V. K. Chesnut**, *Die riechenden Bestandteile der Äpfel.* Im Anschluß an ihre Arbeit über die riechenden Bestandteile der Äpfel (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1509; C. 1920. III. 554) stellen Vff. fest, daß der Titel einer Arbeit von KODAMA (Journ. Tokyo Chem. Soc. 41. 965; vorst. Ref.) über den Geruch von Äpfeln zu Irrtümern Veranlassung geben kann, indem einige darin beschriebene Säureester, die aus Nebenprod. der Proteinzers. dargestellt sind und in Äpfeln nicht vorkommen, als deren riechende Bestandteile angesehen werden könnten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1741. Juli. [23/5.] 1921. Washington, Phytochem. Lab., Bureau of Chem.)

BEHRLE.

**K. Andriik**, *Über den Rübengeruch.* I. Mitteilung. Durch Überleiten von Wasserdampf über Rübenscheiben werden die riechenden Bestandteile der Rübe übergetrieben. Die Rübe verliert ihren Geruch, der dabei entstehende Saft riecht nicht nach Rüben, sondern schwach nach Vanillin. Das Dampfcondensat riecht stark nach Rübe; dest. man davon 1—2% des Vol. ab, so hat man im Dest. alle riechenden Bestandteile der Rübe vereinigt. Durch Ausschütteln mit Ae. lassen sich die Riechstoffe daraus gewinnen; sie verbleiben als Rückstand beim Verdunsten des Ae. bei 43—45°. 5 kg Rübe hinterlassen einen Rückstand von etwa 0,5 ccm, der sich in eine schwerere wss. und in eine leichtere ölige Schicht je zu etwa gleichen Teilen scheidet. Diese riecht stark rübenartig mit einem würzig-balsamischen Nebengeruch; die Menge dieser den Rübengeruch bedingenden Stoffe, die nicht einheitlicher Art sind, beträgt etwa 0,005% des Rübengewichtes. Mit Wasserdampf gehen auch Säuren über (Acidität gegen Phenolphthalen 0,5—0,6 ccm n-NaON auf 100 g), ferner N-haltige Stoffe (0,0005 g N auf 100 g Rübe), die wegen ihrer geringen Menge und weil der größte Teil im Rückstand von der zweiten Dest. verbleibt, der nicht mehr nach Rüben riecht, den Rübengeruch nicht bedingen können. Ferner wurden in unbedeutenden Mengen im Dest. nachgewiesen Vanillin, Furol, Acetamid, einige höhere Amine und eine wachsartig-weiße Substanz. (Listy cukrovarnické 1921/22 77; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 46. 201—5. 16/2. Prag, Vers.-Stat. f. Zuckerind.)

RÜHLE.

**Wolfgang Ostwald**, *Zur Kenntnis der Kautschukquellung in verschiedenen Flüssigkeiten.* Das Quellungsvermögen nimmt sehr stark ab mit steigender DE.

Es gilt in erster Annäherung die Gleichung  $\sqrt[n]{Q \cdot D} = K$ . Die *n*te Wurzel des Quellungsvermögens ist umgekehrt proportional der DE. Der Wert von *n* liegt zwischen 2 und 3. — Es wird hingewiesen auf den Unterschied der Löslichkeit (Mol pro l) und ihrem reciproken Wert (l pro Mol), wobei für letztere Größe einstweilen die Bezeichnung „Lösungsmittelbedarf“ angewandt wird. Es können nicht

Quellungsvermögen und Löslichkeit, sondern nur Quellungsvermögen und Lösungsmittelbedarf miteinander verglichen werden. Einem großen Quellungsvermögen entspricht auf molekular dispersem Gebiet ein großer Lösungsmittelbedarf, d. h. eine kleine molekulare Löslichkeit. Die gefundene Beziehung steht in engem Zusammenhang mit einer von P. WALDEN gegebenen Gleichung, gemäß der die dritte Wurzel aus der Löslichkeit z. B. von Tetraäthylammoniumjodid in verschiedenen organischen Fl. direkt proportional der DE. der betreffenden Lösungsm. ist. (Kolloid-Ztschr. 29. 100—5. Aug 1921. Leipzig, Phys.-chem. Inst.)

LIESEBANG.

W. G. Friedemann, *Über die Stickstoffverteilung in den Proteinen, die durch eine 0,2%ige Natriumhydroxyldlösung aus Mehl von Baumwollsamem, Sojabohnen und Cocosnuß extrahiert wurden.* Aus den fettfreien Mehlen wurden die Proteine durch Schütteln mit 0,2%ig. NaOH-Lsg. und einigen Tropfen A. extrahiert. Nach Zentrifugieren des Extrakts wurde das Residuum einige Stdn. lang mit verd. NaOH-Lsg. geschüttelt. Die Proteine wurden durch 0,1% Säuerung mit Essigsäure ausgefällt. In der l. N-Fraktion waren Proteine vorhanden. Der 0,2%ig. NaOH-Extrakt enthielt:

	Ausgefälltes N	Lösl. N	Residual N
Baumwollsamem . . . . .	62,0	19,8	18,2
Sojabohnen . . . . .	82,5	10,2	7,3
Cocosnuß . . . . .	78,3	10,9	10,8
Milchpulver . . . . .	83,8	16,2	0,0

In zwei anderen Tabellen finden wir die N-Werte für Amide, Humin, Cystin, Arginin, Histidin, Lysin, und zwar wurden die Werte des NaOH-Extraktes mit denen des 5%ig. Ba(OH)<sub>2</sub>-Extraktes verglichen. Die N-Verteilung des ausfällbaren Proteins der Sojabohne ist ähnlich der im Globulin. Bei Cocosnußmehl zeigte sich im Arginin-N (14,57) eine starke Abweichung vom Arginin-N in der Cocosnußglobulinfraktion (15,35). (Journ. Biol. Chem. 51. 17—20. März 1922. [22/11. 1921.] Stillwater, Oklohama. Agric. Exp. Stat.)

LEWIN.

D. Breesee Jones, A. J. Finks und C. E. F. Gersdorff, *Chemische Studie über die Proteine der Adzukibohne, Phaseolus Angularis.* Der Proteingehalt beträgt 21,13%, wovon 16,7% sich durch 5%ig. NaCl-Lsg. extrahieren lassen. Aus letzterem Extrakt lassen sich durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> ein  $\alpha$ -Globulin und ein  $\beta$ -Globulin ausfällen. Beide Globuline unterscheiden sich bedeutend durch ihren S- und N-Gehalt,  $\alpha$ -Globulin hat 15,64% N und 1,21% S,  $\beta$ -Globulin 16,46% N und 0,40% S. Ein weiterer Unterschied dokumentiert sich in den Werten für die Diaminosäuren, nämlich für  $\alpha$ -Globulin 5,45% Arginin, 2,25% Histidin, 8,30% Lysin, 1,63% Cystin, entsprechend für  $\beta$  Globulin 7,00, 2,51, 8,41, 0,86. Nach Entfernung der Globuline aus einem Extrakt mit dest. W. erhält man eine geringe Menge Albumin durch 2 Stdn. langes Erhitzen des Dialysats bei 70°. Das Mehl der Bohne wurde 40 Stdn. lang bei 1—3° mit dem dreifachen Vol. dest. W. extrahiert. Das filtrierte Extrakt wurde dann 18 Tage lang dialysiert. Ein Rest von Globulin wurde dann noch durch einen CO<sub>2</sub>-Strom beseitigt. Der Albumingehalt betrug 0,05% des Mehles. Die N-Verteilung ergibt bei den Globulinen folgende Mittelwerte:  $\alpha$ -Globulin enthält Amid-N 10,91%, Humin-N 0,89%, Cystin-N 0,60%, Arginin-N 13,61%, Histidin-N 4,09%, Lysin-N 9,75%; entsprechend enthält  $\beta$ -Globulin 10,04%, 1,52%, 1,21%, 11,25%, 3,92%, 10,20% (Best. nach VON SLYKE). (Journ. Biol. Chem. 51. 103—14. März. [5/1.] Washington, Departm. of Agric., Protein Investigation Lab.) LEWIN.

Harry G. Miller, *Vorkommen des Stickstoffs im Samen der Luzerne.* Im Samen der Luzerne finden sich ca. 6% N, eine Menge, welcher ungefähr 37% Proteingehalt entsprechen würde. Ziel der Arbeit ist, die Verteilung des N auf die verschiedenen Proteine zu prüfen. Um die Qualität und Quantität der vor-

handenen N-baltigen Verbb. kennen zu lernen, mußten zunächst die Proteine isoliert und dann analysiert werden. Der Samen wurde fein zerrieben und die darin enthaltenen Fette mit PAe. extrahiert. Erst als das meiste Fett entfernt war, konnte ein feines homogenes Pulver erhalten werden. Die in PAe. nicht l. Substanz wurde in folgender Weise weiter verarbeitet: 5 g wurden mit 5% NaCl-Lsg. versetzt, längere Zeit geschüttelt und die Mischung zentrifugiert. Diese Prozedur wurde viermal wiederholt, wodurch 3,88% N (von den sechs erhaltenen Prozenten) extrahiert wurden, was 65,8% des Gesamtstickstoffes entspricht. Weitere Extraktionen ergaben nur sehr geringen Stickstoffgehalt, so daß in den Proteinen also 65,8% des Gesamt-N enthalten sind. Eine Reindarst. der Proteine — es sind hauptsächlich Globuline — mit Hilfe dieser einfachen Art der Salzextraktion war nicht möglich, da das Material stets äußerst viscose Fl. liefert, welche auf keine Weise klar zu erhalten sind. Es gelang aber, den Körper, welcher der M. die Viscosität verleiht, durch Zusatz von 80%ig. A. niederzuschlagen, wobei allerdings die große Gefahr besteht, daß auch das Protein koaguliert.

Am wenigsten scheint dies der Fall zu sein, wenn man mit verd. alkoh. NaOH arbeitet und nicht mit NaCl-Lsg., da im ersteren Fall die von der abgetrennten M. getrennte Fl. stets mehr N enthält, als wenn man NaCl-Lsg. anwendet, wodurch bewiesen ist, daß weniger Proteine ausfallen, als bei Behandlung mit NaCl-Lsg., wo die Fl. stets sehr viel weniger N enthält. Doch fällt immerhin auch beim Arbeiten mit NaOH eine beträchtliche Menge der Proteine beim Zusatz von A. aus, so daß diese Extraktionsmethode einer Verbesserung bedarf. Eine solche läßt sich erreichen, wenn man die alkal. Extraktionen mit  $\text{CH}_3\text{COOH}$  fällt. Auf diese Weise lassen sich über 60% des Gesamt-N, also fast der ganze Proteinstickstoff, bequem abscheiden. Die auf diese Art isolierten Proteine wurden nach der Methode von VAN SLYKE (Journ. Biol. Chem. 10. 15; C. 1912. II. 1239) untersucht und folgende Verteilung des Stickstoffs gefunden: Aminostickstoff = 8,5%, Argininstickstoff = 20,75%; Histidinstickstoff = 6,75%, Lysinstickstoff = 5,14%, Huminstickstoff = 4,96%; Stickstoff im Filtrat = 53,20%; außer diesen Bestandteilen waren Spuren von Tryptophan anwesend. Nachdem so der Stickstoffgehalt der vorhandenen Proteine festgestellt war, wurde der übrige Stickstoff auf folgende Weise bestimmt: Zumeist wurden die Proteine in bekannter Art gefällt, die Lsg. stark eingengt und mit A. versetzt; es bildete sich ein Nd., welcher 0,82% des Gesamtstickstoffes enthielt. Nach Abdest. des überschüssigen A. und Zusetzen einer 20%ig. Bleiacetatlg. bildete sich eine weitere Fällung, deren Stickstoffgehalt 6,72% betrug. Das Blei ließ sich mit  $\text{H}_2\text{S}$  entfernen, der übrige  $\text{H}_2\text{S}$  durch Kochen vertreiben; hierauf entstand nach Hinzufügen von 20%ig. Metaphosphorsäure eine weitere Fällung. Sie enthielt 9,01% N. Nach 24-stdg. Stehen wurde die überschüssige Phosphorsäure durch  $\text{Ba(OH)}$  entfernt, das überschüssige Ba durch  $\text{CO}_2$ . In der zurückbleibenden Lsg. befanden sich noch 9,10% N. Es blieb um so weniger N unextrahierbar, je feiner das Pulver zermahlen war. Die Anwesenheit von nicht in Proteinen enthaltenem N, welche durch diese Analysen feststeht, hat eine erhebliche Unsicherheit der VAN SLYKE-Methode zur Folge, welche zu Fehlern bis zu 15% führen kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 906 bis 913. April [15/1.] 1921. Cornwallis [Oregon].) MARK.

## 2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

W. Heuser, *Versuche über den Einfluß äußerer Bedingungen auf die Stärke des Steinbrandbefalles des Weizens*. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen neuerer Forschungen findet Vf., daß alle äußeren Bedingungen und Kulturmaßnahmen, welche ein starkes Keimungsvermögen des Weizensamens und ein freudiges und kräftiges Wachstum der Pflanzen begünstigen, vermindern auf die Höhe der Brand-

prozente einwirken. Die Unters. über den Einfluß der Düngung im besonderen ergab, daß durch starke N-Gaben [ $1\frac{1}{2}$  Ztr.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  im Herbst u.  $1\frac{1}{2}$  Ztr.  $\text{NaNO}_3$  im Frühjahr] die Brandprozente erheblich herabgedrückt wurden. Der N hat die Bestockung außerordentlich angeregt, u. es muß angenommen werden, daß hierauf dieses Ergebnis zurückzuführen ist.  $\text{P}_2\text{O}_5$ - u.  $\text{K}_2\text{O}$ -Düngung zeigten dagegen keine Wrkg. (Landw. Ztg. 71. 81—99. 1/3. u. 15/3. Buir, Bez. Köln.) BERJU.

Julius Matz, *Die Gummosis des Zuckerrohrs*. Es zeigte sich, daß auch aus kranken Samen gesundes Rohr gezogen werden kann, wenn Sekundärinfektionen von kranken Pflanzen ausbleiben. — Die „*Plasmodiophora*“-Krankheit (vgl. Sugar 24. 113; C. 1922. I. 1242) scheint durch den Boden übertragen zu werden. — *Gelbstreifenkrankheit* trat plötzlich bei Schößlingen auf, die aus vom Vf. ausgesuchten Samen gezogen und in der ersten Pflanzung ständig überwacht waren. (Sugar 24. 237. April. Puerto Rico, Versuchsstation.) SPIEGEL.

A. d'Angremond, *Bekämpfung von Phytophthora Nicotianae in den Vorstenlanden*. Durch Infektionsverss. an Blättern nach einem besonderen Verf. konnte gezeigt werden, daß ein erheblicher Teil der in den Vorstenlanden gebrauchten *Dessa*- und *Stalldünger* die Phytophthorakrankheit, volkstümlich *Lanas* genannt, verursachen können. In den meisten Probefeldern zeigten die gedüngten Parzellen eine erheblich größere Sterblichkeit als die nicht gedüngten. Zur Desinfektion des Düngers ist  $\text{CuSO}_4$  anscheinend nicht, wohl dagegen  $\text{CS}_2$  geeignet, wenn die Behandlung nicht zu teuer kommt. Zu prüfen ist ferner, ob die genannten Düngemittel nicht durch andere zu ersetzen sind. (Proefstation v. Vorstenlandsche Tabak. 43. Mitt. 5—116. Sep. v. Vf.) GROSZSFELD.

O. Boresch, *Ein Fall von Eisenchlorose bei Cyanophyceen*. Ausführlicher Bericht über die unter dem Titel „Ein neuer die Cyanophyceen bestimmender Faktor“ (vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 38. 286; C. 1921. I. 458) als vorläufige Mitteilung veröffentlichte Abhandlung. (Ztschr. f. Botanik 13. 65. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A.] 1. 41. Referent RIPPEL.) BERJU.

H. Schlossberger, *Das d'Herellesche Phänomen*. Kurzer Überblick über das Gebiet. (Umschau 26. 225—28. 9/4. Frankfurt a. M.) SPIEGEL.

Charles Richet, *Über die allgemeine Zellphysiologie nach Studien über die Milchsäuregärung*. Unter Zusammenfassung seiner Unterss. an Milchsäurebacillen leitet Vf. daraus folgende allgemeine Sätze ab: Die Mikroorganismen gewöhnen sich an viele Substanzen, besonders aber an Arsenikalien und an seltene Metalle wie z. B. Tl. Die Gewöhnung ist spezifisch. Sie verursacht die Unregelmäßigkeiten, da die Kulturen aus verschiedenen empfindlichen Individuen bestehen. An Hunger gewöhnen sich die Mikroorganismen nicht. Ihre schnelle Gewöhnung an Antiseptica hat praktische Bedeutung. „Wenn ein Heilmittel gewirkt hat, soll man es zugunsten eines anderen aufgeben.“ Die Gewöhnung an Gifte ist vererbbar. Sie wird durch plötzliche Mutation erworben. Kleine Gittosen steigern die Lebensfähigkeit. Die Metalle aus je einer Gruppe sind desto giftiger, je seltener sie in der Natur sind. Läßt man mehrere Gifte gleichzeitig einwirken, so sind die Wrkkg. voneinander unabhängig. Auch Anaphylaxie läßt sich bei den Mikroorganismen beobachten, die Beziehung zur Gewöhnung wird erörtert, ihre Bedeutung für die Virulenzabnahme besprochen. Verss. mit Lab und Pepsin gaben keine klaren Resultate, vielleicht war eine geringe Gewöhnung an A. zu beobachten. Gegenüber dem Milchsäurebacillus sind Metalle in den allerkleinsten Dosen (1 Millionstel mg pro Liter) noch wirksam. In starken Verdünnungen wirken alle Metalle gleich. Auch phosphoreszierende Stoffe und sehr geringe Erwärmung sind schon wirksam. (Arch. internat. de physiol. 18. 1—13. 1921; Ber. ges. Physiol. 11. 542. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.



Charles Karl Schweizer, *Untersuchungen über die Gärung der Kirschen. I.* (Ann. Inst. Pasteur 35. 820—33. Dezember 1921. Bern, Schweizer. Gesundheitsamt, bakteriolog. Lab. — C. 1922. I. 363.) RÜHLE.

Heinrich Zikes, *Beitrag zum Volutinvorkommen in höheren Pilzen, speziell in Hefen.* Vorläufige Mitteilung. Das Volutin, ein Nucleoprotein, ist ein Reservestoff, wovon die meisten untersuchten Pilze nur mittelmäßige Mengen produzieren. Durch reichlichere B. von Volutin zeichnen sich verschiedene Bierhefen, Mycodermen sowie einige wenige andere Pilze aus. Wenig Volutin bilden Weinhefen, ferner Vertreter des Zygosaccharomyces, Debaryomyces und Saccharomycopsis. Kein Volutin oder nur sehr geringe Spuren enthalten Pseudosaccharomycesarten (Apiculatushefen). Bei der Färbung mit Methylenblau färben sich die Vakuolkörperchen mancher Pilze rot, die anderer blau. Zur B. von Volutin muß stets P in der Nährsg. vorhanden sein. Volutinfreie Zellen produzieren alsbald wieder Volutin, wenn ihnen P geboten wird. Pepton liefert größere Ausbeuten an Volutin als Asparagin und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Glucose und Fructose regen die B. von Volutin mehr an als die höheren Kohlenhydrate. Die Gärtätigkeit der Hefe ist nicht an die B. von Volutin gebunden, ebensowenig die oxydierende Wrkg. der Kammhefen. Jugendliche Zellen enthalten das Volutin in Form sehr zarter, feiner Tröpfchen. Diese vereinigen sich später zu größeren Tropfen. In alten Zellen verschwindet das Volutin wieder langsam. Das Temperaturoptimum der B. von Volutin liegt bei etwa 30°. W. von 55° löst das Volutin innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stde. Hefesporen enthalten gleichfalls Volutin. Der Gehalt an Glykogen steigt gewöhnlich rascher an, fällt aber auch schneller als der Volutingehalt; Ab- und Zunahme beider sind bei den verschiedenen Pilzen von äußeren Umständen abhängig und an eine gewisse Zeitspanne gebunden. Der Fettgehalt nimmt langsamer zu und bleibt selbst in sehr alten Zellen erhalten. Eine kräftige N-Nahrung beeinflußt die B. aller drei Reservestoffe, am meisten die des Volutins im günstigen Sinne. Die B. der Zellkerne ist nicht abhängig von der Ggw. des Volutins. (Allg. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 50. 39—40. 4/3. Wien, Gärungsphysiolog. Inst. d. Techn. Hochschule.) RAMMSTEDT.

Ellis I. Fulmer und Victor E. Nelson, *Wasserlösliches B und Bios beim Hefewachstum.* Die früheren Ergebnisse der Vff. (vgl. NELSON, FULMER und CESSNA, Journ. Biol. Chem. 46. 77; C. 1922. I. 287) haben dargetan, daß das Hefewachstum kein Kriterium für das Vorhandensein von Vitaminen sein kann, weil die Behandlung mit Alkali, das bekanntlich wasserl. Vitamin B. zerstört, den wachstumsanregenden Effekt alkoh. Extrakte nicht beeinträchtigt, weil alkoh. Extrakte von Alfalfa mit Weizenembryonen ausreichendes Na- und Mineralmaterial für das Wachstum der Hefe enthalten und weil die Hefe auch auf einem vom Vff. hergestellten Substrat F ohne Vitamine wächst. Der Zusatz alkoh. Extrakte von Alfalfa und Weizenembryonen verbessert Medium F nicht. Es ließ sich ferner die Synthese des wasserl. B durch Hefe nachweisen. Was als „Bios“ bezeichnet wird, ist nach Vff. eine unbekannte Substanz, die zum optimalen Wachstum von Hefe notwendig ist. Mit dem wasserl. B ist Bios nicht identisch. (Journ. Biol. Chem. 51. 77—81. März 1922. [21/11. 1921.] Ames, Iowa State Coll.) LEWIN.

Walter H. Eddy, H. L. Heft und H. C. Stevenson, *Entgegnung auf Fulmer, Nelson und Sherwood bezüglich Medium F.* Im Gegensatz zu FULMER und NELSON (vgl. vorst. Ref.) finden Vff. Anregung des Wachstums auf Medium F mit dem alkoh. Extrakt und schreiben dem Vitamin B eine große Rolle zu. (Journ. Biol. Chem. 51. 83—85. März 1922. [21/12. 1921.] New York, Columbia Univ.) LEWIN.

#### 4. Tierphysiologie.

**William D. Fleming**, *Der Vitamingehalt des Reises nach der Hefemethode. Organischer Stickstoff als ein vermutlicher Faktor bei der Reizung der Hefe.* Um den Vitamingehalt von Reis zu bestimmen, wurden Extrakte mit 0,1% ig. Essigsäure hergestellt. Fügte man zu dieser Fl. so viel NaOH, daß sie 10% davon enthielt, kochte fast bis zur Trockne, neutralisierte mit konz. HCl und füllte schließlich mit 0,1% ig. Essigsäure zu dem ursprünglichen Vol. auf, so erhielt man damit nach der Methode von FULMER, NELSON und SHERWOOD (Journ. Americ. Soc. Chem. 43. 186; C. 1921. I. 685) dasselbe oder sogar noch stärkeres Wachstum der Hefe als mit dem unbehandelten Extrakt. Bestimmt man den N-Gehalt der Extrakte, so zeigten sie bis 5,8% organisch gebundenen N. Da die Hefe im Kulturmedium nur anorganisch gebundenen N finden soll, so hält Vf. den organisch gebundenen N für eine der Ursachen des Hefewachstums. (Journ. Biol. Chem. 49. 119—22. November [24/8.] 1921. Washington, WALTER REED General Hospital.) SCHMIDT.

**G. D. Buckner, J. H. Martin, W. C. Pierce und A. M. Peter**, *Calcium bei der Eischalenbildung.* An White Leghorn-Hennen wurden Stoffwechselferss. angestellt, wobei als Ca-Material Austerschale zugegeben wurden. Das Huhn kann CaCO<sub>3</sub> zur B. von Eischale wie Knochen ausnutzen. Dagegen dient das Ca in Tricalciumphosphat ausschließlich dem Aufbau der Knochen. Mangel an Ca in der Nahrung ist nicht von bestimmendem Einfluß auf die B. schalenloser Eier. (Journ. Biol. Chem. 51. 51—4. März [4/1.] Lexington, Univ. of Kentucky; Agric. Exp. Stat.) LE.

**G. Viale**, *Untersuchungen über photodynamische Erscheinungen. III. Das photodynamische Phänomen an isolierten Herzen.* (II. vgl. Arch. di scienze biol. 1. 259; C. 1921. I. 589.) Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht änderte für sich die Tätigkeit des Krötenherzens in situ nicht, verbesserte sie aber bei Zusatz von Eosin und Benzoflavin zur Durchströmungsl. in geringer Konz. und setzte sie bei stärkerer Konz. oder längerer Einw. dieser Stoffe herab. Im Dunkeln waren beide Stoffe, auch wenn die Lsgg. vorher dem Lichte ausgesetzt waren, wirkungslos. — Die biologische Wrkg. fluoreszierender Stoffe kann thermodynamisch aus der Differenz zwischen den Lichtenergien der absorbierten und der ausgesandten Strahlen abgeleitet werden. (Arch. di scienze biol. 2. 231—78. 1921. Torino, Univ.; Ber. ges. Physiol. 11. 459. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

**H. Holthusen**, *Biologische Wirkung der Röntgenstrahlen mit Berücksichtigung therapeutischer Fragestellungen.* Während bis vor wenigen Jahren das wesentlichste Ziel der Röntgentherapie war, gewisse, meist kranke Zellen, die sich durch eine besondere Strahlenempfindlichkeit auszeichneten, zu schädigen, hat man in neuerer Zeit versucht, auch die Reizwrkg. der Röntgenstrahlen für therapeutische Zwecke als wachstum- und funktionsanregendes Mittel zu verwenden. Die experimentellen Grundlagen der Strahlenwrkg. auf Zellen und Gewebe und die bisher auf diesem Gebiete erzielten Erfolge werden zusammenfassend betrachtet. (Klin. Wchschr. 1. 766—69. 15/4. Hamburg, Allg. Krankenh. St. GEORG.) BOBINSKI.

**Hans Molitor und Ernst P. Ploik**, *Der lebende Kaltblüterorganismus als Indicator kolloidaler Zustandsänderungen.* Werden 5—8 ccm einer Kaltblüter-Ringerlsg. in den Brust- und Bauchlymphsack einer ca. 25—30 g schweren Esculenta eingespritzt, so ist innerhalb eines Tages das ursprüngliche Körpergewicht wieder hergestellt. Werden jedoch an Stelle der Ringerlsg. gleiche Mengen STRAUBScher Normosallg. in die Lymphsäcke eingeführt, so dauert es ca. 8 Tage, bevor das ursprüngliche Körpergewicht erreicht ist, ohne daß damit das vor der Injektion bestandene Gleichgewicht wieder hergestellt wäre. Bei intravenöser Einspritzung isotonischer Ringerlsg. stellt sich schon nach wenigen Std. das ursprüngliche

Gleichgewicht wieder her; nach intravenöser Einverleibung der gleichen Normosalmenge nimmt aber das Gewicht um 13—23% zu, wobei die Gewichtszunahme 3—16 Tage bestehen bleibt. Ebenso wie Normosallsg. verhielten sich kolloidale Lsgg. von Stärke, Gelatine, Blutserum, Gummi. Das Verf., kolloide Systeme im lebenden Kaltblüterorganismus an den Änderungen seines Wasserhaushaltes zu prüfen, besitzt erhebliche Vorteile gegenüber den bisher üblichen Verf. mittels Verwendung überlebender Organe oder Modellen kolloider Systeme. (Klin. Wchschr. I. 787. 15/4.) BORINSKI.

**Rudolf Oppenheimer**, *Über die Jodnatriumbehandlung entzündlicher Prozesse*. Intravenöse Zufuhr von NaJ führte in 3 von 4 behandelten Fällen akuter Epididymitis zu günstigen Erfolgen. Bei Gonorrhoe und Katarrhen des Urogenitalsystems hat sich örtliche Behandlung mit 50%ig. NaJ-Lsg. meist gut bewährt. (Münch. med. Wchschr. 69. 468—69. 31/3. Frankfurt a. M.) BORINSKI.

**Wilhelm Wiechowski** und **Hede Halphen**, *Die Uteruswirkung der Capsella bursae pastoris*. Im Anschluß an die Ausführungen von HEFFTER und ZONDEK (Klin. Wchschr. I. 483; C. 1922. I. 988) berichten Vf., daß nach ihren Beobachtungen auf dem Mutterkorn, vielleicht auch innerhalb des Sclerotiums, Spaltpilze vorkommen, welche die wss. Suspension des Secalepulvers bei 37° unter starker Vermehrung und Säurebildung in Gärung versetzen, wobei die Uteruswirksamkeit auf das Mehrfache ihres ursprünglichen Wertes zunimmt. Ebenso verhielten sich Capsella b. p. und Ustilago maidis. Diese Verstärkung der Wrkg. scheint durch eine Vermehrung der in der Droge schon präformierten Stoffe bedingt zu sein. Es handelt sich wahrscheinlich um bakterielle Spaltungsprod. an sich wirkungsloser Bestandteile, die sich teilweise schon in der lebenden Pflanze bilden. Eine derartige biologische Zerlegung wurde auch bei der Verarbeitung von frischem Agaricus muscarius beobachtet. Bei der beschriebenen Gärung werden die vorhandenen Kolloide und auch die kristallisierten Zucker weitgehend abgebaut, wobei wenigstens zum Teil bleifällbare Säuren entstehen. (Klin. Wchschr. I. 786. 15/4. Prag, Pharmakol.-Pharmakognost. Inst. der Dtsch. Univ.) BORINSKI.

**W. v. Gaza**, *Die praktischen Ergebnisse der Wundantiseptis*. Übersichtsreferat über die neueren Arbeiten auf dem Gebiet der Wundantiseptis und insbesondere der Wundtiefenantiseptis (Chininderiv., Farbstoffe, Hypochloritlsg.). (Klin. Wchschr. I. 788—91. 15/4. Göttingen, Univ. Klin.) BORINSKI.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

**Ken Kuré**, **Minoru Maeda** und **Kozō Toyama**, *Chemische Untersuchungen über den Zwerchfelltonus*. Der Eiweißstoffwechsel des Zwerchfells zeigte eine gewisse Abhängigkeit vom Sympathicotonus, insofern bei Steigerung des letzteren der Kreatingehalt des Muskels zunahm, bei Abnahme des Tonus sank. Schaltet man die sympathischen Fasern und den Nervus phrenicus aus, so sinkt der Kreatingehalt der betreffenden Zwerchfellhälfte. Die Abhängigkeit vom Sympathicotonus ist so groß, daß nach Ausschaltung des motorischen Tonus der sympathische Tonus kompensatorisch eintritt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 26. 176—89. 6/3. 1922. [24/10. 1921]) LEWIN.

**Gerty Cori** und **Hans Mautner**, *Der Einfluß der Lebergefäße auf den Wasserhaushalt und die haemoklasische Krise*. Der Lebervenenkrampf löst eine Funktion der Leber aus, die kompensatorisch wirkt, indem er den Wasserhaushalt reguliert. Eiweißabbauprod. und Wasserzufuhr können den Krampf der Lebergefäße auflösen. Die dabei auftretende Leukopenie kann von der gut funktionierenden Leber kompensiert werden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 26. 301—11. 6/3. 1922. [5/12 1921.] Wien, KAROLINEN-Kinderspital.) LEWIN.

Thomas P. Nash, Jr. und Stanley B. Benedict, *Über den Ammoniakgehalt des Blutes*. Im Blute der Nierenvene konnten Vf. früher (vgl. Journ. Biol. Chem. 48. 463; C. 1922. I. 433) einen erhöhten  $\text{NH}_3$ -Gehalt nachweisen, den sie auf einen Rückstrom von bereits ausgeschiedenem  $\text{NH}_3$  in die Vene zurückführten. Diese Annahme ließ sich nicht mehr aufrecht erhalten, denn selbst unter allen Cautelen war in der Nierenvene mehr  $\text{NH}_3$  nachzuweisen als in der allgemeinen Zirkulation. An pathologischen Zuständen, etwa an einem Einfluß der Narkose kann das Mehrauftreten von  $\text{NH}_3$  nicht liegen, vielmehr nehmen Vf. eine B. von  $\text{NH}_3$  in der Niere an. (Journ. Biol. Chem. 51. 183—85. März. [4/1.] New York, CORNELL Univ. Med. Coll., Departm. Chem.) LEWIN.

L. Ambard und F. Schmid, *Über die Bildung von Ammoniak durch die Niere*. Bereits NASH und BENEDICT gelangten zu der Auffassung,  $\text{NH}_3$  werde in der Niere gebildet (vgl. Journ. Biol. Chem. 48. 463; C. 1922. I. 433). Vf. gelangen zu der gleichen Anschauung auf Grund von Beobachtungen an Fällen von Ammonioaemie. Es fand sich hier, daß die Ausscheidung von  $\text{NH}_3$  durch den Harn keineswegs der direkte Ausdruck des  $\text{NH}_3$ -Gehalts im Blute sein könne. Vf. nehmen an, daß bei der großen Tendenz des Organismus,  $\text{NaCl}$  zu retinieren, Cl aber in großen Mengen auszuschcheiden, Na in der Niere frei werde, sich über  $\text{NaOH}$  in  $\text{NaHCO}_3$  verwandle, und daß bei der Rk. zwischen  $\text{NaOH}$  und Harnstoff- $\text{NH}_2$  frei werde. (C. r. soc. de biologie 86. 604—6. 18/3. [10/3.\*] Straßburg, Inst. f. exp. Med.) LEWIN.

Erwin Pulay, *Quellung und Entquellungserscheinungen in ihrer Bedeutung für pathologische Prozesse an der Haut. Ein Beitrag zur Klinik und Pathogenese der Ekzematose und Urticaria*. An dieser Stelle interessiert die Tatsache, daß die Ionen des Blutserums und der Gewebssäfte den Kolloidzustand des Zelleiweißes in einem Optimum erhalten. Die Abhängigkeit des Kolloidzustandes der Eiweißkörper von den Ionen ist im Organismus eine Schutz Einrichtung. Die Rk. der zirkulierenden Fl. wird im Organismus genau reguliert. Kleinste Verschiebungen im Ionengehalt können schon Zustandsänderungen im Eiweiß bewirken, die sich in Quellungs- und Entquellungserscheinungen dokumentieren. Danach kann das Verhältnis der Elektrolyten und Nichtelektrolyten im Blute von bestimmendem Einfluß sein auf die Pathogenese von Dermatosen. Bei der Entstehung der Ekzeme führt Vf. als physikalisch-chemische Erklärung die abnormen Säureverhältnisse im Blute an, wodurch Quellung der Gewebe zustande kommt. Verschiebungen des Säureverhältnisses im Gewebe sind auch bei der Urticaria von ausschlaggebender Bedeutung. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 26. 257—86. 6/3. 1922. [15/11. 1921.] Wien.) LEWIN.

Paul E. Howe, *Ein Einfluß der Verdauung von Colostrum auf die Zusammensetzung des Blutes bei neugeborenen Kälbern*. Bei neugeborenen Kälbern, die noch keine Nahrung zu sich genommen haben, erhält man im Blutserum mit einer 17,4%ig. wss. Lsg. von wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei 37° keine Fällung (vgl. Journ. Biol. Chem. 49. 109; C. 1922. II. 1157). Auch schwächere Legg. oder  $\text{CO}_2$  oder gesätt.  $\text{NaCl}$ -Lsg. bewirken keine Fällung, so daß man annehmen muß, in diesem Blute fehlen Euglobulin und Pseudoglobulin I. Gibt man dem Tier Colostrum, so erhält man 21 Stdn. später einen deutlichen Nd.; bei Tieren, die an Stelle von Colostrum gewöhnliche Kuhmilch erhalten, ist die Menge von Euglobulin und Pseudoglobulin ganz gering. (Journ. Biol. Chem. 49. 115—18. November [22/9.] 1921. Princetown [N. J.], ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) SCHMIDT.

Fritz Eichholtz, *Über Lipaemie*. Am lipaemischen Serum entdeckte Vf. eigenartige physikalisch-chemische Eigenschaften. Im Verfolg von Unterss. über entschäumende Wrkg. stellte Vf. diese Eigenschaft bei Milch fest. Schon in einem

Verhältnis von 1:2000 hemmt Milch das Schäumen in Blutserum, Pepton-, Seifen-, Saponinlg. Auf die flüchtigen Fettsäuren in der Milch ist die entschäumende Wrkg. nicht zurückzuführen. Vf. fand aber, daß eine Emulsion von Fetten, von Cholesterin oder Lecithin ebenfalls entschäumend wirkt. Von der Auffassung ausgehend, daß es sich hier um ein rein physikalisches Phänomen handle, untersuchte Vf. Schaumbildung und Entschäumung unter Hinzuziehung des PLATEAUSchen Vers. mit der Kompaßnadel. Danach ließ sich die Abhängigkeit der Entschäumung von der Oberflächenspannung feststellen. Milchzusatz drückte die Schwingungszeit der Kompaßnadel auf den Wasserwert herab. Verss. mit Saponinlg. zeigten, daß in schwacher Konz. eine stärkere Milchwrkg. eintrat, als dem Gehalt an oberflächenaktiver Substanz entsprach. Die entschäumende Wrkg. der Milch läßt sich nur durch Adsorptionswrkg. erklären. Der Milch und somit den Lipoiden überhaupt kommen somit wichtige physikalische Eigenschaften zu. — Vf. verfolgte die Frage nun weiter, indem er die Adsorptionswrkgg. von lipaemischem Serum untersuchte. In der Tat fand sich eine Herabsetzung der Schaumkraft darin. Dabei wurde das paradoxe Phänomen festgestellt, daß eine schäumende Substanz (Saponinlg.) durch eine andere schäumende Substanz entschäumt wurde. Um eine chemische Wechselwrkg. bei der Entschäumung von Saponinen durch lipämische Serum handelt es sich nicht, denn in gleicher Weise wird auch Peptonlg. entschäumt. Die verstärkte adsorptive Bindung im lipämischen Serum bleibt ohne Einfluß auf die pharmakologische Wrkg. von Alkaloiden, denn das lebende Gewebe reißt die Alkaloide aus ihren Absorptionsbindungen. In anderer Beziehung zeigt sich aber deutlich die Wrkg. der höheren Adsorptionskraft im lipämischen Serum. Man kann nämlich die Tätigkeit des hypodynamen Herzens durch lipämische Serum weit besser restituieren als durch n. Serum oder durch Zusatz der adsorbierenden Kohle. (Biochem. Ztschr. 128. 310—22. 7/3. 1922. [3/12. 1921.] Rostock, Pharmakol. Inst. d. Univ.) LEWIN.

**L. Hirtzmann, Hämatologische Veränderungen im Laufe der Leuchtgasvergiftung.** Am dritten Tage der Vergiftung setzen die hämatologischen Erscheinungen ein: Hypoglobulie mit leichter Hyperleukozytose, Poikilocytose. Am 5. Tage nach der Vergiftung wird das Blutbild wieder normal. Kernhaltige Blutplättchen kamen nicht vor. Das ganze Bild steht unter den Kennzeichen der CO-Vergiftung. (C. r. soc. de biologie 86. 591—92. 18/3. [14/3.\*] Nancy, Lab. Clinique Méd.) LEWIN.

**Paul Schiff, Über hämoklastische Polynucleose. Die Arnethsche „Ablenkung nach links“ im Verlauf des Shocks.** In den meisten Fällen von Shock fand Vf. eine Abnahme der Kernfragmente im leukocyären Blutbild. Die Senkung des nucleären Index stand nicht immer im Verhältnis zum Grade der Leukopenie. Die Best. des nucleären Index gestattet die Differenzierung zwischen leukocyären Veränderungen mechanischen oder reaktiven Ursprungs. (C. r. soc. de biologie 86. 566—68. 18/3. Genf, Clin. méd. Prof. ROCH.) LEWIN.

**Rudolf Schoen, Studien über den anhämoglobinischen Stickstoffgehalt der Erythrocyten, ein Beitrag zur Kenntnis des Stickstoffwechsels der Gewebe.** Die N-Werte der roten Blutkörperchen sind innerhalb der Fehlergrenzen von 2,5% konstant und zeigen keine Tagesschwankungen. Die mittleren Werte sind beim Mann 0,00563, bei der Frau 0,00527 mg auf 1 Million rote Blutkörperchen. Es gibt nun einen anhämoglobinischen N-Anteil, der, unabhängig vom Hämoglobin, Schwankungen zeigen kann, und zwar in einer Breite, welche die physiologischen Schwankungen von 5—13% weit übersteigen. Ein Einfluß der Ernährung zeigt sich nur durch Sinken des N Wertes bei länger dauernder Ernährung. Verschiebungen im anhämoglobinischen N-Gehalt finden sich bei einzelnen Infektionskrankheiten. (Biochem. Ztschr. 128. 293—309. 7/3. 1922. [30/11. 1921.] München, I. med. Klin.) LEWIN.

**Calvin B. Conlter**, *Über die Agglutination der roten Blutkörperchen in Gegenwart von Blutseren.* Das Optimum der Agglutination n. Schaferythrocyten in isotonischer Saccharoselsg. liegt bei  $p_H = 4,75$ . Bei Ggw. eines Immunserums verschiebt sich der optimale Mittelwert für  $p_H$  auf 5,26. N. Kaninchenserum bringt das Optimum der Agglutination auf  $p_H = 5,5$ . Danach bringt Blutserum in einem salzfreien Medium das Optimum der Agglutination auf eine Höhe, die der Rk. entspricht, welche für die Euglobulinflockung charakteristisch ist. Es handelt sich hier aber nicht etwa um ein mechanisches Mitreißen der Zellen durch das ausflockende Euglobulin. Wie es scheint, tritt eine Verb. ein zwischen dem Serumeuglobulin u. der Oberfläche der Erythrocyten. Beim optimalen Punkt der Agglutination sensibilisierter Zellen verbinden sich Mittel- und Endstück des Komplements mit den Zellen. Die Agglutination ist danach durchaus Funktion der optimalen  $[H^+]$  und der Zellmembran, keineswegs aber Ausdruck einer Rk. im Innern der Zelle. (Journ. Gen. Physiol. 4. 403—9. 20/3. [6/1.] Brooklyn, HOAGLAND Lab.) LEWIN.

**E. K. Marshall jr.**, *Über die Wirkung des Verlustes von Kohlendioxyd auf die Wasserstoffionenkonzentration des Harns.* Bei Best. der  $[H^+]$  des Harns hat man zu Unrecht den möglichen Verlust an  $CO_2$  vernachlässigt. Dieser kann bereits in den ersten Minuten nach der Entleerung eine Höhe erreichen, die für die  $[H^+]$  nicht gleichgültig ist. Bei sauren Harnen ist die Wrkg. des  $CO_2$ -Verlustes auf die  $[H^+]$  ziemlich gering, kann aber doch zuweilen recht erheblich werden, wenn es sich um verd. Harn handelt. Nach 10 Minuten langem Schütteln konnte die  $CO_2$ -Spannung schon gleich der atmosphärischen Luft sein. Bei neutralen und alkal. Harnen wird der durch Entweichen von  $CO_2$  bedingte Fehler recht erheblich. (Journ. Biol. Chem. 51. 3—10. März. [3/1.] St. Louis, Washington Univ. School of Med. Baltimore, JOHNS HOPKINS UNIV.) LEWIN.

**Thomas P. Nash jr.**, *Der Nierenfaktor beim Phlorrhizindiabetes.* Im Gegensatz zu anderen Unterss. fand Vf. bei Phlorrhizinhunden im Blut der Nierenvene weniger Zucker als im arteriellen Blut. Bedingung ist natürlich, daß man die Wrkg. der Narkose ausschaltet. Unter der Wrkg. von Phlorrhizin gewinnen die Nieren keine spezifische Fähigkeit zur Zuckerbildung. Es besteht nach Vf. nur eine gesteigerte Permeabilität des renalen Epithels. (Journ. Biol. Chem. 51. 171—81. März. [4/1.] New York, Cornell Univ.) LEWIN.

**J. de Haan und S. van Creveld**, *Über die Wechselbeziehungen zwischen Blutplasma und Gewebeflüssigkeiten, insbesondere Kammerwasser und Cerebrospinalflüssigkeit.* In Fortsetzung der früheren Verss. (vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 1238; C. 1921. III. 1257) wurde die Durchlässigkeit für Fluorescein und Jodsalze untersucht. Auch hierbei ergab sich, daß das Auftreten von Fluoresceinkalium in dem Kammerw. völlig der Ultrafiltration in vitro entsprach. Der größte Teil des Farbstoffes wurde aber durch Adsorption an Plasmakolloide zurückgehalten. Die Diffusionsgeschwindigkeit für Jodsalze im Gegensatz zu Glucose ist beim Kammerw. von Kaninchen viel größer als bei der Cerebrospinalfl. Dies läßt sich durch eine Bindung der J-Salze an Kolloide ebensowenig wie durch Affinität des J für das Hirngewebe erklären. Es bleibt dafür nur die Annahme einer geringeren Permeabilität der betreffenden Membran im Gehirn für J, also einer verlangsamt Diffusion. (Biochem. Ztschr. 124. 172—84. 21/11. [28/9.] 1921. Groningen, Physiol. Inst.) GROSZFIELD.

**Seizaburo Okada und Minoru Arai**, *Die Wasserstoffionenkonzentration des Darminhalts.* Unter 11 Fällen mit verschiedenen Krankheitszuständen war der Duodenalinhalt während des Fastens alkal. in 8, sauer in 3 Fällen; die  $[H^+]$  lag zwischen  $2,6 \times 10^{-7}$  und  $1,3 \times 10^{-6}$ . Freie HCl war niemals vorhanden. Bei Hunden hatte der alkal. reagierende Darminhalt 3 Stdn. nach der Mahlzeit eine

$[H^+] = 1,7 \times 10^{-7}$ . 1 Stde. nach der Mahlzeit war im letzten Abschnitt des Duodenums  $[H^+] = 6,8 \times 10^{-8}$ . Es bestand keine Beziehung zwischen der Acidität des Magens u. der Rk. des Duodenalinhalts. (Journ. Biol. Chem. 51. 135—39. März 1922. [26/3. 1921.] Tokyo, Imperial Univ., Med. Clin.) LEWIN.

## 6. Agrikulturchemie.

M. von Wrangell, *Gesetzmäßigkeiten bei der Phosphorsäureernährung der Pflanze*. Durch Kulturvers. mit einer großen Anzahl von Pflanzen wurde das Ergebnis früherer Unterss. des Vfs. bestätigt, daß die  $P_2O_5$  der rohen Kalkphosphate um so besser ausgenutzt wird, je größer der Wert des Kalk-Phosphorsäurefaktors ( $CaO : P_2O_5$ ) (vgl. Landw. Vers.-Stat. 96. 1 und 209; C. 1920. III. 165 und 779) der Pflanzen ist. Am schlechtesten werden die Kalkphosphate von den Getreidearten verwertet, besonders schlecht von Weizen u. Roggen ( $CaO : P_2O_5 = 1,3$ ), Gerste, Hafer (1,6), Mais (3); etwas besser verwerten schon die Leguminosen: Bohnen, Erbsen und Wicken (ca. 7) die Kalkphosphate; gut die Kleearten (12); sehr gut die Rüben (23), Tabak, Hanf, Senf (15), Buchweizen (17). Da die saure Bodenrk. im allgemeinen die Anionenaufnahme, die alkal. die Kationenaufnahme begünstigt, findet dementsprechend eine Verschiebung des Säure-, bezw. des Basenanteiles der Pflanzen statt. Haferpflanzen zeigten bei Wachstum in saurer Rk. 0,8%  $CaO$  zu 3,4%  $P_2O_5$ ; Faktor = 0,6, in neutraler Rk. 1,5%  $CaO$  zu 0,4%  $P_2O_5$ ; Faktor = 10). In Mischkulturen zeigten sich dementsprechend deutliche individuelle Unterschiede zwischen den einzelnen Pflanzen. Zur qualitativen Feststellung der Bodenrk. eignet sich Azolithminpapier besonders gut. Zwischen der Kalk- und Phosphorsäureaufnahme der einzelnen Pflanzen bestehen bestimmte stöchiometrische Beziehungen. Die Behinderung der Phosphorsäureaufnahme aus Kalkphosphat durch Ggw. anderer Kalksalze tritt um so später ein, je höher im allgemeinen der Kalkkonsum der betreffenden Pflanze ist. Durch ausreichende Phosphorsäureernährung mit  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $Fe_3(PO_4)_2$  und  $Na_2HPO_4$  gelang es ferner, die Kalkfeindlichkeit der Lupine erfolgreich zu bekämpfen. Auch hier scheint die Behinderung der Phosphorsäureaufnahme durch die Ggw. von  $CaO$  eine große Rolle zu spielen. Die im ersten Jugendstadium der Pflanze auftretende Früherkrankung läßt sich durch Düngung mit  $FeSO_4$  bekämpfen. Die Frage des Basenanteils von Düngerphosphaten ist keine nebensächliche. Die Verwertung von  $Ca-Al-Fe$ - und  $Mg$ -Phosphat wird je nach der Vorliebe der einzelnen Pflanze schwanken. Bei jedem Düngemittel bedeutet ein von den Pflanzen nicht verwertbarer Anteil eine Belastung. Das Getreide hinterläßt nach Ausnutzung von  $Ca_3(PO_4)_2$  freies  $CaO$ , das schädigend wirkt, der Senf bei Darbietung von  $Mg_3(PO_4)_2$  wahrscheinlich alkal. reagierendes  $MgO$ . Es erscheint deshalb aussichtsreich, auch andere  $P_2O_5$ -Verbb. zur Düngung heranzuziehen, außer den bis jetzt in ausschließlicher Weise verwandten Kalkphosphaten. Eine vollständigere Verwertung der uns zur Verfügung stehenden Phosphorsäurevorräte erscheint auf diesem Wege möglich. (Landw. Jahrb. 57. 1—78. März. Hohenheim, Vers.-Stat.) BERJU.

Th. Pfeiffer und A. Rippel unter Mitwirkung von Charlotte Pfothenauer, *Das Verhalten verschiedener Pflanzen schwerlöslichen Phosphaten gegenüber*. Im Anschluß an frühere Mitteilungen (Landw. Vers.-Stat. 89. 203; C. 1917. I. 680) zeigen Vff., daß die Pflanzen kein gleichartiges Aufschließungsvermögen für schwerl.  $P_2O_5$  besitzen. Kulturverss. mit Angaurphosphat ergaben für die  $P_2O_5$ -Wrkg. desselben folgende aus den mitgeteilten Gleichungen berechneten Werte, wenn der Wirkungswert der  $P_2O_5$  der entsprechenden Dicalciumphosphatdüngung gleich 100 gesetzt wird. Gerste 1,1, Hafer 0,9, Erbsen a) 2,4, b) 2,9. Bei Anwendung von Obolensandstein mit 35,3%  $P_2O_5$  wurden folgende Verhältniszahlen gefunden: Gerste 0,0, Hafer 1,1, Buchweizen 2,7, Bohnen 5,0, Senf 7,1. Wird aus dem Mehrgehalt der

Pflanzen an  $P_2O_5$  bei verschiedenen  $P_2O_5$ -Gaben die durchschnittliche Ausnutzung berechnet, so erhält man folgende Beziehungen: Bei Angaurphosphat: Gerste 2,1, Hafer 0,8, Erbsen 2,1, Lupinen 2,1. Bei Obolensandstein: Gerste 0,2, Hafer 4,1, Bohnen 10,3, Buchweizen 3,7, Senf 20,3. Die bedeutend günstigeren Ergebnisse, welche MARGARETHE WRANGELL (Landw. Vers.-Stat. 96. 209; C. 1920. III. 779) für das  $P_2O_5$ -Aufschließungsvermögen gewisser Pflanzen bei Anwendung von Obolensandstein gefunden hatte, kann weder aus der Verschiedenheit der für die Kulturen verwendeten Böden, bzw. künstlichen Mischungen, noch durch die Anwendung verschiedener  $P_2O_5$ -Formen zur Vergleichsdüngung u. aus der physiologischen Wrkg. der verschiedenen Grunddüngungen erklärt werden. Vff. glauben daher, daß eine Verwertung der WRANGELLSchen Ergebnisse für die landwirtschaftliche Praxis nur mit äußerster Vorsicht geschehen dürfte. (Journ. f. Landw. 69. 165—84. Sept. [April] 1921. Breslau.)

BERJU.

### F. Bibliographie.

- Matthews, J. M., Bleaching and related processes as applied to textile fibres and other materials. New York 1922. 8. Doll. 8.
- Molisch, H., Pflanzenphysiologie. 2. Auflage. Leipzig (Aus Natur u. G.) 1922. 8. IV u. 104 SS. mit 63 Abbildungen. Gebunden. Mark 12.
- Nernst, W., Das Weltgebäude im Lichte der neueren Forschung. Berlin 1921. 8. IV u. 63 SS. Mark 12.
- Ostwald, Wilh., Die Harmonie der Formen. Leipzig 1922. gr. 8. XI u. 117 SS. mit 106 Figuren. Mark 25.
- Ostwald, W., Hand- u. Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen. 3. Auflage. Herausgegeben von R. LUTHER u. K. DRUCKER. 3. anat. Neudruck 1910. Leipzig 1922. gr. 8. XVI u. 573 SS. mit 351 Figuren. Halbleinband. Mark 80.
- Ostwald, W., u. a., Die Farbenlehre. (In 5 Bänden.) Band 4: Podesta, H., Physiologische Farbenlehre. Leipzig 1922. Mit 29 Figuren u. Tafel. Mark 40.  
Band 1: Mathematische Farbenlehre. 2. Auflage 1921. Mark 20. —  
Physikalische Farbenlehre. 1919. Mark 39. — Band 3: Chemische Farbenlehre ist in Vorbereitung.
- Potts, H. E., Patents and chemical research. Liverpool 1922. 8. sh. 8,6.
- Richmond, H. D., Dairy chemistry. Philadelphia 1922. 8. Doll. 6.
- Rohstoffe, Die mineralischen, Bayerns und ihre Wirtschaft. Herausgegeben vom Bayerischen Oberbergamt (in 12 Bänden). Band 1: Die jüngeren Braunkohlen. München 1922. gr. 8. IV u. 128 SS. mit 15 Tafeln. Gebunden. Mark 35.
- Roush, G. A., The mineral industry. New York 1922. 8. Doll. 10.
- Rydberg, J. R., Untersuchungen über die Beschaffenheit der Emissionsspektren der chemischen Elemente. Aus dem Französischen übersetzt von A. v. Oettingen, herausgegeben von M. SIEGBAHN u. A. v. OETTINGEN. Leipzig (Klass. exakt. Wiss.) 1922. 8. XV u. 214 SS. mit 2 Tafeln. Mark 60.
- Schmidt, Fr., Kompendium der praktischen Photographie. 14. veränderte Auflage. Leipzig 1922. gr. 8. XII u. 472 SS. Gebunden. Mark 50.
- Schworetzky, G., Weltäther u. Weltall. Stuttgart 1922. gr. 8. 96 SS. Mark 10.
- Schneidewind, W., Die Kalidüngung. 4. neubearbeitete Auflage. Berlin 1922. gr. 8. 72 SS. mit 4 farbigen Tafeln. Mark 25.
- Soulier, A., Colloides, micelles et diastases, leur relation avec la vie. Paris 1922. 8. Fr. 8.