

Chemisches Zentralblatt.

1922 Band III.

Nr. 9.
(Wiss. Tell.)

30. August.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Bernard Dyer, *Edwin William Taylor Jones* †. Nachruf. Würdigung seiner Tätigkeit als öffentlicher Chemiker. (Analyst 47. 195—96. Mai.) RÜHLE.

V. Ravizza, *Ernesto Solvay*. Nachruf auf den am 26/5. in Belgien verstorbenen Industriellen. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 4. 283—84. Juni.) GRIMME.

M. A. Rakusin, *Constantin Wassiljewitsch Charitschkow* †. Nachruf auf den am 6. Aug. 1921 in Rostow am Don verstorbenen russischen Forscher CHARITSCHKOW und Würdigung seiner wissenschaftlichen und technischen Tätigkeit auf dem Gebiete der exakten Erdölforschung. (Petroleum 18. 818—19. 1/7. Petersburg.) ROSENTHAL.

Physikalisch-technische Reichsanstalt, *Tätigkeit im Jahre 1921*. Tätigkeitsbericht. (Ztschr. f. Instrumentenkunde 42. 65—82. März. 129—47. Mai.) RÜHLE.

James Kendall und Elizabeth Brakeley, *Verbindungsbildung und Viscosität in Lösungen vom Typ Säure-Ester, Säure-Keton und Säure-Säure*. (Vgl. KENDALL und GROSS, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1426; C. 1922. I. 724.) Es wurden die Viscositätskurven folgender Mischungen aufgestellt: Trichloressigsäure und Essigsäure mit Äthylacetat und Äthylbenzoat, dieselben Säuren mit Aceton und Acetophenon und Trichloressigsäure mit Essigsäure. Die Resultate zeigen eine weitgehende Verbindungsbildung in den Lsgg. der Ester und Ketone mit starken Säuren. Mit schwachen Säuren finden auch noch Verbb. statt, aber die Viscositätskurven sind weniger anomal. Die Kurve von Trichloressigsäure-Essigsäure zeigt beträchtliche Verbindungsbildung und stimmt mit Resultaten früherer Arbeiten über Systeme Säure-Säure und Basen-Basen überein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1826—34. Aug. [16/5.] 1921. New York.) GERLACH.

James Kendall, Howard Adler und Arthur W. Davidson, *Verbindungsbildung und Leitfähigkeit in Systemen vom Typ Ameisensäure-Metallformiate und Schwefelsäure-Metallsulfate*. (Vgl. vorst. Ref.) SCHLESINGER und seine Mitarbeiter (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1934; C. 1920. I. 730) haben exakte Leitfähigkeitsmessungen an Alkali- und Erdalkaliformiaten ausgeführt. Hierbei wurde Parallelismus zwischen Verbindungsbildung und Ionisation festgestellt. Von WALDEN, HANTZSCH, BERGIUS und POMA wurden Leitfähigkeitsmessungen an neutralen Sulfaten in H_2SO_4 ausgeführt; ihre Resultate gehen vollkommen auseinander, und ein Parallelismus zwischen Verbindungsbildung und Ionisation ließ sich nicht nachweisen. Der Grund hierfür liegt in einer Korrektur der Lösungsm., wobei schon eine kleine Abweichung eine große Differenz in den Resultaten der Leitfähigkeitsbest. zur Folge hat. — Veränderlichkeiten in der Verbindungsbildung, Löslichkeit und Ionisation der Systeme vom allgemeinen Typ HX-RX sind umso stärker, je schwächer das Säureradikal X ist. Hydroxyde in W. weichen stärker ab als Formiat in Ameisensäure und diese mehr als Sulfat in H_2SO_4 . (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1846—53. Aug. [6/6.] 1921. New York.) GERLACH.

James Kendall und J. J. Beaver, *Verbindungsbildung in Phenol-Kresol-Mischungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Über die Verbindungsbildung der Komponenten Phenol-Kresol sind schon zahlreiche Verss. mit verschiedenen Resultaten angestellt worden. Die schlechte Übereinstimmung ist in den verschiedenen Reinigungs-

methoden zu suchen. Vf. stellen die Verbindungsbildung mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden fest. Sie bestimmen die spez. Leitfähigkeit, die Viscosität und das Mol.-Gew. der Mischungen Phenol-o-Kresol, Phenol-p-Kresol, Phenol-m-Kresol, o-Kresol-m-Kresol, o-Kresol-p-Kresol und m-Kresol-p Kresol. Die Resultate der Messungen sind: 5 der 6 möglichen binären Systeme geben isolierbare Verb. Es ist keine Veränderung in der spez. Leitfähigkeit irgend einer Mischung festzustellen. Die Viscositätskurven sind „pseudo-ideal“. Die Gefrierpunktsdepressionskurven der Mischungen in Bzn. liegen zwischen denen der reinen Komponenten. — Aus diesen zum Teil sich widersprechenden Resultaten folgt, daß hier keine Additions-, sondern eine Substitutionsverb. vorliegt. Der Widerspruch wird geklärt durch eine Theorie von DOWSON und MOUNTFORD, wonach Gleichgewichte in binären Mischungen assoziierter Lsgg. auf Substitutionsverb. schließen lassen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1853—67. Aug. [6/6.] 1921. New York.) GERLACH.

A. Smits, *Über den Einfluß intensiver Trocknung auf innere Umsetzungen.* Wie BAKER (Trans. J. Chem. Soc. 51. 2339) gefunden hat, sd. N_2O_5 , welches intensiv mit reinem P_2O_5 getrocknet wurde, nicht schon wie das auf gewöhnliche Weise getrocknete bei -2° , sondern erst von $+43^\circ$ an; ebenso verdampft wohl das intensiv getrocknete N_2O_5 schon bei 22° , dem Kp. der auf gewöhnliche Art getrockneten Verb., jedoch ist selbst bei 60° noch nicht sd. Fl. vorhanden. Diese Beobachtungen zeigen, wie Vf. hervorhebt, daß die inneren Umsetzungen in einem unären System bei intensiver Trocknung stark gehemmt oder wahrscheinlich zum Stillstand gebracht werden, so daß aus dem unären System ein Pseudosystem erhalten wird, dessen Bestandteile durch fraktionierte Dest. usw. voneinander getrennt werden können. Die intensive Trocknung wird deshalb eines der schönsten Mittel sein, um die komplexe Natur der unären Phasen eines allotropen Stoffes zu beweisen und die Pseudokomponente in reinem Zustand abzutrennen. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 477—78. 22/3. 1922. [29/12. 1921.] Amsterdam, Lab. f. allgem. und anorgan. Chemie.) BÖTTGER.

Nikolai Schilow, *Adhäsionskräfte in Lösungen.* II. *Studien über Adhäsionsreihen.* (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 94. 25; C. 1920. I. 765.) Vf. hat die früher an Kohle ausgeführten Adsorptionsverss. durch seine Schüler an einer Reihe von anderen Adsorbentien fortgesetzt, nämlich durch Nad. Bnlygina an Al_2O_3 , durch Nik. Zerewitinow an Fe_2O_3 , durch Lidie Lepin an gefälltem MnO_2 , durch Olga Michajlowa an Torf, durch Mich. Dubinin an fein zerkleinerten Metallen (Sb, Ni, Wo), durch Serg. Wosnessensky an der Wolle. Ferner wurde die Koagulation bzw. Sedimentation von einigen Kolloiden bzw. Suspensoiden untersucht, nämlich durch Agness Iwanitzkaja von Mastix- und $Fe(OH)_3$ -Sol, durch dieselbe in Gemeinschaft mit Lidie Orlowa vom As_2S_3 - bzw. Sb_2S_3 -Sol und von der letzteren vom MnO_2 -Sol. Die Sedimentation der Suspensionen wurde durch Agness Iwanitzkaja untersucht. Sodann werden die Ergebnisse der Messungen der elektrochemischen Potentiale einer Reihe von Metallen (Zn, Sn, Fe, Ag, Sb, Cd, Pb, Bi, Hg, Cu) in verschiedenen Säuren (HCl, HBr, HJ, HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , $H\cdot COOH$, $CH_3\cdot COOH$, $H_2C_2O_4$), die von Lidie Lepin ausgeführt wurden, von einigen Verss. über die Wrkg. von Nitraten auf die Verteilung von HNO_3 zwischen W. und Ä., die Vf. gemeinsam mit Mark Tschepelwitzki ausführte, und von Verss. über die molekulare Kontraktion bei der B. von festen Salzen, die Joh. Saslawsky ausführte, mitgeteilt. Auch bei diesen Adsorptionsverss. bilden verschiedene Elektrolyte mit einem gleichnamigen An- oder Kation, wenn man sie nach ihrem Adsorptionsgrade ordnet, regelmäßige Reihen, die Vf. als konvalent bezeichnet, wenn sie im großen ganzen sylvat sind mit der Reihenfolge der steigenden Valenzen von einzelnen Ionen, dagegen antivalent, wenn sie umgekehrt orientiert sind. Die experimentell festgestellten Tatsachen faßt Vf. in den folgenden Sätzen zusammen: Die allgemeine

Gestalt der Reihen ist für die homogenen, wie auch für die heterogenen Systeme eine vollständig analoge. Die Anionenreihen erweisen sich entweder als kovalent oder als antivalent. Kovalente Reihen bilden für positiv geladene Sole bzw. Adsorbentien und für die in alkal. Lsg. verlaufenden Vorgänge die Regel, antivalente dagegen für negativ geladene Sole bzw. Adsorbentien und für Vorgänge, die sich in saurer Lsg. abspielen. Jedoch hat diese Regel keine allgemeine Gültigkeit, da z. B. MnO_2 als Adsorbens eine kovalente, dagegen als Sol eine antivalente Anionenreihe liefert. Für die Gestalt der Reihen ist nicht allein das Vorzeichen des Adsorbens, sondern sind auch die Natur der Elektrolyte und des Lösungsm., d. h. die gesamten Eigenschaften sämtlicher Ingredienten des Systems maßgebend. In der Tat können einige Reihen lediglich durch kleine Zusätze zu dem Lösungsm. mit auffallender Leichtigkeit umgekehrt werden. Die Kationenreihen sind zumeist kovalent und scheinbar unabhängig von dem Vorzeichen des Adsorbens bzw. des Kolloids. Bisweilen kommen aber gemischte Kationenreihen vor, welche man für Übergänge vom Typus der kovalenten Reihen zu dem der antivalenten halten kann. Es sind 3 Arten derartiger Reihen beobachtet worden, die mit ein-, zwei- oder dreiwertigen Ionen beginnen. Das H^+ -Ion steht in der Regel auf der Grenze der Gruppen von 2- und mehrwertigen Ionen oder mitten in der Gruppe der letzteren und zwar unabhängig davon, ob diese Gruppen eine relativ starke oder schwache Wrkg. im Vergleich mit den übrigen Ionen ausüben. Bisweilen ist dagegen die Lage des H^+ -Ions durch die Grenze der Gruppen von zwei- und einwertigen Ionen bestimmt. Keinesfalls läßt sich dem H^+ -Ion eine unbedingt stärkere Wrkg. zuschreiben als allen anderen Kationen. Außer der Möglichkeit verschiedener Orientierung von gesamten Reihen sind auch Umkehrungen in Bereichen der einzelnen Gruppen von gleichwertigen Ionen möglich, wodurch partiell entgegengesetzte Anordnungen einiger Ionenserien bei gleicher allgemeiner Gestalt der gesamten Reihen zustande kommen können. Für einzelne Stoffe lassen sich öfters verschiedene Abweichungen beobachten, die teils auf allgemeine Ursachen hindeuten, teils sich aber nicht systematisch oder rationell behandeln lassen, obgleich Versuchsfehler manchmal ausgeschlossen zu sein scheinen. Additives Verh. der Ionen ist zwar bei einigen Reihen oder deren einzelnen Bereichen sicher vorhanden, läßt sich aber nicht als allgemeine Eigenschaft der Reihen anerkennen. Außer den allgemeinen Typen der kovalenten, antivalenten und gemischten Reihen lassen sich folgende individuellen Eigentümlichkeiten der Struktur von verschiedenen Reihen beobachten: a) Einzelne Reihen sind in scharf abgeordnete Gruppen von Ionen nach ihrer Wertigkeit gespalten, und dabei sind einzelne Ionen gleicher Wertigkeit voneinander wenig verschieden; solche Reihen treten besonders bei den kolloidalen Vorgängen auf. b) Andere Reihen lassen dagegen chemische Eigenschaften der einzelnen Ionen in den Vordergrund treten, wodurch die Reihen eine auffallende Ähnlichkeit mit der Spannungsreihe erlangen. Solche Reihen finden sich bei den Adsorptionsvorgängen und den heterogen-chemischen Rkk. c) Bei der Löslichkeitsbeeinflussung im zweiphasigen System endlich wurde der eigentümliche Fall beobachtet, daß die Atomvolumina der ionenbildenden Elemente eine wichtige Rolle zu spielen scheinen.

Im theoretischen Teil führt Vf. aus, daß die Beobachtungen zu der von ihm schon früher vertretenen Ansicht führen, die Adsorptionskräfte seien ein Ausdrück der komplizierten Kraftfelder, welche in der festen bzw. in der fl. Phase herrschen und von gel. Molekeln ausgeübt werden. Diese Anziehungskräfte sind dadurch von den typisch chemischen verschieden, daß sie unabhängig von den stöchiometrischen Verhältnissen aufeinander wirken. Sie werden daher im Gegensatz zu den chemischen Affinitäten als Kohäsions- oder, wenn es sich um verschiedenartige Molekeln handelt, als Adhäsionskräfte bezeichnet. Erörterungen über die Natur der Adhäsions-

reiben bilden den Schluß der Abhandlung. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 425—62, 17/3. 1922. [Dezember 1920.] Moskau, Chem. Labor. d. Techn. Hochschule u. d. Kommerz-Inst.) BÖTTGER.

N. Schoorl, *Graphische Darstellung des Grades schwacher elektrolytischer Dissoziation*. Vf. gibt die theoretischen Grundlagen für diese graphischen Darst. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 616—20. 15/11. [6/10.] 1921. Utrecht, Pharm. Lab. d. Univ.) RÜHLE.

Bettinger, *Die Ionen*. Zusammenfassende Besprechung der Ionenlehre. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 39. 327—38. Februar. [7./2.]* RÜHLE.

P. Walden, *Über die λ - V -Kurven in nichtwässrigen Lösungen binärer Elektrolyte*. Bisher hat man, um die Werte der Leitfähigkeit für endliche Verdünnungen mit denjenigen für unendlich große Verdünnungen vergleichen zu können, lediglich die Viskositätskorrektur angebracht, wiewohl dieses Verf. bisweilen zu widersinnigen Folgerungen führt. Vf. führt aus, daß behufs Erzielung vergleichbarer Zahlenwerte außer der erwähnten noch andere Korrekturen anzubringen sind, vor allem die Volumenkorrektur, welche den von den Molekeln eingenommenen Raum berücksichtigt und die deshalb nötig ist, weil die Leitfähigkeitsmessung mit dem g -Äquivalent des Elektrolyten in n cem der Lsg. rechnet, der osmotische Druck auf das Vol. des Lösungsm. zu beziehen ist und die kryoskopische Methode mit n Molen in 1000 g Lösungsm. operiert. Um vergleichbare λ -Werte zu erhalten, müssen auch die molekularen Leitfähigkeiten statt auf das Vol. der Lsg. auf dasjenige des Lösungsm. zurückgeführt werden, d. h. es ist $\lambda_{\text{korrr.}} = \alpha (V - V_{\text{Salz}}) = \alpha V_{\text{H}_2\text{O}}$. Andere Gründe für den anomalen Wert von λ und die Unsicherheit von $\alpha = \lambda/\lambda_{\infty}$ in größeren Konz. sind die Solvatation der Ionen und deren Änderung mit der Verdünnung, die Beeinflussung der Dissoziation durch die Veränderung des Dielektrikums, die durch gel. Salze hervorgerufen wird, die Änderung der Ionenbeweglichkeit in großer Konz. u. a. Die Zurückführung des geringen Leitvermögens nicht wssg. Lsgg. auf eine besondere Art der Dissoziation, wie sie von BÜTNER (Ztschr. f. Elektrochem. 25. 97; C. 1919. III. 2) versucht worden ist, erscheint unstatthaft. Die Verhältnisse in nicht wss. Lsgg. sind vielmehr verwickelter als in wss. Aus eigenen Verss. des Vfs. sowie denjenigen anderer Forscher folgt, daß typisch starke Elektrolyte namentlich in schwächeren Ionisierungsmitteln durchweg anomale λ - V -Kurven besitzen, die sich (ohne Anbringung irgend einer Korrektur) aus 3 Ästen zusammensetzen. Diese sind durch ein Maximum (meist im Verdünnungsgebiet $V = 1$ —2 l) und ein Minimum voneinander getrennt, dessen Lage von der Natur des Lösungsm. abhängt. In guten Ionisatoren [W., $\text{CH}_3(\text{OH})$] tritt nur Ast III der λ - V -Kurve auf, und alle drei Äste zeigen sich nur in Medien mit kleiner DE., z. B. bei Lsgg. von KJ in Chlf. oder CH_2Cl_2 . Für die Lage des Minimums entwickelt Vf. die Formel $\epsilon \sqrt[3]{V_{\text{Min.}}} = \text{konst.}$, in der ϵ die DE. und $V_{\text{Min.}}$ die Verdünnung ist, bei der λ den kleinsten Wert hat. Die Richtigkeit dieser Formel wird an einer größeren Zahl von Beispielen dargetan. Die von A. HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1569; C. 1919. III. 1057) gemachte Annahme, daß das Gleichgewicht zwischen den echten Oniumsalzen und den Pseudosalzen, z. B. $[\text{R}_4\text{N}]^+\text{J}^- \rightleftharpoons \text{J} \cdot \text{N} \equiv \text{R}_4$, mit steigender Temp. u. wachsender Verdünnung sich von [links nach rechts verschiebt, womit eine Verminderung der Leitfähigkeit verbunden ist, wird durch Leitfähigkeitsmessungen nicht bestätigt. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 512—31. 27/3. 1922. [31/12. 1921.] Rostock, Univ.) BÖTTGER.

G. Meyer und A. Heck, *Über die Molekularrefraktion der geschmolzenen Salze*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 28. 21; C. 1922. I. 797.) In der Abhandlung werden die bei der Unters. benutzten App. beschrieben und durch Abbildungen erläutert. Die Versuchsergebnisse, über die l. c. auszugswise berichtet wurde, werden aus-

fürhlich mitgeteilt. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 316—33. 17/3. Freiburg, Phys.-chem. Institut. d. Univ.) BÖTTGER.

Alexander Findlay und Owen Rhys Howell, *Der Betrag an entwickeltem Kohlendioxyd aus Lösungen bei Gegenwart von Kolloiden*. FINDLAY und KING (Journ. Chem. Soc. London 105. 1297; C. 1914. II. 469) fanden, daß das Entweichen eines Gases aus einer übersättigten Lsg. durch die Ggw. von Kolloiden beeinflußt wird. Die Vff. gehen jetzt zu einer einfacheren Methode über, um die „Entsättigung“ einer Lsg. von CO_2 zu untersuchen, indem sie CO_2 -freie Luft durch die Lsg. hindurchschicken und den Vorgang durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit alle 30 Sek. verfolgen. Die Temp. war konstant 25° , die Lsg., die sich im Leitfähigkeitsgefäß befand, wurde vor und nach der Sättigung mit CO_2 gemessen und dann der auf 25° vorgewärmte Luftstrom zugelassen. Die Reinigung der CO_2 geschah durch KMnO_4 , NaHCO_3 und dest. W. — Beim Eintreten einer Luftblase in die Lsg. diffundiert die CO_2 in dieselbe mit einem Betrage, der durch den Ausdruck

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{\Delta \cdot s}{l} (C_1 - C_2)$$

gegeben ist, wenn Δ ein Diffusionskoeffizient, s die Oberfläche der Blase, l die Dicke der Oberflächenschicht, C_1 und C_2 die Konz. der CO_2 in der Lsg. und in der Luftblase ist. Hierbei kann s als konstant und C_2 gleich Null angenommen werden. Da $\Delta \cdot s/l$ für eine gegebene Lsg. konstant ist, so kann man schreiben $-dC/dt = k C_1$, wo C_1 die Konz. der CO_2 in der Lsg.

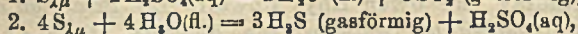
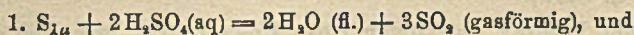
zu einer Zeit t bedeutet. Durch Integration erhält man: $k = \frac{1}{t} \log_e C/C_1$. Im Falle einer schwachen Säure ist die Leitfähigkeit α annähernd proportional der Quadratwurzel der Konz., ausgedrückt in Gramm-Äquivalenten im Liter; es ergibt sich daher $k = \frac{1}{t} \log_e \alpha^2/\alpha_1^2$. — Die Messungen wurden ausgeführt: 1. an einer

rein wss. CO_2 -Lsg., 2. an CO_2 -gesätt. Lsgg., die Stärke, Dextrin, Gelatine und Eisenhydroxydsol enthielten. Es ergab sich, daß der Geschwindigkeitskoeffizient der Entgasung k ohne Zusatz von Kolloiden für eine konstante Strömungsgeschwindigkeit der Luft mit fortschreitender Austreibung der CO_2 konstant bleibt. Die Kolloide üben einen verschieden gerichteten Einfluß aus. Während Stärke und Dextrin den Wert von k erhöhen, erniedrigen ihn Gelatine und Eisenhydroxyd. Außerdem ist der Wert für k in solchen Lsgg. weniger konstant; er zeigt mit fortschreitender Entgasung eine Neigung zum Anwachsen, was vielleicht einer Veränderung der Kolloide durch die CO_2 zuzuschreiben ist, wodurch die Oberflächenspannung beeinflußt wird. Eine Deutung dieser Ergebnisse ist schwierig. Wenn Δ in obigem zur Berechnung dienendem Ausdrucke den Diffusionskoeffizienten der CO_2 gegen die Grenzschicht zwischen Lsg. und Luftblase bedeutet, so wäre zu erwarten, daß der Wert für k am höchsten für die Lsg. wäre, in der CO_2 am meisten l. ist. Das ist aber nicht der Fall. FINDLAY und KING (l. c.) fanden, daß die Entgasung um so schneller verlief, je kleiner die Oberflächenspannung der Lsg. war, während bei der von den Vff. geübten Methode das Umgekehrte zutrifft. Vff. neigen zu der Auffassung, daß nicht die Oberflächenspannung der Lsg. das Entweichen des Gases bestimmt, sondern der innere Druck der Lsg. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1046—52. Juni. [3/2.] Univ. of Aberdeen.) R. J. MEYER.

B. Anorganische Chemie.

F. Russell Bichowsky, *Gleichgewicht in der Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Wasser*. Die Rkk. zwischen fl. S und verd. H_2SO_4 wurden in einem besonders gebauten App., der Gleichgewichts- oder Dampfdrucke von H_2O bei hohen Temp. zu messen gestattete, unter weitgehender Abänderung der Versuchsbedingungen

untersucht. Bei niedrigen Konz. der H_2SO_4 finden gleichzeitig 2 Rkk. statt nämlich:



die beide umkehrbar sind. In S\u00e4uren, deren Molenbruch gr\u00f6\u00dfer ist als 0,05, und bei Temp. bis zur kritischen Temp. des W. findet vornehmlich Rk. 1. statt. Die Gleichgewichtsdrucke f\u00fcr diese Rk. wurden f\u00fcr S\u00e4uren mit Molenbr\u00fcchen zwischen 0,041 und 0,363 und f\u00fcr Temp. zwischen 527\u00b0 und 613\u00b0 (absol.) gemessen, ebenso die Dampfdrucke von H_2SO_4 verschiedener Konz. Mittels der gewonnenen und anderweitig gemessener Werte wurde die freie Energie der Rk. $S_1 + 2H_2SO_4(M) = 2H_2O(gasf\u00f6rmig) + 3SO_2(gasf\u00f6rmig)$ f\u00fcr 25\u00b0 und Normalbedingungen zu + 31500 cal. berechnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 116–32. Januar 1922. [1/11. 1921.] Berkeley [Californien], Univ. v. Californien.)

B\u00d6TTGER.

Julius Meyer, *Darstellung von Selendioxyd*. In einem schwer schmelzbaren Glasrohre von 4–5 cm Weite und ca. 50–70 cm L\u00e4nge werden in einem gro\u00dfen Porzellanschiffchen 60–75 g Se zum Schmelzen erhitzt. Dar\u00fber leitet man einen kr\u00e4ftigen O_2 -Strom, der eine mit rauchender HNO_3 beschickte Waschflasche passiert hat. Hinter dem Schiffchen scheidet sich das SeO_2 ab, das man zur vollst\u00e4ndigen Reinigung umsublimiert, bis es ganz farblos geworden ist. Zur Vermeidung von Verlusten wird \u00fcber das Ende des Rohres eine zweifach tubulierte Glaskugel geschoben. Zur Verbrennung von 60–70 g Se sind etwa $\frac{5}{4}$ Stdn. erforderlich. Die Verunreinigungen bleiben gr\u00f6\u00dftenteils im Schiffchen zur\u00fcck. Die Beimengung von Stickstoffoxyden wirkt in hohem Ma\u00dfe positiv katalysierend, da die Verbrennung im reinen O_2 -Strome stets unvollst\u00e4ndig ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2082–84. 8/7. [25/4.] Breslau, Univ.)

R. J. MEYER.

Ida L. Millican, Alfred Francis Joseph und Thomas Martin Lowry, *Die Eigenschaften des Ammoniumnitrats*. Teil II. *Ammoniumnitrat und Wasser*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 115. 1387; C. 1920. I. 695.) Es wird ein vollst\u00e4ndiges Gleichgewichtsdiagramm des Systems NH_4NO_3 , H_2O zwischen 170\u00b0, dem Erstarrungspunkte des reinen, trocknen $NH_4 \cdot NO_3$ und 0\u00b0 entworfen. Die zugesetzten Wassermengen betragen bis 10%. Die Gemische wurden in zugeschmolzenen Glasr\u00f6hren in einem Paraffinheizbade erw\u00e4rmt, und die Temp. beobachtet, bei der die Hauptmenge geschmolzen war, dann die, bei der die letzten Spuren fester Substanz gerade verschwanden. Das Mittel beider Temp. ergab die *Aufl\u00f6sungstemp.* Es wurde dann abgek\u00fchlt, bis Krystalle erschienen. Das Mittel der Aufl\u00f6sungs- und der Krystallisationstemp. ergab die Erstarrungstemp., die noch f\u00fcr den herausragenden Faden des Thermometer korrigiert wurde. In einer zweiten Versuchsreihe wurden die Erstarrungspunkte in einem der BECKMANN'schen Anordnung \u00e4hnlichen App. ermittelt. Die Erstarrungskurve zeigt einen scharf ausgepr\u00e4gten Knickpunkt bei 125\u00b0, dem Umwandlungspunkt $\delta \rightleftharpoons \epsilon$, einen schwachen bei 32\u00b0 ($\beta \rightleftharpoons \gamma$), w\u00e4hrend das Gleichgewicht bei 84\u00b0, dem Umwandlungspunkte $\gamma \rightleftharpoons \delta$, nicht in die Erscheinung tritt. Vff. meinen, dieser Punkt werde dadurch verdeckt, da\u00df der Temperaturkoeffizient f\u00fcr beide Formen in diesem Gebiet der gleiche sei. Auch der Knick bei 32\u00b0 bleibt manchmal aus, weil die γ -Form, die zwischen 32 und 84\u00b0 stabil ist, besondere Neigung zeigt, durch Unterk\u00fchlung in den metastabilen Zustand \u00fcberzugehen, so da\u00df man weit unterhalb ihres Umwandlungspunktes in die β -Form, n\u00e4mlich unterhalb 6\u00b0 noch L\u00f6slichkeitsbestat. ausf\u00fchren kann. (Journ. Chem. Soc. London 121. 959–63. Juni. [30/3.] Cambridge, Chem. Lab.) R. J. MEYER.

Reginald George Early und Thomas Martin Lowry, *Die Eigenschaften des Ammoniumnitrats*. Teil III. *Ammoniumnitrat und Natriumnitrat*. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 959: vorst. Ref.) Eine sehr h\u00e4ufige Verunreinigung des k\u00e4uflichen Ammoniumnitrats ist *Natriumnitrat*. Vff. haben den Einflu\u00df dieses

Salzes auf den E. des NH_4NO_3 , untersucht und das Gleichgewichtsdiagramm für 0–40% NaNO_3 entworfen. Die Erstarrungskurve besteht aus drei genau geradlinigen Ästen, die der einen Form des NaNO_3 und zwei Formen des NH_4NO_3 , nämlich der δ - und der ε -Form entsprechen. Das Eutektikum für die beiden Salze liegt bei $120,8^\circ$ und einem Gehalte der Mischung von 20,5% NaNO_3 . Der Umwandlungspunkt $\delta \rightleftharpoons \varepsilon$ bei 125° ist scharf ausgeprägt. Verlängert man den δ -Ast über den Umwandlungspunkt hinaus, so schneidet er die Temperaturaxe bei 156° . Fast genau derselbe Punkt ergibt sich aus dem von ZAWIDSKI (Ztschr. f. physik. Ch. 47. 721; C. 1904. I. 1237) mitgeteilten Diagramm für das System $\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{AgNO}_3$, so daß diese Temp. der E. der δ -Form im metastabilen Gebiet zu sein scheint.

Anzeichen für isomorphe Beziehungen zwischen NH_4NO_3 u. NaNO_3 konnten nicht beobachtet werden. In den Mischungen bleiben die Umwandlungspunkte des Ammoniumsalzes durch die Zusätze des Natriumsalzes völlig unbeeinflusst, ein Beweis dafür, daß homogene feste Lsgg. sich nicht bilden. (Journ. Chem. Soc. London 121. 963–69. Juni [30/3] Cambridge, Chem. Laborat.) R. J. MEYER.

Edward Charles Cyril Baly und Herbert Maxwell Duncan, *Die Reaktionsfähigkeit von Ammoniak*. Leitet man NH_3 -Gas durch ein Zersetzungsgefäß, ein weites Glasrohr, in das an beiden Enden dicke Platindrühte eingeschmolzen sind, die in Heizspiralen aus dünnem Platindraht endigen, so ergeben sich, wenn man die Spiralen in dem mit NH_3 gefüllten, durch Hähne abgeschlossenen Rohre mittels eines konstanten Stromes erhitzt und die Temp. durch ein Bad konstant hält, folgende Erscheinungen: Mißt man, nach bestimmter Zeit an einem angeschlossenen Manometer die durch die Zers. des NH_3 bewirkte Ausdehnung, die dem Zersatzbetrage proportional ist, so zeigt sich ein bemerkenswerter Unterschied je nach der Art, in der man das NH_3 -Gas gewinnt. Wurde das Gas langsam aus einer Bombe entnommen oder wurde es durch Erhitzen einer wss. Lsg. gewonnen oder ließ man schließlich verflüssigtes NH_3 isotherm verdampfen, so wurden höhere Zersatzungswerte erhalten, als wenn man das Gas aus der Bombe schnell ausströmen ließ oder fl. NH_3 rasch verdampfte. Vf. sprechen von einer *aktiven* und einer *inaktiven* Modifikation des NH_3 mit höherer und mit niedrigerer Zersatzungsgeschwindigkeit. Die folgende Tabelle gibt die Messungen wieder:

	Strom Amp.	Zeit Sec.	Ausdehnung ccm	Zersetzung %
Aktiv	4,00	20	0,46	1,00
"	4,10	20	0,65	1,41
"	4,25	20	1,04	2,26
"	4,35	20	1,36	2,96
"	4,50	20	2,16	4,70
Inaktiv	4,00	20	0,22	0,48
"	4,10	20	0,37	0,80
"	4,25	20	0,65	1,41
"	4,35	20	0,93	2,01
"	4,50	20	1,60	3,48

Die inaktive Form läßt sich in die akt. überführen, indem man sie im Zersetzungsrohr mittels der Heizspirale auf 200° erwärmt oder auch, wenn man das durch schnelle Verdampfung von verflüssigtem NH_3 erhaltene Gas einige Zeit in Berührung mit der Fl. läßt. Setzt man dieselbe Probe zweimal der Erhitzung aus, so unterscheiden sich die Zersatzungsbeträge der beiden Modifikationen bei der zweiten Erhitzung in demselben Sinne, aber noch erheblicher, wie bei der ersten. Ein Zusatz von Wasserdampf erhöht die Aktivität; diese Steigerung geht wieder verloren, wenn das W. durch Trocknung mit Kalk entzogen wird. Im Zusammenhang mit der Tatsache, daß vollkommen trockenes NH_3 nicht mit HCl reagiert

ist es wahrscheinlich, daß das absolut trockene Gas überhaupt nur in der inaktiven Form existiert. Auch durch Zusatz von KW-stoffen, wie Xylol, wird die Aktivität erhöht, geradeso wie die des völlig trockenen Gases gegenüber HCl. Vf. nimmt an, daß NH_3 in zwei verschiedenen „Molekularphasen“ (BALY, Philos. Magazine 40. 15; C. 1920. III. 502) mit verschiedenem Energiegehalt existiert, und daß die beiden Formen von verschiedener Aktivität sich in bezug auf ihren relativen Gehalt an diesen beiden Phasen unterscheiden.

Bzgl. der Versuchsanordnung sei noch bemerkt, daß die Platindrähte, wenn sie in dem erwähnten Sinne wirksam sein sollen, eine aktivierende Vorbehandlung erfahren müssen, entweder durch häufig wiederholtes Erhitzen auf 500° u. Wiederabkühlen oder durch Erhitzen in einem Gemische von NH_3 und Luft zu heller Rotglut. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1008—14. Juni [22/4.] Liverpool, Univ.)
R. J. MEYER.

George Shannon Forbes, Howard Wilmot Estill und Osman James Walker, *Induktionsperioden in den Reaktionen zwischen Thiosulfat und Arsenit oder Arsenat: eine vorteilhafte Zeitreaktion.* Die Induktionsperiode, welche der Fällung von As_2S_3 aus der angesäuerten Lsg. eines Thiosulfats und Arsenites vorhergeht, ist außerordentlich scharf und leicht reproduzierbar. Ihre Dauer ist der Thiosulfatkonz. genau umgekehrt proportional und von der Konz. an Arsenit und an Essigsäure praktisch unabhängig. Durch HCl wird sie verlängert. Sie ist zur experimentellen Demonstration der Induktionsperioden sowie der Beziehungen zwischen Konz. und Reaktionsgeschwindigkeit und des Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit weit besser geeignet als z. B. die LANDOLTSche Rk. Die Verlängerung der Induktionsperioden durch starke Säuren, die Grenzkonz. für die Entstehung von Ndd. bei Anwendung von Arsenaten und die Menge des in bestimmten Zeiten unter veränderten Versuchsbedingungen gefällten As_2S_3 wurden genauer untersucht. Der auf die Arsenate sich beziehende Teil der Arbeit wurde vornehmlich von O. J. WALKER durchgeführt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 97—102. Januar 1922. [26/10. 1921.] Cambridge [Massachusetts], Harvard College.) BÖTTGER.

Porphyry Nicolaevitch Laschtschenko, *Der Polymorphismus von Arsen.* Von den drei bekannten Modifikationen des Arsens ist die *amorphe* noch am wenigsten untersucht. Die Angaben über deren Eigenschaften und Umwandlungen sind vielfach widerspruchsvoll. Vf. hat sowohl für metallisches wie für amorphes As Abkühlungskurven aufgenommen, indem er calorimetrisch die Wärmemengen bestimmte, die während der Abkühlung der in Quarzglasröhren eingeschlossenen Substanzen frei wurden. Es handelt sich also um Temperatur-Calorien-Kurven. Die Methode findet sich in früheren Mitteilungen des Vfs. näher auseinandergesetzt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 311; C. 1914. I. 2144). Das *metallische As* wurde durch Sublimation im Vakuum gereinigt. D.¹⁵/₁₅ 5,7301, die *amorphe braune* Modifikation wurde durch Reduktion einer konz. salzsauren Lsg. von As_2O_3 mit Zinn, D.¹⁵/₁₅ 3,693 gewonnen. Die tabellarisch und graphisch wiedergegebenen Resultate der Messungen lassen beim metallischen As den F. bei $822-868^\circ$ erkennen. Dieses Intervall stimmt annähernd mit den neueren Angaben von JOLIBOIS (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1767; C. 1911. II. 348), $850 \pm 10^\circ$ und von GOUBAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 121; C. 1914. I. 851), 817° überein. Beim Abkühlen zeigt sich ferner eine Unstetigkeit bei $738-750^\circ$ dem Umwandlungsintervall in die *gelbe kristallinische* Modifikation. Die Wärmekurve für die *amorphe* Modifikation ist typisch für eine monotrope Umwandlung. Sie zeigt einen scharfen Knick bei $270-280^\circ$, dem Übergange der braunen in die *graue* Modifikation, und schneidet bei 360° die Kurve der metallischen Modifikation. Diese beiden Punkte lassen sich auch durch Verfolgung des Ganges der DD. ableiten, wenn man amorphes As auf verschieden hohe Temp. erbitzt und dann

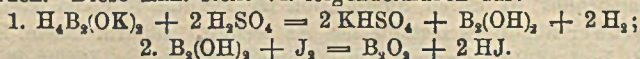
schnell abkühlt. Ob es sich aber bei diesen Umwandlungen tatsächlich um eine dynamische Allotropie handelt, bleibt bei der irreversiblen Natur dieser Vorgänge zweifelhaft. Vff. erörtern die Auffassung, daß die Umwandlungen As_{amorph} (braun) $\rightarrow As_{\text{amorph}} \rightarrow$ (grau) $\rightarrow As_{\text{kryst.}}$ nur als ein kontinuierlicher Prozeß des Überganges des kolloiden Zustandes in den kristallinen zu betrachten sein könnten. Unter diesem Gesichtspunkte wäre die braune amorphe Modifikation, die durch den erwähnten Reduktionsprozeß dargestellt wird, als aus dem Solzustande ausgeflockt zu denken. Dem gegenüber steht eine andere Auffassung, nach der das amorphe As , ähnlich wie der rote Phosphor, als feste Lsg. der gelben in der metallischen Form zu betrachten ist, wofür insbesondere die Verss. von ENGEL (C. r. d. l'Acad. des sciences 96. 497. 1314) sprechen, aus denen gefolgert werden kann, daß amorphes As durch Sublimation im Vakuum in einen leicht flüchtigen Anteil und schwer flüchtiges metallisches As zerfällt. (Journ. Chem. Soc. London 121. 972—78. Juni. [3/2.] Nowoöerkassk (Rußland), Polytechn. Inst.) R. J. MEYER.

Alexander Donald Monro, Das Isotopenverhältnis im Bor von Neu-Seeland.

Nach ASTON besteht das Element Bor aus zwei Isotopen mit den At.-Geww. 10 und 11. Das „praktische“ oder mittlere At.-Gew. ist nach SMITH und VAN HAAGEN (CARNEGIE Inst. [1918] 267) 10,90. Vff. prüft die Frage, ob das hieraus sich ergebende Isotopenverhältnis im Bor verschiedenen V. das gleiche ist. Es wird ein Bor, das aus einer h. Quelle in Neu-Seeland, den „Hammer Hot Springs“, mit 47,46 g $Na_2B_4O_7$ im Liter, verglichen mit dem Bor aus europäischem Borax von der Firma E. MERCK. Die Isolierung der Borsäure aus dem W. bot gewisse Schwierigkeiten. Die Dest. mit CH_3OH bewährte sich nicht, dagegen führte die Fällung als Silberborat und dessen Zers. mit HCl zum Ziele. Die aus der Lsg. gewonnene und mehrfach umkristallisierte Borsäure wurde durch Schmelzen mit einer nicht ganz zureichenden Menge Soda in $Na_2B_4O_7$ übergeführt und dieses durch Kristallisation gereinigt. Der Vergleich wurde durch Titration der geschmolzenen Tetraborate mit HCl unter Anwendung von Methylorange als Indicator durchgeführt. (RIMBACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 164; C. 93. I. 557). Hierbei wurden alle Vorsichtsmaßregeln in bezug auf Reinheit des Wassers und der HCl eingehalten, die bei exakten At.-Gew.-Bestat. erforderlich sind. Die Ergebnisse der je 6 angeführten Bestat. werden in Normalitäten, bezogen auf die verbrauchte HCl , angegeben. Hierbei ergibt sich als Mittel für das europäische $Na_2B_4O_7$, $10279,7 \pm 2,5 \times 10^{-5}$, für das neu-seeländische $10279,7 \pm 2,0 \times 10^{-5}$, also das gleiche Resultat. Daraus folgt, daß das praktische At.-Gew. in beiden Proben dasselbe ist und dementsprechend auch das Isotopenverhältnis. (Journ. Chem. Soc. London 121. 986—88. Juni. [24/1.] Wellington (Neu-Seeland), Victoria University Coll.) R. J. MEYER.

Rames Chandra Ray, Das Kaliumsalz des Hexahydrodioxydibors. Erhitzt man ein inniges Gemisch von 1 Teil *Bortrioxyd* mit nahezu $2\frac{1}{4}$ Teilen Magnesiumpulver zur Rotglut u. behandelt das so erhaltene *Magnesiumborid* mit W., so entwickelt sich H_2 , aber die Lsg. enthält zunächst kein Borat oder Borsäure, sondern sie entwickelt beim Ansäuern H_2 , entfärbt Jod u. wirkt als starkes Reduktionsmittel. Diese Lsg. enthält eine Verb. $H_2B_2O_2$, die zwar nicht in freiem Zustande, aber in Form ihres *K-Salzes* isoliert werden konnte. Zur Darst. versetzt man die Lsg. mit $\frac{1}{20}$ -n. $NaOH$ bis zur vollständigen Fällung des Mg , filtriert, verdunstet im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. u. läßt in Fraktionen auskristallisieren. Die leichtest l. Fraktion, die bei einer einzelnen Darst. sehr gering ist, wird mit CH_3OH gewaschen und zwei- oder dreimal im Vakuum aus CO_2 -freiem W. umkristallisiert. Auch kann man das Borid direkt mit verd. KOH zersetzen. Die reine Substanz ist farblos, deutlich kristallinisch, hygroskopisch und in W. ll. Sie ist ziemlich beständig, wenn sie vor CO_2 und W. geschützt ist. Die wss. Lsg. reagiert alkal.,

entwickelt an der Luft langsam H und wirkt als starkes Reduktionsmittel. Durch Säuren wird sie unter starker H-Entw. zers. Konz. HNO_3 wirkt unter heftiger Wärmetw. ein, so daß der H sich entzündet. Die vollständige Analyse wurde ausgeführt 1. durch Messen des im Vakuum durch H_2SO_4 entwickelten H, 2. durch Best. der in saurer Lsg. verbrauchten Menge J, 3. durch Best. des K nach Entfernung der Borsäure in Form des Methylesters, 4. durch Best. des Bors nach Dest. mit CH_3OH , Hydrolyse des Esters mit Kalk und Wägung als Calciumborat. Die Resultate stimmen genau mit der Formel $\text{KO}-\text{B}-\text{H}_2$, doch sprechen die Werte der elektrischen Leitfähigkeit im Sinne der OSTWALD-WALDENschen Regel für das doppelte Mol.-Gew. $\text{K}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{H}_4$. $\mu_{1024} - \mu_{22} = 24,1$. Von den 6 H-Atomen der freien Säure werden 4 bei der Einw. von Säuren abgegeben, während 2 durch Jod gebunden werden. Diese Rkk. stellt Vf. folgendermaßen dar:

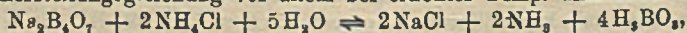


Vf. hält die Strukturformel $\begin{array}{c} \text{H}_2-\text{B}-\text{OH} \\ | \\ \text{H}_2-\text{B}-\text{OH} \end{array}$ für wahrscheinlich, besonders im Hin-

blick auf die Borwasserstoffe von STOCK u. FRIEDERICI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1959; C. 1913. II. 415), $\text{H}_2\text{B}-\text{BH}_2$ und $\text{H}_2\text{B}=\text{BH}_2-\text{BH}_2=\text{BH}_2$, in denen die Gruppe $\equiv\text{B}-\text{B}\equiv$ ebenfalls beständig ist. Außerdem zeigt die beschriebene Substanz eine offenbar nahe Verwandtschaft zu dem von STOCK u. KUSS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 810; C. 1914 I. 1544) aus B_2H_6 oder B_2H_4 mit KOH dargestellten *Kaliumhypoborat* KOBH_3 ; schließlich können die von STOCK, KUSS u. PRIESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3115; C. 1915. I. 122) aus B_2H_6 durch Einw. von Cl oder Br erhaltenen Verb. $\text{B}_2\text{H}_4\text{X}_2$ aus $\text{B}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ durch Ersatz zweier Hydroxyle durch Halogen abgeleitet werden. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1038—94. Juni. [5/4.] London, University Coll.) R. J. MEYER.

Victor Lenher, Hosmer W. Stone and Helen H. Skinner, *Die Bildung von Kaliumperchlorat aus Kaliumchlorat*. Fügt man konz. H_2SO_4 (50 ccm) langsam und unter Vermeidung der Erwärmung zu KClO_3 (2—5 g), so verläuft die Rk. gefahrlos, und man erhält KClO_4 in etwa 11% Ausbeute. Ebenso ergibt die Einw. von HNO_3 gewöhnlicher Konz. auf KClO_3 , wenn man wiederholt auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, ein Gemenge von KNO_3 und KClO_4 mit 30% Ausbeute von letzterem Salz. Wasserfreie HNO_3 verhält sich ebenso, während rauchende (wahrscheinlich wegen der reduzierenden Wrkg. der niederen Oxyde des N) so gut wie kein KClO_4 liefert. H_3PO_4 liefert dagegen KClO_4 , ebenso CrO_3 (mit 15 bzw. 11% Ausbeute). HClO_3 oxydiert das KClO_3 nicht. Die gesätt. Lsg. von $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, die 25%ig. der Weinsäure, Essigsäure (wasserfrei und verd.), die 50%ige Lsg. von $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$, die 25%ige der Milchsäure, die 20%ige der HMnO_4 und der $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zers. auch beim Kochen das KClO_3 nicht. Andere Säuren wie Ameisen-, Trichloressig-, Fluß- und Salzsäure zersetzen zwar das KClO_3 , liefern jedoch kein KClO_4 . Eine Beziehung zwischen dem verschiedenen Verh. dieser Säuren und ihrer Konz. an H-Ionen konnte nicht aufgefunden werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 143—44. Januar 1922 [8/10. 1921.] Madison [Wisconsin.] BÖTTGER.

Umberto Sborgi und Carlo Franco, *Wechselseitige Fällung von $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und NH_4Cl bei der technischen Herstellung von Borax durch die doppelte Umsetzung $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$* . Vf. berichten eingehend über frühere Arbeiten zur technischen Herst. von Borax (Gazz. chim. ital. 51. II. 1; C. 1922. I. 7). Bei der Aufbereitung der Mutterlaugen beobachteten sie, daß die Herstellungsgleichung vor allem bei erhöhter Temp. umkehrbar ist:



erkennbar am Auftreten von NH_3 -Geruch. Die Verhältnisse wurden bei verschie-

denen Temp. von 10° bis zum Kp. der Mutterlauge (124°) eingehend studiert. Das Optimum, erkennbar an der geringsten B. von NaCl, liegt bei 37°. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 4. 245—49. Juni. Pisa, Univ.) GRIMME.

Otto Ruff, *Reaktionen an metallischen Grenzflächen*. Vf. hat beobachtet, daß Ca, welches mit positiveren Metallen oder mit Ca_3N_2 legiert ist, leichter N_2 aufnimmt als reines Ca. Er schließt daraus, daß die heteropolare Beschaffenheit einer metallischen Grenzfläche die Bindung eines homöopolaren Gases begünstigt, von dem deshalb angenommen wird, daß es durch die Oberflächenvalenzen des Metalls Influenzladungen erhält, welche seine Lage zur Oberfläche und sein Verh. dieser gegenüber bestimmen. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 419—24. 17/3. Breslau, Techn. Hochschule.) BÖTTGER.

Edouard Grobet, *Über die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Aluminiumsalze*. Vf. hat die Rk. zwischen Al-Salzen u. NaOH mit Hilfe der thermometrischen Titrationsmethode (vgl. Journ. de Chim. physique 19. 324; C. 1922. IV. 521) untersucht. Die so erhaltenen Reaktionskurven lassen folgendes erkennen: 1. Durch Zusatz von NaOH zu Lsgg. von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ geringerer Konz. bilden sich nacheinander $\text{Al}(\text{OH})_3$ u. die Aluminate $\text{Al}(\text{OONa})$ u. $\text{Al}(\text{ONa})_2$. — 2. Unter gleichen Bedingungen bilden sich aus AlCl_3 , aus $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ u. aus Alaun $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{ONa})_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Al}(\text{ONa})_3$. — 3. Durch Fällung konz. Lsgg. des Nitrats, Chlorids und Sulfats entstehen basische Salze der Form $\text{AlX}_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ oder $\text{Al}_2(\text{Y}_2)_3 \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3$, dann $\text{Al}(\text{OH})_3$ und die Aluminate $\text{Al}(\text{OONa})$ und $\text{Al}(\text{ONa})_2$. — 4. Konz. Lsgg. von *Aluminiumkaliumalaun* bilden nacheinander $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{ONa})_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Al}(\text{ONa})_3$. Vf. hat diese vier Fälle auch nach der Methode der elektrischen Leitfähigkeit untersucht u. recht gut vergleichbare Resultate erhalten. (Journ. de Chim. physique 19. 331—35. 31/12. 1921. [30/1. 1922!] Lausanne, Lab. de Chim. phys. de l'Univ.) R. J. MEYER.

Hubert Thomas Stanley Britton, *Das System Kaliumsulfat-Aluminiumsulfat-Wasser bei 25°*. Gesätt. Lsgg. von K_2SO_4 und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ in verschiedenen Verhältnissen gemischt wurden im Thermostaten bis zur Erreichung des Gleichgewichtes drei bis vier Tage lang bei $25 \pm 0,1^\circ$ gerührt. Bei der Herst. muß die Temp. möglichst niedrig gehalten werden, um Trübungen infolge Hydrolyse zu vermeiden, was besonders für die an Al-Salz armen Lsgg. gilt. Die Analyse der gesätt. Lsgg. wurde nach Erreichung des Gleichgewichtes durch Titration mit 0,1-n NaOH und Phenolphthalein und Best. der Gesamt- H_2SO_4 mit BaCl_2 in stark salzsaurer Lsg. ausgeführt. Die Ergebnisse werden tabellarisch und graphisch wiedergegeben. Die Isotherme Abszisse: Prozent $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Ordinate: Gramm W., in denen 100 g des Gel. eine gesätt. Lsg. geben — hat drei Äste, entsprechend den drei fl. Phasen, die in bezug auf K_2SO_4 , Alaun und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gesätt. sind. An den beiden Schnittpunkten ist die Lsg. in Gleichgewicht mit zwei festen Phasen, nämlich mit K_2SO_4 und Alaun, bzw. mit Alaun und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Es ergibt sich, daß der Bodenkörper bei 100 bis etwa 90% K_2SO_4 in der Lsg., aus K_2SO_4 , in dem großen Intervall bis herab zu etwa 6% K_2SO_4 aus Alaun und bei ganz kleinen Konz. an K_2SO_4 aus $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ besteht. (Journ. Chem. Soc. London 121. 982—86. Juni. [7/3.] University of London. KING'S College.) R. J. MEYER.

E. Moles und M. Crespi, *Zur Kenntnis des thermischen Zerfalls von Kaliumpermanganat*. Reines trockenes KMnO_4 zerfällt merklich erst bei 200°. Die bei niedrigeren Temp. beobachteten Drucke stammen aus Carbonat und W. enthaltenen Prodd. Die Zers. wird bei 240° vollständig. Die O_2 -Drucke des Rückstandes entsprechen bis etwa 485° denen des reinen MnO_2 . Von da ab weichen beide Dissoziationskurven von einander ab. Diese Abweichung deutet auf die B. des von ASKENASY und SOLBERG (NERNST-Festschr., 53; C. 1912. II. 698) angenommenen

Komplexes. Die Absorptionsgleichgewichte fallen mit dem Entwicklungsgleichgewicht nicht zusammen, was auch beim MnO_2 nicht der Fall ist. Aus dem Dissoziationswerte für $KMnO_4$ läßt sich die Dissoziationswärme dieses Salzes zu etwa 60000 cal berechnen. Durch konduktometrische Titrierung ist die Abwesenheit von freiem KOH im Rückstand nachgewiesen worden. Man ist daher genötigt, nur die B. von K_2MnO_4 anzunehmen. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 337—45. 17/3. 1922. [Dez. 1921]; Madrid, Lab. de Investigaciones fisicas.) BÖTTGER.

Arthur Rosenheim und Gert Trewendt, *Komplexe Uranylhypophosphite*. Vff haben zwei Reihen von Uranylhypophosphiten darstellen können, die den von KOHLSCHÜTTER (LIEBIGS Ann. 311. 1; C. 1900. II. 22) unters. Sulfiten in vielen Beziehungen entsprechen. — *Uranylhypophosphit*, $UO_2(H_2PO_3)_2$, aus 1 Mol. $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und 4 Mol. $NaH_2PO_3 \cdot H_2O$, durch Schütteln der Lsg. mit dem zuerst ausgeschiedenen Öl erhalten, bildet gelbe kleine Prismen, in W. zwl.; bei einer anderen Darst. mit 3 Mol. W. — Löst sich l. in Uranylnitratlg. und in Alkalihypophosphitleg. auf, wobei kationische wie anionische Uranylhypophosphitkomplexe zu entstehen scheinen. Von letzteren wurden dargestellt: *Natrium-Uranylhypophosphit* $Na[(UO_2)_2(H_2PO_3)_6] \cdot 4,5$ und $6H_2O$, *Kalium-Uranylhypophosphit* $K[(UO_2)_2(H_2PO_3)_6]$, *Ammonium-Uranylhypophosphit* $NH_4[(UO_2)_2(H_2PO_3)_6]$, *Guanidinium-Uranylhypophosphit* $CN_3H_6[(UO_2)_2(H_2PO_3)_6]$. — Als Vertreter einer anderen Reihe entsteht bei Anwendung eines größeren Überschusses an Natriumhypophosphit das Salz $Na_2[(UO_2)_2(H_2PO_3)_6]$ mit 3,5 und $5H_2O$. Große rechteckige Platten, während die anderen Alkalihypophosphite auch unter diesen Bedingungen die 1:5-Salze geben. Die beschriebenen Verbb entsprechen den Sulfiten KOHLSCHÜTTERS: $B_2[(UO_2)_2(SO_3)_2]$ und $R_2[(UO_2)_2(SO_3)_2]$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1957—60. 8/7. [18/4.] Berlin, Wissenschaftl.-chem. Lab.) R. J. MEYER.

Albert G. Loomis, *Untersuchung des Systems Ammoniak: Magnesium: Quecksilber*. Die Bildung von *Magnesiumhexammoniat*. Die Krystalle, welche entstehen, wenn Mg-Amalgam NH_3 absorbiert, sind stark metallglänzend. An der Luft, ebenso wenn der Druck des mit ihnen in Berührung befindlichen NH_3 unter 2 Atmosphären sinkt, zers. sie sich. Amalgame mit mehr als 0,15% Mg werden durch die Berührung mit überschüssigem NH_3 fest, während konzentriertere Amalgame fest werden, wenn auf 100 g Amalgam mehr als 0,035 Mol NH_3 kommen. Um die Zers. der festen Phase zu verfolgen, wurden nacheinander gleich große Voll. NH_3 aus der Versuchsröhre entfernt und der dann vorhandene Druck ermittelt. Die Anwendung der Phasenregel auf die erhaltenen Kurven ergab dann, daß außer der Gasphase zwei feste Phasen anwesend sind, von denen wenigstens eine von veränderlicher Zus. ist. Ein Verf. zur Darst. reiner Mg-Amalgame und zur Best. des Verhältnisses, in dem Mg und NH_3 mit einander verbunden sind, wird beschrieben. Die Anwendung des letzteren ergab, daß in Amalgamen von sehr verschiedener Konz. 1 Mg mit 6 NH_3 verbunden ist. Die Löslichkeit des Mg in Hg, ebenso diejenige des Au in reinem Hg und in Mg-Amalgamen bei $22,4^\circ$ wurde bestimmt. Verschiedene Verf. zur Best. des in den Krystallen im gebundenen Zustand enthaltenen Hg werden diskutiert, und es wird eine Proportion entwickelt, mittels deren es möglich ist, die Zus. durch die Analyse der von den Krystallen abfiltrierten Fl. zu ermitteln. Die Löslichkeit der Krystalle in reinem Hg bei $22,4^\circ$ wurde gemessen. Die in den Krystallen neben 1 Mg (und 6 NH_3) enthaltene Anzahl von Atomen Hg ist 18. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 8—19. Januar 1922. [4/8. 1921.] Berkeley [Californien], Univ. v. Californieu, Washington [D. C.]) BÖTTGER.

A. Eucken und O. Neumann, *Zur Frage nach der Existenz dampfförmiger Metallverbindungen*. Zur Prüfung der Existenzmöglichkeit der Verb. Na_2Hg wurde eine an Hg reichere Legierung unter konstantem Druck dest. und die Zus. des Destillates ständig verfolgt. Der App. war aus Eisen verfertigt. Bis zu einer

Konz. von etwa 6% Na geht praktisch reines Hg über, dann dest. auch merkliche Mengen von Na mit, doch ist der Dampf stets Na-ärmer als die Mischung. Vff. kommen zu dem Schluß, daß es bei etwa 500° im Dampfzustande keine NaHg-Verb. geben kann. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 322—24. 1/7. [19/6.] MARK.

A. Sieverts und H. Theberath, *Die Zerfallsgeschwindigkeit des Silberpermanganats*. Die Zers. des AgMnO_4 verläuft, wie schon GORGEN (C. r. d. l'Acad. des sciences 114. 912) angegeben hat, in der Hauptsache nach dem Schema: $\text{AgMnO}_4 = \text{AgMnO}_3 + \text{O}$. Bei Ggw. von W. bindet der Rückstand $\frac{1}{2}$ H_2O . Der Verlauf der Zers. bei 30° läßt sich weitgehend durch die für eine autokatalytische Rk. geltende Gleichung $dx/dt = Kx(a - x)$ ausdrücken, in der a die anfangs vorhandene, x die zur Zeit t zers. Menge AgMnO_4 bezeichnet. Das Zersetzungsprod., dessen chemische Natur nicht näher aufgeklärt wurde, beschleunigt also die Rk., und zwar proportional seiner M. Die Konstanten der Zersetzungsgeschwindigkeit sind bei AgMnO_4 -Präparaten aus verschiedenen Herstat. verschieden. Von großem Einfluß ist die Ggw. von W. Trockenes AgMnO_4 zerfällt auch bei 50° noch sehr langsam. Geringe Mengen W. erhöhen die Zerfallsgeschwindigkeit sehr stark; weitere Vermehrung des Wasserzusatzes wirkt verhältnismäßig wenig. Zusatz von Bimssteinpulver oder Zersetzungsprod. verändert nur die Anfangsgeschwindigkeiten. Der Einfluß der Temp. ist bedeutend: bei 0° hört der Zerfall auch bei Ggw. von W. und Zersetzungsprod. völlig auf. Bei 50° läßt sich der Zersetzungsvorgang nicht mehr durch dieselbe Gleichung wiedergeben wie bei 30°; die x, t-Kurven für 50° sind durch einen längeren, fast geradlinigen Teil ausgezeichnet. Der Vergleich mit den 30°-Vers. ergibt, daß durch den Temperaturzuwachs um 20° die Anfangsgeschwindigkeiten auf das 12- bis 20-fache, die mittleren Geschwindigkeiten zwischen 10 und 38% Zers. auf das 6,1—7,6-fache, zwischen 38 und 57% auf das 3,4 bis 4,3-fache steigen. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 463—76. 17/3. 1922. [6/12. 1921.] Greifswald. Stuttgart.) BÖTTGER.

George Ernest Collins und John Kerfoot Wood, *Das Verhalten der Zinnsäure gegen Chlorwasserstoffsäure*. In einer früheren Mitteilung (Journ. Chem. Soc. London 121. 441; C. 1922. III. 28) wurde die Auffassung entwickelt, der Übergang zwischen α - und β -Zinnsäure sei ein langsam fortschreitender Kondensationsprozeß, der sich zwischen den positiven und negativen Teilchen der amphoteren Substanz abspiele, also einer Art Selbstneutralisation. Vff. erörtern zunächst die Folgerungen, die sich aus einer solchen Hypothese ergeben, und berichten dann über ihre Verss., die sich auf die Einw. der HCl auf α - und β -Zinnsäure beziehen. Diese Einw. ist im ersten Stadium eine Adsorption, deren Betrag von der Oberfläche des Adsorbens abhängt, woraus folgt, daß die stärker kondensierte β -Form geringere Neigung zur Adsorption besitzt als die α -Form. Als zweites Stadium folgt eine chemische Rk. mit der adsorbierten HCl die zu einer gewissen Menge Chlorid führt, dessen Dissoziationsgrad von der Konz. der freien HCl abhängt. Hierdurch nehmen die komplexen Partikel eine positive Ladung auf, und es hängt dann von dem Verhältnis ihrer Masse zur Ladung ab, ob ein Partikel sich aus dem Verbande des Gels lösen kann. Daraus folgt, daß die β Form mit ihrer größeren Masse, der Peptisation, also der Überführung in den dispersen Zustand, schwerer zugänglich ist, umgekehrt aber leichter koaguliert wird. Andererseits wirkt die adsorbierte HCl noch in anderer Richtung, nämlich spaltend, auf die salzähnlichen Zinnsäurekomplexe, d. h. im Sinne der Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha$, und zwar um so stärker, je höher die Konz. und die Temp. und je länger die Zeit der Einw. ist. Hieraus ergibt sich, daß sich nach längerer Zeit zwischen dem Kondensationsgrade der Zinnsäure ($\alpha:\beta$), der HCl und der dispersen Substanz ein Gleichgew. einstellen wird. Bis zu diesem Punkt wird sich die Zus. der Fl. ständig ändern, und die Beträge an Zinn in kolloider und in molekular gel. Form werden wechseln.

Vf. finden diese Voraussetzungen durch ihre Verss. bestätigt. Der Gang derselben ist derart, daß α - und β -Zinnsäure, erstere aus SnCl_4 mit Marmor in der Kälte gefällt, letztere aus Sn und konz. HNO_3 dargestellt, in lufttrockenem Zustande, gepulvert mit HCl wachsender Konz. bei 25° in der Art wie bei Löslichkeitsbest. behandelt werden. Die von Zeit zu Zeit vorgenommene Analyse der Lsgg. wird 1. im Papierfilterfiltrat und 2. im Colloidiumfiltrat (Ultrafiltrat) vorgenommen. Ersteres enthält alle kolloid und molekular gel. Zinnsäure, letzteres nur die molekular gel. In diesen Filtraten wird Sn nach Red. mit Al jodometrisch u. die HCl acidimetrisch bestimmt. Die Gesamtversuchsdauer erstreckte sich über mehr als 200 Tage. Die mitgeteilten Tabellen zeigen, daß nur die Mischungen mit etwa 0,4 n-HCl im Gleichgewicht waren und daß in diesen der in Lsg. gegangene Anteil fast gleich Null war. Es scheint, daß eine gewisse Minimumkonz. der HCl erforderlich ist, ehe α - oder β -Zinnsäure dispergiert wird. Die Filtrate zeigen zum Teil eine Zunahme an Sn mit der Zeit, zum Teil auch eine Abnahme; doch trat letzteres nur in den Fällen ein, in denen eine Gelbildung begonnen hatte, was wahrscheinlich nach hinreichender Zeit mit der Anreicherung des Sn in der Lsg. ganz allgemein eintreten dürfte. In den Ultrafiltraten überwog die Abnahme des Sn mit der Zeit, manchmal zeigte sie sich auch dann, wenn das Filtrat eine Zunahme zeigte; hierfür scheint eine langsam fortschreitende Hydrolyse maßgebend zu sein. In bezug auf die Konz. der HCl ist zu bemerken, daß diese meist in den Filtraten höher war als in den Ultrafiltraten, was seine Ursache in der Adsorption der Ionen H^+ und Cl^- durch kolloide Teilchen hat, die im Ultrafiltrat fehlen. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1122—33. Juni. [21/3.] Manchester, Coll. of Technology.) R. J. MEYER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Hans L. J. Bäckström, *Über die Löslichkeiten des Calcits und des Aragonits.* (Medd. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst. 4. Nr. 11. 1—11. 24/11. 1920.* — C. 1921. III. 211.*) BÖTTGER.

Saller, *Graphitvorkommen im schwedischen Norrland.* Nach einem Bericht von GEIGER sind im Regierungsbezirk Norbotten geringere Mengen, im südöstlichen Teil des Jukkasjärvikirchspiels größere Mengen Graphit gefunden worden. Es handelt sich dabei um amorphes Graphit, für dessen Verwendung noch größere Absatzgebiete zu suchen sind. (Bayer. Ind.- u. Gewerbebl. 108. 85. 20/5.) NEIDH.

K. Schloßmacher, *Der Charakter des derzeitigen Erzbestandes des Mansfeldischen Kupferschiefers.* Um einen Beitrag zur Geschichte der Entstehung des Kupferschiefers zu geben, zeigt Vf. an Mikrophotographien von Buntkupfererz, Kupferglanz und Kupferkies, daß diese 3 Mineralien sekundären Charakter haben. Sie zeigen gangförmiges Auftreten und Erscheinungen, die auf Verdrängungs- bzw. Umsetzungsvorgänge, veranlaßt durch zirkulierende Lsgg. schließen lassen. Über die primäre Herkunft und die primäre Form des Auftretens der Bestandteile der Erze dieser Lagerstätte wird nichts ausgesagt. (Metall u. Erz 19. 109—12. 8/3. Berlin.) ZAPPNER.

Herbert G. Officer, *Geologie des Huantajaya Silberdistriktes.* Nach einleitenden Bemerkungen über die geographischen und klimatischen Verhältnisse sowie über die Geschichte dieses in der Provinz Tarapaca (Chile) gelegenen Silberdistriktes werden eingehend seine Geologie und die Bildungsverhältnisse besprochen. (Engin. Mining Journ.-Press. 113. 568—72. 8/4.) DITZ.

*) In der dort stehenden Tabelle fehlt in der Überschrift zu Spalte 6: 9×10^4 .

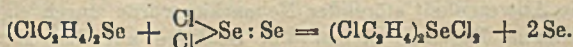
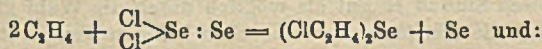
D. Organische Chemie.

Gösta Åkerlöf, *Die Neutralsalzwirkung bei höheren Salzkonzentrationen auf die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats und auf die Wasserstoffionenaktivität des Katalysators.* (Medd. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst. 4. Nr. 13. 1—40. 9/3. 1921.* Stockholm, Nobelinst. — C. 1921. III. 1155.) BÖTTGER.

Wendell M. Latimer, *Die Verteilung der Wärmeenergie in den Tetrachloriden des Kohlenstoffs, Siliciums, Titans und Zinns.* Vf. maß die spezifische Wärme von CCl_4 , SiCl_4 , TiCl_4 u. SnCl_4 von der Temp. der fl. Luft bis 298° in absol. Zählung; diejenige von CCl_4 wurde, um den ganzen Verlauf der spezifischen Wärme dieser Verb. festzulegen, bei noch tieferen Temp. (bis $39,1^\circ$ absol.) gemessen. Ferner wurden für die Schmelzwärme bei den in Klammern stehenden absol. Temp. die folgenden Werte (cal/g) gefunden: CCl_4 : 4,1—4,22 (249°); SiCl_4 : 10,85 ($203,3^\circ$); TiCl_4 : 11,77 ($248,0^\circ$); SnCl_4 : 8,38—8,42 ($239,9^\circ$). Die Umwandlungswärme von CCl_4 bei $224,6^\circ$ (absol.) beträgt 7,10—7,19 cal. pro g. Ferner wird die Entropie einer jeden der 4 Verb. bei 290° (absol.) u. die Entropieänderung bei der B. der Verb. aus den Elementen berechnet. Die erhaltenen Werte werden mit Rücksicht auf die MM. der in Betracht kommenden Atome verglichen, wobei sich ergibt, daß die Differenz in den Entropien der Tetrachloride gänzlich von dem Unterschied in der M. der positiven Atome herrührt. (Journ. Amer. Chem. Soc. 44. 90—97. Jan. 1922. [20/10. 1921.] Berkeley [Californien], Univ. von Californien.) BÖTTGER.

E. Yamasaki, *Die stufenweise Hydrolyse von Triacetin.* Vf. weist darauf hin, daß seine Ergebnisse (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1455; C. 1920. III. 473) diejenigen von J. MEYER (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 186; C. 1907. I. 1776. Ztschr. f. Elektrochem. 13. 485; C. 1907. II. 1155. Ztschr. f. physik. Ch. 66. 87; C. 1909. I. 1645. Ztschr. f. physik. Ch. 67. 257; C. 1909. II. 1213) bestätigen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 426. Febr. 1922. [20/12. 1921.] Tokyo, Japan.) SONN.

C. E. Boord und F. F. Cope, *Die Einwirkung von Selenmonochlorid auf Propylen, Butylen und Amylen.* Die Rk. zwischen Se_2Cl_2 und Olefinen verläuft in 2 Stufen:



Verteilt man das Se_2Cl_2 oder seine Lsg. in einer Olefin-Atmosphäre, so kann man die Rk. bei der ersten Stufe festhalten. Auf diese Weise haben Vf. *Bis-(β -chlorpropyl)-selenid*, *Bis-(β -chlorbutyl)-selenid* und *Bis-(β -chloramyl)-selenid* dargestellt. — Leitet man die Olefine in Se_2Cl_2 oder dessen Lsg. ein, so entstehen durch Einw. des überschüssigen Se_2Cl_2 (s. o) die Dichloride der erwähnten Selenide.

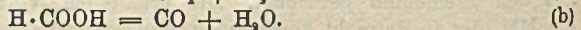
Experimentelles. *Selenmonochlorid*, Se_2Cl_2 in Bzl.-Lsg. — Man übergießt 200 g Se in einer 1-l.-Flasche mit 800 ccm Bzl. und leitet rasch Cl_2 ein, bis 89,46 g absorbiert worden sind. Von unverändertem Se — dessen Menge das gebildete Se_2Cl_2 zu berechnen gestattet — wird abfiltriert. — *Propylen*, *Butylen* und *Amylen* wurden durch Erhitzen der Alkohole mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ bei Temp. von 360 bzw. 340 und 335° dargestellt. — *Bis-(β -chlorpropyl)-selenid*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Se}$. Citronengelbes Öl, Kp_{10} 134° . — *Bis-(β -chlorpropyl)-selenidichlorid*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{Se}$. Aus Chlf. weiße Krystalle, F. 81° . — *Bis-(β -chlorbutyl)-selenid*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{Se}$. Gelbes Öl, Kp_3 138° . — Färbt sich an der Luft allmählich dunkel. — *Bis-(β -chlorbutyl)-selenidichlorid*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{Se}$. Das ölige Rohprod. ließ sich auch unter stark vermindertem Druck nicht ohne Zers. destillieren. — *Bis-(β -chloramyl)-selenid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{Se}$. Rötlich-gelbes Öl, Kp_{10} 158° (teilweise Zers.). — *Bis-(β -chloramyl)-selenidichlorid*. Das ölige

Rohprod. enthielt viel Selenid. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44 395—401. Febr. [25/11. 1921.] 1922. Columbus, Ohio, Univ.)
SONN.

C. N. Hinshelwood, H. Hartley und B. Topley, *Der Einfluß der Temperatur auf zwei verschiedene Arten der Zersetzung von Ameisensäure*. Vff. suchen, durch die Beobachtung der Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von Ameisensäure die Frage zu beantworten, ob die „kritische“ Energie allein die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Wenn ϵ_1 und ϵ_2 die kritischen Energien für zwei Alternativrkk. sind, so ist das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{RT}}, \text{ wobei } N_1 \text{ bzw. } N_2 \text{ die Zahlen der Moleküle von der kritischen}$$

Energie ϵ_1 bzw. ϵ_2 sind. Wenn die Zahl der aktiven Moleküle allein für die Zerfallgeschwindigkeit maßgebend ist, so muß ein geringer Unterschied der kritischen Energie einen großen Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit hervorrufen. Die untersuchte Zers. von Ameisensäure verläuft auf 2 Wegen nach den Gleichungen:



Unter Zugrundelegung des Wertes 69400 cal. für die Verbrennungswärme der Ameisensäure kann man nach dem NERNSTschen Wärmethorem die Gleichgewichtskonstanten der Rkk. (a) und (b) berechnen. Sie befinden sich in Übereinstimmung

mit der von HABER berechneten Gleichgewichtskonstante $\frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$. Hierauf

wurden die Zersetzungsgeschwindigkeiten von Ameisensäure zwischen 240 u. 300° gemessen. Beide Rkk. (a) und (b) scheinen hauptsächlich an der Oberfläche des Glasgefäßes stattzufinden und gehorchen der monomolekularen Reaktionsgleichung; ihr Temperaturkoeffizient ist aber sehr verschieden. Gemessen wurde die Druckzunahme während der Zers. unter gleichzeitiger Analyse des erhaltenen Gasgemisches. Von größtem Einfluß auf das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten nach (a) und (b) war die Beschaffenheit der Glasoberfläche des Reaktionsgefäßes. Eliminiert man diesen Einfluß so gut als möglich durch die Wahl gleicher Gefäße, so findet man, daß die Rk. (a) einen wesentlich höheren Temperaturkoeffizienten hat als (b). Die Abwesenheit störender Nebenrkk. wurde durch eigene Verss. bewiesen. Aus diesem Ergebnis ziehen Vff. Schlüsse auf den Mechanismus der heterogenen Katalyse und folgern, daß die Rk. hauptsächlich in einer Schicht von molekularer Dicke an der Oberfläche vor sich geht. (Proc. Royal Soc. London [Serie A.] 100. 575—81. 1/3. 1922. [25/10. 1921.])
MARK.

Erich Müller, *Die katalytische Dehydroxydation der Ameisensäure*. (Vgl. K. SPONSEL, Ztschr. f. Elektrochem. 27. 558 und 563; C. 1922. I. 447 und 1013.) Vf. zeigt, daß die stärkste katalytische Wrkg. auf die Dehydroxydation der Ameisensäure nicht, wie bisher angenommen, dem Rh sondern dem Os zukommt. Käufliches Os wurde im O₂-Strom erhitzt u. die Übersmiumsäure in NaOH dest. Das osmiumsaure Na zerfällt beim Erhitzen mit W. und A. in Osmiumoxydhydrat und Osmiumsäure. Man reduziert mit H₂ zum Metall. Hierauf wurde der Einfluß der Reduktionstemp. auf die katalytische Wrkg. des Os untersucht und gefunden, daß 150° die günstigste Temp. ist. Die Säurekonz. verändert die Katalysatorwrkg. in dem Sinn, daß nur die Anfangskonz. der Säure für seine Wirksamkeit maßgebend zu sein scheint. Zusatz von Natriumformiat hat keine Änderung der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge, wohl aber stellt diese sich rascher ein. Die Geschwindigkeit ist der Menge des Katalysators proportional. Vf. ist der Ansicht, daß die Aktivität des Rh stets auf Os-Beimengungen zurückzuführen

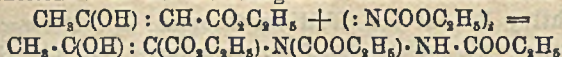
sei. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 307—10. 1/7. [10/4.] Dresden, Techn. Hochschule.) MARK.

Eric Keightley Rideal und William Thomas, *Die Autoracemisierung von Kaliumchromiozalat*. Vff. haben die Absorptionskurve und die Geschwindigkeit der Autoracemisierung von *Kaliumchromiozalat* bei verschiedenen Temp. bestimmt. — Der Temp.-Koeffizient wurde zu annähernd 1,75 je 10° und der kritische Energiezuwachs zu 9650 cal. je g-Molekül gefunden. — Das Absorptionsspektrum in W. weist Absorption innerhalb der Region λ 4000—4250 Å.-E. und einen Streifen bei λ 5500—6000 Å.-E. auf. — In Aceton ist die Geschwindigkeit der Autoracemisierung sehr herabgesetzt. — Die Verschiedenheit der Geschwindigkeit steht anscheinend in Beziehung zu der Ionisation in Lsg. (Journ. Chem. Soc. London 121. 186—202. Jan. [30/11. 1921.] 1922. Cambridge, Univ.) SONN.

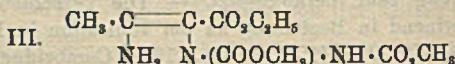
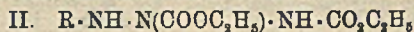
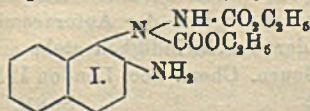
P. Karrer und P. Peyer, *Über die methylierte Zuckersäure und methylierte Schleimsäure*. Deren Methyl ester wurden bei Vormethylierung mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ und Nachmethylierung mit CH_3J u. AgO erhalten. Sie sind all. in W. — *Tetramethylzuckersäuredimethylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_8$, zuckersaures K wurde in konz. NaOH u. wenig W. gel. und bei 85° in Anteilen mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ und 25%ig. NaOH unter Rühren versetzt. Lsg. eingengt, h. vom Na_2SO_4 abfiltriert, mit H_2SO_4 neutralisiert im Vakuum zur Trockne verdampft u. mit CHCl_3 ausgezogen. Rückstand der CHCl_3 -Lsg. im Hochvakuum dest. Kp._{0,3} 180—190° des partiell methylierten zähfl. Sirups. Mit AgO u. CH_3J Rk. unter Selbsterwärmung, dann einige Tage auf dem Wasserbade erhitzt. Vom CH_3J abdest., Rückstand mit Chlf. extrahiert. Bei Dest. Sirup, Kp.₁ ca. 150°, erstarrt beim Stehen. Krystallm. abgesaugt, aus Ä. derbe Nadeln oder Platten, F. 68°, ll. in W., Chlf. und Ä. $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +3,88^\circ$ bzw. $+10,26^\circ$. — *Tetramethylzuckersäurediamid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$, beim Stehen des Esters mit konz. wss. NH_3 bei 0°. Glänzende, rhombisch aussehende Platten, F. 237° (bei 110° getrocknet). $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +12,22$. — *Tetramethylschleimsäuredimethylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_8$, Darst. und Isolierung ähnlich wie bei der Zuckersäure. Monoklin oder rhombisch aussehende Tafeln, F. 103°. — *Trimethylschleimsäuredimethylester*, krystallisiert nach der Methylierung der Schleimsäure mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ u. NaOH aus dem mit CHCl_3 isolierten Sirup. Kleine Nadelchen, aus A. (bei 60° getrocknet) F. 165—166°, fast unl. in Ä. Neutrale Rk. — *Tetramethylschleimsäurediamid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$, Darst. wie beim Zuckersäurederiv. Kleine, tafelige Krystalle, F. 276°. — *Tetramethylzuckersaures Ba*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Ba}$, aus Ester mit konz. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. bei 3-städz. Erwärmen auf ca. 85°. Lsg. mit CO_2 gesätt., Filtrat eingengt. Aus der Mutterlauge lange Nadeln, ll. in W. (bei 100° getrocknet). — *Ag-Salz*, aus dem Ba-Salz in h. W. mit AgSO_4 . Filtrat bei Lichtabschluß im Vakuum eingetrocknet. Weißes Pulver, ll. in W. (Helv. chim. Acta 5. 577—81. 1/7. [17/5.] Zürich, Chem. Lab. d. Univ.) BÄNFY.

Otto Diels, *Über die Azoesterreaktion der Amine und Enole*. (Vorläufige Mitteilung.) α -Naphthylamin, naphthionsaures Na, meso-Anthramin, Anilin, o- und p-Toluidin, m- und p-Xylidin, N-Dimethylanilin, N-Dimethyl- α - u. β -naphthylamin und Codein vermögen mit Azoestern zu Additionsprodd. zusammenzutreten. Die Struktur dieser letzteren entspricht nicht in allen Fällen dem gleichen Typus; es gibt vielmehr 1. solche Additionsprodd., die den Azoester fest in den aromatischen Kern aufgenommen haben [Naphthylamintypus (I)]; 2. existieren solche Additionsprodd., die zwar an und für sich gut definiert und beständig sind, die aber von irgend welchen Agenzien nur nach vorhergehender Spaltung in die Komponenten angegriffen werden [Anilintypus (II)]; 3. treten N-Dimethylanilin und andere tertiäre Amine mit Azoester zu Additionsprodd. zusammen, die von Säuren unter B. von CH_2O , Hydrasoester u. der entsprechenden sekundären Base gespalten werden (N-Dimethylanilintypus). — Auch β -Aminocrotonsäureester tritt mit Azoester sofort

zusammen (III.). — *Enole* vermögen — wie es scheint, ausnahmslos — Azoester zu addieren; so entsteht z. B. aus Acetessigester und Azoester nach der Gleichung:



dasselbe Prod., das durch Hydrolyse von III. gebildet wird. Außerordentlich schnell verläuft die Azoesterrk. bei Enolen, wenn man zu dem Gemisch der Komponenten eine ganz kleine Menge K. Acetat hinzufügt. — Auch mit Verbindungen wie *Malonester*, *Cyanessigester*, *Malonitril* usw. tritt der Azoester zusammen.



— α -[*N,N'*-Dicarbomethoxyhydrasino]- β -aminocrotonsäureester (III.), $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_4$. Man versetzt eine Lsg. von 17,7 g β -Aminocrotonsäureester in 40 ccm Ä. mit 20 g Azodicarbonsäuredimethylester. Aus sd. CH_2OH umkryst., F. 140°. Reichlich l. in A., Aceton u. Eg., wl. in Ä., PAe. u. k. Bzl. — α -[*N,N'*-Dicarbomethoxyhydrasino]-acetessigester, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_4$. Durch Erhitzen des Gemisches der Komponenten, bis Rk. eintritt; diese verläuft ziemlich stürmisch. Aus h. CH_2OH umkrystallisiert, F. 113°. — γ -[*N,N'*-Dicarbomethoxyhydrasino]-acetylaceton, $(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{CH} \cdot \text{N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4$. Man fügt zu einem Gemisch von 1 ccm Keton, 1,8 ccm Azoester und 2 ccm 95%ig. A. eine Messerspitze krystallisiertes K. Acetat; nach einigen Sekunden ist die Rk. beendet. Aus sd. W. Prismen, F. 123°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1524—28. 17/6. [30/3.] Kiel, Univ.) SONN.

E. P. Clark, *Notiz über die Darstellung von Mannose.* (Auszug.) Man fügt *Steinnußspäne* zu der 10-fachen Menge sd. 1%ig. NaOH-Lsg., entfernt sofort die Flamme, wäscht noch $\frac{1}{2}$ Stde. gut mit fließendem W. aus und trocknet. Nachdem man 500 g von diesem Material, mit 500 g 75%ig. H_2SO_4 gut gemischt, einen Tag sich selbst überlassen hat, verd. man mit 5 l W. und kocht $2\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß. Während des Siedens neutralisiert man mit einer dünnen Paste von gefällttem BaCO_3 und filtriert dann über aktiver Kohle. Das im Filtrat gel. Ba wird durch H_2SO_4 entfernt und die Lsg. unter vermindertem Druck bis zu einer Konz. von 87—88% eingedampft. Nach dem Hinzufügen des gleichen Volumens Eg. impft man und kühlt stark ab. Zur vollständigen Krystallisation sind 8 Tage nötig. Die Ausbeute beträgt 42—45%. (Journ. Franklin Inst. 193. 543. April 1922. U. S. Bureau of Standards.) SONN.

C. W. Schonebaum, *Die Einwirkung des Ozons auf reine Lösungen von Glucose, Fructose und Saccharose.* Zu den Verss. wurden jedesmal je 5 g des Zuckers in 100 W., $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 oder $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gel. Die ozonisierte Luft (App. von SIEMENS & HALSKE, Modell Oz 5) wurde mit einer Geschwindigkeit von 200 Liter in der Stde. eingeleitet; die Konz. des O_3 war 3 g im ccm; ozonisiert wurde 3 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. und bei 70°. Dann wurde auf 200 ccm aufgefüllt und analysiert. Es zeigte sich, daß in neutraler und saurer Lsg. die Ozonisierung innerhalb dreier Stdn. keine Zers. verursachte, in alkal. Lsg. eine teilweise. Weitere über 20—40 Stdn. ausgedehnte Verss. zeigten, daß die völlige Zers. des Zuckers in alkal. Lsg. (4-n. NaOH) lange Zeit braucht, daß aber schließlich alles in Ameisensäure und CO_2 , bei genügender Dauer der Einw. des O_3 in CO_2 allein umgewandelt wird und zwar bei gewöhnlicher Temp. Die Zucker der Zuckerfabriken vermögen also der Einw. des O_3 sehr wohl zu widerstehen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 44—48. 15/1. 1922. [30/11. 1921.] Amsterdam, Lab. d. Zuckerschule.) RÜHLE.

J. J. Lynst Zwikker, *Über die Konstitution der Polysaccharide.* Es werden für die *Polysaccharide* sterische Strukturformeln auf Grundlage völliger Ausfüllung

des Raumes aufgestellt. Für die Cellulose nimmt die Formel die Gestalt eines dreiwinkligen Prismas an; für Stärke ist eine Tetraederformel wahrscheinlich. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 49—53. 15/1. 1922. [1/12. 1921.] La Haye.) RÜHLE.

Emil Heuser und Wilhelm Ruppel, *Über Methyläther des Xylans*. (Vgl. HEUSER, BRADEN und KÜRSCHNER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 69; C. 1922. I. 554.) Bei der Methylierung von Xylan mit Dimethylsulfat und NaOH gelangten Vf. nur zu Prodd. von 1—1½ Methoxygruppen auf den Complex $C_6H_8O_4$, während Behandlung mit Ag_2O und CH_3J zu *Dimethylxylan*, $C_6H_8O_4(OCH_3)_2$, führte.

Versuche. 13,2 g Xylan in 200 ccm 30%ig. NaOH wurden bei 70—75° portionsweise unter starkem Rühren mit Dimethylsulfat versetzt. Nach Zugabe von 130 g Dimethylsulfat schien die Rk. beendet. Es wurden 3 g eines Methyloxylans von im Mittel 28,77% OCH_3 erhalten, ll. in k. W., Chlf. und Eg, l. in Aceton, unl. in Ä., h. l. in A. Wurde mit Dimethylsulfat vorbehandeltes Methyloxylan mit Ag_2O und CH_3J am Rückflußkühler erhitzt, so wurde ein Prod. von 33,71% OCH_3 gewonnen. — Die berechnete Menge OCH_3 (38,55%) für das *Dimethylxylan* ergab die bei der Einw. von 40 g CH_3J und 12 g Ag_2O (100°, 3 Tage im Einschmelzrohr) auf 3 g mit Dimethylsulfat erhaltenes Methyloxylan entstehende Substanz. Zähfl., gelbbrauner Sirup, der erst nach mehrtägigem Erhitzen im Vakuum bei 79° zu einer spröden M. erstarrte Erweichungspunkt 65—70° (Asche 1,20%). Ll. in k. W., die Lsg. trübt sich beim Erwärmen und Abscheidung des Prod., das sich beim Erkalten wieder klar löst. Ll. in Chlf, CH_3J , Aceton, Eg., wl. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2084—88. 8/7. [15/4.] Darmstadt, Techn. Hochschule, Inst. f. Cellulosechemie.) BEHRLE.

P. Karrer und J. O. Rosenberg, *Über Sublimationsversuche mit Kohlenhydraten*. Lävoglucosan (vgl. PICTET u. SARASIN, Helv. chim. Acta 1. 87; C. 1918. II. 710) läßt sich auch bei gewöhnlichem Druck beim Erhitzen von Stärke isolieren, wenn man folgenden Sublimationsapp (Abbildung im Original) benutzt: In einer elektrisch heizbaren Metallplatte ist eine kreisrunde Vertiefung von 1 dm Durchmesser und 3 mm Tiefe. Der obere Plattenrand ist mit Asbest verkleidet. Über die Vertiefung stellt man ein Becherglas mit fließendem W. Die Zers. von *Kartoffelstärke* begann bei 190°, bei langsamer Erhöhung der Temp. auf 220° und 6 Stdn. Einhalten dieser Temp. entstand ein nicht großes zähfl. Sublimat, das sich als *Lävoglucosan* erwies. Kleine Mengen davon sind auch aus *Tetraamylose* bei 220° unter Atmosphärendruck erhältlich. Beim Einbauen des App. in eine evakuierbare Glasglocke sind auch Sublimationen im Vakuum ausführbar. So sublimierte *Rhamnose* bei ½-stdg. Erhitzen auf 120° unter 12 mm Druck als zähe, beim Impfen erstarrende M. Die Dest. eines echten Zuckers ist also bei mäßigem Vakuum möglich. (Helv. chim. Acta 5. 575—76. 1/7. [17/5.] Zürich, Chem. Lab. d. Univ.) BENARY.

Edmund Knecht und F. P. Thompson, *Einige Beobachtungen über das Verhalten oxydierter Cellulose*. In den ersten Stadien der Oxydation von Cellulose durch Permanganat in k. saurer Lsg. ist das Ansteigen der Cu-Zahl annähernd proportional der Menge verbrauchten Oxydationsmittels. Ist ½ Atom O_2 verbraucht, so steigt die Cu-Zahl stufenweise. Die Acetylierung oxydierter Cellulose gab keinen Aufschluß über die Wrkg. der Oxydation auf die OH-Gruppen der Cellulose. Das beruhte auf der großen Abnahme der Ausbeute, hoch oxydierte Cellulose gibt viel in W. l. Prodd. beim Acetylieren. Wird unter gleichen Bedingungen nitriert, so liefert oxydierte Cellulose Prodd. mit erheblich weniger N als Cellulose. Die Oxydation setzt also die OH-Aktivität herab. Infolge der stark reduzierenden Wrkg. der oxydierten Cellulose war ein labiles Nitrat nicht zu erhalten. (Journ. Soc. Dyers Colourists 38. 132—36. Mai.) SÜVERN.

E. C. McKelvy und D. H. Simpson, *Gleichgewichte in den Systemen Schwefelkohlenstoff-Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff-Äthylalkohol*. Bei der Unters. wurde auf die Verwendung möglichst reiner Stoffe besonders geachtet, deren Darst. beschrieben wird. Folgende Zahlenwerte wurden bestimmt:

	Kritische Lösungstemp.	Kritische Konz. (% CS ₂)
CS ₂ : CH ₃ (OH)	35,7°	85
CS ₂ : C ₂ H ₅ (OH)	-24,4°	83

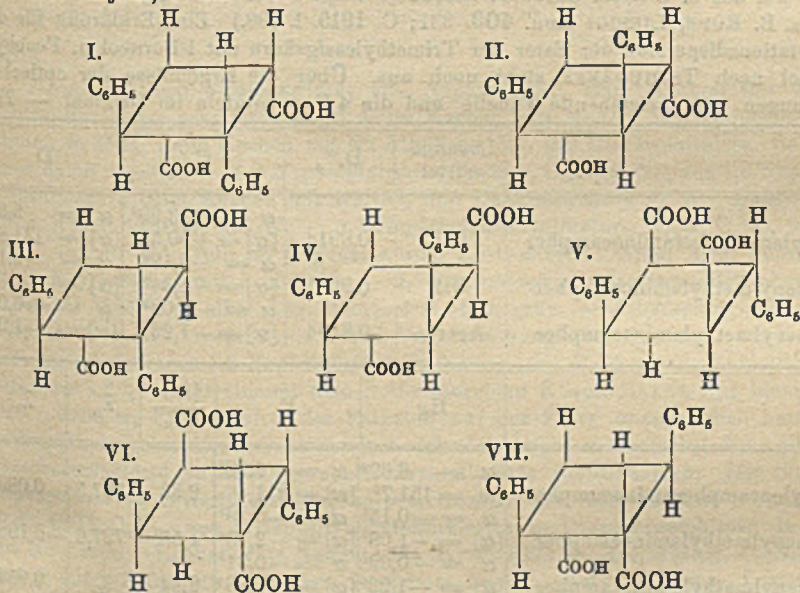
(Journ. Amer. Chem. Soc. 44. 105—15. Jan. 1922. [31/10. 1921.] Washington [D. C.], Bureau of Standards.) BÖTTGER.

R. Stoermer und F. Bachér, *Über die Konfiguration der Truxin- und Truxillsäuren*. VI. (V. vgl. STOERMER u. LAAGE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 96; C. 1921. I. 494.) Vff. wenden sich gegen die Ausführungen von DE JONG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 463; C. 1922. I. 958). Bisher stand in der Reihe der *Truxinsäuren* nur die Konfiguration der *Zetruxinsäure* (ζ -Säure) (von DE JONG ϵ -*Truxillsäure* genannt) sicher fest; dieselbe muß, da sie cis-Dicarbonensäure und in optische Antipoden zerlegbar ist, der Formel I. entsprechen. Auf diesem Wege ist es jetzt möglich geworden, auch für die 3 übrigen *Truxinsäuren* (β -, δ u. Neo-Säure) die zugehörigen Raumformeln zu bestimmen. (Theoretisch sind 6 *Truxinsäuren* möglich.) Für die *Betruxinsäure* (β -Säure) ergibt sich Formel II. (Cis-Dicarbonensäure, nicht spaltbar, leicht zu verestern), für die *Deltruxinsäure* (δ -Säure) Formel III. (Trans-Stellung der COOH- und C₂H₅-Gruppen, spaltbar, bildet kein Truxon, stabilste *Truxinsäure*) und für die *Neotruxinsäure* Formel IV. (Trans-Dicarbonensäure, spaltbar, C₂H₅-Gruppen in Cis-Stellung). Die Neo-Säure verhält sich zur β -Säure wie die δ - zur ζ -Säure (Entstehung der Cis-Form durch Anhydrid- oder Imid-B. unter Beibehaltung der Stellung der C₂H₅-Gruppen, Rückumlagerung in die zugehörige Trans-Form mit Basen bei erhöhter Temp.). Die Neo-Säure entsteht aus β -Säure beim Erhitzen mit Pyridin, Dimethylanilin oder besser mit konz. wss. NH₃, am bequemsten aber beim Erhitzen über den F., auch mit W. auf 215°; eine Rückumwandlung der Neosäure findet unter diesen Bedingungen nicht statt, wohl aber beim Erhitzen mit wss. HCl. Die Spaltung der δ - u. der Neosäure gelang unter Anwendung von Cinchonin und Chinin nacheinander. Bei der δ - u. ζ -Säure kristallisiert zuerst das Cinchoninsalz der l-Form, bei der Neosäure das der d-Form aus. Auch die FF. der Säuren zeigen eine ähnliche Abweichung; bei der δ - u. ζ -Säure schm. die aktiven Formen höher als die rac. Form, bei der Neosäure niedriger. Die aktiven Methylester schm. dagegen bei allen 3 Säuren niedriger als die rac. Ester. Die Neosäure ist im Gegensatz zur ζ -Säure pseudorac. Auffallend ist, daß die aus der Cocapflanze isolierte δ - und Neosäure zwar spaltbar, aber optisch inaktiv sind.

Bei den *Truxillsäuren* ist diese Beweisführung nicht anwendbar, weil alle 5 theoretisch möglichen Säuren nicht in optische Antipoden zerlegbar sind. Dagegen gelang es, durch Zerlegung der beiden zugehörigen Anilidsäuren festzustellen, daß die γ -*Truxillsäure*, die ein eigenes stabiles Anhydrid bildet, die Konfiguration V. und somit die α -*Truxillsäure* die Konfiguration VI haben muß. Außerdem konnte in einer noch nicht veröffentlichten Unters. (Neumärker, Diss. Rostock. 1921) gezeigt werden, daß die ϵ -*Truxillsäure* (von DE JONG β -*Cocasäure* genannt) eine Cis-Säure sein muß, weil der aus ihrem Ester mit C₂H₅MgBr entstehende ditertiäre Alkohol sehr leicht ein zugehöriges Oxyd liefert; dieser Säure entspricht also die Formel VII. Es folgt noch ein Anhang von R. STOERMER: „Über die Nomenklatur der Truxin- und Truxillsäuren und zur Abwehr der Angriffe des Herrn DE JONG“.

Versuche. *Neotruxinsäure* (IV.), F. 209°. 100 g Eg. lösen bei 20° 2,1835 g. Geht beim Schmelzen mit KOH quantitativ in δ -Säure, mit Essigsäureanhydrid bei 160° in β -Säure über, die sich als Amidsäure nachweisen läßt. — *Chlorid*,

$C_{18}H_{14}O_2Cl_2$, unbeständige Krystalle aus Bzl., F. 83–84°. — *Dianilid*, $C_{20}H_{16}O_2N_2$, Krystalle aus Eg., F. 226–227°, swl. in den meisten Lösungsm. — *Äthylester* ölig. — *Methylester*, F. 126–127°. — *d-Neotruxinsäure*, Nadeln aus verd. A., F. 236 bis 237°. $[\alpha]_D^{18} = +52,63^\circ$ (0,2558 g in 10 ccm Aceton). — *Cinchoninsalz*, Krystalle aus A., F. 216–217° (Zers.). — *l-Neotruxinsäure*, F. 236–237°, $[\alpha]_D^{20} = -53,95^\circ$ (0,1770 g in 10 ccm Aceton). — *Chininsalz*, Krystalle aus A., F. 138°. — *d-Chlorid*, Drusen aus Bzl. + PAe., F. 103–104°, $[\alpha]_D^{16} = -15,98^\circ$ (0,1477 g in 10 ccm Aceton). — *d-Dianilid*, Schuppen aus Eg., F. 226–227°, swl. in den meisten Lösungsm., $[\alpha]_D^{17} = -53,23^\circ$ (0,1711 g in 10 ccm Aceton). — *d-Amid*, Krystalle aus A., F. 260–261°, swl. — *d-Äthylester*, Nadeln aus A., F. 53°, $[\alpha]_D^{20} = +18,33^\circ$ (0,2018 g in 10 ccm Aceton). — *d-Methylester*, Krystalle aus CH_3OH , F. 100°, $[\alpha]_D^{20} = +48,11^\circ$ (0,1812 g in 100 ccm Aceton). — *l-Methylester*, F. 100–101°, $[\alpha]_D^{20} = -51,99^\circ$ (0,2412 g in 10 ccm Aceton). — *l-Athylamid*, $C_{23}H_{20}O_2N_2$, Büschel aus verd. A., F. 175°, $[\alpha]_D^{16} = +30,30^\circ$ (0,1350 g in 10 ccm Aceton). — *l-Methylamid*, Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 126–127°.



Deltruixinsäure, F. 175°, Löslichkeit in Eg. bei 20° 10,38%. NH_4 -Salz, II. Prismen aus A., F. 206–208° (Zers.), geht bei 215° in ζ -Truxinsäureimid über. Entsteht aus ζ -Truxinamidssäure mit alkoh. KOH. — *Cinchoninsalz der l, δ -Säure*, Krystalle aus verd. A., F. 192°. — *l-Deltruixinsäure*, feine Nadeln, F. 158–159°, $[\alpha]_D^{20} = -8,3^\circ$ (1,9662 g in 9,9568 g Aceton), Löslichkeit in Eg. bei 20° 17,89%. — *Chininsalz der d, δ -Säure*, Krystalle aus Aceton, F. 135° (Zers.). — *d-Deltruixinsäure*, F. 157–158°, $[\alpha]_D^{20} = +8,06^\circ$ (0,6944 g in 10 ccm Aceton). — *l-Methylester*, $C_{18}H_{14}O_4$, Krystalle aus CH_3OH , F. 45°, $[\alpha]_D^{20} = -11,1^\circ$ (0,7747 g in 10 ccm Aceton). — *d,l-Chlorid*, $C_{18}H_{14}O_2Cl_2$, Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 78°. — *d,l-Dianilid*, $C_{20}H_{16}O_2N_2$, mkr. Nadeln aus Aceton, F. 224°. — *d,l-Anilidsäure*, Krystalle aus Eg., F. 283°, wl. in den meisten Lösungsm. — *d,l-Amid*, $C_{18}H_{16}O_2N_2$, Krystalle aus A., F. 225°. — *l-Diamid*, F. 206°, $[\alpha]_D^{45} = +33,5^\circ$ (0,1416 g in 10 ccm Aceton). Die ζ -Säure geht beim Erhitzen mit Pyridin auf 200° in δ -Säure über, während letztere unter diesen Bedingungen unverändert bleibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1860–82. 17/6. [7/4.] Rostock, Chem. Inst. d. Univ.) Po.

H. Rupe und H. Schmid, *Ein Fall von totaler Anomalie der Rotationsdispersion*. Sie wurde beim Triphenylmethyl- α -aminocampher in Bzl. u. Acetonlg. beobachtet, während sich das zum Vergleich hergestellte Prod. aus α -Aminocampher und Oxymethylencampher optisch n. verhielt. Die für die anomale Rotationsdispersion des Triphenylessigsäuremethylesters von TSCHUGAEFF und GLININ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2759; C. 1912. II. 1642) gegebene Erklärung, nach der eine Beeinflussung der optischen Superposition mehrerer a. C-Atome durch ein Absorptionsband im Ultraviolett vorliegt, wird abgelehnt. Ein Parallelismus zwischen anomaler Rotationsdispersion scheint nicht vorhanden zu sein. (Vgl. RUPE, SILBERSTROM, KRETHOW, LANGBEIN, LIEBIGS Ann. 414. 99; 423. 324; C. 1917. II. 463; 1921. III. 990.) Es gibt verschiedene Verbb. mit nur einem a. C-Atom bei stark ausgeprägter Anomalie der Rotationsdispersion (vgl. RUPE, LIEBIGS Ann. 402. 149; C. 1914. I. 780; PICKARD u. KENYON, Journ. Chem. Soc. London 105. 1115; C. 1914. II. 314). Die Erscheinung wird auf den störenden Einfluß zurückgeführt, den ungesättigte Reste auf das a. C-Atom ausüben, besonders wenn sie in Häufung vorhanden sind (vgl. z. B. RUPE, LIEBIGS Ann. 409. 331; C. 1915. I. 898.) Eine Erklärung für die n. Rotationsdispersion der Ester der Trimethylessigsäure mit l-Borneol u. Fenchylalkohol nach TSCHUGAEFF steht noch aus. Über die Ergebnisse der optischen Messungen vgl. beistehende Tabelle und die 4 Kurventafeln im Original. — *Tri-*

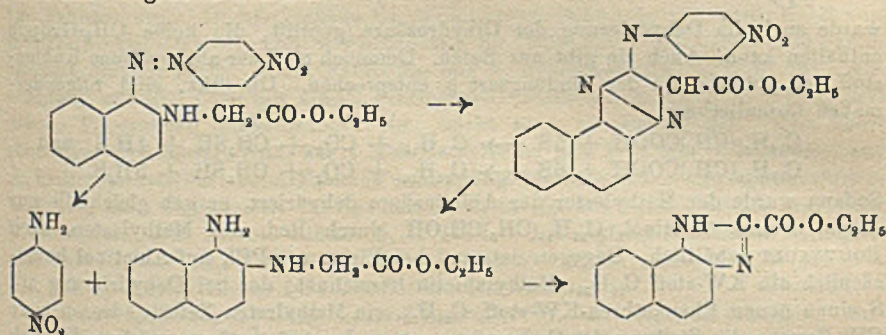
	Lösungs- mittel	D. ²⁰ _d	C	D
Methylencampheraminocampher	Bzl.	0,8914	$\alpha = + 3,99^\circ$ [α] = +90,51°	$\alpha = 5,37^\circ$ [α] = 121,80°
Triphenylmethylaminocampher	Bzl.	0,9001	$\alpha = -0,12^\circ$ [α] = -1,34°	$\alpha = -0,15^\circ$ [α] = -1,68°
Triphenylmethylaminocampher	Aceton	0,8194	$\alpha = -0,09^\circ$ [α] = -1,23°	$\alpha = -0,09^\circ$ [α] = -1,23°

	Hg	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	λ_α	λ_β
Methylencampheraminocampher	$\alpha = 6,69^\circ$ [α] = 151,7°	$\alpha = 9,32^\circ$ [α] = 211,4°	2,33	597,5	0,0899
Triphenylmethylaminocampher	$\alpha = -0,15^\circ$ [α] = -1,68°	$\alpha = -0,19^\circ$ [α] = -2,13°	1,58	727,6	-0,1985
Triphenylmethylaminocampher	$\alpha = -0,09^\circ$ [α] = -1,23°	$\alpha = -0,21^\circ$ [α] = -2,88°	2,34	∞	0,0545

phenylmethylaminocampher, C₂₀H₂₁ON, durch Zusammenschm. von Triphenylchlor-methan mit α -Aminocampher (DUDEN und PRITZKOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1538; C. 99. II. 117) oder mittels Pyridin. Aus h. A., Bzl. oder Aceton Krystalle, F. 153—154°. — *Methylencampher- α -aminocampher*, C₁₁H₂₁O₂N, aus Aminocampher und Oxymethylencampher beim Schm. oder Stehen in Eg. feine, gelbliche Blättchen, F. 228—230° (Zers.). (Helv. chim. Acta 5. 437—43. 1/7. [10/5.] Basel, Anstalt f. org. Chemie.) BENARY.

Hans Eduard Fierz und Richard Sallmann, *Versuche zur Darstellung des peri-Naphthindigo, und über das Verhalten der Azofarbstoffe aus Naphthylglycinen*. Verss. zur Darst. von peri-Naphthindigo aus der 1,8-Naphthylglycincarbonsäure verliefen resultatlos. Bei Gewinnung letzterer aus Naphthalsäureimid sind die Ausbeuten an Naphthostyryl nicht höher als 50% (vgl. ULLMANN und CASSIRER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 439; C. 1910. I. 824; dagegen PISOVSCHI, Bull. Soc. Chim. de France 9. 87; C. 1911. I. 814). Die nähere Unters. der Glycine des Naphthalins ergab ihre geringe Beständigkeit, indem die Azofarbstoffe daraus schon beim Kochen

zers. werden. Die Azofarbstoffe des Glycins der 1,8-Naphthylaminsulfosäure werden beim Erwärmen rasch völlig entfärbt unter B. von Triazin-, bezw. Naphthimidazol-deriv. (vgl. z. B. WITT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 571). Die Zers. des Azofarbstoffs aus p-Nitranilin und dem Äthylester des Glycins des β -Naphthylamins verläuft nach folgendem Schema:



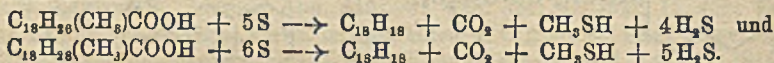
1-Naphthylglycin-8-carbonsäure, aus Naphthostyryl beim Kochen mit NaOH, Neutralisieren der erkalteten Lsg., dann Kochen mit Na_2CO_3 und Chloressigsäure 3 Sdn., F. 256°. Beim Kochen mit Na Alkoholat Nd. des Dinatriumalzes. Schmelzvers. damit negativ. — **1,8-Naphthylglycinsulfosäure**, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{NS}$, aus 1,8-Naphthylaminsulfosäure beim Kochen mit Na_2CO_3 und Chloressigsäure in W. Nadeln, mit 1 Mol. Krystallwasser, aus W. — **1,4-Naphthylglycinsulfosäure**, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{NS}$, analog. In W. von 40° ll. Gelb im Gegensatz zum 1,8-Isomeren. Alkal. Lsg. fluoresciert blau. Krystallisiert mit 1 Mol. W. — **1,5-Naphthylglycinsulfosäure**, Blättchen oder Nadeln, W.-frei. Die alkal. Lsg. fluoresciert stark grün. — **2,1-Naphthylglycinsulfosäure**, ll. in w. W. Nadeln mit 2 Mol. W. Reinigung über das in A. wl. Na-Salz. Der Azofarbstoff der 1,8-Naphthylglycinsulfosäure mit H-Säure (Amidonaphtholdisulfosäure 1,8,3,6) gibt ein mit dem Sulfonsäureblau R von BAYER fast identisches Blau. Beim w. Färben wird der Farbstoff auf der Faser unansehnlich braun. — **1,4-Naphthylglycinsulfosäure** kombiniert sich nicht leicht zu Azofarbstoffen, gibt mit Diazobenzolchlorid in Sodalg. schön krystallisierte Additionsverb. Der Sulfanilsäureazofarbstoff entfärbt sich bei kurzem Kochen mit verd. Säuren. — **Azofarbstoff**, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2$, aus β -Naphthylglycinäthylester u. Diazobenzolchlorid in Ggw. von Na-Acetat. Lebhaft rote Nadeln, aus A. F. 135°. — **Azofarbstoff**, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2$, analog mit p-Nitranilin. Braune, bronzierte Nadeln, bei 156° Zers. Lsg. in Eg. violett, in konz. H_2SO_4 kirschrot. Beim Kochen in Eg. $\frac{1}{4}$ Stde. hellorange Lsg. Daraus mit W. harzige M. Mit Ä. extrahiert, Rückstand aus Aceton-Xylol ist α, β -Naphthyl-(p-Nitrophenyl)-dihydrotriazincarbonsäureäthylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$, hellgelbe Nadeln, lichtempfindlich. Aus Aceton. F. 210°, vorher Sintern bei 121°, bei 150° wird die halbfeste M. wieder ganz fest. L. in konz. HCl gelb, in NaOH tiefrot, mit Säuren wieder fällbar. — **Naphthimidazol**, **Chlorhydrat**, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, aus dem Ä.-Extrakt mit HCl. Aus Aceton Nadeln, F. 186°, ll. in h. W. Mit viel W. Hydrolyse zur freien Base, Nadeln, F. 85° unscharf, ll. in NaOH und verd. HCl. — Ferner war p-Nitranilin nachweisbar. (Helv. chim. Acta 5: 560–66. 1/7. [25/4.] Zürich, Organ.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule.) BENABY.

L. Ruzicka und Jules Meyer, Höhere Terpenverbindungen. V. Überführung der Abietinsäure ins Methylreten. (IV. Mitt. vgl. Ruzicka u. Seidel, Helv. chim. Acta 5. 369; C. 1922. III. 366; vgl. auch Ruzicka und Meyer, Helv. chim. Acta 5. 315; C. 1922. III. 363.) Die Abspaltung einer OH_2 -Gruppe bei der Einw. von S auf Abietinsäure unter B. von Reten muß in der Bindungsart des abgespaltenen

C begründet sein, ihm muß im hydrierten System eine Stellung zukommen, die im aromatischen Zustand nicht mehr möglich ist, wie in der Gruppe a) $\begin{matrix} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \end{matrix} : \text{CH}_2$,

oder b) $\begin{matrix} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{matrix} - \text{CH}_2$. Zur Best. der Lage der Doppelbindungen in der Abietinsäure

wurde auch die Dehydrierung der Dihydrosäure geprüft, die keine CH_3 -Gruppe enthalten kann. Auch sie gibt nur Reten. Demnach muß der abgespaltene Kohlenstoff der Abietinsäure der Bindungsart b entsprechen. Die Rkk. sind folgendermaßen formulierbar:

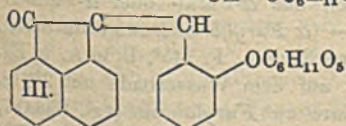
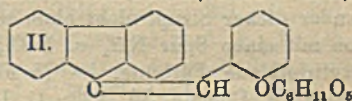
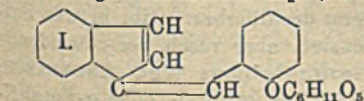


Sodann wurde der Methylester der Abietinsäure dehydriert, er gab gleichfalls nur Reten, ebenso Abietinol, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$, durch Red. des Methylesters nach BOUVEAULT erhältlich. Dagegen entstand bei Einw. von PCl_5 auf Abietinol hauptsächlich ein KW-stoff $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$, Methylabietin bezeichnet, der bei Dehydrierung mit S einen neuen Phenanthren-KW-stoff, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$, ein Methylreten lieferte, dessen neue CH_3 -Gruppe die Stellung der Carboxylgruppe in der Abietinsäure anzeigt. Danach kann die Carboxylgruppe nicht tertiär gebunden sein; es kommt nur sekundäre Bindung in Betracht, da primäre Lage der COOH -Gruppe wegen der schweren Esterifizierbarkeit ausscheidet. Bei Bindung an einer Ringdoppelbindung müßte eine α,β -ungesätt. Säure vorliegen, was nicht der Fall sein kann, da bei der Red. des Abietinsäureesters zum Abietinol keine Hydrierung einer solchen erfolgt. Die COOH -Gruppe muß direkt am Ring haften. Die Konst. des neuen Methylretens wurde insofern geklärt, als es bei der Oxydation ein Methylretenchinon lieferte, das mit o-Phenylendiamin ein Chinoxalin lieferte, demnach ein o-Chinon sein muß. Daraus folgt, daß die Methylgruppe bezw. die COOH -Gruppe in der Abietinsäure eine der Stellungen 1, 3, 4, 5, 6 oder 8 im Retenring einnehmen muß. Das Chinon wäre danach als 1,x-Dimethyl-7-isopropylphenanthrenchinon (9, 10) zu bezeichnen. Bei Annahme der Zus. der Abietinsäure als Diterpenderiv. aus Isoprenresten, wie aller Mono- und Sesquiterpenverb. mit bekanntem Skelett (vgl. Ruzicka und Meyer, l. c.) u. Berücksichtigung, daß die bei der Dehydrierung der Abietinsäure abgespaltene CH_3 -Gruppe tertiär, das Carboxyl sekundär gebunden sein muß, sind für das Abietinsäureskelett 5 Anordnungen möglich, von denen 2 durch die Konst. des Methylretenchinons ausscheiden.

Reten entsteht aus Abietinsäure, ihrem Methylester oder aus Dihydroabietinsäure, F. ca. 150° (Ruzicka und Meyer, l. c.) beim Erhitzen mit S auf 180 – 250° (vgl. Vesterberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 4200; C. 1904. I. 288). — *Retenstyphnat*, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{N}_3$. Gelbes Krystallpulver, F. 142° aus A.-Abietinol, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}$, beim Zulaufen von Abietinsäuremethylester in A. zu Na, dann Zutropfen von A. zu dem auf 120° erhitzten Gemisch. Fl. mit W. versetzt und 2 Stdn. zur Verseifung des nicht reduzierten Anteils gekocht. A. mit Dampf entfernt, Öl ausgeäthert (in den alk. Auszügen Abietinsäure). Zähf. M. $K_{p,0.5}$ 169– 172° . $D_4^{17} = 1,0305$. $n_D^{17} = 1,5487$. $M_D = 0,40$ (ber. für $\frac{1}{2} = 83,55$). Br in CS_2 wird sofort entfärbt. Mit Phenylisocyanat keine B. von Krystallen. Beim Kochen mit 20%ig-alkob. H_2SO_4 keine Wasserabspaltung. Mit S B. von Reten. — *Dihydroabietinol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}$, bei Einw. von Platinschwarz und H_2 in A. nach Fokin-Willstätter. Zähf. M. $K_{p,0.5}$ 169– 171° . — *Methylabietin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$, aus Abietinol mit PCl_5 in PAe. Fl. auf Eis gegossen, und abwechselnd mit W. und verd. NaOH zur Entfernung P-haltiger Prodd. geschüttelt. Neutrales im Hochvakuum dest. Vorlauf dann über Na. Dickfl. Öl, $K_{p,0.5}$ 147– 152° . Mit KMnO_4 in Aceton leicht Oxydation. Br in CS_2 wird rasch entfärbt. $\alpha_D = +56,2^\circ$; $d_4^{17} = 0,9750$; $n_D^{17} = 1,54435$; $M_D =$

87,48 (ber. $\bar{f}_s = 86,55$). Nachlauf Kp._{0,5} bis 170°. Cl-haltig, vermutlich Chlorid des Abietinols. Daher auch Rohprod. mit Chinolin $\frac{1}{2}$ Stde. auf 250–260° erhitzt, dann wie vorher verarbeitet. KW-stoff von gleichem Verb., wie vorher, erhalten $d_{15}^{15} = 0,97,95$; $n_D^{15} = 1,5477$; $M_D = 87,52$. $EM_D = 0,97$. — *Methylreten*, $C_{19}H_{20}$, aus Methylabietin bei 4-std. Erhitzen mit S auf 190–200°, dann 2 Stdn. bis 270°. Im Vakuum dest. Dickfl. braunes Öl, in Ä. durch Schütteln mit verd. KOH von S befreit. Bei Dest. (15 mm) 3 Fraktionen, Kp. 210–220°, 220–230°, 230–235°. Mittlere erstarrt rasch. Nach Reinigung aus A. glänzende Blättchen, F. 79°. Abtrennung aus den Ölen mit alkoh. Pikrinsäure. Ausbeute ca. 10%. — *Pikrat*, mit alkoh. Pikrinsäure dunkelorange Nd., leicht zers. zu Methylreten. Mit überschüssiger Pikrinsäure Ndd. aus 1 Mol. Methylreten und 2–3 Mol. Pikrinsäure, aus A. umkristallisierbar; beim Erhitzen sehr heftig explodierend. — *Methylretenchinon*, $C_{19}H_{18}O_2$, aus Methylreten in Eg. mit CrO_3 in Eg. bei 3-std. Erhitzen auf dem Wasserbade. Aus A. rote Blättchen, F. 147°. — *Methylretenchinozalin*, $C_{25}H_{22}N_2$, aus Chlf. + A. fast farblose Nadelchen, F. 165°. (Helv. chim. Acta 5. 581–93. 1/7. [29/5.] Zürich, Chem. Inst. der Techn. Hochsch.) BERNARY.

Remo de Fazi, *Synthese neuer Glucoside*. Vf. hat folgende Glucoside dargestellt: *2-Oxybenzalindenglucosid*, $C_{23}H_{22}O_6$ (I). Aus Inden, Helicin und $NaOC_6H_5$ in A. bei gewöhnlicher Temp. (14 Tage). Gelbe Nadeln aus A., F. 205–206°, Lsg.



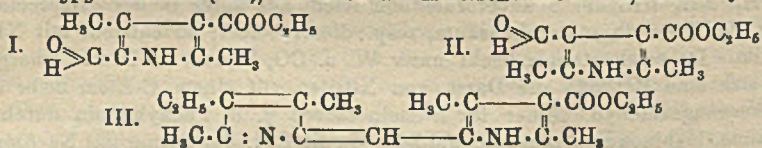
in konz. H_2SO_4 grün, nach einigen Stdn. rot. — *2-Oxybenzalfluorenglucosid*, $C_{28}H_{24}O_6$ (II), analog aus Fluoren und Helicin, gelbe Nadeln aus A., F. 193–200°, die alkoh. Lsg. gibt beim Unterschichten mit konz. H_2SO_4 rot-

violetten Ring. Konz. H_2SO_4 färbt das Glucosid rotbraun und löst rotviolett. — *2-Oxybenzalacenaphthenoglucosid*, $C_{23}H_{22}O_6$ (III), analog aus Acenaphthenon und Helicin. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 246–248°, konz. H_2SO_4 löst orangefarbig mit grüner Fluorescenz. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 209–12. 19/3. Rom, Scuola per gli Ingegneri.) POSNEE.

Ch. Gränacher, *Über die Verwendung des Rhodanins zu organischen Synthesen. I. Furylalanin*. Durch Abbau der Kondensationsprodd. von Aldehyden mit Rhodanin eröffnet sich ein Weg zur Synthese sonst schwer zugänglicher Verbb. Benzalrhodanin wird durch h. Barytwasser fast quantitativ unter B. von Sulfhydrylzimtsäure nach BONDZINSKY (Monatshefte f. Chemie 8. 350) gespalten. Nach näherer Unters. kann diese Säure zum mindesten tautomer, als α -Thioketocarbonsäure, $C_6H_5CH_2CS \cdot COOH$ reagieren. Solche Ketosäuren können als Zwischenprodd. für Synthesen dienen, wie an dieser Säure gezeigt wird. Mit NH_2OH , $C_6H_5NH \cdot NH_2$, $C_6H_5NH_2$, NH_3 tritt der S außerordentlich leicht aus unter B. der entsprechenden Derivv. der Phenylbrenztraubensäure, resp. dieser selbst; so entsteht mit NH_2OH ihr Oxim. Da solche Oxime leicht unter W. u. CO_2 -Verlust in Nitrile übergehen, ergibt sich eine Methode zur Darst. von Nitrilen mit einem C-Atom mehr als in dem Ausgangsaldehyd, ferner für α -Aminosäuren z. B. Phenylalanin durch Red. der Oxime, insbesondere säureempfindliche, da die Red. der Oxime mit Na-Amalgam in milchsaurer Lsg. durchführbar ist. Mit wss. NH_3 wird die Sulfhydrylzimtsäure beim Erwärmen leicht in Phenylbrenztraubensäure verwandelt, so daß sich ein Weg zur Darst. von α -Ketoncarbonsäuren mit 2 C-Atomen mehr als im Ausgangsaldehyd ergibt. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht aus Sulfhydrylzimtsäure unter Entw. von H_2S u. CO_2 dasselbe Anilid, wie aus Phenylbrenztraubensäure damit.

Bei Red. der Säure nach CLEMMENSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1837; C. 1913. II. 255) wird S eliminiert unter B. von Hydrozimtsäure. Bei Red. in alkal. Lsg. mit Na-Amalgam entsteht β -Phenylthiomilchsäure, ein Repräsentant der α -Mercapto-carbonsäuren. Die Methode zur Darst. von Phenylalanin kann auch zur Darst. von Furylalanin aus Furalrhodanin dienen. — (Vers. mit E. Pool.) — *Sulphydryl-zimtsäure*, aus Benzalrhodanin mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ oder NaOH aus A. + W. oder Xylol schwach gelblich gefärbte Blättchen sintern bei 125° , schm. völlig bei 129° (vgl. BOX-DZINSKY, l. c.); geht leicht in eine schmierige Form über. — *Phenylbrenztraubensäureozim*, beim Kochen mit alkohol. NH_3OH -Lsg. Aus Toluol Nadeln, F. 173 – 174° unter Gasentw. u. Zers. Aus A. niedrigerer F. (entsprechend ERLÉNMEYER, LIEBIGS Ann. 271. 167; C. 92. II. 652). Gibt bei Red. mit Na-Amalgam in A. bei Sauerhalten der Fl. mit Milchsäure *Phenylalanin*. — Die Rk. von Sulphydrylzimtsäure mit NH_3 kann durch eine Farbrk. verfolgt werden. Die Säure gibt in A. mit einer Spur NH_3 u. FeCl_3 eine intensiv dunkelolivgrüne, mit mehr NH_3 gleichbleibende Färbung, dagegen Phenylbrenztraubensäure mit FeCl_3 eine saftig, grasgrüne Färbung, die mit NH_3 rotbraun wird. — β -*Phenylthiomilchsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$, aus Sulphydrylzimtsäure in NaOH mit 2%ig. Na-Amalgam. Mit HCl Öl, mit Ä. extrahiert. Reinigung über das amorphe in W. l. Ba-Salz, in der Wärme erweichende M. durch Kochen in W. mit BaCO_3 u. Zers. mit verd. H_2SO_4 . Schwach unangenehm sauer riechender dicker Sirup, nicht ohne teilweise Zers. destillierbar. Gibt in wss. Suspension mit einer Spur NH_3 u. FeCl_3 eine intensive, aber rasch verschwindende kupfervitriolblaue Färbung. — (α -*Furylthiobrenztraubensäure* (vgl. ANDREASCH, Monatshefte f. Chemie 39. 432; C. 1919. I. 226), aus α -Fural- oder α -Fural-N-phenylrhodanin durch Spaltung mit wss. Baryt. — (α -*Furyl*)*brenztraubensäureozim*, beim Erwärmen mit alkohol. NH_3OH . Aus Bzl. feine Nadeln, F. 145° , ll. in A. u. Eg. unl. in Lg., ll. in b., wl. in k. Bzl. Wird in A. auf dem Wasserbade mit 2%ig. Na-Amalgam beim Sauerhalten mit konz. Milchsäure zu *Furylalanin* (vgl. SASAKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2059; C. 1921. III. 1356) reduziert. Zers. bei 252° unter Gasentw. — β -(*Furyl-2*)- α -(N^β -*phenylureido*)*propionsäure*, aus Furylalanin in wss. NaOH mit Phenylisocyanat. Von etwas Phenylharnstoff abfiltrierte Leg. gibt mit verd. HCl Nd., aus verd. A. blättrige Nadeln, in W. unl., in A. ll. F. 177 bis 178° (unkorr.), bei 174 – 175° Sintern. (Nach SASAKI, l. c. F. 162 – 163° [korr.]) (Helv. chim. Acta 5. 610–24. 1/7. [30/5.] Zürich, Chem. Lab. d. Univ.) BENARY.

Hans Fischer und Werner Zerweck, *Zur Kenntnis der Pyrrole*. I. Über *Pyrrolaldehyde*. Vff. haben nach der GATTERMANN'schen Methode mit Hilfe von wasserfreier HCN in guter Ausbeute die beiden Aldehyde *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-formylpyrrol* (I.) und *2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-formylpyrrol* (II.) erhalten. Die Aldehyde geben die üblichen Kondensationsrkk., reagieren aber nicht mit fuchsinschwefliger Säure. Beim Kochen mit verd. HCl kondensieren sich zwei Moleküle des α -Aldehyds unter Abspaltung von Ameisensäure zu *Bis-2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrolmethen* (III.), das auch aus Ameisensäure und 2,4-Dimethyl-3-carb-

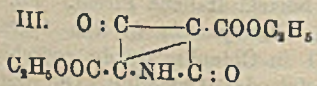
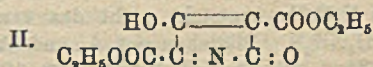
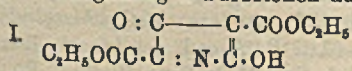


äthoxy-pyrrol entsteht. Auch der β -Aldehyd spaltet Ameisensäure ab, doch konnte das andere Spaltungsprod. noch nicht nachgewiesen werden. Da PILOTY, KRANNICH und WILL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2540; C. 1914. II. 1156) eine solche Abspaltung der β -ständigen Aldehydgruppe nicht beobachteten, scheint die COOC_2H_5 -Gruppe auflockernd zu wirken. Voraussichtlich wird man durch Kondensation der

Pyrolaldehyde mit Oxypyrrolen zu Verb. vom Typ der Bilirubinsäure kommen können. Der aus 2,4-Dimethylpyrrol nach der gleichen Methode entstehende Aldehyd 2,4-Dimethyl-5-formylpyrrol wurde nur in mäßiger Ausbeute erhalten.

Versuche. 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-formylpyrrol, $C_{10}H_{18}O_3N$ (I.). Das aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol und HCN in Ä. mit HCl entstehende Iminchlorhydrat (bräunliche Nadeln) wird durch w. W. zerlegt. Nadeln aus A. oder W., F. 165°, ll. in Eg., Chlf., zll. in Bzl., A., wl. in Ä., swl. in k. W., l. in k. konz. HCl, durch NaOH gefällt, nicht mit Wasserdampf flüchtig. — Phenylhydrazon, $C_{16}H_{18}O_2N_2$, gelbliche Nadeln aus A. + W., F. 163°. — Oxim, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, Krystalle aus verd. A., F. 163,5°, l. in NaOH und HCl. — Semicarbazon, Krystalle aus verd. A., F. 229°. Der Aldehyd liefert mit konz. HNO_3 das bekannte 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-nitropyrrol vom F. 148°. — Bis-2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrolmethen (III.). — Chlorhydrat, $C_{10}H_{18}O_4N_2Cl$. Blauglänzende, rote Nadeln aus A., F. 213°. Entsteht auch aus dem Aldehyd mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol. Auch die Kondensation des Aldehyds mit 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol liefert nur die gleiche Verb. — Verb. $C_{19}H_{18}O_4N_2$, aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-formylpyrrol und Hippursäure mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Orangegelbe Nadeln aus Essigester oder A., F. 175°. — 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-formylpyrrol, $C_{10}H_{18}O_3N$ (II.), analog aus 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol (Iminchlorhydrat, rötliche Krystalle). Nadeln aus W., F. 151–151,5°, sl. in A., Eg., Chlf., zll. in Bzl., Ä., swl. in k. W. — Phenylhydrazon, $C_{16}H_{18}O_2N_2$, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 145,5°. — Verb. $C_{10}H_{18}O_4N_2$, mit Hippursäure, rotbraun glänzende gelbe Nadeln aus Essigester, F. 195°. — 2,4-Dimethyl-5-formylpyrrol, C_7H_9ON , analog aus 2,4-Dimethylpyrrol; das Iminchlorhydrat wird durch k. NaOH zerlegt, Nadeln aus W., F. 90°, sl. in A., Eg., Chlf., ll. in Bzl., zwl. in W. und Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1942–49. 17/6. [1/4] München, Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) POSNER.

Hans Fischer und Werner Zerweck, Zur Kenntnis der Pyrrole. II. Nitrierung von substituierten Pyrrolen. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1942; vorst. Ref.) Während Pyrrol und seine Homologen durch HNO_3 weitgehend verändert werden, erhielten Vf. aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-acetylpyrrol u. aus 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxy-pyrrol unter Verdrängung der Acetylgruppe durch NO_2 die betreffenden Nitroverb. Auch die β -ständige Acetylgruppe wird also zuerst durch NO_2 ersetzt, während bei der Einw. von H_2SO_4 zuerst die α -ständige $COOC_2H_5$ -Gruppe u. dann erst der β -Substituent eliminiert wird. Den gleichen Einfluß wie der Acetylrest übt auch der Formylrest aus, nicht aber die Carboxylgruppe. Im 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxy-pyrrol werden sogar glatt die beiden CH_3 -Gruppen gegen NO_2 ausgetauscht, während die gegen H_2SO_4 so labilen $COOC_2H_5$ -Gruppen erhalten bleiben. Das so entstehende 2,4-Dinitro-3,5-dicarbäthoxy-pyrrol verliert beim Erhitzen über den F. 2 Mol. NO , und es entsteht wahrscheinlich eine Dioxoverb. (I.—III.?). Bei den bisher untersuchten zweikernigen Pyrrolen trat glatte Sprengung an der die beiden Pyrrolkerne verbindenden CH_2 -Gruppe ein, gleichgültig, ob man von den Dipyrolmethanen oder von den zugehörigen Farbstoffen ausgeht.

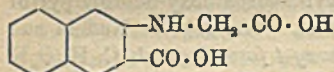


Versuche. 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-nitropyrrol, $C_9H_{15}O_4N_2$. Nadeln aus verd. A., F. 149,5°, ll. in A., Ä., Chlf., zll. in Eg., Bzl., zwl. in W., gelb l. in verd. NaOH. — 2,4-Dimethyl-5-nitropyrrol-3-carbonsäure, $C_7H_9O_4N_2$, aus vorstehender Verb. durch Verseifung oder aus 2,4-Dimethyl-5-acetylpyrrol-3-carbonsäure mit konz. HNO_3 . Nadeln aus W., F. 231° (Gasentw.), ll. in A., zwl. in Eg., Ä., swl. in Chlf., Bzl. — 2,4-Di-

methyl-3-nitro-5-carbäthoxyppyrol, $C_6H_7O_4N_2$, Nadeln aus verd. A., F. 204°, ll. in Aceton, zwl. in A., Ä, Chlf, Bzl. und W., ll. in verd. NaOH. — *2,4-Dimethyl-3-nitropyrol-5-carbonsäure*, färbt sich bei 240° dunkel, verkohlt ohne zu schmelzen. — *2,4-Dinitro-3,5-dicarbäthoxyppyrol*, $C_{10}H_{11}O_8N_2 + H_2O$. Gelbliche Tafeln aus A., F. 136° (Gasentw.), ll. in Chlf., zwl. in A., Eg., Ä., Bzl., wl. in W., gelb l. in verd. NaOH und Na_2CO_3 , die Lsg. in Ä. reagiert gegen Lackmus sauer. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1949—55. 17/6. [1/4.] München, Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.)

POSNER.

Hans Eduard Fierz und Richard Tobler, *Über den 2,3,2',3'-Naphthindigo*. *2,3-Amidonaphthoesäure*, die Darst. unter Druck mit wss. NH_3 aus *2,3-Oxynaphthoesäure* (MÖHLAU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 3096; C. 96. I. 442) ist unbefriedigend, dagegen bei gewöhnlichem Druck möglich mit Ausbeuten bis 70% bei Einw. von NH_3 in Ggw. von NH_4Cl und Chlorzinkammoniak bei 180—190° auf die Säure in ca. 36 Stdn. Rückstand mit 10%ig., dann 35%ig. HCl ausgekocht, dabei geht das Chlorhydrat der Aminosäure in Lsg. und fällt beim Erkalten aus.

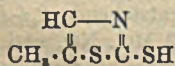


— *2,3-Naphthylglyncarbonsäure*, $C_{13}H_{13}O_4N$ (vgl. nebenst. Formel), beim Kochen der Aminosäure mit Sodalsg. und Chloressigsäure 12 Stdn. Aus wss. A. gelbe, verfilzte Nadeln, F. 240°, unl. in

W., Chlf, CCl_4 , CS_2 und PAe., ll. in A., Ä., Aceton. Na-Salz, gelbbraune, hygroscopische Nadeln. — *2,3,2',3'-Naphthindigo*, $C_{24}H_{14}O_4N_2$, beim Eintragen des Na-Salzes in eine Schmelze von KOH u. Na in NH_3 -Atmosphäre bei 200° in Portionen und 15 Min. Schm. bei 210°. In Eiswasser gegossen, beim Einblasen von Luft Nd. blauen Pulvers, filtriert mit NaOH und Hydrosulfid gel. und wieder mit Luft gefällt. Schlechte Ausbeute, auch bei Kondensation mit Essigsäureanhydrid und K-Acetat. Blaugrünes Pulver. Aus Nitrobenzol, fast schwarze Täfelchen. Färbt aus der Hydrosulfidküpe ein starkes Grünblau. — *Tribromderiv.*, mit überreichsigem Br in Nitrobenzol bei 160°, blaugrünes Pulver, färbt Baumwolle u. Wolle aus der Hydrosulfidküpe sehr lichteucht, aber nicht chlorecht, hat daher keinen technischen Wert. (Helv. chim. Acta 5. 557—60. 1/7. [25/4.] Zürich, Organ. Techn. Lab. d. Techn. Hochschule.)

BENARY.

G. Brunl und E. Romani, *Über Mercaptothiazole als Beschleunigungsmittel für die Vulkanisation*. Vff. haben früher (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. I. 337; C. 1922. II. 482) gezeigt, daß die Mercaptothiazole bei Ggw. von Metalloxyden die Vulkanisation beschleunigen. Es wurde jetzt geprüft, ob auch einfache Mercaptothiazole die gleiche Fähigkeit besitzen. Dies war in außerordentlich hohem Maße der Fall beim *5-Methyl-2-mercaptothiazol*



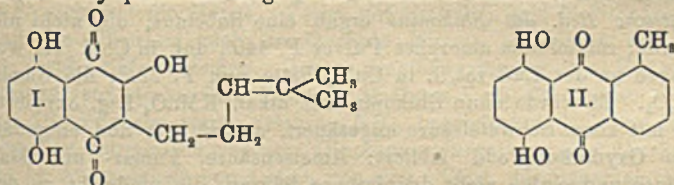
(Formel nebenstehend). Aus Ammoniumdithiocarbamat und

Monochloraceton, gelbliche Krystalle, F. 86°, all. in A., wl. in Bzl., unl. in W. Folgende Metallsalze sind unl.: Zn- u. Hg-Salz weiß, Cd-Salz gelblich, Pb-Salz gelb, unbeständig, Co-Salz grün. Mit Cu-Salzen fällt zuerst ein grünes Cuprisalz, das schnell in das gelbe Cuprosalz übergeht. Bei der Oxydation mit K_2FeCy_6 entsteht nicht das erwartete Disulfid, sondern *Methylthiazolsulfid* ($C_4H_4NS_2$). Blättchen aus A. und W., F. 64. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 86—88. 5/2. 1922.* [19/8. 1921.] Mailand, Società Italiana Pirelli.) Po.

James H. Walton und Clarence R. Wise, *Gleichgewicht in dem System Lithiumchlorid-Chinolin*. Die Löslichkeit des LiCl in Chinolin wurde zwischen 0 und 97° ermittelt (oberhalb dieser Temp. zers. sich das Chinolin). Die feste Phase, welche mit dem genannten Lösungsm. im Gleichgewicht ist, hat in dem nämlichen Temperaturintervall die Zus. $(C_9H_7N)_2 \cdot LiCl$. (Journ. Amer. Chem. Soc. 44. 103—104. Januar 1922. [31/10. 1921.] Madison [Wisconsin], Univ. von Wisconsin.)

BÖTTGER.

Rikō Majima und Chika Kuroda, *Über den Farbstoff aus Lithospermum Erythrorhizon*. Die Wurzeln von *Lithospermum Erythrorhizon*, in Japan als Shikon bekannt, enthalten einen violetten Farbstoff. Er wurde zuerst von M. KUHARA (Chem. News 38. 238; C. 79. 87) untersucht, doch nicht kristallisiert erhalten. Er ist das Monoacetylderiv. eines Oxynaphthochinonderiv., letzteres vom Vf. Shikonin genannt; es wurde Formel I. dafür aufgestellt, ein 3-Methyl-2,5,8-trioxy-1,4-naphthochinon. Aus dem gewonnenen Shikonin konnte das natürliche *Monoacetylshikonin* nicht gewonnen werden, sondern es entstand immer ein Triacetylderiv.; wird Zinkstaub zum Acetylierungsgemisch zugesetzt, so entsteht ein Pentaacetylderiv., indem das Chinonderiv. in ein Hydrochinonderiv. übergeht, u. dieses kann dann zwei Acetylgruppen mehr aufnehmen. Eine Methylierung der Substanz gelang nicht. Bei Zinkstaubdest. geht sie in Naphthalin, α - und β -Methylantracen über, durch trockene Dest. in *Shikizarin* (II.) ein α -Methylchinizarin, eine im Gegensatz zu Shikonin sehr stabile sublimierbare Substanz, die bei Zinkstaubdest. in α - und β -Methylantracen übergeht. Shikonin ist mit Zn und Eg., auch mit H₂, in Ggw. von Pt, leicht zu einer farblosen Substanz reduzierbar, Shikizarin hingegen nur sehr schwer. Mit KMnO₄ liefert Shikonin Ameisen-, Malein- und Fumarsäure, nebst einigen undefinierbaren reduzierenden Säuren. Triacetylshikonin wird durch Ozon abgebaut zu Aceton und 3,6-Dioxyphthalsäure, letztere ist identisch mit dem Prod. von THIELE und GÜNTHER (LIEBIGS Ann. 349. 106; C. 1906. III. 774). Shikizarin gibt mit KMnO₄ 3-Methylphthalsäure, identisch mit der von JÜRGENS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4411; C. 1908. I. 38) beschriebenen. Mit synthetisch bereitetem α Methylquinizarin zeigte sich Shikizarin identisch.



Experimenteller Teil: Von *Lithospermum Erythrorhizon* Sieb. und Zucc. werden die getrockneten ungeschälten Wurzeln und Ausläufer (30 kg) viermal mit k. Bzn. (je 20 l) extrahiert, nach 10 Tagen wird filtriert und auf einem Wasserbad auf kleines Vol. eingedampft. Die hinterbleibenden 1200 g Sirup werden in 3 l PAe. gegossen, nach 12 Stdn. filtriert, das Filtrat eingedampft, in 8 l PAe. gegossen, und die Prozedur noch einmal wiederholt. 100 g des bleibenden, in PAe. ll. violetten Sirups, werden in 1 l PAe. gel., mit 2,5 l einer 2%ig. Natronlauge ausgeschüttelt, diese violette Lsg. mit 6 l 1%ig. H₂SO₄ angesäuert; nach wenigen Minuten kristallisieren 435 g *Shikonin*, C₁₆H₁₆O₆, aus. Aus Bzn. umkristallisiert, schmale durchscheinend braunviolette Platten, F. 147°. L. in organischen Lösungsmm. außer PAe. und Ligroin. Rkk. der alkoh. Lsg.: mit AgNO₃ Silber Spiegel, mit FeCl₃ indigoblaue Nd., mit Bleiessig purpurne Nd., mit Bleizucker kein Nd. Alkal. Shikoninlsg. gibt mit FEHLINGScher Lsg. einen braunroten Nd. Shikonin gibt mit konz. H₂SO₄ eine gelbe Lsg., nach einiger Zeit entsteht SO₂; in HNO₃ löst es sich mit rotbrauner Farbe; bei längerem Kochen mit W. entsteht eine dunkelbraune Substanz. — *Na-Salz*, C₁₆H₁₄O₆Na₂, mittels Na-Methylat dargestellt, Cu-Salz, C₁₆H₁₄O₆Cu, mittels ammoniakalischer CuSO₄-Lsg. — *Monoacetylshikonin*, C₁₈H₁₈O₆, wird kristallisiert erhalten, wenn man den nicht mit Soda ausgeschüttelten Sirup über 1 Jahr stehen läßt. Die Krystalle sehen Shikonin ähnlich, sind aber löslicher; F. 85–86°; wird durch Alkalien leicht verseift. — *Triacetylshikonin*, C₂₂H₂₂O₆. Durch die üblichen Acetylierungsmethoden wird Shikonin angegriffen, daher wurde folgendermaßen gearbeitet: eine Mischung von Shikonin mit 4–5 Tln.

Na-Acetat wurde mit Essigsäureanhydrid mehrere Stdn. stehen gelassen, dann in einem Wasserbad auf 50—60° erwärmt, bis die Farbe von violett zu gelb umschlug; nach Wasserzusatz wurde mit Ä. ausgeschüttelt. Aus A. gelbe Nadeln, F. 113°; l. in Chlf., Bzn., Aceton, Eg.; wl. in Ä., PAe. Mit alkoh. Kali braune Lsg. — *Dibenzoylshikonin*, $C_{28}H_{34}O_7$. Die SCHOTTEN-BAUMANNsche Benzoylierungsmethode versagte wegen der großen Empfindlichkeit des Shikonins. Es kamen folgende zwei Methoden zur Anwendung: 1. Das trockene Shikonin-Na-Salz wurde in Ä. suspendiert, mit Benzoylchlorid einige Tage unter Eiskühlung stehen gelassen; dann mit W. das Benzoylchlorid zers. Aus A. gelbe Krystalle, F. 167°. — 2. Zu einer Mischung von 0,5 g Shikonin u. 2 ccm Pyridin eine Lsg. von 1 ccm Benzoylchlorid in 1,5 ccm Ä. unter Kühlung hinzugesetzt. Das mit dem vorigen identische Präparat hatte F. 168°. — *Acetylderivat des reduzierten Shikonins*, $C_{26}H_{30}O_{10} \cdot H_2O$ oder $C_{26}H_{30}O_{10}$. Shikonin wurde unter Zusatz von Zinkstaub acetyliert und eine 5 Acetylgruppen enthaltende Substanz gewonnen. F. 90°; farblose Krystalle, ll. in organischen Lösungsm. außer Ä. und CCl_4 in diesen zl. Fällt man die alkal. Lsg. mit Säuren, so wird nicht Shikonin zurückgewonnen. Ein *Br-Derivat* dieser Acetylverb., $C_{26}H_{37}O_{10}Br \cdot H_2O$, hat farblose Krystalle, F. 123°. — *Shikoninmonoxim*, aus Bzn. F. 163°. — *Shikizarin* (= α -Methylquinizarin), $C_{15}H_{10}O_4$. Kleine Portionen Shikizarin werden vorsichtig erhitzt, das Sublimat mit h. Bzn. aufgenommen; aus A. rote Nadeln, F. 232°; ll. in Bzn. und Eg., zl. in Aceton und A. mit Fluorescenz. *Diacetylshikizarin*, $C_{19}H_{14}O_6$, gelbe Nadeln, F. 217°. Bei der *Zinkstaubdestillation* nach GATTERMANN lieferte Shikonin *Naphthalin*, α - und β -Methylantracen, Shikizarin nur α - und β -Methylantracen. Die *katalytische Red. des Shikonins* ergab eine Substanz, die nicht näher identifiziert wurde; rotviolette amorphe Pulver F. 140°, unl. in Chlf. Es wurde nach einigen Tagen an der Luft rot, l. in Chlf., hatte nun F. 224°; die Summenformel war $C_{32}H_{24}O_6$. Es wurde dann Shikonin mit alkal. $KMnO_4$ -Lsg. oxydiert, filtriert, das Filtrat mit konz. Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert und eingedampft. Es wurden an Oxydationsprod. isoliert: Ameisensäure, Fumar- und Maleinsäure, Bernsteinsäure und einige nicht definierbare Säuren, die vielleicht zu den Keton-säuren gehören. Oxydation von Triacetylshikonin mit Ozon: 3 g Triacetylshikonin, gel. in 15 ccm Chlf. wurden $1\frac{1}{2}$ Stdn. mit ozonisierter Luft behandelt. Aus dem Reaktionsprod. wurden isoliert: Acetonsuperoxyd und 3,6-Dioxyphthalsäure. Bei Oxydation von Shikonin mit Ozon wurde gleichfalls Aceton erhalten. Eine Oxydation von Shikizarin mit $KMnO_4$ lieferte 3 Methylphthalsäure. Zum Schluß bringt Vf. einen Vergleich der Absorptionskurven von Shikonin, Naphthazarin, Shikizarin, Chinizarin und Alizarin. (Acta phytochimica I. 43—65. März. Sendai, Tôhoku Imp. Univ. Sep. v. Vf.)

LANGEE.

S. E. Sheppard und F. A. Elliott, *Das Trocknen und das Quellen von Gelatine*. *Vorläufige Mitteilung*. Vf. beschreiben das Verhalten von *Gelatine* in verschiedenen Formen (Blatt-, Würfel-, Cylinder u. Kugelform; Abb. im Original) beim Trocknen und nachfolgenden Quellen. — Bei der Blattgelatine findet stärkstes Schrumpfen und Quellen senkrecht zu der Oberfläche, an der am meisten W. verdunstet, statt. Die Anfangskonz. des Gelatinegels hat anscheinend Einfluß auf das Quellen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 373—79. Febr. [27/10. 1921.] 1922. Rochester, New York, Research Labor. of the Eastman Kodak Comp.)

SONN.

A. P. Iwanitzkaja, *Die Einwirkung von Elektrolyten auf Gelatinesole*. Vf. hat die HOFMEISTERSchen Reihen näher untersucht und festgestellt, daß der Einfluß von Anionen auf Oberflächenspannung und innere Reibung stark von der Konz. abhängig ist und nicht immer den HOFMEISTERSchen Reihen folgt. Das Wachsen der einen Konstante erfordert nicht unbedingt ein Abnehmen der anderen im Gegensatz zum Theorem von GIBBS. — Der Einfluß der Anionen auf die Geschwindig-

keit der Gelatinisierung folgt meistens der HOFMEISTERSchen Reihe, nur bei sehr großen oder sehr kleinen Konz. finden Verschiebungen statt. (Nachr. d. Phys.-Chem. Lomonosow Ges. Moskau 1. Nr. 2. 104—36. 1920. [Nov. 1919.]) OEHREN.

E. Biochemie.

A. Nathansohn, *Bemerkungen zu Fichters biochemischer und elektrochemischer Oxydation organischer Verbindungen*. Vf. weist die Angriffe FICHTERS (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 487; C. 1922. I. 756) auf seine Hypothese über den elektrochemischen Charakter der physiologischen Verbrennung zurück. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 129—30. 1/3. [19/1.] Berlin-Dahlem, Kaiser-WILHELM-Inst. für physikal. Chem. u. Elektrochem.) GERLACH.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Prianischnikow, *Das Ammoniak als Anfangs- und Endprodukt des Stickstoffumsatzes in den Pflanzen*. Aus den Ergebnissen früherer Unterss. folgert Vf., daß bei der B. von Asparagin in den Pflanzen ähnlich wie im tierischen Organismus bei der B. von $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ sowohl Hydratations- wie Oxydationsprozesse nach einander beteiligt sind, und daß das NH_3 als Endprod. des Zerfalles von N-haltigem Material der Ausgangspunkt für die B. des Asparagins ist. So wurde bei früheren Unterss. mit etiolierten Gerstenkeimlingen fast die ganze NH_3 -Menge auf Asparagin verarbeitet. Bei neuen Vers. mit Erbsenkeimlingen ging jedoch eine solche Synthese nur vor sich, wenn neben den physiologisch sauren Salzen $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in den Nährsgg. CaCO_3 zugegen war. Der Mais verhielt sich den NH_4 -Salzen gegenüber ähnlich wie die Gerste. Verss. mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und NaNO_3 -Lsgg. zeigten ferner, daß die Pflanzen auch im Dunkeln Nitrate reduzieren und N-haltige organische Verbb. bilden können. Gegen die Erwartungen des Vf. zeigten die gelben Lupinen sehr starke Abweichungen in ihrem Verb. den Erbsen und Wicken gegenüber. Die Pflanzen waren reich an NH_3 , besonders diejenigen, denen NH_4 -Salze in der Lsg. dargeboten wurden. Die Asparaginsynthese ging überhaupt nicht, sogar nicht in Anwesenheit von CaCO_3 vor sich. Statt der Zunahme zeigte sich eine Abnahme des Gesamt-N. Dagegen ging die Asparaginb. ungehindert vor sich, wenn an Stelle der physiologisch sauren NH_4 -Salze solche Salze verwendet wurden, deren Säuren die Pflanze assimiliieren kann. Unterss. des Vf. mit Gerstekeimlingen, deren Kohlenhydratvorrat dadurch künstlich verringert worden war, daß man sie längere Zeit im Dunkeln wachsen ließ, bestätigten die Vermutung des Vf., daß das abweichende Verh. der Lupinen in Nährsgg. mit NH_4 -Salzen mit starken Säuren in naher Beziehung zu ihrer ungenügenden Kohlenhydraternährung steht. Bei gehörigem Kohlenhydratvorrat kann daher jede Pflanze Asparagin auf Kosten der Ammoniumsälze bilden; im Hungerzustande werden dagegen die Pflanzen leicht die Fähigkeit zur Asparaginb. verlieren. (Landw. Vers.-Stat. 99. 267—86. Juni. Moskau, Landw. Akademie.) BERJU.

Edmond Gain, *Ultramaximale Temperatur, die von den Keimlingen von Helianthus annuus L. ertragen wird*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 84. 887; C. 1921. III. 352.) Die Keime ertragen in 8 Monate alten Samen, auch wenn sie nur von einer dünnen, selbst nicht intakten Samenhaut umgeben sind, ohne Schaden auch 85° , während sie in frischen Samen bei dieser Temp. abgetötet werden. Durch stufenweises Erhitzen läßt sich die Widerstandsfähigkeit noch höher treiben, so daß die Keime Temp. von über 130° und selbst über 150° ertragen können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1031—33. 10/4.)* SPIEGEL.

B. Sigalas und H. Marneffe, *Über die Widerstandsfähigkeit einiger Samen gegenüber hohen Temperaturen*. Die Ergebnisse von GAIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1031; vorst. Ref.) konnten sowohl bei Helianthus annuus als bei

Brassica napus var. *oleifera* (Colza) bestätigt werden. Im Endzustande der Helianthuspflänzchen zeigten sich Wachstumstörungen, als ob die Wurzel nicht die zur Durchdringung der Samenhaut nötige Kraft besäße, bei Colza nicht. (C. r. soc. de biologie 87. 193—95. 17/6. [13/6.*] Bordeaux.) SPIEGEL.

Buschke und Langer, *Zur Biologie des gonorrhoeischen Krankheitsprozesses, unter Berücksichtigung der Anaerobiose des Gonococcus und der Frage der experimentellen gonorrhoeischen Amyloidherzeugung*. Während Gonokokken auf Plattenkulturen nur kurze Zeit zu züchten sind, lassen sie sich in fl. anaeroben Serulkulturen monatelang lebend und virulent erhalten bei nur schwacher Vermehrung, dagegen bei gesteigerter Resistenz gegen äußere Schädigungen. Diese anaeroben Gonokokken sind für Versuchstiere toxisch. Eine Nachprüfung der DAVIDSOHN'schen Verss., mit Gonokokken Amyloid zu erzeugen, hat ergeben, daß dies nur in wenigen Fällen gelingt. Auch im menschlichen Körper können Gonokokken wahrscheinlich lange unter anaeroben Bedingungen leben. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 138. 258—78. 15/4.) BORINSKI.

4. Tierphysiologie.

E. Newton Harvey, *Untersuchungen über Bioluminescenz*. II. *Über die Gegenwart von Luciferin in Leuchtbakterien*. (I. vgl. Amer. Journ. Physiol. 37. 230; C. 1915. II. 967. Vgl. auch Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 396; C. 1915. I. 1273.) Wie Vf. früher gezeigt hat, kommen in den amerikanischen Feuerfliegen ähnliche Stoffe vor wie das Luciferin (thermostabile, oxydierbare Substanz) und die Luciferase (thermolabile enzymartige Substanz), die DUBOIS (C. r. soc. de biologie 37. 559) in den Leuchtorganen von *Pholas dactylus* und *Pyrophorus noctilucans* entdeckt hat. Es ergab sich, daß Luciferin der verschiedenen Arten mit den verschiedenen Luciferasen Lichterscheinung gibt, während nicht leuchtende Teile der Feuerfliegen sowie Extrakte vieler nichtleuchtender Insekten usw. dies mit Luciferin nicht tun. Aus Leuchtbakterien kann Luciferin in sehr unreinem Zustande durch Fällung mit A. gewonnen werden, das mit Feuerfliegenluciferase reagiert, während aus den Bakterien selbst Luciferase nicht gewonnen werden konnte, wahrscheinlich, weil sie dort als Endoenzym vorliegt. — Während nur in Ggw. von O_2 Luciferase das Luciferin unter Lichterscheinung zers., scheint eine Umwandlung auch bei Abwesenheit von O_2 zu erfolgen, da nach einer gewissen Berührungzeit auch dessen Zutritt kein Leuchten mehr hervorruft. Luciferase wird durch Ä. oder Chlf. schnell zerstört, Luciferin nicht. Dieses gibt mit Kartoffeloxidasen in Ggw. oder Abwesenheit von H_2O_2 keine Lichterscheinung. (Amer. Journ. Physiol. 41. 449—53. 1/10. [15/7.] 1916. Princeton Univ.) SPIEGEL.

E. Newton Harvey, *Untersuchungen über Bioluminescenz*. III. *Über die Erzeugung von Licht durch gewisse Stoffe in Gegenwart von Oxydasen*. (II. vgl. Amer. Journ. Physiol. 41. 449; vorst. Ref.) Der durch die Wrkg. von Luciferase auf Luciferin bedingten Leuchterscheinung gleicht in allen Stücken eine solche, die *Pyrogallol* bei Oxydation durch Blut oder oxydasehaltige Pflanzensäfte in Ggw. von H_2O_2 gibt, die gelblichweiß und in der Intensität etwa gleich derjenigen einer Suspension von Leuchtbakterien ist. Sie ist sichtbar noch bei einer Konz. von *Pyrogallol* von 1 : 254000, H_2O_2 muß zu wenigstens 0,025%, Blut zu 0,1% (als getrocknete defibrierte Substanz berechnet), Kartoffelsaft zu 5% (frischer Saft) vorhanden sein. Von zahlreichen untersuchten Oxy- und Aminophenolen gab nur *Pyrogallol* Lichterscheinung, dabei konnte an Stelle der Oxydase $K_2Fe(CN)_6$, $KMnO_4$ oder $FeCl_3$ treten, an Stelle von H_2O_2 aber weder Na_2O_2 , noch BaO_2 , noch ozonisiertes Terpentin. Von tierischen Extrakten können nur solche aus einigen Meeresanneliden und aus Chiton als Oxydasen dienen. Die Lichterscheinung beginnt bei 0°, ist glänzend bei 10°. Die Pflanzenoxydase verliert bei 80—85 ihre

Wirksamkeit. KCN hindert die Erscheinung schon bei $\frac{1}{1300}$ — $\frac{1}{2550}$ -molarer Konz., NaOH bei $\frac{1}{40}$, HCl bei $\frac{1}{80}$. Ä. und Chlf. sind ohne Einfluß. Die Oxydase ist bei dem Vorgang kein reiner Katalysator, sondern wird verbraucht. (Amer. Journ. Physiol. 41. 454—63. 1/10. [15/7.] 1916. Princeton Univ.) SPIEGEL.

E. Newton Harvey, *Studien über Bioluminescenz*. IV. *Die Chemie der Lichterzeugung in einer japanischen Ostracodcrustacee, Cypridina Hilgendorfi, Müller.* (III. vgl. Amer. Journ. Physiol. 41. 454; vorst. Ref.) Die Ergebnisse der Unters. werden in folgendem zusammengefaßt: Das leuchtende Sekret der Cypridina kommt aus spindelförmigen gelben Drüsenzellen an der Oberlippe und wird in das Seewasser völlig klar, körnchenfrei und nicht fluoreszierend ausgestoßen. Das Licht ist homogen, bläulichweiß, verschwindet beim Stehen des Sekrets und tritt wieder auf bei Zusatz eines zum Sieden erhitzten Extraktes von Cypridinen (Luciferin-Luciferaserk. nach DUBOIS). Entgegen der Ansicht von DUBOIS ist die *Luciferase* die Quelle des Lichtes, nicht ein Enzym, das durch Oxydation von Luciferin die Lichterzeugung veranlaßt; denn man kann aus ihr auch durch nicht oxydierende Stoffe (NaCl, Chlf., Ä. usw.) Licht erhalten. Es werden deshalb die Bezeichnungen *Photogenin* (Lichterzeuger) für Luciferase und *Photophelein* (Lichtehelfer) für Luciferin vorgeschlagen. — O₂ ist für die Lichterzeugung erforderlich. Sowohl Photogenin als auch Photophelein gehen leicht durch CHAMBERLANDsche oder BEKKE-FELDSche Kerzen, Photophelein auch leicht, Photogenin nicht oder nur schwierig durch dickes Pergament oder Collodium. Beide werden durch Knochenkohle und Fe(OH)₃ adsorbiert. Die lichterzeugenden Stoffe können ohne Verlust an Leuchtfähigkeit getrocknet und mit Ä. extrahiert werden. Chemische Prüfungen auf das natürliche Lichtsekret sind erfolglos, da die Verdünnung zu groß ist (1 Teil Photogenin oder Photophelein in 1700000 Teilen W. gibt noch sichtbares Licht). Photophelein findet sich im ganzen Körper der Cypridina, Photogenin nur im Leuchtorgan. Das Photophelein aus nichtleuchtenden Teilen verschwindet bei Abwesenheit von Photogenin beim Stehen, langsamer, wenn der Extrakt gekocht wurde, oder bei Abwesenheit von O₂, bei der Feuerfliege und einigen nichtleuchtenden Käfern so schnell, daß es am besten ist, den Extrakt mit sd. W. herzustellen. Auch in einer nichtleuchtenden Cypridinaart findet sich in kleiner Menge ein Photophelein mit ähnlichen Eigenschaften. Es findet sich ferner in den Extrakten vieler nichtleuchtender Organismen, in größter Menge bei *Lepas antifer*a, aus dessen Extrakt es beim Stehen nicht verschwindet. In reinen Eiweißlsgg. oder getrocknetem Säugetierblut findet es sich nicht, doch enthält Harn eine ähnliche Substanz. Während Photogenin mit vielen bekannten und unbekanntem Substanzen leuchtet, tut Photophelein dies nur mit dem Photogenin von Leuchtorganen.

Das Photogenin von Cypridina leuchtet mit Extrakten anderer Leuchtorganismen nicht stärker als mit solchen nichtleuchtender, dasjenige von *Luciola* mit Cypridina-photophelein nicht so stark wie mit gekochten Extrakten nichtleuchtender Insekten. Es ist daraus zu schließen, daß beide Stoffe nicht spezifisch für Leuchtorganismen sind, wenn auch eine gewisse Spezifität bestehen kann. Helles Licht kann von Cypridina bei 0° erzeugt werden. Photogenin wird oberhalb 70° zerstört, wobei Temp. und Zeit von der Konz. abhängen, Photophelein erst nach mehreren Minuten Kochen. Das natürliche Leuchtsekret hört bei 52—54° zu leuchten auf, doch kehrt das Licht bei Abkühlung wieder. Photogenin ist weit beständiger als Photophelein, verschwindet aber auch langsam beim Stehen der Extrakte. Durch Zusatz von Konservierungsmitteln (Chlf., Ä., Bzl., Thymol) kann Photogenin länger erhalten werden, während das Verschwinden des Photopheleins dadurch beschleunigt wird. Sättigung mit diesen Mitteln oder mit Chloreton beinträchtigt das Leuchten einer Mischung von Photogenin und Photophelein nicht. Dagegen bringt Sättigung mit *Butylalkohol* oder Zusatz von 20% A. oder 16%

Aceton das Licht zum Verschwinden; bei Verd. der Mischungen mit W. tritt es dann wieder auf. *Pikrinsäure*, *Gerbsäure* und *Phosphorwolframsäure* bringen schon in sehr geringen Konz. das Licht zum Verschwinden, es kehrt bei *Pikrinsäure* nach Verd. mit W., bei den anderen nach einiger Zeit auch sonst zurück. $\frac{1}{1000}$ - bis $\frac{1}{4000}$ -n. *HCl* und $\frac{1}{350}$ - bis $\frac{1}{500}$ -n. *NaOH* beseitigen das Licht, Neutralisation stellt es wieder her. Photogenin ist gegen *HCl* und *NaOH* empfindlicher als Photophelein. *KCN* hindert selbst in starker Konz. das Leuchten nicht; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, *NaCl* oder *Rohrzucker* beseitigen es, ihre Wrkg. (außer der von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) ist reversibel. — In dem natürlichen Sekret der *Cypridina* oder im ganzen Tier ist stets genug Photogenin vorhanden, um das ganze Photophelein und noch viel mehr aufzubrauchen, aber doch keine unbegrenzte Menge. Das System gleicht sehr dem von *Zymase* und *Cozymase*. (Amer. Journ. Physiol. 42. 318—41. 1/1. 1917. [7/11. 1916.] Princeton Univ., Physiol. Lab. WASHINGTON, CARNEGIE INST.) SPIEGEL.

E. Newton Harvey, *Studien über Bioluminescenz. V. Die Chemie der Lichterzeugung durch die Feuerfliege.* (IV. vgl. Amer. Journ. Physiol. 42. 318; vorst. Ref.) Untersucht wurden die amerikanischen Arten *Photuris pennsylvanica* und *Photinus pyralis*, die japanischen *Luciola vitticollis* und *parva* und der westindische „Cucullo“, *Pyrophorus noctilucans* und *havaniensis*, die sich im wesentlichen gleich verhalten. Da sie sich von *Pholas* bzgl. des Leuchtvermögens unterscheiden und in wichtigen Beziehungen der *Cypridina* gleichen, werden auch für ihre leuchtenden Stoffe die Bezeichnungen „Photogenin“ und „Photophelein“ benutzt. Beide finden sich bei den Feuerfliegen in weit geringerer Konz. Ihr Photogenin unterscheidet sich von demjenigen der *Cypridina* dadurch, daß es von fettl. Anästheticis (Ä., Bzl., Chlf.) bei 25° schnell zerstört wird. Dasjenige von *Luciola* wird schon bei 42° zerstört, während ihr Photophelein noch nach 10 Min. Kochen aktiv ist. (Amer. Journ. Physiol. 42. 342—48. 1/1. 1917. [7/11. 1916.] Princeton Univ., Physiol. Lab. WASHINGTON, CARNEGIE INST.) SPIEGEL.

E. Newton Harvey, *Studien über Bioluminescenz. VI. Lichterzeugung durch eine japanische Pennatulide, Cavernularia Haberi.* (V. vgl. Amer. Journ. Physiol. 42. 342; vorst. Ref.) Im Saft des Tieres finden sich Körnchen, von denen das Leuchten ausgeht. Sie gehen durch ein gewöhnliches Filter und auch durch einen feinporigen Alundumfiltertiegel, aber nicht durch die CHAMBERLANDSche Kerze. Die Leuchsubstanz wird nicht durch Knochenkohle oder $\text{Fe}(\text{OH})_3$ adsorbiert. Sie wird mit den Eiweißstoffen ausgesalzen. Anästhetica oder *KCN* beeinträchtigen sie nicht. Beim Leuchten wird eine beträchtliche Menge O_2 verbraucht, in dessen Abwesenheit jenes nicht auftritt. Das Licht ist noch stark bei 0°, verschwindet bei 52° und kehrt bei Abkühlung nicht zurück. *Cavernularia* gibt nicht die Photogenin-Photopheleinrk., schwaches Leuchten kann aber mit einem nichtleuchtenden *Cavernulariasaft* (Photogenin) und dem Photophelein von *Cypridina* oder *Feuerfliegen* erhalten werden. Die Lichterzeugung durch die Körnchen erscheint als ein Vorgang ähnlich der *Cytolyse*, da es mit W., nicht aber mit isotonischer Zuckerlsg., u. mit gewissen cytolytischen Substanzen (*Saponin*, *Chlf.*, *Bzl.*, *Ölsäure*) auftritt. — *Cavernulariasaft* entfärbt bei Abwesenheit von O_2 *Methylenblau* und enthält auch *Peroxydasen* und *Katalase*. (Spätere Mitteilungen vgl. Journ. Biol. Chem. 31. 311; C. 1921. I. 616. Journ. Gen. Physiol. 4. 235; C. 1922. I. 880.) (Amer. Journ. Physiol. 42. 349—58. 1/1. 1917. [14/11. 1916.] Princeton Univ., Physiol. Lab. WASHINGTON, CARNEGIE INST.) SPIEGEL.

Bruno Mendel, „*Reizharnsäure*“. Die von JOEL (Klin. Wechschr. 1. 735; C. 1922. I. 1304) als *Reizharnsäure* bezeichnete überschüssige Harnsäure kommt dadurch zustande, daß nach wiederholten kleinen Fleischmahlzeiten jedesmal eine schnell ansteigende und ebenso schnell wieder abklingende Leukozytose entsteht

und bei dem jedesmal folgenden Leukocytenzerfall Purine frei werden. (Klin. Wechschr. 1. 1261. 17/6. Berlin, III. med. Univ.-Klin.)

BORINSKI.

Virgilio Ferrari, *Über die Chemotherapie der Tuberkulose*. Vf. konnte bei Anwendung von *Cuprocyan* und *Cuprojodase* die vollständige Unschädlichkeit bestätigen. In einigen Fällen wurde deutliche Besserung der Blutbeschaffenheit und eine Änderung des Blutbildes nach ARNETH in günstigem Sinne festgestellt. Dagegen konnten Einfluß auf die Temp. oder eine besondere Hebung des Allgemeinzustandes nicht beobachtet werden. (Rassegna Clin. Terap. e Scienza aff. 21. 116 bis 128. Mai—Juni. Mailand, Osp. S. Vittorio.)

SPIEGEL.

E. Trocello, *Die Kupfertherapie der Tuberkulose*. Aus den ausführlich behandelten Literaturangaben und eigenen Beobachtungen kommt Vf. zum Schlusse, daß die zweifellos günstigen Wrkgg. der Cu-Verbb. bei Tuberkulose nicht nach dem chemotherapeutischen Prinzip gedeutet werden können, da die ohne jede Schädigung vertragenen Mengen nur minimalen Parasitotropismus zeigen. Die Wrkg. beruht wesentlich auf einer besonderen Affinität für das pathologische Gewebe. Die an den spezifischen Herd grenzenden Gewebe werden gereizt und zu einer bindegewebigen Wucherung angeregt, die den bacillären und nekrotischen Herd isoliert. Es bleibt noch zu untersuchen, welche Cu-Verbb., welche Dosierung und welche Anwendungsart am geeignetsten sind. *Cuprocyan* und besonders *Cuprojodase* geben bei vielen Formen der Tuberkulose unbestreitbar günstige Erfolge. Daß bei Lungentuberkulose nicht unter allen Umständen ein solcher zu erwarten ist, läßt sich nach der obigen Deutung der Wrkg. verstehen. (Rassegna Clin. Terap. e Scienza aff. 21. 85—105. Mai—Juni.)

SPIEGEL.

Rudolf Nissen, *Zur Frage der Wirkung von Schutzkolloiden bei kolloidalen Metallösungen. Zugleich ein Beitrag zur Pathologie des reticuloendothelialen Systems und der Eisenreaktion*. Jede intravenöse Injektion von artfremden Eiweißstoffen und kolloidalen Metallsgg., die solche enthalten, führt zu einer Leukopenie des peripheren Blutes, welcher nach einigen Stdn. eine Hyperleukocytose (vorwiegend polynucleärer, pseudoeosinophiler Natur) folgt. Mehrmalige intravenöse Zufuhr von *Elektrokollargol* ruft eine dauernde, vorwiegend polynucleäre (pseudoeosinophile) Leukocytose mit allen Zeichen der Reizung des Myeloblastenapp. hervor. Hierbei spielt die Ag-Komponente eine wesentliche Rolle. Mehrmalige intravenöse Zufuhr von *Elektroferrol*-Heyden ruft neben Hyperleukocytose, an der sich Polynucleäre und Lymphocyten fast gleichmäßig beteiligen, eine geringe Erhöhung der Erythrocytenzahl im strömenden Blut und eine deutliche Mehrproduktion des Erythroblastenapp. hervor. Eine Reizung des Myeloblasten- und lymphatischen Gewebes tritt gleichfalls auf. Mehrmalige intravenöse Zufuhr einer kolloidalen Metallsg., die neben den Eiweißschutzstoffen kolloidales Fe und As enthält, ruft eine ganz geringe Lymphocytenvermehrung und geringe Reizung des lymphatischen App. hervor. Gleichzeitig ist unter reichlicher B. toxischer Thromben in Lunge u. Milz eine Hemmung der Myelopoese und Verkümmern des Fettgewebes im Knochenmark mit gallertiger Umwandlung feststellbar. Diese Erscheinungen werden auf eiweißhydrolyse-begünstigende und capillargefäß-paralysierende, sowie die spezifisch-toxische Wrkg. des As zurückgeführt. Mehrmalige intravenöse Zufuhr von Eiweißschutzstoffen allein ruft eine ausgesprochene Lymphocytose des strömenden Blutes und Reizung des lymphoblastischen Gewebes und Vermehrung der Megakaryocyten im Knochenmark hervor. Mehrmalige intravenöse Zufuhr von Schutzkolloid, das nicht Eiweißstoffe, sondern vegetabilisches Gummi enthält, ruft deutliche Vermehrung und schnellen Abbau der Megakaryocyten hervor. Eine merkbare dauernde Veränderung des roten oder weißen Blutbildes ist ebensowenig feststellbar, wie eine Reizung der entsprechenden hämatopoetischen Organe. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 28. 193—233. 7/6. Freiburg i. B., Univ.)

BORINSKI.

Eugenio Terrile, *Über die Anwendung der „Lienasi Sero“ bei der Behandlung der habituellen Verstopfung*. Vf. gelangt zu dem Schlusse, daß bei Verstopfungen, die wesentlich durch eine ursprüngliche Enteroneurose bedingt sind (gewöhnlich „atonische“ genannt), das genannte Präparat eine wirklich kausale Therapie ermöglicht. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 21. 106—15. Mai—Juni. [April.] Genua, Univ.) SPIEGEL.

Pier Francesco Zuccola, *Über Tiroidasi Sero*. Bericht über großenteils erfolgreiche Anwendung des Präparates bei verschiedenen Myxödemformen. Als besonderer Vorzug wird hervorgehoben, daß niemals, auch bei langdauernder und intensiver Kur, irgendwelche Erscheinungen von Hyperthyreoidismus auftraten. (L'Avvenire Sanitario 15. Nr. 26; Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 21. 136—40. Mai—Juni. Turin, Univ. Cuneo, Osp. civ. di S. CROCE.) SPIEGEL.

Enrico di Poggio, *Beitrag zum Studium der Dercumschen Krankheit und Ovarienopotherapie (Ovarasi Sero)*. Die von DERCUM zuerst studierte Krankheit (Adipositas dolorosa) scheint erwiesenermaßen auf sympathischer Störung der endokrinen Sekretion zu beruhen und ist durch Opootherapie mittels Ovarienpräparaten zu bekämpfen. Von diesen hat Vf. das oben genannte, einen Glycerinextrakt von Ovarien, mit Erfolg angewendet. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 21. 129—35. Mai—Juni. [Jan.-Febr.] Neapel.) SPIEGEL.

Heuck, *Was leistet die intravenöse Silberanwendung bei der Behandlung der männlichen und weiblichen Gonorrhoe?* Empfehlung der intravenösen Kollargolbehandlung bei den verschiedenen Arten der Gonorrhoe. Daneben ist lokal zu behandeln. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 138. 285—95. 15/4.) BORINSKI.

Hans Langer, *Die Desinfektionswirkung von Farbstoffmetallkombinationen*. Vf. stellt sich die Kombinationswrkg. von Metallfarbstoff folgendermaßen vor. Zunächst führt das Metallsalz durch Dispersitätsänderung der Farbstofflg. zu einer Steigerung der Wirkungsmöglichkeiten dieser Farbstofflg. Gleichzeitig führt aber der Vorgang dieser Dispersitätsverminderung eine Anlagerung des wirksamen Metalls an den Farbstoff und damit an das Bacterium herbei. In diesem Konz.-Vorgang liegt die entscheidende Bedeutung der Kombinationspräparate. Die durch das Metallsalz eintretende Dispersitätsänderung des Farbstoffes wird zum Fixationsmittel des Metalles. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 28. 45—49. 7/6. Berlin, Kaiserin Auguste Victoria-Haus.) BORINSKI.

Bruhns, *Erfahrungen mit dem neuen Kollaschen Neosilbersalvarsan*. Vf. beurteilt das Neosilbersalvarsan als ein gut und prompt wirkendes Präparat, das aber doch auch noch leichter zu Arzneiexanthenen führe, als das Neosalvarsan. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 138. 251—52. 15/4.) BORINSKI.

W. Kolle, *Über die chemotherapeutische Aktivierung der Salvarsanpräparate auf Grund von Versuchen bei experimenteller Kaninchensyphilis*. (Vg. Dtsch. med. Wchschr. 48. 17; C. 1922. 722.) Intravenöse Einverleibung von 1. Hg-Verbb. in einem Überschuß von Salvarsan ist verhältnismäßig ungefährlich. Da die Hg-Präparate auf das Salvarsan oxydierend wirken, so ist, um die Arsenoverbb. als solche möglichst intakt zu erhalten, die Verwendung von wenig oxydierenden Hg-Verbb. für das Mischungsverf. anzustreben. HgCl₂ erscheint in dieser Hinsicht als die am wenigsten geeignete, weil es ein sehr starkes Oxydationsmittel ist. Am geeignetsten erscheint *Novasurol*. Die Wrkg. aller Salvarsanpräparate kann durch Beimischung von Hg-Verbb. gesteigert werden, soweit es die akute Wrkg. auf die Spirochäten betrifft. Wasserl. echte Hg-Salvarsane sind nicht darstellbar. Die Wrkg. der Mischungen ist mit der der Metall-Salvarsane nicht vergleichbar. Kombination von Metallsalvarsanen mit 1. Hg-Verbb. führte zu einer weiteren chemotherapeutischen Aktivierung der Salvarsanwrkg. Aussichtsreich erscheint die

Mischung des Neosilbersalvarsans mit Novasurol. Sublimat-Neosalvarsangemische nach LINSER sind nicht zu empfehlen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 138. 97—119. 15/4.) BOBINSKI.

Bichter, Über Kontraluesin. Kontraluesin ist ein kolloidales Emulsoid, welches in 1 ccm 0,1 goldamalgamiertes Hg, 0,01 J und 1 mg As enthält. Das wirkende Prinzip wird erörtert und über günstige klinische Erfahrungen berichtet. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 138. 243—46. 15/4.) BOBINSKI.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

H. Zwaardemaker, Geruch und chemische Konstitution. Die Intensität des Geruches einer riechenden Substanz hängt von den additiven Eigenschaften des Stoffes, wie mittelmäßige Flüchtigkeit, leidliche Diffusion, großes Absorptionsvermögen auf der Oberfläche von W., Löslichkeit in Lipoiden, ab. Die Qualität des durch eine riechende Substanz ausgebreiteten Geruches ist eine Eigenschaft der Konst. des Körpers. Die Gruppen der natürlichen Gerüche sind in der Struktur der Moleküle durch die *odoriphoren Gruppen*, sowie die Zahl der Gruppierung (oder durch ihre Stellung und ihre relative Größe) charakterisiert. Die von LINNÉ angegebene Klasseneinteilung ist abgeändert, indem die Klasse der aromatischen Gerüche in drei Unterklassen eingeteilt ist, in die der Terpengerüche, der bitteren Gerüche und der Citralgerüche. Es resultieren insgesamt neun Klassen, die der äth., der aromatischen, der starkriechenden, der ambrosischen, der Allyl- und Kakodyl-, der empyreumatischen, der bocksartigen, der pyridinartigen und der stinkenden Gerüche. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 6. 336—54. 25/3. Utrecht, Physiol. Lab. d. Univ.) STEINHOEST.

Nathan, Das Verhalten des Blutbildes bei toxischen Exanthenen nach Quecksilber und Salvarsan und seine allgemein pathologische Bedeutung. Ein prinzipieller Unterschied im Verh. des Blutbildes bei Toxikodermien nach Salvarsan, Hg oder kombinierter Kur ist nicht nachweisbar. Ebenso wenig ist bei den Toxikodermien nach Hg eine Abhängigkeit der Blutbildveränderung von der Applikationsweise festzustellen. Bestimmend für die Blutbildveränderung ist lediglich Art und Charakter der Hautveränderung und, bis zu einem gewissen Grade, auch deren Intensität, Ausdehnung und zeitliche Dauer. Bei Erythemen fand sich als charakteristische Blutbildveränderung eine Leukopenie, bedingt durch Abnahme der polynucleären Leukocyten. Bei Dermatitiden findet sich im Eruptionstadium häufig, jedoch nicht immer, dasselbe Bild und eine Zunahme der eosinophilen Zellen. Mit der Entw. des Exanthems zu seinem Höhepunkt steigt die Zahl der Leukocyten wieder an, und es entwickelt sich eine deutliche Leukocytosen mit Vermehrung der polynucleären und der eosinophilen Zellen und manchmal auch der Lymphocyten. Es wird auf die Analogie im Blutbildverlauf bei den toxischen Erythemen und der Serumkrankheit hingewiesen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 138. 246—51. 15/4.) BO.

R. Bieling und S. Isaac, Experimentelle Untersuchungen über intravitale Hämolyse. III. Der Mechanismus der Ausscheidung artfremder und vergifteter art-eigener Blutkörperchen. (Vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 28. 251; C. 1922. I. 1119.) Die Milz speichert ganz allgemein in der Blutbahn kreisende, durch Immunsrum oder Gift geschädigte oder aber an sich schon unbrauchbare artfremde rote Blutkörperchen in ihrer Pulpa auf, um sie dann aufzulösen. An diesem Auflösungsprozeß scheinen nach der Einw. von chemischen Blutgiften Hämolytine vom Amboceptorotyp nicht teilzunehmen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 28. 154—79. 7/6. Höchst, Farbwerke Frankfurt a. M., Med. Univ.-Poliklin.) BOBINSKI.

R. Bieling und S. Isaac, Experimentelle Untersuchungen über intravitale Hämolyse. IV. Die Bedeutung des Reticulo-Endothels. (Vgl. Ztschr. f. d. ges. exp.

Medizin 28. 154; vorst. Ref.). Injektion von Fe-Zucker hemmt die Ausscheidung injizierten artfremden Blutes. Die Entw. des Milztumors und der Hämoglobinurie kann ausbleiben. Die Erscheinung beruht nicht auf einer Hemmung der Komplementproduktion, denn auch nach Injektion von Immnhämolysin bei entmilzten und mit Fe-Zucker gespritzten Mäusen kommt es zu Hämoglobinurie und Ikterus. Eine direkte Schädigung des Hämolysins durch Fe-Zucker konnte im Reagensglas nicht beobachtet werden. Die Erscheinung wird daher darauf zurückgeführt, daß die zur n. Ausscheidung notwendigen Hämolysinmengen in der gegebenen Zeit nicht zur Verfügung gestellt werden. Fe-Zuckerinjektion hemmt die B. von Immnhämolysin nicht. Auch die Milzexstirpation allein hat keinen oder nur geringen hemmenden Effekt. Bei Mäusen, welchen vorher die Milz exstirpiert war, verhindert sie jedoch die B. von Immnhämolysin auf einen einmaligen Reiz hin zu meist völlig. Aus den Verss. ergibt sich die Bedeutung der Intaktheit des Reticuloendothels für die B. von Hämolysin. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 28. 180—92. 7/6. Höchst, Farbwerke Frankfurt a. M., Med. Univ.-Poliklin.) BORINSKI.

Stümpke, *Ulcus-molle-Vaccine*. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 138. 304—07. — C. 1922. I. 225.) BOBINSKI.

Nonne, *Syphilis und Liquor spinalis*. Zusammenfassender Vortrag über den Zusammenhang zwischen Liquorveränderung und organischer syphilogener Erkrankung des Nervensystems. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 138. 8—41. 15/4.) Bo.

Finger und Kyrle, *Syphilis und Liquor*. Vortrag, in dem folgende Fragen behandelt werden: Der Beginn der Liquorveränderungen; Beziehungen zwischen dem Ablauf der Luesinfektion auf der Haut und in den Meningen bezw. im Zentralnervensystem; Einfluß der Therapie auf das Zustandekommen von Liquorveränderungen; Einfluß der Therapie auf bestehende Liquorveränderungen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 138. 41—61. 15/4.) BORINSKI.

6. Agrikulturchemie.

O. Nolte, *Bemerkungen zu dem Aufsatz des Herrn Dr. A. v. Nostitz „Zur verkrustenden Wirkung der Magnesiasalze“*. Die verkrustende Wrkg. der Mg-Salze auf Böden und Quarzsand beruht nach dem Vf. nicht, wie v. NOSTITZ (Landw. Vers.-St. 99. 27; C. 1922. I. 785) annimmt, auf rein mechanischer Wrkg., sondern wird durch chemische Umsetzungen hervorgerufen. Durch einen Vers. mit gemahlenem Bergkrystall wird gezeigt, daß schon beim Filtrieren von dest. W. die Durchlässigkeit des Sandes nachläßt, aber durch die Ein. neutraler KCl-Lsg. wieder erhöht wird. (Landw. Vers.-Stat. 99. 293—94. Juni. Braunschweig, Landw. Vers.-Stat.) BERJU.

H. Liesegang, *Weitere Untersuchungen zur Austauschacidität der Mineralböden*. Unterss. über die Einw. von Al- und Fe-Salzen und verd. Säuren auf Böden und die Zeolithe Natriumpermutit und Analcim. Ferner wurde geprüft, welche Beziehungen zwischen der Austauschacidität und dem Molekularverhältnis des durch Säuren zersetzlichen Bodenanteils sowie des Aluminiumsilicates von GANS besteht. Zum Schluß wurde die Frage der zur Aufhebung der Austauschacidität erforderliche Kalkmenge erörtert. Alle geprüften Säuren und Fe- und Al-Salze riefen in starker Verdünnung auch bei vorher neutralem Boden Austauschacidität hervor. Dabei erwies sich fast ausschließlich das Al-Ion als am Austausch beteiligt. Bei dem Permutit von GANS kann im Gegensatz zum natürlichen Boden nur durch CO₂ starke Austauschacidität hervorgerufen werden. Analcim nahm unter Einw. von Säuren und Salzen nur geringe Austauschacidität an. Die Angaben von GANS über das Molekularverhältnis wurden bestätigt. Ferner wird die Unbrauchbarkeit der colorimetrischen Methode zur Best. der für die Beseitigung der Austauschacidität nötigen Ca-Mengen dargelegt und auf die Zweckmäßigkeit der DAIKUBRA-

schen Methode der Best. der Gesamtacidität hingewiesen. (Landw. Vers.-Stat. 99. 191—230. Juni 1922. [1/10. 1921.] Bonn-Poppelsdorf, Landw. Akademie.) BERJU.

J. O. Taylor, *Die Vergiftung des Baumwollensourmes*. Vortrag über den durch den Baumwollensurm in den Ver. Staaten angerichteten Schaden, die Vernichtung des Parasiten durch $Pb_3(AsO_4)_2$ und die Unkosten, welche mit der Vernichtung des Wurmes verbunden sind. (Amer. Fertilizer 56. 122a—122c. 1/7.* Washington, Bureau of Entomologie.) BERJU.

Oswald Schreiner, *Dünger für die vom Baumwollensurm befallene Baumwolle*. Vf. beantwortet die Frage, ob es aus wirtschaftlichen Gründen zu empfehlen ist, Baumwollenkulturen, in welche der Baumwollensurm sich eingenistet hat, zu düngen, dahin, daß durch Düngung mit P_2O_5 die Reife der Baumwolle so gefördert werden kann, daß das Pflücken derselben möglich wird, ehe der Wurm größeren Schaden anrichten kann. Durch Düngung mit N wird die Gesamtmenge der Ernte vermehrt und durch K die Entstehung des sogenannten „Süd-Kornrostes“ verhütet, einer Krankheit, die technisch als „Kalihunger“ bezeichnet werden sollte. (Amer. Fertilizer 56. 122c—122e. 1/7.* Washington, Bureau of Plant Industry.) BERJU.

E. Schaffnit, *Zur Bekämpfung der Pilzkrankheiten des Getreidekorns*. Nach den Ergebnissen seiner Beizverss. an Weizen- und Gerstensamen und Bohnen gibt Vf. folgendes Urteil über den praktischen Wert der von ihm untersuchten chemischen Beizmittel: *Formaldehyd* ist sehr wirksam gegen den Erreger der Streifenkrankheit, weniger wirksam gegen *Fusarium*. Außerdem wird der Wert des CH_2O infolge seiner ungünstigen Nebenwrkg. erheblich beeinträchtigt. Das Gleiche gilt für *Chinosol* und *Kupfersulfat*. Das kolloidale Cu-Präparat *Kurtakol* ist wirksam gegen Weizensteinbrand, wird aber übertroffen durch chemische Körper von stärkerer mykoicider Kraft. Zur Bekämpfung der Streifenkrankheit ist es nicht geeignet. *Fusafine* und *Weizenfusariol* sind brauchbare Mittel zur Bekämpfung des Weizensteinbrandes, aber gegen Streifenkrankheit weniger geeignet. *Phenolsulfosaures Quecksilbersulfat* hat sich gegen obige Krankheiten als unwirksam erwiesen. *Korbin* ist nicht unwirksam gegen Steinbrand und Streifenkrankheit, beeinträchtigt jedoch im hohen Maß die Keimfähigkeit und Triebkraft des Saatgutes. Mit *Uspulum* werden sowohl die Pilzkeime und Sporen von Steinbrand und Streifenkrankheit wie das Dauermycel von *Calonectria* gram. erfolgreich bekämpft. *Germisan* erwies sich als wirksamstes Mittel gegen die gleichen Krankheiten des Saatgutes, verzögert jedoch anfänglich die Entw. des keimenden Samens. Ein später zugestelltes Präparat „*Germisan T. B. S. 12*“ zeigte letztere schädliche Eigenschaft nicht. (Landw. Jahrb. 57. 259—83. Mai. Bonn-Poppelsdorf, Landw. Hochschule.) BERJU.

A. Binz, *Chemotherapie bei Pflanzenkrankheiten*. Von dem EHRlich'schen Gedankengang ausgehend, hat Vf. Verss. angestellt, um den *therapeutischen Index* für eine Anzahl von Chemikalien festzustellen, die für die *Bekämpfung von Pflanzenschädlingen* angewendet werden. Zu den Verss. wurden die als „gedeckter Gerstenbrand“ bezeichnete Pilzerkrankung des Gerstenkorns und als Beizlsgg. verschiedene Substanzen verwendet, von denen *Atozyl*, *Salvarsan*, *Neosalvarsan* und *arsenige Säure* vollkommen versagten. Günstige Indices haben *Uspulum* und *Formalin* und zwei Substanzen B und C, deren Zus. noch nicht bekannt gegeben wird. Von Substanz C schädigt erst das 40fache der heilenden Dosis die Keimfähigkeit der Gerste. (Umschau 26. 417—19. 2/7.) JUNG.

J. Hansen, *Fütterungsversuche mit Harnstoff bei Milchkühen*. Aus den Verss. ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit, daß in den Fällen, in welchen eine ungenügende Eiweißzufuhr erfolgt, nicht nur die Amide des Futters, sondern auch der Harnstoff für die erzeugende Tätigkeit der Milchkühe herangezogen werden

kann. Harnstoffzulagen zu einem sehr eiweißarmen, aber an Stärkewert ausreichenden Futter haben eine Erhöhung der Milch- und Fettmenge hervorgerufen. Die Wrkg. erklärt sich durch die Tätigkeit der Spaltpilze im Verdauungsschlauch der Wiederkäuer. Auf die Lebendgewichtszunahme wirkt, selbst bei Anwesenheit ausreichender Kohlenhydrate, der Harnstoff weniger günstig ein als das Eiweiß. Trotzdem scheint die Milchbildung sich nicht auf Kosten des Körpereiwisses zu vollziehen. Eine Harnstoffgabe bis zu 200 g pro Kopf und Tag wird von Milchkühen in Mischungen mit dem sonstigen Futter willig aufgenommen und ruft keinerlei Gesundheitsstörung hervor. (Landw. Jahrb. 57. 141—90. Mai. Königsberg i. Pr.)

BERJU.

F. Bibliographie.

- Fischer, Emil**, Untersuchungen über Kohlenhydrate u. Fermente II (1908—1919). Herausgegeben von M. BERGMANN. (Gesammelte Werke aus dem Nachlaß EMIL FISCHERS.) Berlin 1922. gr. 8. IX u. 534 SS. mit 8 Figuren. Mark 186. Band 1 (1884—1908). Berlin 1909. Mark 22.
- Aus meinem Leben. Herausgegeben von M. BERGMANN. (Aus: Gesammelte Werke.) Berlin 1922. gr. 8. V u. 201 SS. mit 3 Bildnissen. Leinenband. Mark 96.
- Sonderausgabe in Geschenk-Pappband. Mark 75.
- Graf, G. E.**, Entwicklungsgeschichte der Erde. 2. erweiterte Auflage. Berlin 1922. 8. 111 SS. mit 60 Abbildungen u. Anhang: Geologische Profile u. Erklärung geologischer Fachausdrücke. Mark 24.
- Gruner, M. E.**, Cours d'exploitation des mines. Tome 3: Méthodes d'exploitation en carrière et souterraine. Paris 1922. 8. Fr. 30.
- Prix du tome 1 et 2. 1921. à Fr. 30.
- Handovsky, H.**, Leitfaden der Kolloidchemie für Biologen u. Mediziner. Mit Anhang: Über die Anwendbarkeit kolloidchemischer Erfahrungen zur Aufklärung biologischer Probleme. Dresden 1922. gr. 8. XVI u. 206 SS. mit 33 Figuren, 1 Tafel u. 27 Tabellen. Mark 45.
- Harv y, A.**, Tanning materials. With notes on tanning extract manufacture. New York 1922. 8. Doll. 3,75.
- Jordan, J. B.**, Crystallography. A series of nets for the construction of models illustrative of simple crystalline forms. New York 1922. 8. Doll. 1.
- Klein, Jos.**, Chemie. 5: Anorganischer Teil. 7. verbesserte Auflage. Neudruck. Berlin (Sammlung GÖSCHEN) 1922. kl. 8. 170 SS. Gebunden. Mark 12.
- Kozminsky, J.**, The magic and science of jewels and stones. New York 1922. 8. w. illustrations. Doll. 4,50.
- Kruse, Hugo**, Chemisches Auskunftsbuch für Fabrikanten, Gewerbetreibende und Landwirte. 2. verbesserte Auflage. Wien 1922. 8. VII und 254 SS. mit 19 Figuren. Mark 72.
- Kukuk**, Deutschlands Kohlen-, Kali- u. Eisenerzlagerstätten. Wandkarte in Sechsfarben- und Maßstab 1:1000000. Braunschweig 1922. Mark 120.
- Kunz, G. F.**, and **Failla, G.**, Radium — the supreme marvel of nature's storehouse. An account of the recent exhibit at the American Museum, of this enigmatical substance and its uses. New York (Nat. Hist.) 1921. 8. pg. 520 bis 536 w. 19 figures.
- Launay, L. de**, Géologie et mineralogie appliquées à l'art de l'ingénieur. Paris 1922. 8. Fr. 40.
- Lemeray, M.**, L'éther actuel et ses précurseurs. Paris 1922. 8. Fr. 6.