

A. Allgemeine u. physikalische Chemie.

F. Henrich, *Zur Geschichte des chemischen Unterrichts in Deutschland*. Die Nachforschungen des Vfs. führen zu dem Schluß, daß es mit dem chem. Unterricht in Deutschland nicht so schlecht bestellt war, wie man nach LIEBIGS Selbstbiographie annehmen müßte. In Göttingen bestand unter BUNSENS u. MITSCHEHLICHs Lehrer, STROMEYER, ein recht guter chem. Unterricht. (Chem.-Ztg. 47. 585—87. Erlangen.) JUNG.

Oskar Neuss, *Hans Goldschmidt*. Nachruf auf den Erfinder des Thermit, geb. 18/1. 1861; gest. 21/5. 1923. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 365—66. Berlin.) JU.

A. Reyckler, *Über die Konstitution der Atome*. Fortsetzung u. Erweiterung der früher (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 67; C. 1922. III. 1318) behandelten Beziehungen zwischen Ordnungszahlen u. At.-Geww. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 411—17. [1922.]) MEYER.

Niels Bohr, *Linienpektren und Atombau*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 13. 117; C. 1923. I. 1469; Danske Vid. Selsk. Skrifter, nat. og mat. Afd. 4. 1; C. 1922. III. 221.) Vf. bespricht einleitend die quantentheoret. Deutung der allgemeinen empir. Spektralgesetze. Versucht man nähere Vorstellungen über das Zustandekommen der beobachteten Spektren der einzelnen Elemente zu entwickeln, so begegnet man einem Problem, dessen Lsg. noch immer grundsätzliche Schwierigkeiten entgegenstehen. Die Anwendung der mechan. Gesetze auf die Bewegung in Atomen mit mehreren Elektronen führt im allgemeinen auf Bewegungsformen, welche nicht die Periodizitätseigenschaften aufweisen, die für eine Klassifikation von stationären Zuständen mittels Quantenzahlen erforderlich scheinen. Die empir. Spektralgesetze bieten jedoch in Verb. mit den allgemeinen gesicherten Zügen des Atombaus einen Ausgangspunkt für die Beseitigung dieser Schwierigkeit. Diese Gesetze, sowie die zentrale Symmetrie des Kernatoms legen die Annahme nahe, daß die Bahn eines jeden Elektrons im Atom in erster Annäherung als eine Zentralbahn angesehen werden kann, die sich durch zwei Quantenzahlen n u. k charakterisieren läßt. Streng genommen läßt die Bedeutung dieser Quantenzahlen sich nicht in Anlehnung an die Theorie der Periodizitätssysteme, auf Grundlage der klass. mechan. Gesetze genau feststellen. Die allgemeine Stabilität des Atomgebäudes führt vielmehr zu der Anschauung, daß es in jedem Atom mit mehreren Elektronen Eigenschaften sowohl der Bewegungen der einzelnen Elektronen wie des Wechselspiels zwischen diesen gibt, die einen mechan. unerklärbar invarianten Charakter besitzen, u. die eben durch die Quantenzahlen einen sinngemäßen Ausdruck bekommen. Diese Betrachtungsweise tritt besonders in den Vordergrund bei den Verss., zu einem Bilde des Atombaus zu gelangen durch Verfolgung des *Aufbauprozesses der Atome durch sukzessives Einfangen der Elektronen*. Über den Verlauf der Stufen dieses Prozesses geben die Serienspektren Auskunft. So können wir das H-Spektrum als Zeugnis eines Prozesses betrachten, bei dem das Atom gebildet wird durch Bindung des Elektrons durch den Kern unter Emission von Strahlung; allgemein erfahren wir aus einem Spektrum den Verlauf der ersten Stufe des Aufbaues eines Atoms mit der Kernladungszahl N , die in der Einfangung des ersten Elektrons besteht. In analoger Weise erfahren wir aus dem Bogenspektrum eines Elementes den Verlauf eines Bindungsprozesses, bei dem der Aufbau des neutralen Atoms unter Ein-

fangung des letzten Elektrons beendet wird. Im allgemeinen erblicken wir im Serienspektrum p -ter Art eines Elementes den Verlauf der p -letzten Stufe dieses Aufbaues. Durch die Aufnahme weiterer Elektronen können höchstens diejenigen Quantenzahlen sich ändern, die die relative Orientierung der Bahnen solcher Elektronen betreffen, die, was die Werte von n u. k betrifft, mit dem hinzukommenden Elektron äquivalent sind. — Bei den Serienspektren höherer Ordnung begegnen wir zwei wesentlich verschiedenen Fällen, je nachdem das äußere Elektron während seiner ganzen Bewegung in größerem Abstand vom Kern als die inneren Elektronen bleibt (Bahn erster Art) oder während eines Teiles seines Umlaufs in die Gebiete der früher gebundenen Elektronenbahnen eindringt (Bahn zweiter Art). Die Periodizität in den Eigenschaften der Elemente hängt damit zusammen, daß mit fortschreitender Atomnummer eine ständige Ausbildung u. Abschließung der verschiedenen Elektronengruppen stattfindet. Ein besonders lehrreiches Beispiel der innigen Verb. zwischen dem Bilde des Atombaues u. den spektralen Gesetzmäßigkeiten finden wir in den Bogenspektren der Alkalimetalle. Ähnliche Verhältnisse zeigen die Funkenspektren der alkal. Erden, die von den einwertigen Ionen dieser Elemente herrühren. Die Bahnen im Atomreste bilden auch hier eine Edelgaskonfiguration; nur ist die Gesamtladung doppelt so groß als bei den Alkalien. Wie bei den Bogenspektren dieser Elemente, dringt auch hier das äußere Elektron in die Bahnen, die s - u. p -Termen entsprechen, in den Atomrest ein. — In der hieran anschließenden näheren Diskussion der Komplexstruktur der Serienspektren weist Vf. darauf hin, daß es beim jetzigen Stand der Theorie schwierig ist, sich bestimmte Vorstellungen zu machen von der Bahnkonfiguration des Atomrestes in den den Einfachtermen entsprechenden stationären Zuständen, die in Anlehnung an die Beobachtungen über die Funkenspektren erlauben könnten, die dynam. Eigenschaften u. speziell den Energiewert des Atomrestes zu bestimmen. Der Umstand, daß das V. dieser Konfiguration durch die Koppelung eines weiteren Elektrons an das Atom bedingt ist, dürfte es aber nicht nur begreiflich machen, daß ein Zustand, in welchem ein harmon. Wechselspiel der beiden Valenzelektronen hergestellt ist, der Mannigfaltigkeit der Einfachterme angehört, sondern zugleich ein Verständnis dafür ergeben, daß die Energie des Atoms, wie die Spektren verlangen, für die Einfachterme sich mit wachsender Hauptquantenzahl demselben Werte nähert wie für die Tripletterme. (Ann. der Physik [4] 71. 228—85.) K. WOLF.

F. Paschen, *Die Funkenspektren des Aluminiums*. I. Teil. Vf. behandelt das Spektrum $Al III$ des zweifach ionisierten Al -Atoms. Es ist vollständig erkannt u. interessant wegen der überraschenden Bestätigung der neuen Anschauungen von BOHR (vgl. vorst. Ref.). Bezüglich des Zahlenmaterials sei auf das Original verwiesen. Die Tab. IV vergleicht die stationären Zustände der Einfangung des elften Elektrons durch einen von 10 gebundenen Elektronen umgebenen Kern, der die Ladungen 11 ($Na I$), 12 ($Mg II$), 13 ($Al III$) enthält. Die Termwerte gleicher Nummer m verhalten sich verschieden. Die Werte der s - u. p -Terme nehmen in der Reihe $Na I$, $Mg II$, $Al III$ ab, diejenigen der d -, f - usw. Terme nehmen zu. Hieraus u. aus den Termbeträgen selber schließt man nach BOHR auf die Lagerung u. Quantenzahlen der entsprechenden Bahnen. 1. Sei Z die Ladung des Kerns u. q die Zahl der innen vorhandenen Elektronenbahnen, so ist ein äußeres Elektron stärker gebunden, als wenn allein ein Kern der Ladung $Z-q$ vorhanden wäre, weil die Abschirmung der Kernladung durch die q inneren Elektronen um so geringer ist, je näher dem Kernsystem die Bahn des äußeren Elektrons liegt. Dies ist die eine Ursache, aus der bei den Spektren die Termwerte größer sind als die H -Terme gleicher Hauptquantenzahl oder Nummer m . 2. Eine zweite Ursache kräftigerer Wrkg. entsteht, wenn die ellipt. Bahn des äußeren Elektrons durch die Bahnen der inneren Elektronen hindurch in große Kernnähe führt. Der Termwert z. B.

einer 2_1 -Bahn kann sehr vergrößert sein. Dies ist nach BOHR der Fall für die s - u. geringer auch noch für die p -Bahnen in den Spektren der Alkalien. Die Ursache 2. wirkt bei NaI am stärksten, weniger bei MgII u. am wenigsten bei AlIII. Daher nimmt der Wert ms von NaI zu AlIII stark ab, ist aber immer noch größer als der H-Term gleicher Quantenzahl m . Da der höchste s -Term bei AlIII bereits kleiner als $N/2^2$ ist, kann er nur dem Wert $N/3^2$ zustreben. Seine Hauptquantenzahl muß 3 sein. Es ist eine 3_1 -Bahn. Ähnlich schließt BOHR aus den Termgrößen, daß die Bahn des größten p -Terms bei Na eine 3_2 -Bahn sei. Obige Zahlen bestätigen durch ihre Abnahme von NaI zu AlIII diesen Schluß. Es folgt nach 1. eine geringere Abschirmung der Kernladung durch die inneren Elektronen, also stärkere Bindung durch das Kernsystem bei AlIII als bei NaI. Der Gang der Termwerte führt zum Schluß, daß die s - u. p -Bahnen ins Innere eindringen, die d -, f - usw. Bahnen aber außerhalb liegen. Ferner erscheinen die von BOHR überlegten Quantenzahlen dieser Bahnen bestätigt. (Ann. der Physik [4] 71. 142–61.)

K. WOLF.

A. L. Th. Moesveld, *Über die Berechnung von Kompressibilitäten*. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 195, Ztschr. f. physik. Ch. 103. 486; C. 1923. I. 873. 1409.) Es wird eine Rechenmethode angegeben, um mit Hilfe des früher von COHEN u. BOER (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 41; C. 1913. II. 735) verwendeten Piezometers die mittelbare u. wahre Kompressibilität zu bestimmen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 446–51. Utrecht, VAN'T HOFF Lab.)

BECKER.

A. L. Th. Moesveld, *Die Kompressibilität von Wasser und Äthylalkohol-Gemischen*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird die mittelbare Kompressibilität von W.-A.-Gemische bei 25° u. bei Drucken von 0–1500 Atm. gemessen. Es zeigt sich dabei eine Abhängigkeit des Kompressibilitätskoeffizienten vom Druck. Mit steigendem Druck nimmt der Kompressibilitätskoeffizient ab. In folgender Tabelle ist $\beta \cdot 10^6$ für verschiedene Druckintervalle in den Reihen 2–5 angeführt. In Reihe 1 ist die Konz. an A. in Gew.-% angegeben.

% A.	$\beta \cdot 10^6$				% A.	$\beta \cdot 10^6$			
	0	0–500	0–1000	0–1500 Atm.		0	0–500	0–1000	0–1500 Atm.
0	44,5	42,3	39,5	37,1	55	57,9	51,7	46,6	42,5
10	41,5	39,3	37,2	35,2	70	71,5	61,6	54,1	49,3
20	39,7	37,8	35,9	33,9	85	82,0	71,0	61,5	54,8
30	41,8	39,5	37,1	34,7	100	100,6	84,8	72,5	63,6
40	45,8	43,0	40,0	37,0					

(Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 452–56. Utrecht, VAN'T HOFF Lab.)

BECKER.

A. L. Th. Moesveld, *Der Einfluß des Drucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit in Flüssigkeitsgemengen*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach der früher beschriebenen Methode (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 195, Ztschr. f. physik. Ch. 103. 486; C. 1923. I. 873. 1409) bestimmt Vf. den Einfluß des Druckes auf die Verseifungsgeschwindigkeit des *o*-Methoxyzimtsäureäthylesters durch NaOH (beide 0,01-n.) in wss.-alkoh. Lsgg. mit 31% u. 42,5% A. bei 25° . In 31% A. ergab sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k für 1, 500, 1000 u. 1500 Atm. zu 11,59, 16,04, 21,68, 28,60. In 42,5% A. bei denselben Drucken zu 6,65, 8,71, 11,42, 14,23. Diese Werte sind für die mittelbare Kompressibilität der W.-A.-Gemische bei den entsprechenden Drucken korrigiert. Als Funktion von dem Druck berechnet Vf. für die Verseifungsgeschwindigkeitskonstanten in beiden Fällen:

$k_{31\%} = 11,76 + 3,639 p + 0,535 p^2$, bezw. $k_{42,5\%} = 6,44 + 1,927 p + 0,182 p^2$. Bei 1 Atm. verläuft die Verseifung in 31% A. 1,83-mal so rasch als in 42,5%, bei 1500 Atm. in 31% A. 2,34-mal so rasch als bei 1 Atm., u. bei 1500 Atm. in 42,5 A. 2,15-mal so rasch als bei 1 Atm. Zwischen 0 u. 1500 Atm. ist der Druckkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit in 31% A. allgemein um etwa 10% größer als in 42,5%. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 457—71. Utrecht, VAN'T HOFF Lab.)

BECKER.

F. Loewinson-Lessing, *Über eine Beziehung zwischen den Ordnungszahlen und den Atomgewichten der chemischen Elemente*. Vf. macht auf eine Regelmäßigkeit aufmerksam, die sich ergibt, wenn man die Summe der Ordnungszahlen zweier im System benachbarter Elemente bildet: Bei den ersten 24 Elementen ist das At.-Gew. des ersten ungefähr gleich + oder — einer Einheit dieser Summe. Vom Scandium an steigt diese Differenz allmählich bis 51; doch bleibt sie in gewissen Gruppen benachbarter Elemente gleich. Diese Beziehung läßt die At.-Geww. der 5 noch nicht entdeckten Elemente voraussehen u. gestattet noch unsichere zu korrigieren. Für No. 43 ergibt sich 98—99,7, für 61 146—148, für 75 186—188, für 85 220, für 87 224. Für Ac wird 228 als Minimalwert, statt 226, für Pa 234 statt 230 berechnet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 307—9.)

MEYER.

Theodore W. Richards, *Kompressibilität, innerer Druck und Atomgrößen*. Die Druck-Vol.-Beziehungen für Elemente, die von BRIDGMAN experimentell festgelegt sind, lassen sich bis etwa zu 12000 Atmm. durch Hyperbeln von der allgemeinen Form $(p + P)(v - B)$ ausdrücken, wo P den inneren Druck als Wkq. der Affinität oder kohaesiver Kräfte u. B die Kompressibilität im Vergleich zum Verh. eines vollkommenen Gases bedeutet. So ergibt sich z. B. für K (1000 ccm von 0 bis ca. 40 Atmm.): $(p + 25800)(v - 0,20) = 20650$ u. für Cl aus des Vfs. eigenen Messungen $(p + 5,300)(v - 0,50) = 2,650$. Aus den entsprechenden Kurven werden die Voll. der Elemente in ihren Verbb. u. ihre At.-Durchmesser berechnet. Man findet auf diese Weise eine gute Übereinstimmung mit früheren nach anderer Methode ermittelten Werten. Für die Durchmesser ergibt sich:

	Neue Werte	Frühere Werte
K im Chlorid	3,46	} 3,5
K im Bromid	3,56	
Na im Chlorid	2,85	} 2,9
Na im Bromid	2,92	
Cl mit K	2,82	} 2,8
Cl mit Na	2,78	
Br mit K	3,04	} 3,1
Br mit Na	3,03	

Dieses Ergebnis bildet eine entscheidende Bestätigung für die Theorie, daß die Hauptursache der Änderung des Atomvol. in den Verbb. der „innere Druck“ ist, der mit den relativen Affinitäten wechselt. (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 73—74.)

MEYER.

Constantin Hrynakowski, *Die Krystallform als Funktion der Oberflächenenergie und Dichte*. Vf. weist rein mathemat. Beziehungen zwischen der M eines Krystalles M_k , seiner spezif. Oberfläche σ u. der Oberflächenenergie K nach, die sich durch die Gleichung: $\frac{dk}{d\sigma} + K = F \left[\sigma M_k - f \left(\frac{M_k}{d} \right) \right]$ ausdrücken lassen, in der F eine Funktion ist, die der Bedingung:

$$M_k F + \left[\sigma M_k - f \left(\frac{M_k}{d} \right) \right] \frac{dF}{d\sigma} \geq 0$$

entspricht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 548—50. Poznan, Univ.) LINDNER.

Robert Flatt, Über Atomvolumen und Löslichkeit. Die Löslichkeit eines Salzes ist sowohl abhängig von der Gitterenergie Q_{ka} , das ist die Arbeit, die zur Zerlegung eines Mols des festen Salzes in die gasförmigen Ionen nötig ist, als auch von den Hydratationswärmern des Kations Q_k u. des Anions Q_a . Die Löslichkeit ist etwa proportional der Differenz $P = (Q_k + Q_a) - Q_{ka}$. P u. Q_{ka} sind vom Gitterbau abhängig, Q_{ka} , Q_k u. Q_a von den Ladungen u. den Atomvolumina der Ionen, so daß mit wachsendem At.-Vol. die Salze weniger l. werden. Vf. vergleicht die experimentell bestimmten Werte für die Löslichkeit der Erdalkali- u. Bleisalze mit denen, die sich aus den obigen Bemerkungen ergeben, u. findet, daß in den Fällen, wo die Löslichkeit einen kleineren Wert besitzt, als aus dem At.-Vol. folgen würde, die Abweichung durch Elektronenleitfähigkeit, die eine Erhöhung der Gitterenergie zur Folge hat, erklärbar wird, was z. B. die Schwerlöslichkeit von PbS in bezug auf BaS u. SrS verständlich macht. (Helv. chim. Acta 6. 698 bis 707. Zürich.) JOSEPHY.

Anton Doroschewski († 1917), *Über die Verteilung des Lösungsmittels unter die gelösten Körper.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1615.) Vf. erörtert das Gesetz, daß das Lösungsm. sich unter die gel. Stoffe proportional zur Anzahl ihrer Moll. verteilt. Ein Lösungsgemisch zweier Körper besteht eigentlich aus zwei Lsgg., deren erste $\frac{N n}{n + n_1}$ Moll. des Lösungsm. u. der ersten Substanz (n), deren zweite $\frac{N n_1}{n + n_1}$ Moll. des Lösungsm. u. der zweiten Substanz (n_1) enthält. Da die Eigenschaften der Einzellsgg. bekannt sind, ist nach der Theorie des Vfs. möglich, die Eigenschaften der Mischung exakt zu bestimmen. Er folgert aus der Theorie, daß die D . u. der *Drehungswinkel* α einer akt. Zuckerlsg. nach Zusatz eines inakt. Salzes wachsen, u. berechnet die Werte für α u. D . für gemischte Lsgg. von *Rohrzucker* u. *Salzen der Alkalien u. Erdalkalien*. Eine Anzahl Messungen wird auf diese Weise kontrolliert u. Übereinstimmung mit der Theorie des Vfs. gefunden. Aus α u. D . kann auch das *spezif. Drehungsvermögen* gemischter Lsgg. berechnet werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 550—59.) LINDNER.

W. Swietoslowski, Über die graphische Auslegung des Gesetzes von A. Doroschewski. (Vgl. A. DOROSCHEWSKI, vorst. Ref.) Vf. unternimmt es, das *Gesetz der proportionalen Verteilung des Lösungsm. unter die gel. Stoffe* graph. auszulegen, um auf diese Weise bequem die Gesetzmäßigkeit an Hand experimenteller Ergebnisse prüfen zu können. Wenn Z_A u. Z_B die Werte für physikal. Eigenschaften der gel. Stoffe A u. B berechnet auf 1 g jeder Lsg. u. n_1 u. n_2 die Moll. dieser Stoffe sind, so ergibt sich für die gemischte Lsg. der Ausdruck:

$$Z = Z_A \frac{n_1}{n_1 + n_2} + Z_B \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

der die graph. Darst. derartiger Systeme für das Konzentrationsgebiet 0—100% des Stoffes A in der Mischung bzw. zwischen den Punkten $\frac{n_1}{n_1 + n_2} = 0$ u.

$\frac{n_1}{n_1 + n_2} = 1$ gestattet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 560—61. Warschau, Techn. Hochsch.) LINDNER.

Robert E. Wilson und Merrill A. Youtz, Der Einfluß der Diffusion in der organischen Elektrochemie. Organ. Verb. folgen den Gesetzen der Elektrolyse nicht in dem Maße wie anorg. Vor allem liegt dies daran, daß die Mol.-Konz. der organ. Verb. im Elektrolyten in der Regel kleiner ist, u. daß die spezif. Diffusion allgemein wegen des hohen Mol.-Gew. geringer ist. Die spezif. Diffusion wird nach Vers. der Vf. erhöht durch hohe Konz., niederes Mol.-Gew., starkes Rühren, hohe

Temp., niedere Viscosität. (Ind. and Engin. Chem. 15. 603—6. Cambridge [Mass.], Technol. Inst.) GRIMME.

Walter S. Hughes, *Die Potentialdifferenz zwischen Glas und Elektrolyten in Berührung mit Glas*. HABER u. KLEMENSIEWICZ (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 87. 385; C. 1909. II. 1191) haben ermittelt, daß die Potentialdifferenz zwischen Elektrolytlsgg. im Kontakt mit den beiden Seiten eines dünnen 0,06 mm starken Glaskolbens teilweise durch die $[H^+]$ der Elektrolyten bestimmt ist. Vf. will feststellen: 1. den Charakter der Beziehungen zwischen dem Potential der Glasoberfläche u. der $[H^+]$. — 2. Die Möglichkeit, das Potential als Maß für die $[H^+]$ zu verwenden, falls die H-Elektrode etwa in Ggw. stark oxydierender Stoffe unbrauchbar ist. — 3. Unter welchen Bedingungen das Potential von anderen Ionen beeinflußt wird, so daß es kein Maß für die $[H^+]$ ist. Der App. HABERS wird etwas abgeändert. Die Verss. werden bei 25° ausgeführt. Im Kolben befindet sich 34%ig. HCl, außerhalb des Kolbens HCl, Essigsäure, Na-Borat, NaOH in Verdünnungen von 0,1-n. bis 0,01-n. Das Potential ist angenähert eine Funktion des Logarithmus der $[H^+]$, wenn diese größer als 10^{-11} ist. Das Potential der Glasoberfläche ändert sich mit dem H-Potential in dem Maße, wie die H^+ -Ionen konz. der Lsg. wächst. Die Änderungen können als Grundlage für die von HABER vorgeschlagene *elektrometr. Titrationsmethode* dienen. Es können so H_2CrO_4 , $HMnO_4$, HNO_3 , $HClO_4$, HIO_3 u. andere Säuren titriert werden, die die Anwendung der H-Elektrode unmöglich machen. Vf. zeigt weiter, daß das Potential der Glasoberfläche für ein gegebenes H-Potential in Ggw. 1%ig. Gelatinelsgg. niedriger ist als in verd. Lsgg. von Säuren, Basen u. Salzen, wenn sie dasselbe H-Potential geben. Die Erscheinung ist wahrscheinlich auf Gelatineabsorption an der Glasoberfläche zurückzuführen.

Beim Durchgang eines Stromes von ca. 10^{-6} Amp. bei genügender Potentialdifferenz durch das Glas ändern sich die Oberflächen des Kolbens u. die Potentiale. 1 Stde. nach Aufhören des *Polarisationsstromes* verschwinden die Erscheinungen wieder. Schließlich stellt Vf. fest, daß das Oberflächenpotential auch durch andere als H^+ -Ionen sogar in verd. Lsgg. beeinflußt werden kann. Der Effekt wird besonders bei *polyvalenten Ionen* wie Ca^{2+} , Th^{4+} , SO_4^{2-} etc. beobachtet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2860—67. 1922. Boston, Biophysik. Labor. d. HARVARD-UNIV.) LINDNER.

W. Herz, *Die Dielektrizitätskonstanten bei der kritischen Temperatur*. Vf. hat gezeigt (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 123. 132; C. 1922. III. 977), daß die Brechungsquotienten bei der krit. Temp. für alle Stoffe den gleichen Wert besitzen. Infolge der einfachen Beziehungen zwischen n u. DE. wird für die DE. ähnliches vermutet. Vf. berechnet die DE. von 35 Fll. aus den Daten der Landolt Börnstein-Rothschen Tabellen mit Hilfe der Formel $\frac{Dx - 1}{Dx + 2} \cdot \frac{1}{dx} = \text{konst.}$ Dx sind die DE., dx die DD. bei der krit. Temp. Die Werte für die DE. liegen im Gegensatz zu den Zahlen bei gewöhnlicher Temp. dicht beieinander u. zeigen Annäherung an eine Konstanz. Die größte Spannung zeigen die Werte für HCl (DE. = 2,83) u. O₂ (DE. = 1,17). Berechnungen für Gase sowie einige Stoffe im Gaszustande geben ganz ähnliche Zahlen. In einigen Fällen liegen die berechneten Werte etwas höher. DE. berechnet für SO₂ 5,25 für CH₃OH 4,43. Nur für H₂O-Dampf treffen die Voraussetzungen der Berechnungen offenbar nicht zu, da die berechnete DE. negativ wird. (Ztschr. f. physik. Ch. 103. 269—72. 1922. Breslau.) LINDNER.

G. Shearer, *Die Emission von Elektronen bei Röntgenstrahlen*. Es wurde die Elektronenemission einiger Metalle (Al, Fe, Ni, Cu, Ag, Sn, Au, Pb, Bi) u. Salzen (As₂O₃, KJ, RbJ) unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen gemessen u. versucht, aus diesen Messungen die Beziehung zwischen der Anzahl emittierter Elektronen pro Atom, pro Intensitäts- u. Zeiteinheit u. der Atomzahl oder dem At.-Gew. der je-

weiligen Substanz, von der sie herrühren, abzuleiten. Die Verss. geben keinen Aufschluß über irgend eine selektive Emission in Richtung des elektr. Vektors im Röntgenstrahl. Es wird gezeigt, daß die Elektronenemission pro Intensitätseinheit abnimmt bei zunehmender Härte der Strahlung. Die Eigenschaft der langsamen Elektronen, die die Emission schnellbewegter Elektronen begleiten, wurde untersucht. (Philos. Magazine [6] 44. 793—808. 1922. Cambridge.) K. WOLF.

Manne Siegbahn und August Začek, Über die relative Intensität der K-Linien in Röntgenspektren. Einleitend wird auf das Gesamtergebnis der bisherigen Unters. über die Linienspektren hingewiesen. Die von Vff. mitgeteilten Versuchsergebnisse beziehen sich auf einige Linien der bis jetzt am sichersten bekannten K-Gruppe. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war außerdem, eine photograph. photometr. Methode für relative Intensitätsmessungen in den Röntgenspektren zu prüfen. Dicht vor der Spektralplatte wird eine zirkulare Metallscheibe mit Ausschnitten aufgestellt u. bei der Aufnahme in Rotation versetzt. Da die Röntgenröhre mit Wechselspannung betrieben wird, bekommt die Spektralplatte in jeder Zeiteinheit eine gewisse Zahl von Strahlungseindrücken. In der Zeit zwischen diesen Lichtimpulsen wird dagegen die Platte nicht belichtet. Das Vorbeiredieren der Sektorscheiben hat dann zur Folge, daß an verschiedenen Stellen längs der Spektrallinie eine verschiedene Anzahl von Lichtimpulsen eintreffen. Die Linien an der entwickelten Platte haben daher eine treppenförmige Intensitätsverteilung. Die Best. der relativen Intensität zweier Linien geschieht dann durch photometr. Aufsuchen von Stellen gleicher Schwärzung an den zwei Linien, eventuell mittels Interpolation. Die Auswertung der gesuchten relativen Intensitäten der Spektrallinien wurde in der Weise gemacht, daß die Maximalschwärzungen der verschiedenen Linien in allen vorhandenen Abschwächungsstufen graph. dargestellt wurden. Man bekommt dieselben relativen Intensitäten unabhängig von den absol. Intensitäten. In dieser Tatsache finden Vff. die stärkste Stütze dafür, daß die Methode richtige Werte gibt, denn dieselbe setzt voraus, daß der photograph. Effekt dem Prod. aus Impulszahl u. Intensität jedes Impulses proportional ist. Durch die Sektorenscheibe wird nur die Impulszahl für jede Linie variiert, aber jeder einzelne Impuls wirkt mit unveränderter Intensität. Da verschiedene Spektralplatten, auf denen die absol. Intensitäten sehr verschieden waren, immer innerhalb der Fehlergrenzen dasselbe Resultat gaben, ist obige Voraussetzung berechtigt. Bzgl. des Zahlenmaterials über Cu-, Zn- u. Fe-Aufnahmen sei auf das Original verwiesen. Wie die Tabellen zeigen, liegt das Intensitätsverhältnis der zwei K_{α} -Linien um 50% herum. (Ann. der Physik [4] 71. 187—98. Lund.) K. WOLF.

S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, Beiträge zur Frage über polarisiertes Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen. II. (I. vgl. Physikal. Ztschr. 23. 173; C. 1922. III. 220.) Vff. berichtigen ihre früheren Schlüsse über die Abwesenheit von Polarisation bei schwach fluoreszierenden Lsgg. von *Erythrosin* u. *Rose Bengale* u. bestätigen nun auch die Existenz des von WEIGERT entdeckten Effekts. Es wurden folgende 26 Farbstoffe untersucht: *Rhodamin S*, *Rhodamin 5 G*, *Rhodamin 6 G*, *Rhodamin Scharlach G*, *Eosin I blau*, *Eosin S extra*, *Eosin N gelb*, *Eosin alc.*, *Rodulin orange N*, *Rodulin orange NO*, *Rodulin rot G*, *Rodulin rot B*, *Magdala rot*, *Fluorescein*, *Aesculinum*, *Chinin*, *Rhodamin B extra*, *Rhodamin G extra*, *Erythrosin*, *Rose Bengale*, *Tiosol grün*, *Rosol rot extra B*, *Primulin gelb*, *Monochrom rot*, *Dimethylnaphtenrodin*, *Rosol Scharlach G extra*. Es ergab sich dabei, daß für alle Farbstoffe, die in Wasserlsgg. helles Fluoreszenzlicht ausstrahlen, die Fluoreszenz prakt. unpolarisiert ist (der gemessene Polarisationsgrad 0 bis 3%). Die im W. schwach fluoreszierenden Farbstoffe senden aber im W. stark polarisiertes Licht (ca. 30%) aus, im Einklang mit WEIGERTS Verss. Im Glycerin senden alle untersuchten Farbstoffe stark polarisiertes Fluoreszenzlicht aus.

Der Polarisationsgrad ist für alle Farbstoffe mit Ausnahme von zwei Rhodaminen, prakt. derselbe (ca. 35%). Durch Änderung der Zähigkeit kann man den Polarisationsgrad beliebig von Null bis zu einer bestimmten maximalen Grenze variieren lassen. Die Farbstoffe Rhodamin B extra u. Rhodamin G extra verhalten sich in manchen Beziehungen wesentlich verschieden von allen anderen untersuchten Farbstoffen. In kolloiden zähen Mitteln wie Kollodium, Celluloid in Aceton, Gelatine in W., verhalten sich die Farbstoffe einfach wie im Alkohol, Aceton oder W. Man darf daher „echte“ u. „scheinbare“ Zähigkeit unterscheiden. Der Polarisationsgrad ist von der Wellenlänge des Fluoreszenzspektrums unabhängig. (Ztschr. f. Physik 16. 135—54. Moskau.)

K. WOLF.

Chr. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinkelacker, *Über Intensität, Verbreiterung und Druckverschiebung von Spektrallinien, insbesondere der Absorptionslinie 2537 des Quecksilbers*. Die von Vf. ausgeführten Unterss. erstrecken sich auf die Form der verbreiterten Linie, das Gesetz der Zunahme der Verbreiterung mit wachsender D. des verbreiternden Gases, die Abhängigkeit der auf gleiche Atomzahl bezogenen Gesamtabsorption von der D. des störenden Gases, den Absolutwert der Gesamtabsorption bei bekannter Atomzahl u. die bei zunehmender D. eintretende Verschiebung des Maximums der Absorptionslinie nach längeren Wellen. Bezüglich der Versuchsanordnung u. Ausführung der Verss. sei auf das Original verwiesen. Die Unters. der Hg-Linie 2537 unter dem Einfluß zugesetzter Gase ergab folgende Resultate. Die Form (Intensitätskurve) einer durch fremdes Gas verbreiterten Spektrallinie hänge vom verbreiternden Gas ab: 2537 gibt mit A, N₂, O₂, CO₂, Wasserdampf eine a., mit H₂ dagegen eine s. Intensitätskurve. Die Halbwertsbreite wächst der D. des störenden Gases proportional. Die Verbreiterungskoeffizienten wurden für obige 6 Gase ermittelt. Die Gesamtabsorption nimmt mit zunehmender Verbreiterung bei gleich gehaltener Zahl der absorbierenden Atome ab. Die klass. gerechnete Resonatorenzahl ist bei der Linie 2537 etwa 35mal kleiner als die Atomzahl. Die Verschiebung des Maximums der Absorption nach langen Wellen ist bei jedem Gas der D. proportional. (Ann. der Physik [4] 71. 204—27.)

K. WOLF.

B. Gudden und R. Pohl, *Neuere Beobachtungen über den Zusammenhang elektrischer und optischer Erscheinungen*. Zusammenfassende Abhandlung. (Naturwissenschaften 11. 348—54. Göttingen.)

LEWIN.

Paul Mondain-Monval, *Über das Lösungsgesetz*. Die Gültigkeit des Le Chatelier-van't Hoff'schen Gesetzes $500 L \Delta t / T^2 + i \Delta C / C = 0$, wo L die molekulare Lösungswärme bedeutet, ist von VAN'T HOFF nur für das Gebiet schwerer l. Salze nachgewiesen worden. Vf. debnt seine Unters. auf die gesätt. Lsg. des all. NaNO₃ aus, dessen Löslichkeit zunächst neu bestimmt wird. In 100 g W. sind l. Gramme NaNO₃: Bei 16,2° 84,8, 20° 87,8, 25° 92,0. — Für i ergibt sich aus den in der Literatur vorliegenden Dampfdruckmessungen für die gesätt. Lsg. der Wert 1,68 u. für L —2,16 cal. Die direkte calorimetr. Best., vom Vf. bei 16° für 8 verschiedene Konzz. von 4—44% durchgeführt, liefert durch Extrapolation auf die gesätt. Lsg. die Zahl —2,13 cal. In naher Übereinstimmung hiermit ergibt sich aus der thermodynam. abgeleiteten Beziehung $L = Q - D - \epsilon$, wo Q die molekulare Lösungswärme für eine große Menge W., D die Verdünnungswärme u. ϵ die Zusatzwärme bedeutet, die sich aus dem Vol. W. berechnet, das man zu einer gesätt. Lsg. zusetzen muß, um ein Mol. des Salzes zur Sättigung zu lösen, der Wert 2,15. — NaNO₃ gehorcht demnach dem Lösungsgesetz. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 301—4.)

MEYER.

Paul Mondain-Monval, *Über die Änderung der Lösungswärmen mit der Temperatur*. Die Lösungswärme eines Salzes in gesätt. Lsg. wird dargestellt durch die Beziehung $L_1 = Q - D - \epsilon$ (vgl. vorst. Ref.). Die Größen Q (Lösungswärme

bei starker Verdünnung), D (Verdünnungswärme) u. ε (Zusatzwärme) ändern sich sehr erheblich mit der Temp. Vf. ermittelt diese Teilwärmern calorimetr. bei 16–19° u. bei 0° für NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 , KCl , NH_4Cl u. K_2SO_4 . L_1 (die „Grenzwärme“) ergibt sich aus obiger Beziehung oder durch Extrapolation aus der direkten Messung der Lösungswärmen bei stetig wachsender Konz. bis nahe zur Sättigung (L). L u. L_1 stimmen innerhalb zulässiger Fehlergrenzen mit einander überein. Außerdem wird noch eine Extrapolation auf die Temp. des Eutektikums vorgenommen (λ). Ein Auszug aus den vom Vf. mitgeteilten Tabellen ergibt:

	NaNO_3		KCl		NH_4NO_3	
	0°	16°	0°	18°	0°	19°
Q	-5,25	-4,75	-5,01	-4,27	-6,48	-6,2
D	-2,57	-2,02	-0,95	-0,59	-2,7	-2,5
ε	-0,745	-0,58	-0,57	-0,465	-0,79	-0,65
L_1	-1,94	-2,15	-3,49	-3,22	-2,99	-3,05
L	-1,97	-2,13	-3,5	-3,25	-3,04	-3,06
λ	-1,86	(-18°)	-3,65	(-11°)	-3,0	(-17°)

	NH_4Cl		KNO_3		K_2SO_4	
	0°	19°	0°	18°	0°	18°
Q	-4,06	-3,84	-8,8	-8,3	-8,02	-6,4
D	-0,414	-0,155	-1,47	-1,71	-0,87	-0,67
ε	-0,278	-0,123	-0,87	-1,14	-0,54	-0,57
L_1	-3,37	-3,56	-6,45	-5,45	-6,62	-5,2
L	-3,30	-3,58	-6,4	-5,6	-6,75	-5,9
λ	-3,1	(-16°)	-6,5	(-3°)	-6,8	(-1,55°)

Wie ersichtlich, macht KNO_3 in bezug auf die Änderung von D eine Ausnahme: Die Verdünnungswärme wächst mit der Temp., was mit der sehr schnellen Zunahme seiner Löslichkeit zusammenhängen dürfte. Die Werte für K_2SO_4 sind wegen der Kleinheit der hier auftretenden thermischen Effekte verhältnismäßig ungenau. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 889–92.) MEYER.

J. A. M. van Liempt, *Zur Frage der Rekrystallisationswärme*. (Vgl. KOREF u. WOLFF, Ztschr. f. Elektrochem. 28. 477; C. 1923. I. 564.) Bei Best. der *Verbrennungswärme* von unbearbeitetem u. bearbeitetem W hat Vf. keinen Unterschied feststellen können; eine Rekrystallisationswärme ist infolgedessen beim W nicht vorhanden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 263–64. Eindhoven [Holland].) DEHN.

E. Abel, *Katalasewirkung von Peroxydase*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 41. 405; C. 1921. I. 481.) Vf. untersucht den Einfluß der Peroxydase auf die Rk. zwischen J' u. H_2O_2 . Da das Ferment gar keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf ausübte, studierte Vf. zunächst die Einw. der verschiedenen Reaktionsteilnehmer auf die Peroxydase. Abgesehen von der $[\text{H}']$ wirken J u. H_2O_2 schädigend auf das Ferment ein u. zwar um so stärker, je höher ihre Konz. u. die $[\text{H}']$. Die J' übten keinen Einfluß auf das Ferment aus. Andererseits beschleunigen die H' -Ionen die Rk. selbst, u. auch das J ist in dieser Richtung wirksam, was bei geeigneter Wahl der $[\text{H}']$ in Erscheinung tritt. Durch Überlagerung dieser Einflüsse ergibt sich ein Optimum der Peroxydasewrkg. bei der $[\text{H}']$ $3(-4) \cdot 10^{-5}$. Bei einer $[\text{H}']$ von $5 \cdot 10^{-4}$ ist das Ferment bereits unwirksam. Ob sein Aktivitätsbereich noch in das alk. Gebiet übergreift, ließ sich nicht genau ermitteln, jedoch kann es sich höchstens bis zu ganz minimalen $[\text{OH}']$ erstrecken. Berücksichtigt man nun, daß neben der Rk.: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2J' + 2\text{H}' = 2\text{H}_2\text{O} + J_2$ noch die Rk.: $\text{H}_2\text{O}_2 + J_2 = 2J' + 2\text{H}' + \text{O}_2$ stattfindet, von denen nur die 1. von der Peroxydase katalysiert wird, so kann man die Bedingungen ermitteln, unter denen

während der Rk. der J-Gehalt konstant bleibt u. lediglich O₂-Entw. eintritt, also die Peroxydase als Katalase zu wirken scheint. (Ztschr. f. Elektrochem. 28, 489 bis 496. 1922.)

OHLE.

B. Anorganische Chemie.

M. Le Blanc und **C. Rühle**, *Über Schwefelsäureanhydrid, ein chemisches Chamäleon*. Vf. stellten Verss. an über die photochem. Vereinigung von SO₂ u. O, bei 150° u. bei Drucken von einigen Zehntel Atmm. Es konnten keine konstanten Resultate erzielt werden. Das gebildete gasförmige SO₃ verschwand mit der Zeit, vermutlich unter B. einer Modifikation von festem SO₃, welche sehr geringe Dampfspannung besitzt. Vf. erhielten zwischen 0° u. 20° bei jeder Temp. beliebige Drucke zwischen 20 u. 195 mm Hg. Beim Erwärmen schm. ein Teil der M. in der Nähe von 17°. Bei wiederholten Zustandsänderungen nimmt der unschmelzbare Teil zu, schließlich wird die M. beim Erwärmen oberhalb 17° glasig. Die festen MM. haben verschiedenes Aussehen u. Struktur. Vf. nehmen vier Modifikationen an, mit *a*, *b*, *c*, *d*, bezeichnet. Die Anordnung erfolgt nach steigendem Dampfdruck.

Zur Darst. der einzelnen Modifikationen wurde das SO₃ aus einem Vorratsgefäß unter verschiedenen Bedingungen in ein Kondensationsgefäß (verbunden zur Ableitung der Dampfspannungen mit einem Manometer u. Vergleichsbarometer) dest.:

Modifikation a schied sich in irgend einem Teil der Apparatur ohne erkennbaren Anlaß in Form von Nadeln oder zarten verfilzten Häutchen ab. Die Dampfspannungen liegen bei 0° zwischen 17 u. 28, bei 20° zwischen 21 u. 51 mm Hg. Vf. nehmen als richtigen Dampfdruck an bei 0° etwa 17,5, bei 20° oberhalb 33 mm Hg an — Zur Darst. von *b* wurde die Vorratskugel auf 6–7° erwärmt, das Kondensationsgefäß auf 0° gekühlt. Die M. ist derb u. weiß u. hat das Aussehen von unglasiertem Porzellan. Vermutlicher Dampfdruck bei 0° 25–30, bei 10° 60, bei 15° ca. 95, bei 20° ca. 150 mm Hg. — *c* wird durch Kondensation leicht, aber niemals rein erhalten, stets in Begleitung von *a* u. vermutlich von *b*. Im Gegensatz zu *a* u. *b* schm. *c* bei 17°. Wahrscheinliche Dampfdrucke der festen Phase bei 0° 38, bei 10° 85, bei 15° 129, bei 17° 150 mm Hg, der fl. Phase bei 17° 150, bei 20° 185 mm Hg.

Zur Darst. von *d* wurde die Vorratskugel auf ca. 30° erhitzt, das Kondensationsgefäß mit Eis gekühlt. *c* u. *d* haben den gleichen F., aber verschiedenes Verh. im Augenblick der Erstarrung oder des Schmelzens u. bei der Abkühlung. Die Schmelze von *d* läßt sich weitgehend unterkühlen, im Moment des Erstarrens schnell der Dampfdruck explosionsartig empor, oft um 50 mm Hg. Thermodynam. ist der Übergang eines Systems von niederem zu höherem Dampfdruck unmöglich. Vf. deuten die Rk. durch Umwandlung unter B. einer Modifikation von höherem neben einer mit niedrigerem Dampfdruck. Beim Abkühlen von *c* folgt die Temp. schnell der Badtemp., bei *d* traten zwischen 20 u. 14° Verzögerungserscheinungen auf. Erstarrt sieht *d* marmorähnlich aus, F. 16,74°, Dampfdruck der festen u. fl. Phase bei 16,74° nahezu gleich. Dampfdruck von *d* bei 0° mindestens 195, bei 20° 200 mg Hg.

Keine der vier Modifikationen konnte durch den Dampfdruck genau charakterisiert werden; den einheitlichsten Kurvenzug weist *c* auf. Der allmähliche Übergang einer Modifikation zur anderen wurde durch Messung des Dampfdruckes festgestellt.

Zur Best. der FF. wurden mit eingeschmolzenen Thermometern versehene Gefäße verwendet. Zur Best. des F. konnte von *a* nur sehr wenig erhalten werden. F. vermutlich zwischen 95 u. 100°. Die Existenz der Modifikation *b* wurde auch durch Best. des E. bewiesen. Gegen 30° tritt Wärmeabsorption infolge Ver-

flüssigung, zwischen 25 u. 19° Wärmeentw. infolge Krystallisation ein. Zur Best. von F. konnte kein reines *b* hergestellt werden, stets war *c* zugegen. Für *b* ist F. ca. 31°, für *c* F. 16,8°. Von *d* konnte F. nicht bestimmt werden. Die systemat. kristallograph. u. röntgenograph. Unters. konnte nicht durchgeführt werden. Best. der DD. der Bodenkörper *a*, *c*, *d*, ergaben das Mol.-Gew. SO_3 . (Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 74. 106—144. 1922. Leipzig, Phys.-chem. Inst.) L. WOLF.

Gerald L. Wendt, Robert I. Landauer und W. W. Ewing, *Die Aktivierung des Chlors*. Vff. bestätigten ältere Verss. DRAPERS (Philos. Magazine [3] 23. 491. [1843]. 25. 9. [1844]. 26. 473. [1845]. 27. 327. [1845]) mit folgender Versuchsanordnung. Von zwei Röhren mit gut gereinigter Cl_2 wurde eine dem Sonnenlicht, bezw. einer N_2 gefüllten 100 Watt-Lampe ausgesetzt, während die andere unbelichtet blieb. Zu beiden wurde dann die gleiche Menge H_2 gemischt u. beide abermals belichtet. Nach Belichtungszeiten von 2,4 u. 6 Min. war die in der vorbelichteten Röhre umgesetzte Menge an HCl 15,5,7 u. 3,6 mal größer als in der vorher unbelichteten. Um nun zu entscheiden, ob durch diese Vorbelichtung das Cl_2 aktiviert wird, wurde dieses mit einer 3000 Volt Hg-Bogenlampe beleuchtet u. dann im Dunkeln mit H_2 vermischt. Bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln wurde jedoch bei einer großen Anzahl von Verss. keine Umsetzung zu HCl beobachtet. Denselben negativen Erfolg zeigten Verss., bei denen das Cl_2 durch elektr. Entladungen von hohem Potential (Siemens Ozonisorator, Lichtbogen eines 20000 Volt Thordarson Transformators bei 6 cm Druck) zu aktivieren versucht wurde. Der von DRAPER gefundene u. durch den ersten Vers. bestätigte Effekt besteht also lediglich in einer Verkürzung der „Induktionsperiode“ bei der Cl -Knallgasreaktion durch die Vorbelichtung. Er kann eher der Zerstörung von verzögernden Verunreinigungen zugeschrieben werden als einer Aktivierung des Cl_2 selbst. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2377—82. Chicago, Illinois) BECKER.

Paul Pascal, *Molekularzustand des Stickstoffperoxydes bei tiefen Temperaturen*. Vf. vermutet auf Grund der Existenz komplexer Additionsverb. des N_2O_4 , daß die Verb. besonders bei tiefen Temp. einen höheren Kondensationszustand als N_2O_4 erreicht. Vf. führt die *therm. Analyse* bei binären Gemischen von N_2O_4 mit verschiedenen organ. Substanzen durch. CHBr_3 - N_2O_4 . Eutekticum bei 23,5% CHBr_3 ; F. -13,5°; Mol.-Gew. 96. ($\text{N}_2\text{O}_4 = 92$). — CCl_4 - N_2O_4 . Eutekticum bei 91,5% CCl_4 ; F. -49°; Mol.-Gew. 48 ($\text{NO}_2 = 46$). Die Lsgg. zeigen nicht die zu erwartende rote Farbe des NO_2 , andererseits hält Vf. eine Assoziation des CCl_4 für wenig wahrscheinlich. — $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ - N_2O_4 . Eutekticum bei 76% $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$; F. -42,5°; Mol.-Gew. 90. — CHCl_3 - N_2O_4 . Eutekticum bei 91,5% CHCl_3 ; F. -68°; Mol.-Gew. 89. N_2O_4 hat demnach bis -64° das gleiche Mol.-Gew. wie im fl. Zustand. Lösungsmm. mit niedrigem F., die mit N_2O_4 keine Mischkrystalle bilden, konnten nicht aufgefunden werden. — CCl_2NO_2 - N_2O_4 . Eutekticum bei 92% CCl_2NO_2 ; F. -79,5°. — CH_3I - N_2O_4 . Eutektikum bei 90% CH_3I ; F. -69,5°. Mit *Pikrinsäure* beobachtet Vf. ein Eutektikum bei 29,4% (F. -13,5°), mit *Trinitrotoluol* ein solches bei 29% der organ. Komponente (F. -17°). Mit *Campher* stellt Vf. die Existenz von zwei Verb. fest, die bei ihren F. leicht zerfallen. $5\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$; F. -52°. Die Verb. bildet feste Lsgg. mit N_2O_4 . $2\text{N}_2\text{O}_4 + 3\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$; F. -45,5°. Ferner existierten: 1. Eutektikum bei -60° (39,5% $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) bestehend aus einem Gemisch von $5\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ u. Mischkrystallen mit 27% $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} + 73\%$ N_2O_4 . — 2. Eutektikum bei -55,5° (65,5% $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) bestehend aus Krystallen der beiden reinen Verb. — 3. Eutektikum bei -46,5° (74% $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) bestehend aus $2\text{N}_2\text{O}_4 + 3\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ u. reinem *Campher*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 539—48. Lille.)

LINDNER.

Alce Duncan Mitchell, *Untersuchungen über die unterphosphorige Säure*. Teil V. *Ihre Reaktion mit Silbernitrat*. (IV. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 1624; C. 1923. I. 19.) AgNO_3 wird unter sonst gleichen Umständen durch H_2PO_3 ,

mit derselben Geschwindigkeit reduziert wie J , $HgCl_2$, oder $CuCl_2$. Die Geschwindigkeit ist von der Konz. der zu reduzierenden Substanz unabhängig, vorausgesetzt, daß sie nicht unter einen bestimmten Wert, der beim $AgNO_3$ $\frac{1}{60}$ n. ist, hinabsinkt. Wahrscheinlich ist zum Eintritt der Red. die B. einer akt. Form der H_2PO_4 erforderlich. Es wird ausgeführt, daß wegen der Gleichwertigkeit dieser Redd. u. der Umkehrbarkeit der B. der akt. u. der inakt. Form der Säure Tautomerie vorliegt, das erste Beispiel dieser Art bei anorgan. Säure. (Journ. Chem. Soc. London 123. 629—35. London, Univ.)

BÖTTGER.

Henry Julius Salomon Sand, Edward Joseph Weeks und Stanley Wilson Worrell, *Studien über Metallhydride. Die elektrolytische Bildung von Antimonwasserstoff in Schwefelsäure und in Natronlauge.* Die Bedingungen, unter denen SbH_3 aus einer Sb -Kathode in Lsgg. von H_2SO_4 u. $NaOH$ entsteht, insbesondere der Einfluß der Überspannung, Stromdichte, Konz. u. Temp. des Elektrolyten wurden untersucht. In dem an der Kathode entweichenden Gemisch von H_2 u. SbH_3 wurde der Gehalt an letzterem mittels Hindurchleiten durch eine Lsg. von $AgNO_3$ bestimmt, wobei sich Ag_3Sb bildet. Bei Verwendung von $NaOH$ oder stärker konz. (z. B. 8-n.) H_2SO_4 zerfällt ein Teil des SbH_3 unter Abscheidung von Sb . Mit zunehmender Stromdichte wächst in saurer Lsg. ($\frac{1}{60}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 2-n.) die Überspannung, bis bei der krit. Stromdichte (in der Nähe 8 Milliamp./qcm) ein konstant bleibender Wert erreicht wird, der je nach Temp. u. Konz. der H_2SO_4 verschieden ist. Erst oberhalb des so entstehenden Knickpunktes wird SbH_3 entwickelt. Seine Menge ändert sich wenig mit der Stromdichte, falls Temp. u. Konz. dieselben bleiben. Übrigens werden die Ausbeuten an SbH_3 geringer, wenn man an Stelle von kompaktem Sb Kathoden aus Cu oder Pt anwendet, die elektrolyt. (aus einer Sulfoantimonitlsg.) mit Sb übersogen sind. Bei gegebener Temp. sinkt die Überspannung mit zunehmendem Säuregehalt des Elektrolyten bis zu einem konstant bleibenden Werte, ebenso bei konstant bleibender Konz. mit steigender Temp. Der höchste Wert der Überspannung wurde in $\frac{1}{60}$ n.- H_2SO_4 bei 0° beobachtet. Die Ausbeute an SbH_3 betrug dann 0,65%. Bei 40° entstanden nur noch Spuren.

Diente $NaOH$ als Elektrolyt, so wuchs die Überspannung ebenfalls mit der Stromdichte bis zu einem konstanten Wert, unterhalb dessen kein SbH_3 entstand. In n.- $NaOH$ wurde der konstante Wert bei 20° bei etwa 11 Milliamp./qcm erreicht. Oberhalb des Knickpunktes wächst die Ausbeute an SbH_3 sehr langsam mit steigender Stromdichte u. wird bei 50—80 Milliamp./qcm konstant. Bei gleicher Stromdichte (50 Milliamp./qcm) sinkt die Überspannung mit zunehmender Konz. u. mit steigender Temp. bis zu einem für jede Temp. bzw. Konz. konstant bleibenden Endwert, ganz so wie in saurer Lsg. Wahrscheinlich wirken Säure u. Base als Katalysatoren. Die elektrolyt. Darst. der SbH_3 kann mit anderen Methoden zur Darst. in Wettbewerb treten; bei Anwendung von 4-n. H_2SO_4 , kompaktem Sb u. 0° erhält man an der Kathode ein Gasgemisch mit 15 Vol.-% SbH_3 . Für die freie Energie der Rk. $2Sb + 3H_2 = 2SbH_3$ in saurer Lsg. berechnet sich bei 90° u. Atmosphärendruck der Wert 62,1 Cal., in alkal. Lsg. nahezu derselbe Wert (62,0 Cal.). (Journ. Chem. Soc. London 123. 456—70. Sir JOHN CASS Technical Inst.)

BÖTTGER.

P. Zeeman und H. W. J. Dik, *Weitere Beobachtungen über eine Beziehung zwischen den Spektren des ionisierten Kaliums und des Argons.* (Vgl. Konink. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 141; C. 1923. I. 21.) Vff. haben gefunden, daß die Gesetzmäßigkeit, welche RYDBERG (Astrophysical Journ. 6. 338. [1897]) beim Ar nachwies, nämlich daß unterhalb einer bestimmten Wellenlänge die Frequenzen fast aller Linien sich in Gruppen unterbringen lassen, wobei von Gruppe zu Gruppe eine konstante Schwingungsdifferenz auftritt, auch für das Funkenspektrum des K besteht. Die Relationen für die Linien des ioni-

stierten K sind: $Q = P + 847$; $R = P + 1695$; $S = P + 2542$. Vff. fanden diese Beziehungen für das Gebiet zwischen 6594—3063 Å-E. Nicht alle, aber doch sehr viele Linien des K-Funkenspektrums fallen darunter. Es scheint das erste Funkenspektrum des K etwas einfacher konstituiert zu sein als dasjenige des Ar, da die Differenzen zu sein scheinen: 1×847 , 2×847 , 3×847 . Vielleicht hat die Zahl 847 eine einfache physikal. Bedeutung, da im Ar-Spektrum die beinahe gleiche Differenz 846 auftritt. (Ann. der Physik [4] 71. 199—203. Amsterdam.)

K. WOLF.

A. Gyemant, *Über das ϵ - und ζ -Potential an der Grenzfläche Bariumsulfat-Wasser*. FREUNDLICH u. seine Schüler haben gezeigt, daß der elektrokinet. Potential-sprung ζ von der Phasengrenzkraft (thermodynam. Potentialsprung) unabhängig ist u. beide an der gleichen Grenzfläche durch verschiedene Ionen ganz verschieden beeinflusst werden. Vf. benutzt zur Best. der ζ -Potentiale von $BaSO_4$ die schon beschriebene elektroosmot. Methode (vgl. Kolloid-Ztschr. 28. 103; C. 1921. III. 11) u.

berechnet die Potentiale nach der Formel $\zeta = \frac{4\pi\eta M}{D I \sigma}$. η ist die Zähigkeit bei

Zimmertemp., M das Vol. der übergeführten Wassermenge pro Sek., D die DE., I die Stromstärke u. σ der spezif. Widerstand der Fl. Die Konz. der Ba^{++} wurde durch Zusatz von $BaCl_2$ oder Na_2SO_4 variiert. Die Verss. führen zu dem Ergebnis, daß die ζ -Potentiale nur durch Adsorption der Ba^{++} oder anderer vorhandener Ionen gedeutet werden können. Aus der Abhängigkeit der ϵ -Potentiale von der Konz. der Ba^{++} läßt sich die beobachtete Abhängigkeit der ζ -Potentiale von der Konz. der Ba^{++} nicht ableiten. Die Ansichten CHAPMANS (Philos. Magazine 25. 475; C. 1913. II. 6), ζ als letzten Ausläufer von ϵ ohne Berücksichtigung der Adsorption zu betrachten, steht zu den Versuchsergebnissen im Widerspruch. (Ztschr. f. physik. Ch. 103. 260—68. 1922. Berlin-Dahlem.)

LINDNER.

Stanley Augustus Mumford und Lionel Felix Gilbert, *Das System Chromtrioxyd-Salpetersäure-Wasser*. Die Löslichkeit des CrO_3 in W. u. in verd. HNO_3 mit wachsendem Säuregehalt wurde bei 25° u. bei 45° gemessen. Die Isothermen zeigen keine Unstetigkeit u. sind in ihrem Verlauf einander sehr ähnlich. Die Löslichkeit ist bei 45° etwas größer als bei 25°. Sie erreicht in etwa 18-n. HNO_3 (D. 1.5, 80% HNO_3) ein Minimum. Mit zunehmendem Gehalt an HNO_3 ändert sich die Farbe der Lsg. von Dunkelrot in Gelb; beim Minimum ist sie hellgelb. Die Lsgg. in den stärksten Säuren sind aber wieder dunkelrot. Auch die DD. der einzelnen Systeme wurden gemessen u. in Übereinstimmung mit der von MASSON (Journ. Chem. Soc. London 99. 1132; C. 1911. II. 583) aufgestellten Formel gefunden. (Journ. Chem. Soc. London 123. 471—75. London, Univ.)

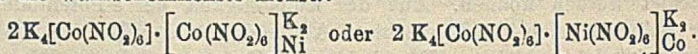
BÖTTGER.

V. Cuttica und G. Carobbi, *Über ternäre Nickelnitrite*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 52. I. 140. 210; C. 1922. III. 1079. 1368.) Mit der Anhäufung elektronegativer Radikale in einem Komplexion steigt die elektrolyt. Dissoziation der Salze. Bei ternären u. binären Nitritokomplexen bilden sich fast ausschließlich einfache Ionen, nur die Moleküle $Ni(NO_2)_2$ bleiben undissoziiert. In ternären Nitriten muß die Natur des extrakoordinierten zweiwertigen Metalls bei den „unvollkommenen Komplexionen“ von Einfluß sein, was bei „vollkommenen Komplexionen“ nicht der Fall ist. — $HgCl_2$ löst sich in KNO_3 -Lsgg. stärker als in W. unter Auftreten einer gelblichen Färbung. Versetzt man die klare Lsg. mit einer gesätt. $NiSO_4$ -Lsg. u. viel festem KNO_3 , so bildet sich ein feiner gelber Nd., der schwarzgrün wird. Das an der Luft haltbare Salz löst sich in W. mit grüner Farbe, mit verd. Mineralsäuren u. Eg. entwickelt sich salpetrige Säure. Formel: $Hg(NO_2)_2 \cdot Ni(NO_2)_2 \cdot 2KNO_3 = [Ni(NO_2)_6] \cdot \frac{K_2}{Hg}$. Mol.-Gew. in 0,3—0,5%ig. wss. Lsg. 83 statt 613,5 (7 Ionen). —

Ternäres Nickel-Quecksilber^{II}-Thallium^I-Nitrit. $HgCl_2$ in $NaNO_2$ -Lsg. wird mit überschüssigem $TlNO_3$ versetzt, vom $TlCl$ abfiltriert, mit $NiSO_4$ -Lsg. u. überschüssigem $NaNO_2$ versetzt: es bildet sich ein gelbrötlicher kryst. Nd., der sich in W. mit grüner Farbe löst u. mit Säuren HNO_3 entwickelt. Trennung von Hg^{II} u. Tl^I mit H_2S in stark schwefelsaurer Lsg. Formel: $3Ni(NO_2)_2 \cdot 2Hg(NO_2)_2 \cdot 6TlNO_3$, also erheblich anders wie beim K-Salz. Fügt man zur Mutterlauge unter Luftausschluß $TlNO_3$, so bildet sich ein gelbroter Nd., der stark nachdunkelt: $2Ni(NO_2)_2 \cdot Hg(NO_2)_2 \cdot 8TlNO_3$. Beim Mischen von konz. $Ni(NO_2)_2$ - u. $Zn(NO_2)_2$ -Lsgg. mit festem reinem KNO_3 entsteht langsam ein fleischroter, hygroskop. Nd., der mit viel W. $Zn(OH)_2$ absetzt, während die Ni-Farbe auftritt. Formel: $2[Ni(NO_2)_6]K_4 \cdot Zn(NO_2)_4$. Das $Zn(NO_2)_4$ ist an den komplexen Kern mit Koordinationsvalenzen einer zweiten Sphäre verbunden. — Mischt man konz. Lsgg. von $NiSO_4$ u. Uranylacetat mit $TlNO_3$ u. mit $NaNO_2$, so fällt ein kastanienbraunes *Nickel-Uranyl-Thalliumnitrit* aus, dessen Analysendaten aber keiner einfachen Formel entsprechen. Beim Behandeln mit W. bleibt infolge von Hydrolyse *Thalliumpyrouranat* zurück.

Schließlich wird untersucht, wie sich $Ni(NO_2)_2$ u. $Co(NO_2)_2$ nebeneinander verhalten. Mischt man bei Luftausschluß $Ni(NO_2)_2$ mit wenig $CoCl_2$ u. viel KNO_3 , so fällt ein gelbgrüner Nd. aus, der sich in W. unvollständig löst u. gelbes Kobalto-Kaliumnitrit zurückläßt.

Das ursprüngliche Salz hat die Zus. $3Co(NO_2)_2 \cdot Ni(NO_2)_2 \cdot 10KNO_3$. Nach der Farbe ist die wahrscheinlichste Konst.:



Aus konz. Lsgg. von $Co(NO_2)_2$ u. $Ni(NO_2)_2$ fällt mit viel festem $TlNO_3$ ein dunkelrotes, wl. Salz, das mit W. das orangerote Komplexsalz $Tl_2Co(NO_2)_4$ gibt. Die wahrscheinlichste Konst. des ternären Salzes ist $[Co(NO_2)_6]_{Ni}^{Tl_2} \cdot 4TlNO_3$. Ein ternäres Ni-Mg-K-Nitrat ließ sich nicht herstellen.

Die Vff. resümieren: Ni bildet mit Na keine komplexen, ternären Nitrite, wohl aber mit K u. Tl, wahrscheinlich auch mit Rb u. Cs. Die Koordinationskraft des Ni ist nicht groß genug, um immer Salze des gleichen Typus zu bilden, die der dissoziierenden Kraft des W. standhalten. (Gazz. chim. ital. 52. II. 270—78. 1922. Florenz, R. Ist. di studi super.) W. A. ROTH.

V. Cuttica und M. Paoletti, *Über ternäre Nitrite des zweiwertigen Kobalts.* (Vgl. vorst. Ref.) Über die Analogie zwischen Cu, Fe, Co, Ni in zweiwertigem Zustande in bezug auf die B. analoger ternärer Nitrite ist noch wenig bekannt. — Die Vff. mischen Lsgg. von $CoCl_2$ u. dem Chlorür des zu untersuchenden zweiwertigen Metalls (Ba, Sr, Ca) im Überschuß mit KNO_3 in großem Überschuß unter Luftausschluß u. sammeln nach 24 Stdn. das abgeschiedene Salz, das stets ein schmutzig grünes Pulver ist, das sich an der Luft hält; es sind Komplexsalze des Anions $[Co(NO_2)_6]^{4-}$. In Berührung mit W. tritt teilweise Zers. ein: $K_2Co(NO_2)_4$ scheidet sich ab, also ein Salz mit dem Anion $[Co(NO_2)_4]^{2-}$. Die Analogien mit Ni liegen auf der Hand, nur ist die Farbe der ternären Nitrite beim Ni fleischrot, beim Co grünlich, u. mit W. bleibt bei den Co-Salzen ein größerer Bruchteil des Moleküls zusammen. Das K kann wie beim Ni durch Tl ersetzt werden. Im Gegensatz zum Ni gibt Co auch mit Na ternäre Nitrite, denen aber eine etwas andere Formel zukommt; die Farbe entspricht derjenigen der K-Salze, die Zers. mit W. führt zum Absatz eines wl. Komplexsalzes vom Typus $[Co(NO_2)_4]Me^{II}$. Führt man statt der Erdalkalimetalle Zn, Cd oder Hg^{II} in den Komplex ein, so erhält man stabilere Komplexsalze; die Farbe derselben wird mit steigendem At.-Gew. immer dunkler. Die Salze entsprechen dem Typus: $6KNO_3 \cdot 2Co(NO_2)_2 \cdot Me(NO_2)_2$, die mit W. gelbes, wl. $K_2Co(NO_2)_4$ geben, während der Rest in Lsg. geht. Der feste Komplex dürfte

die Strukturformel haben: $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2 \frac{\text{Me}}{\text{K}_6}$; beim Ni gehörten die Tripelsalze verschiedenen Typen an. Die koordinierende Wrkg. des Co macht sich also bei der B. komplexer Nitrite in der größeren Regelmäßigkeit der Salze u. der größeren Haltbarkeit gegen W. deutlicher geltend als beim Ni; vielleicht ist die Ursache dazu die Fähigkeit, ein „vollkommen“ komplexes, wl. Salz $\text{K}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_4$ zu bilden.

Experimentelles u. Einzelheiten. Die schmutzig grünen ternären Nitrite $\text{K}-\text{Co}-\text{Ca}$ (Sr, Ba) waren schon 1866 durch ERDMANN dargestellt, aber unvollständig analysiert: $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Ca}[\text{Ba}, \text{Sr}](\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{KNO}_2$. Neu hergestellt wurde: $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{TiNO}_2$, hellkastanienbraun, gibt mit W. orangerotes wl. $\text{Ti}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_4$; ferner $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NaN}_2$, schmutziggrün, an der Luft haltbar; $2\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{KNO}_2$, dunkelgelb; $2\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Cd}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{KNO}_2$, hellkastanienbraun, u. $2\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{KNO}_2$, etwas dunkler kastanienbraun. (Gazz. chim. ital. 52. II. 279–86. 1922. Florenz, R. Ist. di studi super.) W. A. ROTH.

Owen Rhys Howell, *Das höhere Oxyd des Kobalts*. Alkalifreie Hypochlorite fällen aus wss. Lsgg. von CoSO_4 sogleich schwach höher oxydiertes Co_2O_3 von konstanter Zus., dessen verfügbarer O-Gehalt 1,05 Äquivalente beträgt. Da jedoch das Peroxyd katalyt. das Hypochlorit zers., ist die Fällung nicht quantitativ. Wird weniger als $\frac{1}{2}$ Äquivalent Hypochlorit mit überschüssigem Alkali verwendet, so enthält der Nd. infolge der atmosphär. Oxydation mehr verfügbaren O, als in dem Hypochlorit enthalten war. Bei Anwendung von Hypochlorit u. Alkali wird mithin eine höhere Oxydation erreicht als mit Hypochlorit allein; dies rührt von der Entstehung eines wasserhaltigen Peroxyds her, infolge direkter Oxydation von $\text{Co}(\text{OH})_2$. Temp. der Fällung u. Konz. der Lsg. üben auf die Zus. des Nd. keinen bemerkenswerten Einfluß aus. Das Oxyd ist sehr beständig, es läßt sich unbegrenzt lange aufbewahren u. kann längere Zeit mit W. gekocht werden, ohne O zu verlieren. (Journ. Chem. Soc. London 123. 65–71. Cambridge, Univ.) BÖ.

Owen Rhys Howell, *Das höhere Oxyd des Nickels*. (Vgl. vorst. Ref.) Alkalifreies Hypochlorit reagiert nur langsam mit den Lsgg. von NiSO_4 ; die Reaktionsgeschwindigkeit ist unendlich klein gegenüber derjenigen bei Ggw. von Alkali. Bei Ggw. von überschüssigem Alkali wird das gefällte $\text{Ni}(\text{OH})_2$ durch Hypochlorite oxydiert. Die Rk. ist bis über die Sesquioxydstufe hinaus quantitativ, jedoch erzeugen wegen der katalyt. Zers., welche das Peroxyd bewirkt, größere Mengen Hypochlorit nur eine kleine, jedoch proportionale Vermehrung des O-Gehaltes. Verwendet man Na_2CO_3 statt des NaOH , so wird das gefällte NiCO_3 ebenfalls durch die Hypochlorite oxydiert. Durch das entstehende CO_2 bildet sich jedoch Nickelbicarbonat, so daß die Fällung unvollständig ist. Der Nd. ist sehr unbeständig u. entwickelt schon bei gewöhnlicher Temp. O_2 . Die Zers. schreitet bis über die Sesquioxydstufe hinaus fort; ihre Geschwindigkeit wird durch die Ggw. von Alkali vermindert. Bei höherer Temp. ist infolge der größeren Zersetzungsgeschwindigkeit der Nd. sauerstoffärmer. Erhöhung der Konz. der aufeinander wirkenden Lsgg. bewirkt (wahrscheinlich wegen der erhöhten Schutzwrg. des Alkalis) keine Erhöhung des O-Gehaltes. Am Schluß werden die Unterschiede im Verh. des Ni u. Co zusammengestellt. (Journ. Chem. Soc. London 123. 669–76. Cambridge, Univ.) BÖTTGER.

A. C. Egerton, *Der Dampfdruck des Bleis*. I. Die verwendete Methode bestand darin, daß eine abgewogene Menge Pb mit einem unter Hochvakuum stehenden Raum von bekanntem Vol. in Verb. gebracht wurde. Das verdampfte Pb wurde dann aus dem Gewichtsverlust bestimmt. Die Temp. wurde durch ein Widerstandsthermometer konstant gehalten, welches mit einem empfindlichen Relais in Verb. stand, dessen mechan. Teile durch einen Lichtstrahl ersetzt waren, welcher den Widerstand einer Se-Zelle passieren konnte. Auf diese Weise konnten Temp. von 800° durch mehrere Stdn. hindurch auf $\frac{1}{2}^\circ$ konstant gehalten werden. Der Dampf-

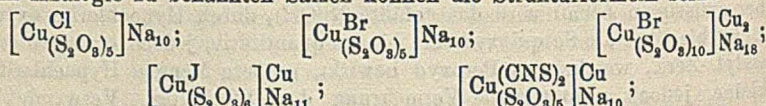
druck des gewöhnlichen Pb ist zwischen 600° u. 1200° absol. durch die Dampfdruckformel $\log p = 7,908 - 9923/T$ gegeben. Für $T = 600^\circ$ ist $p = 2,34 \cdot 10^{-9}$ mm, für $T = 1200^\circ$ ist $p = 4,35 \cdot 10^{-1}$ mm. In diese Dampfdruckkurve fügen sich gut die Werte von WARTENBERG (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 482; C. 1913. II. 475) ein. Die latente Verdampfungswärme des festen Pb am absol. Nullpunkt berechnet sich zu 67000 ± 1000 Cal. Die Berechnungen der Verdampfungswärme aus Dampfdruckmessungen des geschmolzenen Pb schwanken etwas mit der Temp. Bei 1200° absol. ergibt sich $\lambda = 45350$ Cal. Die chem. Konstante ergibt sich zu $C = 1,8 \pm 0,2$ in Übereinstimmung mit dem theoret. Wert $C = 1,853$. Bei 700° absol. wurde zwischen den Dampfdrücken von Uranblei u. von gewöhnlichem Pb ein Unterschied von etwa 2% festgestellt. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 103. 469–86.) BECKER.

G. Canneri und B. Luchini, *Über die Löslichkeit der Halogensalze des einwertigen Kupfers in Natriumthiosulfat*. Kuprohaloide geben mit Ammoniumthiosulfat bekannte Komplexsalze; es war anzunehmen, daß auch andere Alkalithiosulfate diese Fähigkeit besitzen, wenn man sie in genügend konz. Lsg. anwendet, z. B. wenn man die Kuprosalze in der Schmelze von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{aq}$ löst. Die Schmelze erstarrt, sie wird in möglichst wenig W. gel., vom überschüssigen Cu^+ -Salz befreit, im Vakuum zur Krystallisation angesetzt, abfiltriert u. mit A. gewaschen; die Mutterlaugen liefern im Vakuum ein anderes Prod. Die Salze sind weiß u. nicht lichtempfindlich, zers. sich in der Wärme unter Bräunung u. SO_2 -Entw. Ganz wasserfrei vertragen sie 100° ; Lsgg. in W. klar u. farblos. Mit verd. HNO_3 zers. zu Cu_2S , SO_2 u. H_2S , mit konz. HNO_3 in der Kälte Nitratbildung u. S-Abscheidung; k. verd. HCl zers. nur langsam, NH_4OH wirkt bei Luftabschluß nicht ein, KOH gibt langsam CuOH ; Kaliumferrocyanid fällt langsam weißes Cu^+ -Ferrocyanid, KCN fällt nicht, H_2S gibt Cu_2S .

Die Titration mit 0,1-n. Jod gibt wegen B. von CuJ etwas zu hohe Werte. Das Krystallwasser ist nur ungenau zu bestimmen.

Beschrieben u. analysiert werden: $\text{CuCl} \cdot 5 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{CuBr} \cdot 5 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{CuI} \cdot 5 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $9 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $5 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{NaJ}$, $2 \text{CuCNS} \cdot 5 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

In Analogie zu bekannten Salzen können die Strukturformeln sein:



doch lassen sich die Formeln nicht durch physikal. Messungen beweisen. (Gazz. chim. ital. 52. II. 261–66. 1922. Florenz, R. Ist. di studi super.) W. A. ROTH.

G. Canneri, *Einige Komplexsalze des Kupfers und des Thalliums*. Man darf erwarten, daß das Cu mit stark dissoziierten Alkalisalzen wenig stabile Verbb. höherer Ordnung bildet. Gut charakterisierte, einfache Verbb. sind mit wl. Salzen zu erwarten. Der Vf. untersucht daher $\text{Cu}^{\text{II}} + \text{TI}^{\text{I}}$ -Salze mit gleichem Anion.

Dargestellt werden: $\text{TI}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{aq}$ (hellblau), $\text{TI}_2\text{Cu}(\text{SO}_3)_2$ (wl. gelbes Pulver, am besten aus konz. CuSO_4 -Lsg. mit suspendiertem TI_2CO_3 beim Durchleiten von SO_2 zu gewinnen), $\text{CuSO}_3 \cdot 3 \text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{TI}_2\text{SO}_3$ (zinnoberrote Krystalle, swl., mit blauer Farbe l. in NH_3); durch Red. des vorhergehenden Salzes mit SO_2 zu gewinnen), $\text{TI}_2\text{Cu}_4(\text{S}_2\text{O}_3)_8$ (strohgelb, wl., zers. sich nicht beim mäßigen Erwärmen der Lsg., Säuren scheiden Cu_2S ab). — $\text{S}_2\text{O}_3''$ reduziert Cu^{II} stärker als SO_3'' . (Gazz. chim. ital. 52. II. 266–70. 1922. Florenz, R. Ist. di studi super.) W. A. ROTH.

Germaine Marchal, *Die Darstellung der Metallsulfide durch doppelte Umsetzung und ihre Anwendung beim Cuprosulfid*. Vf. studiert die drei Rkk.:

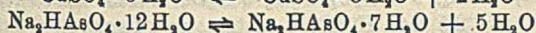
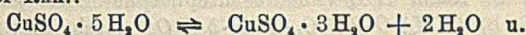
1. $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6 \text{Cu} = 3 \text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{Sb} + 26,4 \text{ cal.}$
2. $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3 \text{Cu} = 3 \text{CuS} + 2 \text{Sb} - 4,5 \text{ cal.}$
3. $\text{ZnS} + 2 \text{Cu} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{Zn} - 22,7 \text{ cal.}$

1. Vf. setzt fein gepulvertes, sehr reines Sb_2S_3 aus Japan mit Cu-Pulver im Jenaer Rohr bei Temp. zwischen 480 u. 700° um. Die Rk. wird durch die Feststellung des Gewichtsverlustes infolge B. des sublimierenden Sb verfolgt. Die Verluste betragen: bei 500° 0,7%; 560° 30,9%; 600—700° 34,4—34,6%. Sb theoret. 33,5%. Die etwas zu hohen Verluste sind durch geringe Sublimation von Sb_2S_3 zu erklären. Vf. nimmt wegen der leichten Sublimationsfähigkeit des Sb_2S_3 an, daß die Umsetzung sehr schnell geht u. die zur Einstellung der Verlustkonstanz nötige Zeit nur der Sublimation des Sb zukommt. Das entstehende Cu_2S ist von großer Reinheit. — 2. Die Rk. 2. verläuft in 2 Stufen. Bei 530° bildet sich gemäß der Gleichung: $Sb_2S_3 + 3Cu = [1/2 Sb_2S_3 + 3/2 Cu_2S] + Sb$ die Additionsverb. $Sb_2S_3 \cdot 3Cu_2S$, die sich bereits bei ihrem F. 569—570° beginnt weiter in CuS u. Sb zu zersetzen. Bei 710° ist die Umsetzung quantitativ, es bleibt reines CuS zurück. — 3. Die doppelte Umsetzung des Cu mit ZnS studiert Vf. an einer kristallisierten Blende aus Rodna u. an einer aus Zn u. S synthet. hergestellten Blende. Während der Austausch bei der natürlichen Blende nach 7-std. Erhitzen auf 1010° noch nicht ganz vollendet war, war aus dem synthet. ZnS nach 6-std. Erhitzen auf 960° völlig in reines Cu_2S entstanden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 597—602.) LINDNER.

James Riddick Partington und Donald Bennett Huntingford, *Die Bestimmung der Dissoziationsdrucke wasserhaltiger Salze mittels einer dynamischen Methode*. Teil II. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 99. 467; C. 1911. I. 1395.) Mittels der Durchströmungsmethode, bei der die Anwendung von Pfropfen aus Glaswolle vermieden war, wurden die folgenden Resultate über den Dissoziationsdruck von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ u. $Na_2HASO_4 \cdot 12H_2O$ bei 25, 30 u. 35° erhalten:

	25°	30°	35°
	mm	mm	mm Hg
$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 3H_2O$. . .	7,92	11,74	17,01
$Na_2HASO_4 \cdot 12H_2O \rightarrow Na_2HASO_4 \cdot 7H_2O$	11,10	15,25	20,74.

Aus diesen Zahlen berechnet man mittels der Reaktionsisochore für die Wärmetönung der Rkk.:



die Werte —3460 bezw. —930 cal. (Journ. Chem. Soc. London 123. 160—70. London, Univ.)

BÖTTGER.

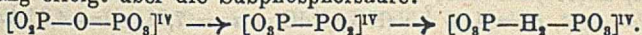
George Ernest Collins und John Kerfoot Wood, *Die Adsorption von Stannochlorid durch Zinnsäure*. $SnCl_2$ wurden behufs Vermeidung der Hydrolyse in A. gel., u. durch Verdünnen mit A. wurden Lsgg. von verschiedenem Gehalt hergestellt. 25 ccm von ihnen wurden mit Zinnsäure mit 30 Millimol. SnO_2 geschüttelt, worauf ein braungelbes Prod. entstand. Nach 2-std. Stehen wurde die darüber stehende klare Lsg. mit Jod titriert u. dadurch der Gehalt von nicht adsorbiertem $SnCl_2$ festgestellt. Die adsorbierten Mengen stimmen mit den nach der Adsorptionsisotherme zu erwartenden überein sowohl bei Anwendung der α - als der β -Zinnsäure, nur sind die Werte der Konstanten der Isotherme in beiden Fällen ungleich. Ein Teil des $SnCl_2$ wird als solches, ein anderer Teil als Hydroxyd adsorbiert. Durch die Ggw. von HCl wird die adsorbierte Menge $SnCl_2$ vermindert, was dafür spricht, daß eine Stannoverb. der Zinnsäure entsteht, die durch HCl zers. wird. Die dabei freiwerdende Zinnsäure befindet sich in einem Zustand geringerer Kondensation, in dem ihr Adsorptionsvermögen für $SnCl_2$ geringer ist. (Journ. Chem. Soc. London 123. 452—56. Manchester, College of Technol.) BÖ.

Arthur Rosenheim und Kung Hsü Yang, *Über Vanadinsäurejodate, -perjodate und einige -phosphate nebst einem Anhang: Über alkalimetrische Bestimmungen der Vanadinsäure*. (Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren. XVIII. Mitt.) (XVII. vgl. ROSENHEIM u. LEYSER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 119. 1; C. 1921. V. 3.

III. 1393.) I. Vanadinsäurejodate (vgl. BUTZBACH, Inaug.-Diss. Bern 1905). *Verbindung* $V_2O_5 \cdot J_2O_5 \cdot 4H_2O$. Durch mehrstündiges Kochen von V_2O_5 in HJO_3 -Lsgg. Gelbe glänzende Krystallblätter. Wl. in k. W., ll. in w. W. unter Zers. H_2O ist konstitutiv gebunden u. läßt sich durch Entwässern nicht entfernen. — *Verb.* $V_2O_5 \cdot 2J_2O_5 \cdot 10H_2O$. Durch Eintragen der vorigen Verb. in n. HJO_3 bis zur Sättigung; hellgelbe quadrat. Plättchen. — *Ammoniumvanadinsäurejodat*, $(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2J_2O_5$. Durch Eintragen von $V_2O_5 \cdot J_2O_5 \cdot 4H_2O$ in $(NH_4)H(JO_3)_2$ -Lsg. nach Filtration von ausgefallenem V_2O_5 . Gelbroses Pulver. — *Kaliumvanadinsäurejodat*, $K_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2J_2O_5$. — *Guanidiniumvanadinsäurejodat*, $(CN_3H_5)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2J_2O_5 \cdot 4H_2O$. Aus $V_2O_5 \cdot 2J_2O_5 \cdot 10H_2O$ u. $(CN_3H_5)_2CO_3$. Mkr. krystallin. Nd. — II. Vanadinsäureperjodate (vgl. BUTZBACH). *Gelbes Natriumvanadinsäureperjodat*, $3Na_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot J_2O_7 \cdot 7H_2O$. Durch Zutropfen von 4,74 g HCl in eine sd. wss. Lsg. von 2,3 g H_2JO_6 u. 28,3 g $Na_2VO_4 \cdot 16H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Wl. in k. W. — *Gelbes Kaliumvanadinsäureperjodat*, $3K_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot J_2O_7 \cdot 17,5H_2O$. Aus sd. Lsgg. von 5,46 g V_2O_5 in 10,1 g KOH u. 2,26 g H_2JO_6 durch Neutralisieren mit verd. H_2SO_4 . Gelblichweiße Nadeln. Wl. in k. W. — *Gelbes Ammoniumvanadinsäureperjodat*, $3(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot J_2O_7 \cdot 6,5H_2O$. Durch Eintragen von 0,1-n. NH_3 in eine sd. Lsg. von 2,26 g H_2JO_6 u. 7,02 g NH_4VO_3 . Weißgelbe Krystallnadeln. — Alle drei Perjodate verlieren schon bei 78° ihr ganzes W., haben demnach die Konst. $R_3[JO_4(VO_3)]_2$. — *Rotes Natriumvanadinsäureperjodat*, $5Na_2O \cdot 7V_2O_5 \cdot J_2O_7 \cdot 33H_2O$. Durch Sättigen einer sd. Suspension des gelben Na-Vanadinsäureperjodats mit V_2O_5 . Tiefrote Krystalle. Ll. in W. unter Zers. Spaltet beim Entwässern V_2O_5 ab. — III. Vanadinsäurephosphate. *Gelbe Vanadinsäurephosphorsäure*, $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 7H_2O$. Durch Behandeln von V_2O_5 mit 2–3-n. H_3PO_4 . Orangegelbe sechsseitige Krystallblättchen. Die Verb., der die Konst. $H_3[PO_3(VO_3)] + aq$ zugeschrieben wird, hat die Neigung, H_3PO_4 zu absorbieren (vgl. C. FRIEDHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1532, 2600). — *Gelbe Ammoniumvanadinsäurephosphate*: a) $2(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 1,5H_2O$; aus einer Lsg. von 1 Mol. $(NH_4)H_2PO_4$ u. 1 Mol. $(NH_4)VO_3$ nach Abscheidung von NH_4 -Metavanadat u. rotem NH_4 -Vanadinsäurephosphat. Hellgelbe, zerfließliche Krystallmasse. — b) $(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$; durch Eintragen von 1 Mol. $(NH_4)VO_3$ in eine h., mit 2,5 Mol. H_2SO_4 versetzte wss. Lsg. von 6 Mol. $(NH_4)H_2PO_4$ u. Erhitzen. Gelbe, stäbchenartige Nadeln. Swl. in W. u. verd. HNO_3 . — *Gelbes Kaliumvanadinsäurephosphat*, $K_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 6H_2O$. Darst. wie beim vorigen Salz. Hellgelbe Verb. Elektr. Leitfähigkeit bei 25° für $v = 128 \lambda = 255$, für $v = 1024 \lambda = 328$. Die Konst. der letzten beiden Verbb. blieb zweifelhaft. — IV. Alkalimetr. Best. von Vanadinsäure allein u. neben Jodsäure. Die Lsg. wird nach Zusatz von mehreren Tropfen α -Naphtholphthalein als Indicator mit einem gemessenen Überschusse von NaOH versetzt u. bei Siedehitze mit H_2SO_4 zurücktitriert. Der HJO_3 -Gehalt wird nach Red. zu HJ aus der AgJ -Menge berechnet. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 181–95. Berlin N.) DEHN.

Arthur Rosenheim und Markus Schapiro, *Über Molybdänsäurephosphite und -pyrophosphate, sowie über die Struktur der phosphorigen Säure. (Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren. XIX. Mitt.)* (XVIII. vgl. vorst. Ref.) I. Molybdänsäurephosphite: a) Gelbe gesätt. Verbb.: Daß die NH_4 -, K- u. Na-Salze der Verb. $2R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 12MoO_3$ jetzt einen anderen Wassergehalt zeigten als früher (vgl. ROSENHEIM, WEINBERG u. PINSKER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 84. 217; C. 1914. I. 1063), wird aus den kolloiden Eigenschaften dieser Verbb. erklärt; denn eine Suspension des NH_4 -Salzes in W. gab bei 0° nach 4 Tagen eine milchige Emulsion, die nur durch ein Kolloidfilter geklärt werden konnte. — *Gelbes Lithiummolybdänsäurephosphit*, $2Li_2O \cdot P_2O_5 \cdot 12MoO_3 \cdot 19H_2O$. Durch Zufügen von 1 Mol. H_2PO_3 u. 8 Mol. HCl zur sd. Lsg. aus 6 Mol. Li_2CO_3 u. 6 Mol. MoO_3 . Hellgelbes Krystallpulver. Ll. in k. W.; die farblose Lsg. wird beim Erwärmen gelb u. scheidet

nach Zusatz von wenig HCl das Salz wieder ab. — b) Weiße, ungesätt. Verbb. beim Eintragen von 2 Mol. MoO₃ in eine sd., wss. Lsg. von 1 Mol. Phosphit. *Weißes Kaliummolybdänsäurephosphit*, 2K₂O · P₂O₅ · 5MoO₃ · 6H₂O. Mkr. Nadeln. Äquivalentes Leitvermögen von $\frac{1}{4}\{2K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 5MoO_3 \cdot 6H_2O\}$ bei 25° für $\nu = 32 \lambda = 106,2$, für $\nu = 1024 \lambda = 152,7$. — *Weißes Ammoniummolybdänsäurephosphit*, 2(NH₄)₂O · P₂O₅ · 5MoO₃ · 7H₂O. Große Prismen. — *Weißes Guanidiniummolybdänsäurephosphit*, 2(CN₃H₃)₂O · P₂O₅ · 5MoO₃ · 4H₂O. Lange Nadeln. Die Konst. dieser weißen Salze ist noch zweifelhaft. — II. Molybdänsäurepyrophosphate. *Natriummolybdänsäurepyrophosphat*, 2Na₂O · P₂O₅ · 12MoO₃ · 26H₂O. Durch Kochen einer konz. wss. Lsg. von 12 Mol. Na₂MoO₄ · 2H₂O u. 1 Mol. Na₄P₂O₇ · 10H₂O mit 24 Mol. HCl. Hellgelbe, mkr. Blättchen. Die gelbe wss. Lsg. wird beim Kochen mit HCl infolge Hydrolyse farblos u. erst nach Zusatz von etwas Na₂MoO₄ · 2H₂O wieder gelb. — *Lithiumpyrophosphat*, Li₄P₂O₇ · 8H₂O. Aus Lsgg. von 1 Mol. Na₄P₂O₇ · 10H₂O u. 2 Mol. Li₂SO₄ beim Erwärmen. Krystalldrusen. L. in sd. W. mit alkal. Rk. — *Lithiummolybdänsäurepyrophosphat*, 2Li₂O · P₂O₅ · 12MoO₃ · 17H₂O (vgl. EPHEM u. BRAND, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 65. 235; C. 1910. I. 1492). Durch Eintragen von 1 Mol. Li₄P₂O₇ · 8H₂O u. 12 Mol. HCl in eine w., durch Erhitzen von je 12 Mol. Li₂CO₃ u. MoO₃ erhaltene Lsg. von 12 Mol. Li-Molybdänat. Hellgelber, mkr. krystallin. Nd. L. in W. mit gelber Farbe; die wss. Lsg. verhält sich wie die der vorigen Salze. — Die entsprechenden K- u. NH₄-Salze konnten nicht rein erhalten werden. — III. Die Strukturformel der phosphorigen Säure, mit Benutzung einiger Verss. von Alice Italiener. Die phosphorige Säure zeigte bei Messung der [H'] u. des Potentials einer H-Elektrode gegen eine n-Kalomelektrode nach MICHAELIS für 1-n. Lsgg. [H'] = 0,234 u. p_H = 0,631, für 0,1-n. Lsgg. [H'] = 0,0420 u. p_H = 1,377, für 0,005-n. Lsgg. [H'] = 0,00288 u. p_H = 2,541; das molekulare Leitvermögen betrug bei 25° für $\nu = 35 \lambda = 260,4$, für $\nu = 280 \lambda = 334$, für $\nu = 1120 \lambda = 367$. Aus Bestst. der Gefrierpunkterniedrigungen u. Siedepunkterhöhungen ergab sich für die phosphorige Säure die Konst. H₄(P₂O₆H₂); sie ist also eine Pyrophosphorsäure, in der ein O-Atom durch ein H-Mol. ersetzt ist. Der Übergang erfolgt über die Subphosphorsäure:



Für die dargestellten Molybdänsäurepyrophosphate, -phosphite u. -subphosphite ergeben sich hieraus folgende Formeln:

Gelbe Molybdänsäurepyrophosphate: R₄[(P-O-P)(Mo₃O₇)₆] · aq,

gelbe Molybdänsäuresubphosphite: R₄[(P-P)(Mo₃O₇)₆] · aq,

gelbe Molybdänsäurephosphite: R₄[(P-H₂-P)(Mo₃O₇)₆] · aq.

(Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 196–205. Berlin N.) DEHN.

R. Vogel und E. Trilling, *Über Gold-Chromlegierungen*. Vf. haben das Zustandsdiagramm des Systems Au-Cr als Grundlage zur Erforschung der Eigenschaften von Au-Cr-Legierungen aufgestellt. — Nach Vorvers. über die Einw. von O₂, N₂ u. besonders von C, bezw. CO auf Cr wurden die meist zylindrisch zusammengereißten Au-Cr-Pulvergemische im Temperofen über H₂ 4 Stdn. auf 1000° u. dann schnell im Haldenwanger-Probierröhr zur vollkommenen Schmelze erhitzt. Das Zustandsdiagramm zeigt für das System Au-Cr vollständige Mischbarkeit im fl. u. partielle Mischbarkeit im krystallisierten Zustande. Es besitzt zwei Krystallisationskurven AB u. BC, die sich bei 12% Cr u. 1152° in B schneiden; die Kurve CB entspricht der Abscheidung von ca. 90% Cr enthaltenden γ-Mischkrystallen, die Kurve BA der Abscheidung einer goldreichen Mischkrystallreihe AB', die nach ihrem verschiedenen Verh. als α- u. β-Mischkrystalle aufzufassen sind. Ist die Temp. unter Ausscheidung von γ-Mischkrystallen bis 1152° gesunken, so bildet sich aus der Schmelze B u. dem mit ihr im Gleichgewicht befindlichen gesätt. γ-Mischkrystall b ein gesätt. goldreicherer β-Mischkrystall B' von 17%

Cr. Die Legierungen mit weniger als 12% Cr kristallisieren zwischen 1063 u. 1152° vollständig unter Mischkristallbildung. Auch die mkr., geätzten Schlibilder zeigen die gleichen Ergebnisse: Zwischen 12 u. 90% Cr scheiden sich primär die Cr-reichen γ -Mischkristalle *b* ab, deren Menge mit abnehmendem Cr-Gehalt immer kleiner u. immer mehr von den Au-reicheren β -Mischkristallen *B* umgeben wird. Zwischen 90 u. 100% Cr bestehen die Reguli nur aus den γ -Mischkristallen; 10% Au ist also die prakt. Grenze der Löslichkeit von Au in Cr in festem Zustande. Die Mischkristalle der α -Reihe, aus denen die Reguli mit 0–7,5% Cr bestehen, sind völlig homogen. — Thermische Effekte in schon festen Schmelzen von 7–90% Cr zeigen den auch mkr. erkennbaren Zerfall der Grundmasse, welche die Dendriten der γ -Mischkristalle *b* umgibt, in Nadeln oder Lamellen des Mischkristalls *b* u. in goldreichere Mischkristalle an. Die zur Abkühlungskurve *AB* gehörige Mischkristallreihe *AB'* besteht aus zwei Abschnitten: 1. der α -Reihe *Aa'* ohne weitere Zustandsänderungen, 2. der β -Reihe *cB'*, deren Glieder sich bei der Abkühlung in den Au-reicheren Mischkristall *d* der α -Reihe u. den Cr-reicheren gesätt. Mischkristall *b* der γ -Reihe spalten u. deren Zustandsfeld ein Dreieck *cB'D* ist; bei 1022° restiert ein in bezug auf die α - u. γ -Reihe gesätt. β -Mischkristall *D* mit ca. 14% Cr, der bei dieser Temp. in die beiden anderen Mischkristalle zerfällt. Außerdem reagiert bei 1100° die Schmelze *a* mit dem β -Mischkristall *c* unter B. eines α -Mischkristalles der Reihe α' . Aus einer Übersicht ersieht man schließlich, daß für techn. Zwecke wohl die Legierungen des Au, nicht aber die des Ag mit Cr, Mn, Fe, Co u. Ni in Frage kommen können. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 276–92. Schwäbisch-Gmünd.) DEHN.

Roscoe G. Dickinson, *Die Kristallstruktur des Kaliumchloroplatinats und des Kalium- und Ammoniumchloropalladinats*. Nach GROTH (Chem. Kristallographie 1906. Bd. 1) kristallisieren diese Salze tetragonal bipyramidal mit dem Aschenverhältnis $a : c = 1 : 0,4161$ (K_2PtCl_4), bzw. $a : c = 1 : 0,4098$ (K_2PdCl_4). Vgl. untersucht diese u. das $(NH_4)_2PdCl_4$ nach der Laumethode (unsymmetr. Aufnahmen, 7–8° abweichend von der [100], bzw. [001] Richtung) u. nach dem Spektralverf. (an den (100) u. (001) Flächen) Die Resultate sind: K_2PtCl_4 , $a = 6,99$, $c = 4,13$ Å; K_2PdCl_4 , $a = 7,04$, $c = 4,10$ Å; $(NH_4)_2PdCl_4$, $a = 7,21$, $c = 4,26$ Å; sämtliche 3 Verbb. mit einem Molekül im Elementarparallelepiped. Die Abmessungen können jedoch auch ein ganzzahliges Vielfaches davon sein. Die Koordinaten der Atomschwerpunkte sind: K oder N ($0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}$, 0 $\frac{1}{2}$); Pt oder Pd (000); Cl (u u 0), (\bar{u} u 0), ($u \bar{u}$ 0), ($\bar{u} \bar{u}$ 0); der Parameter \bar{u} berechnet sich annähernd in $\frac{1}{4}$. In dieser Anordnung ist das Pt, bzw. Pd-Atom von 4 äquivalenten u. äquidistanten Cl-Atomen in der (100)-Ebene umgeben. Der Abstand Pt-Cl beträgt 2,33 Å. In den von WYCKOFF (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2292; C. 1923. III. 15) untersuchten kub. $(NH_4)_2PtCl_6$ beträgt dieser Abstand 2,26 Å. Die Anordnung der $PtCl_4$ -Gruppe in der Basisebene entspricht jener der $PtCl_6$ -Gruppe in der Würfel-ebene. Doch ist die Aufeinanderfolge der einzelnen Massenebenen in der [100] Richtung bei den Tetra- u. Hexachloriden nicht dieselbe. Die Raumgruppe konnte nicht genau bestimmt werden. Für ein Molekül im Elementarparallelepiped wäre D_{2h} die wahrscheinlichste. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2404–11. Pasadena. [Californien].) BECKER.

H. Remy und C. Breimeyer, *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*. IV. *Alkali-Rutheniumdoppelsulfite*. II. (III. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 126. 185; C. 1923. I. 1265.) In Bestätigung früherer gemachter Feststellungen (vgl. REMY, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124. 248; C. 1923. I. 226) ergab sich, daß die Einw. von Alkalisulfiten auf Ruthenichlorid, bzw. auf Alkalipentachlororuthenate zu komplexen Sulfiten des zwei- u. dreiwertigen Ru führt. — *Kaliumtrisulfitoruthenat*, $K_4[Ru(SO_3)_2] + aq$. Durch Einw. von gesätt. $KHSO_5$ -Lsg. auf Na_4RuCl_6 in der

Wärme u. darauffolgendes Versetzen mit KOH, durch Verd. der so erhaltenen Mutterlauge oder durch Einw. von K_2SO_4 auf Ru_2Cl_6 in der Wärme. Dunkelgrüne mkr. Nadelchen mit variablem Wassergehalt. Wl. in k. W.; l. in w. W. mit intensiv dunkelblauer Farbe; aus der Lsg. fällen NaOH u. $BaCl_2$ sofort, KOH erst nach Zusatz von A. einen dunkelblauen Nd. L. in verd. HCl, HNO_3 , H_2SO_4 u. SO_2 -Wasser; die dunkelblauen Lsgg. zers. sich beim Erwärmen. L. in Cl- u. Br-Wasser mit dunkelblauer Farbe; Zusatz von mehr Cl zers. die Lsg. H_2O_2 zers. ebenfalls das Salz. — Aus den Mutterlaugen u. auch durch Einw. von K_2SO_4 auf Ru_2Cl_6 erhielten Vf. blaue, dunkelblauviolette u. fast schwarze, meist amorphe Prodd. unbestimmter Zus. — *Natriumhendekasulfitodirutheniat*, $Ru_2(SO_3)_8 \cdot 8Na_2SO_3 \cdot 3H_2O$. Durch Einw. konz. $NaHSO_3$ -Lsgg. auf h., wss. Lsgg. von Na_2RuCl_6 . Gelblich- bzw. grünlichweiße, mkr. Kryställchen mit oft geringerem Wassergehalt. Fast unl. in k. u. h. W. L. in verd. HCl unter schwacher SO_2 -Entw.; aus der farblosen, HCl-sauren Lsg. fällen NaOH, KOH u. $BaCl_2$ weiße, teilweise leicht zersetzliche Ndd.; Cl-Wasser zers. die HCl-saure Lsg. ebenfalls. L. in verd. HNO_3 ; die farblose Lsg. wird beim Erwärmen unter Entw. von Stickoxyden goldgelb. L. in w., verd. Essigsäure; die farblose Lsg. färbt sich an der Luft allmählich tiefblau. Bei 100° keine Gewichtsabnahme; beim Erhitzen im Luftstrom auf ca. 130° Abspaltung von W. u. SO_2 ; bei ca. 200° verglimmt es u. wird schwarz. — *Natriumruthenoruthenisulfit*, $2RuSO_3 \cdot Ru_2(SO_3)_8 \cdot 4Na_2SO_3 \cdot aq$. Durch Einw. von wenig $NaHSO_3$ -Lsg. auf Na_2RuCl_6 . Dunkelblaues amorphes Pulver. Swl. in k. u. h. W., l. in verd. Säuren mit dunkelblauer Farbe. Die HCl-saure Lsg. zers. sich beim Kochen; aus ihr fällen NH_3 , NaOH, KOH, $BaCl_2$ dunkelblaue Ndd.; der durch $BaCl_2$ erzeugte Nd. ist in h. HCl unl.; durch Cl-Wasser wird die HCl-saure Lsg. zers. Die H_2SO_4 -Lsg. zers. sich beim Kochen kaum; nach Zusatz von HCl wird sie sofort chromgrün. Die HNO_3 -Lsg. zers. sich beim Erwärmen unter Entw. von Stickoxyden. — Andere Prodd. wurden durch Einw. von Na_2SO_3 auf Ru_2Cl_6 als offenbar ganz uneinheitliche Gemische mehrerer Ru-Sulfitkomplexe erhalten. — Die exakte Analyse der erhaltenen Verb. war möglich auf Grund einer neu ausgearbeiteten Methode zur quantitativen Entfernung des Rutheniums durch Einleiten von Cl in die alkal. Lsg. Dabei geht das Sulfit in Sulfat über. Bei mäßigem Erwärmen dest. gleichzeitig das Ru quantitativ als Tetroxyd ab, das in einer 10 ccm konz. HCl, 10 ccm W. u. 2—3 ccm A. enthaltenden Vorlage aufgefangen wird; das gebildete Chlorid wird im Pt-Tiegel eingedampft u. in der Wärme im H-Strom reduziert. Das bei der Chlorierung gebildete Sulfat wird nach Abdampfen mit konz. HCl durch $BaCl_2$ bestimmt. Der Prozeß verläuft auch dann glatt, wenn die zu analysierende Substanz in W., bzw. in Alkali unl. ist; in diesem Falle braucht sie nur feingepulvert in mit Alkali versetztem W. suspendiert zu werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 215—42. Göttingen, Hamburg.)

DEHN.

D. Organische Chemie.

Irvine Masson und L. G. F. Dolley, *Die Drucke von Gasgemischen*. Vf. bestimmen die Abweichung vom additiven Vol. u. additiven Druck bei C_2H_4 -Ar, bzw. C_2H_4 - O_2 -Gemischen, nachdem die Gase sorgfältig gereinigt worden waren. Für die verschiedensten Mischungsverhältnisse waren die gemessenen Volumina beträchtlich größer, als es dem Additivitätsgesetz entsprach. Bei einem bestimmten Verhältnis strebt mit steigendem Druck diese Abweichung einem Maximum zu (bei etwa 75 Atm.), um dann wieder abzunehmen. Dieses ist sowohl bei C_2H_4 -Ar- u. C_2H_4 - O_2 -Gemischen der Fall. Bei O_2 -Ar-Gemischen ist die Abweichung äußerst klein. In folgender Tabelle ist die Abweichung:

$$\left(= 100 \times \left[\frac{\text{Vol. des Gemisches bei } p\text{-Atm.}}{\text{Summe der einzelnen Voll. bei } p\text{-Atm.}} - 1 \right] \right)$$

für verschiedene Mischungsverhältnisse bei 24,95° angegeben:

p	C ₂ H ₄ -Ar-Gemisch					C ₂ H ₄ -O ₂ -Gemisch			Ar-O ₂
	% an C ₂ H ₄					% an C ₂ H ₄			% an Ar
	24,74	49,95	59,86	70,72	90,06	25,27	49,91	59,84	49,99
30	2,15	2,7	5,2	3,1	1,25	2,4	3,1	3,7	0,25
40	3,35	5,3	5,5	5,5	2,7	3,6	5,3	6,1	0,25
50	5,0	8,4	9,1	9,35	5,35	5,4	8,5	9,8	0,2
60	7,7	13,7	16,4	16,4	11,1	7,9	13,8	16,3	0,2
70	11,75	21,5	25,1	28,1	22,8	11,4	20,7	26,3	0,2
80	11,75	24,0	28,0	31,3	21,3	12,6	24,2	29,5	0,2
90	11,10	21,6	24,5	25,5	11,1	12,0	21,9	26,1	0,25
100	9,9	17,95	19,0	18,2	3,7	10,8	18,3	21,0	0,25
110	8,7	14,3	14,1	11,6	-0,05	9,5	14,7	16,1	0,3
120	7,5	10,9	9,7	6,4	-2,05	8,3	11,3	11,7	0,2
125	6,9	9,35	7,7	4,55	-2,65	7,7	9,7	9,6	0,25

Ein analoger Gang ergibt sich, wenn man statt des additiven Vol. den additiven Druck des Gemisches betrachtet. Weiter werden die Isothermen u. DD. verschiedener Gemische bei 25° wiedergegeben. Wegen dieses Zahlenmaterials muß auf das Original verwiesen werden. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 103. 524 bis 538.)

BECKER.

Dudley H. Grant und Carl O. Johns, *Isopropylalkohol*. Die Darst., physikal. u. pharmakolog. Eigenschaften, sowie die Anwendung des Isopropylalkohols werden erörtert. (Amer. Journ. Pharm. 94. 418—25. 1922.)

DIETZE.

Robert E. Wilson, Everett W. Fuller und Milton O. Schur, *Beschleunigung der Hydrolyse des Senfgases durch alkalische kolloidale Lösungen*. Im Krieg wurde Senfgas (fl. Dichlordiäthylsulfid) aus den Kleidern, die damit verunreinigt waren, dadurch entfernt, daß die gewöhnlich tagelang dauernde Hydrolyse durch Zusatz alkal. Lsgg. sulfurierter pflanzlicher oder tier. Öle zu dem W. beschleunigt wurde. Eine Reihe von Verss., die bei 85° ausgeführt wurden, zeigt, daß eine Lsg. von 3% sulfuriertem Kornöl + 2% Na₂CO₃ das Senfgas in 35 Min. völlig zu Thio-diglykol hydrolysiert, während für W. u. gewöhnliche nicht kolloidale Na₂CO₃-Lsgg. unter gleichen Bedingungen mehrere Stdn. gebraucht werden. Neutralisate u. Säuren zeigen in Konz. von 2—3% keinen Effekt, in höheren Konz. verzögern sie die Hydrolyse. Unter Umständen kehren Säuren die Hydrolyse sogar um. Alkal. Verbb. beschleunigen die Hydrolyse durchweg etwas. Alle sulfurierten Glyceride zeigten den gewünschten Erfolg, sulfurierte arom. Verbb. hatten keinen Einfluß. Der Sodazusatz zu den sulfurierten Ölen erwies sich als notwendig für die Neutralisation der organ. Säure, die durch die hydrolyt. abgespaltene HCl frei gemacht wird.

Vf. erörtern die verschiedenen Möglichkeiten, welche Hydrolysenbeschleunigung durch alkal. Lsgg. der sulfurierten Öle deuten. Weitere Verss. zeigen, daß die alkal. Kolloidlsgg. die spezif. Löslichkeit pro Grenzflächeneinheit beschleunigen. Es werden die Grenzflächenspannungen zwischen Senfgas einerseits u. W., Lsg. von HCl, Na₂CO₃, NaOH, sulfurierten Fettsäuren, Alkalien u. Lsgg. von Sulfuseifen + Na₂CO₃ andererseits gemessen. Der gute Effekt der schwach alkal. Sulfuseifenlsgg. beruht darauf, daß sie infolge der sehr niedrigen Grenzflächenspannung gegenüber dem Senfgas seine Verteilung bewirken (Emulgierung) u. dasselbe so aus den Capillaren des Gewebes herausholen. Infolge Hydrolyse entbinden die Senfgasteilchen HCl, welche in der unmittelbaren Nähe der Partikel Sulfofett-

säurenkugeln in Freiheit setzen. Diese lösen ihrerseits etwas Senfgas, werden durch die Bewegung der Fl. von dem alkal. Medium wieder gel. u. entbinden nunmehr wieder Senfgas, welches sich schnell ebenso weiter hydrolysiert. Trotzdem gewöhnliche Seifen ähnlich capillaraktiv sind wie Sulföseifen, gaben die Verss. kein so günstiges Ergebnis. Vff. führen das auf die B. einer Verb. zwischen dem Hydrolysenprod. des Senfgases u. der Seife zurück, die von gummiartiger Beschaffenheit sich auf den Gewebefasern niederschlägt. Das Reaktionsprod. erweist sich als *Thiodiglykolfettsäureester*.

Weiterhin stellen Vff. zusammen mit A. D. Macallum Verss. an, *Fette* nach den gemachten Erfahrungen zu *hydrolysieren*. Als Versuchsobjekt dient insbesondere *Olivöl*. Es zeigt sich, daß die Hydrolyse durch Kolloide beschleunigt wird, die den Grad der Peptisation erhöhen u. die Gesamtoberfläche der Fettkugeln vermehren. Geeignete Versuchstemp. 75°.

Mit C. E. Ronneberg wird die *Hydrolyse von Säurechloriden*, insbesondere von *Benzolsulfochlorid* studiert. Die Ergebnisse waren ähnlich wie beim Senfgas, nur scheinen OH-Ionen die Hydrolyse noch katalyt. zu beeinflussen. Hingegen bewirkt Ggw. von Säure keinen Rückgang der Hydrolyse wie beim Senfgas, sondern saure kolloidale Lsgg., wie TWITCHELLS Reagenz, beschleunigen die Hydrolyse. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2762–83. 1922. Cambridge, Technol. Inst., Massachusetts.)

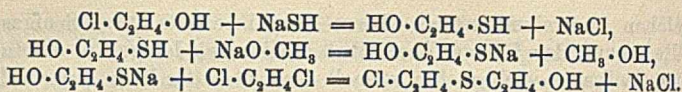
LINDNER.

Robert E. Wilson, Everett W. Fuller und Milton O. Schur, *Löslichkeit und spezifischer Anteil der Hydrolyse des Senfgases in Wasser*. Vff. haben (vgl. vorst. Ref.) die Hydrolysenerscheinungen des Senfgases in neutralen oder sauren Medien, sowie die unter Umständen eintretende Verzögerung der Hydrolyse in Ggw. von Säure nur kurz erwähnt. Zunächst weisen Vff. nach, daß die *Hydrolyse in 2 Phasen* vor sich geht, d. h., daß die Cl-Atome nacheinander durch OH ersetzt werden. Die 2. Phase der Hydrolyse ist nicht reversibel, da selbst aus 1 cem Thiodiglykol + 20 cem 25%ig. HCl bei 70° kein Senfgas entsteht. Es entsteht erst, wenn HCl-Gas längere Zeit durch derartige Lsgg. geleitet wird. Es werden Verss. ausgeführt, die Einw. verd. Säuren auf die Hydrolyse durch Messungen der entstandenen HCl-Mengen analyt. zu verfolgen. Die 1. Phase der Rk. ist auch in Ggw. verd. Säuren beträchtlich umkehrbar. Jedoch äußert sich dieses nur durch Verzögerung u. nicht durch Aufhören der Hydrolyse, da das intermediär entstehende Hydrolyseprod. ständig durch die irreversible 2. Phase der Rk. zerstört wird. Aus den Verss. folgern Vff., daß die 2. Phase in sauren Medien eine katalyt. Beeinflussung erleidet, die der [H'] proportional ist.

Vff. berechnen die mathemat. Ausdrücke für: 1. den Anteil der Hydrolyse in alkal. Lsgg. bei 25°: $\frac{dC}{dt} = 2K_1[S] = 0,304[S]$, 2. den Anteil der Hydrolyse in sauren Lsgg.: $\frac{dC}{dt} = \frac{2k_1[S]}{1 + k_3[Cl]} = \frac{0,304[S]}{1 + 6,14[Cl]}$. $\frac{dC}{dt}$ ist der Anteil der hydrolysierten HCl in Millimolen pro Liter in 1 Min., [S] das gel. Senfgas in Mol. pro Liter, K_1 die Hydrolysenkonstante der 1. Phase, k_1 u. k_2 die Reaktionskonstanten für die Umkehrung. $k_3 = \frac{k_1}{k_2}$.

Vff. bestimmen nun die Löslichkeit des Senfgases in W. bei 25° zu 0,0043 Mol. im Liter. Die Best. wurde durch kräftiges Schütteln (30 Sek.), schnelles Absaugen (20 Sek.) u. nachfolgende Cl-Best. nach völliger Hydrolyse ausgeführt.

Zum Schluß wurde zusammen mit M. A. Youtz auf anderem Wege der bei der Hydrolyse des Senfgases entstehende Zwischenkörper $Cl \cdot C_2H_4 \cdot S \cdot C_2H_4 \cdot OH$ dargestellt. Die Isolierung unter völligem Ausschluß von W. gelang folgendermaßen:



Das Prod. ist ein dickes Öl mit einem dem Senfgas ähnlichen Geruch, l. in W. u. sehr leicht flüchtig. Auf der Haut verursacht es Brennen, jedoch nicht so stark wie Senfgas. Die Hydrolyse in W. vollzieht sich bei Zimmertemp. so schnell, daß sie beendet war, bevor Verss. angestellt werden konnten. Selbst bei 0° hydrolysiert 50% in noch nicht einer Minute. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2867—78. 1922. Cambridge, Technol. Inst. Massachusetts.) LINDNER.

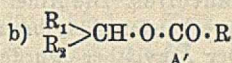
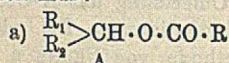
T. Sherlock Wheeler und E. W. Blair, *Die Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit besonderer Berücksichtigung der Erzeugung von Formaldehyd*. Teil II. *Die Wirkung von Sauerstoff auf Methan*. (I. vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 303; C. 1923. I. 1117.) Bei bisherigen Verss. in dieser Beziehung war die Einw. der Temp., der Zeit des Erhitzens, von Katalysatoren usw. nicht genügend berücksichtigt worden, u. es waren die Verss. nicht quantitativ angestellt worden. Deshalb haben die Vff., wie schon beim Äthylen (l. c.) auch die *Oxydation des CH₄* durch O₂ quantitativ verfolgt. Es ist dabei von Bedeutung, daß das Maß der Wärmezers. viel geringer ist als das Maß der Oxydation; unterhalb 850° sind durch Wärmezers. während Zeitspannen von 1 Sekunde keine Störungen zu befürchten, u. es ist nicht nötig, ein Verdünnungsmittel, wie beim C₂H₄, zu nehmen, um die Wärmezers. aufzuhalten. Ferner ist das Maß der Oxydation von CH₄ viel geringer als das von C₂H₄, so daß, nach den beim C₂H₄ erhaltenen Verss. zu schließen, für CH₄ eine Temp. von wenigstens 600° während kurzer Zeit erforderlich sein wird, um einen ausreichenden Umfang der Rk. zu erhalten. Die Explosionsgrenzen liegen zwischen 5 u. 60% CH₄, die Entzündungstemp. des CH₄ zwischen 550 u. 700°. Um den bei der Rk. gebildeten Formaldehyd fassen zu können, muß die Zeit des Erhitzens kurz sein, denn Formaldehyd beginnt sich bereits bei 310° zu zers. — Das zu den Verss. verwendete CH₄ wurde durch trockene Dest. eines Gemisches von reinem K-Acetat u. BaO erhalten; es wurde noch gereinigt mit rauchender H₂SO₄, angesäuertes K-Dichromatlg., konz. KOH; auch H wurde entfernt, so daß ein Gas von hoher Reinheit erhalten wurde. Schließlich wurde auch noch natürlich der Erde entströmendes CH₄ verwendet u. wie angegeben gereinigt. O₂ wurde aus Zylindern entnommen u. mit NaOH gewaschen. Die Gasmische vor u. nach der Rk. wurden in dem App. von BONE-WHEELER (vgl. BLAIR u. WHEELER, Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 187; C. 1922. IV. 735) untersucht. Wegen der Einzelheiten der Verss. hinsichtlich Anstellung u. Ergebnissen im einzelnen muß auf das Original verwiesen werden. Im allgemeinen hat sich ergeben, daß der Gehalt an Formaldehyd im umgekehrten Verhältnis zur Temp. u. der Zeit des Erhitzens schwankt. Je kürzer die Erhitzungszeit äquimolekularer Gemische ist, um so höher sind die Erträge; für längere Erhitzungszeiten u. höhere Temp. empfiehlt sich, an CH₄ reichere Gemische zu verwenden. Bei einer Reihe von Verss., bei denen Temp. von 660—760° u. Erhitzungszeiten von 0,15—3,2 Sekunden angewendet wurden, schwankten die Erträge an CH₂O von 0,38—49,2 mg in 1 l, von denen 0,21—2,9 mg oder 5,9—65,6% rein dargestellt wurden. Ameisensäure ist meist nur in Spuren nachgewiesen worden. Die Zus. des Gasmisches vor der Erhitzung u. Oxydation schwankte von 13,1 bis 93,7% CH₄, bzgl. 6,3—86,9% O₂; nach der Oxydation enthielt das Gasmisch je nach den Bedingungen des Vers. CO₂, O₂, CO, H₂, CH₄ in wechselnden Mengen. Methylalkohol ist als einziges Zwischenprod. nie nachgewiesen worden (vgl. auch Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 331; C. 1923. I. 1117). (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 81—86. 87—92. Wareham, Dorset. Holton Heath.) RÜHELE.

Robert Howson Pickard, Joseph Kenyon und Harold Hunter, *Untersuchungen über die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution*. XIII. *Die räumliche Anordnung unverzweigter aliphatischer Ketten*. (XII. vgl. Journ. Chem. Soc. London 107. 115; C. 1915. I. 990 u. früher.) Vff. erörtern die Wahrscheinlichkeit der schraubenförmigen Anordnung unverzweigter Ketten. Die Möglichkeit einer *Spiralbildung* tritt vom dritten C an auf u. errechnet sich nach

der Formel $\frac{1}{3^{(n-3)}}$ für die C₄-Kette zu 2:1, für die C₆-Kette zu 8:1, für die

C₁₁-Kette zu 60000:1. Mathemat. betrachtet kann die erste Spiraldrehung etwa beim fünften C Atom vollendet sein. Diese Auffassung wird auf gemischte C-O-haltige Ketten übertragen. In den früheren Mitteilungen wurde nachgewiesen, daß das Drehungsvermögen der Glieder einer homologen Reihe sich regelmäßig mit dem Mol.-Gew. ändert. Diese Regelmäßigkeit wird bei unverzweigten Ketten (C oder C-O) gestört, wenn sie aus 5 oder n·5 Gliedern bestehen. Abweichungen im At.-Vol. bewirken häufig, daß die ersten Spiralwindungen erst nach dem 6., bezw. 11. etc. Kettenglied erreicht werden. Erkannt werden die Unregelmäßigkeiten an den Drehungsvermögen, weniger gut an den D.D. u. der Molekulardispersion (vgl. Journ. Chem. Soc. London 117. 1248; C. 1921. I. 404). Vff. weisen die Richtigkeit dieser Regel für homologe Reihen opt.-akt. Carbinole u. Ester nach.

Die Unterss. an Ameisensäureestern einiger opt.-akt. sek. Alkohole vervollständigen die Kurvenbilder, in denen die $[\alpha]$ -Werte die Ordinaten, die Zahl der C-Atome in der Säurekette die Abszissen bilden. Es werden die $[\alpha]$ -C-Kurven der *Monocarbonsäureester des d-β-Octanols, d-γ-Nonanols u. d-Benzylmethylcarbinols* für $[\alpha]$ bei 20° u. 120° aufgenommen. Die Kurven zeigen durchweg die *Propionate* als Glieder mit *anomalem Drehungsvermögen*. Bemerkenswert ist das Zutagetreten einiger anomaler $[\alpha]$ -Werte für das *n-Valerat u. n-Octat des d-β-Octanols* in den 120°-Kurven, die in den 20°-Kurven nicht auftreten. Vff. diskutieren zwei Möglichkeiten, in denen nach Ablauf einer Spiralwindung bezw. nach 5 Atomen die Anomalie eintreten muß:



Es müssen im Typ a) für R = 2, 7, 12, im Typ b) für R = 4, 9, 14 eine oder mehrere Spiralwindungen der Kette jenseits A bzw. A' vollendet sein. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die C-Atome A u. A' als sek. C-Atome Anfangsglieder einer Kette bezw. Spirale sein können. Daran knüpfen sich Betrachtungen über die Möglichkeit rechtsdrehender u. linksdrehender Spiralen, deren Umwandlung ineinander u. entsprechender enantiomorpher Formen, deren Fehlen Vff. aus dem dynamischen Charakter der Erscheinung deuten.

Experimentelles. Es werden die Ameisensäureester des *d-β-Butanols, d-β-Octanols, d-γ-Nonanols u. d-Benzylmethylcarbinols* durch Einw. der Alkohole auf reinste 98⁰/₁₀₀g. Ameisensäure in Ggw. von ZnCl₂ dargestellt. Die D.D. werden in einem 3 cm-Pyknometer, die Brechungsexponenten $[R_L]$ im Pulfrich-Refraktometer u. das Drehungsvermögen in einer 5 cm-Röhre gemessen. Es wurde monochromat. Licht von 5 bzw. 3 verschiedenen Wellenlängen (λ) benutzt. — *Ameisensäure-d-β-butylester*. Kp. 96–97°. D.^{21,5}₄ 0,8820; D.⁴⁵₄ 0,8580; D.⁶³₄ 0,8364; D.⁸⁴₄ 0,8007. $[R_L]^{25,3}_{5898} = 26,97$ (ber. 26,94). Folgende $[\alpha]$ -Werte für t = 20, 40, 60, 80°. $[\alpha]^{t_{5898}} = +18,74^\circ; 16,87^\circ; 15,04^\circ; 13,48^\circ$. $[\alpha]^{t_{5641}} = +22,48^\circ; 22,27^\circ; 18,19^\circ; 16,19^\circ$. $[\alpha]^{t_{4558}} = +37,76^\circ; 33,06^\circ; 29,31^\circ; 26,28^\circ$. — *Ameisensäure-d-β-octylester*. Kp.₃₀ 81–82°. D.^{12,5}₄ 0,8718; D.⁵¹₄ 0,8397; D.⁷³₄ 0,8196; D.⁹⁰₄ 0,7954; D.¹³⁴₄ 0,7591. $[R_L]^{14,5}_{5898} = 45,64$ (ber. 45,42). Folgende $[\alpha]$ -Werte für t = 20, 60, 100, 140°. $[\alpha]^{t_{5898}} = 4,16^\circ; 6,45^\circ; 8,36^\circ; 9,47^\circ$. $[\alpha]^{t_{5641}} = -5,04^\circ; 7,84^\circ; 10,38^\circ; 11,83^\circ$.

$[\alpha]_D^{4358} = -9,93^\circ; 14,29^\circ; 18,01^\circ; 20,87^\circ$. — *Ameisensäure-d-γ-nonylester*. $K_p_{11} 94,5-95^\circ$. $D_{20}^{20} 0,8688$; $D_{41}^{41} 0,8509$; $D_{55}^{55} 0,8390$; $D_{84,5}^{84,5} 0,8153$; $D_{107}^{107} 0,7941$; $D_{130}^{130} 0,7778$; $D_{154}^{154} 0,7536$. $[R_L]_{5898}^{25,0} = 50,14$ (ber. 50,03). Folgende $[\alpha]$ -Werte für $t = 20, 60, 120^\circ$. $[\alpha]_D^{5898} = -11,28^\circ; 11,26^\circ; 11,25^\circ$. $[\alpha]_D^{5461} = -13,47^\circ; 13,24^\circ; 13,24^\circ$. $[\alpha]_D^{4358} = -23,48^\circ; 23,42^\circ; 24,08^\circ$. — *Ameisensäure-d-benzylmethylcarbinylester*. $K_p_{19} 108-110^\circ$. $D_{22}^{22} 1,027$; $D_{43}^{43} 1,008$; $D_{73}^{73} 0,9800$; $D_{100}^{100} 0,9572$; $D_{127}^{127} 0,9324$; $D_{152}^{152} 0,9099$. $[R_L]_{5898}^{24,5} = 46,92$ (ber. 46,43). Folgende $[\alpha]$ -Werte für $t = 20, 60, 120^\circ$. $[\alpha]_D^{5898} = -4,73^\circ; 5,58^\circ; 6,99^\circ$. $[\alpha]_D^{5461} = -5,57^\circ; 7,06^\circ; 9,12^\circ$. $[\alpha]_D^{4358} = -10,80^\circ; 13,18^\circ; 16,64^\circ$. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1-14. Battersea, Polytechnikum.)

LINDNER.

Joseph Kenyon und Reginald Arthur Mc Nicol, *Untersuchungen über die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution*. XIV. Die normalen aliphatischen Äther des d-β-Octanols. (XIII. vorst. Ref) Verss. an Estern sek. aliph. opt.-akt. Alkohole vom Typus $R_1 \cdot R_2 \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot R$ zeigen Abweichungen vom n. Drehungsvermögen, wenn die wachsende aliph. Kette R 5, 10 (11) etc. C-Atome enthält. Gegenüber den Alkoholen zeigen die Ester nur bei niederen Temp. einfache Rotationsdispersion, bei Steigerung der Temp. wird sie komplex. Zur Prüfung, wie weit die Carboxylgruppe an den Anomalien beteiligt ist, stellen Vff. die Ätherserie des sek.-Octylradikals vom Methyläther bis zum n-Nonyläther dar. Die Rotationsdispersion bleibt zwischen 15° u. 130° einfach. Abweichungen vom spezif. Drehungsvermögen werden beim Propyl-, n-Amyl-, n-Hexyl- u. n-Octyläther beobachtet. Vff. deuten wieder die Störungen als Folge vollendeter Spiralen nach je 5 C-Atomen u. nehmen an, daß ähnlich wie in der vorigen Mitt. hier sogar 3 Typen im Wettbewerb stehen: 1. Spiralbildung der vollständigen Kette, 2. B. der Spirale mit dem a. C als Anfang, 3. Spiralanfang hinter dem a. C-Atom. Die Unterss. für das Drehungsvermögen in 5%ig. Lsgg. in CS_2 u. A. zeigen im Gegensatz zu allen früheren Beobachtungen eine Erhöhung für CS_2 u. eine Depression für A. Die Ergebnisse haben Vff. in einem α-C-Zahlendiagramm festgelegt.

Experimentelles. Die Äther wurden durch Umsetzung des K-Octylalkohols mit den entsprechenden Alkylbromiden oder Alkyljodiden in Bzl. oder äth. Lsg. dargestellt. Der Äthyläther wurde nach der Methode von FERNS u. LAPWORTH (Journ. Chem. Soc. London 101. 273; C. 1912. I. 1704) mittels Äthyl-p-toluolsulfonat dargestellt. — *Methyl-d-sek.-octyläther*. $K_p_{14} 76-77^\circ$. $D_D^{25} 0,8094$. $n_D^{25} = 1,4212$. $[R_L] = 45,27$. Folgende $[\alpha]$ -Werte für $\lambda = 6438; 5086; 4358$. $[\alpha]_D^{20} = 6,42^\circ; 10,20^\circ; 13,79^\circ$. $[\alpha]_D^{130} = 3,02^\circ; 5,80^\circ; 8,35^\circ$. — *Äthyl-d-sek.-octyläther*. $K_p_{14} 63$ bis 65° . $D_D^{25} 0,7861$. $n_D^{25} = 1,4136$. $[R_L] = 50,11$. $[\alpha]$ -Werte für $\lambda = 6438; 5086; 4358$. $[\alpha]_D^{20} = 14,68^\circ; 24,13^\circ; 32,86^\circ$. $[\alpha]_D^{130} = 10,79^\circ; 17,15^\circ; 23,04^\circ$. — *n-Propyl-d-sek.-octyläther*. $K_p_{19} 76^\circ$. $D_D^{25} 0,7887$. $n_D^{25} = 1,4148$. $[R_L] = 54,59$. $[\alpha]$ -Werte für $\lambda = 5461; 4358$. $[\alpha]_D^{20} = 20,51^\circ; 32,92^\circ$. $[\alpha]_D^{130} = 15,78^\circ; 25,65^\circ$. — *n-Butyl-d-sek.-octyläther*. $K_p_{14} 85-86^\circ$. $D_D^{25} 0,7923$. $n_D^{25} = 1,4168$. $[R_L] = 59,32$. $[\alpha]$ -Werte für $\lambda = 6438; 5086; 4358$. $[\alpha]_D^{20} = 16,63^\circ; 26,13^\circ; 36,13^\circ$. $[\alpha]_D^{130} = 12,34^\circ; 19,01^\circ; 27,32^\circ$. — *n-Amyl-d-sek.-octyläther*. $K_p_{15} 99^\circ$. $D_D^{25} 0,7958$. $n_D^{25} = 1,4218$. $[R_L] = 63,84$. $[\alpha]$ -Werte für $\lambda = 6438; 5086; 4358$. $[\alpha]_D^{20} = 13,03^\circ; 22,09^\circ; 29,06^\circ$. $[\alpha]_D^{130} = 10,34^\circ; 16,56^\circ; 22,87^\circ$. — *n-Hexyl-d-sek.-octyläther*. $K_p_{15} 115^\circ$. $D_D^{25} 0,7983$. $n_D^{25} = 1,4252$. $[R_L] = 68,65$. $[\alpha]$ -Werte für $\lambda = 6438; 5086; 4358$. $[\alpha]_D^{20} = 11,68^\circ; 18,68^\circ; 25,95^\circ$. $[\alpha]_D^{130} = 8,65^\circ; 14,39^\circ; 19,54^\circ$. — *n-Heptyl-d-sek.-octyläther*. $K_p_{18} 129^\circ$. $D_D^{25} 0,8017$. $n_D^{25} = 1,4267$. $[R_L] = 72,98$. $[\alpha]$ -Werte für $\lambda = 6438; 5086; 4358$. $[\alpha]_D^{20} = 13,18^\circ; 21,58^\circ; 29,75^\circ$. $[\alpha]_D^{130} = 10,42^\circ; 16,48^\circ; 22,85^\circ$. — *n-Octyl-d-sek.-octyläther*. $K_p_{13} 146^\circ$. $D_D^{25} 0,8038$. $n_D^{25} = 1,4301$. $[R_L] = 77,87$. $[\alpha]$ -Werte für $\lambda = 6438; 5086; 4358$. $[\alpha]_D^{20} = 10,80^\circ; 17,59^\circ; 24,77^\circ$. $[\alpha]_D^{130} = 7,95^\circ; 12,88^\circ; 18,11^\circ$. — *n-Nonyl-d-sek.-octyläther*. K_p_{18}

163°. D_{25}^{25} 0,8042. $n_D^{25} = 1,4325$. $[R_L] = 82,61$. $[\alpha]$ -Werte für 6438; 5086; 4358. $[\alpha]_{\lambda}^{20} = 10,98^\circ$; $18,41^\circ$; $24,60$. $[\alpha]_{\lambda}^{120} = 8,98^\circ$; $14,52^\circ$; $19,82^\circ$. — Die $[\alpha]_{\lambda}$ der 5%ig. Lsgg. der Äther in CS_2 u. A. vgl. Original. (Journ. Chem. Soc. London 123. 14–22. Battersea, Polytechnikum.) LINDNER.

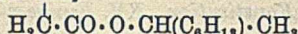
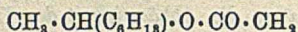
Henry Phillips, *Untersuchungen über die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution*. XV. *Einige n-Alkyläther des d-Benzylmethylcarbinols*. (XIV. vgl. vorst. Ref.) Zum weiteren Studium der Frage, wie weit die Carboxylgruppe Ursache der komplexen Rotationsdispersion ist, dehnt Vf. die Unterss. auf die Äther des d-Benzylmethylcarbinols aus, welches besonders wegen seiner geringen Beeinflussung durch höhere Temp. geeignet war. Es wurde wieder die Reihe vom Methyläther bis zum Nonyläther nach der bereits beschriebenen Methode (vgl. vorst.) hergestellt u. im Gebiet der Temp. von 20–140° einfache Rotationsdispersion ermittelt. Vf. folgert, daß in den Alkoholen R.OH u. Äthern R.O.R nur eine Molekülarart vorhanden ist, infolgedessen auch nur *einfache Rotationsdispersion* auftritt. Die *komplexe Rotationsdispersion* in den Estern führt er auf ein Gleich-

gewicht in der Carboxylgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \rightleftharpoons -\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ infolge weiterer Valenz-
 äßerungen der benachbarten O-Atome zurück. Es treten *Anomalien* im *spezif. Drehungsvermögen* für die *Propyl-, Amyl-, Heptyl- u. Octyläther* auf, die wieder durch Beendigung der ersten bezw. zweiten *Spiralwindung* bei verschiedenem *Spiralanfang* gedeutet werden.

Experimentelles. *Methyl-d-benzylmethylcarbinyläther*. Kp_{12} 85°. D_{25}^{25} 0,9314. n_D^{25} 1,4909. $[R_L] = 46,67^\circ$. $[\alpha]$ -Werte für λ 6438; 5086; 4358. $[\alpha]_{\lambda}^{20} = 4,58^\circ$; $7,63^\circ$; $10,80^\circ$. $[\alpha]_{\lambda}^{120} = 2,19^\circ$; $3,23^\circ$; $4,35^\circ$. — *Äthyl-d-benzylmethylcarbinyläther*. Kp_{19} 93°. D_{25}^{25} 0,9162. n_D^{25} 1,4875. $[R_L] = 51,56$. $[\alpha]$ -Werte für $\lambda = 6438$; 5086; 4358. $[\alpha]_{\lambda}^{20} = 17,78^\circ$; $30,27^\circ$; $44,34^\circ$. $[\alpha]_{\lambda}^{140} = 13,77^\circ$; $23,63^\circ$; $33,67^\circ$. — *n-Propyl-d-benzylmethylcarbinyläther*. Kp_{13} 103°. D_{25}^{25} 0,9093. n_D^{25} 1,4818. $[R_L] = 55,81$. $[\alpha]$ -Werte für $\lambda = 6438$; 5086; 4358. $[\alpha]_{\lambda}^{20} = 17,78^\circ$; $30,68^\circ$; $44,63^\circ$. $[\alpha]_{\lambda}^{120} = 14,83^\circ$; $25,32^\circ$; $36,59^\circ$. — *n-Butyl-d-benzylmethylcarbinyläther*. Kp_{12} 115°. D_{25}^{25} 0,8991. n_D^{25} 1,4791. $[R_L] = 60,62$. $[\alpha]$ -Werte für $\lambda = 6438$; 5086; 4358. $[\alpha]_{\lambda}^{20} = 19,42^\circ$; $33,09^\circ$; $48,22^\circ$. $[\alpha]_{\lambda}^{140} = 16,43^\circ$; $26,99^\circ$; $39,05^\circ$. — *n-Amyl-d-benzylmethylcarbinyläther*. Kp_{14} 127°. D_{25}^{25} 0,8900. n_D^{25} 1,4761. $[R_L] = 65,35$. $[\alpha]$ -Werte für $\lambda = 5893$; 4358. $[\alpha]_{\lambda}^{20} = 22,75^\circ$; $46,48^\circ$. $[\alpha]_{\lambda}^{140} = 17,73^\circ$; $36,20^\circ$. — *n-Hexyl-d-benzylmethylcarbinyläther*. Kp_{14} 137°. D_{25}^{25} 0,8878. n_D^{25} 1,4756. $[R_L] = 69,90$. $[\alpha]$ -Werte für $\lambda = 5893$; 4358. $[\alpha]_{\lambda}^{20} = 22,83^\circ$; $46,40^\circ$. $[\alpha]_{\lambda}^{140} = 19,79^\circ$; $39,22^\circ$. — *n-Heptyl-d-benzylmethylcarbinyläther*. Kp_{19} 156°. D_{25}^{25} 0,8828. n_D^{25} 1,4750. $[R_L] = 74,69$. $[\alpha]$ -Werte für $\lambda = 6438$; 5086; 4358. $[\alpha]_{\lambda}^{20} = 18,10^\circ$; $30,43^\circ$; $44,26^\circ$. $[\alpha]_{\lambda}^{140} = 15,16^\circ$; $24,98^\circ$; $36,38^\circ$. — *n-Octyl-d-benzylmethylcarbinyläther*. Kp_{12} 170°. D_{25}^{25} 0,8815. n_D^{25} 1,4748. $[R_L] = 79,25$. $[\alpha]$ -Werte für $\lambda = 6438$; 5086; 4358. $[\alpha]_{\lambda}^{20} = 17,29^\circ$; $29,43^\circ$; $42,56^\circ$. $[\alpha]_{\lambda}^{140} = 14,44^\circ$; $24,15^\circ$; $35,14^\circ$. — *n-Nonyl-d-benzylmethylcarbinyläther*. Kp_{11} 126°. D_{25}^{25} 0,8820. n_D^{25} 1,4747. $[R_L] = 83,67$. $[\alpha]$ -Werte für $\lambda = 5893$; 4358. $[\alpha]_{\lambda}^{20} = 20,78^\circ$; $42,08^\circ$. $[\alpha]_{\lambda}^{140} = 18,01^\circ$; $35,26^\circ$. — Die $[\alpha]_{\lambda}$ der Äther in 5%ig. Lsgg. von A. u. CS_2 , vgl. Original. (Journ. Chem. Soc. London 123. 22–31. Battersea, Polytechnikum.) LINDNER.

Leslie Hall, *Untersuchungen über die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution*. XVI. *Di-d- β -octylester gesättigter Dicarbonsäuren*. (XV. vgl. vorst. Ref.) Die Ester sekundärer aliph. opt.-akt. Alkohole zeigen in ihrem opt. Verh. weit größere Beeinflussung durch Temp., Lsg. u. Konz. als die reinen Alkohole bezw. ihre Äther. Vf. führt das auf die *Carboxylgruppe* zurück u. untersucht zur weiteren Klärung die *d-Octylester der Dicarbonsäurereihe* von der

Oxalsäure bis zur Brassylsäure sowie einiger alkylierten Dicarbonsäuren. Die Ester zeigen in reiner Form u. in Lsg. stets komplexe Rotationsdispersion. Anomalie im spezif. Drehungsvermögen zeigt der Bernsteinsäureester, welcher durch extrem niedriges $[\alpha]$ aus der Reihe herausfällt. Man kann den Ester nachfolgend schreiben:



u zwei Ketten mit je 5 oder 10 Atomen annehmen, deren jede das Drehungsvermögen beeinflusst. Bei der ansteigenden Serie waren die Drehungswerte abwechselnd hoch u. niedrig. Vf. setzt diese Erscheinung in Parallele zu den wechselnden F.F., Löslichkeiten in W., Löslichkeiten der Ca-Salze, F.F. der Methyl-ester in derartigen Reihen u. führt sie darauf zurück, daß die Glieder der Oxalsäurereihe abwechselnd Cis- u. Transfiguration enthalten.

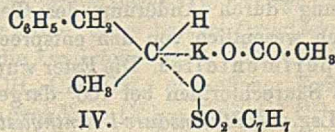
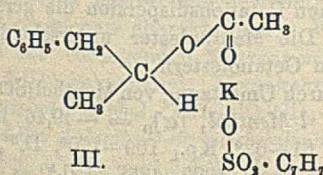
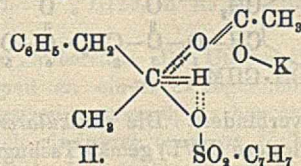
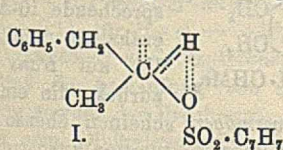
Experimentelles. Die Ester werden fast durchweg aus d- β -Octanol (vgl. KENYON, Journ. Chem. Soc. London 121. 2540; C. 1923. I. 499) u. dem Säurechlorid dargestellt. Als Maßstab für die Reinheit dient der Vergleich zwischen experimentell bestimmter u. berechneter Mol.-Refr. Hydrolyse lieferte stets d- β -Octanol mit maximaler Rotation, so daß sich rac. Gemische nicht gebildet haben konnten. Oxalsäure-d- β -octylester, Kp.₁₁ 198—199°, D.²⁵₄ 0,9147, n_{5893}^{25} = 1,4329, $[R_L]$ = 89,27, $[\alpha]$ -Werte für λ 5893, 4358, $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ = 22,72°, 40,66°, $[\alpha]_{\lambda}^{120}$ = 18,98°, 34,00°. — Malonsäure-d- β -octylester, Kp.₁₉ 158—160°, D.^{25,3}₄ 0,9150, $n_{5893}^{25,3}$ = 1,4345, $[R_L]$ = 93,51, $[\alpha]$ -Werte für λ 6438, 5086, 4358, $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ = 9,19°, 14,79°, 19,37°, $[\alpha]_{\lambda}^{120}$ = 5,51°, 8,62°, 10,92°. — Bernsteinsäure-d- β -octylester, Kp.₁₈ 208—211°, D.^{25,8}₄ 0,9127, $n_{5893}^{25,8}$ = 1,4367, $[R_L]$ = 98,18, $[\alpha]$ -Werte für λ 6438, 5086, 4358, $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ = 4,08°, 6,00°, 7,63°, $[\alpha]_{\lambda}^{120}$ = 3,53°, 5,43°, 6,41°. — Glutarsäure-d- β -octylester, Kp.₃ 175—177°, D.^{25,3}₄ 0,9115, $n_{5893}^{25,3}$ = 1,4384, $[R_L]$ = 102,69, $[\alpha]$ -Werte für λ 6438, 5086, 4358, $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ = 7,12°, 11,63°, 15,35°, $[\alpha]_{\lambda}^{120}$ = 4,60°, 7,20, 9,59°. — Adipinsäure-d- β -octylester, Kp.₃ 175°, D.^{25,4}₄ 0,9094, n_{5893}^{25} = 1,4402, $[R_L]$ = 107,36, $[\alpha]$ -Werte für λ 5893, 4358, $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ = 11,23°, 19,93°, $[\alpha]_{\lambda}^{120}$ = 7,19, 13,17°. — Pimelinsäure-d- β -octylester, Kp.₃ 188—190°, D.^{25,8}₄ 0,9072, $n_{5893}^{25,8}$ = 1,4409, $[R_L]$ = 111,75, $[\alpha]$ -Werte für λ 6438, 5086, 4358, $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ = 9,53°, 15,33°, 20,04°, $[\alpha]_{\lambda}^{120}$ = 6,53°, 9,66°, 12,94°. — Korksäure-d- β -octylester, Kp.₂ 202—204°, D.^{25,7}₄ 0,9038, $n_{5893}^{25,7}$ = 1,4419, $[R_L]$ = 116,59, $[\alpha]$ -Werte für λ 5893, 4358, $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ = 11,01°, 19,59°, $[\alpha]_{\lambda}^{120}$ = 6,85°, 13,88°. — Azelainsäure-d- β -octylester, Kp.₂ 208—210°, D.²⁵₄ 0,9018, n_{5893}^{25} = 1,4432, $[R_L]$ = 121,27, $[\alpha]$ -Werte für λ 6438, 5086, 4358, $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ = 9,02°, 14,69°, 19,54°, $[\alpha]_{\lambda}^{120}$ = 6,23°, 9,59°, 12,93°. — Sebacinsäure-d- β -octylester, Kp.₇ 240—242°, D.^{25,8}₄ 0,9000, $n_{5893}^{25,8}$ = 1,4441, $[R_L]$ = 125,87, $[\alpha]$ -Werte für λ 6438, 5086, 4358, $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ = 8,45°, 14,16°, 18,87°, $[\alpha]_{\lambda}^{120}$ = 5,62°, 8,72°, 11,29°. — n-Nonan-d,l-dicarbonsäure-d- β -octylester, Kp.₁ 205—207°, D.²⁵₄ 0,8991, n_{5893}^{25} = 1,4448, $[R_L]$ = 130,31, $[\alpha]$ -Werte für λ 5893, 4358, $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ = 10,37°, 18,30°, $[\alpha]_{\lambda}^{120}$ = 6,29, 11,27°. — n-Decan- α,α -dicarbonsäure-d- β -octylester, Kp.₁ 205—210°, D.^{25,8}₄ 0,8990, $n_{5893}^{25,8}$ = 1,4463, $[R_L]$ = 134,56, $[\alpha]$ -Werte für λ 5893, 4358, $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ = 10,36°, 16,98°, $[\alpha]_{\lambda}^{120}$ = 6,52°, 11,70°. — Brassylsäure-d- β -octylester, Kp.₂ 215—217°, D.²⁵₄ 0,8938, n_{5893}^{25} = 1,4456, $[R_L]$ = 139,64, $[\alpha]$ -Werte für λ 5893, 4358, $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ = 9,25°, 17,47°, $[\alpha]_{\lambda}^{120}$ = 7,89°, 11,99°. — Methyloxalsäure-d- β -octylester, Kp.₂₀ 130 bis 132°, D.²⁵₄ 0,9790, n_{5893}^{25} = 1,4261, $[R_L]$ = 56,60, $[\alpha]$ -Werte für λ 5893, 4358, $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ = 14,22°, 25,91°, $[\alpha]_{\lambda}^{120}$ = 11,39°, 20,19°. — Äthyloxalsäure-d- β -octylester, Kp.₂₀ 138—140°, D.^{25,4}₄ 0,9574, n_{5893}^{25} = 1,4253, $[R_L]$ = 61,50, $[\alpha]$ -Werte für λ 5893, 4358, $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ = 13,98°, 24,94°, $[\alpha]_{\lambda}^{120}$ = 12,37°, 19,21°. — Äthylmalonsäure-d- β -octylester, Kp.₁₉ 198—200°, D.²⁰₄ 0,9594, n_{5893}^{20} = 1,4269, $[R_L]$ = 65,35, $[\alpha]$ -Werte für λ 5893, 4358, $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ = 9,27°, 17,40°, $[\alpha]_{\lambda}^{120}$ = 5,66°, 10,81°. — Methylbernsteinsäure-l- β -octylester, Kp.₁₅ 163—164°, D.²⁵₄ 0,9629, n_{5893}^{25} = 1,4305,

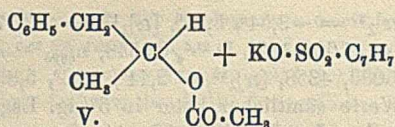
$[R_L] = 65,60$, $[\alpha]$ -Werte für λ 5893, 4358, $[\alpha]_{\lambda}^{20} = -3,54^{\circ}$, $5,85^{\circ}$, $[\alpha]_{\lambda}^{120} = -2,77^{\circ}$, $4,78^{\circ}$. — Äthylbernsteinsäure- d - β -octylester, $Kp_{16} = 160-162^{\circ}$, $D_{25,6} = 0,9548$, $n_{D,25,6} = 1,4308$, $[R_L] = 69,96$, $[\alpha]$ -Werte für λ 6438, 5086, 4358, $[\alpha]_{\lambda}^{20} = 2,44^{\circ}$, $3,96^{\circ}$, $5,33^{\circ}$, $[\alpha]_{\lambda}^{120} = 2,20^{\circ}$, $3,53^{\circ}$, $4,58^{\circ}$. — Die $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ -Werte sämtlicher Ester in 5%ig. Lsgg. von CS_2 u. A. vgl. Original. (Journ. Chem. Soc. London 123. 32–44. Battersea, Polytechnikum.)

LINDNER.

Henry Phillips, *Untersuchungen über die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution*. XVII. Ein neuer Typus der Waldenschen Umkehrung. (XVI. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht eine Reihe von Umwandlungen opt.-akt. Körper in Prodd. mit entgegengesetztem Drehungssinn. d -Benzylmethylcarbinol geht beim Behandeln mit p -Toluolsulfonylchlorid in Ggw. von Pyridin in das entsprechende d -Toluolsulfonat über, welches in alkoh. Lsg. mit festen K_2CO_3 den linksdrehenden Äthyläther des Benzylmethylcarbinols liefert. Das K -Deriv. des Carbinols setzt sich jedoch mit Bromäthyl oder mit Äthyl- p -toluolsulfonat zu dem rechtsdrehenden Äthyläther des Carbinols um. Durch Umsetzen des d -Benzylmethylcarbinol- p -toluolsulfonats mit K -Acetat in alkoh. Lsg. wird das linksdrehende Acetat bzw. durch Verseifung des Acetats des l -Benzylmethylcarbinols erhalten. Wird dagegen d -Carbinol mit Essigsäureanhydrid umgesetzt, so entsteht d -Acetat, bzw. durch Verseifung wieder d -Carbinol. In ganz entsprechender Weise führt Vf. den l -Benzylmethylcarbinol über das Sulfonat in das n -Valerat über, welches durch Hydrolyse den l -Carbinol liefert. Schließlich stellt Vf. aus dem K -Derivat des l -Carbinols mittels p -Phenyltoluolsulfonat den d -Benzylmethylcarbinylphenyläther dar.

Vf. nimmt zur Deutung der Umkehrungserscheinungen an, daß das H-Atom, welches an dem potentiell ungesätt. a. C-Atom sitzt, von dem benachbarten O-Atom des esterartig gebundenen Sulfonatrestes durch Restvalenzen teilweise gebunden wird (I). Die nunmehr freiwerdenden Restvalenzen des a. C sind jetzt befähigt, z. B. die Carbonylgruppe des K -Acetats lose zu addieren (II). Es findet nun Platzwechsel statt, bei dem der Acetylrest die gesamte Affinität des ungesätt. C-Atoms beansprucht, während das herausgedrängte H-Atom den durch B. von K -Toluolsulfonat freiwerdenden Platz der Estergruppe einnimmt (III). Durch diese Rkk. ist eine völlige Änderung der Konfiguration u. des Drehungsvermögens bewirkt u. der Übergang der rechtsdrehenden Verb. in die linksdrehende erklärt. Eine zweite Deutung hält Vf. für möglich durch Restvalenzaddition des ionisierten K -Acetats (IV.) u. nachfolgenden Ersatz des Sulfosäurerestes durch die Acetylgruppe infolge des Austritts des K - p -Toluolsulfonats (V.). Bei dieser Umwandlung tritt keine Konfigurationsänderung u. keine Änderung des Drehungsvermögens ein. Die Deutungserscheinungen hängen also von der Annahme eines beweglichen H-Atoms ab, welches mit demselben C verbunden sein muß, wie die $O \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$ -Gruppe. Vf. dehnt seine Ausführungen auf einige bekannte Beispiele aus.





V.

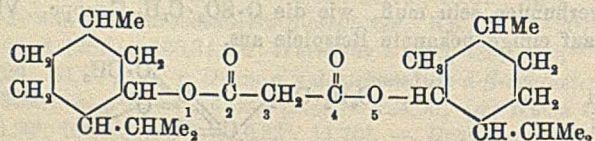


Experimentelles. *d*-Benzylmethylcarbinyl-*p*-toluolsulfonat. $F. 94^\circ$. $\alpha_{D}^{25} = +33,02^\circ$ (für 100 mm). $[\alpha]_D$ in A., Bzl., CHCl_3 , CS_2 u. Pyridin vgl. Original. — *d*-Benzylmethylcarbinoläthyläther aus dem

K-Deriv. des *d*-Carbinols u. *p*-Toluolsulfonat. $\text{Kp.}_{19} 92-93^\circ$. $D._{25} 0,9168$. $n_{D}^{25} = 1,4848$. $\alpha_{D}^{25} = +19,84^\circ$. — *l*-Benzylmethylcarbinoläthyläther aus *d*-Toluolsulfonsäureester u. A. in Ggw. von K_2CO_3 . $\text{Kp.}_{20} 92-94^\circ$. $D._{25} 0,9177$. $n_{D}^{25} = 1,4878$. $\alpha_{D}^{25} = -19,90^\circ$. — *l*-Benzylmethylcarbinylacetat aus *d*-Toluolsulfonat u. K-Acetat in A. $\text{Kp.}_{18} 112-114^\circ$. $D._{25} 0,9978$. $n_{D}^{25} = 1,4881$. $\alpha_{D}^{25} = -7,06^\circ$. — *l*-Benzylmethylcarbinol durch Hydrolyse des *l*-Acetats in A. $\text{Kp.}_{21} 108^\circ$. $\alpha_{D}^{25} = -32,18^\circ$. — *d*-Benzylmethylcarbinyl-*n*-valerat aus *l*-Toluolsulfonat u. K-*n*-Valerat in A. $\text{Kp.}_{19} 147-148^\circ$. $D._{25} 0,9605$. $n_{D}^{25} = 1,4817$. $\alpha_{D}^{25} = +9,76^\circ$. — *d*-Benzylmethylcarbinylphenyläther aus *p*-Toluolsulfonsäureester (dargestellt aus teilweise opt.-akt. Carbinol, $\alpha_{D}^{17} = -6,44^\circ$) u. Na-Phenolat. $\text{Kp.}_{14} 156$ bis 157° . $\alpha_{D}^{18} = +14,12^\circ$. $D._{26} 1,0288$. $n_{D}^{20} = 1,5573$. $[R]_D^{20} = 66,4$ (ber. 65,91). Weitere Darst. aus dem K-Deriv. des teilweise opt.-akt. *l*. Carbinols $\alpha_{D}^{17} = -6,44^\circ$) mit Phenyl-*p*-toluolsulfonat. $\text{Kp.}_{17} 157-160^\circ$. $\alpha_{D}^{18} = +10,20^\circ$. Das Vorzeichen der Drehung ist einwandfrei, ihre Größe dagegen konnte wegen der geringen Menge nicht genau ermittelt werden. (Journ. Chem. Soc. London 123, 44—59. Battersea, Polytechnikum.)

LINDNER.

Leslie Hall, Untersuchungen über die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution. XVIII. Di-*l*-Menthylester gesättigter Dicarbonsäuren. (XVII. vgl. vorst. Ref.) Die komplexe Rotationsdispersion opt.-akt. Ester zweibasischer Säuren (vgl. auch XVI., S. 539) tritt in einem weiteren Gebiet experimenteller Bedingungen auf als die entsprechende Erscheinung bei Estern einbas. Säuren. Vf. glaubt, daß in den Dicarbonsäureestern die Ggw. der beiden Carboxylgruppen als Zentren einer dynam. Isomerie im Gegensatz zu dem einen Carboxyl der Monocarbonsäure Ursache der Divergenz ist. Zur Klärung werden die entsprechenden Dicarbonsäureester geprüft, die bereits von HILDITCH (Journ. Chem. Soc. London 95. 1581) untersucht wurden. Das Drehungsvermögen des Adipinsäureesters ist im Gegensatz zu HILDITCHS Befund n. u. paßt in die Reihe der übrigen Werte, die bedeutend höher als HILDITCHS Werte liegen. Die Ester zeigen unter allen Versuchsbedingungen einfache Rotationsdispersion. Der Malonsäureester fällt durch extrem niedriges $[\alpha]$ aus der Reihe der übrigen Ester heraus. Vf. führt die Anomalie wieder auf eine aus 5 Atomen bestehende Kette zurück, also Cis-Konfiguration, die die hydroaromat. Ringe verbindet. Das Ausbleiben der



Anomalie bei dem Korksäureester, der eine entsprechende 10-Atomkette enthalten müßte, führt Vf. auf *trans*-Struktur zurück, die eine Spiral-

bildung verhindert. Die molekularen Drehungsvermögen scheinen ebenso wie bei den Octylestern (XVI.) gemäß Tschugajeffs Regel einer Konstanten zuzustreben. Besonders bemerkenswert ist neben der einfachen Rotationsdispersion die geringe Beeinflussung durch Änderung der Temp. Die Mentholester unterscheiden sich hierdurch wesentlich von den entsprechenden Octanolestern.

Experimentelles. Die Ester wurden durch Umsetzung von Menthol (SCHIMMEL) mit den Säurechloriden bei 100° dargestellt. *l*-Menthol, $[\alpha]_D = -49,46^\circ$ in 5% ig. alkoh. Lsg. — Malonsäure-*l*-menthylester, $F. 61-62^\circ$, $\text{Kp.}_{1} 169-170^\circ$, $D._{20} 0,9408$, $D._{20} 0,9087$. Alle nachfolgenden $[\alpha]$ -Werte für $\lambda 5893$, 4358. $[\alpha]_D^{20} = -70,39^\circ$,

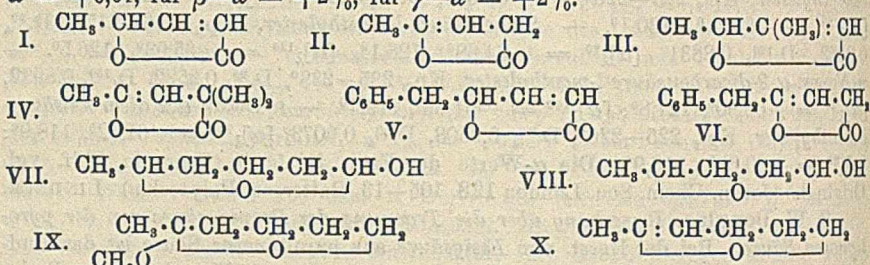
135,6°; $[\alpha]_D^{120} = -70,87^\circ$, 137,1°. — *Bernsteinsäure-l-menthylester*, F. 63°, Kp.₂ 200 bis 205°, D.₄⁸⁰ 0,9393, D.₄¹²⁰ 0,9064, $[\alpha]_D^{80} = -77,32^\circ$, 149,1°; $[\alpha]_D^{120} = -78,59^\circ$, 151,7°. — *Glutarsäure-l-menthylester*, F. 45–46°, Kp.₁ 180–183°, D.₄⁶⁰ 0,9491, D.₄¹²⁰ 0,9021, $[\alpha]_D^{60} = -75,37^\circ$, 148,1°; $[\alpha]_D^{120} = -75,41^\circ$, 147,7°. — *Adipinsäure-l-menthylester*, F. 63–64°, Kp.₁ 190–194°, D.₄⁸⁰ 0,9292, D.₄¹²⁰ 0,8982, $[\alpha]_D^{80} = -72,74^\circ$, 142,2°; $[\alpha]_D^{120} = -72,57^\circ$, 142,2°. — *Pimelinsäure-l-menthylester*, F. 45°, Kp.₂ 216–217°, D.₄⁸⁰ 0,9406, D.₄¹²⁰ 0,8927, $[\alpha]_D^{80} = -72,59^\circ$, 141,2°; $[\alpha]_D^{120} = -72,14^\circ$, 140,8°. — *Korksäure-l-menthylester*, F. 36–37°, Kp.₁ 205–208°, D.₄⁶⁰ 0,9362, D.₄¹²⁰ 0,8915, $[\alpha]_D^{60} = -68,80^\circ$, 135,2°; $[\alpha]_D^{120} = -68,71^\circ$, 135,1°. — *Azelainsäure-l-menthylester*, Kp.₂ 225–228°, D.₄²⁰ 0,9618, D.₄¹²⁰ 0,8900, $[\alpha]_D^{20} = -66,92^\circ$, 130,8°; $[\alpha]_D^{120} = -66,74^\circ$, 130,1°. — *Sebacinsäure-l-menthylester*, Kp.₁ 216–217°, D.₄²⁰ 0,9562, D.₄¹²⁰ 0,8831, $[\alpha]_D^{20} = -64,68^\circ$, 126,1°, $[\alpha]_D^{120} = -65,03^\circ$, 126,5°. — *n-Nonan- α -2-dicarbonensäure-l-menthylester*, Kp.₃ 235–238°, D.₄³⁰ 0,9522, D.₄¹⁰⁰ 0,8932, $[\alpha]_D^{20} = -62,30^\circ$, 121,8°; $[\alpha]_D^{100} = -61,83^\circ$, 119,7°. — *n-Dekan- α , α -dicarbonensäure-l-menthylester*, Kp.₂ 225–228°, D.₄²⁰ 0,9508, D.₄⁸⁰ 0,9073, $[\alpha]_D^{20} = -61,42^\circ$, 118,9°; $[\alpha]_D^{80} = -60,63^\circ$, 116,9°. Die α -Werte der Ester in 5%_{ig}. Lsgg. in Chlf. vgl. Original. (Journ. Chem. Soc. London 123. 105–13. Battersea, Polytechn.) LINDNER.

G. W. Douglas, *Bemerkung über die Trennung der Propionsäure von der pyrolignosen Säure*. Bei der Herst. von Essigsäure aus pyrolignoser Säure ist das Endergebnis gewöhnlich mit geringen Mengen anderer Säuren, Homologer der Essigsäure, verunreinigt. Nach Abscheidung teerer Stoffe enthält die Fl. 7–10% Essigsäure, 1–2% CH₃OH, 0,1–0,5% Aceton u. geringe Mengen Propion- u. Buttersäure u. höhere Homologe. Der Vers., die verschiedenen Homologen zu trennen, bietet beträchtliche Schwierigkeiten, die Vf. an Hand des einschlägigen Schrifttums bespricht. Eine scharfe Trennung ist nach keinem dieser Verff. möglich. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 146.) RÜHLE.

K. v. Auwers, *Spektrochemische Notizen*. 1. *Ungesättigte γ -Lactone*. (Bearbeitet von H. Wissebach.) Die Unters. einiger ungesättigter γ -Lactone ergibt, daß man Δ^1 - u. Δ^2 -Lactone an ihrem ungleichartigen spektrochem. Verh. unterscheiden kann. Die spektrochem. Unters. bestätigt die Konst., die THIELE aus chem. Gründen für die einzelnen Körper abgeleitet hat. — α - oder Δ^2 -Angelicalacton (II.). D.₄²⁰ 1,084, n₂₀^{He} = 1,4476. $E\Sigma$ für $\alpha = -0,07$, für $\beta - \alpha = -2^\circ$, für $\gamma - \alpha = -1^\circ$. — β - oder Δ^1 -Angelicalacton (I.). Kp.₁₀ 86,5°, D.₄²⁰ 1,074, n₂₀^{He} = 1,4605. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,72$, für $\beta - \alpha = +15^\circ$, für $\gamma - \alpha = +18^\circ$. — β -Methyl- Δ^1 -angelicalacton (III.). Kp.₁₂ 109°, D.₄²⁰ 1,057, n₂₀^{He} = 1,4657. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,38$, für $\beta - \alpha = +17^\circ$, für $\gamma - \alpha = +17^\circ$. — α, α -Dimethylangelicalacton (IV.). Kp.₁₈ 64°, F. 22°, D.₄²⁰ 0,976, n₂₀^{He} = 1,4331, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,05$, für $\beta - \alpha = +2^\circ$, für $\gamma - \alpha = +2^\circ$. — δ -Phenyl- Δ^1 -angelicalacton (V.). Kp.₁₆ 193–195°, Kp._{1,5} 151°, D.₄²⁰ 1,149, n₂₀^{He} = 1,5633, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,43$, für $\beta - \alpha = +28^\circ$, für $\gamma - \alpha = +29^\circ$. — δ -Phenyl- Δ^2 -angelicalacton (VI?). D.₄²⁰ 1,113, n₂₀^{He} = 1,5286, $E\Sigma$ für $\alpha = -0,11$, für $\beta - \alpha = +2^\circ$.

2. *Oxyaldehyde und Oxyketone, Acetale und Halbacetale*. Die Unters. der *Acetale* ergibt, daß die Anhäufung von Alkoxygruppen an einem C regelmäßig leichte Depression sowohl des Brechungs- wie des Zerstreuungsvermögens hervorruft, ähnlich wie gem. Dialkylgruppen. Wahrscheinlich sind auch *cyclische Halbacetale* in reinem Zustand ebenso wie gewöhnliche acyl. Acetale spektrochemisch durch geringe Depressionen charakterisiert. Für δ -Oxycapronaldehyd u. γ -Oxyvaleraldehyd ergeben die vorliegenden Messungen sicher, daß diese beiden *Oxyaldehyde cycl.* (VII. u. VIII.) gebaut sind. Umgekehrt sind die *Oxyketone Acetol*, CH₃·CO·CH₂·OH, u. δ -Acetobutylalkohol, CH₃·CO·CH₂·CH₂·CH₂·CH₂·OH, von offener Konst. Dagegen ist der *Anhydro- δ -acetobutylalkohol* eine cycl. Verb. (X.). — *Methylal*, CH₂(OCH₃)₂. D.₄²⁰ 0,866, n_{15,2}^{He} = 1,35623, $E\Sigma$ für $\alpha = -0,29$, für $\beta - \alpha = -4^\circ$, für γ bis

$\alpha = -2\%$. — Orthokohlensäureäthylester, $C(OC_2H_5)_4$, D^{20}_d 0,917, $n^{16,55}_{He} = 1,39518$, $E\Sigma$ für $\alpha = -0,12$, für $\beta - \alpha = -4\%$, für $\gamma - \alpha = -4\%$. — Kohlensäure-diäthylester, $CO(OC_2H_5)_2$, D^{20}_d 0,979, $n^{14,76}_{He} = 1,38780$, $E\Sigma$ für $\alpha = -0,22$, für $\beta - \alpha = -2\%$, für $\gamma - \alpha = -1\%$. — Cyclo- γ -Oxyvaleraldehyd (VIII.). D^{20}_d 1,019, $n^{20}_{He} = 1,4350$, $E\Sigma$ für $\alpha = -0,15$, für $\gamma - \alpha = \pm 0\%$. — δ -Acetobutylalkohol, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, D^{20}_d 0,990, $n^{20}_{He} = 1,4497$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,03$, für $\beta - \alpha = \pm 0\%$, für $\gamma - \alpha = \pm 0\%$. — Cycloacetobutylalkoholmethylether (IX.). D^{20}_d 0,946, $n^{20}_{He} = 1,4268$, $E\Sigma$ für $\alpha = -0,22$, für $\beta - \alpha = -4\%$, für $\gamma - \alpha = 5\%$. — Anhydro- δ -acetobutylalkohol (X.). D^{20}_d 0,906, $n^{16,2}_{He} = 1,44830$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,01$, für $\beta - \alpha = +2\%$, für $\gamma - \alpha = +2\%$.



3. *Diphenylacetaldehyd*. Die spektrochem. Unters. der genannten Verb. u. der Vergleich mit *Diphenylvinylacetat* zeigen sicher, daß erstere die ihrem Namen entsprechende Konst. besitzt u. nicht Diphenylvinylalkohol, $(C_6H_5)_2C : CH \cdot OH$, ist. — *Diphenylacetaldehyd*, $(C_6H_5)_2C \cdot CH \cdot CHO$. Kp_{47} 191–193°, D^{20}_d 1,100, $n^{20}_{He} = 1,5920$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,32$, für $\beta - \alpha = +18\%$, für $\gamma - \alpha = +21\%$. — *Diphenylvinylacetat*, $(C_6H_5)_2C : CH \cdot OCO \cdot CH_3$. Kp_{16} 187–188°, D^{20}_d 1,102, $n^{20}_{He} = 1,5957$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,37$, für $\beta - \alpha = +46\%$, für $\gamma - \alpha = +51\%$.

4. *Die Benutzung des Heliumlichtes für refraktometrische Untersuchungen*. Wie SCHOORL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1047; C. 1923. IV. 2) neuerdings gezeigt hat, beruht die früher vom Vf. empfohlene Löwescsches Vorschrift (vgl. v. AUWERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 827; C. 1916. I. 1051) zur Berechnung von n_D aus Messungen im He-Licht auf einem Irrtum. Man kann mit Hilfe der damals gegebenen Tabellen n_{He} aus n_D berechnen, aber nicht umgekehrt zu den Indices für Na-Licht kommen, sondern die so berechneten Zahlen können um mehrere Einheiten der 4. Dezimale von den wahren n_D -Werten abweichen. Für die Best. der Mol.-Refr. u. spezif. Exaltationen sind diese Fehler bedeutungslos u. können überhaupt für die gewöhnlichen spektrochem. Unters. vernachlässigt werden, weil der Einfluß anderer Fehlerquellen erheblich größer ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1672–82. Marburg, Univ.)

POSNER.

Louis Leighton Bircumshaw, *Der Übergang vom kolloidalen zum kristalloiden Zustand*. *Lösungen von Kaliumoleat*. Gewisse Stoffe, zu denen auch das *K-Oleat* gehört, bilden mit W. kolloidale Lsgg., während sie mit organ. Lösungsm. (A., Aceton) nicht assoziierte u. prakt. nicht dissoziierte Lsgg. geben. Um den Übergang aus dem einen in den andern Zustand zu untersuchen, wurden D , Viscosität u. Oberflächenspannung der Lsgg. von *K-Oleat* in *A.-W.-Gemischen* mit 0 bis gegen 100% A. gemessen. Die Lsgg. wurden so hergestellt, daß eine bestimmte Gewichtsmenge (1 u. 3,2 g) des Oleats in 100 ccm der A.-W.-Gemische gel. wurde. Die Kurven, welche die beobachteten Werte in ihrer Abhängigkeit von dem A.-Gehalt darstellen, lassen in ihrem Verlauf drei deutlich getrennte Stufen erkennen. In der ersten, die von 0–45% A. reicht, ist der Dichteeffekt konstant u. kann hinsichtlich seines Betrags vernachlässigt werden, während das Gleiche für den Oberflächenspannungseffekt in dem entsprechenden Intervall 45–100% A.

gilt. Beide Eigenschaften teilen also das Konzentrationsgebiet in 2 annähernd gleiche Teile u. stimmen in dieser Beziehung mit den Viscositätsmessungen überein, bei denen eine lange Periode konstanter Werte bei etwa 45% A. endet. Die Viscositätskurven zeigen einen steilen Abfall innerhalb 0—10% A., durch den das Intervall 0—45% in zwei Teile geteilt wird, bei ungefähr demselben Gehalt erreicht die Kurve der Oberflächenspannung ein Maximum. Der Übergang des kolloidalen in den kristalloiden Zustand erfolgt also in 3 Stufen (0—15—45—100 Gewichts-% A.). (Journ. Chem. Soc. London 123. 91—97. Cambridge, Univ.) B6.

R. Weinland und Fritz Paul, *Über Blei-acetato-(oxalato)-Komplexe und über basische Bleisalze*. (Vgl. WEINLAND u. STROH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2219. 2706; C. 1922. III. 1121; 1923. I. 407.) Die Annahme, daß in vielen essigsauren u. bas. Bleisalzen komplexe Plumbokationen vorhanden sind, findet in der Darst. zahlreicher neuer Pb-Salze ihre Bestätigung. — Außer dem Kation $[Pb_3 ac_3]^{+++}$ ($ac = \text{Acetatoest}$) konnten Vff. das Kation $[Pb_3 ox_3]^{+++}$ aufstellen; ferner beobachteten sie die Oxalatkationen $[Pb_2 ox]^{++}$ u. $[Pb_4 ox_3]^{++}$. Bei den bas. Salzen, denen hauptsächlich die ol -Kationen $[Pb_2(OH)_2]^{++}$ u. $[Pb_3(OH)_4]^{++}$ zugrunde lagen, trat leicht Anhydrierung des Kations ein. Die Konst. einer Gruppe bas. Bleiferri-cyanide, bei denen auch Isomeriefälle auftreten konnten, wurde geklärt. Zwei im Kation sowohl die Acetato- wie die Ol -Brücke enthaltenden Chlorate wurden beobachtet; auch Phosphitoplumbokationen schienen vorhanden zu sein. Schließlich fanden Vff. noch ein neues Chlorat u. ein Rhodanid des Pb.

Experimentelles: *Diacetatodiplumbodithionat*, $[Pb_2(C_2H_3O_2)_2]_2S_2O_6$. Aus dem entsprechenden Perchlorat (vgl. WEINLAND u. STROH) durch Natriumdithionat. Fettige Blättchen. — *Diacetatodiplumbopikrat*, $[Pb_2(C_2H_3O_2)_2](C_6H_5(NO_2)_3O)_2 \cdot 1H_2O$. Aus dem entsprechenden Perchlorat u. Natriumpikrat in citronengelben Prismen; aus Bleiacetat u. Natriumpikrat in citronengelben, langen Tafeln. Verpufft beim Erhitzen. — *Diacetatotriplumbonitrat*, $[Pb_3(C_2H_3O_2)_3](NO_3)_4$. Aus $[Pb_2(C_2H_3O_2)_2](ClO_4)_2$ u. $NaNO_3$. Krystallin. körniges Aggregat. — *Diacetatodiplumbobromat*, $[Pb_2(C_2H_3O_2)_2]Br_2$. Aus Pb-Acetat u. K-Bromat. Sehr dünne Blättchen. Verpufft bei ca. 165°. — *Oxalato-diplumboperchlorat*, $[Pb_2(C_2O_4)](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$. Beim Abkühlen einer Lsg., die $\frac{1}{30}$ Mol. Pb-Oxalat in 150 ccm 50%ig. $HClO_4$ enthält. Lange, dünne Tafeln. Verpufft nur schwach. — *Oxalato-diplumbonitrat*, $[Pb_2(C_2O_4)](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Aus Pb-Oxalat u. 30%ig. HNO_3 . Dicke Blättchen. — *Trioxalato-tetraplumboperchlorat*, $[Pb_4(C_2O_4)_3](ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$. Aus einer Lsg. von $\frac{1}{30}$ Mol. PbC_2O_4 u. $\frac{1}{30}$ Mol. PbO in 175 ccm 50%ig. $HClO_4$. Prismat. Krystalle, teilweise sechsseitige Säulen. — *Dioldiplumbochlorat*, $[Pb_2(OH)_2](ClO_3)_2 \cdot 1H_2O$. Aus PbO u. $HClO_3$. Zentimetergroße, fettige Prismen. Umkrystallisierbar aus W. — *Tetroltriplumbochlorat*, $[Pb_3(OH)_4](ClO_3)_2$. Ebenfalls aus PbO u. $HClO_3$. Teils verwachsene, plattigspitzwinklige Krystalle, teils sechsseitige Tafeln. Nicht umkrystallisierbar. — *Dioldiplumbodithionat*, $[Pb_2(OH)_2]S_2O_6 \cdot 1H_2O$. Aus der Lsg. des entsprechenden Chlorates durch Ba-Dithionat. Perlmutterglänzende Blättchen. — *Dioldiplumbobromid*, $[Pb_2(OH)_2]Br_2$. Mkr. krystallin. Pulver. — *Dioldiplumbotetracyanonickeloat*, $[Pb_2(OH)_2][Ni(CN)_4]$. Gelblichweißes, mkr. krystallin. Pulver. — *Dioldiplumbonitroprussiat*, $[Pb_2(OH)_2][Fe(CN)_5(NO)] \cdot 2H_2O$. Granatrote Würfelchen. — *Tetroltriplumbodithionat*, $[Pb_3(OH)_4]S_2O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$. Aus der Lsg. des entsprechenden Chlorates durch Na-Dithionat. Weiße, mkr. stäbchenförmige oder prismat. Krystalle. — *Tetroltriplumbobromid*, $[Pb_3(OH)_4]Br_2$. Gelbliches, am Licht nachdunkelndes, mkr. krystallin. Pulver. — *Tetroltriplumbotetracyanonickeloat*, $[Pb_3(OH)_4][Ni(CN)_4]$. Lichtorange gelbe, mkr. Blättchen. — *Tetroltriplumbobromat*, $[Pb_3(OH)_4](BrO_3)_2$. Lichtorange gefärbte Nadeln. — *Hexolpentaplumbobromat*, $[Pb_5(OH)_6](BrO_3)_4$, ist als Doppelsalz des Tetroltriplumbo- u. Dioldiplumbobromats aufzufassen. Aus Dioldiplumbochlorat u. $NaBrO_3$. Silberglänzende, sechsseitige Blättchen. — *Dioldiplumbobromat*, $[Pb_2(OH)_2]Br_2$. Aus

PbO u. Pb-Bromat. Silberglänzende Blättchen. — *Dioloxtotriplumbobromat*, $[\text{Pb}_3(\text{OH})_2\text{O}](\text{BrO}_3)_2$. Durch Verkochen von 8,9 g PbO mit einer Lsg. von 9,6 g Pb-Bromat in 200 ccm W. Schwach gelbstichige, mkr. sechsstellige Täfelchen. — *Trioxotetraplumbobichromat*, $[\text{Pb}_4\text{O}_8]\text{Cr}_2\text{O}_7$. Aus der h. Lsg. des Dioldiplumbochlorates mittels K_2CrO_4 -Lsg. Feurigrotes Pulver. — *Dioxotriplumbobichromat*, $[\text{Pb}_3\text{O}_3]\text{Cr}_2\text{O}_7$. Aus Tetroltriplumbochlorat u. $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ durch Kochen. Orangefarbenes Pulver. — *Basisches Bleinitrit*, $\text{Pb}_3\text{O}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Aus Tetroltriplumbochlorat u. NaNO_2 . Pomeranzengelbe, eisblumenartig aggregierte Prismen. — *Di(dioldiplumbo)-chloratferricyanid*, $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2]_2\{(\text{ClO}_3)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$, in zwei isomeren Formen. Beide sind l. in Essigsäure u. verpuffen beim Erhitzen. a) Braune Form aus $\frac{1}{20}$ Mol. Dioldiplumbochlorat in 75 ccm W. u. 11 g $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 100 ccm W. Gelbe, beim Erhitzen dunkler werdende Blättchen. b) Schwarze Form aus $\frac{1}{30}$ Mol. Dioldiplumbochlorat in 50 ccm W. u. 5,5 g $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 50 ccm W. beim Erwärmen. Eisenschwarze, mkr. zeisiggrüne, sechsstellige Blättchen. — *Di(dioldiplumbo)-bromatferricyanid*, $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2]_2(\text{BrO}_3)[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus PbO, Pb-Bromat u. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Rotbraune, mkr. sechsstellige Täfelchen. Verpufft beim Erhitzen. — *Di(dioldiplumbo)-tetroltriplumbo-tribromatferricyanid*, $\{[\text{Pb}_2(\text{OH})_2]_2[\text{Pb}_3(\text{OH})_4]\}(\text{BrO}_3)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Aus der Lsg. des vorigen Salzes bei Zugabe von mehr $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Metallglänzende, orangefarbene Schüppchen. Verpufft heftig. — *Dioldiplumbotetroltriplumbo-nitratferricyanid*, $\{[\text{Pb}_2(\text{OH})_2]_2[\text{Pb}_3(\text{OH})_4]\}(\text{NO}_3)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Aus PbO, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ u. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Schokoladenbraune, mkr. Würfelchen. — *Di(dioldiplumbo)-hypophosphitferricyanid*, $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2]_2(\text{PH}_2\text{O}_2)[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Aus einer alkal. Lsg. von PbO in unterphosphoriger Säure durch $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Hellzeisiggrünes Pulver. Verpufft nicht, entwickelt aber beim Erhitzen Phosphorwasserstoff. — *Dioldiplumbo- μ -ol-dioldiplumboferricyanid*, $\{[\text{Pb}_2(\text{OH})_2]_2(\text{OH})\}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, in zwei isomeren Formen, a) Olivengrüne Form aus den bas. Pb-Chloraten, -Bromaten u. -Nitraten durch Kochen mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; auch die gelben Blättchen des Di(dioldiplumbo)-chloratferricyanids gehen beim Kochen in das olivengrüne Salz über. Olivengrüne, sechsstellige Täfelchen. Zers. sich beim Erhitzen mit verd. Essigsäure zu einem schmutziggroenen Prod. b) Rote Form aus einer auf das sechsfache Vol. verd. Lsg. von $\frac{1}{30}$ Mol. Dioldiplumbochlorat nach Zusatz weniger Tropfen einer Lsg. von 22 g $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 200 ccm W.; im großen nicht darstellbar. Blutrote, spitzwinkligrhomb. Krystalle. L. in verd. Essigsäure. — *Tetroltriplumbo- μ -ol-tetroltriplumboferricyanid*, $\{[\text{Pb}_3(\text{OH})_4]_2(\text{OH})\}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Aus Tetroltriplumbochlorat u. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Rotbraune, mkr. Würfelchen. Unbeständig. — *Olcetatodiplumbochlorat*, $[\text{Pb}_2(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)]_2(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Aus einer alkal. Lsg. von PbO in 50 ccm wss. HClO_3 nach Zusatz von 19 g Pb-Acetat. Dicke Schuppen. Sehr explosiv. — *Dioldiacetatodiplumbochlorat*, $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2](\text{ClO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Aus Lsgg., die PbO, Pb-Acetat, Essigsäure u. HClO_3 enthalten. Dicke, durchsichtige, sechsstellige Prismen. Sehr explosiv. — *Phosphitotriplumbobromid*, $[\text{Pb}_3(\text{PHO}_3)]\text{Br}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus Diacetatodiplumbobromat oder Pb-Bromid u. phosphoriger Säure. Seidenglänzende, weiße Nadeln. — *Phosphitodiplumbochlorid*, $[\text{Pb}_2[\text{PHO}_3]]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus PbCl_2 u. phosphoriger Säure in seidenglänzenden Nadelchen, aus Pb-Phosphit u. 30%ig. HCl in rhomb. Blättchen. — *Bleichloratmonohydrat*, $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus einer Lsg. von Pb-Acetat in Chlorsäure u. Essigsäure. Große, dem Kupfervitriol ähnliche Krystalle. — *Dibleichoridmonohydrat*, $2\text{Pb}(\text{CNS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus Diacetatodiplumboperechlorat- u. $\text{NH}_4(\text{CNS})$ -Lsgg. Kurzprismat., häufig zu gestrickten Formen aggregierte Krystalle. — Bei der Behandlung der bas. Chlorate mit Na-Hypophosphitlag. entstanden überaus explosive Verb., die schon unter der Mutterlauge ohne ersichtliche Ursache heftig detonierten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 243–62. Würzburg.)

DEHN.

Leslie Julius Harris, Über eine Reihe von Cystein-Metallderivaten I. Die

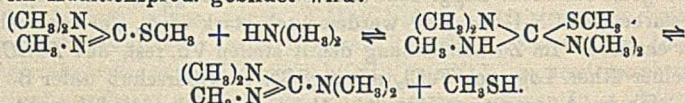
bei der Oxydation von *Cystein* durch O_2 in alkal. Lsg. auftretende Violettfröbung ist auf die Ggw. von Schwermetallverb., insbesondere solche des Fe zurückzuführen. Mit vollkommen reinen Reagentien tritt diese Farbenercheinung nicht auf, wohl aber auf Zusatz von Fe^{+++} -Salzen. Die Farbstärke hängt nicht nur von der *Cystein*konz., sondern auch von der Fe^{+++} -Konz. ab, ist also auf die B. einer *Cystein*-Fe-Verb. zurückzuführen. Beim Aufbewahren verblaßt die Farbe allmählich, kann aber durch Schütteln mit Luft oder O_2 wieder hergestellt werden, solange ein Überschuß von *Cystein* vorhanden ist. Die Entföbung beruht auf der Red. des Fe^{+++} zu Fe^{++} u. gleichzeitiger Oxydation von *Cystein* zu *Cystin*. Bei Zufuhr von O_2 oxydiert sich das Fe schneller als das *Cystein*, u. daher tritt die violette Farbe des Fe-Salzes wieder auf. Fe-Komplexsalze, wie $K_3Fe(CN)_6$, geben die Rk. nicht. Analog verhalten sich Mn^{+++} (Farbe der ammoniakal. Lsg. grün), MnO_4^{++} (rosenrot), Cu^{++} (sepiabraun) u. Hg^{++} , das jedoch keine Föbung hervorruft, wohl aber einen Nd., der sich im Überschuß beider Reagentien wieder auflöst. Hg^{++} ist unwirksam. *Cystin* wird durch Hg^{++} nicht geföllt. Auch Co, Ni, Cr u. Bi geben geförbte l. *Cysteinsalze*, Cu^{++} ein in neutralem Medium unl. weißes, voluminöses Deriv. (Biochemical Journ. 16. 739—46. 1922. Cambridge, Biochem. Lab.) OHLE.

J. F. Durand und K. C. Bailey, *Die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Alkalirhodaniden*. Vff. stellen fest, daß gemischte Lsgg. von $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ oder $FeCl_3$ u. $KSCN$ in W. sich nur dann von Ä. oder Amylalkohol ausschütteln lassen, wenn $KSCN$ im Überschuß vorhanden ist. Ist Fe^{+++} im Überschuß, so wird das organ. Lösungsm. bei konz. Lsgg. schwach, bei verd. Lsgg. gar nicht geförbt. Bei genügend starkem $KSCN$ -Überschuß werden auch stark verd., nur schwach geförbte wss. Lsgg. entförbt. Im Zusammenhang damit stellen Vff. fest, daß $Fe(SCN)_3$ durch Schütteln einer äther. Lsg. von $FeCl_3$ mit $AgSCN$ im Überschuß unter B. von $AgCl$ entsteht u. sich im Ä. orangerot löst. (A) Beim Schütteln mit W. geht die Farbe in die wss. Schicht über. Dieselbe Rk. mit wss. $FeCl_3$ -Lsg. gibt eine orangerote wss. Lsg. (B), die sich in entsprechender Weise durch Ä. nicht ausschütteln läßt. $Fe(SCN)_3$ ist demnach in W. u. Ä. sl., in letzterem jedoch nur in Abwesenheit von W. Wird die äth. $Fe(SCN)_3$ -Lsg. (A) mit wenig W. + $KSCN$ versetzt, so bleibt die Föbung im Ä. u. vertieft sich in violett. Dies führen Vff. auf die B. eines zweiten Körpers zurück, der auch in Ggw. von W. in Ä. l. ist. Damit stimmt überein, daß die wss. Lsg. von $Fe(SCN)_3$ (B) sich erst nach Zugabe von $KSCN$ durch Ä. ausschütteln läßt. Zum Schluß stellen Vff. fest, daß die Farbenrk. nur für Fe^{+++} aber nicht für $(SCN)^-$ eindeutig ist, da *KJ* sowie *Acetate*, *Formiate* u. *Nitrite* der Alkalien ähnliche Föbungen geben. Die Verb. mit *KJ* ist gegen HCl beständig u. läßt sich mit Ä. oder Amylalkohol ausschütteln, die Verb. mit *Acetaten* lassen nur durch Amylalkohol ausschütteln, die Verb. mit *Formiaten* u. *Nitriten* lassen sich nicht ausschütteln. Die von LACHS u. FRIEDENTHAL (Biochem. Ztschr. 32. 132; C. 1911. I. 1717) angegebene *colorimetr. Bestimmungsmethode* ist infolgedessen nur für *Fe^{+++}*-Verb., nicht aber für Rhodanide anwendbar. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 654—59. Toulouse, Chem. Inst.) LINDNER.

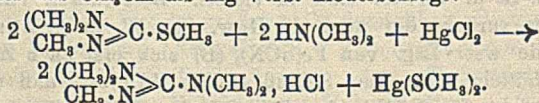
J. Cathala, *Die Einwirkung von geringen Verunreinigungen auf die photochemische Synthese des Phosgens*. Vf. bewirkt die *Dissoziation* von $COCl_2$ bei etwa 800° , läßt die dissoziierten Bestandteile sich im Lichte einer Hg -Dampflampe wieder vereinigen u. bestimmt durch Analyse des erhaltenen Gasgemisches den Verlauf der Rk. Das für die Verss. dienende techn. $COCl_2$ enthält freies Cl u. $FeCl_3$ als Verunreinigungen, welche ihm durch Behandlung mit Hg u. amalgamiertem Cu entzogen werden. $COCl_2$ verdampft langsam in einem 500 ccm Volumeter, aus dem es durch eine Capillare mittels Hg in ein Quarzföschchen gedrückt wird. Dieses wird für *Dissoziationsverss.* im elektr. Ofen auf 800 — 850° erhitzt u. nach Beendigung der Verss. abgeschreckt, um Rückbildungen zu vermeiden. Die *Synthesen*

aus CO u. Cl₂ werden im durchsichtigen Quarzrohr ausgeführt, welches mit einem für Heizfl. geeigneten Mantel versehen ist. Die Synthesen werden im Lichtbogen einer Hg-Lampe ausgeführt. Zur Analyse wird das Gasgemisch in eine Kolonne, die mit Glasperlen gefüllt ist, mit W. umgesetzt. Cl₂ löst sich, COCl₂ wird zu CO, u. HCl hydrolysiert. Die Cl-HCl-Lsg. wird erst mit KJ umgesetzt u. das dem Cl äquivalente J titriert. Dann wird CO₂ ausgekocht KJO₃ zugefügt, wobei das der HCl entsprechende freiwedende J bestimmt wird. Auf diese Weise ermittelt Vf. das Verhältnis des gebundenen Cl zum gesamten Cl. Es zeigt sich, daß dieses Verhältnis mit der Abnahme der flüchtigen Verunreinigungen wächst. Die Verzögerung der Synthese (Verringerung der Konz. des gebundenen Cl₂ im Endgemisch) ist auf einen Luftgehalt von etwa 0,1 Vol.-% zurückzuführen. Der O₂ der Luft bildet bei 850° mit CO geringe Mengen CO₂, die die photochem. Synthese katalyt. verzögen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 576—81. Collège de France.) LI.

Hans Lecher und Fritz Graf, Peralkyliertes Guanidin. I. Den noch unbekanntes *peralkylierten Guanidinen* u. *Guanidoniumsalzen* kommt ein gewisses theoret. Interesse zu, einmal hinsichtlich der Struktur des Guanidoniumions, sodann wegen der vielleicht möglichen Überführung des letzteren in den Radikalzustand. Das *Pentamethylguanidin* ist — allerdings nur in Form von Doppelsalzen — bereits von SCHENCK (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 328; C. 1912. I. 1819) unter Benutzung der Methode von RATHKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 1778. 17. 309) aus Tetramethylpseudothioharnstoff u. Dimethylamin erhalten worden, wobei wahrscheinlich zunächst ein Additionsprod. gebildet wird:



Da die Rk. sicherlich umkehrbar ist, so ist die Ausbeute äußerst gering. Die Entfernung des CH₃SH aus dem Gleichgewicht wurde zunächst durch BrMgN(C₂H₅)₂ an Stelle des NH(CH₃)₂ versucht, aber weder in sd. Ä. noch Toluol verlief die gewünschte Umsetzung in einem genügenden Grade. Erfolgreicher war die Anwendung von HgCl₂, welches das CH₃SH als Hg-Verb. niederschlägt:

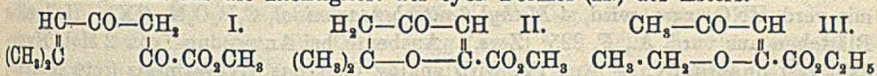


Das Pentamethylguanidin läßt sich unschwer in das *Hexamethylguanidoniumjodid* überführen, dem Vf. vorläufig die s. Formel $\{[(\text{CH}_3)_5\text{N}]\text{C}\}\text{J}$ erteilen (vgl. MADELUNG, LIEBIGS Ann. 427. 58; C. 1922. III. 94). — Weiter wurde versucht, durch Einw. von CO₂ auf BrMgN(C₂H₅)₂ zu Hexaäthylguanidoniumverbö. zu gelangen, aber die Amidierung der Kohlensäure ließ sich nur bis zum Carbsamat (C₂H₅)₂N·CO₂MgBr durchführen. — Erfolglos waren ferner Verss., BrMgN(C₂H₅)₂ mit CCl₄ umzusetzen, um entweder Hexaäthylguanidoniumchlorid zu erhalten oder gar bis zum Octaäthyltetraaminomethan vorzudringen. Sie werden jedoch fortgesetzt.

Versuche. *N, N, N'-Trimethylthioharnstoff* wird besser als nach DIXON (Journ. Chem. Soc. London 67. 557) durch Schütteln von Methylsenföf mit 33%ig. NH(CH₃)₂ in W. bis zu klarer Lsg. u. Eindampfen erhalten. F. 87°, sll. in Bzl., Chlf., ll. in W., wl. in k. CCl₄. — *N, N, N', S-Tetramethylpseudothioharnstoff*. Die vorige Verb. wird mit (CH₃)₂SO₄ in W. unter Rückfluß bis zu klarer Lsg. erhitzt, dann mit Lauge gefällt u. ausgeäthert. Ausbeute ca. 85%. Fl. von widerlichem Geruch, Kp.₁₁ 63° (vgl. DELÉPINE, Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 988; C. 1911. I. 298). — *Pentamethylguanidin*, C₆H₁₅N₃. In ein Einschmelzrohr gibt man zu 9 g HgCl₂ unter starker Kühlung NH(CH₃)₂ (aus 25 g Chlorhydrat) u. 4,4 g der vorigen Verb., erhitzt

5 Stdn. auf 100°, verdunstet das überschüssige $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ u. digeriert die M. mit A. Die Lsg. wird mit H_2S von Hg befreit, im Vakuum eingedampft, mit KOH zers., ausgeäthert, der Ä.-Rückstand nach dem Trocknen über BaO dest. Ausbeute ca. 35%. Aminartig riechende, sehr hygroskop., schwach rauchende Fl., Kp. 155–160°, all., auch in W. Starke einsäurige Base, die sich scharf titrieren läßt u. begierig CO_2 anzieht. — Pikrat, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_8 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, gelbe Nadeln, F. 165–166° (Zers.; korr.) (SCHENCK). — *Hexamethylguanidoniumjodid*, $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_6\text{J}$, bildet sich quantitativ aus den Komponenten in Ä. Blättchen aus absol. A., zers. sich weit über 300°, ohne zu schm., ll. in W., Chlf., unl. in Bzl., Ä. Die wss. Lsg. reagiert neutral u. gibt mit Säuren keine Fällung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1326–30. Freiburg i. B.) LINDENBAUM.

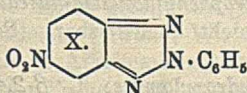
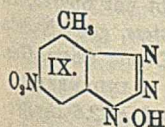
K. v. Auwers und W. Dieckmann, *Über das spektrochemische Verhalten und die Konstitution des β -Mesityloxydoxalsäuremethylesters*. Vff. haben die früher von DIECKMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1772; C. 1920. III. 927) aus dem chem. Verh. gezogene Folgerung, daß der β -Mesityloxydoxalsäuremethylester nicht als Ketoform des Mesityloxydoxalsäuremethylesters (I.), sondern als α, α -Dimethyl- α, β -dihydro- γ -pyron- α' -carbonsäuremethylester (II.) anzusehen ist, spektrochemisch nachgeprüft, indem sie die im Schmelzfluß ohne Lösungsm. gefundenen Werte mit denen des Acetonoxalsäureäthylester-O-äthyläthers (III.) vergleichen. Beide Verbb. zeigen ein völlig gleichartiges spektrochem. Verh. namentlich in ihrem stark gesteigerten Zerstreuungsvermögen, u. darin liegt, wenn auch kein unbedingter Beweis, so doch eine starke Stütze für die Richtigkeit der cycl. Formel (II.) des Esters.



α -Mesityloxydoxalsäureäthylester, $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, nach Messungen von BRÜHL. $E\Sigma$ für $\alpha = +2,98$, für $D = +3,29$, für $\beta - \alpha = +282\%$, für $\gamma - \alpha = +369\%$. — β -Mesityloxydoxalsäuremethylester (I. oder II.). $D_{850}^{20} 1,0920$, $n_D^{850} = 1,45814$. Berechnet auf I: $E\Sigma$ für $\alpha = +0,98$, für $\beta - \alpha = +63\%$; berechnet auf II: $E\Sigma$ für $\alpha = +1,28$, für $\beta - \alpha = +74\%$. — Acetonoxalsäureäthylester-O-äthyläther (III.). Kp.₁₀ 128–129°, $D_{20}^{20} 1,060$, $n_D^{20} = 1,4689$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,15$, für $\beta - \alpha = +79\%$, für $\gamma - \alpha = +88\%$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1527–30. Marburg u. München.)

POSNER.

W. Borsche, *Über den Austausch von OR gegen andere Radikale in Nitrophenoläthern*. Vf. hat gefunden, daß bei den Methyl- u. Phenyläthern von Mono- u. Dinitrophenolen u. Substitutionsprodd. derselben verschiedener Art die OCH_3 - u. OC_6H_5 -Gruppe überraschend leicht gegen andere Radikale ausgetauscht werden kann. Am leichtesten gelingt die Einführung des Hydrazinrestes. Die Phenyläther sind den Methyläthern an Reaktionsfähigkeit erheblich überlegen, was in Anbetracht der Beständigkeit des Diphenyläthers u. seiner Derivv. bemerkenswert ist. — Es ist von theoret. Interesse, daß sich die OR-Gruppe in den nitrierten Phenoläthern ganz ähnlich verhält wie Halogen, u. läßt darauf schließen, daß die Rk. in beiden Fällen über unbeständige Additionsprodd. führt (vgl. BORSCHKE, LIEBIGS Ann. 386. 356; C. 1912. I. 645). Die prakt. Bedeutung der neuen Rk. liegt darin, daß die nitrierten Phenoläther häufig leichter zugänglich sind als die Halogenverbb. u. sich mit ihrer Hilfe unter Umständen Rkk. durchführen lassen, die auf andere Weise nicht gelingen (vgl. nachst. Ref.).



Versuche. 2,4-Dinitroanisol (I.). Aus 2,4-Dinitrochlorbenzol u. CH_3ONa in h. CH_3OH . Gelbliche Nadeln, F. 88°. — 2,4-Dinitrodiphenyläther (II.). Ebenso mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ in sd. Bzl. Mit Dampf dest., aus

A. umkrystallisieren. — *3,5-Dinitrokresol-2-methyläther*, $C_8H_8O_5N_2$ (III.). Durch Nitrieren von o-Kresolmethyläther nach STÄDEL (LIEBIGS Ann. 217. 154.) Hellgelbe Nadeln aus CH_3OH , F. 72°, nicht 67° (vgl. BLANKSMA, Rec. trav. chim. Pays-Bas 29. 410; C. 1911. I. 68). — *3,5-Dinitrokresol-4-methyläther* (IV.). Aus Dinitrop-kresolsilber u. CH_3J in CH_3OH . Hellgelbe Nadeln, F. 123°. — *3-Nitroanisäurenitril* (V.). Aus Anissäurenitril u. HNO_3 , D. 1,52, unter starker Kühlung. Gelbliche Nadelchen aus CH_3OH , F. 152° (vgl. HENRY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 2. 668). — *3-Nitroanisäureäthylester* (VI.). Aus 3-Nitroanisäure (durch Nitrieren von Anissäure wie oben; F. 186–187° (aus 50%ig. A.) mit A. u. H_2SO_4 . Aus A., F. 99 bis 100°. — *3-Nitro-4-phenoxybenzonnitril*, $C_{13}H_8O_3N_2$ (VII.). Aus 3-Nitro-4-brombenzonnitril u. C_6H_5ONa wie oben. Gelbliche Prismen aus CH_3OH , F. 79°. — *3-Nitro-4-phenoxybenzoesäureäthylester*, $C_{15}H_{13}O_5N$ (VIII.). Ebenso aus 3-Nitro-4-brombenzoesäureäthylester. Hellgelbe Krystalle aus A., F. 93–94°.

Umsetzungen. 1. Mit NH_3 . In A. mit wss. NH_3 (40–50°, 12 Stdn.) gibt I. nur Spuren, II. dagegen reichlich *2,4-Dinitroanilin*. — 2. Mit Anilin. I, III, IV. u. VII. werden kaum angegriffen (180°, 2 Stdn.), II. gibt mit guter Ausbeute *2,4-Dinitrodiphenylamin*, rote Nadeln aus A., F. 155–156°. — 3. Mit Hydrazin. Die Verss. werden mit käuflichem 90%ig. Hydrazinhydrat in A. auf dem Wasserbad vorgenommen. — I. liefert in $\frac{1}{2}$ Stde., II. schon nach wenigen Minuten fast quantitativ *2,4-Dinitrophenylhydrazin*, F. 197–198° (Zers.). — III. gibt nach verschiedenem Farbenwechsel über ein Hydrazinsalz (gelbe Nadelchen, all. in W.), das mit verd. HNO_3 zers. wird, *4-Methyl-6-nitrobenzazimidol*, $C_7H_6O_3N_4$ (IX.). Hellgelbe Blättchen aus verd. A., F. 225° (Zers.). Ausbeute bei Anwendung von 2 Mol. Hydrazin fast quantitativ. — Aus IV. wird analog über das Hydrazinsalz (rote Nadeln) das *6-Methyl-4-nitrobenzazimidol*, $C_7H_6O_3N_4$, erhalten. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 241° (Zers.), ll. in h. W. — V. liefert nach 8-std. Erhitzen 85% der berechneten Menge *3-Nitro-4-hydrazinobenzonnitril*, F. 221–222° (vgl. BORSCHÉ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 660; C. 1921. I. 860). Das Verf. ist dem dort angegebenen vorzuziehen. — Dieselbe Verb. wird quantitativ schon nach wenigen Min. aus VII. erhalten. — Aus VI. (Kochdauer 8 Stdn.) u. VIII. (Kochdauer 4 Stdn.) resultiert *3-Nitro-4-hydrasinbenzoesäureäthylester*. Das Rohprod. wird aus h. verd. HCl mit Na-Acetat umgefällt. Gelbe Nadeln aus A., F. 103° (BORSCHÉ, l. c.). — o-Nitroanisol u. o-Nitrodiphenyläther (dargestellt aus o-Nitrochlorbenzol u. C_6H_5ONa ; gelbes Öl, Kp_{760} 205–210°) werden zur Erzielung besserer Ausbeuten vorteilhaft im Rohr (140 bis 150°, 7 Stdn.) umgesetzt u. geben das bekannte *Benzazimidol*, $C_6H_5ON_3$, Nadeln (mit Krystallwasser) aus W., die lufttrocken bei 104° schm., wieder erstarren u. endgültig bei 157–158° schm. Bei letzterer Temp. schm. das bei 110° vom W. befreite Präparat sofort. — Die Ausbeuten an Benzazimidol aus o-Nitrochlorbenzol unter denselben Bedingungen oder in Hexalin im offenen Gefäß sind etwa ebenso. — p-Nitroanisol reagiert nicht mit Hydrazin. — 4. Mit Phenylhydrazin. I. liefert nach zweitägigem Erhitzen erst Spuren, II. nach einem Tag schon reichlich *2-Phenyl-5-nitropseudoazimidobenzol* (X.), hellbraune Blättchen aus A., F. 176–178° (vgl. WILLGERODT, Journ. f. prakt. Ch. [2] 40. 253). — Aus III. (Kochdauer 12 Stdn.) resultiert *7-Methyl-2-phenyl-5-nitropseudoazimidobenzol*, $C_{13}H_{10}O_3N_4$, bräunlichgelbe Nadeln aus A., F. 164°. — IV., V. u. VII. reagieren nicht nachweislich. — 5. Mit Na-Acetessigsäureäthylester. Zur Ausführung dieser Verss. vgl. JACKSON u. EARLE (Amer. Chem. Journ. 29. 212; C. 1903. I. 963). I. gibt nur Spuren, II. dagegen 45% des bekannten α -*2,4-Dinitrophenylacetessigsäureäthylesters*, gelbe Nadeln aus A., F. 97–98°. — III. reagiert nicht nachweisbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1488–93. Göttingen.)

LINDENBAUM.

W. Borsche, Über β -Nitroarylhydroxylamine: I. β -2,4- und β -2,6-Dinitrophenylhydroxylamin. Vf. benutzt die große Reaktionsfähigkeit der nitrierten Phenol-

äther (vgl. vorst. Ref.) — sie setzen sich auch mit NH_4OH leicht um — zur Gewinnung von *o*- u. *p*-nitrierten β -Arylhydroxylaminen die mit Ausnahme des in diese Gruppe gehörenden β -Phenyl- β -2,4-dinitrophenylhydroxylamins von WIELAND u. GAMBARJAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3036; C. 1906. II. 1251) noch unbekannt sind. Vorläufig werden nur die beiden im Titel genannten Verb. behandelt. Sie haben ausgesprochen sauren Charakter, werden auch von Alkalicarbonat u. -acetat unverändert gel. Neben diesen rotbraunen Salzen, die sich wahrscheinlich von einer tautomeren *o*- oder *p*-chinoiden aci-Form, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)(\text{N}\cdot\text{OH})(\text{NO}\cdot\text{OH})$ oder $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)\left(\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}\right)(\text{NO}\cdot\text{OH})$, ableiten u. von denen nur die Anilinverb. in fester

Form isoliert werden konnte, existiert noch eine zweite, in fester Form fast schwarze Art, deren wss. Lsgg. grün gefärbt sind. — Die Abstammung von β -Phenylhydroxylamin erweist sich deutlich durch das Reduktionsvermögen u. das Verb. bei der Red. u. Oxydation. — Die alkal. Lsgg. der 2,6-Dinitroverb. sind im Gegensatz zu denen der 2,4-Verb. sehr veränderlich; vielleicht tritt hier eine Umwandlung ein analog der der *o*-Nitrophenylhydrazine in Azimidole.

Versuche. β -2,4-Dinitrophenylhydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_3$. Aus 2,4-Dinitroanisol, NH_4OH , HCl u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ in sd. A. (6 Stdn.). Eindunsten des Filtrats bei Zimmertemp. Mit 2,4-Dinitrodiphenyläther ist die Umsetzung schon in 2–3 Stdn. vollendet, das gebildete Phenol wird mit k. Bzl. entfernt. Orangerote Nadeln durch Umfällen aus verd. NaOH mit H_2SO_4 oder aus Ä. (gesätt. Lsg. schnell einengen u. abkühlen!), Zers. bei ca. 80° , zl. in A., CH_3OH , Ä., Eg., Aceton, wl. in w. W., unl. in Chlf., Bzl., Lg., CS_2 . Sämtliche Lsgg. zers. sich beim Kochen unter B. von Stickoxyden u. dunklen Harzen, doch wird diese Zers. von Salzen des Hydroxylamins, Hydrazins oder Semicarbazids merklich verhindert, was für die Darst. wesentlich ist. Vermutlich machen diese Zusätze die gleich anfangs gebildeten, katalyt. zers. wirkenden Stickoxyde unschädlich. Auch konz. H_2SO_4 verändert die Substanz, während die tiefrotbraunen alkal. Lsgg. kochbeständig sind. Ammoniakal. Ag-Lsg. wird reduziert. — Na-Verb., aus äth. Lsg. mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ -Lsg. gefällt, schwarzes Pulver, verpufft beim Erhitzen. Die dunkelgrüne wss. Lsg. gibt mit Metallsalzen tiefgefärbte Ndd., die Ba-Verb. bildet blauschwarze Kryställchen. — NH_4 -Verb., $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_3\cdot\text{NH}_4$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_3$. Mit sd. ammoniakal. NH_4 -Acetatslg. Schwarze, grünlänzende Nadeln, F. 142° (Zers.). — Anilinverb., $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Aus äth. Lsg. Dunkelrote Platten, F. 111 – 112° (Zers.).

4-Nitro-*o*-phenylendiamin entsteht durch Red. des Dinitrohydroxylamins mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in sd. wss. NH_3 . Umfällen aus $\text{HCl} + \text{NH}_3$. Dunkelrote Nadeln aus A., F. 199 – 200° (vgl. HEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2304). Kondensiert sich mit Benzil zu 2,3-Diphenyl-6-nitrochinoxalin (vgl. HINSBERG, LIEBIGS Ann. 292. 254). — 1-Nitroso-2,4-dinitrobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_3$. Durch Oxydation des Dinitrohydroxylamins mit CrO_3 in Eg. unter Kühlung. Dunkelgelbe Nadeln aus Eg., F. 133° (tiefgrüne Schmelze), l. in w. A., Aceton, Eg., Bzl. mit grüner, in w. NaOH unter Zers. mit rotbrauner Farbe. — 1,2,4-Trinitrobenzol, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_3$. Diese bis dahin in reiner Form noch nicht erhaltene Verb. entsteht leicht aus Dinitrohydroxylamin durch Einrühren in HNO_3 , D. 1,54, 3-st. Erwärmen auf dem Wasserbad u. Eintragen in Eisw. Hellgelbe Prismen aus schwach verd. CH_3OH (Tierkohle), F. 60° , wl. in sd. W., ll. in h. konz. HNO_3 , CH_3OH , Ä. Setzt sich mit Anilin in k. CH_3OH oder Ä. sofort zu 2,4-Dinitrodiphenylamin um. — *O*-Acetyl- β -2,4-dinitrophenylhydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_3$. Mit der 8-fachen Menge Essigsäureanhydrid bei Zimmertemp. (6 Stdn.). Gelbe Nadeln aus Aceton + wenig W., F. 164° (Zers.), wl. in sd. A., Ä., zl. in Aceton, l. in Alkali u. Alkalicarbonat mit blutroter, infolge Verseifung schnell dunkelbraun werdender Farbe. — Diacetylverb., $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_3$. Aus der vorigen Verb.

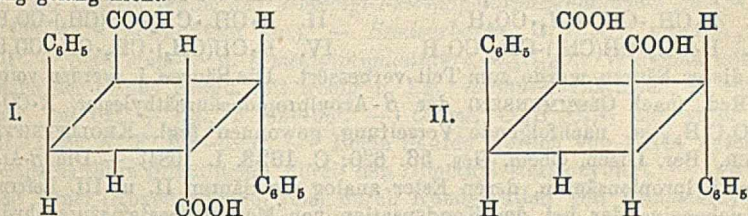
mit sd. Essigsäureanhydrid, während die Stammverb. selbst schon von dem schwach w. Reagens zers. wird. Gelbliche Blättchen aus A. + Aceton, F. 141°, wl. in sd. A., ll. in Aceton, unl. in Alkali. — *O-Benzoyl-β-2,4-dinitrophenylhydroxylamin*, C₈H₉O₆N₃. Mit C₆H₅COCl in Pyridin. Dunkelgelbe Nadeln aus A. + Aceton, F. 163—164° (Zers.). — Eine krystallin. Dibenzoylverb. war nicht zu erhalten. — *β-2,4-Dinitrophenylhydroxylaminmethyläther*, C₇H₇O₆N₃. Mit (CH₃)₂SO₄ u. n-NaOH. Dunkelgelbe Prismen aus CH₃OH oder Ä., F. 110—111°. Weniger empfindlich als die Stammverb. Lsg. in wss. NH₃ dunkelbraun, in Alkali tiefviolettrot. Wird von (NH₄)₂S ebenfalls zu 4-Nitro-o-phenylendiamin reduziert, die CH₃-Gruppe befindet sich also am O. — *β-Benzoylverb.*, C₁₄H₁₁O₆N₃. Mit C₆H₅COCl in Pyridin. Hellgelbe Nadeln aus Aceton + A., F. 155°. — *Dimethylverb.*, C₈H₉O₆N₃. Aus dem Monomethyläther mit CH₃N₃ in Ä. Hellgelbe Nadeln aus Aceton + wenig W., F. 87°, ll. in Aceton, CH₃OH, Bzl., wl. in Ä., unl. in Lg. sowie in verd. NaOH. — *β-2,6-Dinitrophenylhydroxylamin*, C₆H₅O₆N₃. Darst. vom 2,6-Dinitrochlorbenzol aus über den 2,6-Dinitrodiphenyläther (vgl. BORSCHÉ u. RANTSCHÉW, LIEBIGS Ann. 379. 159; C. 1911. I. 1048.) Orangerote Nadeln aus Bzl., Zers. bei ca. 115°, sl. in Ä., ll. in sd. Bzl. In organ. Lösungsm. beständiger, in fester Form u. alkal. Lsg. zersetzlicher als die 2,4-Verb. Mit konz. H₂SO₄ hellgelbe Lsg., daraus mit Eisw. rote Nadelchen, Zers. bei 95°. — *Dibenzoylverb.*, C₂₀H₁₃O₇N₃. Mit C₆H₅COCl in Pyridin. Gelbliche Prismen aus Aceton + A., F. 168—169°. — *1,2,3-Trinitrobenzol*. Wird wie die 1,2,4-Verb. dargestellt. Gelbliche Nadeln aus CH₃OH, F. 121°. Gibt mit Anilin in sd. CH₃OH *2,6-Dinitrodiphenylamin* (BORSCHÉ u. RANTSCHÉW). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1494—1501. Göttingen.) LINDENBAUM.

Walter Fuchs, *Zur Kenntnis der Diazotierungsmethode von Witt*. Vf. kritisiert die Arbeit von ELION (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 145; C. 1923. I. 1021) über die B. von Nebenprodd. bei der Diazotierung nach WITT, speziell den Vers. mit *3,5-Dibrom-4-Aminoacetophenon*, das Vf. nach WITT quantitativ in *3,5-Dibromacetophenon* übergeführt hat (vgl. Monatshefte f. Chemie 36. 113. 122—23; C. 1915. I. 1305), während nach ELION nur 70% des letzteren neben 30% einer Nitroverb. entstehen sollen. Vf. gibt die folgende Vorschrift an: Die Aminoverb. (höchstens 10 g auf einmal) wird, mit der berechneten Menge K₂S₂O₈ vermischt, in eisgekühlte HNO₃ (ca. das doppelte Gewicht der Base) eingetragen, deren D. nicht mehr als 1,46 zu betragen braucht (l. c. S. 121). Schließlich wird mit Eis verd., in alkoholhaltige verd. CuSO₄-Lsg. filtriert u. bis zur Beendigung der N-Entw. häufig umgeschüttelt. — Die Bromierung des p-Aminoacetophenons in Eg. nach den Angaben des Vf. (l. c.) ist der in W. nach ELION vorzuziehen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 511—12. Berlin.) LINDENBAUM.

L. Elion, *Über die Diazotierung nach der Methode von Witt*. Vf. kann die Angaben von FUCHS (vorst. Ref.) in bezug auf das *3,5-Dibrom-4-aminoacetophenon* nicht bestätigen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 513—15. La Haye.) LINDENB.

B. Stoermer, *Zur Stereochemie der Truxillsäuren*. VII. (Nach Versuchen mit Christian Wegner und Alfred Carl.) (VI.: STOERMER, BACHÉR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1869; C. 1922. III. 668.) Vf. haben jetzt die Spaltbarkeit für die α- u. γ-Truxillanilidsäuren u. damit für die α- u. γ-Truxillsäuren die Raumformeln I. u. II. festgestellt. Vf. wendet sich gegen die Ausführungen von DE JONG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 818; C. 1923. I. 1432). α-Truxillanilidsäure wurde aus dem extramolekularen Anhydrid der α-Truxillsäure dargestellt, doch erhält man hierbei zu gleichen Teilen Truxillsäure, Anilidsäure u. Dianilid, so daß das Anhydrid vielleicht als trimolekular anzusehen ist. Die γ-Truxillanilidsäure entsteht dagegen fast quantitativ aus dem γ-Anhydrid. γ-Truxillsäure ist die einzige cis-Dicarbonensäure, die nicht unter Anhydridb. schm., während die γ-Anilidsäure beim Erhitzen für sich, ja schon beim Erwärmen mit Acetylchlorid das γ-Phenylimid liefert; die

α -Anilidsäure bleibt hierbei natürlich unverändert. Das α -Dianilid wird von alkoh. KOH unter Druck nur schwer verseift u. liefert hierbei eine schwer trennbare Mischform von α - u. γ -Anilidsäure, die auch in gleicher Weise aus α -Anilidsäure entsteht; die hier beobachtete leichte Umwandlung von α -Form in γ -Form tritt bei den zweibasischen Säuren unter diesen Bedingungen niemals ein. Auch die Salze der Anilidsäuren zeigen Abweichungen. Die Ca-Salze sind wl. in CaCl_2 -Lsg.; das Na-Salz der γ -Anilidsäure ist wl. in Sodalsg.; das Na-Salz der ε -Anilidsäure bildet mit W. eine gelatinöse M., was bei keiner anderen rac. Säure, wohl aber bei den opt.-akt. γ -Anilidsäuren beobachtet wurde. Die Spaltung der γ -Anilidsäure in die opt. Antipoden gelang mit Cinchonin in absol. A. (Säure: Base = 1:1). Die aktiven Formen haben den gleichen F. wie die rac. Form, zeigen aber im Gemisch mit ihr Depression; sie sind stabil gegen Basen u. Säuren u. werden nicht racemisiert. Die Spaltung der α -Anilidsäure gelang in Methylal (Säure: Base = 2:1) mit Strychnin (Salz der l-Säure wl.) u. Brucin (Salz der d-Säure wl.) oder mit Strychnin in 80%ig. A. (Säure: Base = 1:1, Salz der l-Säure wl.). Besonders schwierig gestaltet sich die Gewinnung der α -Truxillamidsäure; ihre Spaltung gelang nicht.

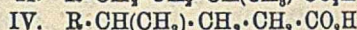
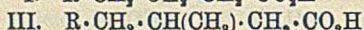
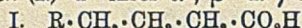


Versuche. α -Truxillanilidsäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$. Nadeln aus 70%ig. A., F. 235°; ll. in A., l. in Eg. (0,558 g in 100 cem bei 20°), unl. in Ä. u. Bzl. — α -Truxill-dianilid, $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_2$. Krystalle aus Eg. + W. F. 286°. — α -Truxillanilidsäure-methylester, Nadeln aus A., F. 173°. — Äthylester. Nadeln aus 80%ig. A., F. 151,5°. — α -Truxillanilidsäureamid, $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}_2$. Krystalle aus Eg. F. 244°, l. in A. u. Bzl., unl. in Ä. — Strychninsalz der l- α -Truxillanilidsäure, Drusen aus Methylal, F. 162° (Zers.). — l- α -Truxillanilidsäure, Nadeln aus verd. A., F. 205°, $[\alpha]_D^{20} = -23,0^\circ$ (Aceton, 0,5002 g zu 10 cem). — Brucinsalz der d- α -Truxillanilidsäure, Krystalle aus Methylal, F. 159° (Zers.). — d- α -Truxillanilidsäure, Nadeln aus verd. A., F. 205°, $[\alpha]_D^{20} = +21,8^\circ$ (Aceton, 0,3338 g zu 10 cem), 2,538 g l. in 100 cem Eg. bei 20°. — l-Methylester, Nadeln aus verd. A., F. 176°, $[\alpha]_D^{20} = -22,4^\circ$ (Aceton, 0,3348 g zu 10 cem). — d-Äthylester, F. 153°, $[\alpha]_D^{20} = +18,75^\circ$ (Aceton, 0,4478 g zu 10 cem). — d-Chlorid, Krystalle aus Bzl., F. 135°, $[\alpha]_D^{20} = +12,42^\circ$ (?) (Aceton, 0,3784 g zu 10 cem). — l-Amid, Krystalle aus Eg., F. 233°, $[\alpha]_D^{20} = -28,8^\circ$ (Aceton, 0,1354 g zu 10 cem). — α -Truxillamidsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$, Nadeln aus Eg., F. 261°, l. in A., Eg., unl. in Ä. u. Bzl., Cu-, Mn-, Ni- u. Pb-Salz, unl. in W. — γ -Truxillanilidsäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$. Nadeln aus verd. A., F. 228°, ll. in A., l. in Eg. u. Chlf., unl. in Ä. u. Bzl. (0,6278 g l. in 10 g Eg. bei 17°). — Methylester, $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$. Nadeln aus verd. A., F. 184,5°, sll. in Bzl., Ä., Eg., l. in Chlf., wl. in Lg. — Äthylester, $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$, Nadeln aus verd. A., F. 202°. — n-Propylester, Nadeln aus verd. A., F. 172°. — Chlorid, Nadeln, F. 156°, l. in Bzl., ll. in Chlf. — Amid, Nadeln aus verd. Eg., F. 255°, l. in A., unl. in Bzl. — γ -Truxillsäuredianilid, Nadeln aus Eg. + W., F. 267,5°, l. in A., Eg., wl. in Bzl., Chlf. — γ -Truxillsäurephenylimid, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Blättchen aus A. oder verd. Eg., F. 194°, ll. in Chlf. u. Ä. — Cinchoninsalz der d- γ -Truxillanilidsäure, Nadeln aus A. oder Aceton, F. 247° (Zers.), wl. in A. — d- γ -Truxillanilidsäure, Nadeln aus verd. A. oder Ä. + Lg., F. 228°, ll. in A., Ä., Chlf., l. in h. W., wl. in Eg., unl. in Bzl., $[\alpha]_D^{21} = +48,73^\circ$ (Aceton,

0,3145 g zu 10 ccm). — *Cinchoninsalz der l-γ-Truxillanilidsäure*, krystallin. M. aus A., F. 112° (Zers.), sll. in A. — *l-γ-Truxillanilidsäure*, Nadeln aus Ä. + Lg., F. 228°, $[\alpha]_D^{25} = -49,54^\circ$ (Aceton, 0,4476 g zu 10 ccm), 1,1811 g l. in 100 g Eg. bei 17°. — *l-Methylester*, Nadeln aus CH₃OH, F. 202°, $[\alpha]_D^{18} = -38,55^\circ$ (Aceton, 0,5006 g zu 10 ccm). — *d-Äthylester*, Nadeln aus Aceton + Lg., F. 206°, $[\alpha]_D^{18} = +25,19^\circ$ (Aceton, 0,2461 g zu 10 ccm). — *l-Chlorid*, Nadeln, F. 164° (Zers.), $[\alpha]_D^{19} = -9,53^\circ$ — *d-Amid*, Nadeln aus Eg. + W., F. 253°, $[\alpha]_D^{10} = +35,6^\circ$ (Aceton, 0,1556 g zu 10 ccm). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1683—95. Rostock, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Fritz Mayer und Georg Stamm, Über die Bildung von sechsgliedrigen Kohlenstoffringen. Auf Grund der Beobachtung von MAYER u. SIEGLITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1835; C. 1922. III. 612), daß die Chloride der β-(1- bzw. 2-Naphthyl)propionsäuren beim Ringschluß bedeutend schlechtere Ausbeuten liefern als ihre α-Äthylhomologen, haben Vff. den Einfluß sowohl der Verzweigung der ringschließenden Kette, als auch der Kernalkylierung des arom. Restes auf die Leichtigkeit der Ringbildung an dem einfacheren Beispiel der γ-Aryl-n-buttersäuren (I.) u. ihrer α-, β- u. γ-Methylhomologen (II. bis IV.) untersucht. — Die



Darst. dieser Säuren wurde zum Teil verbessert. Die Säuren I. werden vorteilhaft durch Red. (nach CLEMMENSEN) der β-Aroylpropionsäureäthylester, R·CO·CH₂·CH₂·CO₂C₂H₅, u. nachfolgende Verseifung gewonnen (vgl. KROLLPFEIFFER u. SCHÄFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 620; C. 1923. I. 1084). — Die β-Aroyl-α- u. -β-methylpropionsäuren, deren Ester analog die Säuren II. u. III. liefern, entstehen nebeneinander bei der Kondensation von Methylbernsteinsäureanhydrid — für dieses wird eine bequeme Darst. angegeben — mit Bzl. bzw. Toluol nach OPPENHEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 4228; C. 1902. I. 212), der aber ebenso wie KROLLPFEIFFER u. SCHÄFER (l. c.) die gleichzeitige B. der β-methylierten Säure übersehen hat. Für die beiden Säuren der Toluylreihe wird die Konst. durch eine andere Synthese der α-Säure festgelegt. — Bei dieser Gelegenheit wird auch eine ältere Arbeit von v. PECHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 891), nach welcher aus Citraconsäureanhydrid u. Bzl. nur die β-Benzoyl-β-methylacrylsäure entstehen soll, dahin berichtigt, daß auch hier gleichzeitig die α-methylierte Säure gebildet wird. In der Toluolreihe wird dasselbe festgestellt. — Die Säuren IV. endlich werden nach RUPE u. STEINBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 584; C. 1911. I. 1056) erhalten. β-Aroylpropionsäureester werden mit CH₂MgJ in γ-Aryl-γ-methylvinyllessigsäuren, R·C(CH₃):CH·CH₂·CO₂H, übergeführt u. diese hydriert. — Die Ringbildung wurde bei sämtlichen Säuren in gleicher Weise mittels der Chloride nach der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. vorgenommen; zum Vergleich der Ausbeuten wurden die Ketone einmal in etwas weiteren Grenzen dest. Aus dem γ-Phenyl-n-buttersäurechlorid wurde nur 10%, aus den übrigen Chloriden zwischen 70 u. 76% Ausbeute erhalten. Daraus folgt, daß sowohl die Verzweigung der ringschließenden Kette als auch die Alkylierung des arom. Restes die Ausbeute bei der Ringbildung günstig beeinflussen. Als Ursache werden die räumliche Lage der verzweigten Ketten u. der aktivierende Einfluß der alkylierten Ringe (K. H. MEYER) angesehen. Diese Auffassung findet eine Stütze in den Befunden von ZIEGLER u. TIEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3408; C. 1923. I. 313) bei den Zimtalkoholen.

Versuche. *Methylbernsteinsäure*. Durch Hydrieren von Citraconsäureanhydrid in W. (+ PdCl₂ u. Tierkohle) bei 1,6 Atmm. in einer von der SKITASchen abweichenden Apparatur. Ausbeute 93%. — Das *Anhydrid* wird vorteilhaft mit ed. Acetylchlorid (1 Stde.) hergestellt. Kp.₁₀ 120—122°. — Die angeführten Säure-

chloride werden mit SO_2Cl_2 bei Zimmertemp. (24 Stdn.) bereitet u. durch Vakuumdest. isoliert. Für den Ringschluß wird AlCl_3 (ca. 4 Teile) mit besonders sorgfältig gereinigtem Lg. (Kp. 70–80°) überschichtet, unter Kühlung das in Lg. gel. Chlorid (5 Teile) zugegeben u. bis zur Beendigung der HCl -Entw. schwach erwärmt. Aufarbeitung wie üblich. — α -Tetralon. Aus γ -Phenyl-*n*-buttersäurechlorid (von der β -Benzoylpropionsäure aus). Kp.₁₄ 133–135°. Ausbeute 10%. — Semicarbazon, F. 216–217°. — 7-Methyl-1-ke-tonaphthalintetrahydrid-1,2,3,4, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$. Aus γ -*p*-Tolyl-*n*-buttersäurechlorid (von der β -*p*-Toluypropionsäure aus). Kp.₁₅ 143 bis 145°, F. 35–36° (KROLLPFEIFFER u. SCHÄFER). Ausbeute 72%. — Semicarbazon, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ON}_2$, F. 226–228°. — β -Benzoyl- α - u. β -methylpropionsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Aus Methylbernsteinsäureanhydrid u. Bzl. nach OPPENHEIM (l. c.) mit kleinen Abweichungen. α -Säure, aus Eg., F. 139–140°. Ausbeute 75%. Aus der Mutterlauge wird die β -Säure erhalten. Aus PAe., F. 56–59°. — Aus der α -Säure resultiert dieselbe γ -Phenyl- α -methyl-*n*-buttersäure, die v. BRAUN u. KIRSCHBAUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 264; C. 1914. I. 660), sowie SCHROETER, LICHTENSTADT u. IBINEU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1599; C. 1919. I. 20) beschrieben haben. Ihr Chlorid ergibt das 2-Methyl-1-ke-tonaphthalintetrahydrid-1,2,3,4, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$. Kp.₁₆ 135–137° (SCHROETER etc.). — Semicarbazon, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ON}_2$, aus A., F. 200 bis 201°. — β -*p*-Toluy- α - u. β -methylpropionsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Wie oben mit Toluol. Trennung der beiden Prodd. mit wenig h. Eg. α -Säure, Blättchen, F. 169–171°. β -Säure, aus Bzl. + Lg., F. 63–65°. — Ozime, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$, aus verd. A.: α , F. 141–142°; β , F. 139–141°. — Beide Säuren werden von HNO_3 unter Druck zu Terephthalsäure (identifiziert durch den Dimethylester) oxydiert. — Die α -Säure entsteht ferner (Konstitutionsbeweis) durch Kondensation von Brommethyl-*p*-tolylketon [dargestellt nach KUNCKELL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 577. 1713). — Kp.₁₄ 155–159°] mit Isobornsteinsäureäthylester u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ u. Verseifen des Rohesters mit Eg. u. HCl . — γ -*p*-Tolyl- α -methyl-*n*-buttersäureäthylester, Kp.₁₄ 149 bis 151°. — Säure, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Kp.₁₅ 183–184°, F. 54–55°. — Chlorid, Kp.₁₅ 145 bis 146°. — Amid, F. 150–151°. — 2,7-Dimethyl-1-ke-tonaphthalintetrahydrid-1,2,3,4, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$, Kp.₁₅ 145–147°. Ausbeute 75%. — Semicarbazon, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}_2$. Aus A., F. 220–221°. — γ -*p*-Tolyl- β -methyl-*n*-buttersäureäthylester, Kp.₁₄ 149–151°. — Säure, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Kp.₁₅ 180–181°. — Chlorid, Kp.₁₅ 141–143°. — 3,7-Dimethyl-1-ke-tonaphthalintetrahydrid-1,2,3,4, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$, Kp.₁₅ 150°, F. 52–53°. Ausbeute 72%. — Semicarbazon, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}_2$. Aus A., F. 203–205°. — γ -Phenyl- γ -methylvinylessigsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Aus β -Benzoylpropionsäureester u. CH_3MgJ in Ä. (Wasserbad, $\frac{3}{4}$ Stde.). Blättchen aus PAe., F. 75–78°. — γ -Phenyl- γ -methyl-*n*-buttersäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Durch Hydrieren des Na-Salzes der vorigen Säure (+ PdCl_2 u. Tierkohle). Kp.₁₄ 169–170°. — 4-Methyl-1-ke-tonaphthalintetrahydrid-1,2,3,4, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$. Ausbeute 70%. — Semicarbazon, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ON}_2$. Blättchen aus A., F. 210°. — γ -*p*-Tolyl- γ -methyl-*n*-buttersäure. Ebenso aus γ -*p*-Tolyl- γ -methylvinylessigsäure. Kp.₁₅ 178–180° (RUPE u. STEINBACH). — Chlorid, Kp.₁₅ 145–155°. — 4,7-Dimethyl-1-ke-tonaphthalintetrahydrid-1,2,3,4, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$. Kp.₁₅ 145–152°. Ausbeute 76%. — Semicarbazon, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}_2$. Blättchen aus A., F. 194–195°.

β -Benzoyl- α - u. β -methylacrylsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Aus Citraconsäureanhydrid, Bzl. u. AlCl_3 (Zimmertemp., 3 Tage). Die Krystallisation des Rohprod. aus Bzl. ergibt erst die α -Säure, Nadeln, F. 150°, deren Konst. daraus folgt, daß sie durch Hydrierung unter gewöhnlichem Druck in β -Benzoyl- α -methylpropionsäure übergeht. — Aus der Mutterlauge wird mit PAe. die β -Säure gefällt. Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 100–102°. Die Hydrierung ergab kein festes Prod. — Die Ausbeuten an beiden Säuren sind äußerst gering. — β -Toluy- α - u. β -methylacrylsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Analog mit Toluol. α -Säure, aus Bzl., F. 138–139°. β -Säure, Blättchen aus Bzl. + PAe., F. 94–95°. Die Ausbeuten sind hier etwas besser. Die

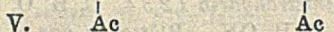
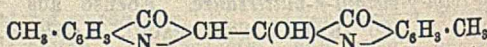
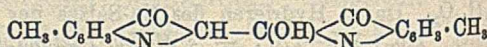
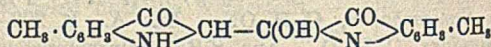
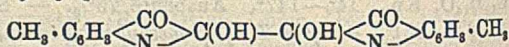
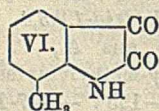
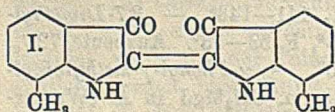
Säuren liefern bei der Hydrierung die entsprechenden Propionsäuren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1424–33. Frankfurt a. M.)

LINDENBAUM.

O. A. Nelson und C. E. Senseman, *Gleichungen für Dampfdruck und latente Wärme für Verdampfungen von Naphthalin, Anthracen, Phenanthren und Anthrachinon*. Zahlenmäßige Auflsgg. der Clapeyronschen Gleichung für Naphthalin, Anthracen, Phenanthren u. Anthrachinon kontrolliert an direkten Bestst. Übereinstimmung zwischen berechnetem u. gefundenem Werte gut. (Ind. and Engin. Chem. 15. 621–22. Washington [D. C.], Bureau of Chemistry.)

GRIMME.

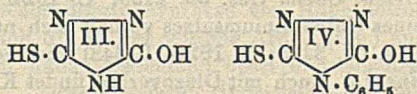
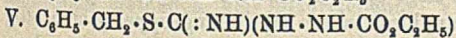
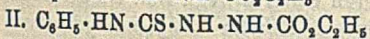
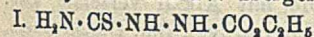
Theodor Posner und Walter Heumann, *Beiträge zur Kenntnis der Indigo-gruppe*. III. Über die Einwirkung von nitrosen Gasen auf *o*-Tolyindigo. (II vgl. POSNER, PYL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 31; C. 1923. I. 1176.) Vorliegende Unters. ergab im allgemeinen analoge Resultate, wie die Einw. nitroser Gase auf gewöhnlichen Indigo (vgl. POSNER, ASCHERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1925; C. 1920. III. 835). Beim Einleiten von $\text{NO}_2 + \text{NO}$ in eine Suspension von *o*-Tolyindigo (I) in Ä. entsteht der unbeständige *Dinitrosooxydihydro-o-tolyindigo* (II), der von A. bei gewöhnlicher Temp. halbseitig reduziert wird unter B. von *Nitrosooxydihydro-o-tolyindigo* (III); daneben entstehen *o*-Methylisatin u. *m*-Toluyameisensäureester (s. unten). Der Nitrosoxydihydro-*o*-tolyindigo scheint sich anders zu verhalten als das entsprechende Indigoderiv., indem es mit NH_3 kein Additionsprod. liefert, sondern ein Prod. von der Bruttozus. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_3$ eines Mononitrosotolyindigos, das aber kaum diese Konst. haben dürfte. Aus Eg. läßt sich der Nitrosoxydihydro-*o*-tolyindigo bei einiger Vorsicht unverändert umkristallisieren; beim Kochen mit Eg. liefert er zunächst *Acetylnitrosooxydihydro-o-tolyindigo* (IV) u. dann unter Verdrängung der NO-Gruppe *Diacetyloxydihydro-o-tolyindigo* (V). Beim Einleiten von $\text{NO}_2 + \text{NO}$ in eine Suspension von Tolyindigo in Eg. unter Kühlung entsteht direkt Nitrosoxydihydro-tolyindigo, ohne Kühlung dagegen *o*-Methylisatin (VI). Eine Suspension von Tolyindigo in A. oder CH_3OH liefert mit nitrosen Gasen zunächst ebenfalls *o*-Methylisatin u. dann den betreffenden Ester der *m*-Toluyameisensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$.



Versuche. *m*-Toluyameisensäureäthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Hellgelbes Öl. Kp_{11-12} 141–142°. Kp_{760} 250–255° (teilweise Zers.). — *m*-Toluyameisensäuremethylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Kp_{11-12} 137–138°. Kp_{760} 245–250° (geringe Zers.). — *m*-Toluyameisensäure, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$. Tafeln aus Bzl. + PAe. F. 78 bis 82°. Kp_{15-16} 148–150°, sll. in A., Ä., Bzl., unl. in k. W. Die Lsg. in thio-phenhaltigem Bzl. gibt mit konz. H_2SO_4 tiefrote, dann blaviolette Färbung; mit W. rote Bzl.-Schicht. — *Phenylhydrazon der m*-Toluyameisensäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C(N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$. Hellgelbe Nadeln aus Bzl. + PAe. oder Eg. + W. F. 158°. Das Phenylhydrazon des Esters ist unbeständig. — *o*-Methylisatin,

$C_9H_7O_2N$ (VI). Ziegelrote Nadeln aus W. F. 266°, unl. in Bzl., Ä., wl. in W., A. u. Eg. — *Phenylhydraxon des o-Methylisatins*, $C_{15}H_{15}ON_3$. Goldgelbe Nadeln aus A. + Eg. F. 242°. — *Dinitrosodioxydihydrodolyindigo*, $C_{18}H_{14}O_8N_4 + H_2O$ (II.). Gelbbraunes zersetzliches Pulver, unl. in Ä. u. A., dunkelbraun l. in verd. Alkalien u. wss. NH_3 . — *Nitrosooxydihydrodolyindigo*, $C_{18}H_{15}O_4N_3$ (III.). Gelbliches Krystallpulver aus A. oder CH_3OH . F. 198—200° (über 185° Braunfärbung). Zwl. in A., leichter in Eg., l. in verd. Alkali u. wss. NH_3 . — *Verb. $C_{18}H_{13}O_8N_3$* . Hellgoldgelbe Nadeln aus A. F. 265—266°, l. in Alkalien, wss. NH_3 , Eg. u. h. A., wl. in W. — *Acetylnitrosooxydihydrodolyindigo*, $C_{30}H_{17}O_6N_3$ (IV.). Goldgelbe Krystalle aus Eg. F. 237—239° (über 200° Dunkelfärbung), wl. in h. A., unl. in Ä., Bzl., Chlf., ll. in Alkalien u. wss. NH_3 . — *Diacetyloxydihydrodolyindigo*, $C_{22}H_{20}O_6N_2$ (V.). Gelbes, krystallin. Pulver. Bei 300° noch nicht geschmolzen (über 250° Dunkelfärbung), unl. in allen gebräuchlichen Lösungsm., l. in Alkali u. wss. NH_3 . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1621—29. Greifswald.) POSNER.

E. Fromm und E. Nehring, *Synthesen von 3-Oxy-5-thiotriazolen*. Vff. haben einige in 3- u. 5-Stellung durch O u. S substituierte 1,2,4-Triazole dargestellt nach einem Verf., das sich den Synthesen von RUPE u. GEBHARDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 13; C. 99. I. 490), ACREE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 618; C. 1904. I. 956) u. ARNDT, MILDE u. TSCHENSCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 341; C. 1922. I. 749) anschließt. Thiosemicarbazid bezw. dessen 4-Phenylverb. werden mit Chlorkohlensäureester zu I. u. II. u. diese mit Alkali zu den Triazolderiv. III. u. IV. kondensiert. — Für den Übergang von I. in III. halten Vff. wie beim 1-Phenylthiosemicarbazid (ACREE) die B. der Carbonsäure als Zwischenglied für möglich. Mit nur 1 Mol. Alkali in Ggw. von Benzylchlorid entsteht aus I. die Verb. V., mit mehr Alkali direkt die S-Benzylverb. von III., die auch durch Benzylierung von III. dargestellt werden kann. — Die aus II. zunächst erhaltene Substanz entspricht ihrer Zus. nach zwar der entsprechenden Carbonsäure, ist aber in Wirklichkeit Verb. IV. + 1 Mol. Krystallwasser. Diese Auffassung wird durch die Tatsache gestützt, daß II. mit Benzylchlorid u. nur 1 Mol. Alkali ohne weiteres in die S-Benzylverb. von IV. übergeht.

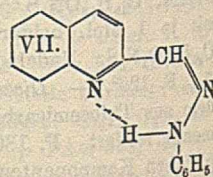
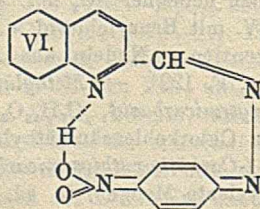
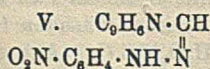
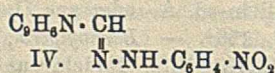
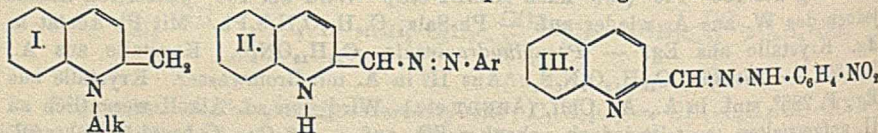


Versuche. 1-Carbäthoxy-4-phenylthiosemicarbazid, $C_{10}H_{13}O_2N_2S$ (II.). Aus 1 Mol. 4-Phenylthiosemicarbazid u. 1 Mol. Chlorkohlensäureäthylester in sd. absol. A. (10 Min.). Krystalle aus Eg. + W., F. 141°. Reagiert nicht mit Benzaldehyd. — 3-Oxy-4-phenyl-5-thiotriazol, $C_8H_7ON_3S$ (IV.). Aus II. mit 1 Mol. sd. NaOH (30 Min.), Ausfällen mit HCl. Prismen, mit H_2O , aus A. oder W., F. 193° nach Sinterung bei 130—140° (196° nach ARNDT etc.). Wird bei 130° wasserfrei, nimmt jedoch das W. aus A. wieder auf. — Pb-Salz, $C_{16}H_{13}O_2N_2S_2Pb$. Mit Pb-Acetat in Eg. Krystalle aus Eg. — *Phenylhydrazinsalz*, $C_{14}H_{15}ON_3S$. Krystalle aus A., F. 169°. — *Disulfid*, $C_{16}H_{13}O_2N_2S_2$. Aus II. in A. mit Bromwasser. Krystalle aus Eg., F. 286°, unl. in A., Ä., Chlf. (ARNDT etc.). Wird von sd. Alkali wesentlich zu II. aufgespalten, es tritt jedoch nebenher SO_2 auf. — 3-Oxy-4-phenyl-5-thiobenzyltriazol, $C_{15}H_{15}ON_3S$. Aus IV. mit Benzylchlorid u. Alkali in sd. A. oder aus II. mit je 1 Mol. beider Reagenzien. Nadeln aus A., F. 158°. — *Benzoylverb.*, $C_{21}H_{17}O_2N_3S$. Nadeln aus A., F. 122°. — *Methyläther*, $C_{16}H_{15}ON_3S$. Nadeln aus A., F. 126°. — *Dicarbäthoxysemicarbazid*, $C_7H_{13}O_6N_3$. Wurde in einem Fall aus dem aus Thiosemicarbazid u. Chlorkohlensäureäthylester in Bzl. entstehenden Gemenge isoliert. F. 130°. — 1-Carbäthoxythiosemicarbazid, $C_4H_9O_2N_3S$ (I.). Aus den gleichen Komponenten (äquivalente Mengen) in sd. absol. A. (30 Min.). Krystalle

aus A., F. 184°. Beständig gegen Säuren, wird von sd. Alkali zers., reagiert nicht mit Benzaldehyd. — *1-Carbäthoxy-5-benzyl-4-thiosemicarbazid*, $C_{11}H_{15}O_2N_3S$ (V.). Aus I. mit je 1 Mol. Benzylchlorid u. NaOH in sd. A. Nadeln aus A., F. 145° (ARNDT etc.). — *3-Oxy-5-thiotriazol*, $C_3H_3ON_3S$ (III.). Aus I. mit 2 Mol. sd. wss. NaOH, Ansäuern mit Eg. u. Versetzen mit Pb-Acetat erhält man das Pb-Salz, $C_4H_4O_2N_3S_2Pb$, Krystalle aus Eg. Dieses wird in w. essigsaurer Aufschwemmung mit H_2S zers. Krystallin. Pulver aus A., F. 202° (206° nach ARNDT etc.), ll. in W., Chlf., Aceton, unl. in Ä. — *Phenylhydrazinsalz*, $C_8H_{11}ON_3S$. Schwach gelbe Krystalle aus A., F. 155°. — *Disulfid*, $C_4H_4O_2N_3S_2$. Aus III. mit Bromwasser. Krystalle aus A., F. 245°, entgegen den Angaben von ARNDT etc. frei von Krystallwasser. Bei der Spaltung mit Alkali tritt auch hier SO_2 auf. — *3-Oxy-5-thiobenzyl-triazol*, $C_9H_9ON_3S$. 1. Aus I. mit Benzylchlorid u. 2 Mol. sd. wss. Alkali; 2. aus dem Pb-Salz von III. mit Benzylchlorid in A.; 3. aus V. mit 1 Mol. sd. Alkali. Blättchen aus A., F. 182°, unl. in W., ll. in Alkali. — *Diacetylverb.*, $C_{12}H_{13}O_3N_3S$. Nadeln aus A., F. 89°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1370—75. Wien.) LINDENB.

Wilhelm Schneider und Alfred Sack, *Sulfoessigsäure als Kondensationsmittel*. V. *Herstellung von Trimethyl-2,4,6-pyryliumperchlorat aus Mesityloxyd*. (IV. vgl. SCHNEIDER u. KRAFT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1892; C. 1922. III. 605.) Vf. stellten das von BAEYER u. PICCARD (LIEBIGS Ann. 384. 211; C. 1911. II. 1456) dargestellte *Trimethyl-2,4,6-pyryliumperchlorat* aus Mesityloxyd her, indem letzteres analog der Kondensation des Dypnons zum Methyl-2-diphenyl-4,6-pyryliumsalz (vgl. SCHNEIDER u. ROSS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2775; C. 1922. III. 1193) mit Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4 (Monohydrat) versetzt, die Mischung nach eintägigem Stehen bei Zimmertemp. einige Stdn. auf 40—45° erwärmt u. nach Kühlung mit Überchlorsäurelsg. versetzt wurde. Aus Eg. Krystalle, F. 242° (Zers.). Setzt sich mit Phenylhydrazin zu einer Kollidiniumverb. um, die mit Alkali eine rote Anhydrobase liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1786—87. Jena, Chem. Inst. d. Univ.) BOCK.

W. König, *Beiträge zum Mechanismus der Kupplungsreaktion*. III. *Über die Bildung von Azofarbstoffen aus N-Alkyl- α -methylendihydrochinolinen*. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2139; C. 1922. III. 772.) Die mit Alkali versetzte Lsg. eines Chinaldiniumsalzes verhält sich nach früheren Unterss. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3293; C. 1923. I. 443) wie die Lsg. eines *N-Alkyl- α -methylendihydrochinolins* (I.). Auch mit Diazoverbb. findet Kupplung in der Methylengruppe, gleichzeitig aber auch Entalkylierung am N statt, so daß Verb. von der Formel II. entstehen. Der mit diazotiertem p-Nitranilin entstehende tiefviolette Farbstoff (II., Ar = $C_6H_4 \cdot NO_2$) ist isomer, aber nicht ident. mit dem gelben *p-Nitrophenylhydrazon des α -Chin-aldinaldehyds* (III.). Letzteres gibt in A. mit $NaOC_2H_5$ ebenfalls dunkelviolette Färbung, u. die tiefroten Lsgg. der beiden Substanzen in konz. H_2SO_4 sind kaum voneinander zu unterscheiden. Nach dem opt. Verh. liegt zwischen diesen beiden



Verb. Diastereomerie vor. Das gelbe Hydrazone muß die Anti-(IV.), das violette Kupplungsprod. die Syn-Konfiguration (V.) besitzen, von denen letztere aber durch das verfeinerte Strukturbild VI. wiederzugegeben ist. Eine ähnliche Konjunktion besitzt offenbar auch das violette Na-Salz des gelben Hydrazons.

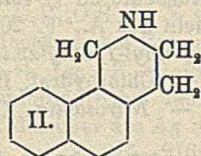
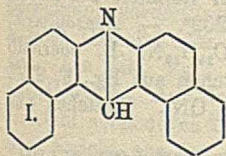
Versuche. 5-Methylen-10-methyl-5,10-dihydroacridin, $C_{15}H_{13}N$. Aus 5,10-Dimethylacridiniumperchlorat u. NaOH. Blaßgelbe Nadeln, F. 93°, ll. in A. u. Ä., färbt sich an der Luft bräunlich, gibt mit Eg. unter vorübergehender Tiefgrünfärbung das rein gelbe Acridiniumsalz. — 2-Benzolazomethylen-1,2-dihydrochinolin (syn-Phenylhydraxon des Chinaldinsäurealdehyds) (VII). Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}N_2Cl$. Aus Chinaldinjodmethylat, Benzoldiazoniumchlorid u. NaOH. Rotgelbe Nadeln aus Eg. F. 211–212°, färbt tannierte Baumwolle unecht gelb. — Base: Amorphes braunes Pulver, braungelb l. in A. u. Chlf. — 2,4-Nitrobenzolazomethylen-1,2-dihydrochinolin (syn-p-Nitrophenylhydraxon des Chinaldinsäurealdehyds), $C_{16}H_{12}O_2N_4$ (VI). Aus Chinaldinjodmethylat u. p-Nitrophenyldiazoniumchlorid. Fast schwarze bronzglänzende Nadeln aus Chlf. oder Aceton, F. 171°, rotstichig violett l. in W. u. A., rein violett in Chlf. u. Aceton, fast blau in Pyridin u. Nitrobenzol. Spuren von Säuren färben die alkoh. Lsg. gelb (Indicator). — Chlorhydrat, $C_{16}H_{13}O_2N_4Cl$. Dunkelrote Nadeln aus Nitrobenzol, gelb l. in W. u. A., färbt tannierte Baumwolle unecht gelb. — anti-p-Nitrophenylhydraxon des Chinaldinsäurealdehyds, $C_{16}H_{13}O_2N_4$ (IV). Gelbbraune Nadeln aus A., F. 245°. — Chlorhydrat, $C_{16}H_{12}O_2N_4Cl$. Ziegelrote Nadelchen. F. 258°. — Sulfat, ähnlich, aber wl. in W. u. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1543–50. Dresden, Techn. Hochsch.) POSNER.

Fritz Mayer und Otto Schnecko, Untersuchungen in der Reihe der Methyl-naphthaline. Ebenso wenig wie die 2-Methyl-1-naphthoesäure (vgl. MAYER u. SIEGLITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1835; C. 1922. III. 612) ist die neu dargestellte 1-Methyl-2-naphthoesäure zur Naphthalin-1,2-dicarbonssäure oxydierbar, während sie sich mit A. u. Säure glatt verestern läßt. — Wird das Ausgangsprod. für die Synthese obiger Säure, das Di- β -naphtholmethan, der Buchererschen Rk. unterworfen, so wird bei niedriger Temp. ein OH durch NH_2 ersetzt, während bei höherer Temp. das bekannte Acridinderiv. I. entsteht. — Zur Darst. größerer Mengen der β -(Naphthyl)-äthylamine, wie sie für die beabsichtigte Synthese von Naphthoischinolinderiv. notwendig waren, erwiesen sich die in der vorigen Arbeit (l. c.) angegebenen Methoden als unzureichend. Vf. haben bedeutend bessere Ausbeuten

durch katalyt. Hydrierung der aus den beiden Brommethyl-naphthalinen (l. c.) leicht erhältlichen Nitriole erzielt. Die B. gleichzeitig entstehender sekundärer Basen wird durch Einhaltung bestimmter Temp. zurückgedrängt. — Ein

Isochinolinderiv. konnte bisher nur in der 2-Reihe erhalten werden, indem das aus dem Amin u. CH_2O gebildete Anhydroprod. zu II. umgelagert wurde. Die Konst. der neuen Verb. folgt aus ihren Eigenschaften u. der Oxydation zu Mellophansäure. In der 1-Reihe ist wahrscheinlich die Neigung zum Ringschluß nach der peri-Stellung größer als nach der 2-Stellung.

Versuche. 2-Jod-1-methylnaphthalin, $C_{11}H_9J$. 1-Methyl-2-naphthol (vgl. FRIES u. HÜBNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 435; C. 1906. I. 845) wird nach der verbesserten Methode von SCHOLL u. NEUBERGER (Monatshefte f. Chemie 33. 514; C. 1912. II. 509) in 1-Methyl-2-naphthylamin übergeführt, letzteres diazotiert u. mit KJ behandelt. Kp.₇₆₀ 196–199°. Blättchen aus Lg., F. 53°. Ausbeute 41%. — 1-Methyl-2-naphthoesäure, $C_{12}H_{10}O_2$. Aus der Grignardlg. der vorigen Verb. mit CO_2 . Nadeln aus Bzl., F. 178°. Ausbeute 40%. — Äthylester. Mit A. u. H_2SO_4 .



Kp.₂₀ 190°, F. 27—28°. — Bei der Darst. der Säure bildet sich als Nebenprod. 1,1'-Dimethyl-2,2'-dinaphthyl, C₂₂H₁₈. Nadeln aus Bzl., F. 227°, unl. in Ä. — 5-Methyl-6-aminonaphthalin-1,2,3,4-tetrahydrid, C₁₁H₁₅N. Durch Red. von 1-Methyl-2-naphthylamin mit Na₂ in Amylalkohol. Öl, Kp.₈₀ 170—175°. Zieht keine CO₂ an, läßt sich diazotieren u. mit β-Naphthol zu einem tiefroten Farbstoff kuppeln. — Chlorhydrat, Nadeln aus verd. HCl, F. 263—264°. — Acetylverb., Blättchen aus Eg., F. 134°. — Benzoylverb., F. 222°. — 2-Amino-2'-oxydi-1,1'-naphthylmethan, C₂₁H₁₇ON. (In der Originalarbeit ist die Formel durch Fehlen der CH₂-Gruppe falsch dargestellt. D. Ref.) Aus Di-β-naphtholmethan (FRIES u. HÜBNER) mit 40%ig. (NH₄)₂SO₄-Lsg. u. 20%ig. NH₃ in der Pfungstbombe (110—120°, 70 Stdn.). Die Base wird der M. mit sd. verd. HCl entzogen u. im Vakuum dest. Blättchen aus Bzl., F. 121°. — Acetylverb. Wird im Vakuum dest. Blättchen aus Bzl. + Lg., F. 132°. — Benzoylverb., Nadeln aus A., F. 159°. — 1,2,1',2'-Dinaphthaeridin, C₂₁H₁₅N (L). Darst. ebenso bei 150—160°. Das Reaktionsprod. wird mit konz. KOH erhitzt u. im Vakuum dest. Kp.₂₀ oberhalb 300°. Strohgelbe Nadeln aus A., F. 216°.

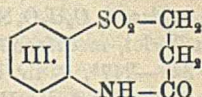
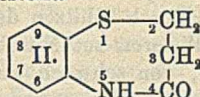
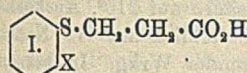
β-(Naphthyl-2)-propionsäureäthylester. Aus der in der vorigen Arbeit (l. c.) beschriebenen Säure. Kp.₂₅ 195—198°, F. ca. 23°. — Das zugehörige Urethan, C₁₅H₁₇O₂N, wird in bekannter Weise über das Hydrazid (Nadeln, F. 156°) u. Asid erhalten u. liefert mit sd. alkoh. KOH das von der vorigen Arbeit her bekannte β-(Naphthyl-2)-äthylamin. Ausbeute höchstens 17%. Die folgende Methode ist daher vorzuziehen. — Naphthyl-2-methylcyanid. Aus Naphthyl-2-methylbromid u. NaCN in b. A. + wenig W. Kp.₂₅ 202—205°, F. 86° (aus Tetralin). Ausbeute ca. 80%. — Die katalyt. Red. des Nitrils wird im Rührautoklaven in Tetralin mit Ni bei 25 Atm. u. einer Temp. von 98 bis höchstens 105° vorgenommen. Ausbeute an β-(Naphthyl-2)-äthylamin bis zu 60% (auf Nitril berechnet); nebenher bilden sich ca. 3—6% sekundäre Base (vgl. unten). — Benzoylverb. des Amins, Prismen aus Bzl., F. 140—141°. — Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 196°. — Bis-β-(naphthyl-2)-äthylamin, C₂₄H₂₃N = (C₁₀H₇·CH₂·CH₂)₂·NH. Entsteht bei vorgeschriebener katalyt. Red., wenn die Temp. auf 120° gesteigert wird, in einer Ausbeute von ca. 20% des Nitrils. Kp.₂₅ 270—280°. Nadeln aus Lg., F. 87°. — Chlorhydrat, Blättchen aus Eg., F. 289°. — Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 138—139°. — Nitrosamin, C₂₄H₂₃ON₂. In Eg. mit NaNO₂. Blättchen aus Eg., F. 179°. — In gleicher Weise wird vom Naphthyl-1-methylbromid aus über das Nitril (katalyt. Red. bei 110°) das β-(Naphthyl-1)-äthylamin dargestellt. Ausbeute 30%, von der Reinheit des Nitrils stark abhängig. — Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 201—202°. — Benzoylverb., Nadeln aus Lg., F. 97°. — Bis-β-(naphthyl-1)-äthylamin, C₂₄H₂₃N. B. oberhalb 110°. Zähes Fl., Kp.₂₀₀ oberhalb 320°. — Chlorhydrat, Blättchen aus Eg., F. 222°. — Pikrat, Blättchen aus A., F. 179°. — Nitrosamin, C₂₄H₂₃ON₂. Blättchen aus Eg., F. 114—115°.

Anhydroform-β-(naphthyl-2)-äthylamin, C₁₅H₁₅N = C₁₀H₇·CH₂·CH₂·N:CH₂. Aus dem Amin in Ä. mit 30%ig. Formaldehydls. Nadeln aus Lg., F. 117°. Ausbeute ca. 80%. — Naphthotetrahydroisochinolin, C₁₅H₁₃N (II). Aus der vorigen Verb. mit konz. HCl auf dem Wasserbad (1—2 Stdn.) als Chlorhydrat, das mit Alkali zers. wird. Kp.₂₀ 200—205°, F. 40°. Zieht CO₂ an. — Dieselbe Base entsteht in sehr geringer Menge, wenn das Amin in Eg. (+ konz. HCl) mit Methylal schwach erwärmt wird. Reinigung über das dithiocarbaminsaure Salz (vgl. unten). — Chlorhydrat, C₁₅H₁₄NCl. Nadeln aus verd. HCl, F. 275—276°. — Carbonat, weißes Pulver, Zers. von 124° ab. — Pikrat, C₁₉H₁₆O₄N₄. Nadeln aus A., F. 225 bis 226°. — Dithiocarbamat, C₁₇H₁₆N₂S₂. F. 192°. — Nitrosamin, C₁₅H₁₃ON₂. Blättchen aus Eg. oder Lg., F. 105°. — o-Nitrobenzoylverb., C₂₀H₁₆O₃N₂. Aus Chlorbenzol, F. 240°. — Zur Oxydation wurde die Base erst mit alkal. KMnO₄ auf dem Wasserbad behandelt u. das gewonnene Prod. mit HNO₃ im Rohr auf 190—200°

erhitzt. Die erhaltene *Mellophansäure* schmolz bei 238°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1408—15. Frankfurt a. M.)

LINDENBAUM.

Fritz Mayer und Carl Horst, *Über siebengliedrige schwefel- und stickstoffhaltige Ringe*. Wie mit Chloressigsäure (vgl. CLAASZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 751; C. 1912. I. 1374) kondensiert sich o-Nitrothiophenol auch mit β -Chlorpropionsäure zu der Säure I. ($X = NO_2$), u. die zugehörige Aminosäure anhydriert sich zu der Verb. II. mit siebengliedrigem Ring. Die Neigung zum Ringschluß ist groß, er ist auch mit dem Chlorhydrat u. dem Äthylester der Aminosäure ausführbar. — Durch vorsichtige Oxydation geht II. in III. über, welch letzteres auch von der Nitrosäure I. aus erhalten werden kann, wenn der S zur SO_2 -Gruppe oxydiert u. die so gebildete Säure den gleichen Rkk. unterworfen wird, die von I. zu II. führen. — Beide siebengliedrige Ringe sind Austauschrkk. wenig zugeneigt. Doch lassen sich wie in das sehr ähnliche Ketodihydrobenzothiazin (vgl. ZAHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 578; C. 1923. I. 1183) mittels SO_2Cl_2 ein u. zwei Cl-Atome einführen. Vff. vermuten, daß diese in Stellung 2 eintreten. Nur in der Monochlorverb. ist das Cl beweglich. Die von ZAHN beobachtete Ringverengerung konnte hier nicht erreicht werden. — Eine analoge Reihe von Verbb. haben Vff. vom 4-Chlor-2-nitrothiophenol aus dargestellt.



Versuche. β -(2-Nitrophenylthio)hydracrylsäure, $C_9H_6O_4NS$ (I., $X = NO_2$). o,o'-Dinitrodiphenyldisulfid wird in A. mit konz. wss. Na_2S -Lsg. u. $NaOH$ bei 60° reduziert, verd. u. das Filtrat mit einer Lsg. von β -Chlorpropionsäure in Soda 15 Min. auf 80—90° erhitzt, schließlich mit verd. H_2SO_4 gefällt. Aus Eg., F. 145°. — *Methylester*, hellgelbe Nadeln aus Lg., F. 76°. — *Äthylester*, grünelbe Blättchen aus A., F. 69°. — β -(2-Aminophenylthio)hydracrylsäure, $C_9H_{11}O_4NS$ (I., $X = NH_2$). Aus der vorigen Verb. mit NH_3 u. $FeSO_4$ (Wasserbad, 1 Stde.). Etwa in Lsg. gehaltenes $Fe(OH)_3$ wird mit H_2O_2 entfernt. Ausfällen mit Essigsäure. Nadeln aus Bzl., F. 84°. — Chlorhydrat, aus äth. Lsg. mit HCl -Gas. Nadeln, F. 189°. — Mit A. + HCl bildet sich das Chlorhydrat des Äthylesters, Nadeln, F. 144°. Wird von W. dissoziiert; der Ester ist nicht unzers. destillierbar (vgl. unten). — β -(2-Oxyphenylthio)hydracrylsäure, $C_9H_{10}O_5S$ (I., $X = OH$). Aus einer in verd. H_2SO_4 bereiteten Diazolsg. der Aminosäure bei Zimmertemp. (48 Stdn.) u. Ausäthern. Reinigung aus Bzl., Eg., Bzl. + Lg. F. 86—88°. — Benzoketohydrohepta-1,5-thiazin, C_9H_8ONS (II.). Aus der Aminosäure bei 190° oder ihrem Chlorhydrat bei 190—200°. Entsteht auch durch Dest. des über das Ag Salz dargestellten Äthylesters. Blättchen oder Nadeln aus Eg. oder A., F. 215—216°. L. in h. Alkali (Enolforn?), wobei aber sofort Mercaptangeruch auftritt. Wird von konz. HCl im Rohr bei 110° (4 Stdn.) wieder zum Chlorhydrat der Aminosäure aufgespalten. — Das Thiazin u. die Aminosäure geben mit sd. Essigsäureanhydrid dieselbe Acetylverb. $C_{11}H_{13}O_5NS$ (?), Nadeln aus W. oder Bzl., F. 87°, die Vff. trotz unstimmg. Analysen für die acetylierte Aminosäure halten, der Ansicht, daß der Ring die Belastung mit der Acetylgruppe nicht mehr erträgt. — β -(2-Cyanphenylthio)hydracrylsäure, $C_{10}H_8O_4NS$ (I., $X = CN$). Aus der Aminosäure mittels der SANDMEYERschen Rk. aus Bzl., F. 92 bis 93°. — β -(Phenylthio)hydracrylcarbonsäure-2, $C_{10}H_{10}O_4S$ (I., $X = CO_2H$). Aus der vorigen Verb. mit konz. HCl im Rohr bei 110° (7 Stdn.). Aus verd. A., dann Eg. u. Essigsäureanhydrid, F. 190°. — Zu derselben Säure gelangt man vom Thionaphthenchinon aus. Wird dieses in Sodalsg. mit β -chlorpropionsäurem Na $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, angesäuert u. ausgeäthert, so resultiert die Ketosäure $C_{11}H_{10}O_5S$ (I., $X = CO_2CO_2H$), gelbe Blättchen aus Bzl. + Lg., F. 138°. (*Oxim*, Nadeln aus verd.

CH₃OH, F. 92°). Oxydation derselben mit 30%ig. H₂O₂ in verd. NaOH u. Füllen mit verd. H₂SO₄ ergibt die vorbeschriebene Säure (F. 192—193°). — 2(?)-Chlorbenzoketohydroheptathiazin, C₉H₉ONClS. Aus 3 g II. u. 1,2 g SO₂Cl₂ in sd. Bzl. (5 Min.). Gelbliche Krystalle aus Bzl., Zers. bei 133—143°. Beim Erhitzen wird Cl abgespalten. Mit verd. NaOH bildet sich ein gelbes Öl. — 2(?)-Äthoxybenzoketohydroheptathiazin, C₁₁H₁₃O₂NS. Aus der vorigen Verb. mit sd. A. Nadeln aus Bzl., F. 172—173°. — Methoxyverb., F. 175—176°. — 2(?)-Thioglykolsäurebenzoketohydroheptathiazin. Aus der Chlorverb. mit Thioglykolsäure in Bzl. + Chlorbenzol. Aus h. W., F. 209—210°. — 2(?)-Dichlorbenzoketohydroheptathiazin, C₉H₇ONCl₂S. Aus II. mit SO₂Cl₂ in sd. Chlorbenzol (1/4 Stde.). Nadeln aus Bzl. + Chlorbenzol, F. 254 bis 255°. Reagiert nicht mit sd. A. — Na-Salz, C₉H₉ONCl₂SNa, mit der berechneten Menge h. NaOH. Nadeln, Zers. bei 135°. — β-(2-Nitrophenylsulfo)-propionsäure, C₉H₉O₂NS = C₆H₄(NO₂)(SO₂·CH₂·CH₂·CO₂H). Aus der Nitrosäure I. in Soda mit KMnO₄ auf dem Wasserbad bis zu bleibender Rötung. Blättchen aus Bzl. oder A., F. 144°. Entsteht auch mit H₂O₂ in h. Eg. — Äthylester, Nadeln aus A., F. 45°. — β-(2-Aminophenylsulfo)-propionsäure, C₉H₁₁O₂NS. Durch Red. der vorigen Säure wie oben. Das ölige Rohprod. wird in Chlf. aufgenommen. Nadeln aus Bzl., F. 105°. — Chlorhydrat, Nadeln, F. 184—183°. — Benzoketohydrohepta-1,5-sulfazon, C₉H₉O₂NS (III.). Durch Erhitzen der Aminosäure auf 210°, Auskochen mit Xylol, mehrfaches Krystallisieren aus Nitrobenzol, schließlich aus W. Nadeln, F. 246—247°, l. in k. NaOH, von schwach anästhesierender Wrkg. In besserer Ausbeute wird die Verb. durch Oxydation von II. mit H₂O₂ in Eg. (Temp. nicht über 70°) u. Verdünnen der h. Lsg. mit dem gleichen Vol. W. erhalten. Wird von konz. HCl im Rohr (125°, 4 Stdn.) wieder zum Chlorhydrat der Aminosäure aufgespalten. — β-(2-Nitro-4-chlorphenylthio)-hydracrylsäure, C₉H₉O₂NCIS. Vom Dichlordinitrodiphenylsulfid aus wie die Nitrosäure I. Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 158—159°. — Äthylester, hellgelbe Nadeln aus A., F. 77°. — β-(2-Amino-4-chlorphenylthio)-hydracrylsäure, C₉H₁₀O₂NCIS. Nadeln aus Bzl., F. 90°. — Chlorhydrat, Nadeln, F. 162—163°. — 7-Chlorbenzoketohydrohepta-1,5-thiazin, C₉H₉ONClS. Temp. bei der Darst. 165°. Nadeln aus A. oder Eg., F. 217°. — Mit Essigsäureanhydrid wird wieder aus dem Thiazin u. der Aminosäure dieselbe Acetylverb. C₁₁H₁₂O₂NCIS (?) erhalten. Nadeln, F. 112—113° bzw. 116°. — 2(?)·7-Dichlorbenzoketohydroheptathiazin, C₉H₇ONCl₂S. Mit SO₂Cl₂ in Bzl. + Chlorbenzol. Durch etwas der zweifach chlorierten Verb. verunreinigt. Nadeln aus Chlorbenzol, Zers. bei 207°. — 2(?)-Äthoxy-7-chlorbenzoketohydroheptathiazin, C₁₁H₁₃O₂NCIS. Nadeln aus Bzl., F. 180°. — β-(2-Nitro-4-chlorphenylsulfo)-propionsäure, C₉H₉O₂NCIS. Blättchen aus A., F. 183—184°. — 7-Chlorbenzoketohydrohepta-1,5-sulfazon, C₉H₉O₂NCIS. Durch Oxydation des Thiazins. Krystalle aus Eg., F. 269°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1415—23. Frankfurt a. M.)

LINDENBAUM.

N. K. Adam, Über die Bindung von Sauerstoff an Hämoglobin und die Kriterien der Adsorption. Die Bindung von O₂ u. Hämoglobin aneinander erfolgt in einem solchen Verhältnis, daß wahrscheinlich nur ein kleiner Teil des Hämoglobinmolekels wirklich von O₂ bedeckt sein kann, wenn die B. von Oxyhämoglobin sich vollzogen hat. Vf. meint daher, man könne den Vorgang nicht als Adsorption ansehen, denn nach ihm besteht letztere darin, daß die adsorbierte Substanz sich gleichmäßig über die ganze Oberfläche verteilt. Die Annahme von Wo. OSTWALD, daß es sich bei der O₂-Bindung durch Hämoglobin um eine Adsorption handle, wird vom Vf. abgelehnt. (Nature 111. 496—97. Sheffield.)

LEWIN.

Jacques Loeb, Die Kolloidnatur der Proteine. Zusammenfassender Vortrag der Forschungsergebnisse des Vf. auf diesem Gebiet. (Science 56. 731—41. 1922. Sep. v. Vf.)

OHLE.

S. E. Sheppard und S. S. Sweet, *Grenzflächenspannungen zwischen Gelatine-lösungen und Toluol*. (Vgl. S. E. SHEPPARD, S. S. SWEET u. A. I. BENEDICT, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1875; C. 1923. I. 98). Vff. haben früher festgestellt, daß die Micellen emulsoider Kolloide in bezug auf Anwachsen u. Vereinigung durch die Orientierung bestimmter Gruppen im Molekül im Sinne der Theorien von HARDY, HARKINS u. LANGMUIR bestimmt sind, u. beabsichtigen nun, das Verh. der wss. Gelatinelsgg. gegenüber fl. Grenzflächen zu studieren. WINKELBLECH (Ztschr. f. angew. Ch. 18. 1953. 19. 1260; C. 1906. II. 1024) hat zuerst die bekannte Häutchenbildung der Gelatine durch Schütteln ihrer verd. Lsgg. mit Bzl. beobachtet. Vff. stellen bei ähnlichen Verss. fest, daß die *B. fester Gelatinehäutchen* lediglich durch gleichzeitige Einw. von Luft verursacht wird. Sie weisen diese „Schaumbildung“ beim Schütteln der Gelatinelsgg. mit Bzl. durch Volumenvermehrung nach. Unter Vorsichtsmaßregeln wie Auskochen, Luftabschluß lassen sich Gelatinelsgg. mit Toluol ohne B. von Häutchen schütteln. Weiter stellen Vff. fest, daß die *Beständigkeit der Gelatineluftschäume* eine Funktion der $[H^+]$ ist. Sie ist am *isoelektrischen Punkt* am größten. Hier ist die Oberflächenspannung von W. gegen Luft am stärksten erniedrigt.

Die Messungen der *Grenzflächenspannungen* zwischen Gelatinelsgg. verschiedener $[H^+]$ u. Toluol führen Vff. in TRAUBES Stalagmometer bei 30, 35, 40 u. 50° aus. Es zeigt sich durchweg ein starkes Anwachsen der Tropfenzahlen nahe dem isoelektr. Punkt. Die stärkste Erniedrigung der Grenzflächenspannung liegt bei $p_H = 4,8$. Die p_H -Tropfenzahl-Kurven zeigen bei längerem Stehen der Lsgg. gewisse Divergenzen, die Vff. auf beginnende *Hydrolyse* zurückführen. Hierbei ist besonders die stärkere Erniedrigung der Grenzflächenspannung bei längerem Stehen auffallend. Vff. deuten die Erscheinung so, daß bei fortschreitender Hydrolyse die Dispersion der Teilchen mithin auch Oberfläche relativ zum Vol. wächst, wodurch die Abnahme der Grenzflächenspannung bewirkt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2797—2805. 1922. Rochester [New York], Lab. d. Eastman Kodak Company.)

LINDNER.

Arthur W. Thomas und F. L. Seymour-Jones, *Die Hydrolyse des Collagens durch Trypsin*. Entgegen der bisherigen, auf älteren Verss. von KÜHNE u. EWALD fußenden Annahme, daß Collagen von Trypsin nur angegriffen werde, wenn es vorher der Schwellung durch Säuren oder Alkalien oder einer Schrumpfung in W. bei 70° unterzogen war, finden Vff. bei Verss. mit Hautpulver die Geschwindigkeit u. den Grad des Angriffs bei 40°, gemessen an der Höhe des Rückstandes nach Zentrifugieren, von der Vorbehandlung so gut wie unabhängig; nur die gewöhnliche Hydrolyse bei stärkster Acidität scheint mit zunehmendem p_H in der Vorbehandlung gesteigert zu werden. Optimaler $p_H = 5,9$. Mit Abnahme der Größe der Substratpartikelchen wird die Hydrolyse schneller, wonach eine Wrkg. an der Oberfläche wahrscheinlich ist. Die Hydrolyse, unterhalb 10 mg Trypsin pro l nicht von der ohne Trypsin verschieden, wächst mit zunehmender Trypsinkonz.; wird aber unter den Versuchsbedingungen nie vollständig. Die Gestalt der Kurve läßt auf eine, wenn auch geringe Umkehrbarkeit des Spaltungsvorganges schließen, ferner auf gleichartigen Verlauf der Trypsinwrkg. auf l. Proteine, die aber wahrscheinlich auch an der Oberfläche der kolloiden Teilchen erfolgt. Es wird noch auf die prakt. Folgerungen für die Verwendung von Trypsin in der *Lederbeize* eingegangen (vgl. WILSON u. GALLUN, Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 834; C. 1922. IV. 974), wobei unter Verwendung der gewöhnlichen Handelsbeizen geringere Konz. als hier in Betracht kommen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1515—22. New York, Columbia Univ.)

SPIEGEL.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

Treat B. Johnson und Elmer B. Brown, *Die Darstellung von Nucleinsäure aus dem Nucleoprotein der Tuberkelbacillen (Tuberkulinsäure)*. (Vgl. Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 187; C. 1922. III. 1381.) Die über H_2SO_4 im Vakuum getrockneten Bacillen wurden durch Extraktion mit trockenem Toluol vom Fett befreit, wobei sie ca. 34,5% an Gewicht verloren. Dabei gehen außer dem Fett noch andere Bestandteile mit in Lsg., denn nach dem Verdampfen des Toluol hinterblieb ein Rückstand, der 2,23% Asche enthielt, bestehend aus 54,58% P_2O_5 , 24,28% CaO, 8,7% MgO u. 12,45% anderer Substanzen, augenscheinlich Na- u. K-Verbb. Beachtenswert ist, daß der Aschengehalt humaner Tuberkelbacillen geringer, aber P-reicher ist, als bei bovinen Tuberkelbacillen, u. daß nach der Toluolextraktion der Aschengehalt im 1. Falle weniger ansteigt u. der P-Gehalt beträchtlich weniger abnimmt als bei den bovinen Tuberkeln. Aus den entfetteten Tuberkelbacillen kann man durch wiederholte 3-std. Extraktion mit sd. 95%ig. A. weitere 8,2% an Substanz abtrennen, die sehr P-reich ist. — Durch Behandlung der entfetteten Bakteriensubstanz mit 3- u. 5%ig. NaOH wurde das Nucleoproteid zerlegt u. die Nucleinsäure mit HCl u. A. als amorpher Nd. ausgefällt u. mehrmals mit A. steigender Konz. gewaschen. Aus 436 g fettfreier Tuberkelsubstanz wurden 7,7 g dieses Prod. erhalten, das keine Biurettrk. mehr gab, wohl aber alle für Nucleinsäuren charakterist. Rkk. In den nach der Entfernung der Nucleinsäure zurückbleibenden Proteinen wurde der N-Gehalt bestimmt u. die N-Verteilung nach VAN SLYKE ermittelt. (Journ. Biol. Chem. 54. 721—30. 1922. New Haven, Yale-Univ.)

OHLÉ.

Treat B. Johnson und Elmer B. Brown, *Die in Tuberkulinsäure enthaltenen Pyrimidine. Die Nucleinsäure der Tuberkelbacillen*. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Hydrolyse mit ca. 20%ig. H_2SO_4 wurden aus der Tuberkulinsäure die beiden Pyrimidine Cytosin u. Thymin erhalten, während Uracil nicht aufzufinden war. Die nach der Abtrennung der Nucleinsäure übrigbleibenden Eiweißstoffe der Tuberkelbacillen enthielten diese beiden Pyrimidine nicht mehr. (Journ. Biol. Chem. 54. 731—37. 1922. New Haven, Yale Univ.)

OHLÉ.

Harold Edward Annett, *Die Enzyme des Milchsaftes des indischen Mohns (Papaver somniferum)*. Die Dunkelfärbung des Milchsaftes beruht auf einem Oxydationsprozeß, der durch oxydierende Enzyme katalysiert wird. Guajactinktur, Pyrogallol, Benzidin u. Tyrosin werden lebhaft oxydiert, in Ggw. von H_2O , jedoch nicht. 3 Jahre altes Opiumpulver wirkte nur noch auf Benzidin oxydierend. — Amylase, Invertase, Maltase, Emulsin oder Urease sind im Milchsaft des Mohns nicht enthalten, möglicherweise jedoch geringe Mengen einer Protease. (Biochemical Journ. 16. 765—69. 1922. Cawnpore, Landwirtschaft. Schule.)

OHLÉ.

A. Goris und P. Costy, *Die Urease der Pilze*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 998; C. 1923. I. 854.) Bei den höheren Pilzen, wie Boletus edulis, findet sich eine Urease, die erst bei 76° zerstört wird. 38° ist das Optimum für die Wrkg. Säuren hemmen schon in kleinen Mengen. HCl u. H_2SO_4 wirken gleich intensiv. Aus jungen Pilzen gemachtes Fermeat ist widerstandsfähiger, als aus alten. Auch die zerstörende Wrkg. der Säuren ist bei 37° am größten. — Alkalien wirken weniger schädigend. — Bei Salzen ist die Wrkg. der Base entscheidend. Ca hemmt stärker als Na, K, NH_4 , Mg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 412—14.)

MÜLLER.

Georges Tanret, *Über einige chemische Substanzen, die im Mutterkorn des Diss und des Hafers enthalten sind*. Vf. hat das Mutterkorn des Diss u. des Hafers

untersucht. I. Diss. Mutterkorn feingepulvert, wird 5 mal mit dem gleichen Gewicht A. bei 85° extrahiert, der alkoh. Extrakt nach Neutralisation mit NaOH dest. Rückstand, teils eine rote wss. Lsg., teils ein Gemisch von Fetten u. Harzen. Das Fett u. Harzgemisch wird mit Ä. aufgenommen; ungel. bleibt das rötliche pulverige Harz (pro kg Diss 50 g Fette u. 10 g Harz). Die Fette werden, nach Vertreiben des Ä., in A. gel., u. in Portionen à 100 g rasch mit der gerade ausreichenden Menge NaOH verseift (40–50 Sek.); die Seifenlsg. wird in viel Ä. (6 l) gegossen. Der Ä. wird abgehoben, gewaschen, mit einer konz. Citronensäurelsg. (200%) geschüttelt; die Citronensäurelsgg. werden mit NH_3 alkalisiert u. scheiden nach Abdunsten des gel. Ä. ein Häutchen aus rohem *Ergotin* aus. Das Harz wird in gleicher Weise behandelt. Das rohe Alkaloid zeigt $[\alpha]_D = +259^\circ$ in Chlf. Ausbeute 0,10 g pro kg. Aus den äth. Lsgg. wurde isoliert: *Ergosterin* roh (1,20 g pro kg), $[\alpha]_D = -114^\circ$ (in Chlf.) — ein Gemisch von *Ergosterin* $[\alpha]_D = -126^\circ$ u. *Fongisterin* $[\alpha]_D = -22^\circ$. Aus dem wss. Anteil (enthält 75 g pro kg Diss) fällt 40%ig. H_2SO_4 einen roten Farbstoff, analog dem *Sklererythrin* von DRAGENDORFF. Nach Entfernung der H_2SO_4 u. Fällung mit Bleisubacetat wurde isoliert: *Mannit* (8,80 g pro kg), *Trehalose* (0,70 g pro kg) u. *Glucose* (2,80 g pro kg). Nach Entfernung der Zucker gelang durch Fällung mit HgCl_2 die Isolierung des Chlorhydrates des *Ergothioneins* $[\alpha]_D = +88^\circ$ (0,40 g pro kg). — II. Hafer. 1 kg lieferte 60 g Fette, 18 g Harz. Die übliche Behandlung gab 1,80 g Roh-Ergotin, 0,80 g Rein-Ergotin $[\alpha]_D = +369^\circ$, *Ergosterin* 0,75 g, $[\alpha]_D = -114^\circ$; der alkoh. Extrakt enthielt 96 g: *Sklererythrin*, *Trehalose*, *Mannit*, *Glucose*, 0,5 g *Ergothionem*. — Das Mutterkorn des Diss u. des Hafers enthält also dieselben Bestandteile wie das Mutterkorn des Roggens. Jedoch ist das Mutterkorn des Diss besonders arm an kristallisiertem *Ergotin*, das des Hafers reicher daran als der Durchschnitt des üblichen Mutterkorns. Das Hafer-Mutterkorn käme also in Betracht als Ersatz des gewöhnlichen Mutterkorns. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 444–48.) BA.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Hugo Haehn, *Abbau der Stärke durch ein System: Neutralsalze + Aminosäuren + Pepton*. (Vorläufige Mitteilung). (Vgl. Fermentforschung 4. 301; C. 1921. III. 350.) Im Verfolg von Inaktivierungsverss. fand Vf., daß Neutralsalze allein ohne organ. Komponente den Stärkeabbau zuwege bringen können, wie dies auch neuerdings wieder durch BIEDERMANN'S Verss. bestätigt wird. (Vgl. Archives néerland. sc. exact. et nat. 7. 151; C. 1923. I. 364.) Vf. benutzte zur Verzuckerung eine Mischung aus gleichen Teilen m/10 KCl-, m/10 NaCl- u. m/10 CaCl₂-Lsg. Nach 22 Stdn. erfolgte bei 37° teilweiser oder vollständiger Stärkeabbau. Schon 0,1 ccm Salzmischung genügten zum vollständigen Abbau. Wurde mehr Salzlsg. gewählt, so erfolgte die Hydrolyse nur bis zum Dextrin, darüber hinaus wurde die Rk. gehemmt. Stärke A (KAHLBAUM) war zur Hydrolyse ungeeignet, ebenso war Kartoffelstärke nicht abzubauen. Der Abbau gelang nur mit einer vom Vf. selbst hergestellten Stärkelsg. Der Grund für dieses negative Verh. gewisser Stärkesorten mußte im Salzmisch liegen, da frühere Verss. erwiesen hatten, daß eine besondere Vorbereitung der Stärkelsg. nicht erforderlich war. Vf. verwandte nun ein Gemisch von Neutralsalzen mit *Aminosäuren*, wodurch eine Vergrößerung des Salzmoleküls u. eine Überführung des Salzes in den Kolloidzustand bewirkt wird. Unter Zusatz von m/10 *Alanin* u. m/10 *l-Leucin* gelang die Hydrolyse mit jeder Stärkelsg. Mit den Aminosäuregemischen *Glykokoll + Tyrosin*, *Leucin + Isoleucin + Glykokoll + Alanin + Tyrosin* war kein Abbau zu erzielen. Verss. mit *Leucylglycin + Alanin + Leucin* fielen zum Teil positiv aus. Besser verlief die Hydrolyse mit *Albumose*. Eine sehr kräftige Hydrolyse wurde erzielt, wenn zu dem Aminosäuren-Neutralsalzgemenge *Witte-Pepton* als Aktivator hinzugenommen wurde.

Eine Durchprüfung der einzelnen Komponenten auf ihre individuelle diastatische Wrkg. ergab, daß das optimale Verhältnis der Komponenten in der Mischung das ausschlaggebende ist. Wichtig ist in physik.-chem. Hinsicht der Dispersitätsgrad der Stärkelsg. Den Hydrolysevorgang denkt sich Vf. so, daß zunächst die Salzionen hydratisiert werden. In der zweiten Phase entstehen Adsorptionsverbindungen der Stärke mit dem NaCl z. B., wodurch das an die Ionen gebundene W. wieder frei wird, u. zwar mit OH- u. H-Ionen, die nun hydrolysieren. Da die Hydratation des Neutralsalzes im Kolloidzustand leichter von statten geht als im molekular-dispersen System, wirken die Aminosäuren unterstützend. Wo Neutralsalze allein diastatisch wirken, müssen die betreffenden Stärkelsgg. eine besonders günstige disperse Phase aufweisen. Die Möglichkeit einer diastat. Wrkg. infizierender Agentien will Vf. ausschließen; er tritt für die Annahme einer rein chemischen Stärkehydrolyse ein. Eine Analogie des vorliegenden Stärkeabbaus zur *Amylase*-wrkg. liegt nahe, denn das System Neutralsalz + Aminosäure + Pepton ist der lebenden Zelle nicht fremd. Vielleicht stellt obiges System das Amylasemodell in einfachster Form dar. (Biochem. Ztschr. 135. 587—602. Berlin.) LEWIN.

M. Ch. Rayner, *Stickstoffbindung durch Ericaceen*. Rein gezogene Sämlinge dieser Pflanzen vermögen in Agar u. in SiO₂-Gallerte mit Salzkonz. 0,05%, bei Ausschluß von gebundenem N gut zu gedeihen. (Bot. Gaz. 73. 226. 1922; Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. A. 237. Ref. SPIEGEL.) BERJU.

T. L. Lyon und J. K. Wilson, *Das Freiwerden organischer Substanz aus den Wurzeln wachsender Pflanzen*. Die nach dem Abernten der in Nährlsgg. gezogenen Pflanzen zurückbleibenden Lsgg. enthielten sämtlich organ. N-Substanz, welche jedoch wenigstens zum Teil aus abgel. oder von den Wurzeln abgestoßenen Pflanzenzellen herrühren konnte. Bei einem Vers. mit Mais war die Menge des organ. N in der Nährlsg. um so geringer, je weiter die Pflanzen in ihrer Entw. fortgeschritten waren. Es scheint daher, daß die organ. N-Verbb. aus den Nährlsgg. durch die Maispflanze um so stärker absorbiert wurden, je mehr sich die Pflanzen ihrer Reife näherten. Die Ggw. von reduzierten Substanzen in den Nährlsgg. wurde durch einige Rkk. nachgewiesen. Peroxydase war in allen Lsgg. enthalten. (Cornell Univ. Agric. Exper. Stat. Juli 1921; Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. A. 217 bis 218.) BERJU.

Désiré Tits, *Die Entwicklungsreize der Champignonsporen: Phycomyces nitens*. Zu Vorverss. erwies sich *Phycomyces nitens* am besten geeignet, der in 5%ig. Rohrzuckerlsg. keine Sporen bildet. Die optimale Temp. für die Entw. der Sporangien liegt bei 22,1°. Die Sporen entwickeln sich in Peptonlsgg. im Konzentrationsbereich 0,7—30% Pepton, jedoch zeigen sie nur im Bereich von 1—5% das n. Aussehen u. maximales Wachstum. In Ggw. von Rohrzucker (0,7%) wird die optimale Peptonkonz. bis zu 0,01% verschoben. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 8. 219—27. 1922. Brüssel, Botan. Inst. d. Univ.) OHLÉ.

E. und G. Nicolas, *Der Einfluß von Hexamethylentetramin und Formaldehyd auf die innere Morphologie und den Chemismus der Bohne*. In kleinen Mengen können Bohnen Hexamethylentetramin u. CH₂O verwerten. Die Entw. der Pflanze, die B. der Ligninsubstanzen u. der Stärke verlaufen n. Sie bauen sich aus CH₂O auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 404—7.) MÜLLER.

Karsten Rodewald, *Über die Widerstandsfähigkeit von Geflügelcholera und Streptokokken gegenüber Sublimat, Carbolsäure und Trypaflavin*. HgCl₂ 1:100 vernichtet die Pathogenität erst nach 3 Stdn. Bei Streptokokken war die Tierpathogenität noch nach 60 Minuten erhalten, nach 120 Minuten nicht mehr. 3%ig. Carbolsäure vernichtet die Pathogenität der Geflügelcholeraabacillen nach 2 Stdn., nach 1—2 Stdn. die der Streptokokken. Trypaflavin vernichtete die Pathogenität erst

nach 24 bzw. 72 Stdn. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 99. 117—20. Freiburg i. Br.) LEWIN.

Ludwig Fleischer und S. Amster, *Über den Einfluß des Mediums auf die Resistenz der Bakteriendesinfektionsversuche mit Hitze*. Niedrige Konz. von Disacchariden erhöhen die Resistenz von Colibacillen gegenüber Hitze. Eine Resistenzabschwächung bewirkten NaBr , NaNO_3 , KCl , CaCl_2 , HgCl_2 in höheren Konz. (beginnend bei $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg.) u. im schwach alkal. Gebiet. Die Resistenzänderung scheint auf kolloidchem. Strukturänderung zu beruhen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 99. 209—20. Göttingen.) LEWIN.

J. Voicu, *Der Einfluß des Humus auf die Empfindlichkeit des Azobakter Chroococcum gegenüber Bor*. In Kulturen dieses Mikroorganismus steigt die N-Bindung in Ggw. schon geringer Mengen von Humus auf ein Vielfaches der ohne Humus beobachteten N-Assimilation. — In humusfreien Kulturen wirkt das B als B(OH) , zugefügt nur wenig tox., dagegen tritt die schädigende Einw. dieser Säure auf den Bacillus um so stärker hervor, je mehr Humus in der Kultur vorhanden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 317—19. 1922.) OHLE.

J. J. Willaman und Askel G. Olsen, *Der Biosbedarf von Backhefe*. Bios ist mit dem wasserl. B-Vitamin nicht identisch, sondern unterscheidet sich von diesem durch seine geringere Löslichkeit in 95%ig. A., seine größere Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien, schlechtere Adsorbierbarkeit an Fullers Erde, Fällbarkeit durch Phosphorwolframsäure u. HgCl_2 . N-Wachstum von Hefe ist ohne Bios unmöglich; Bios ist seiner Natur nach ein Vitamin. Das Wachstum u. die Wachstumsgeschwindigkeit der Hefe ist bis zu einer optimalen Konz. der Biosmenge angenähert proportional. Möglicherweise wirkt das Bios nicht direkt auf das Wachstum, sondern unterstützt die Tätigkeit der Zellfermente. — Über 60 N-haltige Prodd., die bisher untersucht worden sind, haben sich nicht als identisch mit dem Bios erwiesen. (Journ. Biol. Chem. 55. 815—36. St. Paul, Minnesota Univ.) ARON.

Arthur K. Anderson und J. J. Willaman, *Die Vergärung der Glucose durch Fusarium lini*. Der Pilz, Erreger der Fleischwelke, vergärt Traubenzucker unter B. von CO_2 u. A. in gleichem Verhältnis wie Hefe, auch einer geringen Menge Bernsteinsäure. Bei Mangel an Glucose kann er auch A. für Stoffwechsel u. Vermehrung ausnutzen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 108—10. 1922. Minneapolis, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 18. 145. Ref. BAUCH.) SPIEGEL.

Paul H. de Kruijff und John H. Northrop, *Stabile Suspensionen von autoagglutinablen Bakterien*. (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 5. 127; C. 1923. I. 1093.) Die Stabilisierung der Suspensionen (Bacillen der Kaninchen-Septicaemie) wurde erreicht durch Glykokoll-Acetat-Phosphat Puffermischungen von pH 7,5 u. 7,1. Man kann auch Suspensionen in dest. W. verwenden, wenn das n. u. das Immunserum mit Puffersubstanzen von obigem pH anstatt mit 0,85% NaCl -Lsg. verd. werden. Streptococcus haemolyticus Suspensionen wurden mit 0,001-n. NaOH -Lsg. stabilisiert. (Journ. Exp. Med. 37. 647—51. ROCKEFELLER Inst.) LEWIN.

Hans Gellinger, *Experimentelle Beiträge zur Mikrobiologie der Getreidemehle*. 1. Mitteilung. *Über coliartige Mehlbakterien (Schluß)*. VII. Anhang: *Über die Gruppe der Mehlcoli und ihr nahestehender Mikroorganismen in ihrer epidemiologischen Bedeutung, soweit sich darüber Angaben in der Literatur finden*. (VII. vgl. Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 14. 17; C. 1923. III. 399.) Bericht über eine Reihe von Arbeiten, nach denen bereits eine größere Anzahl von „mehlcoli“-artigen Bakterien einwandfrei festgestellt ist, die durch Ausrüstung mit besonderen Eigenschaften bald mehr der Typhus-Paratyphusuntergruppe, bald der Paracoliuntergruppe anzugliedern sind. Da diese Bakterien beim Menschen nicht nur als Kommensale, sondern besonders auch als Parasit auftreten, so haben sie ein Anrecht

auf die Würdigung der Epidemiologen. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 14. 115—24. Bern.) RÜHE.

Arthur H. Smith und W. L. Kulp, *Die Wirkung des Typenwechsels der Darmbakterien auf Urinindican und -phenol*. Bei Zufuhr von *Acidophilus* mit Milchsücker u. Milch kam es zu einer Änderung der Darmflora u., sobald jener 90 bis 100% davon erreichte, zur Abnahme von Indican u. Phenol im Harn. Deren Ausscheidung war aber in 2 Fällen, wo *Acidophilus* in Milchkultur verabreicht wurde, vermehrt, vielleicht infolge des stärkeren Angebots an Tryptophan. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 44. 1922. New Haven, YALE Univ.; Ber. ges. Physiol. 18. 145. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

3. Tierchemie.

Emil André, *Die Öle der Seetiere*. Zusammenhängende Darst. der wissenschaftlichen neueren Forschungsergebnisse auf diesem Gebiete, im besonderen der Arbeiten der Norweger HEYERDAHL, BULL, SCHMIDT-NIELSEN, LEXOW, SCHWENDSEN, der Japaner TSUJIMOTO, TOYAMA, MAJIMA, OKADA, KUBOTA, Hinweis auf die älteren Arbeiten von CHEVREUL. Besprechung der Entdeckung der verschiedenen Fettsäuren der Fischöle, der unverseifbaren Bestandteile, so der in Fischölen gefundenen Alkohole u. KW-stoffe. (Bull. Soc. Chim. de France 33. 469—506.) GROSZ.

J. L. Demjanowski, *Die stickstoffhaltigen Extraktivstoffe der Milch*. (Vgl. Russk. physiol. Journ. 4. 193; C. 1923. III. 259.) Bei Rind u. Pferd wurde in der Milch *Tryptophan* gefunden (ca. 0,0056% der frischen Pulpa beim Pferde). Das Hopkinsche Reagens fällt nicht nur Tryptophan, sondern auch andere organ. Substanzen. (Russk. physiol. Journ. 5. Heft 1—3. 1922; Ber. ges. Physiol. 17. 440. Ref. SEREJSKI.) SPIEGEL.

Ladislau Csáki, *Untersuchungen über farbstoffbildende Fermente in einem Falle von Melanosarkomatosis*. Nach Schilderung der Krankengeschichte, klin. Befunde u. Besprechung der einschlägigen Literatur beschreibt Vf. seine Verss., aus denen hervorgeht, daß im Serum u. Harn von melanot. Personen ein *Melanogen* enthalten ist, das mit *Adrenalin* in Ggw. eines gleichfalls im Blut u. Harn vorkommenden thermolabilen Fermentes bei Brutschranktemp. einen braunen Nd. von Melanin bildet. Dieses Melanogen ist augenscheinlich ident. mit demjenigen, dessen Auftreten auch bei der Addisonischen Krankheit beobachtet wird. Nur tritt in diesem Falle die Bräunung u. B. des Nd. mit Adrenalin erst viel später ein als bei Melanosarkomatosis. Die *Melanine* scheinen demnach Kondensationsprod. von Melanogen mit Adrenalin zu sein. Ihre B. ist nachweisbar bis zu Adrenalinverdünnungen von 1:10000. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 29. 273—87. 1922. Budapest, III. Med. Klinik der Univ.) OHLE.

Hans Simon, *Chininresistente Lipasen im Blutserum und ihre klinische Verwertbarkeit*. Chininresistente Lipasen sind nicht nur bei Leber-, sondern auch bei anderen Erkrankungen im Blutserum vorhanden, ihr Nachweis daher noch nicht zur Erkennung einer bestimmten Organerkrankung klin. geeignet. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 506—7. Berlin.) FRANK.

G. Amantea, *Über die Beziehung zwischen Pankreassekretion und Darmerepsin*. In Bestätigung von Befunden von WEECKERS u. von COHNHEIM wird festgestellt, daß (beim Hunde) weder Unterbindung sämtlicher Ausführungsgänge des Pankreas noch seine Totalexstirpation quant. Veränderungen des Erepsingehaltes im Darmsaft herbeiführt. (Arch. ital. di biol. 71. 64—67. 1922. Rom, Physiol. Univ.-Lab.; Ber. ges. Physiol. 17. 488. Ref. SCHEUNERT.) SPIEGEL.

Marcel Labbé, F. Nepveux und Jean Heitz, *Cholesterinbestimmungen in den Arterienwänden (Aortitis, Obliteration der Arteriae tibiales)*. (Vgl. hierzu auch LEMOINE, C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 1079; C. 1911. I. 342. WINDAUS, Ztschr.

f. physiol. Ch. 67. 174; C. 1910. II. 818.) Wo klin. aortit. Veränderungen festgestellt waren, findet sich auch reichlich Cholesterin in den atheromatösen Gefäßwänden. (C. r. soc. de biologie 88. 1131—34.)

WOLFF.

4. Tierphysiologie.

John P. Peters, Harold A. Bulger und Anna J. Eisenman, *Studien über die Kohlendioxyd-Absorptionskurve des menschlichen Blutes. I. Die offensibaren Schwankungen von pK_1 in der Henderson-Hasselbalchschen Gleichung.* In der HASSELBALCH in logarithmische Form gebrachten HENDERSONschen Gleichung:

$$p_H = pK_1 + \log \frac{[BHC\text{O}_3]}{[H_2CO_3]}$$

ändert sich pK_1 offenbar mit der Hämoglobinkonz. u. der p_H . Die von WARBURG angegebenen Korrektionsfaktoren erwiesen sich bei den Bestst. der Vff. nicht als ausreichend. Es wird deshalb auf Grund quantitativer Bestst. eine Reihe von Kurven aufgestellt, aus denen man die p_H des Plasmas aus dem CO_2 -Gehalt u. der CO_2 -Spannung des Gesamtblutes mit einem Fehler von weniger als $\pm 0,01$ p_H ablesen kann. (Journ. Biol. Chem. 55. 687—707. New Haven.)

ARON.

John P. Peters, Anna J. Eisenman und Harold A. Bulger, *Studien über die Kohlendioxyd-Absorptionskurve des menschlichen Blutes. II. Die Natur der Kurve, welche die Beziehung von p_H zu $BHC\text{O}_3$ darstellt.* (I. vgl. Journ. Biol. Chem. 55. 687; vorst. Ref.) Auf Grund der zwischen 20 u. 80 mm im Blut von 26 Gesunden u. Kranken bestimmten CO_2 -Absorptionskurven wurden die p_H berechnet u. diese Werte gegen $[BHC\text{O}_3]$ auf ein Ordinatenystem aufgetragen. Die so entstehenden Kurven weichen über die Fehlergrenze hinaus von einer geraden Linie ab. Wird der CO_2 -Gehalt mit der CO_2 -Spannung in logarithmischer Form in ein Ordinatenystem aufgetragen, so stimmen die erhaltenen Werte besser auf eine gerade Linie. (Journ. Biol. Chem. 55. 709—16. New Haven.)

ARON.

E. G. Gross, *Der Stoffwechsel der anorganischen Salze. II. Das anorganische Ionen-gleichgewicht nach Verabreichung von Oxalaten und Citraten.* (I. GROSS u. UNDERHILL, Journ. Biol. Chem. 54. 105; C. 1923. I. 1379.) Subcutane Injektionen von Naxalat rufen bei Hunden Tetanie hervor u. führen zu einer Störung des Salz-(Jonen)-Gleichgewichtes im Blute. Na, Cl u. Ca nehmen ab, P u. K zu, Mg bleibt auffällig konstant. Na u. Cl nehmen etwa in gleichem Maße ab, K u. P in gleichem Maße zu. Subcutane Injektionen von Natriumcitrat rufen keine Tetanie hervor, stören auch nicht das Verhältnis der Blutsalze. (Journ. Biol. Chem. 55. 729—38. New Haven.)

ARON.

Edgar Wöhlisch, *Die Rolle des Thrombins bei der Gerinnung des Blutes.* Der isoelekt. Punkt des reinen eigentlichen Fibrinogens liegt im Sauren. Das Thrombin bewirkt die Umwandlung des Fibrinogens in ein Globulin mit einer isoelekt. Zone in der Gegend des Neutralen. Das Fibrin fällt daher bei Blutk. aus. Wahrscheinlich sind Hitzekoagulation u. Gerinnung durch Thrombin gleichartige Prozesse. (Klin. Wechschr. 2. 1073—74. Kiel, Univ., Med. Klin.)

FRANK.

Ernst Billigheimer, *Über die Bedeutung des Kalks im Blut.* Zusammenfassender Aufsatz. (Klin. Wechschr. 2. 1033—36; 1082—84. Frankfurt a. M., Univ., Med. Klin.)

FRANK.

K. Isaac-Krieger und Anna Hiege, *Der Fibrinogengehalt des Blutes bei Lebererkrankungen.* Die Leber hat an der Bereitung des Fibrinogens wesentlichen Anteil. Bei akuter Leberatrophie ist der Fibrinogengehalt vermindert, ebenso bei Parenchymkrankungen der Leber. Die Größe der Leberzellschädigung läßt sich aus der Fibrinogenbest. nicht ermessen. (Klin. Wechschr. 2. 1067—69. Berlin, RUDOLF-VIRCHOW-Krankenh.)

FRANK.

S. E. Dorst und C. A. Mills, *Vergleichende Untersuchungen über Blutgerinnung bei Säugern, Vögeln und Reptilien*. Jedes Lungengewebstoffbrinogen kann mit heterologem Blut gerinnen. Das akt. Prod. ist ein „Phospholipin“ u. ein Eiweißkörper; das erste beschleunigt, der zweite verlangsamt die Gerinnung. — Die Blutgerinnung ist bei allen Tierklassen sehr ähnlich. (Amer. Journ. Physiol. 64. 160—66. 1922. Cincinnati.)

MÜLLER.

O. Flößner, *Frischfärbung von Blutelementen*. „Supravitale“ Färbung gelang mit Rubin oder Indigkarmin nach Vorbehandlung des Blutes mit Na-Citrat oder NH_4 -Oxalat (Beseitigung der Ca-Ionen): Elektive Färbung der Lymphocyten mit Kern, von Blutplättchen nur solcher von n. Gestalt u. Größe. Bei intrakardialer Injektion der genannten Farbstoffe gemeinsam mit Citrat oder Oxalat erfolgt auch, aber weniger regelmäßig, eigentliche Vitalfärbung von Lympho- u. Thrombocyten. (Ztschr. f. Biologie 78. 25—36. [1922.] Marburg, Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

H. Kürten, *Untersuchungen über die Wirkungsweise von Formaldehyd auf Organkolloide*. II. *Formaldehyd und Eiweißquotient*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 133. 126; C. 1923. I. 989.) Bei getrennter Unters. der Globulin- u. Albuminfraktion verschiedener Sera fand Vf., daß das Globulin dem Formaldehyd gegenüber besonders reaktionsfähig ist. Vf. wählte dann den Dispersitätsgrad als Kriterium für die Formaldehydwrkg. u. fand einen gleichmäßigen Übergang der Fällbarkeit der Serumproteine vom hochdispersen u. stabilen Albumin zum labileren u. gröber dispersen Globulin bis zum leichtest fällbaren Anteil, dem Fibrinogen. Globulinreiche Sera reagieren intensiver als globulinarme. Ein mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vorbehandeltes Serum zeigt eine besonders hohe Reaktionsfähigkeit auf Formaldehyd, auch ist die Rk. an den kolloidalen Zustand gebunden, denn das Serumkoagel reagiert nicht mehr auf Formaldehydzusatz wie vorher. Die Verss. in vitro lassen einen Schluß zu auf die Möglichkeit einer innerdesinfektor. Wrkg. des Formaldehyds durch Bindung an Bluteiweiß u. die intensivere Wrkg. des Formaldehyds auf die leichter fällbaren Serumbestandteile. (Biochem. Ztschr. 135. 536—45. Halle a. S.)

LEWIN.

J. Mellanby und C. C. Wood, *Der Einfluß von Kohlensäure auf den Ionenaustausch zwischen Blutkörperchen und Serum*. 1. Die Volumzunahme der Erythrocyten durch Zunahme der CO_2 -Spannung wird erzeugt durch Vermehrung von Ionen in der Zelle, die aus leicht ionisierbarem Material entstehen, u. durch langsame Diffusion dieser Ionen nach außen. 2. Bei Umwandlung von CO_2 -freiem Blut in n. Blut nimmt das Alkali der Serummasche um 23%, bei CO_2 -Sättigung um 72% zu. 3. Im Hammelblut ist nur 0,119% KCl, von dem etwa 5% unter CO_2 -Einfluß aus oder in die Erythrocyten wandert. K ist ional vorhanden. 4. Der Gesamt-Cl-Gehalt von n. Blut ist um 2,3%, von CO_2 -gesätt. Blut um 13% niedriger als bei CO_2 -freiem Blut. Anorgan. Sulfat u. Phosphat ist unwesentlich. 5. Der CO_2 -Transport hängt nahe mit dem Na-Gehalt zusammen. Na diffundiert leicht zwischen Zellen u. Serum. 6. Na u. Cl treten im Erythrocyten mit irgendeinem Zellbestandteil in besondere chem. Beziehung. 7. Hämoglobin hat mit dem CO_2 -Austausch nichts zu tun. (Journ. of Physiol. 57. 113—28. 21/3. London.)

MÜLLER.

Rudolf Mond, *Untersuchungen über den Zustand der Eiweißkörper des Plasmas und Serums*. I. *Sind die Serumeiweißkörper an Alkali gebunden?* Bei n. Blutr. ist nur ein ganz kleiner Teil des Na im Serum an Eiweiß gebunden. Die Eiweißkörper sind überwiegend nicht als Salze im Serum enthalten. — Zwischen dem isoelekt. Punkt der Globuline u. n. Rk. liegt ein Minimum der Pufferwrkg. Die Pufferungskurve hat stark S-förmigen Verlauf. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 199. 187—93. Kiel, Physiol. Inst.)

MÜLLER.

Alexis Carrel und Albert H. Ebeling, *Über antagonistische wachstumsfördernde und wachstumshemmende Substanzen im Serum*. (Vgl. Journ. Exp. Med. 36. 365; C. 1923. I. 1053.) Die durch CO_2 aus Serum ausgefällten Substanzen

fördern das Wachstum von in vitro Gewebeskulturen. In Seren, die von *Globulin* befreit waren, verlief das Gewebewachstum langsamer. Die hemmende Wrkg. von homologem Serum auf die wachsenden Zellen ist bedingt durch die antagonistische Wrkg. fördernder u. hemmender Substanzen im Serum. (Journ. Exp. Med. 37. 653—58. ROCKEFELLER-Inst.) LEWIN.

D. Jaumain, *Neutralisation der toxischen Sera durch das Serum der sensiblen Tiere*. N. Rinderserum u. n. Meerschweinchenserum, zusammen bebrütet, geben Nd. u. das erste verliert dabei an Giftwrkg. für das Meerschweinchen, ebenso Ziegenserum an Giftwrkg. für Kaninchen nach Bebrütung mit Serum dieser Tierart. Erhitzen des schützenden Serums auf 56° hebt seine Schutzwrgk. auf. (C. r. soc. de biologie 88. 1213—14. Brüssel, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

F. Lecomte de Nouy, *Über das Oberflächengleichgewicht von Serum und bestimmten kolloidalen Lösungen*. Fügt man zu Serum eine kleine Menge glykochol-saures oder taurocholsaures Na als Pulver oder gel., so nimmt die Oberflächenspannung stark ab, steigt aber vom Minimum aus sofort wieder an. Daran schließt sich die n. proportional der Zeit verlaufende Abnahme. Die schnelle Wiederherstellung ist im Anfang einer *Gelbsucht* unbedingt notwendig; sonst würde schwere Hämolyse die Folge sein. — Prinzipiell das gleiche, aber schwächer, wurde mit *Gummiarabicum*, *Gelatine*, *Eieralbumin* gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1258—59. 8/5. 1922.) MÜLLER.

Theobald Smith und Ralph B. Little, *Über die Resorption spezifischer Agglutinine in homologem Serum bei Verfütterung an Kälber in den ersten Lebensstunden*. (Vgl. SMITH, ORCUTT u. LITTLE, Journ. Exp. Med. 37. 153; C. 1923. I. 1342.) Das Serum der Kuh hat für das Kalb eine fast so gute schützende Wrkg. wie das Colostrum. Die im Serum enthaltenen Antikörper wurden bei Einverleibung per os gut resorbiert. (Journ. Exp. Med. 37. 671—83. Princeton, N. Y.) LEWIN.

P. Lecomte du Noüy, *Über die Oberflächenspannung des Serums. V. Die Beziehung zwischen der Senkung-Zeit Relation und den Serumantikörpern*. (IV. vgl. Journ. Exp. Med. 36. 115; C. 1923. I. 1465.) Der Kürze halber nennt Vf. die Senkung der Oberflächenspannung in Relation zur Zeit Zeitsenkung. Bedingt ist diese durch Adsorption in den oberflächlichen Schichten der akt. Substanzen. Die Zeitsenkung eines Serums steigt nach Immunisierung. Die maximale Senkung tritt bei einer Serumverdünnung von 1:10000 ein. Der Effekt ist sicher auf die Antikörper zurückzuführen, da die Injektion homologer Zellen oder indifferenten Substanzen die Zeitsenkung nicht beeinflusst. Refraktometr. zeigten die Sera keine Veränderung. (Journ. Exp. Med. 37. 659—68. ROCKEFELLER-Inst.) LEWIN.

Richard Prigge, *Die Wirkung der intravenösen Zufuhr großer NaCl-Mengen*. III. *Die Beeinflussung der Antikörperproduktion*. (II. vgl. Dtsch. Arch. f. klin. Med. 139. 1; C. 1922. III. 1063.) Bei mit Hämolysinen immunisierten Kaninchen tritt durch intravenöse Zufuhr von 1—2 ccm 20%ig. NaCl-Lsg. pro kg Verminderung der Hämolysinmenge ein. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 142. 216—21. Frankfurt a. M.) MÜLLER.

Marcel Le Fèvre de Arric, *Die Wirkung der metallischen Kolloide auf Diphtherietoxin, Staphylotoxin und Staphylolysin*. Die genannten Bakteriengifte werden durch kolloidale Edelmetalle nicht beeinflusst, durch Fe u. besonders Mn modifiziert u. inaktiviert; Vf. hält dies mit Wahrscheinlichkeit für einen Oxydationsvorgang, wobei die kolloidalen Metalle wie Oxydasen als O-Überträger wirken. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 27. 277—317. Brüssel, Univ.; Ber. ges. Physiol. 18. 149—50. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

James E. Mc Cartney und Peter K. Olitsky, *Trennung der Tozine des Shiga-schen Dysenteriebacillus*. (Vgl. OLITSKY u. KLIGLER, Journ. Exp. Med. 31. 19; C. 1920. III. 364.) Durch Unterdrückung der Exotoxinproduktion mittels Anaërobiose

wird in der Kultur direkt das reine Endotoxin gebildet. Die Dualität des Bacillengiftes wird weiter bewiesen durch Studien über die Diffusion der beiden Toxine durch Kollodiumsäckchen in der Bauchhöhle von Kaninchen u. in vitro. (Journ. Exp. Med. 37. 767—79. ROCKEFELLER-Inst.) WOLFF.

Wilhelm Berger, *Die Versuche zur Isolierung und zur Analyse der Antikörper*. Übersichtsreferat mit ausführlicher Literaturangabe. (Klin. Wchschr. 2. 1176—80. 1226—28. Basel, Hygien. Inst.) FRANK.

G. H. A. Clowes und Homer W. Smith, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Befruchtung und das Wachstum gewisser mariner Eier*. (Vgl. Proc. Soc. exp. biol. 18. 120; C. 1922. III. 89.) Eier von *Asterias Forbesii* (vgl. *Arbacia punctulata* in n. Seewasser befruchtet u. dann in CO₂-freies Seewasser gebracht, entwickeln sich n. bis zum 16. Zellstadium bei p[H'] 8,2—5,2. — Sie sind am leichtesten zu befruchten bei p[H'] 7,2—7,0. Zwischen 7,0—6,2 können Eier, in mehr alkal. Medium übertragen, noch befruchtet werden. Die Ursache liegt in Veränderungen der Eihülle, nicht der Spermatozoen. — CO₂ hat, abgesehen von der Beeinflussung der H', keine spezif. Wrkg. auf die Befruchtung, dagegen hemmt sie die Teilung u. Entw. (Amer. Journ. Physiol. 64. 144—59. 1922. Indianapolis u. Woods Hole.) MÜLLER.

J. Dragoiu, F. Vlès und M. Rose, *Cytologische Folgen durch Senkung der äußeren p_H auf die Entwicklung des Seeigels*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 133; C. 1923. I. 1601) Die Eier von *Paracentrotus lividus* zeigen bei Zunahme des Säuregrades zuerst Verzögerung der Entw., dann Strukturänderungen im Protoplasma u. Kern, endlich Cytolyse, ähnlich wie bei hämol. Stoffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 409—11.) MÜLLER.

Sabato Visco, *Über den Nährwert der Samen von Ervum ervilia*. IV. (III. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 30. II. 379; C. 1922. III. 844.) Die früheren Unterss. hatten ergeben, daß die ausschließliche Verfütterung des Mehls dieser Pflanze für Ratten unzulänglich ist u. daß diese Unzulänglichkeit vermutlich auf das Fehlen notwendiger Eiweißstoffe bzw. Aminosäuren zurückzuführen sei. Diese Annahme wird nunmehr dadurch bestätigt, daß die Ratten bei einer Zulage von 5—10% Casein das Ervummehl reichlich fressen, ohne Gewichtsverluste oder Symptome einer Avitaminose zu zeigen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 31. I. 391—94. 1922.) OHLE.

G. Mouriquand und P. Michel, *Über die Selbstimmunisierung gegen die unzureichenden Kostformen*. Bei Verabreichung von Hafer u. Heu mit sterilisiertem Citronensaft entwickelt sich bei Meerschweinchen ein langsam verlaufender chron. milder Skorbut. Man hat den Eindruck, als ob die Tiere nach den ersten Schüben der Krankheit sich bei der gleichen Kost besserten u. an die Nahrung gewöhnen würden, ein Vorgang, der als eine Art Selbstimmunisierung betrachtet wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1639—42. 1922.) ARON.

H. A. Mattill, *Die Verwertung von Kohlehydraten durch Ratten, denen das Vitamin B entzogen ist*. Respirationsverss. an Ratten ergaben bei Fütterung mit u. ohne Vitamin B (Hefe) gleiche respirator. Quotienten beim Grundumsatz (nüchtern). Nach Nahrungsaufnahme waren die Quotienten der vitaminfreien Gruppe etwas niedriger, was auf einen Halbhungerzustand deutet. Nach Fütterung von Rohrzucker oder Glucose stiegen die respirator. Quotienten in der vitaminfrei u. vitaminreich gefütterten Gruppe von Tieren gleichartig an, vielleicht in der vitaminfrei gefütterten etwas langsamer, infolge verzögerter Resorption. Jedenfalls sprechen die Verss. nicht dafür, daß Vitamin B speziell auf den Kohlehydratstoffwechsel einwirkt. (Journ. Biol. Chem. 55. 717—27. Rochester.) ARON.

E. Wollmann und M. Vagliano, *Über die Wirkung von Vitamin A bei parenteraler Einverleibung*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 88. 163; C. 1923. III. 266.)

Ratten reagierten auf Injektion von *Lebertran* ebenso gut wie bei oraler Einverleibung des Vitamin A. (C. r. soc. de biologie 88. 336—38.) LEWIN.

L. Jean Bogert und Elizabeth J. Mc Kittrick, *Studien über anorganischen Stoffwechsel. I. Beziehungen zwischen Calcium- und Magnesiumstoffwechsel.* Zusatz von täglich 6 g Mg-Citrat zur Nahrung vermehrte regelmäßig die Mg-Ausscheidung in Harn u. Kot u. auch die gesamte Ca-Ausscheidung, Zusatz der gleichen Menge Ca-Lactat regelmäßig die Ca-Ausscheidung u. anscheinend auch in geringem Grade die gesamte Mg-Ausscheidung, deren Zunahme aber nur bei 2 von 4 Versuchspersonen im Harn auftrat. (Journ. Biol. Chem. 54. 363—74. 1922. Manhattan, Kansas State Agric. Coll.) SPIEGEL.

L. Jean Bogert und Elizabeth E. Kirkpatrick, *Studien über anorganischen Stoffwechsel. II. Die Wirkungen säure- und basenbildender Ernährung auf den Calciumstoffwechsel.* (I. vgl. vorst. Ref.) Bei basenbildender Kost trat stets deutliche Verminderung des Ca im Harn ein, bei säurebildender deutliche Vermehrung in 3 von 4 Fällen, der Prozentsatz der Ausscheidung durch den Kot steigerte sich bei der ersten u. verminderte sich bei der zweiten. Bei dieser zeigten 3 Personen deutliche Zunahme der gesamten Ca-Ausscheidung, 2 verstärkte negative Ca-Bilanz, obwohl kein Ca-Mangel in der Kost bestand. Während der basenbildenden Periode war bei 3 Personen die Gesamtausscheidung an Ca verringert, bei 2 auch die bestehende negative Bilanz, während sie bei beiden anderen verstärkt wurde (wofür hier Ca-Mangel der Kost so gut wie vollständige Erklärung gibt). (Journ. Biol. Chem. 54. 375—86. 1922. Manhattan, Kansas State Agric. Coll.) SPIEGEL.

L. Jean Bogert und Ruth K. Trail, *Studien über anorganischen Stoffwechsel. III. Der Einfluß von Hefe und Butterfett auf die Calciumassimilation.* (II. vgl. vorst. Ref.) Zusatz von Hefe zu prakt. vitaminfreier Grundkost setzte bei 3 von 4 Personen die Ca-Ausscheidung herab, so daß bei 2 die vorher negative Bilanz positiv wurde, bei 1 etwa ins Gleichgewicht kam. Ähnlich wirkte Ersatz der vorher gereichten Nußmargarine durch Butterfett. (Journ. Biol. Chem. 54. 387—97. 1922. Manhattan, Kansas State Agric. Coll.) SPIEGEL.

Charles H. Hunt, A. R. Winter und R. C. Miller, *Ein Faktor, der möglicherweise die Assimilation des Calciums beeinträchtigt.* Der Ca-Stoffwechsel zweier Milchziegen wurde durch Verabreichung von außerordentlich fein auf Stärke verteiltem $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ günstig beeinflusst. Die Art der physikal. Verteilung der Ca-Salze kann für die Assimilation sehr bedeutungsvoll sein. Darauf ist wahrscheinlich zurückzuführen, daß das Ca aus Grünfutter besser resorbiert wird als aus demselben Futter in getrocknetem Zustand. In den Zellen der grünen Pflanzen sind die Ca-Salze viel feiner verteilt. (Journ. Biol. Chem. 55. 739—42. Wooster, Ohio, Agric. Exper. Stat.) ARON.

G. O. Broun, Philip D. Mc Master und Peyton Rous, *Das Verhältnis zwischen Blutzerstörung und der Ausscheidung von Gallenfarbstoff.* Hunde zeigen nach Anlegung der Gallenfistel deutlichen Abfall des Bilirubin gehaltes, gefolgt von sekundärer Anämie. Den Schwankungen im Hämoglobingehalt entsprechen ähnliche der Bilirubinmenge, jedoch nicht in quantitativem Verhältnis, da die für den Organismus notwendige Bilirubinmenge zurückgehalten wird. (Journ. Exp. Med. 37. 733—57. ROCKEFELLER Inst.) WOLFF.

B. Stuber, *Über eine neue Funktion der Schilddrüse und die biologische Bedeutung des Jods.* Beim Kaninchen erfolgte die Methylierung intravenös eingeführter Guanidinessigsäure sehr rasch. Nach der Injektion tritt ein erheblicher Anstieg der Blutkreatin-Kreatininwerte auf. Nach Entfernung der Schilddrüse trat diese Erscheinung nicht auf, das schilddrüsenlose Tier hat die Fähigkeit zur Methylierung der Guanidinessigsäure verloren. Durch Zufuhr sowohl von Schilddrüsenpräparaten wie auch von J in anorgan. Form per os wurde das Verh. n. Die wirksame Sub-

stanz der Schilddrüse wäre demnach das J. (Klin. Wchschr. 2. 931—32. Freiburg, Univ., Med. Klin.) FRANK.

P. Wels, *Der Einfluß der Röntgenstrahlen auf Eiweißkörper*. I. Mitteilung. Durch Bestrahlung von *Pferdeserumglobulin* mit Röntgenstrahlen nimmt die Viscosität zu als Zeichen beginnender Aggregatbildung; unter Umständen tritt Koagulation ein. Die Oberflächenspannung nimmt ab, ebenso im Serum u. Lsgg. von *Albumin*. Bei allen dreien wird die Rk. nach der sauren Seite hin verschoben, besonders deutlich bei alkal. Rk. der Lsg. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 199. 226 bis 236. Kiel.) MÜLLER.

Erwin Mehra, *Über Permeabilität des Herzens für Kalium*. Bei der diastol. K-Vergiftung des Froschherzens wird weder K vom Herzmuskel aufgenommen, noch adsorbiert. (PFLÜGERS Arch. der Physiol. 199. 194—96. Graz, Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

H. Elias und F. Kornfeld, *Über die Wirkung saurer Phosphatlösungen bei Tetanie*. Die intravenöse Injektion von sauren Phosphatlsgg. in größeren Mengen (ca. 15 g NaH_2PO_4) führte zu einer Steigerung der elektr. Erregbarkeit der Nerven u. nach einem Intervall von durchschnittlich 2 Stdn. zu einem langdauernden Tetanieanfall. (Klin. Wchschr. 2. 1206—9. Wien, Univ., I. med. Klin.) FRANK.

Cecil K. Drinker, Louis A. Shaw und Katherine B. Drinker, *Ablagerung und weiteres Schicksal korpuskulärer Teilchen (Mangandioxyd und Mangan-metasilicat) bei intravenöser Injektion an Katzen und Kaninchen*. (Vgl. DRINKER u. SHAW, Journ. Exp. Med. 33. 77. LUND, SHAW u. DRINKER, Journ. Exp. Med. 33. 231; C. 1921. I. 636. 1005.) MnO_2 von Teilchengröße nicht über 1 μ , gel. in Akaziensaft, der mit NaCl-Lsg. verd. ist, wird Katzen intravenös injiziert. Zuerst Ablagerung in der Lunge, dann Übergang zur Leber, so daß deren Mn-Gehalt steigt; nach 168 Stdn. fast völlig ausgeschieden. Bei Kaninchen findet keine Ablagerung in der Lunge statt, demgemäß schnellere Ausscheidung. Von MnSiO_3 (*Rhodonit*), Korngröße der einzelnen Suspensionen von 1,3—2,0 μ wechselnd, werden bei Katzen die größeren Aufschwemmungen mehr in der Lunge, die feineren mehr in der Leber abgelagert; Übergang zur Leber nur im Ausmaße der Ausscheidung, so daß der Mn-Gehalt der Leber nicht mit der Zeit ansteigt. In der Leber deutliche Vermehrung des fibrösen Gewebes, in der Lunge wahrscheinlich. Ausscheidung erst in ca. 50 Tagen beendet. Bei Kaninchen Ablagerung nur in der Leber. (Journ. Exp. Med. 37. 829—50. Physiol. Lab., HARVARD Medical School, Boston.) WOLFF.

Max Baurmann und Adolf Thiessen, *Die Struktur im Glaskörper des Auges*. Die Alterungsvorgänge im Glaskörper werden durch Elektrolyte beeinflusst. *Rhodan-* u. *Hydroxylionen* in $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. verzögern das Auftreten der Alterungserscheinungen. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1922. 125—28.) LEWIN.

Ernest Edward Tyzzer, *Arsenverbindungen bei der Behandlung der Blackhead-erkrankung bei Truthühnern*. (Vgl. TYZZER u. FABIAN, Journ. Exp. Med. 35. 791; C. 1923. I. 694.) „Blackhead“ ist infektiöse Enterohepatitis. *Neosalvarsan* wirkt günstig, mindert die Sterblichkeit an spontaner Erkrankung, ist aber wegen seiner Inkonstanz u. ausgesprochenen Giftigkeit für junge Truthühner nicht brauchbar. *Atoxyl* gibt ungünstigere Resultate. *Arsenige Säure*, mit dem Futter gegeben, wirkt in kleinen Dosen nicht prophylakt., in größeren nicht heilend. *Tryparsamid* (*N-Phenylglycinamid-p-arsinsäure* von JACOBS u. HEIDELBERGER, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1587; C. 1920. I. 367), 1 g/kg intravenös oder subcutan, wirkt nicht tox., verursacht klin. Besserung u. erhebliches Absinken der Sterblichkeit. Bei Erkrankung durch Überimpfung sind die Ergebnisse weniger günstig. Die Lebererkrankung wird besser beeinflusst als die der Lunge; stärkere Resorption des nekrot. Parenchyms u. schnellere Zerstörung des Erregers. (Journ. Exp. Med. 37. 851—73. HARVARD Medical School, Abt. f. vergleich. Pathol., Boston.) WOLFF.

John R. Murlin und Henry A. Mattill, *Die abführende Wirkung von Hefe*. Beim Menschen wirkt Hefezugabe zum Essen meist abführend. 4 getrocknete Hefekuchen riefen auch bei Hunden beschleunigte Darmentleerung hervor. Die Menge der Faeces u. ihr N nimmt zu, gleichzeitig wird aber das N der Hefe im Körper ausgenutzt. — Die Darmfäulnis läßt etwas nach, die Harnsäure im Harn nimmt stark zu. — Gekochte Hefe ist weniger wirksam als rohe, doch wird jene leichter verdaut. (Amer. Journ. Physiol. 64. 75—96. Rochester.) MÜLLER.

Carlo Fedeli, *Experimentaluntersuchung über die Wirkung des Blütenstaubs auf das Herz*. Die Verss. wurden mit 1—2%ig. Lsgg. eines wss. Extraktes aus dem Blütenstaub der Pinie angestellt, die man auf ein isoliertes überlebendes Froschherz (von *Bufo vulgaris*) auftropfen ließ. Man beobachtet eine allmähliche Abnahme der Herztätigkeit, die bei Verwendung konz. Lsgg. zu diastol. Stillstand führt. Bei Vergiftungen mit schwachen Basen läßt sich der n. Zustand des Herzens durch Auswaschen mit Ringerlsg. wieder herstellen. Die Wrkg. dieser Blütenstaubextrakte steht derjenigen des Kaffeins sehr nahe. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 31. I. 390—91. 1922.) OHLE.

L. B. Winter und W. Smith, *Wirkung von Insulin auf die Blutzuckerkonzentration*. (Vgl. Journ. of Physiol. 57. 100; C. 1923. I. 709.) Wenn durch Insulin bei Kaninchen der Blutzucker auf 50 mg.% gefallen ist u. die Tiere Krämpfe haben, so findet man nach der Methode von WOOD-OST keine Cu-reduzierende Substanz im Blut. Es ist aber ein rechtsdrehendes, durch α -Naphthol nachweisbares *Kohlenhydrat* vorhanden, das durch Säurehydrolyse keine Cu-reduzierende Substanz bildet. — In Leber u. Muskel dieser Tiere findet sich neben Spuren Glykogen ein ähnlicher Stoff. — Es scheint, daß das Glykogen n. in diese Zuckerform umgewandelt wird. (Nature 111. 810. Cambridge.) MÜLLER.

J. A. Hewitt, *Die Natur des Blutzuckers*. Entgegnung auf WINTER u. SMITH (Journ. of Physiol. 57. 100. Brit. Medical Journal 1923. I. 12. 590; C. 1923. I. 711. 553. III. 80; vgl. auch vorst. Ref.) bzgl. Einw. des *Insulins* auf den Blutzucker. (Brit. Medical Journal 1923. I. 994—95.) FRANK.

H. Whitridge Davies, Charles G. Lambie, D. Murray Lyon, Jonathan Meakins und William Robson, *Über den Einfluß von Insulin auf Acidosis und Lipämie bei Diabetes*. Unter gleichzeitiger Verabfolgung von Kohlenhydraten u. Insulin sahen Vg. die Lipämie u. die Ketonämie prompt verschwinden. Trotz der Vermehrung des Blutzuckers wurde die Acidose günstig beeinflusst. (Brit. Medical Journal 1923. II. 847—49. Edinburgh.) LEWIN.

J. H. Burn, *Die Beeinflussung der Insulinwirkung durch Hypophysenextrakt und andere Stoffe*. Bei nicht narkotisierten Kaninchen hemmt oder hindert gleichzeitige Injektion von Extrakt aus dem Hinterlappen der Hypophyse die nach Insulin auftretende Hypoglykämie u. die Krämpfe. Der Extrakt allein wirkt nicht entsprechend stark steigernd auf den Blutzucker. — Injektion von Hinterlappenextrakt nach Insulin beseitigt die ausgebrochenen hypoglykämischen Krämpfe u. steigert sofort den Blutzucker. — Umgekehrt unterstützt vorherige Ergotoxininjektion die Insulinwrkg. Es hebt die Adrenalinglykämie u. Glykosurie auf. Insulin vermindert diese stark, Hinterlappenextrakt hemmt sie. — Vorderlappenextrakt oder Extrakte von Milz, Schilddrüse, Gehirn, Thymus u. Histamin beeinflussen die Insulinwrkg. nicht. — Die im Hinterlappenextrakt wirksame Substanz wird durch n. Alkali in der Kälte zerstört. — Die Sympathicuslähmung durch Ergotoxin hindert den sonst durch Glykogenumwandlung erfolgenden Wiederanstieg des Blutzuckers. Die Insulinwrkg. ist noch nicht ganz verständlich, jedenfalls keine reine sympath. Leberwrkg. wie bei Adrenalin. (Journ. of Physiol. 57. 318—29. Hampstead, National Inst.) MÜLLER.

K. Schirp und R. Wachter, *Kresival Bayer*. Bericht über gute klin. Erfolge mit *Kresival* (BAYER), einem 6% kresolsulfosaures Ca enthaltenden Sirup, bei Behandlung chron. u. akuter Katarhe der Respirationsorgane. (Münch. med. Wechschr. 70. 846—47. Scheidegg, Kinderheilstätte.) FRANK.

Rebel, *Aktive Wurzelhautbehandlung*. *Trypaflavin* zeigte sich besonders wirksam als fl. histotropes Antisepticum, in 1 oder $\frac{1}{2}$ %ig. wss. Lsg. in den Kanal gebracht. (Dtsch. Zahnärztl. Wochenschr. 1923. Sep. v. Vf.) FRANK.

Robert Latzel, *Über die Verstärkungsmöglichkeit bactericider Substanzen durch hypertonische Traubenzuckerlösungen*. Durch hyperton. Traubenzuckerinjektionen wurde die Wrkg. des *Trypaflavin* beträchtlich erhöht. Es wurde *Osmon*, 50%ig. Traubenzuckerlsg. in Ampullen (Herst. Pharmaz. Industrie A.-G., Wien) verwendet. (Wien. klin. Wechschr. 36. 463—65. Wien, Spital d. barmherz. Brüder.) FRANK.

Walter Koerting, *Ist Gynergen unschädlich?* *Gynergen*, das weinsaure Salz des *Ergotamins* (Herst. Chem. Fabr. vorm. SANDOZ, Basel) ist zwar sehr wirksam, aber ein in der jetzigen Dosierung keineswegs unschädliches Mittel. (Klin. Wechschr. 2. 1160—61. Prag, Univ., Geburtshilf. Klin.) FRANK.

Ernst Neubauer, *Dehydrocholsäure, ein wirksames, praktisch ungiftiges Glied der Gallensäuregruppe*. Das *dehydrocholsäure Na* ist prakt. ungiftig, wirkt stark cholagog, erhöht den Gallensekretionsdruck u. die Stabilität der Galle gegenüber der Fällungswrkg. von CaCl_2 . (Klin. Wechschr. 2. 1065—67. Wien, Med. Klin.) FRANK.

Frederick W. Mott, *Die Behandlung der Paralyse mit Tryparsamid*. Übersicht über bisher erzielte Erfolge in der Behandlung der Paralyse u. von Trypanosomenkrankheiten mit *Tryparsamid*. Durch Eindringen desselben in die Cerebrospinalfl. sind bessere Resultate als mit andern As-Präparaten erzielt worden. (Brit. Medical Journal 1923. II. 24—25.) FRANK.

James F. Couch, *Der toxische Bestandteil von Greasewood (Sarcobatus vermiculatus)*. Als Ursache der tödlichen Vergiftungen bei der Benutzung als Schaffutter wurde der hohe Gehalt an K-Oxalat, neben Na-Oxalat ermittelt (ca. 11,54% anhydr. Oxalsäure in der ganzen Pflanze, bezw. 12,2% in den Blättern). Tox. Alkaloide, Glucoside u. Saponine fehlen, ebenso HCN u. deren Verb. (Amer. Journ. Pharm. 94. 631—41. 1922. Washington, Pathol. Divis., U. St. Depart. Agricult.) DIE.

Luigi Tocco, *Über die Vergiftung durch Carlina gummifera*. II. Mitteilung. *Pharmakologische Untersuchungen über das wirksame Prinzip der Carlina gummifera (Kaliumatraktylat)*. (Vgl. Rif. med. 36. 742; C. 1922. III. 292.) *K-Atraktylat* (l. c.) ist gelblich, von bitterem, adstringierendem Geschmack, l. in W. mit saurer Rk. u. in wss. A., unl. in Ä., Chlf., Aceton, wird durch Säuren oder Alkalien in H_2SO_4 , Valeriansäure, ein Kohlenhydrat u. eine noch nicht definierte komplizierte Verb. gespalten. Es ist für alle Tierarten außer den Wirbellosen giftig, besonders für Fische. Die Vergiftungserscheinungen bei diesen, Fröschen u. Säugetieren werden eingehender beschrieben. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 26. 171—86. 1922. Messina, Ist. di farmacol. etc.; Ber. ges. Physiol. 18. 159—60. Ref. WACHTEL.) SPIEGEL.

Luigi Tocco, *Über die Vergiftung durch Carlina gummifera*. III. Mitteilung. *Pharmakologische Untersuchungen über Kaliumcarlinat*. (II. vgl. vorst. Ref.) Das von LEFRANC aus der Wurzel isolierte K-Carlinat bildet weiße prismat. Nadeln mit viel Krystallw. von frischem, salzigem Geschmack, ll. in W. mit saurer Rk., l. in w. 60%ig. A., wl. in absol. A. Beim Erhitzen schm. es im Krystallw. unter Abgabe desselben, verkohlt dann. Mit AgNO_3 weißer Nd., unl. in Essigsäure. Wrkg. nur örtlich, ätzend. Die Giftigkeit der *Carlina* ist danach ausschließlich durch das K-Atraktylat bedingt. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 26. 291—95. 1922. Messina, Ist. di farmacol. etc.; Ber. ges. Physiol. 18. 160. Ref. WACHTEL.) SPIEGEL.

Luigi Tocco, *Über die Vergiftung durch Carlina gummifera*. IV. Mitteilung. *Chemische und pharmakologische Untersuchungen über einige Salze und über die Spaltprodukte der Atraktylsäure und ihre Wirkung in Beziehung zu ihrer chemischen Konstitution*. (III. vgl. vorst. Ref.) Ba-, Mg- u. Na-Atraktylat, für alle Tierklassen höchst giftig, erzeugen die gleichen Symptome wie das K-Salz. — Außer den früher angegebenen Spaltprodd. entstehen mit KOH *Atraktysin* u. *Atraktyligenin*, mit H_2SO_4 *Atraktyliretin*. Atraktysin, gummiartige M. von stark süßem Geschmack, l. in W. u. A. mit leicht saurer Rk., unl. in Ä., erzeugt örtlich ödematöse Schwellung, Entzündung u. Nekrose. Atraktyligenin, Krystalle, sehr süß, ist unl. in W., sl. in Ä., ungiftig. Im Originalreferat ist ferner die Rede von einem aus K-Atraktylat durch Säuren neben Harzen entstehenden unl. „Atraktylat“, das wenig giftig ist, in großen Dosen nur leichte Erregung, Diurese u. Diarrhöe, örtlich ödematöse Schwellung hervorruft. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de therap. 26. 421—39. 1922. Messina, Ist. di farmacol. etc.; Ber. ges. Physiol. 18. 160. Ref. WACHTEL.) SPIEGEL.

V. Novaro, *Über die pharmakodynamische Wirkung von Krötengift*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 824; C. 1923. I. 983.) Die Wrkg. des Giftes hängt im wesentlichen von seinem Gehalt an *Adrenalin* ab. Das Gift gibt auch alle Adrenalinrkk. Die hypertensive Wrkg. ähnelt sehr der des Adrenalins. Die Wrkg. ist stärker ausgesprochen nach Durchschneidung des Vagus. In Konz. von 1:5000 bis 1:200000 bewirkt das Gift eine Kontraktion des isolierten Darmes, während Adrenalin erschlaffend wirkt. Die Pupille erweitert das Krötengift. Die Pankreassekretion wird gehemmt, die Speichelsekretion gefördert. Das Gift bewirkt Glucosurie. (C. r. soc. de biologie 88. 371—73. Buenos-Aires.) LEWIN.

Lester B. Dragstedt und Silber C. Peacock, *Studien über die Pathogenese der Tetanie*. I. *Die Kontrolle und Heilung der parathyreoiden Tetanie durch die Kost*. (Vgl. DRAGSTEDT, Journ. of infect. dis. 27. 452; C. 1921. I. 926.) Die nach Entfernung der Epithelkörperchen auftretende Tetanie ist eine Intoxikationsercheinung; die tox. Substanzen stammen aus dem Magen-Darmkanal; es sind wohl größtenteils tox. Amine, die aus reichlicher Eiweißkost durch proteolyt. Bakterien gebildet werden. Dementsprechend konnten Hunde bei fleischlosem Futter die Entfernung der Epithelkörperchen monatelang überleben, ohne Symptome der Tetanie zu zeigen. Diese Drüsen produzieren kein lebenswichtiges Hormon. (Amer. Journ. Physiol. 64. 424—34. Chicago, HULL Physiol. Lab. d. Univ.) WOLFF.

P. J. Hanzlik, *Experimenteller Plumbismus durch Zuführung von metallischem Blei bei Tauben*. (Vgl. HANZLIK u. PRESHO, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 21. 123. 131. 145; C. 1923. III. 86. 93.) Es wird der Verlauf der chron. Vergiftung von Tauben mit metall. Pb beschrieben. Als Symptome treten auf schneller Verlust an Körpergewicht, allmählicher an Freßlust, allmähliche Depression, Verlust des Gleichgewichts, Durchfall, Steigerung der Kropfperistaltik, Schwingenfall, Lähmung der Beine, deutliche Abzehrung. Die Sektion zeigte hauptsächlich allgemeine Atrophie der Skelettmuskulatur, zuweilen Dunkelfärbung der Schleimhaut von Dickdarm u. After. Als tödliche Dosis wurde meist 0,16—0,57 g pro kg gefunden. Die chron. Vergiftung scheint hier eher durch Häufung der Schädigungen als durch Speicherung des schädlichen Stoffes zustande zu kommen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 97. 183—201. San Francisco, STANFORD Univ.) SPIEGEL.

G. Buglia, *Neue Untersuchungen über die Giftwirkung der Extrakte aus dem Körper junger, noch durchscheinender Aale auf das Blut*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 39; C. 1922. I. 1118.) Die Einw. der intravenös eingespritzten wss. Extrakte auf die Gerinnbarkeit des Blutes wechselt mit der eingegebenen Menge. Kleine, nicht tödliche Dosen steigern sie (positive Phase), große, schnell tödliche vermindern sie oder heben sie auf (negative Phase), nach mittleren

lassen sich beide Phasen nebeneinander beobachten. Außerdem treten Hämolyse u. Gelatinierung des Blutkuchens auf, vermutlich die hauptsächlichsten Ursachen der tödlichen Vergiftung. (Arch. ital. de biol. 71. 1—7. 1922. Pisa, Univ.; Ber. ges. Physiol. 18. 98. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

6. Agrikulturchemie.

A. Densch und Th. Hunnius, *Die Wirkung erhöhter Kohlensäurezufuhr auf Sand und Kulturböden*. Bei Kulturverss. im humusfreien Sande zu Erbsen unter verschiedenen äußeren Kulturbedingungen, bei denen im Durchschnitt aus einer Stahlbombe pro qm Bodenfläche pro Tag 15,5 Liter CO_2 verabfolgt wurden, wurde eine Verminderung der Erträge durch die Erhöhung des CO_2 -Gehaltes der Luft einwandfrei festgestellt. Verss. auf einem in guter Kultur befindlichen humosen Sandboden u. auf einem mäßig zers. Seggenmoor zu Kartoffeln zeitigten keinen sicher nachweisbaren Einfluß der CO_2 . Auch bei Verss. mit Guanol, das vom Standpunkte der CO_2 -Wrkg. geprüft wurde, konnte keine CO_2 -Wrkg. festgestellt werden. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. II. 241—52.) BERJU.

J. B. Neller, *Der Einfluß wachsender Pflanzen auf Oxydationsprozesse im Boden*. Quantitative Bestst. des vom Boden abgegebenen CO_2 zeigen den fördernden Einfluß wachsender Pflanzen (Buchweizen, Gerste, Sojabohnen, Felderbsen) auf dessen Oxydationsvorgänge. (Soil science 13. 139—59. 1922. New Jersey agric. exp. stat.; Ber. ges. Physiol. 18. 65—66. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

W. Rudolfs, *Schwefeloxydation in „schwarzen alkalischen“ Böden*. (Vgl. HELBRONNER u. RUDOLFS, C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1378; C. 1923. I. 693.) Kleinere Mengen S bringen in solchen Böden geringe oder keine Änderungen der [H] hervor, größere in ausgesprochenem Maße, indem der S oxydiert wird u. mit zunehmender Oxydation Carbonate in Dicarbonate übergehen. (Soil science 13. 215—29. 1922. New Jersey agric. exp. stat.; Ber. ges. Physiol. 18. 66. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

Selman A. Waksman und Robert L. Starkey, *Über Wachstum und Atmung von Schwefel oxydierenden Bakterien*. *Sulfomonas thiooxydans* oxydiert elementaren S u. daher ebenfalls $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ vollständig zu H_2SO_4 zum Unterschied von anderen S-oxydierenden Bakterien, wie *Sulfomonas denitrificans* oder *S. thioparus*, die Thio-sulfate in Sulfate u. S bezw. Persulfate zerlegen. Seinen C-Bedarf deckt der Organismus aus dem CO_2 der Atmosphäre, ist aber unfähig, ihn aus Carbonaten oder organ. Substanzen zu assimilieren. Das Verhältnis zwischen oxydiertem S u. assimiliertem C hängt ab von der S-Quelle u. beträgt bei Verwendung von elementarem S 31,8, bei $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 64,2. Von der durch die S-Verbrennung gelieferten Energie werden nur 6,65% zur Red. des CO_2 u. Assimilation des C ausgenutzt, ein Wert, der noch beträchtlich höher liegt, als der für die Ausnutzung der Lichtenergie bei der CO_2 -Assimilation der höheren Pflanzen (0,5—3%). — Sulfate üben keinen schädlichen Einfluß auf die S-Oxydation aus. Wenn ein solcher auftritt, so ist der nicht den SO_4^{2-} , sondern den Kationen zuzuschreiben. Nitrate setzen sowohl das Wachstum, als auch die Atmung der Bakterien herab. — Zwischen der anwesenden S-Menge u. seiner Oxydationsgeschwindigkeit besteht eine ähnliche Beziehung wie für die Zuckerkonz. u. Gärgeschwindigkeit bei Hefen bezw. für die Nitritkonz. u. Nitratb. bei den N-oxydierenden Bakterien. Die Oxydationsgeschwindigkeit erreicht ihr Maximum bei Anwendung von 25 g S auf 100 ccm Nährlsg., ohne daß größere S-Quantitäten von schädlicher Wrkg. sind. — Dextrose übt in Konz. < 5% keinen merklichen störenden Einfluß aus, Pepton dagegen bereits in einer Konz. von 0,1% u. bringt die S-Oxydation bei einer Konz. von 1% fast zum Stillstand. — Gegen H_2SO_4 ist *Sulfomonas thiooxydans* sehr wenig empfindlich. Noch durch eine Anfangskonz. von 0,25 Mol. H_2SO_4 wird die

S-Oxydation nur wenig verringert; erst bei 0,5 mol. Lsgg. tritt ein schädlicher Effekt deutlich hervor. Der Organismus kann diese Säure produzieren bis zu einer Konz. von 1,5 Mol., ohne abgetötet zu werden. Sein Wachstum erreicht ein breites Maximum bei einer $[H]$ von $p_H = 2,0-5,5$. Nach der alkal. Seite fällt die Wachstumskurve steil ab, weniger steil nach der sauren Seite. (Journ. Gen. Physiol. 5. 285—310. New Brunswick, New Jersey Landwirtsch. Versuchstation.)

OHLE.

Jacob S. Joffe, *Studien über Schwefeloxydation in Gemischen von Schwefel, Floats und Boden.* (Vgl. LIPMAN, WAKSMAN u. JOFFE, Soil science 12. 475; C. 1922. III. 407.) Es wird zunächst der Vorgang der Oxydation von S zu H_2SO_4 durch W. u. O_2 , besonders bzgl. des O_2 -Verbrauchs durch die Bodenmikroben eingehend untersucht, dann der Einfluß der Rk. des Bodengemisches auf jenen Vorgang (bei Erreichung von $p_H = 2,8$ bleibt weitere Durchlüftung der Versuchskulturen ohne Einfluß), schließlich der Verlauf der B. von l. Phosphaten aus Mineralphosphaten in S-Bodengemischen. (Soil science 13. 107—18. 1922. New Jersey agric. exp. stat.; Ber. ges. Physiol. 18. 66—67. Ref. DÖRRIES.)

SPIEGEL.

Selman A. Waksman, *Bei der Oxydation von Schwefel im Boden beteiligte Mikroorganismen.* III. *Zur Isolierung von Schwefelbakterien aus dem Boden benutzte Nährböden.* (II. vgl. vorst. Ref.) Es wird eine Einteilung der Schwefelbakterien u. eine Zusammenstellung der für die einzelnen Gruppen u. Arten angegebenen Nährböden gegeben. Für Thiooxydants werden außer dem bei der ersten Isolierung benutzten, wegen zu starker KH_2PO_4 -Pufferung wenig geeigneten die folgenden angegeben: 1. p_H ca. 4,0: 0,2 g $(NH_4)_2SO_4$, 0,5 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,25 g $CaCl_2$, Spur $FeSO_4$, 3 g K_2HPO_4 , 10 g S in 1 Liter W. — 2. p_H ca. 3,0: S, $(NH_4)_2SO_4$ u. $MgSO_4$ wie bei 1., 0,01 g $FeSO_4$, 2,5 g $Ca_3(PO_4)_2$, 80 ccm n. K_2HPO_4 -Lsg., 20 ccm n. H_3PO_4 -Lsg., mit W. zu 1 Liter; beide Nährböden an 3 Tagen hintereinander je $\frac{1}{2}$ Stde. in strömendem Dampf sterilisieren. — 3. 5 g $Na_2S_2O_3$, 0,1 g NH_4Cl , 0,25 g $CaCl_2$, 3 g KH_2PO_4 , 20 g Agar auf 1 Liter. (Soil science 13. 329—36. 1922. New Jersey agric. exp. stat.; Ber. ges. Physiol. 17. 413—14. Ref. WOLFF.)

SPIEGEL.

Selman A. Waksman, *Bei der Oxydation von Schwefel im Boden beteiligte Mikroorganismen.* IV. *Ein fester Nährboden für Isolierung und Kultur des Thiobacillus thiooxydants.* (III. vgl. vorst. Ref.) Der l. c. zuletzt beschriebene Nährboden wurde durch weiteren Zusatz von 0,1 g $MgCl_2$ verbessert u. wird nun besonders empfohlen. Jede Kolonie erscheint von Gipskrystallen umgeben. (Journ. of bacteriol. 7. 605—8. 1922; Ber. ges. Physiol. 18. 146—47. Ref. WOLFF.)

SPIEGEL.

Selman A. Waksman, *Bei der Oxydation von Schwefel im Boden beteiligte Mikroorganismen.* V. *Bakterien, die Schwefel bei saurer und bei alkalischer Reaktion oxydieren.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Thiooxydants oxydiert S am ausgiebigsten auf sauren oder neutralen Böden; auf alkal. Böden beteiligt sich auch *Thiobacillus B*, physiolog. dem *Th. thioparus* von BELJERINCK ähnelnd. Während der erste in wie üblich behandelten Böden gewöhnlich nicht, reichlich aber in zuvor mit S behandelten auftritt, findet sich der zweite gewöhnlich in jenen. Beide oxydieren S bei $p_H = 9,8$ bis 1,0. (Journ. of bacteriol. 7. 609—16. 1922; Ber. ges. Physiol. 18. 147. Ref. WOLFF.)

SPIEGEL.

Irving A. Denison, *Die Natur gewisser Aluminiumsalze im Boden und ihr Einfluß auf Ammoniak- und Salpeterbildung.* Vf. schließt, daß Al-Salze in sauren Böden vorkommen mögen, aber nicht ihre saure Rk. verursachen, sondern ihre B. erst den Bodensäuren verdanken. Sie fördern die Tätigkeit ammonifizierender, hemmen aber diejenige nitrifizierender Bakterien; am wirksamsten zur Verringerung der tox. Wrkg. zeigte sich $CaCO_3$, besser als Phosphate, von denen $CaHPO_4$ dem $Ca_3(PO_4)_2$ überlegen ist. (Soil science 13. 81—106. 1922. Urbana, Agric. exp. stat. of Illinois; Ber. ges. Physiol. 18. 67. Ref. DÖRRIES.)

SPIEGEL.

P. L. Hibbard, *Einige Versuche zur Verbesserung unfruchtbarer alkalischer Böden durch Gips und andere Behandlungen*. Ist der Boden nur durch übermäßigen Salzgehalt unfruchtbar, so genügt Auslaugen mit W. Zu großer Gehalt an Alkali in Form von Silicat, Carbonat oder Dicarbonat läßt sich bis zu gewissem Grade durch CaSO_4 mildern, zur Erreichung voller Fruchtbarkeit ist danach noch auszulaugen. (Soil science 13. 125—34. 1922. Berkeley, Univ. of California; Ber. ges. Physiol. 18. 67. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

Harlan W. Johnson, *Die Beziehung der Wasserstoffionenkonzentration in Böden zu ihrem „Kalkbedürfnis“*. Zwischen dem Kalkbedürfnis, bestimmt nach dem Verf. von VEITCH, u. der elektrometr. bestimmten $[\text{H}^+]$ besteht im ganzen keine Beziehung, das Verf. von TRUOG scheint Ergebnisse zu liefern, die als Kombination zwischen jenen beiden aufgefaßt werden können. Bei Böden von gleichem Typus bestehen Beziehungen zwischen der scheinbaren Säuremenge u. der Stärke der Säuren. (Soil science 13. 7—22. 1922. Iowa agric. exp. stat.; Ber. ges. Physiol. 18. 67. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

D. H. Wester, *I. Mangan-, Wasser-, Aschen- und Eisengehalt einer Anzahl in derselben Gärtnerei gezüchteter Rosen und des Bodens, worauf sie wuchsen. II. Eine Bemerkung über den Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Asche (resp. Mangan) und an Trockensubstanz bei Blüten und Samen*. (Vgl. Pharm. Weekblad 58. 1613. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 32. 16; C. 1922. I. 358. 1299). I. Die untersuchten Rosen enthielten in 100 g getrocknetem Material 2,4—8,79 mg Mn, in 100 g Asche 46,36 bis 145,52. Wasser-, Aschen- u. Mn-Gehalt gehen zwar wenig auseinander, zeigen aber doch derartige Unterschiede, daß man ein verschieden selektives Vermögen dem Mn des Bodens (mit 10 mg Mn in 100 g) gegenüber annehmen kann. II. Der Aschen- bzw. Mn-Gehalt der Blumen u. Samen hängt offenbar mehr mit dem Trockensubstanzgehalt zusammen als mit dem an W. Die anorgan. Bestandteile häufen sich zweifellos mehr in den festen Zellbestandteilen als im Zellsaft. In Zusammenhang mit der Tatsache, daß vielfach anorgan. Elemente als wesentliche Bestandteile organ. Zellsubstanzen aufgefunden wurden (Mg im Chlorophyll, Fe in der Oxydase, Ca in Gummisubstanzen), scheint diese Beobachtung von Interesse. (Arch. der Pharm. 261. 1—4.) DIETZE.

M. Wagenaar, *Einige Angaben über die Empfindlichkeit von Insekten gegen Cyclondampf*. Aus verschiedenen Literaturangaben u. eigenen Verss. wird hergeleitet, daß die Giftigkeit des Cyclondampfes die von HCN übertrifft. Cyclon besteht aus 90% Cyankohlensäureester u. 10% Chlorkohlensäureester. Einige Insekten, besonders solche mit starkem Chitinpanzer, so Mehlwürmer, einige Getreidekäfer, ferner manche Bakterien sind weniger empfindlich, letztere besonders, wenn sie in Schleim gehüllt sind. (Pharm. Weekblad 60. 649—54. Rotterdam.) GROSSF.

W. M. Atwood, *Physiologische Studien über die Wirkung von Formaldehyd auf Weizen*. Die mit Rücksicht auf die Verwendung von Formaldehyd als Saatbeize vorgenommenen Unterss. ergaben, daß CH_2O langsam durch die Samenschale eindringt, die Tätigkeit der Diastase verzögert, die Atmung u. die auf Abbau von Peroxyden gerichtete Katalasewrkg. herabsetzt. (Botan. gaz. 74. 233—63. 1922. Corvallis [Ore.], Oregon agric. exp. stat.; Ber. ges. Physiol. 17. 471. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

Max Asam, *Eiweißarme, aber zuckerreiche Fütterung schwerer Arbeitspferde*. Durch Fütterungsverss. mit hochwertigen Futterrunkeln an Pferden wurde festgestellt, daß während der Winterfütterung die Runkel den Hafer bis mindestens zu $\frac{1}{3}$ ersetzen kann. (Journ. f. Landw. 71. 16—50. Breslau, Univ.) BERJU.