

Chemisches Zentralblatt.

1923 Band III.

Nr. 9.
(Wiss. Tell.)

29. August.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

E. P. Häussler, *Die Entwicklung der organischen Chemie bis 1800*. IV. In Fortsetzung früherer Veröffentlichungen (Schweiz. Apoth.-Ztg. 60. 465; C. 1922. III. 1317) wird die Gewinnung organ. Verbb. durch Dest. besprochen u. zwar von *Campher, A., Fuselöl, Essig-, Ameisen-, Benzoesäure, Vanillin, Betulin, Zimtsäure, Zimtaldehyd, Eugenol, Isothiocyanallyl (Senföl), Benzaldehyd, Safrol, Menthol* usw. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 61. 293—97. 311—13. 338—41.) DIETZE.

Emil Schulze, *Versuche zur Bestimmung der Spannkraft von Gasen und Dämpfen*. Vf. beschreibt einfache Vorr. zur Bestätigung des Boyleschen Gesetzes u. der Zustandsgleichung, zur Best. des Spannungs- u. des Ausdehnungskoeffizienten der Luft, zur Veranschaulichung der Gleichheit des Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Gase, der Verschiedenheit des Sättigungsdruckes verschiedener Fil. bei gleicher Temp. u. des Sättigungsdruckes des H_2O -Dampfes im luftgefüllten Raume. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 36. 86—92. Altenburg.) BÖTTGER.

Wilhelm Volkmann, *Zum Sieden bei verschiedenem Druck*. Ein Rundkolben (ca. 8 cm Durchmesser), der W. enthält, wird durch einen dreifach durchbohrten Kork verschlossen. Durch die mittlere Durchbohrung ist ein Projektionsthermometer, durch die eine seitliche eine bis zum Boden reichende mittelstarke Glasröhre von 1,5 m Länge, durch die andere seitliche Bohrung ein rechtwinklig gebogenes Rohr geführt, an dessen horizontalen Schenkel ein seitliches, aufwärts gerichtetes Spitzchen angeschmolzen ist. Man erhitzt das W. zum Sieden, beobachtet den konstant bleibenden Kp., verschließt den horizontalen Schenkel des gebogenen Rohres, so daß der Dampf durch das Spitzchen ausströmt, u. stellt das Emporsteigen des W. im geraden Rohr sowie das Steigen des Kp. fest. Der Überdruck kann bis auf $\frac{1}{8}$ Atm. gesteigert werden. Weiter verschließt man das lange Rohr u. verbindet den horizontalen Schenkel des anderen mit der Wasserluftpumpe, so daß, da die Luft nur durch das Spitzchen eintreten kann, ein verminderter Druck im Kolben entsteht u. der Kp. niedriger wird. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 36. 111—13. Berlin-Steglitz.) BÖTTGER.

E. Winterhalder, *Zwei gasvolumetrische Versuche zur Wassersynthese und Bleisuperoxydzerlegung*. In einem Schiffchen wägt man $\frac{1}{2}$ g HgO ab u. erhitzt es in einem Reagensglas aus schwer schmelzbarem Glas bis zur völligen Zers. Der O_2 wird in einer Bürette aufgefangen. Ferner fällt man eine etwa 20 cm lange Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glas, in der sich ein zweites Schiffchen mit $\frac{1}{2}$ g HgO befindet, mit H_2 bis zur Verdrängung der Luft u. leitet noch etwa 70 ccm H_2 in eine zweite Bürette, worauf der Hahn, durch den die H_2 -Zufuhr erfolgte, verschlossen wird. Beim Erhitzen des HgO in der Röhre entsteht W., u. das Vol. des dabei verbrauchten H_2 ist das Doppelte von dem Vol. des zuvor dargestellten O_2 . Ersetzt man das HgO durch PbO_2 (0,6 g) u. verfährt wie zuvor (die Zers. des PbO_2 in PbO u. aus O_2 erfolgt in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glas, die einerseits durch einen Kork mit Hahn, andererseits durch einen Kork mit geradem Glasrohr verschlossen ist), so läßt sich nachweisen, indem man das zunächst entstandene PbO durch H_2 reduziert, daß das PbO_2 doppelt so viel O enthält als das PbO . (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 36. 117—18.) BÖTTGER.

E. Winterhalder, *Zur Analyse des Ammoniaks*. 20—25 ccm trockenes, luft-freies NH_3 , die sich in einer Bürette befinden (Absperrrf. Hg, Paraffinöl oder W. mit Paraffinölschicht), leitet man über stark erhitzte Stahlspäne in eine kleine Gas-pipette u. wieder zurück. Dann hat sich das Vol. verdoppelt. Um den schädlichen Raum möglichst (bis auf 2 ccm) herabzumindern, schließt man die Stahlspäne als 2—3 cm lange Schicht in eine beiderseits zu verjüngende ebensolange Röhre aus schwer schmelzbarem Glas von 6—8 mm Weite ein. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 36. 120. Villingen i. Baden.) BÖTTGER.

P. Rischbieth, *Löslichkeit des Kohlendioxyds in Wasser*. Man füllt eine Gas-bürette von unten her mit CO_2 , schließt beide Hähne, gießt in den Trichteraufsatz etwa 20 ccm W. u. bläst nach dem Öffnen des oberen Hahnes so viel als möglich W. in die Bürette. Die wieder verschlossene horizontal gehaltene Bürette wird nun kräftig geschüttelt, wieder aufrecht gestellt u. der obere Hahn geöffnet. Wird der Vers. bei 15° ausgeführt, so tritt weder W. in die Bürette ein, noch entweicht aus ihr Gas. Bei tieferen Tempp. geschieht das erstere, bei höheren das letztere. Mithin löst das W. bei 15° sein eigenes Vol. an CO_2 . (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 36. 120. Hamburg.) BÖTTGER.

A. P. Laurie, *Chemische Verbindung und Sir Alfred Ewings magnetisches Atom*. Vf. entwickelt eine Reihe von Anschauungen über die Rk. zweier Atome zu einem Molekül unter der Annahme, daß am Atombau Elektronen mit magnet. Eigenschaften (Magnetonen) beteiligt sind, welche um den Kern rotieren. Die zugrunde gelegte Theorie des magnet. Atoms geht auf EWING (Philos. Magazine [6] 43. 493; C. 1922. I. 1261) zurück. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 42. 352—62. [1922].) BECKER.

A. P. Laurie, *Versuche mit einem Modell, welches die Verbindung zweier Atome zeigt, welche Magnetonen rings um einen positiven Kern enthalten*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. beschreibt an einem beweglichen Modell die Vorgänge, welche in den Magnetonenbahnen vor sich gehen, u. die Stellung, welche die Magnetonen einnehmen, wenn seine Atome zu einem Molekül zusammentreten. Entwickelt sind die vom Vf. vertretenen Prinzipien an Modellen von H_2O , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , dem Benzolring u. den aliph. C-Ketten. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 43. 72—84.) BECKER.

F. Rinne, *Bemerkung über die feinbauliche Konstruktion der Materie als Ursache technisch bedeutsamer Eigenschaften der Stoffe*. Zusammenfassende Übersicht der neuesten Anschauung über Atom- und Krystallbau u. dessen Beziehung zu den mechan. Eigenschaften der Materie. (Glückauf 58. 1505—7. Leipzig.) BECKER.

C. D. Niven, *Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion durch einen festen Körper*. Es wird durch eine mathemat. Entw. ein Integral abgeleitet, welches es ermöglicht, unter bestimmten Voraussetzungen die Zeit zu berechnen, während deren eine Rk. von einem Oberflächenelement eines festen Körpers bis zu einem bestimmten Punkt in seinem Innern fortschreitet. Die Formel wird auf einen Körper mit ebener, kreiszylindr. oder kugeligler Begrenzungsfläche angewendet. (Chem. News 126. 183—86.) BÖTTGER.

E. H. Buchner, *Isotope*. Zusammenfassender Vortrag. (Chem. Weekblad 20. 314—19. Amsterdam.) BECKER.

L. Smith, *Über die Atomgewichte*. Histor. Überblick über die Atomtheorie bis zur Ggw. (Svensk Kem. Tidskr. 35. 123—36. Stockholm.) GÜNTHER.

N. A. Kolossowski, *Bemerkungen zu den Abhandlungen von P. N. Pawlow „über den molekularen Zustand reiner Flüssigkeiten“*. Die theoret. Schlüsse von PAWLOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1008. 1175. 1728; C. 1923. III. 330) werden bloß durch geometr. Fehler verursacht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 613—16. 1917.) BIKERMAN.

G. Preuner (unter Mitwirkung von **O. Roder**), *Über anormale Osmose durch Kolloidmembranen*. Trennt eine Kolloidmembran konz. (innere) u. verd. (äußere)

Salzlg., so rührt das Potentialgefälle, das die bewegliche geladene Fl. von der verd. nach der konz. Lsg. treibt u. dadurch die abnorme Osmose bewirkt, von der Diffusion des Salzes her. Für eine Reihe von Elektrolyten, wie KCl, KBr, K_2SO_4 , K-Oxalat, K_2 -Citrat u. $K_4Fe(CN)_6$ werden Steighöhenkurven u. Potentialdifferenzkurven (als Funktion der Verdünnung), die sich beide als ähnlich erweisen, dargestellt. — Da die Diffusions-Potentialdifferenz zwischen den beiden Membranoberflächen abhängt von dem Konzentrationsgefälle innerhalb der Membran, ist die abnorme Osmose bei ruhenden Membranen eine andere als bei rotierenden Membranen. — Im ersten Falle, bei stagnierenden Lsgg., ist die Konz. an der Oberfläche der Membran in der verd. Lsg. viel größer als in den übrigen Teilen dieser Lsg. Der Quotient aus den Konz. an beiden Wandungen nimmt bei wachsender Konz. der inneren Lsg. ein Max. an, u. zwar bei einer Konz., für die bei äußerer EMK. u. gleicher Konz. zu beiden Seiten der Membran die Elektroosmose u. demnach das elektrokinet. Adsorptionspotential ζ einen Maximalwert erhält. Es erklärt sich dies, wenn man annimmt, daß der Diffusionskoeffizient des Salzes bei dieser Konz. ein Minimum hat. — Letzteres steht im Einklang damit, daß die Diffusions-Potentialdifferenzen mit Membran viel größer sind als ohne. Der Elektrolyt verhält sich in der Membran so, als ob die Wanderungsgeschwindigkeit v des Anions vermindert wäre, u. zwar um so stärker verringert, je größer ζ ist. Da dann in der Gleichung für die Diffusionspotentialdifferenz $\frac{u-v}{u+v}$ u. der

Quotient aus den Konz. etwa bei derselben Konz. der inneren Lsg. maximale Werte annehmen wie ζ , fallen die Maxima der Diffusions-Potentialdifferenzen der abnormen Osmose u. der Elektroosmose, angenähert zusammen. — Bei rotierenden Membranen sind die Konz. an den Membranoberflächen wenig verschieden von den Konz. im Innern der Lsgg., weil das Konzentrationsgefälle außerhalb der Membran sich auf eine dünnen adhärierende Schicht beschränkt. Die Diffusionspotentialdifferenzen nehmen mit wachsender Konz. der inneren Lsg. bis zu relativ hohen Werten dieser Konz. zu. Aus diesem Grunde u. wegen der gesteigerten rein osmot. Wrkkg. tritt für die Flüssigkeitsüberführung kein Maximum ein. — Das Maximum der abnormen Osmose hat also an Kollodiummembranen einen anderen Grund als an Kollodium-Gelatinemembranen, wenn es nach LOEB (vgl. Journ. Gen. Physiol. 4. 463; C. 1922. I. 1389 u. früher) durch die Zunahme der Diffusionspotentialdifferenzen u. die Abnahme der Membranladung bei wachsender Konz. der inneren Lsg. bedingt ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 54—64. Kiel, Univ.)

REGLIN.

C. E. Mendenhall und Max Mason, *Schichtenbildung beim Absetzen feiner Teilchen*. Vff. untersuchen die Schichtenbildung beim Absetzen usw. Suspensionen von gepulvertem Quarz, Glas u. Gestein der Cucurachaformation vom Panamakanal. Bereits eingetretene Schichtenbildung verschwindet nach mehrstd. Stehen des Gefäßes in einem Raum mit konstanter Temp. Gefäße mit Suspensionen, die in der Nähe eines Fensters stehen, zeigen geschichtete Absetzung, unter gleichen Verhältnissen auf einer langsam sich bewegendem Drehscheibe bleibt sie aus. Es zeigt sich, daß die Schichtenbildung auftritt, wenn quer durch die Fl. Temperaturunterschiede vorhanden sind. Die Temperaturunterschiede können primär die Ursache der Schichtenbildung nicht sein. Sie verursachen Konvektionsströme, welche ihrerseits schichtenweise Ablagerung der Suspensionen bewirken. (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 199—202. Wisconsin, Univ.)

LINDNER.

Max Mason und C. E. Mendenhall, *Theorie des Absetzens feiner Teilchen*. Vff. stellen in Fortsetzung ihrer Unterss. (vgl. vorst. Ref.) über Schichtenbildung beim Absetzen von Suspensionen fest, daß die durchschnittliche Absetzungsgeschwindigkeit in geringem Maße beim Fallen der Teilchen abnimmt. Für die Anzahl der Schichtungen ist das Temperaturintervall innerhalb der Suspension maßgebend. Die

Anzahl der Ablagerungen nimmt mit der Abnahme der Temperaturdifferenz zu. Andererseits steigt bei gleichen Temperaturdifferenzen die Anzahl der Ablagerungen mit der Konz. an suspendierten Teilchen. Vf. bestimmen annähernd die Undurchsichtigkeit der suspendierten Substanz pro ccm u. stellen dabei fest, daß die Verteilung in den einzelnen Schichten fast genau gleichförmig ist. Auch aus diesen Tatsachen folgern Vf., daß *Konvektionsströme* die Ursache der schichtweisen Ablagerungen sind. (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 202—7. Wisconsin, Univ.)

LINDNER.

John Driver und James Brierley Firth, *Die Sorption gesättigter Dämpfe durch Holzkohle*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1126; C. 1921. III. 1227). Es wurde die Sorption verschiedener Fl. (*Methylbenzoat*, CCl_4 , *Chlf.*, *Bzl.*, *Äthylpropionat*, *Ä.*, CS_2 , *Toluol*) durch Tierkohle u. vom *W.*, *Chlf.*, *Bzl.* u. *Ä.* durch verschiedene Sorten von pflanzlicher Kohle (Kienruß, Zuckerkohle, Kokosnußkohle aus der Schale u. aus der Frucht) untersucht. Die Sorption der Fl. ist ihrem Betrag nach mit den einzelnen Fl. sehr verschieden (am größten bei CS_2 , am kleinsten beim Toluol), das Gleichgewicht wird beim *Ä.* u. CS_2 sehr schnell, beim Methylbenzoat u. Äthylpropionat auffallend langsam erreicht. Von den pflanzlichen Kohlen ist Kienruß am wirksamsten (1 g absorbiert 0,3842 ccm *W.*, 0,4361 ccm *Chlf.*), am wenigsten wirksam die Kokosnußkohle aus der Schale (1 g absorbiert 0,0513 ccm *W.* u. 0,2235 ccm *Chlf.*). Die Zeit zum Erreichen des Gleichgewichts ist ebenfalls sehr verschieden. Längeres Erhitzen der Kohle beeinflußt ihre Aktivität u. ihre Sorptionskapazität. 48-std. Erhitzen auf 900° erhöht beide um etwa 100%; plötzliches Erhitzen auf 1000° bewirkt eine Verminderung der Sorptionskapazität. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2409—14. 1922. Nottingham, Univ.)

BÖTTGER.

Thomas Iredale, *Adsorption aus der Gasphase an der Grenzfläche flüssig-gasförmig*. Teil I. Die Adsorption an der Grenzfläche flüssig-gasförmig sollte durch die Messung der Oberflächenspannung ermittelt werden, welche die adsorbierende Fl. nach der Adsorption zeigt. Nach einer von GIBBS aufgestellten Gleichung läßt sich dann die pro qcm adsorbierte Menge des gasförmigen Stoffes berechnen. Die Messung der Oberflächenspannung erfolgte nach der Methode der Tropfenzählung unter Benutzung der von WORTHINGTON (Philos. Magazine [5] 48. 321) aufgestellten s. Formel $K^2 = (T_1 \rho_1) / (T_2 \rho_2)$, in der T_1 u. T_2 die Oberflächenspannungen zweier Fl. von den D.D. ρ_1 u. ρ_2 u. K das Verhältnis von zwei einander entsprechenden linearen Dimensionen der Tropfen, etwa der Radien der Röhren, an denen sie hängen, bezeichnen. Die Brauchbarkeit der Formel wird eingehend erörtert. Vers. wurden mit *W.* u. mit *Hg* als Adsorbentien ausgeführt. Beim *W.* wurde gefunden, daß die Wrkg. des adsorbierten Gases auf die Oberflächenspannung umso größer ist, je löslicher die verdampfende Fl. in ihm ist. Die Dämpfe von *Chlf.* u. *Methylacetat* ändern deshalb die Oberflächenspannung des *W.* mehr als diejenigen von *Pentan* oder *Hexan*. Beim *Hg* diente zur Erzeugung der Tropfen ein besonders gebauter App., der gestattete, die Geschwindigkeit, mit der die Tropfen aufeinander folgten, innerhalb weiter Grenzen zu ändern. Adsorbiert wurde der Dampf von *Methylacetat*, der mittels Hindurchleiten von trockener Luft durch die fl. Verb. erzeugt wurde. Sein Teildruck war verschieden je nach der Temp., auf welche die Fl. erwärmt wurde. Trägt man die Teildrucke als Abszissen, die Oberflächenspannungen als Ordinaten auf, so erhält man eine gegen die Abszissenachse sich zuerst senkende, dann nahezu horizontal verlaufende Kurve, die sprungweise abfällt, wenn das Methylacetat bei der Temp. verdampft, auf die das tropfende *Hg* erhitzt wurde. Die Ordinate gibt dann die Oberflächenspannung des *Hg* im fl. Methylacetat an. Bei dem Teildruck des Dampfes 62 mm ergibt sich nach der Gibbsschen Formel die pro qcm *Hg*-Oberfläche adsorbierte Menge gasförmigen Methylacetats zu $4,5 \times 10^{-8}$ g,

die Zahl der adsorbierten Molekeln beträgt dann $0,37 \times 10^{15}$, die somit wahrscheinlich eine monomolekulare Schicht bilden. Der Raum, den eine Molekel einnimmt (27×10^{-16} qcm), ist demjenigen nahezu gleich, den eine Molekel eines Esters oder einer Fettsäure auf der Oberfläche des W. erfüllt (23×10^{-16} qcm). (Philos. Magazine [6] 45. 1088—1100. London, Univ.)

BÖTTGER.

L. Gurwitsch, *Über die physikochemische Attraktionskraft*. II. *Zur Theorie der Adsorption*. (I. Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 87. 323; C. 1914. I. 2131.) Gegenüber der gewöhnlich angenommenen, auf thermodynam. Erörterungen beruhenden Auffassung der Adsorptionsvorgänge als Erscheinungen, die eine Folge der Veränderung der Oberflächenspannung des Lösungsm. durch die gel. Substanz sind, betrachtet Vf. diese Vorgänge vom mechan. Standpunkt aus als eine der verschiedenen Äußerungen der physiko-chem. Attraktionskraft, die den Molekeln aller Verbb. anhaftet u. die gegenseitige Anziehung der Molekeln bewirkt. Als angenähertes Maß dieser Attraktionskraft kann, wenn es sich um die Anziehung einer Fl. durch einen festen Körper handelt, die Benetzungswärme gelten. Aus der Zusammenstellung ihrer Werte bei dem Floridin S (Floridaerde), der Tierkohle u. der Tonerde ergibt sich, daß sie am größten bei denjenigen Fl. ist, die auch vom chem. Standpunkt aus am meisten akt. sind (KW-stoffe u. Naphthene weisen die kleinste Benetzungswärme auf), u. daß O-haltige Verbb. mit O-haltigen Absorbentien (Al_2O_3 , Floridin) mehr Wärme entwickeln als mit Kohle, umgekehrt C-haltige Fl. mit Kohle mehr als mit jenen Absorbentien. Man kann in dieser Beziehung die Verbb. als *oxophile* u. *anthrako-* oder *karbophile* Verbb. unterscheiden, je nachdem sie zu O- oder zu C-haltigen Stoffen eine besonders große Verwandtschaft zeigen. Mit zunehmendem Mol.-Gew. bei den Gliedern einer homologen Reihe wächst die Benetzungswärme, was auf das Vorhandensein eines von der M. abhängigen Newtonschen Faktors hindeutet, dessen Vorhandensein durch die Zerstäubungserscheinungen bestätigt wird, die eintreten, wenn schwach geglühte, gekörnte Floridaerde in verschiedene Fl. eingetragen wird, die trüb werden oder klar bleiben, je nachdem die Attraktionskraft zwischen ihnen u. der Floridaerde je nach ihrem Mol.-Gew. groß oder klein ist. Vf. entwickelt die folgende Vorstellung von der Adsorption. Bei der Berührung [des Adsorbens mit einer Fl. zieht es die Molekeln des gel. Stoffes u. des Lösungsm. an seine Oberfläche an, so daß um seine Molekeln je nach der Attraktionskraft des Adsorbens Hüllen aus verdichteten Molekeln von verschiedenem großem Radius entstehen. Das Verhältnis der Molekeln der gel. Substanz zu denjenigen des Lösungsm. wird durch die Konz. der Lsg. u. durch die Kraft bestimmt, mit der die eine u. die andere Molekelart von dem Adsorbens angezogen wird. Auf Grund dieser Vorstellungen lassen sich dann Erscheinungen vorher-sagen, die hinsichtlich der Abhängigkeit der Adsorption von der Natur des Adsorbens oder des Lösungsm. oder endlich der gel. Substanz, sowie hinsichtlich der Zerstäubung eintreten, u. die durch den Vers. bestätigt sind. Zum Schluß wird auf die Bedeutung der physiko-chem. Attraktionskraft für andere Vorgänge, insbesondere für die Lsg. u. die Löslichkeitsbeeinflussung hingewiesen u. ihr Unterschied von anderen Kräften, namentlich der Affinität, kurz erörtert. (Kolloid-Ztschr. 32. 80—91. Baku [Kaukasus], Univ.)

BÖTTGER.

F. E. Bartell und E. J. Miller, *Adsorption durch aktivierte Zuckerkohle*. II. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1866; C. 1923. I. 4.) Bei der Adsorption von Na- u. NH_4 -Pikrat, sowie von Na- u. NH_4 -Eosin findet erhebliche Hydrolyse statt, u. zwar nimmt die Menge des freiwerdenden Alkalis bei weiteren Entfärbungsvers. mit der gleichen Probe Kohle rasch ab. — Reine Kohle adsorbiert starke Mineralsäuren nicht. — Bei der Adsorption eines Salzes aus einer starken Base u. einer leicht adsorbierten Säure wird die Base in Freiheit gesetzt. Die Adsorption einer organ. Säure wird durch Einführung von OH- u. noch mehr durch die von

NH₂-Gruppen herabgesetzt. — Die einander widersprechenden Ergebnisse, zu denen andere Forscher bei der Unters. von Proben von Tier- u. Holzkohle gekommen sind, führt Vf. auf den verschiedenen Zustand — neutral, aktiviert, aschefrei — der benutzten Kohle zurück. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1106–15. Ann Arbor [Michig.]) SONN.

Jean Timmermans, *Die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten bei erhöhtem Druck*. Das System Wasser-sekundärer Butylalkohol gibt bei $-8,45^\circ$ einen Tripelpunkt. Mit zunehmendem Druck steigt die krit. Temp. t an, bis bei 830 Atm. u. 65° beide Löslichkeitskurven einander schneiden. Für diesen Druck u. alle Temp. herrscht vollkommene Mischbarkeit, d. h. in diesem Punkt ist $\frac{dt}{dp} = 0$. Für $t < 65^\circ$ ist $\frac{dt}{dp} > 0$, für $t > 65^\circ$ ist $\frac{dt}{dp} < 0$. Bei 150 Atm. liegt der Tripelpunkt bei -10° . Wasser-Isobuttersäure zeigt bei 1 Atm. den Tripelpunkt bei $-3,0^\circ$, bei 625 Atm. bei $-8,2^\circ$. Für alle bestimmten krit. Temp. war $\frac{dt}{dp} < 0$ u. blieb für Drucke zwischen 1–525 Atm. annähernd konstant. Für das System Wasser-Phenol ist $\frac{dt}{dp} > 0$ u. wächst mit steigendem Druck. Cyclohexan-Methylalkohol hat bei $+5,0^\circ$ einen Tripelpunkt. Bis 1000 Atm. ist $\frac{dt}{dp} > 0$ u. nimmt mit steigendem Druck ab. (Archives néerland. sc. exact. et nat. 6. 147–51. [1922.]) BECKER.

Sven Bodfors, *Die Natur der elektrischen Kolloidsynthese*. Zur Klärung der Frage, ob die BREDIGSche Metallzerstäubung im Lichtbogen eine therm. oder eine mechan. Wrkg. sei, hat der Vf. den Einfluß einer Veränderung von Kapazität u. Selbstinduktion im Schwingungskreise des Wechselstromlichtbogens auf die Menge des zerstäubten Metalls untersucht (Cd in Å.) u. gefunden, daß der Zerstäubungseffekt etwa der Wärmeentw. im Lichtbogen proportional sei, so daß es sich hierbei offenbar um eine therm. Wrkg. handelt. (Svensk Kem. Tidskr. 35. 136–38. Stockholm.) GÜNTHER.

Ada Prins, *Die Theorie von Ghosh über starke Elektrolyte*. Vf. gibt eine Übersicht über die Ghoshsche Theorie (vgl. GHOSH, Ztschr. f. physik. Ch. 98. 211; C. 1921. III. 1052) der vollständigen Dissoziation eines Elektrolyten. (Chem. Weekblad 20. 237–42. Leiden, Univ. Chem. Lab.) BECKER.

N. A. Igarischew und P. S. Titow, *Elektrodenvorgänge beim Vorhandensein von Kolloiden. Elektrolyse von Zinkvitriol*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 573–95. 1917. — C. 1922. I. 2.) BIKERMAN.

Jarl A. Wasastjerna, *Über die Ionenradien*. Vf. berechnet aus der Atom- u. Ionenrefraktion die Ionenradien u. stellt diese in Vergleich mit den von BRAGG (Philos. Magazine [6] 40. 169; C. 1920. III. 805) empir. u. von FAJANS u. HERZFELD (Ztschr. f. Physik 2. 309; C. 1921. I. 981) u. GRIMM (Ztschr. f. physik. Ch.

	BRAGG	FAJANS u. HERZFELD	WASASTJERNA	
ρ^-	F ⁻ , Na ⁺ . . .	0,38	1,44	1,32
	Cl ⁻ , K ⁺ . . .	0,51	1,20	1,32
	Br ⁻ , Rb ⁺ . . .	0,53	1,12	1,28
	J ⁻ , Cs ⁺ . . .	0,59	1,05	1,25
ρ^{--}	O ⁻⁻ , Mg ⁺⁺ . . .	0,46	2,28	1,77
	S ⁻⁻ , Ca ⁺⁺ . . .	0,60	1,63	1,65
	Se ⁻⁻ , Sr ⁺⁺ . . .	0,60	1,32	—
	Te ⁻⁻ , Ba ⁺⁺ . . .	0,63	1,16	—

98. 353; C. 1921. III. 1493) theoret. berechneten Werten. Nach diesen 3 Berechnungen ergibt sich das Verhältnis der Radien ρ^-/ρ^+ , bzw. ρ^-/ρ^{++} zweier Ionen, welche dem gleichen Edelgastypus angehören (s. Tabelle).

Weitere Vergleiche zwischen den Atomradien in einem Krystall u. dem aus der kinet. Gastheorie berechneten Atomvoll. u. unter Zuhilfenahme der sich aus der Ionenrefraktion ergebenden Werte zeigen, daß man die Gitterabstände eines Krystalls in additive Konstanten, welche für jedes Ion charakterist. sind, unterteilen kann. Doch weichen diese Zahlen von den Bragg'schen Werten ab, als nach den Rechnungen des Vfs. die Anionen einen größeren Durchmesser haben als die Kationen. O^- 1,32, S^- 1,69, F^- 1,33, Cl^- 1,72, Br^- 1,92, J^- 2,19, Na^+ 1,01, K^+ 1,30, Rb^+ 1,50, Ca^+ 1,75, Mg^{++} 0,75, Ca^{++} 1,02, Sr^{++} 1,20, Ba^{++} 1,40. Mit den beobachteten Gitterabständen stimmen diese Zahlen gut überein. (Commentationes Physico-Mathematicae I. Nr. 38. 1—25. Sep. v. Vf.) BECKER.

J. S. Townsend, *Ionisierung durch Stoß*. Die Art der Abhängigkeit des Stromes zwischen zwei Platten, zwischen denen sich ein Gas befindet, von der Entfernung der Platten ist für kleine Plattenentfernung verständlich, wenn man die Ionisation dem Zusammenstoß von Elektronen mit Molekülen des Gases zuschreibt. Aber bei größerer Plattenentfernung tritt eine andere Art der Abhängigkeit hervor, so daß man an eine andere Art von Ionisierung zu denken hat als die eben genannte. Nach Diskussion verschiedener anderer Möglichkeiten schließt Vf. aus seinen Verss., daß die zusätzliche Ionisation von Zusammenstößen positiver Ionen mit Gasmolekülen herrührt. Die Verss. wurden mit N_2 u. H_2 angestellt, aber die Folgerungen lassen sich auch auf einatomige Gase ausdehnen. Vf. setzt sich mit einer etwas anderen, von HOLST u. OOSTERHUIS aufgestellten Auffassung betreffend den Ionisationsprozeß in Gasen auseinander. (Philos. Magazine [6] 45. 444—56.) BYK.

William D. Harkins und B. W. Ryan, *Eine Methode, den Abbau der Atome zu photographieren und die Stabilität der Atome durch Anwendung von α -Strahlen von großer Geschwindigkeit zu prüfen*. Vf. zeigen sehr scharfe Photographien, die den Durchgang der α -Partikeln des ThC' (0,688 Lichtgeschwindigkeit) durch Luft wiedergeben. Wenn bei dem Zusammenstoß eines α -Teilchens mit einem Atom ein Abbau des Kerns stattfindet, so teilt sich an der Stoßstelle die Spur des α -Teilchens in drei Teile. Bei den Verss. der Vf. betrug die Ablenkung des α -Strahles 15° . Die dritte, für den Kernabbau charakterist. Spur war unter einem größeren Winkel nach seitwärts abgelenkt. Ist der Druck in der Ionisationskammer nicht zu hoch, so tritt ein neuer Typ der α -Bahnen auf, welcher durch Zusammenstöße mit Elektronen entsteht. Von 80,000 α -Bahnen, welche Vf. photographiert hatten, zeigte nur eine einen direkten Zusammenstoß zwischen α -Teilchen u. Kern. (Nature 112. 54—55.) BECKER.

D. M. Bose und S. K. Ghosh, *Photographische Aufnahme der Ionisationsspuren der Restatome radioaktiver Elemente*. Entsendet ein radioaktives Element einen α -Strahl, so erfährt das Restatom einen Rückstoß, durch den es mit der Geschwindigkeit $v' = v \cdot m/m' = 3-4 \times 10^7$ cm/sec⁻¹ in der dem α -Teilchen entgegengesetzten Richtung bewegt wird (v u. m bezeichnen Geschwindigkeit u. M. des α -Teilchens, m' die M. des Restatoms). Aus den Verss. von WERTENSTEIN ist zu schließen, daß die Bahn des Restatoms die Fortsetzung von derjenigen des α -Teilchens bildet, jedoch an der Basis dicker, an der Spitze enger ist, u. daß sie, während die vom α -Teilchen herrührende Spur eine gerade Linie ist, eine beträchtliche Streuung zeigt. Der Vers. bestätigte diese Folgerung. Die photograph. Aufnahme gelang mittels einer abgeänderten Wilsonschen Nebelkammer (die Nebel wurden durch Öffnen eines Ventils erzeugt, welches die Kammer mit einem Vakuumgefäß ver-

band), die H_2 enthielt unter Anwendung von RaEm. (Philos. Magazine [6] 45. 1050—54. Calcutta [Indien], Univ.)

BÖTTGER.

Gregor Wentzel, *Neue numerische Untersuchung der Röntgenspektralserien*. (Vgl. Naturwissenschaften 10. 614. Ann. der Physik [4] 69. 335; C. 1923. I. 276. 1108.) SOMMERFELD u. WENTZEL hatten die Gesetzmäßigkeit in den Termen der Röntgenspektren nach Potenzen der Feinstrukturkonstanten $\alpha^2 = 5,315 \cdot 10^{-5}$ entwickelt:

$$\frac{\nu}{R} = \frac{\nu'}{R} + \alpha^2 \left(\frac{1}{4} + \frac{n'}{n} \right) \left(\frac{Z-d}{n+n'} \right)^4 + \alpha^4 \left[\frac{1}{8} + \frac{3n'}{4n} + \frac{3}{2} \left(\frac{n'}{n} \right)^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{n'}{n} \right)^3 \right] \cdot \left(\frac{Z-d}{n+n'} \right)^6 + \dots$$

(Z = Atomnummer, n = azimutale, n' = radiale Quantenzahl, d = Abschirmungszahl.) Vf. entwickelt nun weiter das Glied:

$$\frac{\nu'}{R} = \left[\frac{Z-s}{n+n'} - 0,58 \varphi(m) \right]^2.$$

Die α^2 -Glieder bedeuten die reguläre oder relativist., das Glied $-0,58 \varphi(m)$ die irreguläre oder Abschirmungsfeinstruktur. Quantentheoret. ist dieses empir. Gesetz nicht allgemein zu deuten. Das Zahlenmaterial ist in Tabellen zusammengestellt. (Ztschr. f. Physik 16. 46—53. München, Inst. f. theoret. Phys.)

BECKER.

A. Maroh, *Zur Arbeit H. Kulenkampffs: Über das kontinuierliche Röntgenspektrum*. (Vgl. KULENKAMPPF, Ann. der Physik [4] 69. 548; C. 1923. I. 1000.) KULENKAMPPF hatte gefunden, daß die auf Frequenzen berechnete Intensität I_v als Funktion von ν aufgetragen eine gerade Linie ergibt. Im langwelligeren Teil des Spektrums verläuft diese Funktion allerdings nicht mehr linear. Im Gegensatz zu KULENKAMPPF, welcher diese Abweichungen auf Meßfehler im langwelligen Spektrum zurückzuführen glaubt, vertritt Vf. die Ansicht, daß das aufgestellte Gesetz nur eine bedingte Gültigkeit hat. Die nach der Theorie des Vfs. (Physikal. Ztschr. 23. 84; C. 1922. I. 1161) berechneten Werte von I_v stimmen mit der experimentellen Best. gut überein. Doch ist nach der Theorie die Möglichkeit einer geradlinigen Darstellung nur im Gebiet ganz weicher Strahlungen gegeben. Vf. folgert daraus, daß die Abweichung von einer linearen Funktion bei KULENKAMPPF theoret. begründet u. nicht auf Meßfehler zurückzuführen ist. (Ann. der Physik [4] 71. 603 bis 606. Innsbruck, Univ. Zentral-Röntgeninst.)

BECKER.

Masamichi Kimura und Giseburo Nakamura, *Eine fluoreszierende Substanz in den Mandarinschalen*. Vf. extrahierten aus Orangenschalen eine stark fluoreszierende, in Bzl. ll., in Ä. wl., in Ä. unl. Substanz. Die die gelbgrüne Fluoreszenz anregenden Strahlen lagen zwischen 3500—4000 Å. Das Fluoreszenzspektrum selbst zeigte eine breite Bande von 5000—6500 Å. mit einem Maximum gegen das langwellige Ende. Wurde die anregende Strahlung gegen das Ultraviolett verschoben, so tritt eine Abnahme der Fluoreszenz u. ein Farbenwechsel gegen das kurzwellige Spektrum ein, wenn die Belichtung längere Zeit andauerte. Vf. schließen daraus, daß eine Anzahl von Molekülen durch Energieaufnahme instabil geworden sind u. eine Umwandlung unter Aussendung des Fluoreszenzlichtes erleiden. Das Absorptionsspektrum zeigte zwischen 3000—4000 Å. ein Minimum. Im sichtbaren Gebiet stieg die Absorption stark an. Im Ultraviolett ist die Substanz photoelektr. Kathoden u. Röntgenstrahlen rufen keine Fluoreszenz hervor. (Japan Journ. of Physics 1. 41—48. [1922]. Kyoto, Univ.)

BECKER.

Peter Pringsheim, *Über die photochemische Umwandlung fluoreszierender Farbstofflösungen*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 10. 176; C. 1923. I. 998.) Es wird gezeigt, daß eine photochem. weniger empfindliche alkal. *Eosinlsg.* u. eine, durch A. hochempfindlich gemachte gleiche Lsg. ident. Absorptions- u. Fluoreszenzspektren zeigen. In der hochempfindlichen Lsg. werden die photochem. Rk. u. die Fluoreszenz durch das gleiche Spektralgebiet ausgel., u. zwar können beide Prozesse durch sein mono-

chromat. (spektral zerlegtes) Licht von derselben Frequenz hervorgerufen werden. Vf. läßt die beiden Möglichkeiten offen, ob in einem Molekül zwei aufeinander folgende Absorptionsakte vor sich gehen, oder ob für die Einleitung des photochem. Prozesses zwei dicht benachbarte Moleküle gleichzeitig erregt werden müssen, von denen das eine seine Energie mittels eines Stoßes zweiter Art an das andere abzugeben vermag. (Ztschr. f. Physik 16. 71—76. Berlin, Univ. Physikal. Inst.) BE.

Masazó Kiuti, *Der Starkeffekt auf das Nebenspektrum des Wasserstoffs*. Es wird der Starkeffekt zwischen den Linien H_{α} u. H_{β} auf das Nebenspektrum des Wasserstoffs untersucht, indem an eine Entladungsröhre für 4000—6000 Volt ein Feld von 80—110,000 Volt/cm angelegt wurde. Mittels einer Gitterplatte wurde das Spektrum aufgel. u. an etwa 100 Linien ein meßbarer Effekt konstatiert. Sie sind entweder nur nach dem Rot verschoben, oder unsymmtr. getrennt. Der Betrag der Verschiebung scheint mit wachsender Feldstärke rascher zuzunehmen als diese. Das umfangreiche Zahlenmaterial ist beigegeben. (Japan Journ. of Physics 1. 29—39. [1922.] Mitsubishi Zosen Kaisher, Res. Lab.) BECKER.

C. V. Raman und K. Seshagiri Rao, *Über die molekulare Zerstreuung und Extinktion von Licht in Flüssigkeiten und die Bestimmung der Konstanten von Avogadro*. Die Rayleighsche Formel für die Lichtzerstreuung in Gasen ist auf Fl. nicht anwendbar. Die Fl. lassen sich vielmehr nach der Methode von EINSTEIN u. SMOLUCHOWSKI behandeln, nach der die Schwankungen der D. in Betracht gezogen werden. Doch umfaßt diese rein thermodynam. Theorie nur einen Teil der Erscheinung, während ihr der von der Anisotropie u. der verschiedenen Orientierung der Moleküle herrührende Teil entgeht. Der erste Teil des zerstreuten Lichts sollte in seitlicher Richtung vollkommen polarisiert, der zweite unpolarisiert sein, so daß im ganzen teilweise polarisiertes Licht sich ergibt. Verss. über die Lichtzerstreuung in Fl. haben Vf. angestellt an W , \bar{A} , CH_3OH , A , Bzl , $Chlf$, CCl_4 , $Toluol$, CS_2 . In Übereinstimmung mit der Theorie wächst die Zerstreuung mit der Temp. u. wird sehr groß in der Nähe des krit. Punktes. Dabei wird die Polarisation des seitlich zerstreuten Lichtes immer vollkommener. Der Polarisationszustand erweist sich als abhängig von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes, u. deshalb ist die beobachtete opt. Anisotropie wahrscheinlich mit Resonanzfrequenzen der Moleküle verknüpft. Man kann aus dem absol. Betrag der Zerstreuung die Konstante von AVOGADRO berechnen u. findet sie zu $7,3 \cdot 10^{23}$, d. h. von der richtigen Größenordnung. (Philos. Magazine [6] 45. 625—40. Calcutta.) BYK.

T. H. Havelock, *Magnetische Rotationsdispersion in Gasen*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A 101. 154; C. 1922. III. 1215.) Bei Ableitung der Formeln wird zunächst vorausgesetzt, daß das Gas aus ähnlichen isotropen Molekülen besteht, von denen jedes einzelne einen einzigen elastisch schwingenden Oscillator von gegebener M. u. Ladung enthält. Es wird ferner angenommen, daß der Brechungsindex nicht allzu verschieden von 1 ist. Von diesen Voraussetzungen aus läßt sich das Verh. von N_2 u. H_2 verstehen, nicht aber dasjenige von O_2 . Der letztere Umstand wird mit der paramagnet. Natur des O_2 in Verb. gebracht. Im Ultraviolett werden die entwickelten Formeln unbrauchbar. Vf. modifiziert sie durch die Annahme eines anisotropen Moleküls, das zunächst statisch, dann aber auch im Bohrschen Sinne dynam. vorausgesetzt wird. Für den Vergleich von Experiment u. Theorie ist der Umstand ungünstig, daß die Konstanten der gewöhnlichen Dispersionsformel aus Beobachtungen an Gasen bei gewöhnlichen Temp. u. Druckbedingungen herrühren. Dagegen sind die Daten für die magnetische Rotationsdispersion an Gasen unter hohem Druck gewonnen. Es erscheint daher zur schärferen Prüfung der Theorie wünschenswert, Verss. an dem gleichen Gas unter gleichen Bedingungen zugleich bzgl. der gewöhnlichen Dispersion u. der magnet. Rotationsdispersion vorzunehmen. (Philos. Magazine [6] 45. 560—76.) BYK.

B. Gudden und B. Pohl, *Lichtelektrische Leitung und chemische Bindung.* (Vgl. FAJANS, *Naturwissenschaften* 11. 165; C. 1923. III. 2.) Vf. setzen die lichtelektr. Leitung in Krystallen u. deren chem. Bindung in Parallele mit den Anschauungen von FAJANS über die Deformation der Elektronenhüllen der Anionen durch die Wrkg. des Kations. Die von FAJANS angegebene Reihe der wachsenden Verzerrungen der Elektronenhüllen: $F^- < NO_3^- < SO_4^{=} < CO_3^{=} < Cl^- < Br^- < J^- < CN^- < O= < S= < Se=$ stimmt auch annähernd bei der lichtelektr. Leitfähigkeit. Bei folgenden kristallisierten wasserfreien Verbb. bedeutet + Vorhandensein, — Fehlen, () Unsicherheit der lichtelektr. Leitfähigkeit:

	F^-	NO_3^-	$SO_4^{=}$	$CO_3^{=}$	Cl^-	Br^-	J^-	$O=$	$S=$	$Se=$
Pb ⁺⁺ . . .	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+
Tl ⁺⁺ . . .	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+
Hg ⁺⁺ . . .	—	—	—	+	(+)	+	+	+	+	+
Cd ⁺⁺ . . .	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+
Ag ⁺ . . .	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+
Zn ⁺⁺ . . .	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+
Cu ⁺ . . .	—	—	—	—	—	(+)	+	+	+	+
Ba ⁺⁺ . . .	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+
Sr ⁺⁺ . . .	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+
Ca ⁺⁺ . . .	—	—	—	—	—	—	—	(—)	+	+
Mg ⁺⁺ . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+
K ⁺ . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ⁺ . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Doch ergeben sich insofern auch Ausnahmen von der FAJANSschen Regel, als die CN-Verbb. keinerlei Effekt geben. Auch läßt sich kein einfacher Zusammenhang mit der Farbe feststellen. Schließlich können auch rein homeopolare Stoffe, wie C, S, Se, J stark lichtelektr. leitend sein, während hier nach FAJANS eine Verfestigung der einzelnen Elektronenhüllen stattfindet. (Ztschr. f. Physik 16. 42—45. Göttingen, I. Physik. Inst.) BECKER.

Lars A. Welo, *Einige photoelektrische Versuche an Platin betreffend den Einfluß von Gasen.* Vf. versucht die Streitfrage zu entscheiden, ob der Einfluß der das Metall umgebenden Gase auf den photoelektrischen Effekt, für dessen Auftreten wesentlich ist oder nicht. Bei seinen Verss. wird das Metallblech nacheinander auf verschiedene Temp. erhitzt, wobei die Heizstärke allmählich zunimmt. Die lichtelektrische Empfindlichkeit wird nach dem Abkühlen bestimmt. Dabei wurde in höherem Vakuum gearbeitet, um den Einfluß von Gasresten nach Möglichkeit auszuschließen. Ferner wurde nicht das ganze Empfindlichkeitsspektrum des Pt benutzt, sondern lediglich zwei Grenzwellenlängen. Die Zeit ergab sich bei den Verss. als ein ebenso wichtiger Umstand für die Entfernung der Gasreste wie hohe Temp. u. hohe Vakua. Auf Grund seiner Verss. schließt Vf., daß das Pt selbst der Sitz der EK. ist, u. daß die Gase nur die Elektronenemission hindern. (Philos. Magazine [6] 45. 593—609. Upsala, Physik. Inst.) BYK.

Haviland H. Platt, *Über beschränkte Molekularbewegungen bei sehr tiefen Temperaturen.* Vf. hebt einen Fall hervor, in welchem die Molekulartheorie zu einer Grenze der Anwendungsmöglichkeit des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik führt. (Philos. Magazine [6] 45. 414—15. Scarsdale, N. Y.) BYK.

B. H. Fowler, *Thermodynamik und statistische Mechanik.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 43. 785; C. 1922. III. 470.) Vf. dehnt seine Betrachtungen auf Gleichgewichte im Dissoziationszustand aus. Thermodynam. Betrachtungen werden nur bei Einführung des Temp.-Begriffes notwendig, wo sie in der Natur der Sache liegen. (Philos. Magazine [6] 45. 497—516. Cambridge, Trinity College.) BYK.

Paul Mondain Monval, *Eutektische Punkte in den Salzlösungen.* Der von

LE CHATELIER abgeleitete Satz, daß die trigonometr. Tangenten der beiden sich im eutekt. Punkt schneidenden Kurven an diesem Punkt sich verhalten wie die Lösungswärmen der bei der eutekt. Temp. in der gesätt. Lsg. enthaltenen Gewichtsmengen der beiden Stoffe, wird an den Lsgg. von NaNO_3 , KCl u. NH_4NO_3 geprüft u. als mit hinreichender Annäherung richtig befunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1313—16.) BÖTTGER.

Victor Fischer, *Differentialformen der Zustandsgleichung und ihre Anwendungen.* (Vgl. Ztschr. f. ges. Kälteind. 28. 178; C. 1922. III. 133.) Vf. leitet unter der Annahme, daß die spezif. Wärmen c_p u. c_v lediglich Funktionen der Temp. sind, eine allgemeine Zustandsgleichung ab. Mit Hilfe der von BRIDGMAN (Proc. Amer. Akad. 47. Nr. 12, 13) am Hg u. W. experimentell bestimmten Werte wird das Intervall berechnet, in welchem diese Zustandsgleichung angenähert gilt. $\tau = c_p - c_v = \varphi(T)$ gilt streng für W zwischen $p = 3000 - 6000$ Atm., für Hg $p > 2000$ Atm. Bei W ergibt sich zwischen 5000 u. 6000 Atm. für τ ein Maximum. (Ann. der Physik [4] 71. 591—602.) BECKER.

F. E. C. Scheffer, *Über die Bedeutung der Werke van der Waals für die Chemie.* Besprechung u. Würdigung der grundlegenden Arbeiten von VAN DER WAALS. (Chem. Weekblad 20. 222—25. Delft, Techn. Hochsch., Chem. Lab.) BE.

H. Sirk, *Über die Viscosität von Gasen in einem transversalen elektrischen Feld.* Vf. behandelt die in der Überschrift genannte Frage vom Standpunkt der kinet. Theorie der Gase, wobei die Moleküle als elektr. Quadrupole angesehen werden, die im elektr. Felde ein Moment proportional der Feldstärke annehmen. Der Einfluß ergibt sich als außerordentlich klein. (Philos. Magazine [6] 45. 640. Wien, Univ. Inst. f. theoret. Physik.) BYK.

B. Anorganische Chemie.

C. J. Smith, *Über die Viscosität und die Molekularabmessungen des Selenwasserstoffs.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 44. 508; C. 1922. III. 1114.) Der H_2Se wurde durch Einw. von W. auf reines Al_2Se_3 dargestellt. Seine Viscosität ist bei 20° das 0,918-fache von derjenigen der Luft, also, wenn man die letztere zu $1,824 \times 10^{-4}$ absol. Einheiten annimmt, $1,68 \times 10^{-4}$ absol. Einheiten. Die Sutherland'sche Konstante konnte wegen der Zersetzbarkeit des H_2Se nicht direkt bestimmt werden. Wendet man die von RANKINE abgeleitete Beziehung an, nach der bei Gasen von chem. ähnlichem Bau u. entsprechender Stellung im natürlichen System Proportionalität zwischen der Sutherland'schen Konstante u. dem absol. gezählten Kp. besteht, die beide für den H_2S bekannt sind, so ergibt sich für H_2Se die Sutherland'sche Konstante $C = 365$ u. der Mittelwert der Kollisionsfläche seiner Molekel $\bar{A} = 0,86 \times 10^{-16}$ qcm. Dieser Wert fällt genau in die Kurve, welche die mittlere Kollisionsfläche als Funktion der Anzahl der in der Molekel enthaltenen H-Atome beim Kr, HBr u. AsH_3 darstellt. Dadurch wird die bereits geäußerte Ansicht bestätigt, daß die gasförmigen Molekeln HBr, H_2Se u. AsH_3 ein zentrales dem Kr-Atom gleichendes Atom enthalten u. daß die Zunahme von \bar{A} von den H-Kernen herrührt, die sich an das zentrale Atom angelagert haben, sowie daß mit der Zunahme der Anzahl der H-Atome in der Molekel der Abstand jedes H-Kerns von ihrem Zentrum schneller u. schneller wächst. (Trans. Faraday Soc. 18. 302—9. Imp. Coll. of Science and Technol.) BÖTTGER.

Ida Woodward, *Untersuchung der Struktur der Halogenide auf Grund ihrer Kompressibilität.* Unter Benutzung eines von THOMSON (Philos. Magazine [6] 43. 735; C. 1922. III. 216) angewandten Verf. wird die Kompressibilität der kubischen Krystalle von den Chloriden, Bromiden u. Jodiden von Na u. K, u. ebenso vom AgBr u. AgCl , ferner die DE. vom NaCl u. KCl berechnet u. mit den beobachteten

Werten verglichen, wobei sich genügende Übereinstimmung ergibt. (Philos. Magazine [6] 45. 882—95.)

BÖTTGER.

Mark Rabinowitsch und Sophie Jakobsohn, Über die Molekularverbindungen von Orthophosphorsäure und Äther. Die Vermutung von BERTHELOT u. ANDRÉ (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 123. 344), daß zwischen Orthophosphorsäure u. Äther eine Verb. besteht, wird durch die therm. Analyse des Systems, die von 0,0—17,5°, Ä. unter Best. der FF. durchgeführt wird, bestätigt. *F* der H_3PO_4 liegt bei 38,4°, muß aber, da angewandte Säure 0,10—0,15% H_2O enthielt, in Wirklichkeit etwas höher sein. Tabelle u. Diagramm zeigen die Existenz von 2 Verbb. Die Maxima liegen bei 11,2 u. 15,65% Ä., während aus den Formeln $6H_3PO_4 \cdot (C_2H_5)_2O$ u. $4H_3PO_4 \cdot (C_2H_5)_2O$ ein Ä.-Gehalt von 11,186 bzw. 15,90% berechnet wird. Nach der Form der Maxima müssen die Verbb. beim Schmelzen ziemlich stabil sein u. kaum dissoziieren. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 55—59. Kiew.) ZICKERMANN.

Mark Rabinowitsch, Die elektrische Leitfähigkeit des festen $2H_3PO_4 \cdot H_2O$ (vgl. RABINOWITSCH u. JAKUBSOHN, vorst. Ref.). Die elektr. Leitfähigkeit des krystallin. festen u. des unterkühlten Hydrates $2H_3PO_4 \cdot H_2O$ wurde nach der Methode von KOHLEAUSCH in dem Temp.-Bereich von -13 bis $+35^\circ$ untersucht. Die spezif. Leitfähigkeit des krystallisierten Hydrates ist der Größenordnung 10^{-4} , die des unterkühlten der Größenordnung 10^{-2} . Der Temp.-Koeffizient ist positiv. Beim Erstarren wird eine sprunghafte Änderung der Leitfähigkeit konstatiert, bei Durchgang von Gleichstrom Polarisation beobachtet. Die Zersetzungsspannung hat den Wert von 1,70 Volt. Als Maß des von v. HEVESY (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 337; C. 1923. I. 385) diskutierten Begriffs des Auflockerungsgrades der Krystalle wurde das Verhältnis der Leitfähigkeiten des festen u. fl. Hydrates für jede Beobachtungstemp. berechnet u. der Verlauf der ermittelten Werte mit der Temp. graph. dargestellt. — Die elektr. Leitfähigkeit der krystallisierten entwässerten Phosphorsäure nimmt mit der Zeit ab. Sie ist anfangs von der Größenordnung 10^{-4} , nach einigen Tagen schon nur 10^{-7} . Diese Änderung der Leitfähigkeit wird mit der Modifikationsänderung der Phosphorsäure verknüpft. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 60—66. Kiew, Lab. f. phys. Chem. d. Polytechn.) ZICKERMANN.

Alfred Stock und Ernst Kuss, Borwasserstoffe. VI. Die einfachsten Borhydride. (V. vgl. STOCK, KUSZ u. PRIESZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3115; C. 1915. I. 122.) Bei der Darst. der Borwasserstoffe ist selbst ein sehr geringer, kaum zu vermeidender Gehalt an Si des für die Gewinnung des Magnesiumborids benutzten Bortrioxyds störend, weil er zur B. von Si-Wasserstoffen Veranlassung gibt, deren Abtrennung große Schwierigkeiten macht. Für die neuen Verss. wurde deshalb ein B_2O_3 mit nur 0,01% Si verwendet. Die Darst. des Borids geschah durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Tl. B_2O_3 mit 2,8—3,0 Tln. Mg im Eisentiegel. Die Zers. mit HCl geschieht vorteilhaft durch Eintragen des Borids in die Säure, die nicht über 10%ig sein soll, bei 40—50°. Um größere Mengen des Borhydrids zu erhalten, mußten 2—5 kg des Borids zers. werden. Diese Operation, die mehrere Wochen in Anspruch nimmt, wurde mittels einer mechan. Vorr. durchgeführt: Ein über der Säure endendes feststehendes Rohr war von einem das Borid enthaltenden zylindrischen Gefäß umgeben, das unter gleichzeitiger Drehung allmählich gehoben wurde, so daß die oberste Schicht des Borids stetig in das Rohr hineinglitt (vgl. STOCK u. SOMIESKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 119; C. 1916. I. 280). — Die Vakuumapparatur zur Verarbeitung des Rohkondensats schloß sich an die bereits früher angegebene (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 142; C. 1921. III. 208) an. Das Rohkondensat aus 2 kg Borid betrug im fl. Zustande 6—7 ccm. Dieses wurde durch langsames Dest. mit fraktionierter Kondensation in 7 Anteile zerlegt. I. Dest.-Gefäß: B_8H_{10} , $B_{10}H_{14}$ u. höhere Si-Hydride, II. B_6H_{10} , Si_4H_{10} , III. B_5H_8 , Si_3H_8 u. wenig B_4H_{10} , IV. B_4H_{10} , etwas Si_3H_8 u. Si_2H_6 nebst Spuren H_2S , V. Si_2H_6 , H_2S u.

wenig B_4H_{10} , VI. H_2S , CO_2 u. Spuren PH_3 , VII. SiH_4 u. wenig CO_2 . Die Kondensate I.—IV. wurden in geeigneter Weise vereinigt u. durch weitere fraktionierte Kondensation in die Bestandteile zerlegt, wobei fraktionierte Dest. u. Tensionsmessungen als Maßstab für die fortschreitende Reinheit dienten.

B_4H_{10} ist wegen seiner Zersetzlichkeit u. wegen der Schwierigkeiten bei der Abtrennung der Si-Hydride schwer völlig rein darzustellen. F. 119,7—120°, Kp. 18°, Fl.-D. bei -70° 0,59, bei -35° 0,56. — Gasdichte 26,7 (ber. 26,4); Mol.-Gew. 53,8 (ber. 53,3). — Analyse: B_4H_{10} wurde durch Erhitzen in B u. H zerlegt, H gemessen, B gewogen, in B_2O_3 übergeführt u. titrimetr. bestimmt (näheres hierüber vgl. in der Abhandlung). — B_4H_{10} zerfällt schon bei Zimmertemp. ziemlich schnell in H, B_2H_6 u. weniger flüchtige Hydride, unreines zers. sich schneller. Der frei werdende H erweist sich als sehr starkes Reduktionsmittel, z. B. gegen Si_2H_6 u. die höheren Si-Hydride, die er zu SiH_4 reduziert. Dagegen liefert die Einw. von B_4H_{10} auf C_2H_6 nicht CH_4 , sondern es entsteht ein festes kristallin. Kondensationsprod., das H, B u. C enthält ($CB_{0,5}H_6$).

B_4H_6 . Die Darst. geschieht durch Erwärmen von B_4H_{10} im Einschlußrohr (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 128. 49; C. 1923. III. 350) bei $90-95^\circ$. Ergebnis: H, B_2H_6 , B_5H_9 , kristallisiertes farbloses $C_{10}H_{14}$ u. verschieden schwer flüchtige, farblose u. gelbe, fl. u. feste Stoffe. Diese Prodd. werden nach Abpumpen des H durch fraktionierte Kondensation getrennt. Bei Ausschluß von W. u. Fett sehr beständig. F. $-165,5^\circ$, Kp.₇₆₀ $92,5^\circ$, D⁻¹¹² (fl.) 0,44, Gas-D. 13,9 (ber. 13,8), Mol.-Gew. 28,0 (ber. 27,7). Auffallend ist der Unterschied im Verb.-Typus zwischen B_2H_6 u. den Boralkylen $B(CH_3)_2$ u. $B(C_2H_5)_2$, die keine Neigung zur Polymerisation zeigen (STOCK u. ZEIDLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 531; C. 1921. I. 807); andererseits zeigen Vff., daß B_2H_6 bei Temp. zwischen -24 u. $+155^\circ$ keine Dissoziation, etwa in BH_3 , erleidet; dagegen beginnt bei 155° eine Zers., die zur Abspaltung von H unter B. von borreicheren Hydriden führt.

Bei der Einw. von HCl auf B_2H_6 bei Ggw. von $AlCl_3$ oder $AlBr_3$ entsteht das unbeständige B_2H_6Cl (STOCK, KUSS u. PRIESS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 810; C. 1915. I. 122). Die Bromierung nach $B_2H_6 + HBr = B_2H_5Br$ im Einschlußrohr geht bei $80-90^\circ$ nur langsam vorstatten; neben C_2H_5Br entsteht nur noch BBR_3 , während die mittleren Halogenierungsstufen unbeständig sind. Das Rohprod. der Rk. wurde durch fraktionierte Kondensation getrennt u. so reines B_2H_5Br dargestellt. Es zers. sich spontan bei Zimmertemp. nach $6B_2H_5Br = 2BBR_3 + 5B_2H_6$.

B_5H_9 . Die Herausfraktionierung aus den höher sd. Anteilen des Rohkondensates ist sehr schwierig u. dauerte einige Wochen. Es sind hauptsächlich B_4H_{10} , B_6H_9 u. B_6H_{10} zu trennen. Aus 2 kg Magnesiumborid erhielt man nur 0,1 ccm fl. B_5H_9 . Es entsteht in größerer Menge aus B_4H_{10} beim Erwärmen auf 200° . Farblose, leicht bewegliche, höchst widerlich riechende Fl., die den Borwasserstoffgemischen hauptsächlich den üblen Geruch erteilt. Vff. hatten früher das Gemisch von B_5H_9 u. B_6H_{10} , das auch noch selbstentzündliche Siliciumhydride enthielt, als „ C_6H_{11} “ angesehen. — F. $-46,9^\circ$, D.⁰ (fl.) 0,61, Gasdichte 32,0 (ber. 31,3), Mol.-Gew. 64,6 (ber. 63,1). Die Beständigkeit ist wesentlich größer als bei B_4H_{10} u. B_6H_{10} . Auch gegen W. verhält es sich viel träger. Die Hydrolyse erfordert tagelanges Erhitzen im Einschlußrohr auf 90° . Bei kürzerer Behandlung mit W. entstehen Lsgg., die $KMnO_4$ kräftig reduzieren u. noch unbekannte *Boroxxyhydride* enthalten.

B_6H_{10} ist das höchstsd. der leichtflüchtigen Hydride des Rohkondensats. Aus 2 kg Magnesiumborid erhielt man 1,5 ccm (fl.). Farblose Fl., nicht ganz so übel riechend wie die anderen Hydride. Leichter rein zu erhalten als B_5H_9 . — F. $65,1^\circ$, D.⁰ (fl.) 0,70, Gasdichte 37,25 (ber. 37,2), Mol.-Gew. 75,1 (ber. 74,9); Zers. sich schon bei Zimmertemp. Reagiert in der Kälte mit W. nur langsam. Die Lsg. in NaOH zers.

sich allmählich. Beim Ansäuern mit H_2SO_4 erfolgt sofort vollständige Hydrolyse. Die Selbstzers. ergibt nach Wochen einen bräunlichgelben Sirup. Nach Abpumpen des H u. Entfernung von wenig krystallisiertem $B_{10}H_{14}$ (?) sowie etwas B_2H_6 krystallisierte die M. einheitlich. Das gelbe Hydrid hat nach Analyse u. kryoskop. Mol.-Gew.-Best. etwa die Formel $B_{36}H_{36}$.

Die Zers. der Hydride in der Wärme. Die Hydride werden im Vakuumapp. verdampft u. die Dämpfe durch ein auf 200—300° erhitztes Rohr geschickt. Am beständigsten erwiesen sich B_2H_6 u. B_8H_{10} . B_2H_6 zerfällt bei 300° im wesentlichen in B u. H, bei niedrigeren Temp. entstehen $B_{10}H_{14}$ u. andere feste Hydride. — B_4H_{10} liefert bei 100° B_2H_6 u. B_2H_6 , bei 200° tritt letzteres in größerer Menge auf außer nichtflüchtigen festen u. fl. Kondensaten.

Mit *Natriumamalga*m ergeben die Borhydride nicht, wie die Si-Hydride, wasserstoffreichere Hydride unter Abspaltung von H, sondern es erfolgen eigentümliche Kondensationen, die noch näherer Unters. bedürfen. — NH_3 wirkt auf B_2H_6 unter B. fl. u. fester zum Teil in Nadeln krystallisierender farbloser Prodd. — C_2H_2 ergibt bei 100° eine explosionsartige Einw. unter Abscheidung brauner Substanzen. „Die letztbeschriebenen eigenartigen Kondensationsrkk. machen es wahrscheinlich, daß die Chemie des Bors nicht valenzchem. gedeutet werden kann, sondern daß sie ausgesprochen komplexchem. Charakter hat“. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 789 bis 808. Kaiser WILHELM-Inst. f. Chem.) MEYER.

Y. Venkataramaiah und Bh. S. V. Bahara Rao, *Aktiver Wasserstoff durch Elektrolyse*. (Vgl. WENDT u. LANDAUER, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 510; C. 1922. I. 1270.) Vf. erhalten durch Elektrolyse von verd. H_2SO_4 mit Pt u. Fe Elektroden bei 3—15 Amp. H_2 , welcher nach dem Vermischen mit N_2 bei Zimmertemp. NH_3 u. bei dem Leiten über kalten trockenen $S H_2S$ bildete. (Nature 112. 57. Vizianagram, S. India.) BECKER.

P. Lasarew, *Über die Frage der Zahl der strahlenden Atome verschiedener Ausdehnung in gasförmigem Wasserstoff vom Standpunkte des Bohrschen Atommodelles*. Vf. mißt photometr. die Intensität der einzelnen Balmerlinien u. schließt daraus auf die relative Anzahl von Atomen, bei denen ein Sprung aus einer bestimmten Quantenbahn in die zweite, die charakterist. Endbahn der Balmerlinien, eintritt. In der Geisleröhre, in der eine elektr. Entladung das Leuchten beeinflusst, ergibt sich, daß die meisten strahlenden Atome einem Übergang von der dritten in die zweite Bohrsche Quantenbahn entsprechen. Aus der vierten in die zweite Bahn springen nur 25% dieser Menge, aus der fünften in die zweite 17,5%. (Philos. Magazine [6] 45. 430—32. Moskau, Physikal. Inst.) BYK.

Edgar Philip Perman, *Die Eigenschaften des Ammoniumnitrats*. Teil IV. *Das reziproke Salzpaar Ammoniumnitrat und Natriumchlorid*. (III. vgl. EARLY u. LOWRY, Journ. Chem. Soc. London 121. 963; C. 1922. III. 654.) Das System $NH_4NO_3 + NaCl \rightleftharpoons NH_4Cl + NaNO_3$ wird am besten als ein Sonderfall der reziproken Salzpaare $NH_4NO_3 + NaCl \rightleftharpoons NH_4Cl + NaNO_3$ betrachtet; deshalb wurde dieses System einer allgemeineren Unters. unterworfen. Außer dem (l. c.) bereits festgestellten Eutekticum bei 121° wurden noch zwei andere binäre Eutektica gefunden: das eine in dem System $NH_4NO_3-NH_4Cl$ bei 140° mit 12,1% NH_4Cl , das andere in dem System $NaNO_3-NaCl$ bei 304° mit 4,8% $NaCl$. Das Gleichgewicht des binären Systems $NH_4Cl + NaCl$ läßt sich bei gewöhnlichem Druck nicht verwirklichen. Ferner sind zwei ternäre Eutektica, bei 112,4° u. 133° vorhanden, von denen jenes beim Zusatz von NH_4Cl zu dem $NH_4NO_3-NaNO_3$ -Eutekticum, dieses beim Zusatz von $NaNO_3$ zu dem $NH_4NO_3-NH_4Cl$ -Eutekticum erhalten wurde. Die Gesamtheit der Ergebnisse wird in einem Diagramm dargestellt, dem ein Quadrat zugrunde liegt, dessen Ecken den vier in Betracht kommenden Radikalen entsprechen. Wie aus dem Diagramm hervorgeht, ist noch ein 5. binäres System

vorhanden: $\text{NH}_4\text{Cl-NaNO}_3$. Außerdem gibt es zwei ternäre Systeme, die sich mit der Fl. u. dem Dampf im Gleichgewicht befinden: $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ u. das weniger stabile System $\text{NaNO}_3\text{-NH}_4\text{Cl-NaCl}$. Der Tripelpunkt für das letztere liegt bei 133° , das erstere bildet ein ternäres Eutektikum bei 112° . Anzeichen für die Entstehung von isomorphen Gemischen oder Doppelsalzen sind nicht vorhanden. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2473—83. 1922. Cardiff, Univ.) BÖTTGER.

W. E. Adeney, A. G. G. Leonard und A. Richardson, *Über die Durchlüftung ruhender Säulen von destilliertem Wasser und von Natriumchloridlösungen.* (Vgl. ADENEY u. BECKER, Philos. Magazine [6] 42. 87; C. 1922. III. 327.) Aus der Tatsache, daß die Verteilung der in ruhenden Wassersäulen gel. Gase schon nach kurzer Zeit fast gleichförmig ist, folgt, daß die Gase nicht bloß durch Diffusion von der Oberfläche in das Innere gelangen. Es wird angenommen, daß neben ihr noch eine Strömung stattfindet, durch die sich die beständig luftgesätt. Oberflächenschichten mit den tieferen Schichten mischen. Die Strömung wird durch die Abkühlung des an der Oberfläche befindlichen W. infolge der dort stattfindenden Verdampfung hervorgerufen; sie ist besonders stark, wenn beständig ein langsamer Strom trockener Luft über die Oberfläche des W. geleitet wird. Tatsächlich tritt dann, wenn das W. zuvor luftfrei gemacht war, nach verhältnismäßig kurzer Zeit eine vollständige gleichmäßige Durchlüftung des W. ein. Diese Strömung erfolgt bis zu der Wassertiefe $10'$, mit der diese Verss. ausgeführt wurden, u. zwar sowohl bei dest. W. als bei Salzsgg., in letzteren schneller als in ersterem; sie tritt ferner schneller oberhalb als unterhalb 10° ein. Die Strömungsgeschwindigkeit hängt ferner von der Konz. der Salzsg. ab u. scheint in 1% ig. *NaCl*-Lsgg. am größten zu sein. (Philos. Magazine [6] 45. 835—45. Dublin, College of Science.) BÖTTGER.

Pierre Jolibois und Pierre Lefebvre, *Über die Entwässerung des Gipses.* Eine abgewogene Menge Gips wurde in einem Strom sorgfältig durch P_2O_5 getrockneter Luft auf $60, 85, 120$ u. 130° erhitzt u. der Gewichtsverlust als Funktion der bis 20 Stdn. langen Erhitzungsdauer aufgetragen. Die Kurve zeigt keine dem Hemihydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, entsprechende Unstetigkeit. Diese tritt aber auf, wenn man ohne besondere Vorsichtsmaßregeln den Gips in bedeckten Tiegel auf 141° erhitzt. Verss., bei denen der Gips in einer Atm. von Wasserdampf in einem im elektr. Ofen befindlichen Tiegel erhitzt wurde, ergaben, daß bis etwa 160° die Entwässerung bis zum Hemihydrat fortschreitet, daß sie dann aber schnell fortschreitet u. bei 200° vollständig ist. Der aus dem Gipsbrennofen kommende Gips ist ein Gemenge des Hemihydrats mit vollständig entwässertem Gips. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1317—20.) BÖTTGER.

Pierre Jolibois und Pierre Lefebvre, *Über das Brennen des Gipses und seine Aufbewahrung an feuchter Luft.* (Vgl. vorst. Ref.) Zunächst wurde festgestellt, daß das Absorptionsvermögen des gebrannten Gipses gegenüber Joddampf nach der Brenntemp. verschieden ist. Ist diese niedrig, so wird der Gips im Joddampf rasch schwarz, während er sich kaum rosa färbt, wenn das Brennen bei 500° stattfand, u. die Farbe des zuvor auf 800° erhitzten Gipses ist auch nach einem Monat im Joddampf unverändert. Die beim Brennen stattfindende, im übrigen irreversible Umwandlung erfolgt unter deutlicher Wärmeentw., die bei 365° nachgewiesen wurde. Leitet man über Gips, der bei $150\text{—}300^\circ$ gebrannt wurde, Luft, die bei 15° mit Wasserdampf gesätt. worden ist, so absorbiert er begierig Wasserdampf, bis er so viel aufgenommen hat, daß die Zus. des Hemihydrats um etwa 2% überschritten wird; dann nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit ab. Beträgt die Brenntemp. dagegen 400° , so erfolgt die Aufnahme des W. sehr viel langsamer. Das ist auch der Fall, wenn die über den Gips hinweg geleitete Luft mit Wasserdampf nicht gesätt. ist. In ihr kommt es nicht zur Entstehung des Hemihydrats. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1476—78.) BÖTTGER.

W. T. Astbury, *Die Symmetrie des Calciumthiosulfat-Hexahydrats*. Ein s. Krystall ist aus weniger s. Bausteinen nach bestimmten Regeln aufgebaut (vgl. BRAGG, Journ. Chem. Soc. London 121. 2766; C. 1923. I. 812). Bedeutet N die „Symmetrienummer“ des Krystalls, n die „Symmetrienummer“ des Moleküls, so wird das Elementarparallelepiped des Krystalls aus N/n Moleküle aufgebaut. Vf. versucht, das triklin assymmetrische $\text{CaS}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nach dieser Regel zu deuten. Dieses besitzt ein Achsenverhältnis $a : b : c = 0,7828 : 1 : 1,5170$, $\alpha = 72^\circ 30'$, $\beta = 98^\circ 34'$, $\gamma = 92^\circ 45\frac{1}{4}'$. Röntgenstrahlreflexionen an den (001), (010) u. (100) Flächen ergaben $a = 5,76$, $b = 7,04$, $c = 10,66 \text{ \AA}$. mit 2 Mol. im Elementarparallelepiped. Dies steht mit den Forderungen der triklin assymmetr. Klasse C_1^1 in Widerspruch, wenn man nicht annimmt, daß beide Moleküle einander ungleichwertig sind, wozu aber kein chem. Grund vorhanden ist. Vf. nimmt daher an, daß bei den Bestst. der Krystallklasse aus Ätzfiguren u. Wachstumsformen manchmal eine tiefere Symmetrie beobachtet wird, als der wahren Krystallsymmetrie entspricht. Beispiele hierzu sind KCl, Diamant, Kuprit, Wulfenit, NH_4Cl (vgl. WHERBY, Amer. Journ. Science, SILLIMAN Sept. [1922]). Er schreibt daher dem $\text{CaS}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ triklin pinakoidale Symmetrie (C_1^1) mit einem Inversionszentrum zu. Die beiden Moleküle müssen dann spiegelbildlich zueinander im Elementarparallelepiped angeordnet sein. *Traubensäure* u. *Traubensäuremonohydrat*, bei denen man aus chem. Gründen eine spiegelbildliche Stellung der Moleküle annimmt, ergaben im triklin pinakoidalen Elementarkörper ebenfalls zwei Moleküle. Röntgenographisch ist eine spiegelbildliche Anordnung nicht nachweisbar. Trotzdem von 23 verschiedenen Flächen die Reflexionen in 4 Ordnungen bestimmt wurden, konnte die Atomanordnung im $\text{CaS}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nicht festgelegt werden. (Nature 112. 53–54. London, Univ. Coll.)

BECKER.

H. C. H. Carpenter, *Die Herstellung der Metall-Einkristalle und einige ihrer Eigenschaften*. Vf. unterwirft Al-Stäbe von $4 \times 1 \times 0,125$ inch Abmessungen, welche durchschnittlich 1,687 000 Einzelkristalle enthielten, nach einer vorangegangenen Wärmebehandlung verschiedenen starken mechan. Beanspruchungen, so daß die einzelnen Versuchsstäbe um 2–10% in ihrer Längsrichtung gedehnt wurden. Dann wurden sie abermals durch 6 Stdn. hindurch auf 550° erhitzt. Nach dem Ätzen der Proben zeigten die um 10% gedehnten Stäbe das kleinste, die um 2% gedehnten das größte Korn. Auf analoge Weise gelang es dem Vf., Al-Einkristalle aus den Probestäben herzustellen, indem er sie durch 6 Stdn. bei 550° temperete, dann mit einer Zugspannung von 2,4 Tonnen pro Quadratinch beanspruchte u. bei der zweiten Wärmebehandlung innerhalb 100 Stdn. die Temp. von 450° auf 600° steigerte. Die Reißfestigkeit dieser Einkristalle schwankte von 2,80–4,08 Tonnen pro Quadratinch bei einer Reißdehnung von 34–86%, während die ursprünglichen polykrystallinen Stäbe bei einer Reißfestigkeit von 4,5–4,7 Tonnen pro Quadratinch u. 36–38% Reißdehnung einheitlichere Resultate ergeben. Die Bruchstellen können ein sehr verschiedenes Aussehen aufweisen. Entweder dehnt sich der Stab an der Reißstelle zu einem dünnen Band aus, welches fast die gleiche Breite besitzt wie der ursprüngliche Durchmesser, oder er erfährt eine spitz zulaufende Verjüngung. Als Gleitfläche wurde von ELAM u. TAYLOR die Oktaederfläche bestimmt. Mit zunehmender Beanspruchung bilden sich an den Stäben Gleitlinien aus. (Nature 112. 58–60.)

BECKER.

Hubert Thomas Stanley Britton, *Das System Ammoniumsulfat-Beryllium-sulfat-Wasser*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1464; C. 1922. III. 331.) Durch NH_3 aus Lsgg. von BeSO_4 gefälltes $\text{Be}(\text{OH})_2$ hält viel NH_3 als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zurück, welches beim Kochen mit W. leicht u. vollständig entfernt werden kann, während es nicht gelingt, die letzten Spuren von mitgerissenem BeSO_4 auszuwaschen. $\text{Be}(\text{OH})_2$ konnte nicht erhalten werden. Ferner wurde das Dreiecksdiagramm BeSO_4 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O aufgenommen. Das Gebiet, in dem das Doppelsalz, $\text{BeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$2\text{H}_2\text{O}$, den Bodenkörper bildet, ist sehr klein. Aus übersätt. Lsgg. von gefällttem $\text{Be}(\text{OH})_2$ in H_2SO_4 scheiden sich nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes bei gewöhnlicher Temp. Krystalle von $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, u. falls der Übersättigungsgrad sehr groß ist, Gemenge des Tetrahydrats u. des Doppelsalzes aus. Bei der Darst. von BeSO_4 ist deshalb vor dem Auflösen des gefällten $\text{Be}(\text{OH})_2$ in H_2SO_4 das NH_3 zu entfernen. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2612–16. 1922. London, Univ.) BÖ.

H. R. Kruyt und J. E. M. van der Made, *Das Cerhydroxyd-Sol*. Das Sol von $\text{Ce}(\text{OH})_3$ wurde auf dreifache Weise dargestellt: 1. Durch Peptisieren von $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, welches durch NH_3 aus der Lsg. von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ gefällt u. ausgewaschen war, mittels $\frac{1}{10}$ -n. HCl; es wurde mittels Durchleiten von Luft oxydiert. Im Ultramikroskop zeigte es nur einen diffusen Lichtkegel. Die Analyse ergab, daß 17% des gesamten Ce als dreiwertiges Element vorhanden sind, u. daß ein großer Teil des HCl mit 4-wertigem Ce verbunden ist, weshalb bei der Dialyse eine beträchtliche Menge Ce durch die Membran hindurchtritt. Beim Erwärmen tritt eine Ausflockung des Sols ein. 2. Durch Dialyse der Lösung von Cerium-Ammoniumnitrat, in der $\text{Ce}(\text{OH})_3$ infolge von Hydrolyse entsteht. Im Ultramikroskop ist ebenfalls nur ein diffuser Lichtkegel zu sehen. Die Teilchen scheinen schwach positiv geladen zu sein. Elektrolyte bilden in lyotroper Reihenfolge ein Gel, dessen Entstehung schon durch äußerst geringe Mengen HNO_3 verhindert wird. Der Gehalt des Sols an dreiwertigem Cer betrug nur 2–3%. 3. Durch $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen des vorigen Sols auf 100° . Die gelbe Farbe des frisch dialysierten Sols wird dann blaßgrün u. das Sol wird trübe. Im Ultramikroskop erscheint ein heller Lichtkegel; Teilchen sind nicht sichtbar, treten aber auf, wenn eine zur Koagulation nicht hinreichende Menge NaCl hinzugefügt wird. Die Ladung ist die gleiche wie beim vorigen Sol. Beim Zusatz von Elektrolyten bildet sich kein Gel, sondern das Sol koaguliert. Auch hier sind die Anionen in lyotroper Reihenfolge wirksam. Dieses Sol wird dem *frisch bereiteten Sol* (2) als *umgewandeltes Sol* gegenübergestellt. Im Gegensatz zu dem von FERNAU u. PAULI (Kolloid-Ztschr. 20. 20; C. 1917. I. 623) auf die gleiche Weise dargestellten Sol nimmt die Viscosität der frisch bereiteten Sole sogleich nach der Entfernung aus dem Dialysator zu, so daß sie selbst bei gewöhnlicher Temp. in Gele übergehen. Während das frisch durch Dialyse bereitete Sol hydratisiert ist, folgt aus der Viscosität des umgewandelten Sols, daß es nicht hydratisiert, also lyophob ist. Gleichwohl lassen die Grenzwerte der ausflockenden Elektrolyte eine stark lyotrope Beeinflussung erkennen. Der Einfluß, den verschiedene Faktoren (Temp., Zeit der Dialyse, Erneuerung des W. im äußeren Gefäß des Dialysators, Zusatz von W., von Elektrolytlsgg. u. von A. zum Sol) auf die Eigenschaften des durch Dialyse entstandenen Sols ausüben, wurde eingehend untersucht. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 277–300. Utrecht, VAN'T HOFF Labor.) BÖTTGER.

John Missenden, *Die seltenen Erden und ihre Metalle*. (Vgl. Chem. News 126. 55; C. 1923. I. 1388.) Fortsetzung der Zusammenstellung der Trennungsmethoden der seltenen Erden. (Chem. News 126. 97–100.) BÖTTGER.

Suzanne Veil, *Die Veränderung der Chromhydroxymolekel im Wasser*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 103; C. 1923. III. 291.) Der Magnetisierungs-koeffizient des durch NaOH aus der Lsg. eines Chromsalzes (Sulfat oder Nitrat) gefällten Hydroxyds ist, auf das Cr bezogen, das dreifache von dem des daraus durch Calcinieren entstehenden Oxyds. In magnet. Beziehung sind Hydroxyd u. Oxyd nahezu konstant, gleichgültig ob die ursprüngliche Lsg. grün oder violett ist. Läßt man das Hydroxyd 12 Stdn. lang mit h. W. in Berührung, so wird es teilweise entwässert u. ist schwächer magnet. als das ursprüngliche. Dasselbe gilt von dem daraus entstehenden Oxyd in bezug auf das zuerst erhaltene Oxyd u. auf das Hydroxyd, aus dem es entstanden ist. Löst man das mit h. W. behandelte Hydroxyd

in H_2SO_4 oder HNO_3 u. führt die zuvor beschriebenen Operationen noch einmal aus, so nimmt man im allgemeinen eine weitere Abnahme der Magnetisierungskoeffizienten wahr. Auch die Temp., bei der das Calcinieren stattfindet, beeinflusst die magnet. Eigenschaften des Cr_2O_3 , jedoch im umgekehrten Sinne, wie die des Fe_3O_4 (l. c.). Im Gegensatz zu dem Befund bei krystallin. Stoffen findet also bei diesen Kolloiden eine Veränderung statt, die auf eine Unbestimmtheit des molekularen Zustandes hindeutet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1304—5.) Bö.

Fritz Ephraim, *Über die Löslichkeit von Kobaltiaten. 8. Beitrag zur Kenntnis der Löslichkeit.* (VII. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3472; C. 1923. I. 299). Vf. studiert die Löslichkeit der Kobaltiate unter besonderer Berücksichtigung seiner Theorie, daß die Möglichkeit des Zusammentretens der betreffenden Verbb. mit dem Lösungsm. zu Solvaten eine Vorbedingung für die Löslichkeit ist. Diese Bedingung wird erfüllt, 1. wenn gel. Stoff u. Lösungsm. eine gewisse chem. Ähnlichkeit besitzen, 2. wenn Kation u. Anion verschiedene Größen haben, so daß durch Anlagerung ein Ausgleich geschaffen wird, 3. wenn nicht die zur Solvatbildung befähigten Molekülteile durch andere Teile des Mol. räumlich abgeschlossen werden. Vf. zeigt, daß alle nicht dissoziierten Kobaltiate wie $[Co(NH_3)_6(NO_3)_3]$, swl. oder unl. sind. Die polerregende Wrkg. dieser Verbb. auf das bipolare W. wird verhindert, da der positive Pol das Co-Atom im Zentrum sitzt, während die negativen Reste es einschließen u. die verbleibenden Lücken mit NH_3 -Moll. verstopft sind. Daß der Charakter als Nichtelektrolyt nicht allein Unlöslichkeit bedingt, geht u. a. aus der Löslichkeit des $Hg(CN)_2$ hervor, dessen Mol. stabförmig oder bei Annahme von Polymerisation ringförmig gebaut ist u. an dessen Oberfläche positive Hg⁺ u. negative (CN)⁻-Molekülteile liegen. Ähnlich wie bei den nicht dissoziierten Kobaltiaten liegen die Verhältnisse bei CH_4 u. anderen gesätt. KW-stoffen. Die Fähigkeit, in Lsg. zu gehen, beruht demnach darauf, daß z. B. ein nach außen wirkendes negatives Ion positive Pole der Wassermoleküle heranzieht u. deren negative Pole abstößt. Diese richten positive Pole weiterer Wassermoleküle elektrostat. auf sich, so daß sich kettenförmige „Wasserschwänze“ beim Lösungsvorgang bilden. Ist das dem gel. Mol. zunächst stehende W. besonders fest gehunden, so daß es beim Abreißen des Wasserschwanzes (Krystallisation) noch haften bleibt, so ist beim Wiederlösen durch intensivere Bindung des Wasserschwanzes die Löslichkeit verbessert. In 1 Liter W. lösen sich: 16,0 g $[Co(NH_3)_6]Br_3$, 139,1 g $[Co(NH_3)_5(H_2O)]Br_3$ u. 673 g $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Br_3$. Die steigende Löslichkeit ist eine Folge der zunehmenden Ansatzpunkte für den Wasserschwanz, der nunmehr besonders dick u. fest werden kann. Der Einfluß der Anionen auf die Löslichkeit ist nicht nur von der Zus. des Anions abhängig. Die Löslichkeitsreihen für die einzelnen Anionen wechseln, wenn auch allgemein die Halogenide, Chlorate, Perchlorate, Nitrate und Sulfate ll. sind, während die Oxalate, Pikrate, Naphthalinsulfonate, Chromate und Bichromate wl. sind. Den Übergang bilden die zwl. Silicofluoride. Als Anomalie ist die Leichtlöslichkeit der Oxalate der einwertigen Kationen wie $[Co(NH_3)_4(NO_3)_2]C_2O_4$ zu erwähnen. Die Löslichkeit der Halogenide nimmt bei drei- u. einwertigen Kationen vom Chlorid über das Bromid zum Jodid ab, während bei den zweiwertigen Kationen die Reihenfolge $I > Br > Cl$ oder meist $Cl > I > Br$ ist. Die Sulfate der zweiwertigen Kationen sind am meisten ll. die einwertigen wl., die der dreiwertigen stehen in der Mitte. Die Naphthalinsulfonate krystallisieren wahrscheinlich wegen des großen Vol. des Anions häufig mit 3 oder 6 Moll. W.

Vf. beschreibt eine Reihe neuer Verbb., mit denen er Löslichkeitsbest. anstellt. — $[Co(NH_3)_6](SiF_6)_3$; aus dem Chlorid u. H_2SiF_6 . Geringes Krystallisationsvermögen. $[Co(NH_3)_5(H_2O)](ClO_4)_3$; aus der konz. Chloridlsg. mit $HClO_4$ k. gefällt, mennigrote Oktaeder; verpufft beim Erhitzen. — $[Co(NH_3)_5 \cdot H_2O](ClO_4)_3 + 3H_2O$; aus dem Chlorid u. dem Na-Sulfonat in verd. Lsg. — $[Co(NH_3)_5 \cdot H_2O](C_2H_5N_2O_7)_3$;

aus dem Chlorid u. Pikrinsäure in verd. Lsg. gelbe, haarfeine Nadeln. — $[Co(NH_3)_6 \cdot (H_2O)_2]J_2$; aus der konz. Chloridlsg. mit konz. KJ-Lsg. — $[Co(NH_3)_4 \cdot (H_2O)_2](NO_3)_3$; aus $[Co(NH_3)_4CO_3]SO_4$ in HNO_3 Lsg. durch Fälln mit HNO_3 (1,4); prismat. Kristalle. — Mit $HClO_4$ oder HBr entstehen nicht die entsprechenden Verb., sondern $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]SO_4ClO_4$, bezw. $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]SO_4Br$, so daß offenbar ein $(SO_4)''$ in enger Verb. mit dem Kern steht. — $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2](C_6H_5N_3O_7)_3$; aus dem Sulfat mit Pikrinsäure; gelbe Nadelchen, die sich in dicke Prismen umwandeln. — $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2](C_{10}H_7SO_3)_2 + 6H_2O$; aus der Nitratlsg. mit dem Na-Sulfonat. Bei 85° wird das Salz wasserfrei. — $[Co(NH_3)_5Cl](ClO_4)_2$; aus der gesätt. Sulfatlsg. mit $HClO_4$; flache Nadeln, die über der Flamme verpuffen. — $[Co(NH_3)_5Cl](C_6H_5N_3O_7)_4$; aus der Sulfatlsg. mit Pikrinsäure; bräunlichgelbe Nadelchen. — $[Co(NH_3)_5Cl] \cdot (C_{10}H_7SO_3)_2 + 6H_2O$; hellrosa Nadelchen. — $[Co(NH_3)_5Br]J_2$; aus der Bromidlsg. mit KJ; dunkelvioletten Tafeln. — $[Co(NH_3)_5Br](ClO_4)_2 + H_2O$; aus konz. Sulfatlsg. mit starker $HClO_4$ bei 0° ; violette Prismen. — $[Co(NH_3)_5Br](C_6H_5N_3O_7)_3$; aus der Bromidlsg. mit Pikrinsäure; gelbe rosettenförmige Nadelchen. — $[Co(NH_3)_5Br] \cdot (C_{10}H_7SO_3)_2 + 6H_2O$, hellviolette Nadeln, die bei 120° 6 Mol. W. verlieren. — $[Co(NH_3)_5NO_2]J_2$; aus der Nitratlsg. mit KJ u. mehrmaliges Umkrystallisieren des entstehenden Jodnitrates; braungelbe Haare, die sich in Oktaeder umwandeln. Die Lsg. ist lichtempfindlich. — $[Co(NH_3)_5NO_2](ClO_4)_2$; aus Sulfatlsg. mit $Ba(ClO_4)_2$. — $[Co(NH_3)_5NO_2](C_6H_5N_3O_7)_2$; aus Sulfatlsg. mit Pikrinsäure. — $[Co(NH_3)_5NO_2] \cdot (C_{10}H_7SO_3)_2 + 3H_2O$; aus Sulfatlsg. mit Na-Sulfonat; aus h. W. krystallisieren lange, bräunlichgelbe Blättchen. — $[Co(NH_3)_5NO_2]J_2$; aus Nitratlsg. durch doppelte Fällung mit KJ. — $[Co(NH_3)_5NO_2](ClO_4)_2$; aus der Suspension des Chlorides in W. mit festem $NaClO_3$. Aus der erst klar werdenden Lsg. scheiden sich prismat. Kristalle ab. — $[Co(NH_3)_5NO_2](ClO_4)_2$; aus der Nitratsuspension mit $HClO_4$. — $[Co(NH_3)_5NO_2]SiF_6$; aus der konz. Nitratlsg. u. H_2SiF_6 mit A. gefällt; hellrosa Körnchen. — $[Co(NH_3)_5NO_2](C_{10}H_7SO_3)_2 + 3H_2O$; durch doppelte Umsetzung verd. Nitratosalzlsg. mit Na-Sulfonat; flimmernde hellrosa Blättchen. — *cis*- $[Co(NH_3)_4 \cdot (NO_2)_2]Br$; aus der Sulfatsuspension mit $BaBr_2$. Das Filtrat wird mit dem vierfachen Vol. A. versetzt. Es krystallisieren bei 0° lange glänzende Prismen, die sich bei 6° in kurze Prismen umwandeln. — *cis*- $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]ClO_4$; aus Nitratlsg. mit $HClO_4$; rechtwinklig abgeschnittene, gelbbraune Prismen, die staurolithähnlich verwachsen sind. — *cis*- $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]SiF_6$; Darst. u. Aussehen wie Perchlorat. — *cis*- $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2](C_6H_5N_3O_7)$; aus Nitrat u. Na-Pikrat; flimmernde Plättchen. — *trans*- $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]ClO_4$; aus gesätt. Chloridlsg. mit $NaClO_3$; braungelbe prismat. Körner. — *trans*- $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]ClO_4$; aus Chloridlsg. mit $HClO_4$; lange, gelbe Prismen. — *trans*- $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]SiF_6$; aus Chloridlsg. mit H_2SiF_6 ; je 4 Kristalle sind kreuzförmig verwachsen. — *trans*- $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]C_6H_5N_3O_7$; aus Chloridlsg. u. Na-Pikrat; lange, gelbe Haare, die sich in dicke Prismen umwandeln. — *Co* wird elektrolyt. bestimmt. Die Naphthalinsulfonate müssen vorher versetzt werden, aus den Pikraten wird die Pikrinsäure durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 vertrieben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1530—42. Bern, Univ.) LINDNER.

O. Königschmid, L. Birckenbach und M. Steinheil, *Revision des Atomgewichtes des Quecksilbers*. Vff. betrachten die Analyse der Mercurihalogenide mit Ag als den zuverlässigsten Weg zur Best. des At.-Gew. des Hg. Wegen der B. l. Ag-Hg-Komplexe muß vor der Ag-Fällung das Hg aus der Lsg. entfernt werden. Nach diesem Verf. hat schon EASLEY (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1207. 32. 1117; C. 1910. I. 151. II. 1801; EASLEY u. BRAUN [Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 137; C. 1912. I. 1096]) das At.-Gew. des Hg bestimmt, indem er das Hg mit Hydrazin oder H_2O_2 in alkal. Lsg. abschied; jedoch arbeitete er mit nicht völlig Cl-freien Reagenzien, so daß Korrekturen nötig wurden, u. es gelang ihm nicht, das Metall in zusammenhängender Tropfenform abzuschneiden. Außerdem ist bei der

gravimetr. Best. des AgCl resp. AgBr, wie sie EASLEY ausführte, nach vorhergehender Behandlung des Glases mit stark alkal. Lsgg. eine Verunreinigung der Fällungen mit SiO₂ sehr wahrscheinlich. Die Vff. vermieden diese Fehlerquellen, indem sie halogenfreies Hydrazin verwandten, das KOH durch frisch dest., reines NH₃ ersetzten u. die Red. so leiteten, daß das metall. Hg in Form eines einzigen großen Tropfens erhalten wurde, so daß die klare Lsg. ohne Filtration mittels Hebers abgezogen werden konnte. — Es wurden die Verhältnisse HgCl₂:2Ag u. HgBr₂:2Ag in bekannter Weise durch nephelometr. Titration bestimmt. Ausgangsmaterial war durch Schütteln mit HgNO₃ u. 5%ig. HNO₃ gereinigtes Hg, das im Cl- oder Br-Strome im Quarzapp. in die Halogenide übergeführt wurde. Diese wurden sublimiert, in reinem N schnell geschmolzen u. im trockenen Luftstrome in das Wägegglas sublimiert. — Bei der Red. zeigte es sich, daß das Platinmohr des Neubautiegels bei Ggw. von Hydrazin katalyt. reduzierend auf die AgNO₃-Lsg. wirkt, so daß metall. Ag abgeschieden wird. Man soll deshalb möglichst geringe Überschüsse an Hydrazin verwenden oder besser noch diese sofort nach der Red. mit H₂O₂ zerstören. Die Fällung mit Ag u. die nephelometr. Austitrierung geschah nach den Regeln der Harvardschule. — 12 Bestst. des Verhältnisses HgCl₂:2Ag ergaben für Hg den Mittelwert 200,61, 8 Best. des Verhältnisses HgBr₂:2Ag denselben Mittelwert. Zur Charakterisierung der glänzenden Übereinstimmung der Einzelbestst. sei bemerkt, daß 16 von ihnen die Zahl 200,61, zwei 200,60 u. zwei 200,64 ergeben. Vff. empfehlen als At.-Gew. des Hg die Zahl 200,61. Bei EASLEY schwanken die Einzelwerte zwischen 200,59 u. 200,68; die von der internationalen Kommission angenommene Zahl ist 200,6. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1212—19. München, Lab. d. bayr. Akad. d. Wissensch.) MEYER.

O. Hönigschmid und L. Birckenbach, *Zur Kenntnis der Atomgewichte der Quecksilberisotopen*. Vff. haben die At.-Geww. der extremen Fraktionen der von BRÖNSTED u. HEVESY (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 189; C. 1922. I. 444) ausgeführten Isotopentrennung des Hg bestimmt. Die DD. derselben betrogen, wenn die D. des gewöhnlichen Hg = 1 gesetzt wird, 1,000164 u. 0,999824, woraus auf eine At.-Gew.-Differenz von 0,07 zu schließen war. Die Bestst. wurden in derselben Weise ausgeführt wie früher. (Vgl. vorst. Ref.) — I. Leichtere Fraktion. Verhältnis HgCl₂:2Ag. 3 Bestst.: 200,566, 200,565, 200,571. Mittel 200,567. — Verhältnis HgBr₂:2Ag. 4 Bestst.: 200,550, 200,573, 200,567, 200,558. Mittel 200,562. — II. Schwerere Fraktion. Verhältnis HgCl₂:2Ag. 3 Bestst.: 200,634, 200,640, 200,637. Mittel 200,637. — Verhältnis HgBr₂:2Ag. 4 Bestst.: 200,618, 200,623, 200,643, 200,629. Mittel 200,628. Als Gesamtmittel ergibt sich für Hg mit D. = 0,999824 das At.-Gew. 200,564 ± 0,006, für Hg mit D. = 1,000164 das At.-Gew. 200,632 ± 0,007. Dieses Ergebnis entspricht genau der berechneten Differenz 0,07. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1219—21. München, Lab. d. bayr. Akad. d. Wissensch.) MEYER.

Hantaro Nagaoka, *Das Bandenspektrum des Quecksilbers*. Die an verschiedenen Lampentypen aufgenommenen Bandenspektren des Hg können in der Intensitätsverteilung u. Charakteristik der Banden sehr verschieden sein. Vff. konstruiert deshalb eine neue, wassergekühlte Metallquecksilberlampe, welche gegenüber der Anode als Fenster ein Quarzprisma trägt u. dessen Spektrum sämtliche, in anderen Lampen auftretenden Banden u. Linien zeigt. Das Spektrum zwischen 2300 u. 4000 Å. wird bestimmt, wobei die einzelnen Banden mittels einer Lummer-Hilgerschen Platte weiter aufgelöst wurden. Es ergab sich, daß die Linien einer Bande sehr dicht aufeinander folgen, daß aber die Linien von keinem Satelliten begleitet sind, wie sie manchmal im Linienspektrum des Hg beobachtet wurden. (Japan. Journ. of Physics I. 1—6. 1922. Tokio Univ.) BECKER.

Robert Schwarz und Heinrich Stock, *Über die photochemische Zersetzung*

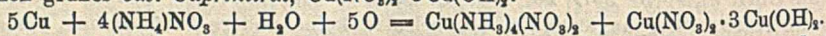
des Bromsilbers. II. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2111; C. 1922. I. 86.) Vff. stellen eine Alterungskurve des AgBr auf Grund der wechselnden Br-Abspaltung auf. Dabei untersuchten sie den Einfluß der Lichtquelle, des Feuchtigkeitsgehaltes des AgBr-Gels, verschiedener anorgan. Kolloide in Solform, endlich die Beziehungen zwischen Alter u. Korngröße des AgBr. — Bei sonst der früheren gleichen Versuchsanordnung ergab sich unter Benutzung einer Quarzquecksilberlampe von HERAEUS statt des Tageslichts keine Alterungskurve, sondern augenscheinlich gesetzlose, höchst unregelmäßige Kurvenlinie, wobei die Schwankungen für etwa 40 Stdn. altes AgBr, siehe Solarisationserscheinungen u. Korngrößenverhältnisse, von einer größeren Amplitude als jüngere u. ältere Fällungen waren. — Die auf Grund der zwecks Feststellung des H₂O-Verlustes gleichzeitig mit der Messung der Br-Abspaltung vorgenommenen Wägung der Br-Schicht aufgestellten Tabellen u. Kurven zeigen, daß die Br-Abspaltung mit der H₂O-Abgabe steigt u. fällt. — Anorgan. Kolloide in Solform, die Sole von Pt, SiO₂, Zirkonoxoyd, Fe-Hydroxyd, Al-Hydroxyd, Ag, Gelatine u. ein Gemisch von Pt u. SiO₂ rufen eine Verminderung wie Vermehrung der Br-Abspaltung u. wesentliche Verschiebung der Solarisationsgrenze hervor. — Schließlich ist eine Übersicht über das Wachstum ein- u. derselben Fällung von 0, 24, 72, 96 u. 120 Stdn. graph. dargestellt, die auch ergibt, daß gleichartige Fällungsbedingungen u. gleiches Alter gleiche Teilchengröße bedingen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 41—54. Freiburg i. B., Chem. Inst. d. Univ.)

ZICKERMANN.

G. Spacu und B. Ripan, Über die Doppellamine, die den Doppelsulfaten entsprechen. Als Fortsetzung früherer Arbeiten über Doppelsulfate (Bulet Societăţ de Ştiinţe din Cluj I. 473; C. 1923. I. 675) haben Vff. eine neue Reihe von Doppellaminen dargestellt, die beweisen, daß auch die Doppelsulfate, die in ihrem Molekül zwei Schwermetalle oder ein Schwermetall u. ein Erd- oder Alkalimetall enthalten, als Komplexsalz angesehen werden müssen. Die Ergebnisse stimmen mit der von SPACU aufgestellten Hypothese (Ann. scient. Univ. Jassy 9. 117; C. 1915. II. 349) überein, nach der die Doppelsalze im allgemeinen im festen Zustande eigentliche Komplexsalze von mehr oder weniger großer Stabilität sind u. daher auch verschiedene Variationen zeigen. Die Verbb. bilden eine ununterbrochene Reihe zwischen den eigentlichen Komplexsalzen u. den am wenigsten stabilen Verbb., die als Doppelsalze betrachtet werden müssen. Die Dissoziation dieser Doppelsalze in ihre Komponenten ist ausschließlich den dissoziierenden Lösungsm. zuzuschreiben, denn vermeidet man diese, so gelingt es mit diesen Doppelsalzen, dieselben Rkk. zu machen wie mit den eigentlichen stabilen Komplexsalzen (Ann. scient. Univ. Jassy 9. 337. 10. 175; C. 1916. I. 403. II. 579). Durch die Rkk. tritt im Aufbau der angewandten Doppelsalze keine andere Veränderung ein als die Substitution des Hydratwassers durch die zur Rk. verwendeten Basen. [Mg(SO₄)₂][Ni(H₂O)₆].2H₂O. Doppelsalz, durch Verdunsten äquimolekularer gesätt. Lsgg. von MgSO₄.7H₂O u. NiSO₄.7H₂O in W. bei 25°. Nach 20 Tagen grüne Krystalle; verlieren W. an der Luft, bei 50° werden 2 Krystallw. ohne Farbänderung abgespalten, die anderen Krystallw. allmählich unter Entfärbung zwischen 90 u. 270°. — Tetrapyridinnickelmagnesiumsulfat, [Mg(SO₄)₂][NiPy₄]. Durch 1/2-std. Erwärmen u. anschließend Kochen (5 Min.) von 2 g MgSO₄.NiSO₄.14H₂O mit 40 g Pyridin. Grünes Krystallpulver. An der Luft allmählicher Verlust von Pyridin. Unl. in den üblichen Lösungsm. — Monoquopentapyridinnickelzinksulfat, [Zn(SO₄)₂][NiPy₅H₂O]. 2 g ZnSO₄.NiSO₄.13H₂O bei 115° mit 40 g Pyridin. Grünes Krystallpulver, etwas luftbeständig. L. in W. unter Hydrolyse. — [Mg(SO₄)₂][Co(H₂O)₆]₂.9H₂O. Doppelsalz, bei 20° durch Verdunsten äquimolekular gesätt. u. gemischter Lsgg. von MgSO₄.7H₂O u. CoSO₄.7H₂O. Rosa Krystallpulver; verliert W. an der Luft: bei 60° werden 13 Krystallw. abgegeben. — [Mg(SO₄)₂][CoPy₂(H₂O)₄]₂. Durch

$\frac{1}{2}$ -std. Kochen von 2 g $MgSO_4 \cdot 2CoSO_4 \cdot 21H_2O$ mit 30 g Pyridin. Rosa Krystallpulver, verliert unter Entfärbung an der Luft rasch Pyridin. L. in W., unl. in A., Ä., Chlf., in Säuren l. unter Komplexänderung. — *Pentabenzylaminaquokobalt-hexaquokobaltmagnesiumsulfat*, $[Mg(SO_4)_6][CoBz_5H_2O][Co(H_2O)_6]$. Zu einer Lsg. von 3 g Benzylamin in 50 ccm absol. A. gibt man allmählich 1,5 g $MgSO_4 \cdot 2CoSO_4 \cdot 21H_2O$ u. läßt 20 Stdn. unter anfänglichem starken Schütteln stehen. Violettes Krystallpulver, luftbeständig, unl. in k. W., in der Wärme tritt Hydrolyse ein. — *Hexapyridinkobaltmonopyridin-pentaquokobaltkupfersulfat*, $[Cu(SO_4)_5][CoPy_6][CoPy(H_2O)_6]$. 3 g des Doppelsulfates von HAUER werden 5 Min. mit Pyridin unter Umschütteln gekocht. Violettes Krystallpulver, an der Luft tritt Verlust von Pyridin ein, l. in W., unl. in A., Ä., Chlf., Bzn. — $[CuCl_6][Co_3(PyHCl)_3]$. 4 g des oben genannten Salzes werden in 50 ccm absol. A. suspendiert u. unter Schütteln allmählich eine konz. HCl-Lsg. in absol. A. zugegeben u. kurze Zeit gekocht. $[Cu(SO_4)_5][CoPy_6][CoPy(H_2O)_6] + 12HCl = [CuCl_6][Co_3(PyHCl)_3] + 2H_2SO_4 + PySO_4H_2 + 5H_2O$. Grünes Krystallpulver, sehr luftbeständig, ll. in W., l. in A., Ä., wl. in Amylalkohol, unl. in Chlf. — $[CuBr_6][Co_3(PyHBr)_3] \cdot H_2O$. Darst. wie oben. 4 g des Salzes in 40 ccm absol. A. werden auf einmal mit überschüssiger alkoh. HBr-Lsg. versetzt u. bis zur klaren Lsg. erwärmt. $[Cu(SO_4)_5][CoPy_6][CoPy(H_2O)_6] + 12HBr = [CuBr_6][Co_3(PyHBr)_3] \cdot H_2O + 2H_2SO_4 + PySO_4H_2 + 4H_2O$. Schwarzviolette Krystalle, ll. in W. mit roter Farbe. — $[CoBr_6][Cu_3(PyHBr)_3]$. Zu 3 g desselben Salzes wie oben in 30 ccm absol. A. suspendiert wird allmählich alkoh. H-Br-Lsg. zugegeben unter Umschütteln, bis der Nd. violettgrün wird, aufgeköcht u. filtriert. $2[Cu(SO_4)_5][CoPy_6][CoPy(H_2O)_6] + 17HBr = [CoBr_6][Cu_3(PyHBr)_3] + 3CoSO_4 + 5PySO_4H_2 + 10H_2O$. Krystalle sehr luftbeständig, l. in W. mit grüner Farbe, l. in absol. A., wl. in Ä. — $[Cu(SO_4)_5][CoBz_5(H_2O)_3]$. In eine Lsg. von Benzylamin in 50 ccm absol. Ä. werden in Teilen 2 g $CuSO_4 \cdot 2CoSO_4 \cdot 21H_2O$ unter Umschütteln eingetragen. Graugrünes Krystallpulver, sehr luftbeständig, unl. in k. W., in der Wärme unter Hydrolyse; unl. in A., Ä., Bzn. (Bulet. Societatei de Ştiinţe din Cluj I. 542—66. Februar, Cluj, Univ.; Sep. v. Vf.) WILKE.

Henry Bassett und Reginald Graham Durrant, *Einwirkung von Ammoniumnitrat und wässrigem Ammoniak auf Kupfereigenschaften des Tetramminkupfernitrats und -nitrats*. Ist festes NH_4NO_3 unter Luftzutritt mit metall. Cu in Berührung, so entstehen dunkelblaue Krystalle vom *Cupritetramminnitrat*, $Cu(NH_3)_4(NO_3)_2$, u. neben ihnen grünes *bas. Cuprinitrat*, $Cu(NO_2)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$:



Das sich in der Natur, z. B. an Patronenhülsen, bildende Korrosionsprod. des Cu enthält die beiden Salze nicht in äquimolekularen Mengen, weil die Tetramminverb. sehr ll. ist u. leicht hydrolyt. gespalten wird. Dieselben beiden Verb. entstehen bei der Einw. von Cu auf die Lsg. von NH_4NO_3 . Das Tetrammin ist im ganz trockenen Zustand sehr beständig. F. 210°. Das geschmolzene Salz entwickelt beim weiteren Erhitzen eine kurze Zeit lang lebhaft Gasblasen u. explodiert bei 212°, wobei CuO hinterbleibt. Ggw. des bas. Salzes erniedrigt den F. erheblich. Bei 120° entweicht im Vakuum kein NH_3 , bei 160—190° in einem Strom trockener Luft ebenfalls nur 3,16%, in feuchter Luft erfolgt dagegen Hydrolyse unter B. des grünen bas. Salzes. Bei der Korrosion des Cu durch NH_4NO_3 entsteht außer dem Nitrat auch das Nitrit, jedoch nicht durch Red. der NO_3 -Gruppe, sondern durch Oxydation des bei der Hydrolyse des Tetrammins freiwerdenden NH_3 . Das metall. Cu wirkt dabei als positiver Katalysator. Nitrit entsteht daher auch bei der Einw. von metall. Cu auf NH_3 bei Luftzutritt. Bei dieser Einw. bildet sich zunächst

$\text{Cu}(\text{OH})_2$, welches nach wenigen Tagen in CuO übergeht; nach seiner Entstehung wird das Cu rasch korrodiert. In anderen Fällen bildet sich durch das CO_2 der Luft das festhaftende u. eine Schutzschicht darstellende bas. Carbonat, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, welches die Korrosion verlangsamt. Im ersten Fall besteht die blaue Lösung zur Hälfte aus Kupfertetramminnitrat u. zur Hälfte aus Kupferdiammincarbonat, im zweiten zum größten Teil aus dem letzteren Salz u. nur zu etwa 5% aus dem *Cupritetramminnitrit*, für dessen Reindarstellung 5 Vorschriften gegeben werden. Sein CuO -Gehalt entspricht sowohl der Formel $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als der Formel $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{NH}_3$, nadelförmige Prismen von blauvioletter Farbe, in W. l. zu einer dunkelblauen Fl., aus der sich langsam $\text{Cu}(\text{OH})_2$ abscheidet, die aber beim Zusatz von wenig NH_3 klar bleibt. Beim langsamen Erhitzen des trockenen Salzes entweichen zuerst NH_3 , dann braune Dämpfe; als Rückstand bleibt CuO . Das nitratfreie Salz explodiert beim Erhitzen nicht. Wird das gepulverte wasserfreie Tetrammin 24 Stdn. in einer lose durch einen Stopfen verschlossenen Röhre erhitzt, so wandelt es sich in das purpurfarbene *Kupferdiamminnitrit*, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$, um, welches sich in W. mit blauer Farbe löst u. durch gasförmiges NH_3 in das Tetrammin zurückverwandelt wird. Beim längeren Stehen des feingepulverten Tetramminnitrats in feuchter Luft bildet sich ein Gemenge des Diamminnitrats mit dem bas. Nitrit $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, aber kein Nitrat. Für die Darst. des bas. Nitrits, zuerst von VAN DER MEULEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 758) gewonnen, wird eine genaue Vorschrift gegeben. Mit Ausnahme des bas. Kupfernitrats, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, sind alle untersuchten Salze gegen Stoß empfindlich, am meisten das Salz $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$, dessen Stoßempfindlichkeit diejenige der Pikrinsäure übertrifft; dann folgen $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2$ u. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2$, zuletzt Mischkrystalle dieser beiden Salze mit 11% von dem ersten, 89% von dem zweiten Salz. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2630—40. 1922. Reading, Univ.) BÖ.

Richard Wilde, *Einfluß der Belichtung auf die Dielektrizitätskonstante eines $\text{ZnScu-}\alpha$ -Phosphors*. (Vgl. GUDDEN u. POHL, Ann. der Physik [4] 68. 154; C. 1923. I. 642.) Die Erhöhung der DE. durch Belichtung zeigt bei 140° ein Maximum u. wird unmeßbar einerseits bei -100° , andererseits oberhalb 360° . Mit steigender Temp. wächst die Verschieblichkeit der Elektronen innerhalb der vom Licht leitend gemachten Zentren. Das Sinken des Effektes oberhalb 140° ist deshalb auf eine Abnahme von Zahl u. Größe der den Effekt hervorrufenden Zentren zurückzuführen. Das zeitliche Anklingen des Effektes geht bei allen Temp. dem der Phosphoreszenz parallel u. ist im Anfang der Belichtung proportional der erregenden Intensität. (Ztschr. f. Physik 15. 350—57. Göttingen, Univ.) RICHTER.

M. Padoa, *Über die Valenzen, welche die Krystallgitter der Elemente und der Verbindungen der Metalle untereinander bestimmen*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 28. II. 239. 372; C. 1922. III. 11. 324.) Die Frage, welche Wertigkeit den Metallen in ihren Krystallen zukommt, sucht Vf. durch anod. Auflösung derselben zu entscheiden. Im allgemeinen entstehen dabei Verb., in denen das Metall in seiner niedrigsten Wertigkeit auftritt. Vf. schließt daraus, daß die Metalle selbst 0-wertig sind u. die Kräfte, die die Krystallgitter zusammenhalten, nicht den Haupt-, sondern den Nebenvalenzen entsprechen. Die gleichen Kräfte sind auch bei der B. von Verb. der Metalle untereinander wirksam. Z. B. liefert die Verb. As_3Cu_5 , in der das As 5-wertig, das Cu 2-wertig zu sein scheint, bei der anod. Auflösung Cu' - u. As''' -Ionen. Beide Elemente sind also in dieser Verb. 0-wertig, u. ihre Bindung wird durch Nebenvalenzen vermittelt. — Die Erscheinungen der Isomorphie finden von diesem Standpunkt aus eine einfache Erklärung dadurch, daß die Metalle derselben Gruppe die gleiche Anzahl von Nebenvalenzen besitzen, deren Zahl u. Richtung aber in jeder der verschiedenen Valenzstufen, mit denen sich das Metall bei der Salz. betätigen kann, eine andere ist. — Ferner wird da-

durch leicht verständlich, daß in den Verb. der Metalle der Fe-Gruppe mit As u. S, die als Mineralien vorkommen, die Metalle sich in beliebigem Verhältnis untereinander vertreten können, ohne Änderung der Krystallform. — Schließlich erörtert Vf. die Beziehungen zwischen Krystallgitterstruktur u. Bruttoformel.

Die gemeinsam mit B. Zanella ausgeführten Verss. erstrecken sich auf die anod. Auflsg. von *Pyrit*, FeS_2 , *Cobaltin*, Co(Fe, Ni)AsS , *Smaltin*, Co(Fe, Ni)As_2 , *Cloantit*, Ni(Fe, Co)As_2 , *Gersdorffit*, Ni(Fe, Co)AsS , *Marcassit*, FeS_2 , *Lollingit*, FeAs_2 , *Arsenopyrit*, FeAsS , *Nickelin*, NiAs , *Pyrotin*, FeS , sowie die künstlich hergestellten Verb. Cu_2Zn_3 , As_2Cu_5 u. AsCu_3 , wobei als Elektrolyt im allgemeinen eine 2%ig. NH_4Cl -Lsg. u. eine Spannung von 125 Volt angewendet wurde. (Gazz. chim. ital. 52. II. 189–202. 1922. Parma, Univ.)

OHLE.

L. Rolla und R. Salani, *Über die Zersetzungsspannung von geschmolzenen Gemischen von Natriumhydroxyd und Zinkoxyd bzw. Natriumhydroxyd und Cadmiumoxyd*. I. Das Verb. von geschmolzenem NaOH gegen Eisen wird beschrieben. Zwischen dem eisernen Tiegel, in dem man das NaOH schm., u. einem eingetauchten Eisendraht bilden sich stark wechselnde EKK. heraus, die bei den Verss. der Vf. bis 1 Volt ansteigen, aber bei Erreichung des passiven Zustandes auf Hundertstel Volt sinken. Die Ursache der EK. ist die Rk: $6\text{NaOH} + 2\text{Fe} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Na}_2\text{O} + 3\text{H}_2$, das Aufhören der Rk. bedeutet Passivität; schließt man jede Oxydationsmöglichkeit aus, so tritt die Passivität u. damit Verschwinden der EK. sehr langsam ein. Das *Eisenoxyd* bleibt in der Schmelze als *Ferrat* ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{O} + 3\text{O} \rightarrow 2\text{Na}_3\text{FeO}_4$) gel.; diese B. von Ferrat zeigt, daß die Passivität des Eisens nicht auf einer Schutzwrgk. des auf dem Eisen verbleibenden Fe_2O_3 beruht, doch ist die B. von Ferrat nicht leicht zu bemerken, da es nur in der Hitze beständig ist. II. Elektrolysiert man geschmolzenes NaOH zwischen Eisen- elektroden u. bestimmt dann den zeitlichen Verlauf der Polarisation, so ergeben die Volt-Zeitkurven zwei horizontale Strecken bei 2,1 Volt (Na-Abscheidung) u. bei 1,1 Volt (H-Abscheidung). Bei Zusatz von ZnO tritt außerdem noch Polarisation durch Zn-Abscheidung ein, u. zwar steigt der Wert der entsprechenden EK. entgegen der Theorie mit dem Zusatz größerer ZnO -Mengen etwas an. Unterbricht man den Polarisationsstrom, so treten Wasserstoffblasen auf: die beobachteten Werte (im Mittel 1,3 Volt) sind also erheblich niedriger als die wahren Zersetzungsspannungen des Zinks. Die Zeit-EK.-Kurve wird für gleichen ZnO -Zusatz bei verschiedenen Temp. aufgenommen: mit steigender Temp. wird die Polarisationsspannung des Na immer weniger sichtbar u. sinkt anscheinend. Mit steigender Temp. werden die gesamten Kurvenzüge kürzer. Daß sich Zn abscheidet, was aus den Kurven deutlich hervorgeht, wird auch rein analyt. festgestellt. — III. Dasselbe gilt für die Abscheidung von Cd aus NaOH -CdO-Schmelzen (Knick der Polarisationskurve bei 0,8 Volt). Das Cd löst sich ohne Gasentw. in der Schmelze auf. Ternäre Schmelzen NaOH - ZnO -CdO zeigen die zu erwartenden 4 Haltepunkte: Na 2,14 Volt, Zn 1,4 Volt, H 1,01 Volt, Cd 0,84 Volt. — III. Schmilzt man ZnO u. CdO in NaOH , so bildet sich kein Natriumzinkat. Die Bildungswärmen von Zn(OH)_2 stehen mit der leichteren Zersetzlichkeit der Cl-Verb. im Einklang. Um *kathod. Zersetzungsspannungen* von CdO u. ZnO in NaOH zu messen, verwenden die Vf. die bekannte Schaltung von NERNST-GLASER. Zunächst wird zwischen die Elektroden (Eisentiegel u. Eisendraht) reines geschmolzenes NaOH gebracht: Zersetzungsspannung des H 1,20 Volt, des Na bei 460° 2,08, bei 412° 2,13, bei 364° 2,24 Volt. Mit ZnO -Zusatz tritt deutlich bei 1,80–1,81 Volt (412° 10% ZnO) die Zersetzungsspannung des Zn auf; die Zersetzungsspannung sinkt mit steigender Temp.: 364° 1,89, 480° 1,69 Volt (dE/dT ca. $-0,0017$) u. mit abnehmendem ZnO -Gehalt: bei 480° u. 5% ZnO 1,71, 10% 1,68, 20% 1,62 Volt. Der wahre u. reversible Wert dürfte bei 1,8 Volt liegen. Die Beobachtungen der Polarisations- u. der Zersetzungsspannungen

kurven stehen also in vollständiger Übereinstimmung. In NaOH-CdO-Schmelzen tritt bei 480° u. 5% CdO bei 0,84—0,89 Volt ein scharfer Knickpunkt auf, später ein zweiter bei 1,54—1,58 Volt. Veränderung der CdO-Konz. verschiebt die Knickpunkte wenig. Der erste entspricht unzweifelhaft der Cd-Abscheidung, der zweite vielleicht einer Überspannung. Die Temp. ist hier von geringem Einfluß. Die Überspannung hängt bei Schmelzen noch mehr wie bei der Elektrolyse von Lsgg. von den Versuchsbedingungen ab. *Anodische Zersetzungsspannungen* werden bei 440° mit NaOH allein u. mit Zusätzen von 5% ZnO bezw. CdO gemessen: alle drei Kurven zeigen je zwei Knickpunkte bei 0,203 u. bei (im Mittel) 1,99 Volt. Wahrscheinlich entspricht der niedrigere Wert, der viel stärker ausgeprägt ist, der Entladung der OH-Ionen, der höhere vielleicht einer Überspannung. Das wichtigste Resultat der Unters. ist, daß der Zersetzungspunkt des Cd (0,89 Volt) weit niedriger liegt als die des Na (2,14 Volt) u. des Zn (1,80 Volt). (Gazz. chim. ital. 52. II. 286—313. 1922. Florenz, R. Ist. di studi super.) W. A. ROTH.

Fritz Paneth, *Über die elektrochemische Darstellung von Zinnwasserstoff*. Nach Ansicht des Vfs. ist die Elektrolyse von Sn-Lsgg. unter Anwendung von Pb-Kathoden das einfachste Verf., um SnH_4 darzustellen. — Wenn man eine verd. schwefelsaure Sn-Lsg. unter Anwendung einer Pb-Kathode elektrolysiert, durch ein Diaphragma dafür sorgt, daß keine Vermischung der Anoden- u. Kathodenprodd. stattfindet, u. über der Kathode eine Glasglocke so anbringt, daß die entwickelten Gase aufgefangen u. abgeleitet werden können, kann man in einer anschließenden Marshenröhre die in gleichmäßiger Weise vor sich gehende B. von SnH_4 -Gas feststellen. Der ohne jedes Fraktionierungsverf. in fl. Luft kondensierte Anteil bestand bereits zu 10% aus SnH_4 . (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 97—98. Berlin.) REGLIN.

F. Zambonini, *Über das Thoriummolybdat, $\text{Th}(\text{MoO}_4)_2$* . Man erhält die Verb. beim Zusammenschmelzen von teilweise entwässertem ThCl_4 mit überschüssigem wasserfreiem Na_2MoO_4 nach dem Auslaugen als weißes, aus sehr kleinen tetragonalen Doppelpyramiden bestehendes Pulver, dessen Zus. der Formel $\text{Th}(\text{MoO}_4)_2$ entspricht. Die Krystalle sind nach dem bas. Pinakoid gut spaltbar u. opt. einachsigt, ohne opt. Anomalien. Die Doppelpyramide (111), die neben (001) u. (110) auftritt, entspricht nicht der Grundpyramide der Verb. CaMoO_4 , SrMoO_4 , BaMoO_4 , PbMoO_4 , $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, sondern der stumpferen Pyramide (112), die bei den im Schmelzfluß dargestellten Krystallen noch nicht beobachtet worden ist, wohl aber, wenn auch selten, bei den Mineralien *Scheelit*, *Wulfenit* u. a. Auch aus dem Wert des Molekularvolumens ist auf den Isomorphismus des $\text{Th}(\text{MoO}_4)_2$ mit den genannten Salzen zu schließen. Demgemäß konnten durch Zusammenschmelzen der Chloride vom Th u. Ce mit wasserfreiem Na_2MoO_4 Mischkrystalle von zweierlei Art: einerseits mit etwa 1% $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$, andererseits mit 6% $\text{Th}(\text{MoO}_4)_2$ dargestellt werden. Diese Tatsache beweist, daß sehr gut auch das dreiwertige Celtium mit dem vierwertigen Zr isomorph sein könnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1473—75. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 518—24.) BÖTTGER.

Miguel A. Catalán, *Struktur des Spektrums des neutralen Chrom- und Molybdän-Atoms*. (Vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1063; C. 1923. III. 8.) Die Spektren von Cr u. Mo sind analog gebaut, nur ist das Mo-Spektrum weit komplizierter. Es werden einige neue Linien aufgefunden, z. B. ein neues Triplett $\lambda = 3132,6, 3170,3, 3194,0 \text{ \AA.-E.}$, dem man auch in den Spektren von ganz Mo-armen Stählen begegnet. Die sämtlichen Linien werden tabelliert u. ihre Terme berechnet. Die Einzelheiten sind rein physikalischer Natur. (Annales soc. espavola Fis. Quim. 21. 213—35. Madrid, Lab. de Investig. Fisicas.) W. A. ROTH.

F. Henning und W. Heuse, *Strahlungsmessungen an Platin und Wolfram* (Vgl. Ztschr. f. Physik 10. 111; C. 1923 I. 886.) Vff. bestimmten mittels eines Mikropyrometers das Emissionsvermögen kleiner, 2—3 mm großer Pt- bezw. W-Kugeln,

welche eine Bohrung von 0,5 mm Durchmesser enthielten. Da bei der Heizung durch eine Gebläse- oder Bunsenflamme oder durch einen Lichtbogen keine merklichen Temperaturdifferenzen zwischen dem Hohlraum u. der freien Oberfläche auftreten, konnte mit genügender Genauigkeit das Verhältnis der Strahlungsintensitäten des Hohlraums (schwarze Strahlung) u. der Oberfläche, das ist das Emissionsvermögen des Körpers, bestimmt werden. Bei Pt wurde die Best. zwischen 1045—1447°, bei W zwischen 2100—3300° vorgenommen. Für $\lambda = 0,647$ ergab sich bei Pt: $e = 0,348$, bei W: $e = 0,49$; für $\lambda = 0,536$ bei Pt: $e = 0,363$, bei W: $e = 0,49$. Der F. des W wurde bestimmt, indem die Kugel so stark geheizt wurde, bis der Kanal verschwand. Es ergab sich im Mittel F. = 3370°, was mit Messungen von PIRANI u. ALTERTHUM (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 5; C. 1923. IV. 133) u. von LANGMUIR (Physical Review 7. 311 [1916]) gut übereinstimmt. Das Emissionsvermögen ist von der Temp. unabhängig. (Ztschr. f. Physik 16. 63—70. Charlottenburg, Physikal. Techn. Reichsanstalt.)

P. I. Saldau, *Die Leitfähigkeitsmethode bei höheren Temperaturen und ihre Anwendung auf Erforschung von Metallegierungen in festem Zustande.* (Vgl. Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 46. 994; C. 1915. I. 980.) Die zu untersuchenden Stäbe (5 cm Länge) hingen in einem Porzellanrohr, das in einem elektr. Ofen geheizt wurde. Zur Oxydationsverhinderung wurde durch das Rohr vom O₂ u. H₂O gereinigtes Leuchtgas durchgeleitet. Jeder Temp. entsprachen zwei Messungen: bei Erwärmung u. Abkühlung. — *Eisenkohlenstoffmischungen:* Reines Eisen von KAHLBAUM, elektrolyt. Fe, Schmiedeeisen u. Stahl enthielten 0—1,54% Gewichtsprozent C; der Temperaturbereich erstreckte sich von 680° bis 1100°. Der Widerstand bei gleicher Temp. ist größer, wenn die Temp. sinkt, als wenn sie steigt. Unterhalb 700° verschwindet diese Diskrepanz, weil hier keine Rkk. mehr stattfinden, deren verschiedene Geschwindigkeiten bei Erwärmung u. Abkühlung dieselbe hervorrufen. (LE CHATELIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 111. 457; C. 90. II. 685.) Die Umwandlung von γ - in β -Eisen erfolgt längs einer Kurve (die Abszisse stellt die Gewichtsprozent C dar, die Ordinate — die Temp.), die Umwandlung von γ - in α -Eisen u. die Zementitabscheidung längs zweier, sich bei 707° schneidenden Geraden. Die Temp. der α - β -Umwandlung ist 780°. Bei 980° weisen alle Proben mit C-Gehalt von 0,11% bis 1,22% eine Richtungsänderung auf: die Zunahme des Widerstandes mit der Temp. wird langsamer; der Knick soll der durch das Krystallitenwachstum bedingten Leitfähigkeitserhöhung zugeschrieben werden. Entgegen den Angaben von BENEDICKS (Ztschr. f. physik. Ch. 40. 545; C. 1902. II. 1) ändert sich der Widerstand von Austenit (γ -Eisen) längs einer Kurve (nicht einer Geraden), wenn der C-Gehalt wächst. Bei 900—1050° leiten die Stäbe mit 0,01—0,11% C schlechter, als die C-reicheren Mischungen, was auf eine neue Modifikation, β_1 -Eisen, hindeutet (BRONIEWSKI, C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 699; C. 1913. I. 1859). Mikrophotographien bestätigen die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmethode.

Goldzinklegierungen aus Gold (99,96% vom Münzhof) u. reinem Zink (KAHLBAUM) mit Zn-Gehalt bis 31% wurden bei 25—700° untersucht. Die Isothermen (Leitfähigkeit — Atomprozent Zn) verlaufen bei 625°—450° regelmäßig, zwischen 400 u. 300° erleidet die Leitfähigkeit ein Maximum bei 25% Zn, unterhalb von 250° wird das Maximum zu kleineren Zn-Konz. verschoben. Das besagt, daß homogene feste Lsgg. (α_2) bei ca. 420° eine Verb. Au₂Zn ausscheiden (α'_1 -Phase), die bei noch tieferen Temp. sich dissoziiert (α_1 -Phase). Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit erfährt auch ein Maximum bei 25% Zn, der Gesamtverlauf der Isothermen stimmt aber mit dem der Leitfähigkeitsisothermen nicht überein, was für chem. Dissoziation kennzeichnend ist. — Therm. Analyse der Legierungen (0—50% Zn) zeigte, daß der eutekt. Punkt bei 34,06% Zn u. 642° liegt. Die Verb. AuZn hat F. 725°. Bei ca. 404° wird ein Umwandlungspunkt beobachtet.

Goldcadmiumlegierungen bilden bei 600–450° homogene feste Lsgg. α_2 (Cd-Gehalt von 0–30%), zwischen 450 u. 135° chem. Verb. Au_3Cd (α'_1 -Phase), die ein Maximum der Leitfähigkeitsisotherme bei 25 Atomprozent Cd verursacht. Bei 135° findet eine Umwandlung der Verb. statt, die sich in einem Knick der Kurve (Widerstand Temp.) offenbart. Die unterhalb von 135° stabile Phase wird α'_1 genannt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 449–546. 1917. Chem. Labor. des Berg-Instituts. Petrograd.)

BIKERMAN.

F. Sauerwald, *Über die wesentlichen Faktoren bei Kaltbearbeitung und Rekristallisation nach Versuchen an metallischen Körpern aus pulverförmigem Material*. Vf. führt seine Unterss. über die Erscheinung des Kornwachstums in festen Phasen von bestimmter Herst. fort (vgl. Ztschr. f. Metallkunde 14. 457; C. 1923. II. 658) u. stellt fest, daß in Körpern (Cu, Fe), die aus pulverförmigem Material zunächst ohne Deformation der Bestandteile des Pulvers durch Pressung 1500 u. 5000 At.) hergestellt werden, durch eine Kaltbearbeitung die Temp. des Beginns des Kornwachstums je nach dem Grade der Deformation mehr oder weniger herabgesetzt werden kann. Verss., den Einfluß der Verunreinigungen in nicht aus dem Schmelzfluß erhaltenen metall. Körpern auf die Kornvergrößerungen bei fortschreitender Reinigung von Cu zu beobachten, ergaben, daß die ohne Kaltbearbeitung eintretende Kornvergrößerung, die nicht unter Vermittlung einer fl. Phase verläuft, bei ziemlich hoher Temp. — etwa 0,77 der absol. Schmelztemp. liegt; andererseits ist es möglich, durch Bearbeitung die Temp. des beginnenden Kornwachstums in die Gebiete zu legen, in denen sonst auch Rekristallisation in regulinischen Metallen zu beobachten ist. — Auf Grund der gefundenen Tatsachen u. in Weiterentw. der schon früher gegebenen kinet. Theorie des Kornwachstums in festen Phasen ohne interkristalline Zwischenwände wird versucht, ein möglichst vollständiges Bild der stat. u. kinet. Bedingungen der Kaltbearbeitung u. Rekristallisation zu entwerfen. Neben den anderen Faktoren wurde als besonders wesentlich zur Erörterung gestellt u. die Beeinflussung des Schwingungszustandes der Atome durch die Kaltbearbeitung. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 79–85. Breslau, Techn. Hochschule.)

REGLIN.

F. Sauerwald, *Eine Schätzung des Dissoziationsgrades flüssiger intermetallischer Verbindungen. Vorzeichen der Mischungswärme vom flüssigen Kupfer und Antimon*. (Vgl. auch vorsteh. Ref.) Aus den Isothermen der spez. Voll. fl. Legierungen, die eine chem. Verb. enthalten, wird unter der Voraussetzung, daß sich das spez. Vol. additiv aus dem spezif. Vol. der Verb. u. der freien Komponenten zusammensetzt, ein Höchst-, bezw. ein Mindestwert V_0 für das spez. Vol. der undissoziierten Verb. berechnet, je nachdem durch die Verbindungsbildung das spez. Vol. der Legierung verringert oder erhöht wird. Ist V_r das für die prozentuale Zus. der Legierung, die der Verb. entspricht, gefundene spez. Vol. u. V_a das additiv ohne Berücksichtigung der Verbindungsbildung aus den Komponenten berechnete, so ist $(V_r - V_0)/(V_a - V_0)$ ein Mindestwert für die Dissoziation der Verb. Der Gang dieser Mindestwerte mit der Temp. gibt naturgemäß keinen Anhalt über den exothermen oder endothermen Charakter der Verb., was durch eine Best. des Vorzeichens der Mischungswärme vom fl. Cu u. Sb bestätigt wurde. Die Mischung geht unter Temperaturerhöhung von statten. Mindestwert des Dissoziationsgrades in Gew.-% [bei Temp.]: Cu_3Sn 23% [900°], 20% [100°], 17% [1100°] 16% [1208°]; Cu_2Al 26% [1100°], 19% [1208°]; Cu_3Sb 50% [900°], 43% [1000°], 41% [1100°], 37% [1208°]; Cu_5Sb_3 53%, 51%, 46%, 36% [900°, 1000°, 1100°, 1208°]; Cu_7Zn_3 0%, 10%, 10% [900°, 1000°]; Sb_2Zn_3 38%, 35% [700°, 800°]. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 85–87. Breslau, Techn. Hochschule.)

REGLIN.

Robert Kremann, August Langhauer und Hermann Rauch, *Die galvanischen Spannungen der ternären Legierungen von Antimon, Zink und Wismut*.

Verss. mit Langbauer: Vf. haben die von KREMANN u. KNABEL (Forschungsarbeiten für Metallkunde 1922) verwendeten Zn-Sb-Legierungen im Intervall 30 bis 100 Atom-% Sb nochmals getempert u. ihre Spannungen gegen amalgamiertes Zn in 1-n. $ZnSO_4$ -Lsg. gemessen u. festgestellt, daß die Legierungen um 50 Millivolt edler werden u. so nahezu mit der Sb-Spannung zusammenfallen, d. h. die Verb. ZnSb gehört zu den resistenten im Sinne TAMMANNs. — Verss. mit Rauch: Die Ergebnisse von älteren Verss. mit Bi-Zn-Legierungen bestätigen, daß bis 90% Bi die Zn-Spannung herrscht, die dann langsam auf die Bi-Spannung abfällt. — Verss. mit Langbauer u. Rauch: Hinreichend lange getemperte Legierungen von Bi u. Sb weisen bzgl. ihrer Spannungen in 1-n. $ZnSO_4$ gegen Zn um 80 bis 50 Millivolt edlere Potentiale als die langsam gekühlten. — Die ternären Legierungen wurden hergestellt, indem zunächst Sb u. Zn zusammengeschmolzen u. in den Schmelzfluß das Bi eingetragen wurde. Gemessen wurde die Kette $|(1-x)Zn_x(1-y)Sb + yBi|$ 1-n. $ZnSO_4$ | Zn bei Zimmertemp. u. die Kurven der Abhängigkeit der Spannungen von der Zus. für getemperte u. für nicht getemperte Legierungen gezeichnet. — Das mangelnde Tempern bewirkt mangelnde Einstellung der inneren Gleichgewichte. Die B. der binären Verb. SbZn unterliegt erheblichen Verzögerungserscheinungen, an ihre Stelle tritt im instabilen Gleichgewicht auch in Sb-reichen Legierungen die Verb. Zn_3Sb_2 ; bei mangelnder Einstellung der inneren Gleichgewichte tritt eine Verschiebung der räumlichen Potentialkurve in Sb-reichere Gebiete — als dem Verh. Sb : Zn von 50/50 entspricht — ein. Diese Verschiebung erfolgt bei Verwendung der langsam gekühlten Legierungen in ganz verschiedenem Maße. Bei den getemperten Legierungen fällt nach Überschreitung des Verh. 50 Sb/50 Zn in dem ternären System die Spannung unabhängig von Bi-Gehalt diskontinuierlich von 100 auf etwa 700 Millivolt ab. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 229—38. Graz, Univ.)

REGLIN.

Robert Kremann und August Langbauer, *Die galvanischen Spannungen der ternären Legierungen von Wismut, Cadmium und Blei*. Es wurde gemessen: 1. die Kette $Cd | 1-n. CdSO_4 | Bi_xPb_{1-x}$ bei Zimmertemp. (vgl. das ähnliche System Bi-Cd-Sn: KREMANN u. THOMIS, Forsch.-Arbeiten für Metallkunde 1922) die Legierungen bis 90% Bi zeigen die Pb-Spannung, dann erfolgt stetiger Übergang auf die Bi-Spannung. — 2. die Kette $Cd | 1-n. CdSO_4 | g Pb (1-g) Cd$. Diese Legierungen zeigen bis zu 96 Gew.-% Pb bzw. 4 Gew.-% Cd (= 7 Atom-%) die Cd-Spannung, dann fällt die Spannung diskontinuierlich auf die Pb-Spannung, die im Gebiete 4—0% Cd gemessen wird. — 3. die Kette $Cd | 1-n. CdSO_4 | (1-g) Cd + g[a Bi + (1-a) Pb]$ bei Zimmertemp. Sobald der Cd-Gehalt unter 4 Gew.-% sinkt, fällt die Spannung von der des Cd diskontinuierlich auf die des Pb ab; ferner ergibt sich, daß für den Spannungsabfall nicht das Verhältnis Cd | Pb maßgebend ist, sondern das Verhältnis Cd | Pb + Bi, d. h. es wirkt im ternären System Bi ganz analog wie Pb, obschon Bi im reinen binären System mit Cd selbst bei den geringsten Zusätzen die Cd-Spannung nicht veredelt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 239—43. Graz, Univ.)

REGLIN.

G. Tammann und E. Sotter, *Über das elektrochemische Verhalten der Legierungen des Eisens mit Chrom, des Eisens mit Molybdän und des Eisens mit Aluminium*. (Vgl. auch TAMMANN u. VADERS, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 121. 193; C. 1922. III. 424.) Das Verhalten der Fe-Cr-Legierungen nach kathod. u. anod. Polarisation in 0,1-n. H_2SO_4 : Die Legierungen mit 10—15% Cr verhalten sich im wesentlichen wie reines Fe, während die von 20% Cr an sich wie Cr verhalten. Bei den ersten stellt sich nach beiden Arten der Polarisation das unedle Fe-Potential her, bei denen mit 20 u. mehr % Cr dagegen das edle Potential des passiven Cr. Während das Fe u. die Fe-reichen Legierungen in H_2SO_4 ihre Passivität schnell einbüßen, werden die Legierungen mit 20 u. mehr % Cr von

selbst passiv. Die Grenze zwischen den dauernd akt. u. spontan sich passivierenden Legierungen liegt zwischen 15 u. 20% Cr u. steht mit dem Feingefüge in keinem Zusammenhang.

Die Mo-Fe-Legierungen: Die Mo-Stähle zeigen das n. Verh. zweier verschieden edler Metalle, welche eine Verb. bilden, die sich elektrochem. wie das edlere Metall, das Mo, verhält. Nach dem Verschwinden des unedlen Strukturelements, des gesätt. Fe-reichen Mischkrystals zwischen 60 u. 70% Mo, verhalten sich die Legierungen, die aus Mo u. einer Fe-Mo-Verb. unbekannter Zus. bestehen, wie Mo. — Die Al-Fe-Legierungen zeigen die Eigenschaft, daß durch B. einer hydroxydhaltigen Schicht eine Passivität der Legierungen mit 10 u. mehr % Al vorgetäuscht wird. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 257—72. Göttingen.) REGLIN.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Maurice L. Huggins, *Krystallospaltbarkeit und Krystalstruktur*. Ausgehend von seinen früheren Ausführungen (Journ. Physical Chem. 26. 601; C. 1923. I. 182) stellt Vf. folgende Regeln auf: 1. Spaltung sucht sich so einzurichten, daß die beiden neuen Krystalloberflächen elektr. neutral zurückbleiben. 2. Sind einige Bindungen eines Krystals schwächer als andere, so werden durch die Spaltung vorzugsweise die schwächeren Bindungen gesprengt. 3. Sind alle Bindungen gleich stark, so tritt Spaltung zwischen den Ebenen ein, die durch die wenigsten Bindungen für die Flächeneinheit (der Spaltungsebene) verknüpft sind. Diese fast selbstverständlich erscheinenden Regeln erklären befriedigend die beobachtete Spaltung in Diamant, Sphalerit (ZnS), Wurtzit (ZnS), NaCl, Pyrit (FeS₂), Calcit (CaCO₃), Aragonit (CaCO₃), Graphit, Sb u. Bi, was durch entsprechende Figuren veranschaulicht wird. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 5. 303—13. Berkeley [Cal].) BEHRLE.

N. S. Kurnakow, K. F. Bjeloglasow und M. K. Schmatko, *Über das Vorkommen von Kaliumchlorid in den Salzablagerungen von Solikamsk*. Verschiedene farblose Proben des Steinsalzes aus Solikamsk enthalten 0,26—11,9% KCl, braun- u. rotgefärbte Mineralien dagegen bis 63,23% KCl. Magnesiumsalze fehlen in allen Proben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 122—30. 1918.) BIKERMAN.

Jaroslav J. Jahn und Eduard Schnabel, *Über das Asphaltvorkommen bei Strecno an der Waag unweit Sillein (Slowakei)*. Der am nordwestlichen Fuße des Berges Lipovec anstehende Dolomit enthält ziemlich viel Asphalt mit nachstehenden Eigenschaften (nach RUD. GARA): F. 48°, Kp. 165°; es dest. bis 200° 8%, 201 bis 250° 2%, 251—300° 4%, 301—350° 38%, Rückstand 40%, Verlust 8%. Die Funktion 301—350° erstarrt bei Zimmertemp. Der durchschnittliche Gehalt der Dolomitbreccie an Bitumen beträgt 6%; sie gehört dem oberen Teins (an Rh'aet) an. Der Asphalt befindet sich auf sekundärer Lagerstätte. (Petroleum 19. 219—20. Brünn u. Göding) ROSENTHAL.

W. R. G. Atkins, *Die Konzentration der Wasserstoffionen in den natürlichen Wässern und in einigen ätzend wirkenden Reagenzien in bezug auf ihre Wirkung auf Metalle*. Der Gehalt der natürlichen Wässer an H⁺-Ionen liegt zwischen $pH = 6$ u. $pH = 8,3$, falls nicht ihr Säuregehalt durch Oxydation von Pyriten oder von Metallsalzen vergrößert ist. Der Gehalt des Sumpfwassers an H⁺-Ion beträgt nur $pH = 5$. Gewisse Salze, z. B. die des Fe, geben saure Lsgg. u. scheiden bei einer bestimmten Konz. Hydroxyde aus. Beim Fe beginnt die Ausscheidung von Fe(OH)₃ bei $pH = 3,5$ u. erfolgt in beträchtlichem Umfang bei $pH = 5,5-6$. Ähnliche Angaben werden für Salze vom Al, Cu u. Mn gemacht. Der Säuregehalt von Ferrosalzlsgg. nimmt beim Stehen infolge der Ausscheidung von Fe(OH)₃ beständig zu. Da dest. W. beim Stehen an der Luft infolge der Absorption von CO₂ die Konz. $pH = 6$ erhält, so ist selbst bei $pH = 7,1$ die Fällung von Fe(OH)₃ unvollkommen,

u. die geringste Spur Säure reicht hin, um Fe zu lösen. Das durch Hydrolyse entstehende $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wird sogleich oxydiert u. gefällt, so daß der Vorgang bei Ggw. einer genügenden O_2 -Menge ein dauernder wird. Es wird darauf hingewiesen, daß korrodierend wirkende Reagenzien als Puffermischungen mit relativ niedrigem Gehalt an H^+ -Ionen dienen können. (Trans. Faraday Soc. 18. 310—15. Plymouth, Biolog. Lab. d. Marine.)

BÖTTGER.

Alphonse Labbé, *Über die Schwankungen in der Wasserstoffionenkonzentration in salzhaltigen Sümpfen als biologischer Faktor.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 913; C. 1923. I. 1461.) Der Gehalt der Salinen an Organismen ist nicht abhängig von der steigenden Konz. an Salzen, also nicht lediglich von einem osmot. Faktor, sondern steht in enger Beziehung zur $[\text{H}^+]$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 843—45. 1922.)

LEWIN.

D. Organische Chemie.

Henry Jermain Maude Creighton und David S. Klander jr., *Löslichkeit des Mannits in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser.* Bezeichnet S die Löslichkeit des Mannits in einem A.-W.-Gemisch mit x Mol.-% A. u. a die Löslichkeit in reinem W., so gilt bei der absol. gezählten Temp. T die lineare Beziehung: $\log S = \log a + dx + gT\alpha$. Dabei ist $d = -10,57$ u. $g = 0,0260$. Die Gleichung gilt für das Intervall $0-60^\circ$. — Ferner ist für jede bestimmte Temp. innerhalb des angegebenen Intervalls $\log S = (1-x) \log a + x \log b$, wo b die Löslichkeit des reinen Mannits in reinem A. bezeichnet. (Journ. Franklin Inst. 195. 687—91. Swarthmore [Pennsylvania], College.)

BÖTTGER.

P. Bobrow, *Zur Frage der Formaldehydherstellung.* Als Katalysator bei der Oxydation von CH_3OH diente ein Kupfernetz (15×15 Fäden pro 1 qcm), oder ein Kupfernetz mit einer niedergeschlagenen Au, Ag oder Cu enthaltenden Asbestschicht. Im zweiten Falle sind die Ausbeuten besser, die Beständigkeit der Katalysatoren aber ist ungenügend. Ein mit Aceton verunreinigter CH_3OH ging in HCOH ebenso leicht über wie der reine CH_3OH . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 130—36. 1918.)

BIKERMAN.

A. Duffour, *Krystallographische Untersuchung des Ammoniumdimolybdomalats.* (Vgl. DARMOIS, C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1487; C. 1921. III. 998.) Die Kristalle des Ammoniumdimolybdomalats gehören zur sphenoidischen Klasse des monoklinen Systems u. haben die Fläche (010) auf der linken oder auf der rechten Seite, je nachdem sie aus der l- oder aus der d-Äpfelsäure dargestellt wurden. Sie sind nach (001) vollkommen spaltbar. (Bull. Soc. franç. Minéral. 45. 94—96. 1922.)

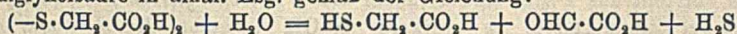
BÖTTGER.

P. P. Rubzow, *Succinaminsäureäthylester $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.* Die Verb. hat Vf. im Jahre 1887/8 dargestellt aus dem Ag-Salz u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Ihr F. ist $74-75^\circ$, Kp. $230-240^\circ$. Ll. in W., A. u. Ä. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 136—37. 1918.)

BIKERMAN.

Malcolm Dixon und Hubert Erlin Tunnicliffe, *Die Oxydation von reduziertem Glutathion und anderen Sulfhydrylverbindungen.* Glutathion ist ein Dipeptid des Cysteins mit Glutaminsäure, das von HOPKINS (Journ. Biol. Chem. 54. 527; C. 1923. I. 364) aus tier. Gewebe isoliert worden ist u. scheinbar bei den Oxydations- u. Reduktionsprozessen eine wichtige Rolle spielt. Vf. studieren nun die Oxydation dieser Verb. sowie des Cysteins u. der Thioglykolsäure durch Methylblau u. O_2 . Die Methylblauentfärbung läßt sich colorimetr. sehr genau verfolgen. Es ergab sich, daß die Oxydation der Sulfhydrylverb. zu den entsprechenden Disulfiden autokatalyt. verläuft u. durch anfänglichen Zusatz irgend eines der 3 Disulfide stark beschleunigt wird, so daß die Ursache der Beschleunigung in den Disulfiden gesucht werden muß, die wahrscheinlich eine Verb. mit den Sulfhydrylen

bildet. Daher geht die anfängliche Beschleunigung gegen Ende der Rk. in eine Verzögerung über. Das Maximum der Oxydationsgeschwindigkeit während der ersten 20 Minuten liegt beim Glutathion u. Cystein bei einer $[H]$ von $p_H = \text{ca. } 7,4$ u. ist bei Verwendung von Phosphatpuffern auf der sauren Seite größer als bei Boratpuffer. Umgekehrt liegen die Verhältnisse auf der alkal. Seite. Je saurer die Lsg., desto geringer ist die katalyt. Wirksamkeit der Disulfidverb. Die Thio-glykolsäure macht im Hinblick auf die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der $[H]$ eine Ausnahme, insofern kein Maximum bei $p_H = 7,4$ auftritt, vielmehr steigt sie mit zunehmendem p_H immer steiler an, was auf einen Zerfall der Dithiodiglykolsäure in alkal. Lsg. gemäß der Gleichung:



zurückzuführen ist. — Glaswolle, Kieselgur u. Pt-Schwarz verzögern die Entfärbung des Methylenblaus durch die Sulfhydrylverb. stark. Diese Verzögerung schlägt nach längerem Erhitzen der Adsorbentien im N_2 -Strom in eine ausgesprochene Beschleunigung um. Diese Erscheinung wird dadurch erklärt, daß die Adsorbentien mit einer O_2 -Hülle umgeben sind, die das durch Oxydation der Sulfhydryle gebildete Methylenweiß wieder zum Farbstoff oxydiert. Auch Cellulose beschleunigt die Rk., sowie direktes Sonnenlicht u. erhöhte Temp. Der Temperaturkoeffizient der Rk. ist von n. Größenordnung; man beobachtet also Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung um 10° . — Die Oxydation der Sulfhydrylverb. durch O_2 wurde mit 3 verschiedenen Methoden verfolgt, 1. mit Hilfe der Nitroprussidnatrium-Rk., die jedoch nur zu orientierenden Vers. diente, ferner mittels der Jodmethode u. der volumetr. Best. der O_2 -Absorption. Alle Methoden ergaben übereinstimmend, daß die Oxydation der Sulfhydrylverb. unter diesen Bedingungen nicht autokatalyt. verläuft, obgleich sie ebenfalls durch die Disulfide beschleunigt wird u. dieselbe Abhängigkeit von der $[H]$ zeigt, die für die Oxydation durch Methylenblau gefunden wurde. Dieser Unterschied, also der nicht-autokatalyt. Reaktionsverlauf, wird folgendermaßen erklärt. 1. Die Methylenblauentfärbung findet in Ggw. eines Überschusses der Sulfhydryle statt, die Oxydation durch O_2 dagegen mit einem Überschuß des Oxydationsmittels. 2. Das verwendete Glutathion ist sehr schwer in reiner Form erhältlich u. enthält stets beträchtliche Mengen (in diesem Falle 30%) der Disulfidverb. Beide Faktoren wirken im Sinne einer Herabdrückung des autokatalyt. Effekts. Abschließend erörtern Vff die Bedeutung dieser Ergebnisse für die Physiologie. (Proc. Royal Soc. London [Serie B] 94. 266—97. Cambridge, Biochem. Lab.)

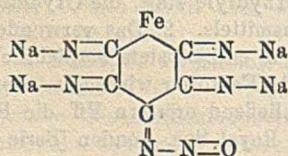
OHLE.

Hans Pringsheim und Kurt Goldstein, *Zur Charakterisierung der „Polyamylosen“*. Beiträge zur Chemie der Stärke. VIII. (VII. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1446; C. 1922. III. 76.) Vff. wollen die Frage entscheiden, ob die β -Hexaamylose ein Dimeres der Triamylose bzw. die α -Hexaamylose ein Trimeres der Diamylose ist, oder ob KARRERS Behauptung (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2854; C. 1922. III. 1123), daß Hexa- u. Triamylose ident. Substanzen sind, richtig ist. Vff. stellen vergleichbare Methyloderv. durch Vormethylierung mit Dimethylsulfat u. 33%ig. KOH u. Hauptmethylierung mit Jodmethyl u. Ag_2O dar. Einerseits entsteht aus β -Hexaamylose Dodekamethyl- β -hexaamylose, $[C_6H_8O_5(CH_3)_2]_6$. $[\alpha]_D^{20} = +143,20^\circ$; $142,55^\circ$. Mol.-Gew. in Bzl. 1033, 1105 (theoret. 1140,92). Aus der Triamylose entsteht die Hexamethyltriamylose, $[C_6H_8O_5(CH_3)_2]_3$. $[\alpha]_D^{20} = +138,38^\circ$; $137,86^\circ$. Mol.-Gew. in Bzl. 690, in Phenol 575,1; 562,5 (theoret. 570,46). Nach Kalb sind die Krystalle der methylierten β -Hexaamylose klein gestreckte Blättchen mit Doppelbrechung, die schiefe Auslöschung u. negativen Charakter der Hauptzone zeigen. Das Triamylolederiv. besteht aus rechtwinkligen Blättchen mit gerader Auslöschung u. negativem Charakter in der Längsrichtung. Auch sind rechteckige Blättchen zu beobachten. Kalb vermutet hexagonale Krystalle.

α -Hexaamylose gibt nach doppelter Methylierung die *Dodekamethyl- α -hexaamylose*. $[C_6H_8O_5(CH_3)_2]_6$. $[\alpha]_D^{20} = +148,73^\circ; 148,75^\circ$. In Bzl. Mol.-Gew. 1170; 1133,6 (theoret. 1140,92). Aus den Unters. folgt, daß tatsächlich β -Hexaamylose ein Dimeres der Triamylose u. α -Hexaamylose ein Trimeres der Diamylose ist. — β -Hexaamylose u. α -Tetraamylose geben durch Umsetzen mit $POCl_3$ in Pyridinlsg. bei -15° *phosphorylierte Prodd.* der Bruttozus. $C_6H_9O_4 \cdot O \cdot PO_3H_2$. Aus Tetraamylose entsteht in 1%ig. NaOH mit Benzoylchlorid (1:1) *Dibenzoyldiamylose*, $(C_6H_5O_2 \cdot OC \cdot C_6H_5)_2$. Mol.-Gew. 498,1; 496,9 (theor. 532,36). Bei Zimmertemp. in stärkerer NaOH entsteht *Tetrabenzoyldiamylose*, $[C_6H_5O_2(OC \cdot C_6H_5)_2]_4$. Aus β -Hexaamylose entsteht aus 1%ig. NaOH in der Kälte *Tribenzoyltriamylose*, $(C_6H_5O_2 \cdot OC \cdot C_6H_5)_3$; bei Zimmertemp. in stärkerer NaOH entsteht *Hexabenzoyltriamylose*, $[C_6H_5O_2(OC \cdot C_6H_5)_2]_3$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1520—26. Berlin, Univ.) LIND.

Hermann Kunz-Krause, *Über das Dextrinazol, den Geruchsträger gewisser Handelsdextrine und über „Ozole“ im allgemeinen*. Die meist in äußerst geringen Mengen auftretenden flüchtigen Träger der in der Regel eigenartigen, aromatischen Gerüche, die besonders beim Eindampfen von narkot. Pflanzenauszügen auftreten, nennt Vf. *Ozole* u. nach ihrem Sondercharakter im Einzelfalle als *Alkohole* bezw. *Phenole*, *Aldehyde* oder *Ketone*, *Alkoozole*, *Phenoozole*, *Aldoozole*, *Ketoozole* usw. So bezeichnet er den Geruchsträger des Handelsdextrins als *Dextrinazol*. Durch Dest. mit Wasserdampf u. Ausschütteln des Destillats mit PAe. wurden aus Dextrin 0,0085% *Dextrinazol* in an Borsäure erinnernden Krystallen erhalten, die im wesentlichen vielleicht aus einem cyclischen Myristinsäureester bestehen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33. 149—55. Chem. Inst. Tierärztl. Hochsch. Dresden.) DIETZE.

J. Giral, *Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitroprussiate*. Zu einer 10%ig. Lsg. von Na-Nitroprussid wird NaOH gefügt, bis die Lsg. schwach rot ist, sie wird dann unter Kühlung mit etwas festem Hydroxylaminchlorhydrat geschüttelt, wobei unter Gas-Entw. starke Rotfärbung auftritt; absol. A. fällt einen klebrigen carminroten Nd. Jenes Gas besteht aus fast reinem Stickstoff. Der rote Körper ist in neutraler u. saurer Lsg. sehr unbeständig, ll. in W., in organ. Lösungsm. unl. Seine Rkk. werden ausführlich untersucht. Die Ndd., die sich mit vielen Kationen bilden, unterscheiden die Substanz vom gewöhnlichen u. vom quaternären Nitroprussid. Provisorisch kann man nebensteh. Konstitutionsformel aufstellen. Die Rotfärbung



rührt ausschließlich vom Nitroprussid her, nicht von den Stoffen, mit denen sich das Nitroprussid umsetzt. (Annales soc. espnola Fis. Quim. 42. 236—44. Madrid, Priv.-Lab.)

H. P. Kaufmann und **J. Liepe**, *Additionsreaktionen des Rhodans*. *Freies Rhodan* lagert sich an ungesätt. organ. Verb. an, allerdings weit weniger energisch als Br; es nimmt eine Mittelstellung zwischen Br u. J ein. — Darst. der Rhodanlsgg. Benutzt wurden Hg-Rhodanid u. Pb-Rhodanid aus äquivalenten Mengen Hg-Nitrat u. Pb-Nitrat u. $NH_4 \cdot SCN$. Zur Darst. des Rhodans aus Pb-Rhodanid suspendiert man dieses in dem geeigneten organ. Lösungsm. u. tropft die berechnete Menge Br, im gleichen Lösungsm. gel., zu. — *Nassierendes Rhodan*. Hg-Rhodanid wird in Ggw. des zu rhodanierenden Körpers unter Turbinieren in dem Lösungsm. feinst suspendiert; dann tropft man Lsg. von J im gleichen Lösungsm. zu.

1,2-Dirhodanäthan, *Äthylendirhodanid*, $C_4H_8S_2N_2$. Zu Hg-Rhodanid, in Ä. aufgeschlämmt, leitet man lebhaften Äthylenstrom, tropft äth. J-Lsg. zu, filtriert, dunstet Ä. ab u. kocht Rückstand mit W. aus. Weiße Krystalle, F. 90° . — **1-Phenyl-1,2-dirhodanäthan**, *Styroidirhodanid*, $C_{10}H_8S_2N_2$. Aus Styrol (in CCl_4 gel.)

W. A. ROTH.

u. Rhodanlg. aus Pb-Rhodanid u. Br. Krystalle, F. 101—102°. — *Allylalkoholdirhodanid*, α -*Glycerindirhodanhydrin* (bearbeitet von E. Hansen-Schmidt). Aus Allylalkohol in CS₂ u. Rhodan; das entstehende schwere Öl zers. sich bei Dest., auch im Vakuum. — *p-Methoxyphenyl-1,2-dirhodanpropan*, *Anetholdirhodanid*, C₁₁H₁₁OS₂N₂. Aus Methoxypropenylbenzol in Ä. u. äth. Lsg. von Rhodan. Krystalle vom F. 87°. — *Isosafrolrhodanid*, C₁₂H₁₀O₂S₂N₂. Aus Isosafrol in Ä. u. Rhodan. Krystalle vom F. 109°. — *Rhodanacetessigester* (Vers.). Aus Acetessigester, N-Metall, CS₂ u. Rhodan schieden sich gut ausgebildete Krystallnadeln ab, die sich bei dem Vers. des Umkrystallisierens aus h. W. zersetzten. Deshalb wurde Rückstand sofort mit h. W. erhitzt; die milchigtrübe Fl. schied schmutziggelbe Lamellen ab, die nach Umkrystallisieren aus h. A. weiße Nadeln von s. m-Oxymethylthiazolcarbonsäureäther, C₇H₉O₃SN, darstellten; F. 128°. — *1-Rhodannaphthol(2)*, C₁₁H₉OSN. Aus β -Naphthol in Äthylendichlorid u. Rhodan, F. 68—70°. — *1-Mercaptonaphthol(2)*, C₁₀H₉OS. Aus 1-Rhodannaphthol(2) durch Red. mit Zn, F. 106°. — *2,2'-Naphthol-1,1'-disulfid*, C₂₀H₁₄O₂S₂. Aus letzterem durch Behandeln mit H₂O₂. Gelbe Nadeln, F. 165°. — *1-Rhodannaphthol(2)-methyläther*, *Nerolindirhodanid*, C₁₁H₉OSN. Aus Naphtholmethyläther in Ä. mit Rhodanlg. Weiße Krystalle, F. 134°. — *1-Mercaptonaphthol(2)-methyläther*, C₁₁H₁₀OS. Aus Rhodannaphthol(2)-methyläther durch Red. mit Zn. Weiße Nadeln, F. 98°. — *4-Rhodannaphthol(1)*, C₁₁H₉OSN. Aus α -Naphthol in CS₂ u. Rhodan, F. 85—87°. — *4-Mercaptonaphthol(1)*. Aus 4-Rhodannaphthol(1) durch Red. mit Zn, F. 113°. — *1,1-Naphthol-4,4'-disulfid*. Aus Mercaptan in A. u. H₂O₂, F. 152°. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33. 139—48. Pharm. Inst. Univ. Jena.)

DIETZE.

H. Mark und K. Weissenberg, *Röntgenographische Bestimmung der Struktur des Harnstoffs und Zinntetrajodids*. Vf. bestimmen die Struktur des CO(NH₂)₂ u. des SnJ₄ nach der Drehkrystallmethode, indem sie den Krystall unter Drehung um die drei krystallograph. Richtungen durchleuchten. Die quantitative Auswertung wird aus der sogenannten „Schichtlinienbeziehung“ vorgenommen. Bei dem tetragonal skalenoedr. Harnstoff ergab sich die Raumgruppe V_d³ u. die Abmessungen a = 5,63, c = 4,70 Å. mit 2 Molekülen in Elementarparallelepiped. Einem Molekül kommt die Symmetrie C_{2v} zu. Die wahrscheinlichste Lage der C-, O- u. N-Atome ist angegeben. SnJ₄ ist kub. u. besitzt eine Kantenlänge des Elementarwürfels von a = 6,04 Å. mit einem Molekül. Im Gegensatz zu der von GROTH (Chem. Krystallographie 1906. I.) bestimmten Krystallklasse T_h stellen Vf. T_d zur Diskussion. Die Sn-Atome werden von den J-Atomen tetraedr. umgeben. (Ztschr. f. Physik 16. 1—22. Berlin-Dahlem. Kaiser Wilhelm-Institut f. Faserstoffchem.) BE.

C. W. A. Lely, *Direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern*. Vf. glaubt die Hollemansche Substitutionsregel gewisser Radikale in den Benzolkern aus seiner Benzoltheorie (Chem. Weekblad 19. 597; C. 1923. I. 906) erklären zu können. (Chem. Weekblad 20. 244. Worth-Reden.)

BECKER.

P. G. van de Vliet, *Direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern*. (Vgl. vorst. Ref.) Hinweis auf Widersprüche gegen die Lelysche Theorie. (Chem. Weekblad 20. 279. Amsterdam.)

BECKER.

P. H. Hermans, *Die Substitutionsregel von Lely*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. wendet sich gegen die rein spekulative Theorie von LELY. (Chem. Weekblad 20. 279 bis 280.)

BECKER.

J. Jürgens, *Über die Substitutionsregel von C. W. A. Lely*. (Vgl. vorst. Ref.) Krit. Betrachtung dieser Regel u. Vergleich mit dem Experiment. (Chem. Weekblad 20. 297. Brüssel.)

BECKER.

P. H. Hermans, *Ist es nötig und hat es einen Sinn, nach einer neuen „Strukturformel“ für Benzol zu suchen?* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. wendet sich allgemein gegen

die rein spekulativen, durch nichts gestützten Betrachtungsweisen in der Chemie. Durch Zusammenfassung der älteren, auf exakte Verss. gestützten Anschauungen über die „Geometrie“ des Bzl. u. der Benzolderivv. zeigt er, daß diese zur Erklärung aller experimentellen Tatsachen ausreichen. (Chem. Weekblad 20. 326 bis 330.)

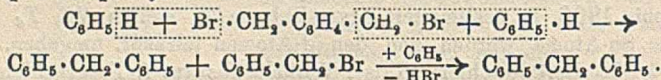
BECKER.

C. W. A. Lely, *Die Substitutionsregel*. (Vgl. vorst. Reff.) Antwort des Vf. an HERMANS, VLIET u. JÜRGENS. (Chem. Weekblad 20. 361–62. Worth-Rheden.) BE.

H. C. Bashloum und P. O. Powers, *Darstellung und Trennung von o- und p-Chloranilin*. In 1000 g Chlorbenzol wird ein Gemisch von 1290 g 94%ig. H₂SO₄ u. 900 g 70%ig. HNO₃ langsam eingerührt, die erste Hälfte bei ca. 25°, dann darf die Temp. steigen, schließlich wird mehrere Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Aus dem roten öligen Prod., bestehend aus ca. 70% p- u. 30% o-Nitrochlorbenzol, krystallisiert bei ca. 20° die p-Verb. (ca. die Hälfte des Gemisches) aus u. wird ebenso wie der ölige Teil, der jetzt etwa aus gleichen Teilen der beiden Verb. besteht, mit W. u. verd. Sodalsg. säurefrei gewaschen. — 100 Teile des öligen Gemisches werden mit 15 Teilen HCl (22° Bé.) u. 15 Teilen W. gekocht u. allmählich mit 100 Teilen Eisenfeile versetzt. Die Red. ist bei Abwesenheit von Chlorbenzol in 6 Stdn. beendet (letzteres kann aus der Mischung der Nitroverb. durch Dest. bis 150° entfernt werden), andernfalls bleibt sie unvollständig. Darauf wird mit Dampf dest., das p-Chloranilin wird von der Säure zurückgehalten, das o-Chloranilin als Öl übergetrieben u. durch nochmalige Dest. rein erhalten. Im Falle unvollständiger Red. wird die Säure neutralisiert, mit Dampf dest., das Destillat mit H₂SO₄ angesäuert, gekocht u. von den beigemengten Nitroverb. getrennt. Beim Erkalten fällt nur das wl. Sulfat des p-Chloranilins aus. — Letztere Base wird auch in sehr reiner Form aus dem auskrystallisierten p-Nitrochlorbenzol (vgl. oben) erhalten, die Red. wird in der angegebenen Weise ausgeführt. (Ind. and Engin. Chem. 15. 407–8. Pittsburgh.)

LINDENBAUM.

F. Reindel und F. Siegel, *Versuche zur Synthese metaständiger Ringsysteme*. Die Darst. des als Ausgangsmaterial für die Synthese carbocycl. m-Ringsysteme in Aussicht genommenen noch unbekanntes 1,3-Dibenzylbenzols ließ sich nicht verwirklichen. Die Friedel-Craftssche Rk. zwischen m-Xylylenbromid u. Bzl. liefert infolge der „zersplitternden“ Wrkg. des AlCl₃ unter Abspaltung einer CH₂Br-Gruppe als Hauptprod. Diphenylmethan:



Daneben bilden sich geringe Mengen 1,4-Dibenzylbenzol u. Anthracen (vgl. dazu SCHOLL u. SEER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 335; C. 1922. I. 1404), ferner viscose Öle, in denen der gesuchte KW-stoff jedenfalls nicht enthalten ist. — Negativ verliefen ferner die Fittigsche Methode sowie die Red. von Isophthalophenon nach CLEMMENSEN, bei der das Diketon wider Erwarten nicht angegriffen wird. — Um für den Aufbau eines heterocycl. m-Ringes Erfahrungen zu sammeln, wurden einige einfache Umsetzungen des m-Xylylenbromids studiert. Im Gegensatz zu nicht substituierten primären Aminen (vgl. HALPFAAP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1672; C. 1903. II. 28) reagieren nitrierte Amine n. unter B. der sekundären Basen. Sehr glatt bilden sich ferner die Kondensationsprodd. mit Phenol, Thiophenol u. m-Nitrophenol. Die den Nitroverb. entsprechenden Aminbasen waren nicht oder nicht rein zu erhalten, so daß weitere Umsetzung derselben mit m-Xylylenbromid bisher unterbleiben mußte.

Versuche. Bei der Friedel-Craftsschen Rk. auf m-Xylylenbromid wird auf 2 Mol. desselben 1 Mol. AlCl₃ benutzt (30–35°, 2 Stdn.). Über die Aufarbeitung vgl. Original. Das p-Dibenzylbenzol wurde durch Oxydation zu Terephthalophenon

identifiziert. — *Isophthalylchlorid* wird vorteilhaft aus 1 Mol. Isophthalsäure u. 6 Mol. SOCl_2 (70—80°, 2 Stdn.) dargestellt. $Kp_{1,3}$ 143—144°, F. 42—43° aus PAe. Ausbeute 67%. — Bei der Darst. von Isophthalphenon nach ADOR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 320) entsteht noch ein zweites unbekanntes Prod. — *N,N'-Bis-o-nitrophenyl-1,3-xylylendiamin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_4$. Aus 1 Mol. m-Xylylenbromid u. 4 Mol. o-Nitranilin in sd. Chlf. (1½ Tage). Reinigung durch Dampfdest. u. Extraktion mit h. A. Gelbe Nadeln aus Chlf. + A., F. 146—148°, wl. in k. Bzl., Lg., h. A. Die Lsg. in konz. HCl wird von W. dissoziiert. — *N,N'-Bis-m-nitrophenyl-1,3-xylylendiamin*. Mit m-Nitranilin. Reinigung durch Dest. mit überhitztem Dampf, Lösen in Pyridin u. Zufügen von W. bis zur Trübung. Nach Beseitigung ölgiger Prodd. fallen mit mehr W. gelbe Blättchen, F. 142—145°, mit den Eigenschaften der vorigen Verb. — *1,3-Xylylenglykoldiphenyläther*, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_2$. Mit 2 Mol. Phenol u. 2 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ in A. Blättchen aus A., F. 71—76°, ll. in Bzl., Eg., Aceton, wl. in A., Lg. — *1,3-Xylylenglykolbis-m-nitrophenyläther*, $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_2$. Darst. analog (50—60°, einige Stdn.). Nadeln aus Essigsäure, F. 100—102°, wl. Liefert durch Red. mit SnCl_2 u. HCl in Eg. u. Acetylierung der amorphen Base die *Diacetylverb.* $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$, Blättchen aus verd. A., F. 165—170°, die auch direkt, aber mit schlechter Ausbeute, aus m-Xylylenbromid u. N-Acetyl-m-aminophenol erhalten wird. — *1,3-Xylylendihydroglykoldiphenyläther*, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{S}_2$. Ebenso mit Thiophenol in quantitativer Ausbeute. Blättchen aus A., F. 78—82°, ll. in Bzl., Aceton, wl. in A., Lg. Ist wie der obige Xylylenglykoldiphenyläther sehr widerstandsfähig gegen Oxydation, die erst mit Na-Bichromat u. verd. H_2SO_4 im Rohr bei 170—180° (1 Tag) gelingt. Dabei bilden sich: 1. das *Disulfon*, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{S}_2$, Säulen aus verd. Essigsäure, F. 163—165°; 2. *Phenylbenzylsulfon-m-carbonsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{S}$, Nadeln aus verd. A., F. 188—192°, wl. in h. W.; 3. *Isophthalsäure* (Dimethylester, F. 62—64°). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1550—57. München.) LINDENBAUM.

N. N. Woroschow, *Über die Bisulfidverbindungen der Azofarbstoffe*. III. (II. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1698; C. 1916. II. 256.) Es wurde untersucht das Verh. von *Anilindiazo- α -naphtholnatriumbisulfid* (I), $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{N})^1\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot(\text{OSO}_2\text{Na})(\text{OH})^4$, *Anilindiazo- β -naphtholnatriumbisulfid* (II), $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{N})^1\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot(\text{OSO}_2\text{Na})(\text{OH})^2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u. Natriumsalze des *1,5-Aminonaphtholbisulfidiazophenols* (III), $(\text{OH})^4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{N})^1\cdot(\text{N})^1\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot(\text{OH})^5\cdot(\text{OSO}_2\text{Na})$ zur Verdünnung in wss. Lsgg., zu NaHCO_3 u. zu HCl. Die Stabilität wächst in der Reihenfolge (I) \rightarrow (II) \rightarrow (III). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 596—600. 1917. Pigmentenlab. des Polytechnikums Warschau.) BIKERMAN.

Walter G. Christiansen, *Der Schwefelgehalt von Arspnenamin, seine Beziehung zur Synthese und Giftigkeit*. IV. (III. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2334; C. 1923. I. 1078.) Verwendet man bei der Red. von *3-Nitro-4-oxypheylarsonsäure* oder der entsprechenden Aminosäure reines Hydrosulfid, so verläuft der Prozeß in kürzerer Zeit, die Ausbeute wird größer u. der Prozentgehalt an S nimmt zu. Ein Zusatz von Essigsäure hat günstigen Einfluß, während ein Zusatz von Na_2CO_3 den Prozeß verlangsamt u. die Ausbeute herabsetzt. Die Löslichkeit des *Arsphenamins* (*Salvarsans*) in W. ist auch abhängig von der Acidität der Lsg., bei welcher die Red. stattgefunden hat. Bei Anwendung von reinem Hydrosulfid erhält man leichter l. Prodd., als wenn man mit Hydrosulfid des Handels reduziert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1316—21. Boston [Massach.]) SONN.

Martin E. Hanke, *Darstellung von Quecksilberverbindungen von Phenylhalogeniden*. Vf. stellt o-, m-, u. p-Chlorphenylquecksilberacetat, o-, m- u. p-Bromphenylquecksilberacetat u. p-Jodphenylquecksilberacetat durch Erhitzen der aus den entsprechenden Halogenanilinen erhaltenen Sulfinsäuren durch Kochen mit 3 Moll. Quecksilberacetat in Eg.-Lsg. dar. Vf. hat ferner Phenylhalogenide direkt mercuriert, indem er sie mit 0,1 Mol. Quecksilberacetat bei 140° unter Rückfluß

erhitzt, bis sich kein anorgan. gebundenes Hg mehr nachweisen ließ. (2,5 Stdn.; bei C_6H_5J weniger als 1,5 Stde.) Aus A., Bzl. oder Ä. scheiden sich die p-Halogenphenylquecksilberacetate zuerst aus. Vf. hat so p-Chlor-, p-Brom-, o-Brom-, m-Brom- u. p-Jodphenylquecksilberacetate isoliert u. identifiziert. Es ist das erste Mal, daß eine direkte Mercurierung in m-Stellung beobachtet worden ist. — Durch Erhitzen (10 Min.) mit konz. HNO_3 ließen sich in p- u. o-Chlor-, p- u. o-Bromphenylquecksilberacetaten die Hg-Gruppe durch die Nitrogruppe ersetzen. Bei den m-Verbb. war die Rk. nicht so einfach.

Experimentelles p-Chlorbenzolsulfinsäure. Blättchen, F. 99°. — p-Chlorphenylquecksilberacetat, $C_6H_4O_2ClHg$. Aus A. Krystalle, F. 193°. — p-Chlorphenylquecksilberchlorid. Durch Umsetzung mit NaCl. Aus h. A., F. 225°. — m-Chlorbenzolsulfinsäure. Nadeln, F. 81°; löslicher in W. als die p-Verb. — m-Chlorphenylquecksilberacetat. Aus A., F. 133°; l. in Eg., Bzl., Aceton, wl. in Ä. — m-Chlorphenylquecksilberchlorid. Aus h. A., F. 210°. — o-Chlorbenzolsulfinsäure. Aus Bzl., F. 120°; wl. in W. — o-Chlorphenylquecksilberacetat. F. 115°. — p-Brombenzolsulfinsäure. F. 114°; etwas l. in W. — p-Bromphenylquecksilberacetat. F. 196°. — p-Bromphenylquecksilberchlorid. F. 250°. — m-Brombenzolsulfinsäure. F. 88°. — m-Bromphenylquecksilberacetat. F. 160°. — m-Bromphenylquecksilberchlorid. F. 198°. — o-Brombenzolsulfinsäure. F. 130°. — o-Bromphenylquecksilberacetat, $C_6H_4O_2BrHg$, F. 124°. — o-Bromphenylquecksilberchlorid. Sublimiert in langen Nadeln, F. 155°. — p-Jodbenzolsulfinsäure. Läßt sich am besten am h. W. krystallisieren. Verändert sich beim Erhitzen bei etwa 100°, wird aber nicht vollständig fl. — p-Jodphenylquecksilberacetat, $C_6H_4O_2JHg$. Aus A., F. 191°. — p-Bromnitrobenzol. F. 125°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1321–30. Chicago [Ill.]) So.

M. Padoa, Studien über spezifische Wärmen. III. Die spezifischen Wärmen von isomeren Substanzen und von aromatischen Kohlenwasserstoffen im festen Zustand. (II. vgl. Gazz. chim. ital. 52. I. 25; C. 1922. III. 227.) Die Ergebnisse der Messungen sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

	Temp.	spezif. Wärme	Molekulare Wärme	mittlere Atomwärme	mol. Verbrennungswärme
Resorcin	79°	0,3243	35,67	2,5	683,7
Hydrochinon	79°	0,3159	34,75	2,48	685,1
Brenzcatechin	79°	0,3265	35,91	2,56	685,5
Bernsteinsäure	35°	0,2965	34,98	2,49	355,8
Oxalsäuremethylester	35°	0,3152	37,19	2,65	402,3
Fumarsäure	78°	0,3944	45,75	3,81	319,6
Maleinsäure	78°	0,3050	35,37	2,95	326,6
Fumarsäure	36°	0,2894	33,57	2,79	—
Maleinsäure	36°	0,2662	30,87	2,57	—
Phloroglucin	79°	0,3120	39,31	2,62	617,9
Pyrogallol	79°	0,3323	41,86	2,79	636,4
Glucose	79°	0,3230	58,14	2,43	673,7
Lävulose	79°	0,2965	53,37	2,22	673,6
Inosit	79°	0,3094	55,69	2,32	664,5
Galactose	79°	0,3246	58,42	2,84	675,2
Benzol	4°	0,300	23,4	1,95	—
Naphtalin	80°	0,303	38,8	2,15	—
Anthracen	79°	0,301	53,7	2,24	—
Phenanthren	79°	0,301	53,7	2,24	—
Chrysen	79°	0,262	59,8	1,99	—
Dekacyclen	79°	0,280	126,3	2,34	—

Außerdem wurden die spezif. Wärmen der l-, d- u. racem. Weinsäure, sowie der opt. Antipoden u. die inakt. Form des Bromcamphers bestimmt, die keine

wesentlichen Unterschiede erkennen lassen. Für die drei Weinsäuren wurden gefunden 0,3281 (l-Säure; nicht ganz rein), 0,3078 u. 0,3084 u. für Bromcampher 0,2478 bezw. 0,2480 bezw. 0,2376. (Gazz. chim. ital. 52. II. 202—7. Parma, Univ.)

OHLE.

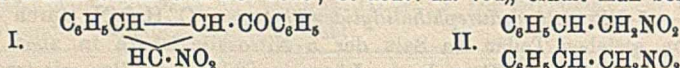
Nevil Vincent Sidgwick und Wilfred Marsden Dash, *Löslichkeit und Flüchtigkeit der Nitrobenzaldehyde*. Die Löslichkeit der *o*-, *m*- u. *p*-Verb. in W. u. in Bzl. wurde bestimmt, ebenso ihre Flüchtigkeit mit Wasserdampf. Eine vollständige Löslichkeitskurve bis zur krit. Löslichkeitstemp. konnte bei Anwendung von W. nur bei der *m*- u. *p*-Verb. erhalten werden, weil sich die *o*-Verb. oberhalb 160° zers. Beim W. als Lösungsm. fallen die *m*- u. *p*-Kurve nahezu zusammen (die krit. Löslichkeitstemp. sind nur um 4° voneinander entfernt). Aus den *o*-Kurven geht, soweit sie gezeichnet werden konnten, eine geringere Löslichkeit der *o*-Verb. hervor. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2586—92. 1922. Oxford, Dyson Perkins Lab.) BÖ.

H. P. Kaufmann, *Über substituierte Salicylsäuren*. II. Mitteilung. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 282; C. 1922. I. 543.) Die weiteren Verss. ergaben, daß auf Grund der Rk. von PFEIFFER (vgl. PFEIFFER u. BÖTTLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1819; C. 1919. I. 141) dem Prod. aus Na-Salicylat u. *o*-Phthalylchlorid die a. Formel II. (l. c.) zukommt; es wird *Salicylsäurephthalidylidenäther* genannt u. (mitbearbeitet von H. Tegtmeier, P. Schreiber u. A. Bartenstein) durch 8-std. Erhitzen von 5 g. a. Phthalylchlorid mit 8 g Dinatriumsalicylat in 100 ccm CS₂ am Rückflußkühler dargestellt, F. 158,5°. Durch Oxydation mit KMnO₄ entsteht *o*-Phthalsäure. — Durch kurzes Behandeln von cyclo-Salicylphthalein mit NH₃-Gas entsteht *Phthalimid*, bei längerem Stehen *Phthalamid*, F. 219°. — *5-Bromsalicylsäurephthalidylidenäther*, C₁₅H₇O₅Br, durch Erhitzen vom Na-Salz der 5-Bromsalicylsäure mit s. *o*-Phthalylchlorid in Bzl. am Rückflußkühler, F. 176°. — *3,5-Dibromsalicylsäurephthalidylidenäther*, C₁₅H₅O₅Br₂, durch Erhitzen vom Na-Salz der 3,5-Dibromsalicylsäure mit Phthalylchlorid in Bzl. am Rückflußkühler, F. 217°. — *5-Nitrosalicylsäurephthalidylidenäther*, C₁₅H₇O₇N, durch 47-std. Erhitzen von gleichen Teilen Na-Salz der 5-Nitrosalicylsäure in absol. äth. Lsg., Filtrieren, Waschen mit W. u. h. A., Lösen in Chlf., Ausfällen mit trockenem Ä., F. 214,5°, l. in Chlf., Eg., Bzl., schwer l. in W., Ä. u. A. — *5-Aminosalicylsäurephthalidylidenäther*, C₁₅H₉O₅N, durch Red. des vorigen mit Zn-Staub u. Ä., schm. unscharf unter Zers., l. in Chlf., Eg., Ä. u. A., unl. in W. u. Lg. — Durch Kuppelung mit Anilin entsteht C₂₁H₁₃O₅N₃, rotbrauner Farbstoff, ohne bestimmten F., l. in Eg., A. u. Ä., unl. in Lg. u. W. — Durch Kuppelung mit β -Naphthol C₁₅H₁₄O₈N₂, kakaofarbiges Prod. ohne F., l. in Ä., A. u. Eg., unl. in W. — *o-Phthalidylidysalicylsäureäthylester*, C₂₄H₂₂O₈, aus K-Salicylsäureäthylester, s. *o*-Phthalylchlorid in trockenem Bzl., F. 56°, l. in den meisten organ. Lösungsm., mit Alkalien glatte Verseifung. — *o-Phthalylsalicylsäurephenylester*, C₂₈H₂₂O₈, aus K-Salicylsäurephenylester u. s. *o*-Phthalylchlorid in Bzl., F. 112°, etwas schwerer l. als voriges. — *o-Phthalidylidysalicylsäure- β -naphthylester*, C₄₁H₃₀O₈, aus s. *o*-Phthalylchlorid u. K-Salz des Salicylsäure- β -naphthylesters in Bzl. Weiße Krystalle, F. 78°, l. in den meisten organ. Mitteln, verseifbar. — *Terephthalidysalicylsäure*, C₂₂H₁₄O₈, aus Terephthalylchlorid u. Na-Salicylat in Bzl. Weißer, amorpher Stoff, schwer l., am leichtesten in absol. A., CH₃OH u. Aceton; Zers. zwischen 180 u. 190° ohne Schmelzen. Verseifung mit Alkalien, Säuren u. h. W. — *Terephthalidylidysalicylsäureäthylester*, C₂₆H₂₂O₈, aus Terephthalylchlorid u. K-Salicylsäureäthylester in Bzl., F. 165°, ll. in A., Ä., Toluol, Chlf., h. Bzl. Mit wenig Alkali Spaltung zu Salicylsäureäthylester u. Terephthalsäure, mit Überschuß Salicylsäure, Terephthalsäure u. A. — *Terephthalidysalicylsäurephenylester*, C₂₈H₂₂O₈, aus Terephthalylchlorid u. K-Salicylsäurephenylester in Bzl. Weiße Krystallnadeln, F. 189—190°, l. in organ. Lösungsm. Verseifung wie bei dem Äthylester. — *Terephthalidylidysalicylsäure- β*

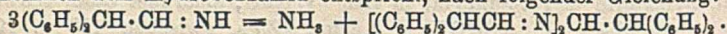
naphthylester, $C_{22}H_{20}O_8$, aus Terephthalylchlorid u. K-Salz des Salicylsäure- β -naphthylesters in Bzl., F. 80° , ll. in Ä. u. Aceton, schwerer in A. u. CH_3OH , l. verseifbar mit Alkalien. — *Isophthalylidialicylsäureäthylester*, $C_{23}H_{22}O_8$, aus Isophthalylchlorid u. K-Salz des Salicylsäureäthylesters in Bzl. Farblose Nadeln, F. 90° , ll. in A., CH_3OH , Ä., leicht spaltbar durch Alkalien. — *Isophthalsäure*, m-Aminobenzoessäure in HCl mit $NaNO_2$ diazotiert, mit $Cu_2(CN)_2$ behandelt; entstandene m-Cyanbenzoessäure mit KOH verseift. Isophthalsäure mit PCl_5 in Chlorid übergeführt. — *Isophthalylidialicylsäurephenylester*, Darst. aus Isophthalylchlorid u. dem K-Salz des Salicylsäurephenylesters, hellgelbes Öl, nicht kristallisierbar. — *Isophthalylidialicylsäure- β -naphthylester*, $C_{22}H_{20}O_8$, aus Isophthalylchlorid u. K-Salz des Salicylsäure- β -naphthylesters in Bzl., F. 130° , schwer l. in A., leichter in Aceton, mit Alkalien leicht verseifbar. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33. 120—32. Pharm. Inst. Univ. Jena.)

DIETZE.

E. P. Kohler und N. L. Drake, *Die katalytische Reduktion von Nitroverbindungen. I. α, β -ungesättigte Nitroverbindungen*. Vff. behandelten folgende ungesättigte Nitroverb. mit H_2 bei Ggw. von Pt-Schwarz: ω -Nitrostyrol, Nitrostilben, β, β -Diphenylnitroäthylen, β, β -Diphenyldinitroäthylen u. Benzoylphenylnitrocyclopropan (I). Aus letzterer Verb. wurde β -Phenyl- γ -nitrobutyrophenon erhalten. β, β -Diphenyldinitroäthylen erwies sich als giftig; es konnten als Reduktionsprodd. Diphenylacetonitril (F. 72°) u. Tetraphenylsuccinonitril (F. 215°) nachgewiesen werden. Im übrigen verhielten sich die α, β -ungesättigten Nitroverb. wie α, β -ungesättigte Ketone; es bildeten sich zunächst die gesätt. Verb. u. daraus durch Red. der Nitrogruppe Aldoxime, Aldimine oder schließlich Amin. So lieferte Nitrostilben in fast quantitativer Ausbeute das Oxim des Desoxybenzoins u. β, β -Diphenylnitroäthylen das Diphenylacetaldimin. Während ω -Nitrostyrol bei der Red. in reinem A. oder Ä. fast ganz in dimolekulare Prodd. der Formel (II.) übergeht (vgl. SONN u. SCHELENBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1513; C. 1917. II. 734), erhält man bei Ggw. von



HCl als Hauptprod. 2 isomere Phenylacetaldoxime: derbe Nadeln, F. 97° (vgl. DOLLFUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1917; C. 92. II. 324) u. große Tafeln, F. 100° (vgl. BOUVEAULT u. WAHL, Bull. Soc. Chim. de France [3] 29. 519; C. 1903. II. 244). — *Diphenyläthylen*. Aus Diphenylmethylcarbinol u. Eg. + wenig konz. H_2SO_4 , Kp. $_{-2}$, 113° . — β, β -Diphenylnitroäthylen. Man trägt die HNO_3 , von konz. H_2SO_4 frisch abdest., bei niedriger Temp. u. kräftigem Rühren ein. Zur Abspaltung des W. aus dem als Nebenprod. auftretenden Nitroalkohol löst man in wenig Essigsäureanhydrid, das einige Tropfen konz. H_2SO_4 enthält, u. verd. mit viel W., neutralisiert mit Soda u. äthert aus. *Diphenylacetaldimin*, $C_{14}H_{13}N$. Gegen Ende der Red. gibt man mehr A. hinzu, um die ausgeschiedenen Prodd. zu lösen. Lange Nadeln. Liefert mit Hydroxylaminchlorhydrat u. Alkali neben dem Diphenylacetaldoxim (F. $117,5-120^\circ$) in geringer Menge eine Verb. von F. 85° . Geht beim Erhitzen unter Abgabe von NH_3 über in eine Substanz von der Zus. $C_{14}H_{13}N_2$, die wahrscheinlich dem Hydrobenzamid entspricht, nach folgender Gleichung:



Aus A. Nadeln, F. etwa 129° (Zers.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1281—89. Cambridge [Massachus.].) SONN.

G. Scheuing und O. Schaaff, *Die Bromreaktion der fuchsinschwefligen Säure*. Nach WIELAND u. SCHEUING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2527; C. 1923 I. 194) gibt nur Br, nicht aber Aldehyd mit fuchsinschwefliger Säure Rotviolett färbung, wenn freies SO_2 abwesend ist. Cl_2 ruft intensive Gelbfärbung hervor, J reagiert nicht. Vff. setzen Bromwasser im Überschuß mit Parafuchsinsulfonsäure um

u. erhalten einen *blauen* nicht einheitlichen *Farbstoff*, der die Rkk. eines *Perbromides* zeigt. Durch Lösen in Aceton u. Fällen mit konz. HBr-Lsg. fällt die eine Komponente in metall. grünen Nadeln. Sie gibt an der Luft HBr ab. Mit Na-Acetat u. Aceton u. Ausfällen mit W. entsteht das Carbinol *Hexabrompararosanilin*, $C_{19}H_{19}ON_8Br_6$, aus Essigester, Bzl. u. Ä. farblose Nadeln. Das Prod. zers. sich über 260; *Äthyläther*, F. 223°. Aus der Mutterlauge des Farbstoffes (vergl. oben) entsteht mit viel W. *Tetrabrom-p,p'-diaminobenzophenon*, $C_{19}H_9ON_2Br_4$, welches durch Aceton u. HBr von Farbstoffresten getrennt wird. Aus Essigester, Eg., Bzl. farblose Nadeln. F. 247°. Vff. zeigen, daß Bromierungen von Parafuchsinleukosulfonsäure auch bei Verwendung von weniger Br nicht über niedriger bromierte Zwischenstufen verläuft. Durch Bromierung von Parafuchsinleukosulfonsäure in Eg. entsteht nur das kristallisierte Perbromid des Hexabromparafuchsin. Vff. weisen nach, daß durch Substitution erst eine Leukosulfonsäure entsteht, die in Farbstoff u. H_2SO_4 zerfällt. Zum Schluß geben Vff. einen colorimetr. Vergleich der Farbstärken bei steigenden Br-Konz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1588—91. Freiburg i. Br., Univ.)

LINDNER.

G. Scheuing und **R. Berliner**, *Die Leukosulfinsäuren der Triphenylmethanfarbstoffe*. Als Fortsetzung der Unterss. WIELANDS (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 880; C. 1919. III. 16) studieren Vff. die Prodd., die durch *Einw. von Luftsauerstoff auf die Leukosulfinsäuren der Triphenylmethanfarbstoffe* entstehen. Sie stellen aus einer Lsg. von *Parafuchsin* in 3 Mol. $\frac{1}{2}$ -n. NaOH durch Neutralisieren mit 3 Mol. $\frac{1}{2}$ -n. HCl eine feine Suspension des Farbstoffes her, die sie unter einer N-Atmosphäre mit einer Lsg. von 10 Mol. Hydrosulfit in 5 Mol. $\frac{1}{2}$ -n. NaOH umsetzen. Aus der filtrierten Küpe erhalten sie mit 5 Mol. n. Essigsäure die *Parafuchsinleukosulfinsäure*, $C_{19}H_{19}O_2N_8S \cdot H_2O$. Durch Sättigen der Küpe mit festem NH_4Cl erhalten sie das *NH_4 -Salz der Leukosulfinsäure*, $C_{19}H_{22}O_2N_8S \cdot H_2O$. Durch Verseifung mit sd. $\frac{1}{2}$ -n. NaOH entsteht *Leukanilin*, welches mit *Rosanilin* verunreinigt ist. Um letzteres abzutrennen, wird das Gemisch in konz. SO_3 -Lsg. (5 Mol.) gel. u. das reine Leukanilin mit 9 Mol. NaOH u. 10 Mol. Na_2SO_3 gefällt, wobei Rosanilin als leukosulfonsaures Salz in Lsg. bleibt. Die neutrale Lsg. des Na-Salzes der Parafuchsinleukosulfinsäure ergibt beim Schütteln mit O_2 als Autoxydationsprod. das *Parafuchsin Salz der Parafuchsinleukosulfonsäure*. In entsprechender Weise gibt das Na-Salz der Krystallviolettleukosulfinsäure ein Autoxydationsprod., welches 60% Carbinol + Leukokrystallviolett, sowie einen amorphen *blauen Farbstoff* enthält, der annähernd die Zus. des *Krystallviolettsalzes der Krystallviolettleukosulfinsäure* hat. Aus der alkal. *Aurin*lsg. stellen Vff. mit Hydrosulfit u. nachfolgendes Abstumpfen mit Essigsäure das *Na-Salz der Aurinleukosulfinsäure*, $C_{19}H_{15}O_2SNa$, farblose Blättchen, dar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1583—88. Freiburg i. Br., Univ.)

LINDNER.

V. Veselý und **K. Dvořák**, *Ein Beitrag zum Studium der Dinitronaphthaline*. Vff. sind bemüht, die Lücken in der Gruppe der *Dinitronaphthaline* auszufüllen, von deren zehn möglichen Isomeren bisher nur die 1,3-, 1,5-, 1,6- u. 1,8-Verb. bekannt sind. Nach dem Verf. der Vff. (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 421; C. 1923. I. 50) lassen sich aus den entsprechenden Nitronaphthylaminen 1,6- u. 1,7-Dinitronaphthalin mit sehr mäßiger, das 1,4-Isomere mit äußerst geringer Ausbeute erhalten. Für die Darst. der 1,2-Verb. versagt das Verf., da 1,2- u. 2,1-Nitronaphthylamin dabei in die entsprechenden Diazonaphthalinoxyde übergehen. — Erfolgreicher war die Dehydrierung der im arom. Kern nitrierten Tetraline über die ac.- α, β -Dibromverb. in Anlehnung an das Verf. von v. BRAUN u. KIRSCHBAUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 601; C. 1921. I. 899). Die Abspaltung des HBr wurde jedoch nicht mit C_2H_5ONa vorgenommen, sondern einfach durch Erhitzen erreicht, eine Methode, die — unabhängig von den Vff. — etwa gleich-

zeitig von v. BRAUN, HAHN u. SEEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1687; C. 1922. III. 551) aufgefunden wurde. 1,2- u. 1,3-Dinitronaphthalin wurden so dargestellt. — Vf. haben ferner das Verh. der vier α,β -Dinitronaphthaline (1,2-, 1,3-, 1,6- u. 1,7-) bei der Red. untersucht. Die beiden heteronuclearen Verb. entsprechen dem 2,4-Dinitrotoluol, indem von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ die β -, von SnCl_2 die α -Nitrogruppe reduziert wird. Die 1,3-Verb. liefert mit beiden Reduktionsmitteln ein Gemisch beider Nitroaminoverbb., die α -Nitrogruppe wird jedoch stärker angegriffen. Bei der 1,2-Verb. wird von SnCl_2 nur die β -Nitrogruppe reduziert, mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ bilden sich harzige Zersetzungsprodd. wie häufig bei o-Dinitroverb. — 1,2-Dinitronaphthalin besitzt wie o-Dinitrobenzol eine bewegliche Nitrogruppe (α), verschiedene Umsetzungen werden beschrieben.

Versuche. 1,6-Dinitronaphthalin, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$. 1-Nitro-6-naphthylamin wird in Eg. u. H_2SO_4 (1 : 1) diazotiert u. vorsichtig in mit Kupferbronze versetzte Nitrilsg. eingetragen. Das Rohprod. wird mit A. ausgezogen u. mit Tierkohle gereinigt. Gelbliche Nadeln, F. 161—162° (vgl. GRAEBE u. DREWS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1172). Ausbeute 21,6%. — 1,7-Dinitronaphthalin. Ebenso aus 1-Nitro-7-naphthylamin. Gelbliche Krystalle, F. 156°, wl. in A., ll. in Bzl., Aceton, Eg. Ausbeute 22%. — 1,4-Dinitronaphthalin. Ebenso aus 1-Nitro-4-naphthylamin. Gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 129°, meist ll. Ausbeute sehr gering. — Aus 1-Nitro-2-naphthylamin wurde nur in einem Fall eine Spur der Dinitroverb. erhalten, sonst immer 2-Diazonaphthalin-1-oxyd, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ON}_2$, gelbe Blättchen aus PAe., F. 73—76°, explosive Zers. bei 112°, sll., empfindlich gegen Sonnenlicht (vgl. BAMBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 680). — 1,3-Dinitronaphthalin. 1,3-Dinitrotetralin (vgl. SCHROETER, LIEBIGS Ann. 426. 43; C. 1922. I. 556) wird bei 100° mit 2 Mol. Br. behandelt u. das Reaktionsprod. allmählich bis auf 180° erhitzt, so lange noch HBr auftritt (ca. 2 Stdn.). Dann wird mit sd. Bzl. ausgezogen. Bräunliche Nadeln, F. 144—145° (vgl. LIEBERMANN, LIEBIGS Ann. 183. 274). Ausbeute ca. 85%. — 1,2-Dinitronaphthalin. Ebenso aus 1,2-Dinitrotetralin (SCHROETER). Hellbräunliche Nadeln aus A., F. 158°, wl. in A. u. Bzl. Ausbeute ca. 50%.

Red. mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Die Dinitroverb. werden in A. u. 21°/ig. NH_3 suspendiert, dann wird H_2S eingeleitet u. zum Kochen erhitzt. Die Operation wird wiederholt bis zur völligen Lsg., der A. abdest., der Rückstand in 6°/ig. HCl gel., filtriert u. mit NH_3 gefällt. — 1,6- u. 1,7-Dinitronaphthalin liefern nur 1-Nitro-6- bzw. 1-Nitro-7-naphthylamin, die auch zu ihrer Darst. gedient haben. — Beim 1,3-Dinitronaphthalin fällt aus der HCl-Lsg. zunächst ein Chlorhydrat aus. Daraus mit NH_3 u. durch Reinigung über die Acetylverb. 3-Nitro-1-naphthylamin, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$, hellbraune Nadeln aus A., F. 136—137°. — Acetylverb., $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, gelbe Nadeln, F. 255°. — Durch Eliminierung der NH_2 -Gruppe entsteht β -Nitronaphthalin. — Die Mutterlauge des obigen Chlorhydrats wird mit NH_3 gefällt u. das Basengemisch durch fraktionierte Krystallisation der Acetylverb. aus A. getrennt. 1-Nitro-3-naphthylamin bildet rote Nadeln, F. 95°, ll. in A. — Acetylverb., dunkelgelbe Krystalle, F. 237—238°, viel leichter in A. l. als das Isomere. — 3-Nitro-1-naphthol. Aus 3-Nitro-1-naphthylamin durch Diazork. Gelbe Nadeln, F. 167—169°.

Red. mit SnCl_2 . Die Lsg. der Dinitroverb. in w. Eg. wird mit dem gleichen Vol. gesätt. Eg.-HCl u. unter Wasserkühlung mit der für die Red. einer Nitrogruppe berechneten Menge kryst. SnCl_2 in A. versetzt. Am anderen Tag wird nach Beseitigung der Lösungsm. mit konz. NaOH zers., ausgeäthert, in die äth. Lsg. HCl geleitet u. das Chlorhydrat mit NH_3 zers. — 1,6-Dinitronaphthalin liefert 6-Nitro-1-naphthylamin, rote Nadeln aus A., F. 167°. — Acetylverb., gelbe Nadeln, F. 232 bis 233°. — 6-Nitro-1-naphthol. Durch Diazork. Gelbe Nadeln, F. 179°. — Aus 1,7-Dinitronaphthalin entsteht 7-Nitro-1-naphthylamin. Über die Acetylverb. ge-

reinigt. Rote Nadeln, F. 122—123°. — *Acetylverb.*, gelbe Krystalle, F. 206—207°. — 1,3-Dinitronaphthalin gibt wieder ein Gemisch beider Nitronaphthylamine. — Beim 1,2-Dinitronaphthalin wird das Reduziergemisch ohne Dest. mit W. gefällt u. der Nd. mit A. gereinigt. Das II. Prod. wird aus der Mutterlauge mit W. abgeschieden. *1-Nitro-2-naphthylamin*, aus A., F. 126—127°.

2-Nitro-1-naphthol. Aus 1,2-Dinitronaphthalin mit sd. 5⁰/₆ig. NaOH (2 Stdn.). Mit Dampf dest. F. 127—128° (LIEBERMANN, l. c.). — *2-Nitro-1-naphthylamin*. Aus der Dinitroverb. mit gesätt. alkoh. NH₃ (Zimmertemp., 20—30 Stdn.), mit W. fällen. F. 141—142°. — *2-Nitro-1-phenylaminonaphthalin*, C₁₆H₁₂O₂N₂. Analog mit sd. Anilin (1 Stde.). Nach Zusatz von NaOH mit Dampf dest., Rückstand mit sd. HCl u. dann mit PAe. ausziehen. Orangefarbene Krystalle aus A., F. 110—111°, II. in A. Zur Best. der Konst. wurden beide Nitronaphthylamine nach der Methode von GOLDBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4541; C. 1908. I. 244) in die Phenylaminoverbb. übergeführt. Auch das *1-Nitro-2-phenylaminonaphthalin* bildet orangefarbene Krystalle, F. 110—111°, ist aber verschieden von obigem Prod. (Depression der FF.) (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 319—33. Brno [Tschechoslowakei]).

LINDENBAUM.

Roland Scholl, Heinrich Dehnert und Hans Semp, *Über eine neue Klasse von freien organischen Radikalen*. IV. (III. vgl. SCHOLL u. HÄHLE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1065; C. 1923. III. 212.) Das Studium der *1-Aroyloxanthronyle*, das bisher fast ganz auf die p-Chlorbenzoylverb. beschränkt war, ist auf eine Anzahl weiterer Vertreter der neuen Körperklasse ausgedehnt worden. — Die zu ihrer Gewinnung notwendigen 1-Aroylanthrachinone werden besser als bisher (vgl. SCHAARSCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 835; C. 1915. I. 1316) in CS₂-Lsg. dargestellt, um die gleichzeitige, auf die dehydrierende Wrkg. des AlCl₃ zurückzuführende B. der Oxanthronyle möglichst einzuschränken. Letztere selbst werden nach der in der 3. Mitt. für die p-Chlorbenzoylverb. gegebenen Arbeitsweise dargestellt. Sie unterscheiden sich äußerlich u. in ihrer Lösungsfarbe kaum von der p-Chlorbenzoylverb., verbrauchen auch wie diese, in Nitrobenzol titriert, 3 Atome Br. Durch den dabei entstehenden HBr geht schließlich infolge B. von Oxoniumbromiden die Farbe der Lsg. meist in Grün über. — Die Unters. wird auch auf die Naphthalin- u. Benzolreihe ausgedehnt.

Versuche. *m-Xylyl-α-anthrachinonylketon*, C₂₃H₁₆O₅. Aus Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid u. m-Xylyl in sd. CS₂ (4 Stdn). Mit verd. HCl zers., mit Dampf dest., Rückstand mit NH₃ auskochen, bis dieses fast farblos bleibt, u. mit etwas Ä. behandeln. Prismen aus Eg., F. 191—192°. — *1-Anisoylanthrachinon*, C₂₂H₁₄O₄. Mit Anisol (12 Stdn). Krystalle aus Aceton, F. 205° (nicht 269°, wie SCHAARSCHMIDT angibt). — *p-Biphenylyl-α-anthrachinonylketon*, C₂₇H₁₆O₅. Mit Biphenyl (3 Stdn.). Hellgelbe Nadelchen aus Aceton oder Amylalkohol, F. 234°. — *1-Benzoyl-9-oxanthronyl*, C₂₁H₁₄O₅ (Formel vgl. 2. u. 3. Mitt.). Blauviolette, kupferglänzende Nadeln aus Essigsäureanhydrid, F. 192—193°. — *1-p-Toluylyl-9-oxanthronyl*, C₂₂H₁₆O₅. Nadeln oder gezähnte u. gekrümmte Stäbchen, F. 182—183°. — *1-m-Xylyl-9-oxanthronyl*, C₂₃H₁₇O₅. Dem vorigen ähnlich. F. 171—172°. — *1-Anisoyl-9-oxanthronyl*, C₂₃H₁₅O₄. F. 167—168°. — *1-p-Phenylbenzoyl-9-oxanthronyl*, C₂₇H₁₇O₅. F. 216—217°. — *1-α-Naphthoyl-9-oxanthronyl*, C₂₅H₁₆O₅. Aus α-Naphthoyl-1-anthrachinon (vgl. SCHOLL u. SEER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 117; C. 1922. I. 641). F. 198—199°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1633—38. Dresden.) LINDENBAUM.

F. Krollpfeiffer und F. Branscheid, *Über die Einwirkung Grignardscher Verbindungen auf Anthron*. (Vgl. nachst. Ref.) *ms-Alkylanthracene*, die nach LIEBERMANN (LIEBIGS Ann. 212. 100) aus Anthrachinon oder den Alkyloxanthronen zugänglich sind — die Methylverb. konnte so allerdings nicht erhalten werden — können durch Einw. von überschüssigem Grignardreagens auf Anthron dargestellt

werden. Beim Arbeiten in der Kälte lassen sich die primär gebildeten *9-Alkyl(aryl)-9-oxy-9,10-dihydroanthracene* isolieren, bei höherer Temp. entstehen gleich die Anhydroprod.

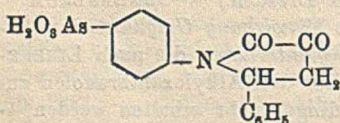
Versuche. Zu 3 Mol. Grignardlsg. läßt man unter Eiskühlung 1 Mol. Anthron in Ä. tropfen, zers. nach 15 Min., schüttelt mit verd. NaOH u. verdampft den Ä. im Luftstrom bei höchstens 30°. Das Prod. wird aus PAe. u. wenig Bzl. umkristallisiert. — Will man gleich das Anthracenderiv. gewinnen, so wird die Reaktionsmischung 1 Stde. gekocht, das Rohprod. 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt u. im Vakuum über Na dest. Ausbeute wechselnd. — *ms-Methylanthracen*, $C_{15}H_{11}$, Gelblichgrüne Nadelchen aus CH_3OH , F. 79–80°. — *9-Äthyl-9-oxy-9,10-dihydroanthracen*, $C_{18}H_{16}O$. F. 87°. Spaltet bereits im Vakuum über H_2SO_4 bei Zimmer-temp. W. ab. — *ms-Äthylanthracen*, $C_{16}H_{14}$. Blau fluoreszierende Blättchen aus CH_3OH oder PAe., F. 59°. — *9-Äthyl-10-chloranthracen*, $C_{16}H_{13}Cl$. In Chlf. dargestellt. Gelbgrünliche Nadeln aus CH_3OH , F. 111°. — *9-i-Amyl-9-oxy-9,10-dihydroanthracen*, $C_{19}H_{22}O$. F. 94–95° (LIEBERMANN: 73–74°; ob nur ein Unterschied in der Reinheit oder ein Isomeriefall vorliegt, war nicht zu entscheiden, da das nach LIEBERMANN dargestellte Präparat nicht fest zu erhalten war). — *ms-i-Amylanthracen*. Meergrüne, blau fluoreszierende Nadeln aus PAe., F. 61°. — *9-Phenyl-9-oxy-9,10-dihydroanthracen*, $C_{20}H_{16}O$. F. 112–113°. — *ms-Phenylanthracen*. Gelbliche Blättchen aus A., F. 151–152°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1617–19. Marburg.)

LINDENBAUM.

A. Sieglitz und B. Marx, Über die Einwirkung Grignardscher Verbindungen auf Anthron. Vff. haben unabhängig von KROLLPFELFFER u. BRANSCH (vorst. Ref.) das gleiche Thema bearbeitet. Auch sie nehmen 3 Mol. Grignardreagens auf 1 Mol. Anthron, dieses in Bzl. gel. Da sie — außer in einem Fall — nicht besonders kühlen, bilden sich gleich die *Alkylanthracene*. Ausbeuten 40–60%. Zur Charakterisierung eignen sich die Pikrate. Die KW-stoffe werden mit 4%ig. Na-Amalgam in sd. A. — von Zeit zu Zeit wird verd. H_2SO_4 zugefügt, schließlich mit W. verd. u. mit Bzl. ausgeschüttelt — zu den Dihydroverb. reduziert, die keine Pikrate liefern. — *9-Methylanthracen*, $C_{15}H_{13}$. Gelbliche Prismen aus Bzl., Nadeln aus A. + W., F. 81,5°, Kp₁₂ 196–197°. — Pikrat, $C_{21}H_{15}O_7N_3$. Aus molekularen Mengen in sd. A. Braunrote Nadeln, F. 137° (Zers.). — *9-Methyl-9,10-dihydroanthracen*, $C_{16}H_{14}$. Nadeln aus A., F. 61,5–62°. — *9-Äthyl-9-oxy-9,10-dihydroanthracen*, $C_{18}H_{16}O$. Peinliche Kühlung bei der Darst., Zers. mit NH_4Cl . Rhomboeder aus Bzl., CH_3OH , F. 88–89°. — *9-Athylanthracen*. Durch Vakuumdest. der vorigen Verb. Blättchen, F. 59°. — *9-n-Propylanthracen*, $C_{17}H_{16}$. Nadeln aus Bzl. u. A., F. 69–70°. — Pikrat, $C_{23}H_{19}O_7N_3$. F. 113,5–114,5° (Zers.). — *9-n-Propyl-9,10-dihydroanthracen*, $C_{17}H_{18}$. Öl, Kp₁₁ 175–176°. — *9-n-Butylanthracen*, $C_{18}H_{18}$. Nadeln aus A., F. 49–50°. — Pikrat, $2C_{18}H_{18}, C_6H_5O_7N_3$. F. 82°. — *9-n-Butyl-9,10-dihydroanthracen*, $C_{19}H_{20}$. Blau fluoreszierendes Öl, Kp₁₁ 191–192°. — Die Alkylanthracene lösen sich in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1619–21. München.)

LINDENBAUM.

John E. Johnson und Roger Adams, *Arsenderivate des Phenyläkytopyrrolidins*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2255; C. 1922. III. 267.) Das Kondensationsprod. aus Brenztraubensäure, Arsanilsäure u. Benzaldehyd, das früher von den Vff. als *2-Phenylchinolin-4-carbonsäure-6-arsinsäure* beschrieben wurde, ist

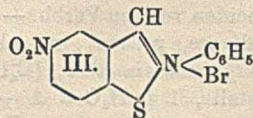
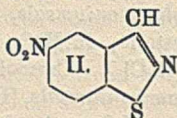
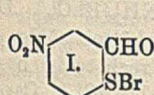


1-(4'-Arsonophenyl)-2-phenyl-4,5-diketopyrrolidin (vgl. nebenst. Formel). Vff. haben weiter Arsanilsäure u. Brenztraubensäure mit *o*- u. *p*-Methoxy-, *p*-Chlor- u. *p*-Dimethylaminobenzaldehyd u. Piperonal kondensiert; mit Paraldehyd u. *n*-Butyraldehyd gelang die Rk. nicht. — Aminoarylsin-

säuren mit ortho-Substituenten — *o*-Arsanilsäure, 3-Methyl-4-aminophenylarsinsäure (aus *o*-Toluidin u. Arsensäure), 3-Brom-4-aminophenylarsinsäure (aus Arsanilsäure u. Br) — bildeten mit den Aldehyden nur Benzylidenderiv., die mit Brenztraubensäure nicht weiter reagierten. — 2-Methyl-4-aminophenylarsinsäure u. 2-Methoxy-4-aminophenylarsinsäure dagegen verhielten sich wie die Arsanilsäure. — Die Toxizität des Prod. aus Arsanilsäure ist geringer als die von Arspheamin. Bei der Überführung der Diazoniumsalze aus den Nitroanilinen in die Arsinsäuren setzen Vff. CuSO_4 -Lsg. hinzu.

Experimentelles. 2-Methoxyphenylarsinsäure, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{As}$. Aus A. Nadeln, F. 193—194°. — 4-Methoxyphenylarsinsäure. F. 176—177°. — 2-Methoxy-4-nitrophenylarsinsäure, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6\text{NAs}$. Aus 90%ig. A. hellgelbe Nadeln, die bis 250° nicht schm. — 2-Methoxy-4-aminophenylarsinsäure, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NAs}$. Durch Red. mit FeCl_2 . Aus W. Nadeln, F. bei langsamem Erhitzen 203—204°, bei raschem Erhitzen 208 bis 209°. — Zur Kondensation erhitzt man 1 Mol. Aminophenylarsinsäure, gel. oder suspendiert in der 10—12-fachen Menge absol. A. mit 1 Mol. Aldehyd auf dem Dampfbad, u. setzt nach kurzer Zeit 1 Mol. Brenztraubensäure hinzu. Nach 3- bis 4-std. Erwärmen filtriert man u. kühlt ab; in einigen Fällen engt man vorher ein. Die Kondensationsprodd. lassen sich aus A. umkrystallisieren. — 1-(4'-Arsonophenyl)-2-phenyl-4,5-diketopyrrolidin (vgl. Formel). F. 186—187° (Zers.). An Stelle der Brenztraubensäure läßt sich auch deren Ester zur Kondensation verwenden. — Benzyliden-*p*-arsanilsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NAs}$. — Als Nebenprod. bei der Kondensation. Aus A. körnige Krystalle, F. 225° (Zers.). — 1-(4'-Arsonophenyl)-2-(2'-methoxyphenyl)-4,5-diketopyrrolidin, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{NAs}$. Hellgelbes Pulver, F. 173—176° (Zers.). — 1-(4'-Arsonophenyl)-2-(4'-methoxyphenyl)-4,5-diketopyrrolidin, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{NAs}$. F. 164 bis 165° (Zers.). — 1-(4'-Arsonophenyl)-2-(3',4'-methylendioxyphenyl)-4,5-diketopyrrolidin, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{NAs}$. Hellgelbes Pulver, F. 176—178° (Zers.). — 1-(4'-Arsonophenyl)-2-(4'-chlorphenyl)-4,5-diketopyrrolidin, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{NClAs}$. Weißes Pulver, F. 163—165° (Zers.). — 1-(4'-Arsono-3'-methylphenyl)-2-phenyl-4,5-diketopyrrolidin, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{NAs}$. F. 180—186° (Zers.). — 1-(4'-Arsono-3'-methoxyphenyl)-2-phenyl-4,5-diketopyrrolidin, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{NAs}$. Gelbes Pulver, F. 175—176°. — Benzyliden-*o*-arsanilsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NAs}$. F. 228—230°. — 4-Benzalamino-3-methylphenylarsinsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NAs}$. F. 202 bis 205° (Zers.). — 4-(4'-Chlorbenzal)-amino-3-methylphenylarsinsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NClAs}$. Aus A. hellgelbes Pulver, F. 255—260° (Zers.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1307—15. Urbana [Ill.].) SONN.

K. Fries und G. Brothuhn, Über Abkömmlinge des Benzo-4,5-isothiazols. Zu Deriv. des Benzo-4,5-isothiazols (vgl. II.) gelangt man durch Einw. von NH_3 auf Arylschwefelhalogenide, die eine Aldehydo- oder Ketogruppe in *o*-Stellung zum S enthalten (vgl. I.). Aus je 1 Mol. I. u. Anilin bildet sich unter Austritt von 1 Mol. H_2O eine Verb., die ihren Eigenschaften nach nicht das Anil, sondern zweifellos auch ein Benzoisothiazolderiv. der Formel III. ist.



Versuche. Dialdehydo-2,2'-dinro-4,4'-diphenylidensulfid, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$. Aus 1 Mol. Chlor-2-nitro-5-benzaldehyd in A. u. 1 Mol. ($\text{Na}_2\text{S} + \text{S}$) in W. unter heftiger Rk. Gelbliche Nadelchen aus Nitrobenzol, F. 256°, wl. Zers. sich beim Erhitzen explosionsartig. Wird von alkoh. NaOH zers. — Aldehydo-2-nitro-4-phenylschwefelbromid, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{NBrS}$ (I.). Aus der vorigen Verb. mit viel Br_2 in CCl_4 im Rohr (100°, 5 Stdn.). Krystalle aus Bzl., F. 171°, wl. in Bzn. Wird an feuchter Luft langsam, von NaOH schnell zers. — Aldehydo-2-nitro-4-dimethylamino-4'-diphenyl-

sulfid, $C_{15}H_{14}O_8N_2S$. Aus I. u. Dimethylanilin in Bzl. Das Rohprod. wird aus HCl mit NH_3 umgefällt. Gelbrote Prismen aus Eg., F. 164° , wl. in Bzn. Beständig gegen Alkali. — Chlorhydrat, farblose Würfel aus konz. HCl, F. 197° (Zers.). Wird von W. dissoziiert. — *Nitro-5-benzo-4',5'-isothiazol*, $C_7H_4O_3N_2S$ (II.). Aus I. in sd. Bzl. mit konz. wss. NH_3 u. Verdunsten. Nadeln aus Essigsäure, A. oder Bzn., F. 149° , ll. in Bzl., zl. in A., Eg., wl. in Bzn., l. in konz. Säuren. Wird von w. alkoh. NaOH zers. — *N-Phenyl-2-nitro-5-benzo-4',5'-isothiazolbromid-2*, $C_{13}H_9O_3N_2BrS$ (III.). Aus I. mit Anilin in Bzl. bei Zimmertemp. Das Prod. wird nur mit Bzl. u. A. ausgekocht. Gelbliche Kryställchen, die bei ca. 240° verkohlen, zl. in A., Eg., swl. in Bzl., zers. sich bei längerem Kochen mit A. oder Eg. — Mit sd. konz. HCl ($1\frac{1}{2}$ Stde.) geht das Bromid über in das *Chlorid*, $C_{13}H_9O_3N_2ClS$, gelbliche, seidenglänzende Prismen, F. 228° (Zers.), l. in w. verd. HCl, wl. in W., wird von sd. W. zers. Beide Salze werden von konz. H_2SO_4 unter Abspaltung von HBr(Cl) mit gelber Farbe gel. Mit NH_3 u. Na-Acetat geben sie eine gelbe Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1630—33. Braunschweig.) LINDENBAUM.

A. Gutbier (nach Verss. von H. Bertsch), *Über Chlorosalze des Rhodiums*. Unter den Anlagerungsverbb. von $RhCl_3$ an organ. Ammoniumchloride werden die Hexachlororhodate (vgl. VINCENT, C. r. d. l'Acad. des sciences 101. 322 u. v. FRAENKEL, Monatshefte f. Chemie 35. 119; C. 1914. I. 1549) durchforscht. Die Ausgangsmaterialien werden in das Mol.-Verhältnis 1 : 3 gesetzt, als Lösungsm. wird nur mit wss. HCl gearbeitet. Präparate lösen sich in H_2O , HCl u. A., werden durch H_2O bei höherer Temp. zerlegt. Exakte f. Best. ist nicht durchführbar. Alle Verbb. sind H_2O -frei. Die Mehrzahl der Verbb. sind Hexachlororhodate mit komplexem Anion $[RhCl_6]^{3-}$. Von den übrigen 4 Verbb. ist Aufklärung der Konst. nicht durchführbar. Durch Analogieschluß auf Chlorobismutate werden zwei als μ -Trichlorohexachlorodirhodate gekennzeichnet, die beiden anderen als Einlagerungsverbb. mit der Bezeichnung Dichlorotetramethylammoniumchloridrhodichlorid u. Dichlorodiäthylendiammoniumchloridrhodichlorid.

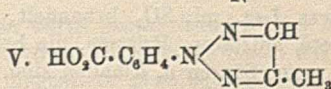
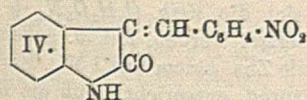
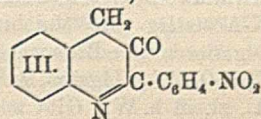
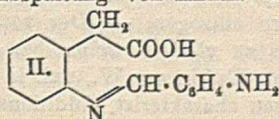
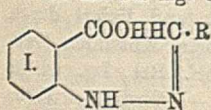
Experimenteller Teil. *Dimethylammoniumsalz*, $[(CH_3)_2 \cdot NH_2]_3[RhCl_6]$, rote, monokline Prismen, zl. in H_2O u. A. — *Trimethylammoniumsalz*, $[(CH_3)_3 \cdot NH]_3[RhCl_6]$, braunrote, sechseckige, hexagonale Prismen, in H_2O u. A. etwas schwerer l. — *Äthylammoniumsalz*, $[C_2H_5 \cdot NH_2]_3[RhCl_6]$, rote, prismat., monokline Nadeln, in H_2O u. A. ll. — *Diäthylammoniumsalz*, $[(C_2H_5)_2 \cdot NH]_2[RhCl_6]$, Granatrote, monokline, in H_2O u. A. zll. Prismen. — *Triäthylammoniumsalz*, $[(C_2H_5)_3 \cdot NH]_3[RhCl_6]$, Dunkelrote, monokline Blättchen, die im Gegensatz zu den von v. FRAENKEL (l. c.) erhaltenen Prod. an Luft nicht verwittern, in H_2O u. A. zwl. — *n-Propylammoniumsalz*, $[C_3H_7 \cdot NH_2]_3[RhCl_6]$, Carmoisinrote, rechteckig begrenzte, tetragonale Krystalle, ll. in H_2O u. A. — *i-Propylammoniumsalz*, $[C_3H_7 \cdot NH_2]_3[RhCl_6]$, Granatrote, monokline Prismen, zll. in H_2O u. A. — *Dipropylammoniumsalz*, $[(C_3H_7)_2 \cdot NH]_2[RhCl_6]$, Dunkelrote, tetragonale Krystalle, in H_2O u. A. bedeutend weniger l. als die beiden vorigen Verbb. — *Tripropylammoniumsalz*, $[(C_3H_7)_3 \cdot NH]_3[RhCl_6]$, Dunkelcarminrote, prismat., monokline Krystalle, in H_2O u. A. verhältnismäßig wl. — *n-Butylammoniumsalz*, $[C_4H_9 \cdot NH_2]_3[RhCl_6]$, Carmoisinrote, rechteckig begrenzte Krystalle, ll. in H_2O u. A. — *i-Butylammoniumsalz*, $[C_4H_9 \cdot NH_2]_3[RhCl_6]$, Carmoisinrote, prismat. monokline Krystalle, in H_2O u. A. zl. — *Di-i-Butylammoniumsalz*, $[(C_4H_9)_2 \cdot NH]_2[RhCl_6]$, Hellrote, wahrscheinlich monokline Krystalle, in H_2O u. A. zl. — *Guanidiniumsalz*, $[C \cdot NH \cdot NH_2 \cdot NH_2]_3[RhCl_6]$, Carminrote, monokline Prismen, in H_2O u. A. zwl. — *Propylendiammoniumsalz*, $[C_3H_7 \cdot N_2H_4]_3[RhCl_6]$, Hellrote, verfilzte Nadelchen, in H_2O u. A. ll. — *Pyridiniumsalz*, $[C_5H_5 \cdot NH]_3[RhCl_6]$, Orangeroth, monokline Krystalle, zwl. in H_2O u. A. — β -*Picoliniumsalz*, $[C_5H_4 \cdot CH_3 \cdot NH]_3[RhCl_6]$, Orangerote Blättchen, zwl. in H_2O u. A. — *Lutidiniumsalz*, $[C_6H_5 \cdot (CH_2)_2 \cdot NH]_3[RhCl_6]$, Orangerote Krystalle, in H_2O u. A. zl. — *Kollidiniumsalz*,

$[C_9H_7 \cdot (CH_3)_3NH]_3[RhCl_6]$. Himbeerrote, monokline Blättchen, zwl. in H_2O u. A. — *Chinoliumsalz*, $[C_9H_7 \cdot NH]_3[RhCl_6]$. Carminrote, monokline Prismen, in H_2O u. A. zwl. — *i-Chinoliumsalz*, $[C_9H_7 \cdot NH]_3[RhCl_6]$. Dunkelrote, monokline Prismen, wl. in H_2O u. A.

Tetramethylammoniumsalz, $[(CH_3)_4 \cdot N]_3[Rh_2Cl_9]$. Braune, hexagonale Krystalle, in H_2O u. A. zwl. — *Tetraäthylammoniumsalz*, $[(C_2H_5)_4 \cdot N]_3[Rh_2Cl_9]$. Braunrote, wahrscheinlich monokline Blättchen, in H_2O u. A. zwl. — *Dichlorotetramethylammoniumchloridrhodichlorid*, $[Cl_2 \cdot Rh \cdot (C_2H_5)_4 \cdot N]_3[Cl]$. Dunkelrote, hexagonale Blättchen, ll. in H_2O u. A. — *Dichlorodiäthylendiammoniumchloridrhodichlorid*, $[Cl_2 \cdot Rh \cdot (C_2H_5)_2 \cdot N_2 \cdot C_2H_5]_3[Cl]$. Carminrote, tetragonale Prismen, wl. in H_2O u. A. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 67—82. Stuttgart, Techn. Hochschule.) ZICKERM.

A. Kliegl und Adolf Schmalenbach, *β -Oxychinolinderivate aus den N-Benzalverbindungen der o-Aminophenylessigsäure?* Bei den *N*- β -Benzal-o-hydrazinobenzoesäuren (I.) — untersucht wurden die Kondensationsprodd. der o-Hydrazinobenzoesäure mit Benzaldehyd, o- u. m-Nitro- sowie o-Chlorbenzaldehyd — läßt sich auf keine Weise Ringschluß unter Abspaltung von H_2 erreichen. Dies ist um so auffallender, als nach NEBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 830. 833; C. 1922. I. 1194) die ähnlich gebaute N-o-Nitrobenzal-o-aminophenylessigsäure (II.) glatt in das Chinolinderiv. III. (bezw. in die Enolform) übergehen soll. Um festzustellen, ob dies abweichende Verh. durch einen Unterschied in der Konfiguration begründet ist, indem vielleicht II. eine cis-Form mit räumlicher Nähe von CO_2H u. H , I. dagegen eine trans-Form vorstellt, wurde noch die folgende Verb. untersucht:

Brenztraubenaldehyd-o-hydrazonbenzoesäure, $C_{10}H_{10}O_3N_2$ (I., $R = CO \cdot CH_3$). Aceteesigester wird in verd. KOH gel., nach 24-std. Stehen mit HCl angesäuert u. mit einer aus Anthranilsäure bereiteten Diazolsg. versetzt. Nach Zusatz von Na-Acetat fällt unter CO_2 -Entw. das Hydrazon aus. Gelbe Nadeln aus A., die von 200° ab sintern u. sich bei 215° zers. — *Osazon*, $C_{18}H_{16}O_2N_4$. Mit Phenylhydrazin. Gelbe Krystalle aus A., F. ca. 215° (Zers.). Wird von konz. HCl gerötet, an der Luft wieder gelb. — *1-o-Benzoesäure-3-methylsotriazol*, $C_{10}H_9O_2N_3$ (V.). Aus dem Osazon mit sd. Eg. unter Abspaltung von Anilin. Krystallin. Pulver, F. ca. 275°

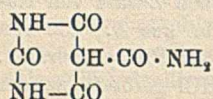


(Zers.), swl. Obwohl das Brenztraubenaldehydderiv. in beiden Konfigurationen — mit dem H-Atom oder der Gruppe $COCH_3$ — zum Ringschluß befähigt ist, erfolgt dieser nicht. Räumliche Ursachen kommen demnach nicht in Frage, vielmehr dürfte dem H-Atom der CH-Gruppe die nötige Beweglichkeit fehlen, wie es auch bei den Benzalanthranilsäuren beobachtet worden ist. — Auf Grund ihrer Verss. kommen Vf. zu einer von der Neberschen abweichenden Auslegung der Anhydrierung der Säure II. Wird diese vorsichtig geschmolzen, so läßt sich der mit Ä. aufgenommenen Schmelze mit Bisulfät reichlich o-Nitrobenzaldehyd entziehen. Der Zerfall tritt auch schon in sd. Xylol ein. Das zweite Spaltprod. muß demnach Oxindol sein. In der Tat kondensiert sich dieses mit o-Nitrobenzaldehyd bei 120° zu der Neberschen Verb. (orangefarbene Nadeln aus Eg., F. 226—227°), welche also nichts anderes als *3-o-Nitrobenzaloxindol* (IV.) sein kann (vgl. auch KIRCHNER, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1921. 154; C. 1923. I. 945). Damit ist auch die mangelnde Salzbildung u. die intensive Farbe erklärt. Übrigens hat NEBER bereits (Habilitationsschrift,

Tübingen 1921) dieselbe Kondensation (mit Piperidin) beschrieben, ohne die Identität von IV. mit dem Anhydroprod. von II. erkannt zu haben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1517—20.)

LINDENBAUM.

Th. Curtius, Einwirkung von Carbinazid auf Malonester und auf Barbitursäure. Im Anschluß an die Verss. mit Benzylazid (vgl. CURTIUS u. EHRHART, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1559; C. 1922. III. 555) wurde die Einw. von *Carbinazid* auf Malonester u. ähnliche Verbb. mit CH_2 - u. CH -Gruppen untersucht. Dies war von Interesse, weil der starre Rest dieses Azids, $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}<$, reaktionsfähiger ist als der des Benzylazids, indem er auch KW-stoffe anzulagern vermag (vgl. CURTIUS u. SCHMIDT, Journ. f. prakt. Ch. [2] 105. 177; C. 1923. II. 368). Allerdings war infolge des Sonderzerfalls des Azids in Isocyanensäure u. N_2H mit Nebenrkk. zu rechnen (CURTIUS u. SCHMIDT). Die Umsetzungen verlaufen — je nach der Natur der einwirkenden Substanzen — recht verschieden. — 1. Mit Malonester. Das Azid wird mit der fünffachen Menge Ester auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der N-Entw. erwärmt. Durch Zerfall des Azids bilden sich $\text{N}_2\cdot\text{NH}_4$, Urazol u. Cyanursäure. Außerdem werden erhalten: *Ureidomalonsäureäthylester*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, anisotrope Prismen aus W., F. 145°, u. *Diureidomalonsäureäthylester*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4 = (\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH})_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, anisotrope Täfelchen aus A., F. 170°. Es ist demnach Anlagerung an den starren Rest eingetreten. — 2. Mit Äthylmalonester. Neben sehr geringen Mengen einer gelben (vielleicht Azodicarbonamid) u. einer farblosen Substanz, F. 174° (Zers.), entstehen nur Urazol u. Cyanursäure. Der Ester beteiligt sich offenbar nicht an der Rk. — 3. Mit Barbitursäure. Die durch Anlagerung an den starren Rest zu erwartende Pseudoharnsäure bildet sich nicht, auch Cyanursäure u. Urazol treten



nicht auf, sondern die nascerende Isocyanensäure tritt mit der Barbitursäure zu der von v. BAEYER entdeckten *Malobiursäure* (s. nebensteh. Formel) zusammen. 2 Teile Azid und 3 Teile krystallisierte Barbitursäure (mit wasserfreier gelingt die Rk. nicht) werden 15 Stdn. auf dem Wasserbad

erwärmt. Dem ziegelroten Rohprod. wird nach Auskochen mit A. u. W. mit 50% ig. K-Acetalsg. die Malobiursäure entzogen. — Der rote Rückstand liefert durch Digerieren mit Bromwasser bis zu völliger weingelber Lsg. beim Abkühlen Verb. $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_7$, goldgelbe, anisotrope Tafeln aus W., unl. in Ä., Chlf., Bzl., Lg., wl. in A., zl. in h. W. Gibt mit Basen charakterist. Additionsprodd. — Wird diese Verb. in h. wss. Lsg. mit SO_2 behandelt, so bildet sich die Verb. $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O}$, orangefarbene, anisotrope Prismen, die bei 100° wasserfrei werden, unl. u. äußerst beständig gegen Säuren u. Alkalien sind. Obwohl die Zus. einem aus 1 Mol. Barbitursäure u. 2 Mol. Isocyanensäure gebildeten Additionsprod. entspricht, muß die Konst. eine andere sein. — Nach Einengen der SO_2 -haltigen Mutterlauge krystallisiert die Verb. $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_6$ aus, farblose, anisotrope Tafeln oder Prismen aus W., F. 268° (Zers.), von schwach saurer Natur. — Wird diese Verb. in w. W. mit Hydrazinhydrat versetzt, so gerät die Fl. ins Sieden, viel N_2 entweicht, u. es scheidet sich die Verb. $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4$ aus, hellgelbe, anisotrope Täfelchen durch Umfällen aus NaOH , swl. in W., unl. in A., Bzl., Lg. Schwache Säure. Gibt die Murexidrk. — Über die Konst. dieser Verbb. kann noch nichts ausgesagt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1577—83. Heidelberg.)

LINDENBAUM.

H. Fischer und K. Schneller, Beitrag zur Kenntnis des Blutfarbstoffs. I. Mitteilung. Bei Verss., Pyrrolketone durch Einw. von Säurechloriden auf 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrrol in Ggw. von Pyridin herzustellen, wurden gut krystallisierende Molekülverbb. zwischen Pyridin u. Pyrrolderiv. erhalten, ebenso mit anderen Pyrrolen einerseits, Chinolin andererseits. Die Tatsache erscheint wichtig im Hinblick auf die B. einer Verb. von Hämochromogen mit Pyridin bei Zusatz von diesem

zu Hämoglobin. Hämochromogen ist überhaupt noch nicht als solches isoliert, sondern stets in Form additioneller Prodd., die Vff. als Molekülverb. auffassen. Eine solche zwischen der noch unbekanntem Farbstoffkomponente u. Eiweiß könnte man auch im Hämoglobin erblicken, welche Auffassung gegenüber der Annahme einer Adsorptionsverb. (WILLSTÄTTER) vertreten wird. Der Unterschied zwischen Hämoglobin u. Hämochromogen im spektralen Verh. ließe sich vielleicht durch einen solchen im Valenzzustand des Fe erklären. Es werden Beobachtungen von MANCHOT u. BLAU angeführt, die für Dreiwertigkeit des Fe im Blutfarbstoff sprechen, wonach der Farbstoffanteil Radikalnatur besitzen würde. Das zunächst noch vorhandene Bedenken wegen der B. von Hämochromogen bei bloßem Zusatz von Pyridin muß fallen, da Vff. gleiches für Hämin mit sicher 3-wertigem Fe nachweisen konnten. Bei Eintritt von Fe in Mesoporphyrin unter B. von *Mesohämin*, die auch mit Hilfe von Fe^{III}-Verb. erfolgt, mit Fe^{II}-Acetat, auch bei Ausschluß von Luft-O₂ (Vers. von O. Schaumann), muß ein Valenzwechsel stattfinden, da im Mesohämin Fe nur 3-wertig sein kann. — Bzgl. der Hämatinfrage werden die erheblichen Unterschiede hervorgehoben, je nachdem Hämin durch Pyridin oder NaOH gel. wird. Im zweiten Falle wird Cl gegen OH vertauscht, also in Ionenzustand übergeführt, was Vff. im ersten nicht annehmen. In diesem kann auch jederzeit Hämin wieder erhalten werden, im zweiten erst nach Überführung in Hämochromogen durch Red. mit dem Reagens von TAKAYAMA (vgl. STRASSMANN, Münch. med. Wchschr. 69. 116; C 1922. II. 612). *Pyridinverb. von 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrrol*, Nadeln (aus A.), F. 173—174°. — *Chinolinverb. desselben*, Nadeln, aus A., F. 206—210°, aus Chlf. F. 164°. — *Pyridinverb. von 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrrol*, F. (aus A.) 185°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 230—39. München, Organ.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

David I. Hitchcock, *Die Ionisation von Proteinchloriden*. Potentialmessungen mittels der Ag-AgCl-Elektrode ergaben, daß in HCl-Lsgg. in Konz. von 0,001 bis 0,1-n. die [Cl⁻] nicht geändert wird durch die Ggw. von 1% *Gelatine*, *Eialbumin*, *Casein*, *Edestin* oder *Serumalbumin*. Daraus geht hervor, daß die Chloride der untersuchten 5 Proteine hochionisierte Verb. sind von der Art des NH₄Cl. Ferner wird dadurch die Ansicht PAULIS widerlegt, daß die depressive Wrkg. eines HCl-Überschusses auf die Viscosität von Eiweißlsgg. auf einer Herabsetzung der Ionisation der Chloride beruhe. (Journ. Gen. Physiol. 5. 383—94. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.) OHLE.

I. S. Jaitschnikow, *Hydrolyse von Edestin durch Schwefelsäure*. 0,5 g Edestin u. 50 ccm n., 2-n. oder 3-n. H₂SO₄ wurden auf einem Wasserbade bzw. auf einem Paraffinbade (145—150°) erhitzt, u. die nicht umgesetzte Eiweißmenge nach KJELDAHL bestimmt. Die Ergebnisse sind in Kurven wiedergegeben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 105—8. 1918. Chem. Lab. d. Landwirtsch. Inst. Moskau.) BIK.

E. Biochemie.

A. L. Herrera, *Über die Nachahmung von Plasmodien und Chromatinstrukturen durch Natriumsilicat und Eifenbeinschwartz bei Diffusion von Alkohol*. Es wurden in bekannter Weise die organ. Strukturen oberflächlich ähnelnden Gebilde beobachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1011—12.) LEWIN.

S. C. Brooks, *Die Leitfähigkeit als Maß des Lebens und des Todes*. Leitfähigkeitsmessungen mit *Laminaria*, *Saccharomyces*, *Bacillus coli*, *Bacillus butyricus*, *Chlorella* u. roten Blutzellen haben ergeben, daß die Leitfähigkeit abhängt von dem Medium, in dem die Zellen suspendiert sind, u. daß das lebende Gewebe einen wesentlich größeren Widerstand besitzt als das tote. (Journ. Gen. Physiol. 5. 365 bis 381. Hyg. Lab. des öffentl. Gesundheitsdienstes der V. St. A.) OHLE.

F. Löhnis und Grant Lochhead, *Untersuchungen über die Zersetzung der Cellulose durch aeröbe Bakterien*. Im Gegensatz zu H. PRINGSHEIM (Angew. Botanik I. 78. 217; C. 1920. III. 595) stellen Vff. durch ihre Unterss. fest, daß unter geeigneten Bedingungen ein Abbau der Cellulose durch Mikroorganismen stattfinden kann. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 58. 430—34. Washington.) BERJU.

Wilhelm v. Gaza und Hans Wessel, *Über das Quellungsvermögen krankhaft veränderter Gewebe*. In den vorliegenden Quellungsverss. an frisch entnommenen Gewebsteilen fanden Vff., daß das Quellungsvermögen krankhaft veränderten Gewebes vom n. Verh. abweicht. Bei Verwendung verschiedenartiger Ionen zeigt sich ein deutlicher Unterschied im Quellungsverh. der Gewebe. Deutlich ist dieses differente Verh. bei verschiedenen Erkrankungen zwischen den Kationen, Na einerseits u. Cu andererseits u. ebenso zwischen den Anionen Cl u. SO_4 . Hervorgehoben wird das Verh. von NaCl u. $CaCl_2$. Das gegensätzliche Verh. kommt vor allem in den Quellungskurven am akut entzündeten Gewebe zum Ausdruck. Die NaCl-Kurve wird negativ gegenüber der $CaCl_2$ -Kurve, was besonders beim Sehngewebe hervortritt. Die verschiedenen Stützgewebearten zeigen auffällige Unterschiede im Quellungsvermögen. Bei Allgemeinerkrankung ist das Quellungsvermögen aller mesodermalen Gewebe modifiziert. Akut u. chron. entzündetes Gewebe zeigt ein besonders charakterist. Quellungsvermögen. Während Na-Ionen in n. Gewebe eine stärkere Wasseraufnahme als Ca- u. Mg-Ionen bewirken, findet man bei erkranktem Gewebe eine Umkehr der Kationenwrkg. Na also bewirkt Entquellung, Ca u. Mg starke Quellung. Charakterist. ist die Quellungskurve ödematösen Gewebes. NaCl wirkt entquellend. Im Entstehungsmechanismus des Ödems besteht nach Vff. zwischen dem einfachen u. dem entzündlichen Ödem kein prinzipieller Unterschied. Das Vermögen zur Bindung von Gewebswasser ist bedingt durch eine Änderung im physikal.-chem. Zustand der *Bindegewebskolloide*, die als eine strukturierte Kollagengallerte zu bezeichnen sind. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 32. 1—40. Göttingen.)

LEWIN.

H. Schade und H. Menschel, *Über die Gesetze der Gewebsquellung und ihre Bedeutung für klinische Fragen (Wasseraustausch im Gewebe, Lymphbildung und Ödementstehung)*. (Vgl. GAZA u. WESSEL, vorst. Ref.; ferner SCHADE u. MENSCHSEL, Kolloid-Ztschr. 31. 171; C. 1923. I. 1605.) Das Quellungsverh. von Bindegewebssubstanz ist von dem der kollagenen Faser verschieden. Im Gegensatz zum vorwiegend zelligen Gewebe scheidet die Osmose als wesentlicher Faktor aus. Vielmehr handelt es sich um vorwiegend kolloide Vorgänge, denn dominierend ist der Einfluß der H- u. OH-Ionen, die Rolle der Salze als Dämpfer dieser Wrkg., die Abhängigkeit der Quellung von der Hofmeisterschen Reihe der Neutralsalze, schließlich das Zurücktreten des Einflusses der Nichtelektrolyte. Die Quellung des aus dem Körperverbande gel. Bindegewebes ist aus autolyt. Vorgängen nicht zu erklären. Immer erwies sich die Quellung abhängig vom Kolloidgehalt des Milieus, wenn Gewebsteile im Serum bei erhöhter Eiweißkonz. zur Quellung gebracht wurden. In Rechnung zu ziehen ist beim Anstieg der Gewebsquellung die Größe des mechan. Drucks, die im Körper als Gewebsspannung zum Ausdruck kommt. Eine Beeinflussung der Quellung ist nach Vff. bedingt durch strukturchem. Änderungen der Gewebskolloide (z. B. durch Autolyse), durch Änderung der kolloiden Zustandsform der Gewebsbestandteile infolge Temperaturänderung oder durch Milieubeeinflussung. Es kommen ferner zur Geltung Einflüsse, die das Maß der zur Quellungsättigung des Gewebes führenden Vorgänge ändern, wie Verhältnisse des mechan. Druckes, die Quellungskonkurrenz seitens des angrenzenden Gewebes, besonders des Blutsersums, sowie die zeitlichen Verhältnisse, insofern nämlich die Herst. des Quellungs-gleichgewichts zwischen Gewebe u. angrenzender Lsg. an ein bestimmtes Zeitmaß gebunden ist. Herrschend sind aber die drei Faktoren der Ionenkonz., des Kolloid-

gehalts u. der Gewebsspannung, die sich in ihrer Wirkungsgröße wie folgt anordnen lassen: mechan. Druck $>$ H-OH-Ionen; Serumeiweißgehalt $>$ Salze $>$ Nichtelektrolyte. Im Bindegewebe gibt es nun zwei ausgeprägte Quellungsantagonisten, nämlich die Grundsubstanz u. die kollagene Fasermasse. Die Grundsubstanz zeigt auf der ganzen Strecke einer entsprechenden graph. Darst. mit jedem Alkalischerwerden eine Zunahme der Quellung, mit jedem Sauerwerden eine Entquellung, wobei die Grundsubstanz in der Größe der eintretenden Änderungen für diesen Bezirk dem Kollagen weit überlegen ist. Das Kollagen zeigt gleichfalls zunächst beim Sauerwerden des Milieus eine Quellungsabnahme, bald aber wird ein Minimum erreicht, jenseits dessen am Kollagen noch für eine merkliche Strecke des intravitalen Reaktionsbereichs wieder ein Ansteigen der Quellung vorhanden ist. Das Quellungsminimum des Kollagens fand sich bei $[H^+] = 4 \cdot 10^{-7}$; das Minimum für die Grundsubstanz lag viel weiter im Sauren, war mit $[H^+] = 2 \cdot 10^{-4}$ noch nicht sicher erreicht. Die Salze wirken stark dämpfend auf die Säurealkali-quellung der Gewebeskolloide. NaCl bei neutraler Rk. hat mit steigender Konz. eine leichte Zunahme der Bindegewebsquellung zur Folge, was auf Mehrquellung der kollagenen Fasern beruht. Die Grundsubstanz verhält sich hier gegensätzlich, ihre Quellung nimmt mit steigender NaCl-Konz. ab. An sich ist die Quellung ein reversibler Vorgang, doch komplizieren chem. u. adsorptive Prozesse am Eiweiß die Quellung. Der Quellungs Vorgang verläuft im Vers. überraschend schnell; man muß also für die Quellungs Vorgänge in vivo eine sehr große Geschwindigkeit annehmen. In Anwendung der hier gegebenen Auffassung des Quellungs Vorganges auf die Verhältnisse im Organismus möchten Vff. den Druck, der in Lsgg. oder Gallerten durch die Kolloide zustandekommt, als *onkotischen* Druck ($\delta\gamma\kappa\omicron\varsigma =$ Quellung) bezeichnen, u. zwar im Gegensatz zum osmotischen Druck. Als onkotischen Druck des Blutes finden Vff. in Übereinstimmung mit STERLING 3—4 cm Hg. Auch im Blute findet sich bei seinen Bestandteilen, den Blutkörperchen u. den Serumeiweißen ein antagonist. Verh. hinsichtlich der Wasserbindung. Dieser Antagonismus, sowie das hochgradige Pufferungsvermögen des Blutes sind es, die dem Blute seine große Befähigung zur Aufrechterhaltung der Quellungskonstanz verleihen. Für die Regulierung des Quellungsdruckes im Organismus ist die Konstanthaltung der Blutkolloide von großer Bedeutung. Für das Verständnis des Mechanismus des Flüssigkeitsaustausches zwischen Blut u. Capillaren ist die Einführung des Begriffes der Onkose von heurist. Bedeutung. Im Blutplasma ist danach als Folge der mechan. Abpressung durch den Blutdruck eine Energie wirksam, die im venösen Capillaranteil dem Zusammenfallen der Capillarwand entgegenwirkt u. noch das Capillarlumen weitet, indem sie Fl. in die Blutbahn hineinzieht. Die Filtrationstheorie erscheint nun in anderem Lichte. Bei der Capillarwandfiltration handelt es sich um den Ausgleich zweier Systeme, deren Fl. zugleich noch durch onkot. Wrkgg. gebunden sind. Die mechan. Energie des arteriellen Capillardrucks speichert sich in Form von onkotischer Energie der Blutplasmakolloide u. ermöglicht als solche den Flüssigkeitsrückstrom zum Blut, was zur Aufrechterhaltung eines paravasculären Durchspülungsstromes im Bindegewebe sehr wichtig ist. Der Fl.-Austausch zwischen Bindegewebe u. Zellen basiert auch auf einem Antagonismus beider Organelemente. Diese antagonist. Anpassung macht das Bindegewebe besonders zur Symbiose mit den Organzellen geeignet.

In der Ödemgenese spielt die Onkose gleichfalls eine wichtige Rolle. Im Gegensatz zur Fischerschen Theorie muß die Bindegewebsquellung mit dem Maß der OH-Ionen steigen. Kleinste Unterschiede der Alkalescenz vermögen sehr merkbare Differenzen der Quellung zu bewirken. Für die Breite der intravital möglichen Reaktionsschwankungen fanden Vff. ein Variieren der Quellung um 15%, was einer Wasserschwankung von 1,8 l gleichkäme. Die Entstehung eines Quellungs-

ödems durch Alkali ist sonach möglich, was ja auch durch das klin. V. der Alkalosen bekräftigt wird. Weniger bedeutsam ist der quellungsfördernde Einfluß der Salze. Bei den Stauungsödemen hat die Onkose einen geringeren Anteil als beim Quellungsödem, da hier der mechan. Druck die vorwiegend treibende Kraft ist u. die Kolloidbeschaffenheit des Gewebes eine untergeordnete Bedeutung hat. In der Genese des Entzündungsödems ist wiederum nur der osmot. Druck ausschlaggebend, da hier die der Entzündung zugrunde liegenden Milieuänderungen durch osmot. Hypertonie u. H-Hyperionie gekennzeichnet sind. (Ztschr. f. klin. Med. 96. 279—327. Kiel.)

LEWIN.

I. Pflanzenchemie.

H. Colin und H. Belval, *Über die angeblichen Reservedextrine der Monokotyledonen*. Das nach LECLERC DU SABLON in der Hyacinthenzwiebel vorhandene Dextrin hat sich als ein bei den Monokotyledonen sehr verbreitetes *Lävulosan* erwiesen, in W. l., in A. unl., für sich nicht reduzierend, aber nach Einw. von Säuren, erweichend gegen 180° (Block MAQUENNE), dann sich aufblähend, aber nicht ohne Zers. schm., $[\alpha] = -40$ bis -42° . Fällt leicht aus wss. Lsg. durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$, nicht durch Bleiessig oder $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Die Spaltung liefert ausschließlich Lävulose. Außer Stärke u. dem Lävulosan enthält die Hyacinthenzwiebel nur sehr wenig reduzierende Zucker, gar keine Saccharose, auch kein Gummi aus der Galaktopentosangruppe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1493—95.) SPIEGEL.

Adolf Bareth, *Über ein neues Vorkommen von Cerylycerotat*. In Sonnenblumenöl wurde $\text{C}_{38}\text{H}_{55} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{25}\text{H}_{51}$, der durch Filtration des Öles bei 15° u. Umkrystallisieren isoliert wurde, identifiziert. Der Ester entstammt wahrscheinlich den Schalen. Denn diese lieferten beim Extrahieren ein Fett mit 10% unverseifbaren, größtenteils aus Cerylalkohol bestehenden Anteilen vom F. 70° . (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 30. 117—19.) KANTOROWICZ.

I. Nishmura, *Phytochemische Notizen*. 92. *Bestandteile von Cassia-Blätter- und Zweig-Ölen*. Bei der Unters. wurden folgende Werte erhalten: D.²⁰ 1,032—1,062, $n_D^{25} = 1,5995$ —1,606, $\alpha_D^{20} = +4,2$ bis $-16,2^\circ$, 84—91% Aldehyd, SZ. 8,9—51,7. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 410—12.) DIETZE.

A. Policard und G. Manganot, *Cytologische Untersuchungen über den Zustand des Öls in den ölhaltigen Pflanzen. Die reife Pflanze*. Der reife Ricinussamen enthält, mit Farbstoffen untersucht, homogenes Öl in großen Tropfen, nicht als Emulsion. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1841—44.) MÜLLER.

E. V. Lynn, F. A. Lee und W. H. Clausen, *Chemische Prüfung von Ceanothus velutinus*. *Ceanothus velutinus* ist eine im östlichen u. westlichen Washington verbreitete Rhamnacee, dort Bergbalsam, steifer Lorbeer u. Stinkholz genannt. Die Blätter enthalten ca. 0,1% äth. Öl, D. 1,0157, $n_D = 1,5315$, Kp. 218° , das nach Zimtaldehyd u. etwas nach Eugenol riecht. Es enthält ca. 15% Zimtaldehyd. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 419—20. Lab. Pharm. Chem., Univ. Washington.) DR.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Nicolaus N. Iwanoff, *Über die Umwandlung des Harnstoffs beim Reifen der Fruchtkörper von Lycoperdon*. Unreife Exemplare von *Lycoperdon piriforme* gehen beim Aufbewahren auf Filtrierpapier bei Zimmertemp. nach einigen Tagen in den Reifezustand über u. bilden Sporen, wobei eine beträchtliche Menge N-freier Substanz, insbesondere *Trehalose* für die Atmung verbraucht wird, die während dieser Periode beträchtlich gesteigert ist. Gleichzeitig findet eine N-Anreicherung von 7,12% auf 8,74% statt. Der Harnstoffgehalt nimmt anfangs während der Reife zu, verschwindet aber am Ende dieser Periode wieder vollständig. Der Harnstoff ist in den Pilzen augenscheinlich nicht oder nur zum Teil als solcher vorhanden, son-

dern in Form einer labilen Verb., die von W. leicht aufgespalten wird, da die Pilzsubstanz bei der Extraktion mit A. nur wenig oder gar keinen Harnstoff an das Lösungsm. abgibt. Der Harnstoff wurde als Dixanthylderiv. abgeschieden. — Als Material für die Harnstoffbildung in den Pilzen dienen einige labile N-Verbb., die beim Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 , NH_3 abspalten, also wahrscheinlich Amide. — Der Harnstoff muß als N-haltiger Reservestoff betrachtet werden, der einerseits direkt zur Synthese von Arginin u. Purinbasen, andererseits nach Spaltung durch Urease in NH_3 u. CO_2 assimiliert wird. (Biochem. Ztschr. 135. 1—20. Petersburg, Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) OHLE.

A. Goris und A. Liot, *Die Bedeutung der organischen Ammoniumsalze für die Produktion von Pyocyanin durch den Bacillus pyocyaneus.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 575; C. 1922. III. 391 u. frühere Arbeiten.) Die Ammoniumsalze organ. Säuren sind für das Wachstum des B. pyocyaneus u. für die B. des Pyocyanins unentbehrlich. Ist das NH_3 bzw. die NH_2 -Gruppe der Aminosäuren an Mineralsäuren gebunden, oder der Säure-H durch Alkalimetalle ersetzt, so wird sowohl Wachstum wie Pyocyaninb. verhindert. Von den Mineralsäuren machen eine Ausnahme die H_2CO_3 u. die HNO_3 , da der Mikroorganismus starke denitrifizierende Fähigkeiten besitzt. Statt NH_3 kann auch Harnstoff verwendet werden, der durch eine Urease in $(NH_4)_2CO_3$ verwandelt wird. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß auch der Aminosäure-N erst nach Umwandlung in NH_3 wirksam ist. Die organ. Säuren können durch alle Stoffe ersetzt werden, die leicht in Carbonsäuren übergehen, wie Zucker u. Polyalkohole. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 191—93) OHLE.

A. Liot, *Die Kultur von Bacillus pyocyaneus auf Nährböden bestimmter chemischer Zusammensetzung.* (Vgl. vorst. Ref.) Zusammengefaßte u. ausführliche Beschreibung der früher kurz mitgeteilten Ergebnisse. Nachzutragen ist, daß außer den 2 bas. organ. Säuren auch die Fettsäuren bis zur C_6 -Reihe zur Ernährung u. Pyocyaninb. ausreichen mit Ausnahme der Ameisensäure u. der Isocaprinsäure, während die Säuren der Olefinreihe unwirksam sind mit Ausnahme der Sorbinsäure. Von den Aminosäuren ist Glykokoll nur in Ggw. von Zuckern verwertbar, Tyrosin nur sehr schlecht. Biosen u. Poyosen, auch diejenigen, welche bei der Hydrolyse Glucose u. Lävulose liefern, können die Säuren nicht vertreten. (Ann. Inst. Pasteur 37. 234—74.) OHLE.

R. Haack, *Einiges über die Wirkung des Gärstoffes „Westen“.* Verss. ergaben, daß der Gärstoff „Westen“ den Abbau der Eiweißstoffe durch Mikroorganismus nicht, wie vielfach behauptet wird, verhindert, sondern eher verstärkt. (Gesundheitsingenieur 46. 182—83. Berlin.) BORINSKI.

Masaaki Yoshioka, *Ein Paratyphus A-Bacillus ohne Gasbildungsvermögen.* Beschreibung eines als „Majeda“ bezeichneten Stammes, der morpholog. u. kulturell (außer etwas dickerem Belag auf Kartoffel) u. auch serolog. mit Paratyphus A übereinstimmt, in Traubenzuckeragar aber kein Gas bildet. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 90. 219—24. Osaka, Medizin. Akad.) SPIEGEL.

Ch. Killian, *Ausnutzungskoeffizienten und Schnelligkeit des Wachstums bei den Pilzen.* *Penicillium glaucum* u. *Cladosporium herbarum* nutzen NH_4 -Salze u. Nitrate gleich aus. Asparagin wird ausgenutzt u. fördert den C-Ansatz, Harnstoff dagegen nur von *Cladosporium*. — Wachstumsschnelligkeit u. Ausnutzungskoeffizient gehen im allgemeinen parallel. — Verminderung der N-Zufuhr hat Abnahme des Wachstums zur Folge, mehr bei *Penicillium* als bei *Cladosporium*. — Während die Natur des Zuckers bei *Aspergillus* ohne Einfluß ist, ist diese C-Quelle bei *Penicillium* u. *Cladosporium* bei Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$ von verschiedenem Wert. Galaktose fördert Ausnutzung u. Wachstum mehr als Arabinose. Bei Ggw. von KNO_3 sind die Verhältnisse anders. — Weder Ausnutzung noch Wachstumsschnelligkeit allein sind ein

Maßstab für den Nährwert eines Stoffes. Das Milieu spricht entscheidend u. für beide verschieden mit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1828—30.) MÜLLER.

R. Perotti und J. Cortini-Comanducci, *Normales Vorkommen von Bakterien in den Wurzeln von zahlreichen Phanerogamen.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. II. 361; C. 1922. III. 1177.) Vff. fanden in den Wurzeln zahlreicher Phanerogamen ständig Bakterien in solcher Menge, daß sie nicht als zufällige Verunreinigungen angesehen werden können. Da die untersuchten Pflanzen völlig n. entwickelt waren, können die Bakterien keinen schädlichen Einfluß auf ihre Wirte ausüben. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 484—87. 1922.) OHLE.

B. Schnitzer und F. Munter, *Über Zustandsänderungen der Streptokokken im Tierkörper.* III. (II. vgl. Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 94. 107; C. 1922. I. 101.) Das Gelingen der Vergrünung hämolyt. Streptokokken im Tiervers. ist in hohem Maße von der Wahl einer geeigneten Infektionsdosis abhängig. Diese war stets klein; bei den schwach- u. mittelvirulenten Streptokokken liegt sie meist unter der tödlichen Dosis, bei hochvirulenten Stämmen liegt sie oft oberhalb der Dosis letalis minima. Allen vergrünenden Streptokokken gemeinsam ist die gegenüber dem hämolyt. Ausgangsstrom hochgradig verminderte Virulenz für Mäuse; ein gewisser Grad von Pathogenität ist jedoch den meisten Stämmen erhalten. Aus derselben Versuchsreihe, sogar aus ein u. demselben Tier können grüne Streptokokken von verschiedenem Typus gezüchtet werden. Bisher wurden 4 Gruppen frisch vergrüner Streptokokken beobachtet, die nur verschiedene Grade der Zustandsänderung darstellen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 99. 366—90. Berlin.) BORINSKI.

3. Tierchemie.

J. B. Brown und G. D. Beal, *Die stark ungesättigten Fettsäuren aus Fischölen.* Vff. haben die Säuren aus dem *Maifischöl* mit CH_3OH , A. u. n-Butylalkohol durch Erhitzen (24 Std.) bei Ggw. von 2% trockenem HCl verestert u. daran in Ä.-Lsg. Br angelagert. Aus der Analyse geht hervor, daß Säuren zugegen sind, die ungesättigter sind als die Clupanodonsäure. — *Hexabromstearin-n-butylester.* Sintert bei 157° u. schm. bei 160°. — Es ließ sich im Maifischöl durch Fraktionierung der Methylester die Ggw. von ungesättigten Säuren mit 16, 18, 20 u. 22 C-Atomen nachweisen. Vff. haben weiter die Säuren zu trennen versucht durch Überführung in die Pb- u. Ba-Salze, durch Fraktionierung der daraus gewonnenen Ester, sowie durch fraktionierte Dest. der nach der Entbromung der in Ä. unl. Bromadditionsprod. erhaltenen Ester. Sie glauben, die Ggw. von *Myristicin-, Palmitin-, Palmitol-* (= Hexadecatrien-), *Clupanodon-* (= Octodecatren-), *Arachidon-, Eicosapenten-, Docosapenten- u. Docosahexensäure* in Fischölen gezeigt zu haben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1289—1303. Urbana [Ill.]) SONN.

W. A. Ssemenowitsch, *Zur Frage über das Vorkommen von Cadaverin in wässrigem Auszug des autolytierten Pankreas.* Im Pankreas von Rindvieh wurde kein Cadaverin gefunden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 608—12. 1917. Moskau, Med.-chem. Lab. d. Univ.; Biolog.-chem. Lab. d. Frauenhochsch.) BIKEEMAN.

Raphael Dubois, *Über die Tränen und die Funktion der Tränenrüsen.* In den Tränenrüsen des Rindes hat Vf. eine *Diasiase* nachgewiesen, die er *Lakrymase* nennt. Nach Injektion eines alkoh. Extrakts der Tränenrüse sah Vf. beim Versuchstiere eine spezif. Wrkg.: spasmod. Kontraktionen am Auge u. Tränenabsonderung. Es wird vermutet, daß die Rüse auch noch ein spezif. Sekret, *Lakrymalin* absondert, das mit der psych.-physiol. Rolle der Tränenrüse in Zusammenhang steht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1001—3.) LEWIN.

E. Sarin, *Über Fermente der Verdauungsorgane der Honigbiene.* Im Magen der Honigbiene wurden nachgewiesen *Katalase, Amylase, Invertase, Lipase, Pepsin, Trypsin* u. *Chymosin*, nicht aufzufinden waren *Inulase, Lactase* u. *Emulsin*. Die

übrigen Teile des Darmtrakts, Vorderdarm (Honigmagen), Dünndarm u. Rektum produzieren keine Fermente mit Ausnahme des Dickdarms, der im Winter auch Katalase sezerniert, was mit den Lebensbedingungen der Bienen im Winter zusammenhängt. — Die bei der Hydrolyse des Zuckers im Honigmagen wirksamen Fermente, Amylase u. Invertase stammen aus den Speicheldrüsen. — Das Ansäuern des Winterfutters der Bienen mit Citronensäure wirkt hemmend auf die Zuckerinversion u. die Reifung des Honigs im Honigmagen wie im Stock. (Biochem. Ztschr. 135. 59—74. Riga, Labor. f. Chemie der Nahrungs- u. Genußmittel.) OHLE.

E. Sarin, *Weitere Studien über Invertase des Darmkanals der Honigbiene.* (Vgl. vorst. Ref.) Dieses Ferment wird nur während der Flugperiode, nicht aber im Winter sezerniert, weil es zur Verdauung der Winternahrung: Honig nicht erforderlich ist. Bei der Unters. der glycerinhaltigen Extrakte der Bienenmengen stellte sich heraus, daß die Aktivität des Ferments leidet, wenn der Glycerin Gehalt 10% übersteigt. Die wirksamsten Extrakte erhält man mit physiol. NaCl-Lsg. — Der glycerinhaltige wss. Auszug aus den Bienenmägen war unter Toluol 11 Monate unverändert haltbar. — Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß die Tätigkeit des Enzyms schon nach 24 Stdn. erlischt, gleichgültig wie groß die zugefügte Zuckermenge war. (Biochem. Ztschr. 135. 75—84. Riga, Univ., Labor. f. Chemie d. Nahrungs- u. Genußmittel.) OHLE.

E. A. Spiegel und A. Löw, *Der Kreatiningehalt des Muskels bei anoxybiotischer Zuckung.* Bei Zuckungen des überlebenden Frostmuskels unter O_2 -Ausschluß, hervorgerufen durch maximale Öffnungsschläge in Abständen von 2—3 Sekk., ist die Erschlaffung des Muskels beträchtlich verzögert. Diese Verzögerung ist lediglich auf eine vermehrte Milchsäureanhäufung zurückzuführen. Eine Erhöhung des Kreatiningehaltes konnte dabei nicht beobachtet werden. (Biochem. Ztschr. 135. 122—27. Wien, Neurolog. Inst. d. Univ.) OHLE.

4. Tierphysiologie.

J. A. Smorodinzew und A. N. Adowa, *Der Einfluß verschiedener Präparate der Chiningruppe auf die fermentativen Funktionen des Organismus. Der Einfluß einiger Chinin- und Harnstoffverbindungen auf die α -Proteasen.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 124. 202; C. 1923. I. 962.) Die Verdauung des Caseins durch Trypsin wird durch salz- u. schwefelsaures Chinin verzögert u. bei einem Gehalt von 0,009% im Medium völlig zum Stillstand gebracht. — Harnstoff verhält sich indifferent, dagegen wirken seine Salze in großer Konz. ($1/20$ n.— $1/80$ n.) beschleunigend auf die Proteinhydrolyse durch Trypsin, in mittlerer Konz. ($1/160$ n.— $1/1280$ n.) dagegen verzögernd, während noch niedrigere Konz. unwirksam sind. — Lsgg. des Doppelsalzes aus Chinin- u. Carbamidchlorhydrat begünstigen die Tätigkeit des Ferments in Konz. von n.— $1/20$ n., in verd. Lsgg. wird das Trypsin dagegen gelähmt. — Die Minimalkonz. für das Auftreten dieser Verzögerung liegt bei 0,011% des Doppelsalzes. — Da stärkere Fermentlsgg. mehr Chinin oder Harnstoffsalze erfordern, damit der verzögernde Effekt zur Geltung kommt, schließen Vff., daß die besagten Stoffe auf das Trypsin, nicht auf das Casein einwirken. (Biochem. Ztschr. 135. 128—41. Moskau, Chemotherapeut. Abt. d. Tropeninst.) OHLE.

J. P. Aversenq, L. Jaloustre und E. Maurin, *Über einige Wirkungen des Thorium X auf die Diastasen und Mikroben.* Die Wirksamkeit von Ptyalin, der Amylase des Pankreassaftes u. der keimenden Gerste, des Emulsins, der Blut- u. Speicheloxydasen, sowie die Entw. von Staphylokokken u. Gonokokken, die Lebensdauer der Spermatozoen werden durch geringe Gaben (100 γ) vom Thorium X wesentlich erhöht. Bei der Gerstenamylase erreicht die beschleunigende Wrkg. ein Maximum bei 300 γ u. verschwindet wieder bei 400 γ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 193—95.) OHLE.

Alfred Maubert, Léon Jaloustre und Pierre Lemay, *Einfluß von Thorium X auf die Leberkatalase*. Mengen von 0,1–5^γ in 200 ccm Fl. wirken aktivierend, größere, von 10^γ an lähmend auf die Katalase. Die Wrkg. ist den α-Strahlen zuzuschreiben u. findet sich auch bei der Th-Emanation. Das in dem ThX-Präparat noch vorhandene BaBr₂ zeigte sich ohne Einfluß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1502–5.) SPIEGEL.

E. L. Zaaijer, *Über das lipolytische Vermögen der Lunge*. Eine Lipase wird nachgewiesen. (Archives néerland d. Physiol. de l'homme et des animaux 8. 184–86. Amsterdam.) LEWIN.

E. Sluiter, *Über die Periodizität der Fermente. Die Magenlipase*. Auch für die Lipase ließen sich period. Schwankungen in der Aktivität nachweisen. (Archives néerland d. Physiol. de l'homme et des animaux 8. 34–42. Amsterdam.) LEWIN.

Theodor Büdingen, *Wird der Traubenzucker im Blut durch andere Blutbestandteile für die Oxydation in den Geweben vorbereitet? Experimentelle Unters. über seine Oxydationsgeschwindigkeit und therapeutische Ausblicke*. Ähnlich wie SCHADE in seinem Rohrzucker-Verbrennungsvers. hat Vf. eine Beschleunigung der Verbrennung von Traubenzucker nach Kontakt mit gewissen anderen Substanzen nachgewiesen. Wurde der sonst nicht leicht verbrennbare Traubenzucker mit Blut durchtränkt, so wurde er leicht entzündbar u. verbrannte vollständig. Vf. untersuchte auch die im Serum u. im Harn vorkommenden anorgan. Salze mit organ. Verb. darauf hin, wie weit sie die Oxydationsgeschwindigkeit des Traubenzuckers steigern. Gemische von Traubenzucker u. einem im Organismus vorkommenden anorgan. Salz bilden Saccharate, resp. Dextrate, die leichter verbrennen als Traubenzucker. Vf. nimmt an, daß solche Dextrate auch im Blute gebildet werden. Auch mit Eiweißkörpern u. mit Aminosäuren wie Tyrosin, Leucin, Glykollol u. Asparaginsäure fiel die Verbrennungsprobe positiv aus. Wirksam waren auch Fe-Verb., welche die Hydroxylgruppe enthalten, doch nicht Fe oder dessen Oxyde. Aus den vorliegenden Verss. folgert Vf., daß die Oxydationsgeschwindigkeit des Blutzuckers durch Zufuhr gewisser Salze gesteigert wird, während unter patholog. Verhältnissen die Oxydationsgeschwindigkeit herabgesetzt wird. In ähnlicher Weise erklärt Vf. die Zunahme des respirator. Quotienten nach Traubenzuckerinfusionen, indem dissoziierte Kationen im Blut den Zucker leichter oxydabel machen. (Ztschr. f. klin. Med. 97. 147–68. Konstanz-Seehausen.) LEWIN.

Josef Vorschütz, *Worauf beruht die verschiedene Ladung der Erythrocyten verschiedener Menschen- und Tierrassen? II. Mitteilung*. (I. vgl. Ztschr. f. klin. Med. 94. 459; C. 1923. I. 212.) Das Agglutinationsphänomen, das von der Globulinkonz. des Serums u. von der Ladung der Blutzellen abhängig ist, muß bei den verschiedenen Rassen abweichen in dem Maße, als der Eiweißgehalt Rassenunterschiede zeigt. Bei Pferd u. Rind z. B. sind die Zelleiweißunterschiede beträchtlich, dementsprechend auch die Senkungszeiten der Blutkörperchen. Bei dem vermehrten Eiweißgehalt der Zelle handelt es sich um ein Nucleoprotein, das elektr. so reagiert wie ein Globulinkörper. Die vermehrte Hämoglobinmenge bedingt nach Vf. nicht die Senkungsbeschleunigung der Blutzellen. (Ztschr. f. klin. Med. 97. 39–42. Köln.) LEWIN.

Max Droßbach, *Beziehungen zwischen Blutviscosität und Blutkörperchen, ihre Beeinflussung durch Coffein*. Mit dem Heßschen Viscosimeter gemessen ist die Viscosität des menschlichen Blutes in einem Druckbereiche von 150–160 mm Hg konstant, von da bis 10 mm Hg steigt die relative Viscosität um 15–20%; bei Blutserum ist sie konstant. Defibriniertes Blut verhält sich fast genau wie Gesamtblut, ebenso Aufschwemmungen roter Blutkörperchen in isoton. NaCl-Lsg.; in hypertont. Lsg. fehlt jede Abhängigkeit vom Transpirationsdruck; Verkleinerung der Körperchen um ca. 10 Vol.-%. In hypoton. Lsg. Anstieg der Viscosität bei sinkendem

Druck um ca. 25%; Vergrößerung der Körperchen um 7—8 Vol.-%. Bei Anämien u. Polyzythämien ist die Viscosität vermindert bzw. erhöht. Jodsalze sind ohne Einfluß. Nach Coffein u. Theophyllin Steigerung der Viscosität, Vergrößerung der roten Blutkörperchen um 8—12 Vol.-%. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 34. 373 bis 384. Würzburg, Med. Poliklin.) WOLFF.

B. Sbarsky, *Adsorption von Eiweißabbauprodukten durch die Formelemente des Blutes in vivo und in vitro*. Mit Hilfe der von BACH (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 1175; C. 1921. III. 73) ausgearbeiteten Methode zum Nachweis von Eiweißabbauprod., die ihre Eigenschaft benutzt, bei der Red. von Nitraten durch das Schardingersche Milchezym als Koferment zu wirken, stellt Vf. fest, daß die Formelemente des Blutes von Kaninchen, Meerschweinchen u. Pferden Erepton (auf fermentativem Wege weitgehend abgebautes Fleischeiweiß) u. Diphtherietoxin vollständig adsorbieren. Nach der Zerstörung der Blutzellen durch Kochen lassen sich die adsorbierten Abbauprod. wieder in Freiheit setzen. Auf diese Weise ließ sich auch nachweisen, daß das Blut normalerweise geringe Mengen von Eiweißabbauprod., an den Blutzellen adsorbiert, enthält. Um eine Färbung der Blutfiltrate zu vermeiden, setzt man vor der Filtration der zu untersuchenden Proben 0,5 ccm gesätt. alkoh. $ZnCl_2$ Lsg. zu, die die Rk. nicht stört. (Biochem. Ztschr. 135. 21 bis 31. Moskau, Biochem. Inst. d. Kommissariats f. Volksgesundheit.) OHLE.

A. Bach, B. Sbarsky und K. Nikolajew, *Scheinbare auxo- und antifermentative Eigenschaften des Serums*. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Säurehydrolyse abgebautes Serumalbumin enthält im Gegensatz zu den auf fermentativem Wege erhaltenen Prod. keine Substanzen, die als Koferment für die Perhydridase der Milch (Schardingers Milchezym) wirken. Dagegen begünstigen die Abbauprod., sowie unverändertes Serum die Nitratred. durch die Perhydridase in Ggw. von Formaldehyd. Diese Eigenschaft dürfte auf einer Pufferwrkg. des Serums, bzw. seiner Abbauprod. beruhen, was durch eine Unters. des Serumeiweißes auf die Wirksamkeit der Phenolase gegenüber verschiedenen Phenolen u. Aminen nahegelegt wird. Von diesen werden die einen in schwach saurer, die anderen in schwach alkal. Lsg. schneller oxydiert als in neutraler. Serumzusatz wirkte daher im ersten Falle hemmend, im zweiten Falle fördernd. Wurden die Verss. dagegen in optimal gepufferter Lsg. ausgeführt, so war der Serumzusatz völlig wirkungslos. (Biochem. Ztschr. 135. 32—38. Moskau.) OHLE.

A. Bach und W. Engelhardt, *Über Antiphenolase (Antilakkase)*. (Vgl. vorst. Ref.) Während die fördernde oder hemmende Wrkg. des n. Serums auf die Tätigkeit der Phenolase lediglich seiner Puffernatur zuzuschreiben ist, läßt sich durch Behandlung von Kaninchen mit Lakkaselsgg. durch intravenöse Injektion ein Serum erzeugen, das auch gegenüber denjenigen Substraten eine starke Hemmung der Oxydation hervorruft, deren Oxydationsoptimum bei schwach alkal. Rk. liegt. Diese Hemmungswrkg. geht durch 30 Minuten langes Erhitzen auf 80° verloren. Ob sie auf der B. eines definierten chem. Antikörpers beruht, bleibt dahingestellt. Bei der Dialyse bleibt diese Eigenschaft des Serums unverändert erhalten. — Erhitzt man n. oder Immuns Serum zum Sieden, so gewinnt es abermals hemmende Eigenschaften, die aber durch Auftreten von H_2S bzw. Schwefelalkalien, das sich durch Dimethyl-p-phenylendiamin u. $FeCl_2$ leicht nachweisen läßt, bedingt ist u. nicht von einer Schädigung des Fermentes begleitet wird, sondern verschwindet, sobald der S vollständig oxydiert ist. Durch vorsichtigen Zusatz von J oder $HgCl_2$ kann man daher diese Hemmungswrkg. von Anfang an aufheben. (Biochem. Ztschr. 135. 39—45. Moskau, Biochem. Inst. des Kommissariats f. Volksgesundheit.) OHLE.

L. E. Walbum, *Einwirkung von Manganochlorid und einigen anderen Salzen auf die Antitoxinbildung*. Die Ergebnisse der Arbeit sind im wesentlichen schon nach anderer Quelle (WALBUM u. MÖRCH, Ann. Inst. Pasteur 37. 396; C. 1923.

III. 263) wiedergegeben. Es wird hier auch über Verss. mit NiCl_2 u. ZnCl_2 , berichtet. (Kong Danske Vid. Selsk. biol. Medd. 3. Heft 6. 1—34. 1921. Kopenhagen.)

SPIEGEL.

Johannes Bock und Poul Iversen, *Über die Phosphatausscheidung im Harn während der Wasser- und Purindiurese*. Bei der Wasserdiurese besteht kein Zusammenhang zwischen der Menge des ausgeschiedenen W. der Phosphate. Die Zunahme der Phosphatausscheidung bei der *Theophyllindiurese* entspricht keineswegs der Höhe der Wasserausscheidung. Vorliegende Ergebnisse stützen nicht die Filtrationstheorie, sondern sprechen dafür, daß die Ausscheidung der Phosphate auf einem akt. sekretor. Prozeß beruht. (Danske Vid. Selsk. Biol. Medd. 3. H. 1. 1—28. 1921. Kopenhagen.)

LEWIN.

T. J. Thompson und Ida L. Carr, *Die Beziehung bestimmter Blutbestandteile zu einer einseitigen Kost*. Bei Beginn der Polyneuritis nach einseitiger Ernährung von Hühnern mit gekochtem polierten Reis steigt im Blut Harnsäure u. Kreatinin stark an. (Biochemical Journ. 17. 373—75. Univ. of Nebraska.)

MÜLLER.

J. Weicksel, *Über Blutveränderungen und Stoffwechselverss. bei künstlich erzeugter Pyrogallolanämie*. Verss. an Hunden zeigten, daß eine Gewöhnung an das Gift möglich ist. Bei langsamer Vergiftung sank die Zahl der Erythrocyten allmählich, es erfolgte aber nach jeder Injektion ein vorübergehender Anstieg. Das Knochenmark blieb bis zum Tode funktionsfähig. Es bestand stets eine bedeutende Leukocytose unter vornehmlicher Beteiligung der Neutrophilen. Die Thrombocyten zeigten ebenfalls einen bedeutenden Anstieg. Die Viscosität des Blutes sank entsprechend der Abnahme der Erythrocyten, die Serumviscosität blieb konstant. Die Gesamt-N-Kurve sank erheblich. Neben dem N-Verlust durch Erythrocytenzerfall fand sich ein durch toxogenen Eiweißzerfall bedingter N-Verlust. Der Rest-N im Blut war nicht erhöht. (Ztschr. f. klin. Med. 97. 26—37. Leipzig.)

LEWIN.

Adolf F. Hecht und Edmund Nobel, *Studien über die Harnabsonderung bei Kindern unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der Nahrung*. I. Mitteilung. *Die Harnausscheidung in Beziehung zur Nahrungszufuhr*. Bei gleichförmiger, salz- armer Nahrung sind bei Kindern die Harnmengen während des Schlafes geringer, sie betragen ca. $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ der Menge, die verhältnismäßig auf die Stundenzahl entfallen müßte. Die morgendliche Polyurie kommt meist in den ersten oder zweiten 4 Stdn. nach dem Erwachen. Belastungsverss. mit größerer Menge 1%ig. NaCl-Lsg. ergeben bzgl. der Diurese keine klaren Ergebnisse; meist Förderung der Diurese. Nach Zulage von 10 g NaHCO_3 in 600 ccm W., nüchtern gegeben, zeigte sich in den ersten 4 Stdn. ein auffallendes Zurückbleiben der Harnmenge von der 2. Stde. an. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 34. 197—212. Wien, Univ.-Kinderklinik.)

WOLFF.

Adolf F. Hecht und Edmund Nobel, *Über die Beeinflussung der Harnabsonderung durch Diuretica, unter Berücksichtigung der Nahrungskonzentration*. II. Mitteilung. (Vgl. vorst. Ref.) Bei in ihrem Wasserhaushalte meist nicht gestörten Kindern ergab sich unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der Nahrung (*Nahrungskonzentration*), daß *Coffein* bei verschiedener Nahrungskonzentration nie eine Diurese, eher eine Verminderung der Harnabsonderung hervorruft. *Diuretin* rief nur in $\frac{1}{3}$ der Fälle „primäre“ Diurese hervor, meist aber „sekundäre“ nach 24—48 Stdn. infolge vorheriger Einsparung. Es versagte völlig auch bei genügender Wasserzufuhr, wenn keine besondere Diuresebereitschaft vorlag. — *Novasurol* erzeugte in $\frac{1}{2}$ der Fälle deutliche Diurese von kurzer Dauer, nach ca. 8 Stdn. von Einsparungsperiode gefolgt; die *Chloride* verhalten sich analog, die Ausscheidung des *Harnstoffs* ist nicht eindeutig beeinflußt. (Ztsch. f. d. ges. exp. Medizin 34. 213—23. Wien, Univ.-Kinderklinik.)

WOLFF.

S. Russ, *Über die Wirkung von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge auf tierische Gewebe. — Beweis verschiedener Wirkung.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie B. 90. 1. 33. 107; C. 1919. I. 99. 100. 123.) Für die Haut besteht bei Ratten ein größerer Unterschied zwischen harter u. weicher Strahlung als für Tumorzellen. Man braucht zur Erzielung gleicher Wrkgg. ca. die 6-fache Menge von kurzer als von langer Strahlung für die Haut, die 2,6-fache für Tumoren. (Proc. Royal Soc. London Serie B. 95. 131—42. London, Middlesex Hosp., Cancer Research Lab.) WF.

Raymond G. Hussey, *Weitere Beobachtungen über den Einfluß von Salzen nach der Irjektion in den Tierkörper.* (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 4. 511; C. 1922. III. 1094.) Ebenso wie NaHCO_3 wirken NaCl , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2SO_4 u. LiNO_3 . Die von ihnen bewirkte Abnahme der mononucleären Leukocyten ist ihrer mol. Konz. nahezu proportional. *Glycerin*, *Glucose* oder *Rohrzucker* zeigen keine derartige Wrkg. Es handelt sich also augenscheinlich um Ionenwrkgg. (Journ. Gen. Physiol. 5. 359—64. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.) OHLE.

A. Clementi, *Weitere Untersuchungen über die enzymatische Desaminierung von Asparagin.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 30. II. 198; C. 1922. III. 842.) Verss., durch Verfütterung oder Injektion von Asparagin bei Hunden u. Katzen künstlich die B. einer *Asparaginase* hervorzurufen, waren erfolglos. Bei Hühnern findet sich eine Asparaginase außer in Leber u. Niere noch reichlich in den Hoden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 488—90. 1922.) OHLE.

Toshio Hayashi, *Experimentelle Beiträge zur Frage der Ulcusentstehung. (Experimentelle Kritik der Hüllerschen Arbeit und einige Experimente über pharmakotoxikologische Magengeschwüre.)* Aus den Verss. geht hervor, daß durch *Muscarin* eine geschwürige Veränderung in der Magenwand weißer Ratten infolge peripherer Vagusreizung erzeugt werden kann, ebenso durch *Pikrotoxin* infolge zentraler Vagusreizung. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 34. 224—78. Tokio, Univ., Klin. v. Prof. IRISAWA.) WOLFF.

Elof Gertz, *Untersuchung über die Reizschwellen des Coffeins und Theobromins.* Unterss. über die Grenzen der Geschmackswrkg. 0,02%ig. Lsg. von *Kaffein* in gewöhnl. W. schmeckt ebenso bitter wie dest. W. Die Grenze der Empfindung liegt bei 0,005%. *Theobromin* ist eine Spur bitterer. (Skand. Arch. f. Physiol. 44. 129—42. Lund.) MÜLLER.

J. Chevalier und Fernand Mercier, *Pharmakodynamische Wirkung des Insekten tödenden Prinzips der Pyrethrumblätter. Chrysanthemum cinerarifolium* enthält einen *amorphen Ester*, l. in k. A., unl. in W. u. Ä. Wrkg. auf den Muskel ist veratrinartig, aber mit geringerer Giftigkeit u. lokaler Reizung. Todesursache ist zentrale Lähmung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1847—48.) MÜLLER.

W. E. Dixon, *Hypophysis-Absonderung.* N. Liquor enthält eine Substanz, die auf den isolierten Uterusmuskel wie *Pituitrin* wirkt, doch sind meist 3—4, oft mehr cem dazu erforderlich! — Intravenöse Injektion von Hypophysenextrakt erzeugt stärkere Absonderung der Hypophyse. In den Rückenmarkskanal injiziertes Pituitrin geht schnell in die allgemeine Zirkulation über. — *Ovariencxtrakt* wirkt spezif. auf die Hypophysenabsonderung, doch nur 2—3 Min. lang. Die wirksame Substanz ist nicht im corpus luteum enthalten. — *Duodenalextrakt* erzeugt erst nach 1 Stde. schwache, aber längere Zeit andauernde Hypophysensekretion. — *Hypophysenextrakt* erhöht den Tonus des Dünndarmmuskels, vermindert den der Dickdarmmuskulatur. (Journ. of Physiol. 57. 129—38. Cambridge.) MÜLLER.

Robert Meyer-Bisch, *Über den Einfluß des Thyreoidins auf den Wasserhaushalt und auf den Schwefelsäuregehalt der Ödemflüssigkeit.* Thyreoidin beschleunigt nicht nur den Wasser- u. Salzstoffwechsel, sondern steigert auch den Eiweißabbau. Diese Wrkg. bei kardialen u. nephrit. Stauungszuständen scheint nicht spezif. für das Thyreoidin zu sein. Der Angriffspunkt liegt stets im Gewebe u. nicht in der

Niere. Der Schwefelsäuregehalt von Ödemfl. nimmt nach Thyreoidin deutlich zu, bisweilen um fast das Doppelte. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 34. 424—41. Göttingen, Med. Klin.) WOLFF.

A. Desgrez, H. Bierry und F. Rathery, *Wirkung von Insulin auf die Glykämie und Acidose*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 117; C. 1923. I. 991.) Bei Verwendung von Pankreasextrakten oder eines noch Fett u. Salze enthaltenden Präparats in Pulverform werden am Pankreashund die amerikan. Angaben bestätigt. Fraktionierte Fällung beseitigt die tox. Stoffe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1833—36.) MÜLLER.

F. Felix Werner, *Beitrag zur Pharmakologie des Moschus*. I. Mitteilung. Moschus wirkt in frischen Lsgg. am isolierten Froschherzen negativ-inotrop; diese Wrkg. kann durch Ringerlsg. mit Ca-Überschuß behoben werden. Der *Strophanthintonus* wird gel. Die Wrkg. des Moschus am Kaltblüterherzen wird als Quellung der Oberfläche gedeutet. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 34. 399—405. Freiburg i. Br.) WOLFF.

Jay McLean, *Über die thromboplastische Wirkung von Kephalin*. Als Maß für die thromboplast. Wrkg. diente die Umwandlung des in frischem Serum enthaltenen Metathrombins in Thrombin. Das reine aus Leber, Herz u. Gehirn dargestellte Kephalin hat eine ausgesprochen thromboplast. Wrkg., während sich die Phosphatide *Lecithin*, *Sphingomyelin*, *Cuorin* u. *Leberphosphate* negativ verhalten. (Amer. Journ. Physiol. 41. 250—57. 1922. JOHNS HOPKINS UNIV.) LEWIN.

L. Rickmann, *Dicodid, ein neues Präparat zur Bekämpfung des Hustens*. *Dicodid*, hergestellt durch Behandlung von Kodein mit Pd u. Säure bei höheren Temp. u. bei Ggw. von H (Hersteller: KNOLL & Co., Ludwigshafen) hat die Zus. $C_{18}H_{21}NO_8$. Die Tabletten enthalten je 0,01 g *Dicodid. bitartaric.*, die Ampullen 0,015 *Dicodid. hydrochloric.* Es bewährte sich ausgezeichnet bei Behandlung des Hustenreizes u. von Lungen- u. Kehlkopferkrankungen. (Klin. Wehschr. 2. 1051. St. Blasien, Sanator. f. Lungenkranke.) FRANK.

Paul Hecht, *Über klinische Prüfung von Hustenmitteln aus der Morphingruppe*. Als wirksames Mittel bewährte sich *Dicodid* (KNOLL & Co.), das außer der hustenstillenden eine euphor. Wrkg. besitzt. (Klin. Wehschr. 2. 1069—71. Rohrbach-Heidelberg, Krankenh.) FRANK.

J. Stukowski und W. Steinbrinck, *Die unspezifische Behandlung (Yatren-casein) des Scharlachs und der postscarlatinösen Lymphadenitis*. Vff. berichten über Erfolge mit *Yatren-Casein* bei postscarlatinösen Lymphadenitiden. Eine Giftwrkg. von *Yatren-Casein* wurde nicht beobachtet. (Ztschr. f. klin. Med. 97. 123—30. Breslau.) LEWIN.

E. Keeser, *Adsorption und ihre Beziehungen zur Pharmakologie*. *Adsorption* wird als die Erscheinung definiert, bei der ein in einer Phase gel. Stoff sich an der Grenzfläche gegen eine andere Phase anreichert, unabhängig davon, durch welche Kräfte dies geschieht. Ist das Adsorbens ein elektropolarer Stoff, das Adsorbendum ein Elektrolyt, so werden positive Ionen von negativen Adsorbentien adsorbiert u. umgekehrt. Die positiv geladenen Ionen von Arzneimitteln werden von negativ aufgeladener Kohle (also im alkal. Milieu) stark adsorbiert, die negativ geladenen Ionen von positiv aufgeladener Kohle (also im sauren Milieu) gebunden. Die Verss. geben einen wichtigen Gesichtspunkt für die Entgiftung eines Menschen, der ein Gift eingenommen hat, dessen Resorption schwere Gesundheitsschädigungen zur Folge haben würde; sie geben eine Möglichkeit der Erklärung für das verschiedenartige Verh. der einzelnen Individuen dem gleichen Arzneimittel gegenüber u. für die sogenannte „Affinität“ einzelner Pharmaka für bestimmte Organe des menschlichen Körpers. Welche Rolle die Adsorption im Körper spielt, zeigt die Tatsache, daß die Hauptfunktion der lebenden Substanz, die oxydative Atmung,

wesentlich vom Erhaltenbleiben der Zellstruktur abhängig; diese hört auf, wenn man die große Oberfläche der adsorbierenden Zellsubstanz schädigt oder durch Narkotica die Adsorption hemmt. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33. 114—19. Pharmakol. Inst. Univ. Berlin.) DIETZE.

6. Agrikulturchemie.

H. Lipschütz, *Zur Abänderung unserer Anschauung über den Zeitpunkt der Verwendung der künstlichen Düngemittel*. Vf. empfiehlt die größere Bodenfeuchtigkeit des Bodens im Herbst dadurch besser auszunutzen, daß man besonders mit K u. P_2O_5 u. mit $CaCN_2$, Humusstickstoff u. $(NH_4)_2SO_4$ im Spätherbst düngt. Ist als kommende Frucht Sommerfrucht vorgesehen, so ist mit dem Ausstreuen möglichst spät zu beginnen. (Dtsch. Landw. Pr. 49. 592. 1922; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. B. 280. Ref. BERJU.) BERJU.

Th. Remy, *Beiträge zu den Grundlagen des Gras- und Kleebaues*. Freiland-u. Vegetationsverss. in im Freien eingegrabenen Tongefäßen zum Studium des Verlaufes der Nährstoffaufnahme u. der *Aufspeicherung der Bildungs- u. Nährstoffe in den unterirdischen Organen der Wiesen- u. Weidepflanzen* zeigten, daß die in den ausdauernden Klee- u. Grasarten wie auch in dem überwiegend aus ihnen bestehenden Wiesen- u. Weideaufwuchs in den Würzelstöcken angehäufte Nährstoffmenge ungefähr dem Nährstoffgehalt einer Jahresernte entspricht. Während des Sommers findet zugunsten der oberirdischen Teile eine teilweise Entleerung der Würzelstöcke statt. Mit der Annäherung an den Herbst u. dem Nachlassen der Vegetation wiederholt sich alljährlich die Neufüllung des Würzelstockes u. erreicht ihren Höhepunkt beim Erlöschen der Vegetation. Düngernährstoffe, die im Spätsommer oder im Herbst so frühzeitig gegeben werden, daß sie noch vor der Winterruhe aufgenommen werden, erfüllen ihren Zweck als Wiesendünger für das nachfolgende Jahr genau so gut, wie die rechtzeitig nach Winter gegebenen Stoffe. (Landw. Jahrb. 58. 655—90. Bonn-Poppelsdorf.) BERJU.

Bilhard Alfred Mitscherlich, Heinrich Wagner, Franz Dühring, S. von Saucken und C. Böhm, *Ein Beitrag zur Kalk- und Magnesiadüngung*. Unterss. über die Steigerung der Hafererträge mit steigender K-Düngung einerseits u. steigender Mg-Düngung andererseits u. Best. der hierbei von der Haferpflanze aufgenommenen K- u. Mg-Mengen. N wurde in der 1. Versuchsreihe als NH_4NO_3 zugeführt u. K u. Mg als Sulfate. In Übereinstimmung mit früheren Unterss. wurde für K der Wirkungsfaktor 1,07 u. für Mg 6,5 gefunden. Aus den Ergebnissen der K- u. Mg-Bestst. in Hafer wird gefolgert, daß der $\%$ -Gehalt an einem Nährstoff um so höher ist, je mehr ihm von diesem zur Verfügung steht. Je mehr aber der Ertrag gesteigert wird durch die Steigerung irgend eines anderen Wachstumsfaktors, um so mehr geht der $\%$ -Gehalt der Pflanze an dem Nährstoffe zurück, welcher nicht gesteigert wird. Die gesamte Menge eines Nährstoffes, welche von einer Pflanze aufgenommen wird, steigt nicht nur mit der Zufuhr des betreffenden Nährstoffes, sondern mit der Bessergestaltung eines ganz beliebigen der anderen Wachstumsfaktoren, durch welche eine Ertragssteigerung bedingt wird. Bei den nachfolgenden Verss. wurde Mg als Chlorid u. N als $NaNO_3$ verabreicht. Auch hier wurde in Übereinstimmung mit vorhergehenden Unterss. (Landw. Jahrb. 58. 125; C. 1923. I. 800) für K der Wirkungsfaktor 0,30 erhalten, da N als $NaNO_3$ gegeben wurde. Der $\%$ -Gehalt an K u. Mg des Hafers war bei diesen Verss. nur halb so groß wie bei den vorhergehenden, bei doppeltem Ertrage an Trockensubstanz. Durch Na wird der Wirkungswert des K ungefähr verdreifacht. Der Wirkungswert des Mg ist so groß, daß nur in den seltensten Fällen durch eine Mg-Düngung eine Ertragssteigerung in der Praxis erzielt werden dürfte. (Landw. Jahrb. 58. 645—53.) BERJU.

O. Lemmermann und K. Eckl, *Versuche über die Wirkung einer verschieden starken Stickstoffdüngung auf Ertrag und Güte der Gerste*. 2 Düngungsverss. mit steigenden N-Gaben als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. einer $\text{K-P}_2\text{O}_5$ -Grunddüngung ergaben, daß weder auf den Stärkegehalt, noch auf den Eiweißgehalt der Gerste die N-Düngung einen wesentlichen Einfluß hatte. Dagegen wurde bei einem Vers. mit Stalldung der Stärkegehalt durch diesen erhöht. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. B. 260—64. Berlin, Landw. Hochschule.) BERJU.

O. Lemmermann und K. Eckl, *Versuche über das Verhalten von 8 Gerstensorten gegenüber einer verschieden starken Stickstoffdüngung*. Die verschiedenen Sorten verhalten sich gegenüber einer verschieden starken N-Düngung z. T. verschieden. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. B. 265—72.) BERJU.

Fr. Rambousek, *Rübenschädiger und -krankheiten im Jahre 1922*. Zusammenfassende Erörterung der gesammelten Erfahrungen. Im vorliegenden Teile werden hinsichtlich ihrer Entw. u. Lebensgewohnheiten u. der Mittel zu ihrer Bekämpfung die Drahtwürmer oder Schnellkäferlarven u. diese Käfer selbst, sowie die Runkelfliege betrachtet. (Listy Cukrovarnické 1922/23. 275; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 47. 413—18.) RÜHLE.

Herbert Hausdörfer, *Der Einfluß der künstlichen Trocknung mittels vorgetrockneter Luft auf die Keimfähigkeit von durch Beizung aufgequollenen Getreidekörnern*. Weizen u. Gerste wurden mit w. W. u. Roggen mit Uspulun nach Vorschrift gebeizt u. Glasröhren von $1\frac{1}{2}$ cm Durchmesser vollkommen mit den gebeizten Körnern angefüllt. Durch die feuchten Körner wurde mittels einer Wasserstrahlpumpe ein Luftstrom durchgesaugt, der vorher entweder durch 3 hintereinander geschaltete mit konz. H_2SO_4 bis zu 53 cm Höhe angefüllte Zylinder oder durch 3 40 cm hohe mit je 330 g CaCl_2 gefüllte Trockentürme hindurchgegangen war. Die durchschnittliche Trockenleistung betrug innerhalb 12 Stdn. 17,1%, bei Trocknung der Luft durch H_2SO_4 u. 16,3%, wenn CaCl_2 vorgelegt wurde. Die stärkere Leistung der H_2SO_4 beruhte jedoch nur darauf, daß, um in 12 Stdn. 1800 l Luft über die Körner zu leiten, bei Anwendung der 3 H_2SO_4 -Säulen ein größeres Vakuum erforderlich war, als beim Durchleiten der Luft durch das CaCl_2 . Vergleichende Keimverss. vor u. nach dem Trocknen der gebeizten Samen haben gezeigt, daß eine Schädigung der gebeizten Körner in ihrer Keimfähigkeit durch die Trocknung mittels vorgetrockneter Luft nicht stattgefunden, sondern daß die Trocknung im Gegenteil sehr günstig gewirkt hat. Bei dem Trocknungsprozeß ist darauf zu achten, daß sich die Luft zwischen den Körnern auch ihren Weg bahnt u. nicht etwa ein Teil ungenutzt darüber hinwegstreicht. (Landw. Jahrb. 58. 691—709. Breslau, Univ.) BERJU.

Heinrich Wagner, *Der Lactationsverlauf bei Milchtieren*. Durch rechner. Auswertung eigener Fütterungsverss. u. der anderer Versuchsansteller an Kühen u. Ziegen wird der Nachweis erbracht, daß ähnlich wie bei dem Mitscherlich'schen Wirkungsgesetz der Verlauf der Lactation eine logarithm. Funktion der Zeit ist. Diese Funktion kann durch verschiedene Umstände verdeckt werden. Jedes Futter von derselben Zus. hat einen bestimmten Wirkungsfaktor, unabhängig vom Individuum u. von der zu Anfang produzierten Milchmenge. Für die Zeit der Kollostralmilch ist diese Gesetzmäßigkeit nicht anwendbar. Die bisher angewandte Depressionsberechnung bei Verss. mit Milchtieren ist unbrauchbar, da nach dem in dieser Arbeit abgeleiteten Verlauf der Lactation als logarithm. Funktion der Zeit ein proportionaler Ausgleich der einzelnen Versuchsperioden falsche Schlüsse ergibt. (Landw. Jahrb. 58. 711—44. Königsberg, Univ.) BERJU.