

Chemisches Zentralblatt.

1921 Band I.

Nr. 3.
(Wiss. Teil.)

19. Januar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Rutherford, *Kernbau der Atome*. Die Bakerianlecture von RUTHERFORD, über die bereits kurz (vgl. C. 1920. III. 610) berichtet wurde, enthält im Gegensatz zu den sonst bei derartigen Vorträgen üblichen Gepflogenheiten erstmalig ausführlich beschriebene Verss. Da diese seitdem noch nicht an anderer Stelle publiziert worden sind und es sich um Dinge von großer Wichtigkeit für die Kenntnis des Wesens der Atome handelt, so möge das frühere Ref. hier ergänzt werden.

Die früheren Verss. von RUTHERFORD (Philos. Magazine [6] 37. 581; C. 1919. III. 482) über die Zusammenstöße von α -Teilchen mit N-Atomen hatten die Erzeugung von H-Atomen höchst wahrscheinlich gemacht. Doch konnte die Reichweite der schnellen, aus N erzeugten Atome damals nicht mit hinreichender Genauigkeit festgestellt werden, um zu entscheiden, ob es sich um Teilchen vom Atomgewicht 1, 2, 3 oder 4 handelte. Besonders mußte die Möglichkeit des Atomgewichts 4 ausgeschlossen werden, wenn man sicher sein wolle, daß es sich bei den die Scintillation hervorrufenden Teilchen von großer Reichweite nicht etwa um die ursprünglichen α -Teilchen handelt. Die Entscheidung, bzgl. des Atomgewichts erscheint mit Hilfe der Ablenkung durch ein Magnetfeld möglich, sofern man bei den Verss. eine hinreichende Anzahl von Scintillationen erhalten kann. Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß H-Atome stärker abgelenkt werden müssen als α -Teilchen, daß aber Atome der MM. 2, 3, 4 schwieriger abzulenken sein müßten als das ursprüngliche α -Teilchen. Durch Verwendung von Objektiven großer Apertur konnten die Scintillationen heller und daher leichter zählbar gemacht werden. Nach mehreren Verss. wurde als Strahlungsquelle das früher schon benutzte RaC beibehalten. Bei der Hauptvers.-Reihe wurde als N-Quelle elementarer N₂ und nicht N-Verbb. verwandt. Bei Benutzung von gasförmigem N₂ war man sicherer vor der Anwesenheit von H im Ausgangsmaterial; außerdem ergab er eine größere Anzahl von Scintillationen als die festen N-Verbb. Wesentlich bei der Vers.-Anordnung ist die Verwendung weiter Schlitze für den Durchgang der α -Teilchen. Das RaC zusammen mit den Schlitzen befand sich in einem Messinggefäß, durch welches ein Strom von trockner Luft oder eines anderen Gases zirkulierte, um radioaktive Infektion zu vermeiden. Das Gefäß befand sich zwischen den Polen eines großen Elektromagneten, so daß ein gleichmäßiges Magnetfeld erzielt wurde. Der Zinksulfidschirm, auf welchem die Scintillationen stattfinden, lag in einer Entfernung von 7,4 cm von der Strahlungsquelle. Die Rückstoßatome von O und N konnten durch einen Al-Schirm zurückgehalten werden, dessen Bremswrkg. der von 2 cm Luft entsprach. Es erwies sich als nötig, die Ablenkung der Strahlung zu messen, die von dem unteren Ende des Schlitzes herkam. Man mußte zu diesem Zwecke die Scintillation an einem bestimmten Punkte des Zinksulfidschirmes beobachten. Die Stärke des Magnetfelds wurde so bemessen, daß bei der einen Stellung der Kraftlinien im Beobachtungsmikroskop das ganze Gesichtsfeld von den Scintillationen erfüllt war, bei der anderen Strahlung nur der Teil des Gesichtsfeldes unterhalb des Fadenkreuzes. Bei hinreichender Zahl der Scintillationen konnte man zwar die Ablenkung direkt aus den Grenzen der Scintillationen in beiden Fällen bestimmen; aber bei den Verss. mit N war deren Anzahl nicht ausreichend, und es war deshalb nötig, das Verhalten der Zahl der

Scintillationen bei beiden Stellungen des magnetischen Feldes zu bestimmen. Das Verhältnis dieser Zahlen war unter den Vers.-Bedingungen etwa $\frac{1}{3}$. Die Ablenkung der unbekanntem Strahlung wurde mit der von α -Teilchen verglichen. Dazu wurden solche von ThC benutzt. Der Vers. ergab, das für ein gegebenes Magnetfeld die unbekanntem Teilchen stärker abgelenkt werden als die α -Teilchen. Zum Zwecke eines quantitativen Vergleiches muß man auf den Geschwindigkeitsverlust der Strahlung in Luft Rücksicht nehmen. Nach Anbringung der hierdurch bedingten Korrekturen kommt Vf. in Übereinstimmung mit der früher erwähnten Überschlagsrechnung zu dem Resultat, daß die Ablenkung dafür spricht, daß es sich in der Tat um Teilchen des Atomgewichts 1, d. h. um H-Atome handelt. Dieser Schluß wurde durch direkten Vergleich der Ablenkung der in Frage stehenden Teilchen mit derjenigen von unzweifelhaften H-Atomen bestätigt. Bei diesen Verss. zirkulierte statt der Luft in dem Gefäß eine Mischung von einem Volumen H_2 mit zwei Volumina CO_2 . Die Mengenverhältnisse der beiden Gase waren so gewählt, daß das Bremsvermögen des Gemisches für α -Strahlen das gleiche war wie das von Luft. Unter diesen Umständen ist wahrscheinlich die Verteilung der H-Atome längs der Bahnen der α -Teilchen nicht sehr verschieden von derjenigen der N-Teilchen im anderen Falle. Es ergab sich das Verhältnis der Zahl der Scintillationen bei verschiedener Feldstellung in beiden Fällen so nahezu gleich, daß man eine Unterscheidung experimentell überhaupt nicht treffen konnte. Danach verhalten sich die Teilchen aus N mit großer Reichweite also in dieser Beziehung genau wie H-Atome. Der Betrag der Erzeugung von H-Atomen aus N-Atomen ist ein außerordentlich geringer. Von 300000 α -Teilchen erzeugt nur etwa eines ein H-Atom aus einem N-Atom. Immerhin ist es möglich, daß H-Atome in Freiheit gesetzt werden, die nicht hinreichende Geschwindigkeit erhalten, um durch Scintillationen bemerklich zu werden. In diesem Falle wäre natürlich der Betrag der Zers. ein wesentlich höherer.

Da es sich bei der Zertrümmerung von N um ein Atomphänomen handelt, so sollte es auch bei festen N-Verbb. eintreten. In diesem Sinne wurden *Borstickstoff*, *Natriumnitrid*, *Titannitrid* und *Paracyan* untersucht. Der Unters.-App. war der gleiche wie bei gasförmigem N_2 . Das gepulverte Material wurde möglichst gleichmäßig auf eine Al-Platte ausgebreitet, die ein Bremsvermögen entsprechend 3,4 cm Luft besaß. Das Material hatte im allgemeinen in der angewandten Schichtdicke das gleiche Bremsvermögen wie die Al-Platte. Nach Evakuieren des App. wurden die Scintillationen gezählt, und zwar bei einer Stellung, daß die N-haltige Schicht der Quelle der Strahlen zugewandt und in einer zweiten Stellung, daß sie von ihr abgewandt war. Im ersteren Falle fielen die α -Teilchen auf die N-Atome mit einer um das Doppelte höheren Reichweite als im letzteren. Der direkte Vergleich der unbekanntem Strahlung mit als solchen bekannten H-Atomen geschah bei dieser Vers.-Reihe durch Einführung von H-Atomen in Gestalt von *Paraffin*. Auch hier ergaben die Verss. die H-Natur der aus den festen N-Verbb. in Freiheit gesetzten Atome. Bei einigen Verss. ergab sich, daß H-Atome auch aus dem heißen Al in Freiheit gesetzt wurden. In diesen Fällen waren die Scintillationen stärker, wenn die Al-Platte, als wenn das N-haltige Material der Strahlenquelle zugewandt war. Dagegen werden H-Atome nicht in merklicher Menge aus C, Si, O erzeugt. Bei Paracyan und Borstickstoff zeigte sich eine stärkere Wrkg., als man nach der Bremswrkg. dieser Verbb. hätte erwarten sollen. Ob dies von Spuren von H_2 herrührt, obwohl dieser nach Möglichkeit entfernt worden war, wagt Vf. nicht zu entscheiden. Im übrigen bleibt auch zweifelhaft, ob nicht etwa B selbst in der Lage ist, H-Atome zu erzeugen. Infolge der hierdurch hineingebrachten Unsicherheit wurden die Verss. mit festen N-Verbb. zugunsten derjenigen mit gasförmigen zurückgestellt. Vf. berechnet, daß schon eine sehr erhebliche Verunreini-

gung mit H hätte stattfinden müssen, um die beobachteten Scintillationseffekte restlos zu erklären.

Neben den Teilchen großer Reichweite treten bei der Einw. der α -Strahlen auf O_2 und N_2 auch solche mit kurzer Reichweite auf, die Vf. zunächst für einfach geladene O- und N-Atome hielt. Die Methode der breiten Schlitze gab auch die Möglichkeit einer näheren Unters. dieser Strahlen. Ein O-Atom mit einer einfachen Ladung oder auch ein solches mit einer Doppelladung sollte weit schwerer abzulenken sein als ein α -Teilchen. Es ergab sich aber im Gegenteil bei den langsamen Strahlen aus O_2 eine stärkere Ablenkung als bei den α -Teilchen. Aber auch mit He stimmte der Betrag der Ablenkung nicht. H-Atome können nicht vorliegen, da die Reichweite mit 9,0 cm weit niedriger ist als die von H-Atomen (28 cm). Da nach der Reichweite und dem Betrage der Ablenkung eine doppelte Ladung anzunehmen ist, so mußte die M. des Atoms zwischen 1 und 4 liegen. Ein direkter Vergleich der Ablenkung mit derjenigen von H-Atomen in einem H_2 - CO_2 -Gemisch gestattet, die M. des Teilchens abzuleiten, die sich zu 3,1, d. h. merklich 3 ergibt. Die in Freiheit gesetzten Atome zeigen in O_2 und N_2 , bzw. Luft genau das gleiche Verhalten, so daß also in O_2 und N_2 das gleiche Element mit dem Atomgewicht 3 entsteht. Es gibt demnach zwei verschiedene u. scheinbar voneinander unabhängige Arten der Zertrümmerung von N-Atomen, von denen die eine H, die andere ein Element vom Atomgewicht 3 liefert.

Bei der Entstehung des *Elements vom Atomgewicht 3* aus O_2 und N_2 tritt eine kleine Energieentw. ein. Die Energie des in Freiheit gesetzten Atoms verhält sich zu derjenigen der α -Partikel wie 1,08 zu 1. Diese muß aus dem N- oder O-Kern in der gleichen Weise herrühren, wie eine α -Partikel bei dem Entweichen aus einem radioaktiven Atom Energie gewinnt. Genauere Information über die bei Zertrümmerung des Atoms maßgebenden Bedingungen und über die relative Energie der drei beteiligten Teilsysteme, die α -Partikel, das freiwerdende Atom und der Restkern, kann mit Hilfe der Photographie von Teilchenbahnen nach der WILSONSchen Expansionsmethode gewonnen werden. Vf. hat in Gemeinschaft mit Shimizu einen Expansionsapp. konstruiert, der periodische Ausdehnung mehrmals in der Sekunde gestattet, und beabsichtigt, diese Unters. fortzusetzen. Bisher kann man keine genauen Angaben über die zur Zertrümmerung eines Atoms erforderliche Energie von α -Teilchen machen, aber jedenfalls sind schnelle α -Teilchen mit 7 cm Reichweite in Luft geeigneter, als solche mit 4 cm Reichweite. Doch braucht das nicht unmittelbar mit der Energie der α -Teilchen zusammenzuhängen, und Vf. vermutet sogar, daß auch Elektronen, wenn sie auch geringere Energie als die α -Teilchen besitzen, die Zertrümmerung bewirken können, weil sie sich dem Kern des Atoms gut nähern können. Er untersucht zu diesem Zwecke gemeinschaftlich mit Ishida, ob in O_2 u. N_2 das He-Spektrum bei einem Elektronenbombardement auftritt. Resultate dieser Versuchsreihe werden noch nicht mitgeteilt. Das neue Atom mit seiner zweifachen Kernladung sollte ein Isotopes des He sein. He radioaktiven Ursprunges, und das ist es in den meisten Fällen, wird voraussichtlich stets das gewöhnliche He mit dem Atomgewicht 4 sein. Doch könnte vielleicht im Beryll, wo wahrscheinlich kein radioaktiver Ursprung des He vorhanden ist, das Isotope mit dem Atomgewicht 3 vorkommen. Die Verss. gestatten noch keine Entscheidung darüber, ob die M. des Atoms genau 3 ist. Wahrscheinlich besteht der Kern des neuen Atoms aus 3 H-Kernen mit einem Elektron und liegt seine M. infolge der masseändernden Wrkg. der Felder zwischen den H-Kernen näher an 3 als die Summe der Massen der 3 H-Atome. Vf. erörtert die Möglichkeit von Kernen, die aus zwei H-Kernen und einem Elektron, und von solchen, die aus 1 H-Kern und einem Elektron bestehen. Das letztere Gebilde wäre elektrisch neutral und würde der Wrkg. von Atomfeldern nahezu vollständig entzogen sein,

so daß man es kaum in einem Gefäß dürfte festhalten können. Eine noch größere Mannigfaltigkeit von möglichen, wenn auch bisher noch nicht beobachteten Atomkernen ergibt sich, wenn man dabei nicht nur die M. 1, sondern auch die Massen 2, 3, 4 betrachtet, die durch Kombination neutraler Dubletts von H-Kernen und Elektronen entstehen können. Mit Sicherheit sind bisher in den leichten Atomen die Bestandteile H_1^+ , X_3^{++} , He_4^{++} nachgewiesen, wobei der Index das Atomgewicht bezeichnet. Die Möglichkeiten der Isotopie bei Elementen lassen sich keineswegs bereits vollständig überschauen. Doch können im allgemeinen Isotope dadurch zustande kommen, daß in den Kernen He durch das neue Element vom Atomgewicht 3 ersetzt wird. Das neue Element soll indes nur ein Bestandteil der leichteren Elemente sein, während in den schwereren nur He-Kerne vorkommen sollen. Vf. zeichnet Strukturbilder für C, N und O, nach denen C aus 4 Kernen des neuen Elementes mit zwei Elektronen, N aus 4 Kernen desselben, zwei H-Kernen und 3 Elektronen, O aus 4 Kernen des neuen Elementes, einem He-Kern und zwei Elektronen aufgebaut ist. Aus dem Strukturbild des N erhellt, daß es für ein α -Teilchen leichter ist, einen der Kerne mit dem Atomgewicht 3 in Freiheit zu setzen, als einen H-Kern, weil dieser im Kerninnern des N abgeschirmt wird. Das stimmt mit dem quantitativ stärkeren Auftreten des Elementes vom Atomgewicht 3 als Atombruchstück im Verhältnis zu H. Vf. diskutiert die möglichen Eigenschaften der Restatome, die nach Abspaltung von H und H_2 verbleiben. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 97. 374—400. 1/7. [3/6.] 1920. Univ. Cambridge, Cavendish Lab.)

BYK.

A. O. Rankine, *Über die Dimensionen der Atome.* (Vgl. W. L. BRAGG, Philos. Magazine [6] 40. 169; C. 1920. III. 805.) BRAGG hat die Atomdurchmesser aus Krystallgittern berechnet, und Vf. will diese Werte soweit als möglich mit den Atomdurchmessern vergleichen, wie sie sich aus der kinetischen Gastheorie mit Hilfe von Reibungskoeffizienten ergeben. Für die Edelgase Ne, A, Kr, Xe findet er Werte aus der Reibung, die stets etwas größer als die aus den Krystalldimensionen gewonnenen sind. Das ist verständlich, da im Krystall der Durchmesser denjenigen des äußersten Elektronenringes darstellt, während bei Zusammenstoßen sich die Atome nicht bis zu der Entfernung einander nähern werden. Auch stimmen die Differenzen zwischen den einzelnen Edelgasen, nach beiden Methoden beurteilt, ihrem Gange nach überein. Bei den Halogenen ist der Vergleich schwieriger, weil im Gaszustande die Atome der Halogene zweiatomige Moleküle bilden, die nicht als Kugeln angesehen werden können. Nach der Auffassung von LANGMUIR sind die äußersten Elektronenhüllen von A und Cl identisch, und darum ihre Durchmesser praktisch die gleichen. Das gleiche gilt für Br u. Jod beim Vergleich mit Kr und Xe. Annähernd werden die zweiatomigen Moleküle der Halogene den doppelten Durchmesser der Edelgasatome haben. Das trifft in der Tat zu. Auch bei den Halogenen fällt der Viscositätsdurchmesser größer als der aus den Krystalldimensionen berechnete aus. O_2 und N_2 scheinen zwei benachbarten Ne-Atomen zu entsprechen. (Philos. Magazine [6] 40. 516—19. 1/10. 1920. Imperial College of Science and Technology.)

BYK.

Harry N. Holmes und Wm. C. Child, *Gelatine als emulgierendes Agens.* Bei der *Emulsion von Petroleum* in W. mittels *Gelatine* ergibt sich, daß sich unter keinen Umständen Gelatine mit Seife, in bezug auf die Fähigkeit, die Oberflächentension des W. zu erniedrigen, vergleichen läßt. Säuren, Basen und fl. Salze erniedrigen im Gegensatz zu festen Salzen die Oberflächentension. Von 0,3 bis 1 g Gelatine auf 100 ccm W. bleibt dieselbe konstant, von 0,0 bis 0,3 g fällt sie. Die Viscosität wird nicht wesentlich über die von W. erhöht. Ein Überschuß an Säuren, Basen und fl. Salzen ist zu vermeiden. Aus den angestellten Verss. folgt, daß bei Erhöhung des Ölgehaltes der Gehalt an Gelatine nicht erhöht werden muß. (Journ.

Americ. Chem. Soc. 42. 2049—56. Okt. [26/7.] 1920. Oberlin [Ohio], Severance Chem. Lab.) STEINHORST.

R. Thieulin, *Über die Diffusion des Natriumchlorids durch Kolloidmembranen*. Es wird, nach Meinung des Vfs., im Gegensatz zu FOURNEAU und VULQUIN (Bull. Soc. Chim. de France [4] 23. 201; C. 1918. II. 914) gezeigt, daß Membranen mit genügendem Gehalt an einem Fett (Ricinusöl) und an Lipoid (Lecithin oder Cholesterin) kein NaCl hindurchlassen. (C. r. soc. de biologie 83. 1345—47. [30/10.* 1920.]) SPIEGEL.

R. Thieulin, *Untersuchungen über den Durchgang der verschiedenen Salze des Syncaïns durch Membranen, die für Mineralsalze undurchlässig sind*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 1345; vorst. Ref.) Solche Membranen lassen, wie Vf. in Übereinstimmung mit FOURNEAU feststellt, Anaesthetica (Cocain, Stovain, Syncaïn) vollständig diffundieren. Es zeigte sich aber, daß das Chlorhydrat des Syncaïns viel langsamer diffundiert als das Dicarbonat, u. die Unters. weiterer Salze ergab um so größere Diffusibilität, je mehr sich der elektrolytische Dissoziationsgrad der Säuren verminderte. Niemals trat in der durchdiffundierten Fl. die betreffende Säure auf, stets nur die Base, und der Inhalt des Kolloidiumsäckchens nahm saure, das Dialysat alkal. Rk. an. (C. r. soc. de biologie 83. 1347—48. [30/10.* 1920.]) SP.

J. S. Townsend, *Die Zusammenstöße von Elektronen mit den Molekülen eines Gases*. PEDERSEN (Philos. Magazine [6] 40. 129; C. 1920. III. 503) berechnet Ionisationspotentiale aus den Strömen, welche durch ein Gas hindurchtreten, wenn Elektronen aus der negativen Elektrode entbunden werden, und wenn sich das Gas zwischen parallelen Platten von veränderlicher Entfernung befindet. PEDERSEN nimmt daher an, daß jeder Zusammenstoß mit einem Luftmolekül die Elektronengeschwindigkeit vollständig aufhebt. Doch ist die Annahme von PEDERSEN über den Energieverlust des Elektrons beim Zusammenstoß, mit deren Hilfe er ältere Verss. von TOWNSEND berechnet, nicht zulässig. Vf. betrachtet daher im Anschluß an ältere Verss. die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen, wenn sie sich unter dem Einfluß einer elektrischen Kraft im Gase bewegen. Diese Methode ist mehr als die von PEDERSEN geeignet, zuverlässige Werte für die Geschwindigkeiten zu gewinnen, die erforderlich zur Stoßionisation sind. (Philos. Magazine [6] 40. 505—11. 1/10. 1920. Oxford.) BYK.

K. T. Compton und L. W. Ross, *Der Durchgang der Photoelektronen durch Metalle*. Wird eine dünne, auf eine Quarzplatte aufgestäubte Pt-Schicht durch den Quarz hindurch — „von hinten“ — mit photoelektrisch wirksamem Licht bestrahlt, so hängt die Menge der auf der anderen Seite — „vorne“ — austretenden Elektronen in zweifacher Weise von der Schichtdicke d ab: infolge der wachsenden Lichtabsorption nimmt mit zunehmendem d die Zahl der erzeugten Elektronen von Null ab dauernd zu; wegen der Absorption der Elektronen im Innern des Metalls aber nimmt gleichzeitig die Zahl der Elektronen ab, die in zu großer Entfernung von der freien Oberfläche erzeugt, diese noch erreichen können, u. sie sinkt schließlich auf Null. Zwischen diesen beiden Grenzen existiert eine optimale Schichtdicke. Kennt man den Absorptionskoeffizienten a des Lichtes, so lassen sich aus der Abhängigkeit der Photostromstärke von der Schichtdicke Schlüsse auf die Größe der Elektronenabsorption β ziehen. Direkt zu bestimmen ist diese aber nur, wenn irgend ein bestimmtes theoretisches Absorptionsgesetz für die Elektronen angenommen wird. Es werden drei Möglichkeiten diskutiert. (Physical Review [2] 13. 374—91. 1919. Ref. PETER PRINGSHEIM; ausführl. Referat siehe Physikal. Ber. I. 855.) PFLÜCKE.

B. Anorganische Chemie.

Arnaldo Piutti und Ettore Cardoso, *Experimentaluntersuchungen über die*

Erzeugung von Helium und Neon in den wasserstoffhaltigen Entladungsröhren. (Journ. de Chim. physique 18. 81—95. 31/7. 1920. — C. 1920. II. 300.) BYK.

G. Gire, *Oxydation des Arsenigsäureanhydrids in alkalischer Lösung in Gegenwart von Ferrosulfat.* Der Einfluß der Alkalität und des Fe-Gehaltes auf die Menge des aus der Luft aufgenommenen O wurde untersucht. Neben einer Versuchsreihe mit steigendem Natrongehalt wurde eine Parallelreihe ohne FeSO_4 -Zusatz gemacht und der vom As_2O_3 in alkal. Lsg. allein absorbierte O von dem Ergebnis abgezogen. Es wurde festgestellt, daß die aufgenommene Menge O ein Minimum erreicht bei einem etwas höheren Na_2O -Gehalt, als dem einbasischen Arsenit, $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, entspricht. Dieses Minimum ist niedriger als das Doppelte der zur Oxydation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} erforderlichen Menge O. Bei einem Na_2O -Gehalt entsprechend $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$ ist das Doppelte jenes O-Bedarfes um ca. 20% überschritten. Bei weiterer Steigerung des Na_2O -Gehaltes wird bald das Maximum der O-Absorption erreicht. Die entstehenden hellgrünen, bei höherem Na_2O -Gehalt gelb, endlich rötlich werdenden Lsgg. enthalten das Fe in komplexen Verb., so daß die Fe-Ionenrkk. nicht auftreten. Bei Erreichung des Maximums der O-Aufnahme hydrolysiert sich die komplexe Verb. unter Abscheidung von Eisenhydroxyd. — Die Versuchsreihen mit wechselndem Fe-Gehalt zeigten, daß die aufgenommene O-Menge dem Fe-Gehalt proportional, u. der Proportionalitätskoeffizient vom NaOH-Gehalt abhängig sei. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 174—76. 12/7. [12/7.*] 1920.)

BISTER.

A. Recoura, *Über die Konstitution des komplexen graulila Chromsulfats.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1169; C. 1920. I. 853.) Das graulila Pulver von der Zus. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ist eine Verb. von 1 Mol. grünem und 2 Mol. violettem Sulfat. Weniger konz. A. (von 75°) spaltet es vollständig in l. grünes und unl. violettes Sulfat. Es handelt sich um eine Verb., nicht um eine Mischung beider Sulfate, denn das grüne Sulfat ist in konz. A. l., hätte also nicht durch ihn gefällt werden können. Das Salz ist ein Chromsulfat des Cr, analog den vom Vf. beschriebenen (Ann. de Chimie [7] 4) Metallchromsulfaten. Aber während in den letzteren 1 Mol. grünes Sulfat im Maximum 3 Radikale SO_4 bindet, werden hier 6 Radikale gebunden. In dem grünen Sulfat sind sämtliche SO_4 -Ionen komplex gebunden, in dem violetten sind sämtliche SO_4 -Ionen fällbar. Wenn das graulila Sulfat, das anfangs wenig, nach einigen Stdn. aber vollständig komplex ist, in den verschiedenen Stadien seiner Komplexität durch verd. A. gespalten wird, so enthält es immer das gleiche Verhältnis an grünem Sulfat mit 3 komplexen SO_4 und an n. violettem. Das graulila Sulfat besteht also aus einer Verb. des n. violetten Sulfats mit einer grünen dreifach komplexen, das anfangs keine komplex bindende Wrkg. auf die SO_4 -Radikale des violetten Sulfats ausübt, das sich aber im Laufe weniger Stunden spontan in ein anderes grünes, ebenfalls dreifach komplexes Sulfat umlagert, das die Eigenschaft besitzt, die 6 SO_4 -Radikale des violetten Sulfats komplex zu binden. Dieses zweite grüne Sulfat ist das Polymere, $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3]_n$, des ersten von der einfachen molekularen Zus. Vf. hat Lsgg. des polymeren grünen Sulfats, das sich in Lsg. spontan depolymerisiert, mit Lsgg. des violetten im Verhältnis von 1 zu 2 Mol. hergestellt u. nach $\frac{1}{2}$ —4 Stdn. die Menge komplex gebundener SO_4 -Radikale festgestellt. Dabei ergaben sich in umgekehrter Reihenfolge dieselben Verhältnisse, wie bei dem festen graulila Salz. In Lsg. ist die einfachmolekulare, im festen Zustand die polymere Modifikation des grünen Sulfats die stabile Form. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1494—97. [21/6.*] 1920.) Bt.

Arthur S. King und Edna Carter, *Vorläufige Beobachtungen über die Spektren des Calciums und des Eisens, sofern sie durch Kathodenstrahlen hervorgerufen sind.* Die Vf. untersuchen die durch Kathodenstrahlen erregten Spektren des Ca- und Fe-Dampfes mit Hilfe einer Vakuumröhre, in der die Metalle durch ein von

oben her auffallendes intensives Kathodenstrahlbündel zur Verdampfung gebracht werden, während die Anode seitlich angeordnet ist. Der aufsteigende Metall Dampf wird von den Kathodenstrahlen zur Emission angeregt, u. sein Licht in etwa 1 cm Höhe oberhalb der dampfbildenden Antikathode durch ein Quarzfenster hindurch in einen Spektrographen konz. Das *Lumineszenzspektrum des Ca* besteht aus Linien, die auch im Bogenspektrum auftreten, jedoch in anderen Intensitätsverhältnissen. Neue, bisher unbekannte Linien konnten nicht aufgefunden werden. Die größte Intensität zeigen die Einzellinienserien; ihnen folgen die Paarserien, während die Tripletserien nur relativ schwach herausgekommen sind. Die beobachteten *Eisenlinien* stellen die stärksten der bei den üblichen Erregungsarten zur Erscheinung gelangenden Linien dar. (Astrophys. Journ. 44. 21—28. 1916. Ref. HARRY SCHMIDT; ausführl. Ref. s. Physikal. Ber. I. 847.) PFLÜCKE.

André Kling und **Daniel Florentin**, *Unterscheidung von maskierten und faßbaren Schwefelsäureresten in komplexen Salzen*. P. JOB und G. URBAIN haben gezeigt (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 843; C. 1920. IV. 633), daß sich die nicht maskierten SO_4 -Reste in den komplexen Kobaltsalzen durch Benzidin gut ausfällen lassen, während die maskierten Reste im Komplex bleiben. Benzidin wirkt daher besser als Bariumsalze, welche auch einen Teil der maskierten SO_4 -Reste als BaSO_4 ausfällen. Dasselbe Reagens haben früher schon die Vff. mit HUCHET (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 60; C. 1914. II. 860 und C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 601) bei der Unters. der grünen Chromsulfate verwendet. Es geht aus diesen beiden Unters. hervor, daß die Ba-Salze ein ungeeignetes Mittel zur Aufklärung der Verhältnisse in Lsgg. komplexer schwefelsaurer Salze sind, während sich Benzidin dafür sehr gut eignet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 993—95. 16/4. 1920.) J. MEYER.

Robert Kremann und **Julius Gmahl-Pammer**, *Das elektromotorische Verhalten einiger binärer Metallegierungen*. III. Mitteilung: *Das elektromotorische Verhalten der Cadmium-Antimon-Legierungen*. (II. vgl. KREMANN und RUDERER, Internat. Ztschr. f. Metallogr. 12. 209; C. 1920. III. 684.) In ähnlicher Weise wie früher wurden Ketten der Zus. $\text{Cd} | 1n. \text{CdSO}_4\text{-Lsg.} | \text{Cd}_{(1-x)}\text{Sb}_x$ untersucht. Die beobachteten Anfangs- und Endpotentialwerte zeigen keine erheblichen Unterschiede. Die langsam gekühlten Legierungen wiesen einen schwach ausgeprägten Potentialsprung (ca. 20 Millivolt edler als Cd) bei 40 Atom-% Sb auf, verursacht durch die instabile Verb. Cd_2Sb_2 ; dieses Potential steigt zwischen 90 u. 100 Atom-% Sb auf das Potential des Sb. Abgeschreckte Legierungen zeigen dagegen einen stärkeren Potentialsprung (ca. 150 Millivolt) bei 50 Atom-% Sb, hervorgerufen durch die stabile Verb. CdSb ; dieses Potential bleibt ebenfalls praktisch konstant bis zu Legierungen mit mehr als 90 Atom-% Sb. Das überraschende Ergebnis, daß die abgeschreckten Legierungen dem stabilen, die langsam gekühlten dem instabilen Gleichgewicht entsprechen, konnte auch metallographisch bestätigt werden. KURNAKOW und KONSTANTINOW fanden, daß die stabilen Gleichgewichte sich nur beim Impfen oder starkem Rühren bilden; das Abschrecken ist mit einer heftigen mechanischen Erschütterung verbunden. (Internat. Ztschr. f. Metallogr. 12. 241 bis 245. 15/7. 1920.) GROSCHUFF.

Robert Kremann und **Albert Lobinger**, *Das elektromotorische Verhalten einiger binärer Metallegierungen*. IV. Mitteilung: *Das elektromotorische Verhalten der Legierungen des Thalliums mit Zink, Blei, Wismut, Zinn, Antimon und Cadmium*. (III. vgl. KREMANN und GMACHL-PAMMER, Internat. Ztschr. f. Metallogr. 12. 241; vorst. Ref.) *1. Tl-Zn-Legierungen*. In den Ketten $\text{Zn} | 1-n. \text{ZnSO}_4\text{-Lsg.} | \text{Zn}_{(1-x)}\text{Tl}_x$ wird in Übereinstimmung mit dem Zustandsdiagramm bis zu Gehalten von etwa 95 Atom-% Tl praktisch das Zn-Potential gemessen. Die Anfangs- und die Endwerte fallen annähernd zusammen. — *2. Pb-Tl-Legierungen*. Bei den Ketten Tl,

bezw. Pb | bei 15° gesättigte $\text{TlCl-Lsg.} | \text{Tl}_{(1-x)}\text{Pb}_x$ waren die Potentiale von 0 bis 20 Atom-% Pb praktisch dem Tl-Potential, von 50–100 Atom-% Pb dem Pb-Potential gleich, während die beiden Potentiale zwischen 20 und 50 Atom-% Pb asymptotisch ineinander übergangen. Die Endwerte, welche sonst mit den Anfangspotentialen übereinstimmten, zeigten bei den bleireichsten Legierungen eine erhebliche Veredelung, die auf die B. von Oxydschichten zurückgeführt wird. — 3. *Bi-Tl-Legierungen*. In den Ketten $\text{Tl} | \text{bei } 15^\circ \text{ gesättigte TlCl-Lsg.} | \text{Tl}_{(1-x)}\text{Bi}_x$ nimmt in Übereinstimmung mit dem Zustandsdiagramm das Anfangspotential der Legierungen von 0–25 Atom-% Bi stetig ab, bleibt dann praktisch bis 58 Atom-% Bi konstant, fällt rasch bis 61 Atom-% ab, um praktisch fast bis zum reinen Bi konstant zu bleiben. Die beiden Verb. BiTl_2 und Bi_2Tl_3 sind relativ wenig edler als Tl (ca. 50, bezw. 140 Millivolt) und relativ stark unedler als Bi (ca. 250, bezw. 340 Millivolt). — 4. *Sn-Tl-Legierungen*. In den Ketten $\text{Tl} | \text{bei } 15^\circ \text{ gesättigte TlCl-Lsg.} | \text{Tl}_{(1-x)}\text{Sn}_x$ bleibt das Anfangspotential von 0–90 Atom-% Sn fast konstant und fällt dann stetig zum Sn-Potential ab. Eine Nachprüfung des Diagramms von KURNAKOW und PUSCHIN ergab, daß Sn in der Tat mit Tl kaum Mischkrystalle bildet, dagegen Tl mit Sn höchstens bis 40 Atom-% Sn. — 5. *Tl-Sb-Legierungen*. Die Ketten $\text{Tl} | \text{bei } 15^\circ \text{ gesättigte TlCl-Lsg.} | \text{Tl}_{(1-x)}\text{Sb}_x$ zeigen bis 80 Atom-% Sb praktisch das Tl-Potential, um erst langsam, dann (von 99 Atom-% Sb ab) rasch zum Sb-Potential zu fallen. Die Verb. SbTl_2 tritt also elektromotorisch nicht in Erscheinung. — 6. *Tl-Cd-Legierungen*. In Übereinstimmung mit dem Zustandsdiagramm gaben die Ketten $\text{Tl} | \text{Elektrolyt} | \text{Tl}_x\text{Cd}_{(1-x)}$ keinerlei Anzeichen für eine Verb. Die Potentiale entsprechen praktisch denen für Sn. Als Elektrolyt in der Kette diente teils eine bei 15° gesättigte TlCl-Lsg. , die mit Cd-Spänen geschüttelt war, teils eine 1-n. $\text{CdSO}_4\text{-Lsg.}$, die mit Tl-Spänen geschüttelt war. (Internat. Ztschr. f. Metallogr. 12. 246–56. 15/7. 1920.)

GROSCHUFF.

R. Kremann und Julius Gmachi-Pammer, *Das elektromotorische Verhalten einiger binärer Metallegierungen*. V. Mitteilung: *Das elektromotorische Verhalten der Zinn-Natrium-Legierungen*. (IV. vgl. KREMANN u. LOBINGER, Internat. Ztschr. f. Metallogr. 12. 246; vorsteh. Ref.) Vf. untersuchten die Ketten $\text{Sn} | 0,1\text{-n. NaJ in Pyridin} | \text{Sn}_x\text{Na}_{(1-x)}$ u. bei Legierungen mit weniger als 67 Atom-% Na vergleichsweise auch die Ketten $\text{Sn} | 1\text{-n. Na}_2\text{SO}_4 \text{ in W.} | \text{Sn}_x\text{Na}_{(1-x)}$. Elektromotorisch läßt sich die Existenz von vier Verb. Na_4Sn , Na_2Sn , NaSn und NaSn_2 nachweisen. Für eine Verb. Na_4Sn_3 ergab sich dagegen kein Anzeichen. NaSn_2 ist um mindestens 980, NaSn um weitere 100 Millivolt unedler als Sn. Na_2Sn und Na_4Sn sind um 520, bezw. 240 Millivolt edler als Na. (Internat. Ztschr. f. Metallogr. 12. 257–62. 1/8. 1920.)

GROSCHUFF.

K. Wagenmann, *Beziehungen zwischen chemischer Widerstandsfähigkeit und Konstitution in Zweistoffsystemen*. Vf. diskutiert das in der Literatur verstreute Material, besonders die Verss. von BORCHERS und seinen Schülern. Hierbei wird besonders das Verh. der *Eisenchrom-, Nickelchrom-, Kobaltzinn-, Kupfermagnesium-, Siliciummagnesium-, Eisensilicium-, Nickelkupfer-, Kupfertitan-, Kobaltkupfer-, Kobaltaluminiumlegierungen*, sowie des *Systems Bleiglanz-Antimonglanz* besprochen. Zwischen Konstitution und chemischer Widerstandsfähigkeit bestehen enge Beziehungen: ein Maximum tritt auf bei den Konz. chemischer Verb. der Komponenten, bei der Sättigungskonz. der Mischkrystalle, ein Minimum bei heterogenen Gefügestrukturen, besonders beim Eutektikum, sowie gelegentlich auch bei Verb. Hieraus ergibt sich durch Umkehrung eine *Methode zur Bestätigung, bezw. Ergänzung der thermischen Analyse*.

Zusatz: Über die Experimentaluntersuchungen. Vf. beschreibt die im Aachener Institut entwickelte *Methode zur quantitativen Unters. der chemischen Beständigkeit von Metallegierungen*. Der zu einem glatten Zylinder abgedrehte

Probekörper ruht auf drei abgeschmolzenen Glasspitzen, die sich an einem aus konzentrischen Ringen bestehenden Glaskörper befinden, so daß das Lösungsmittel allseitig Zutritt hat. Das in einem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzte Lösungsmittel wird mit einem motorisch betriebenen Glasrührer oder durch Durchleiten eines geeigneten Gases durchgerührt. Der Gewichtsverlust in der Stde. auf 1 qcm Oberfläche ergibt die spezifische Löslichkeit. (Metall u. Erz 17. 377—81. 8/9. 402—8. 22/9. 1920. Aachen, Inst. für Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

R. Brauns, Gustav Seligmann †. Nachruf für den hervorragenden Mineralienkennner und -sammler. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1920. 366—68. Okt. [Juli.] 1920. Bonn.) BISTER.

Georg Kalb, Gesetzmäßige Aufwachsung der Krystalle und Zwillingungsverwachsung. (Vgl. Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1920. 65; C. 1920. III. 76.) Vf. geht zunächst kritisch auf eine bisher von ihm übersehene Arbeit von A. JOHNSEN (N. Jahrb. f. Mineral. Beil. 23. 237) ein und stellt dann, im Widerspruch zu C. VIOLA, auf Grund von Betrachtungen von JOHNSEN den Satz auf, daß bei der Zwillingungsverwachsung Krystalle, die in der Krystallgestalt besonders vorherrschende Elemente besitzen, mit den nicht vorherrschenden Elementen verwachsen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1920. 285—88. Sept. [12/5.] 1920. Fulda.) BISTER.

Georg Kalb, Gesetzmäßige Aufwachsung der Krystalle und die Krystallstruktur. (Vgl. Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1920. 285; vorst. Ref.) Vf. führt die von R. SCHMIDT (Diss., Halle 1911, N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 13) gemachten Beobachtungen über Beschaffenheit und Entstehung parallelfaseriger Aggregate von *Steinsalz* und von *Gips* für seine Anschauungen über die gesetzmäßige Aufwachsung der Krystalle an. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1920. 321—23. Oktober 1920. Fulda.) BISTER.

Rudolf Scharizer, Die Bragg'schen Krystallgitter und die Spaltbarkeit. Der Vergleich von Spaltbarkeit u. Raumgitter bei Diamant, Pyrit, Fluorit, Zinkblende und Steinsalz führt zu folgenden Schlüssen; Spaltung nach Ebenen, parallel, welchen die Netzebenen nach Scharen angeordnet sind, erfolgt nur dann, wenn die Scharen mit gleichen Atomen besetzte Netzebenen einander zuwenden. Auch wo die Netzebenen nicht nach Scharen angeordnet sind, kann Spaltbarkeit nach Ebenen bestehen; nur müssen dann die gleich entfernten Netzebenen gleichartig mit Atomen besetzt sein. Sind im Raumgitter eines Minerals mehrere solche Netzebenen vorhanden, so ist die Spaltbarkeit besser entwickelt parallel jenen Netzebenen, welche die größte Netzdichtigkeit aufweisen. Sind in einem Raumgitter beide Möglichkeiten gegeben, so scheint die Spaltbarkeit nach scharenweise angeordneten Netzebenen bevorzugt zu sein. (Ztschr. f. Krystallogr. 55. 440—43. 1/2. 1920. [10/2. 1916.] Graz.) BISTER.

Arthur Russell, Über das Vorkommen von Cotunnit, Anglesit, Leadhillit und Bleiglanz auf geschmolzenem Blei von dem Wrack des Branders „Feuerbrand“ in Falmouth Hafen, Cornwall. Das eigenartige V. der genannten Mineralien und ihre kristallographischen und physikalischen Eigenschaften werden beschrieben. Es sind dieselben Prodd. entstanden, wie unter den gleichen Verhältnissen bei dem von A. LACROIX (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 276; C. 1910. II. 1242) beschriebenen V. an einem sehr alten, in 40 m Meerestiefe gefundenen Wrack bei Mahdia an der Küste von Tunis, während sich an dem ca. 2000 Jahre alten Wrack von Laurium in Griechenland bei gleichzeitiger Einw. des Meerwassers und der Luft vorherrschend Oxychloride bildeten. (Mineral. Magazine 19. 64—68. Sept. [16/3.*] 1920.) BISTER.

R. Köchlin, *Über neue Mineralien — Nauruit*. Amorphes, kolloidales Ca-Phosphat, $3(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8) + [\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaFe}]$; spröde, weiß, blau, gelb, braun, harzähnlich im Phosphat der Südeinsel Nauru. — *Schanjauksit*. Fast reines Al-Oxyhydrat, ca. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, amorph, glas- bis perlmutterglänzend; auf Spalten des Dolomits der Moskauer Gegend vorkommend. — *Stibiobismuthinit*. Aggregate langsäuliger Krystalle mit polysynthetischer Struktur und Spaltbarkeit von Nacozari, Sonora, Mexiko. Zus. $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{S}_7$. — *Tolypit*. Fe-reicher, in H_2SO_4 l. Chlorit, pleochroitisch: bläulichgrün bis bräunlichgelb. — *Shattukit*, derb körnig, sphärolithisch, faserig. D. 3,79. Zus. $2\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — *Meyerhofferit*. Triklin $a : b : c = 0,7923 : 1 : 0,7750$, $\alpha = 89^\circ 32'$, $\beta = 78^\circ 19'$, $\gamma = 86^\circ 52'$, säulig bis tafelig. Härte 2; D. 2,120. Verwitterungsprod. des Inyoits. — *Lucinit*, rhombisch $a : b : c = 0,9774 : 1 : 0,026$. Spröde, grün, glasglänzend. Härte 5, D. 2,52. V. Utahit Hill, nordöstlich Lucin, Boxelder Co., Utah. — *Ferdinandit*, derb kryptokrystallin, selten in rechteckigen Tafeln, trübgrün. Zus. $\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. V. Minasragra in Peru. — *Minasragrit*, monoklin (?), körnig, feintraubig oder sphärolithisch, blau, glasglänzend, stark pleochroitisch tiefblau bis farblos. Zus. $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. V. als Ausblühung auf Patronit zu Minasragra, Peru. — *Pintadoit*. Dunkelgrüne Ausblühung, schwach pleochroitisch ins Gelbgrüne. Zus. $2\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. V. als Überzug auf den Sandsteinwänden des Canyon Pintado, San Juan Co., Utah. — *Joanit*, rhombisch, feinkörnig, bräunlichgelb. Pleochroismus braungrünlichgelb. Zus. $2\text{UO}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. V. Temple Rock auf der San Rafael Swell, Emery Co., südwestlich Greeneriver, Utah. — *Bazzit*. Hexagonal, kleine Säulchen, oft faßförmig, glasglänzend, himmelblau, stark dichroitisch: blaßgrünlichgelb bis tiefhimmelblau. Zus. Silicat von Se mit anderen seltenen Erden, Fe und etwas Na. V. auf Krystallen von Quarz und rotem Orthoklas mit Muscovit, Laumontit und Albit von Baveno. (N. Jahrb. f. Mineral. 1920. I. 143—46. 7/8. 1920; Mitt. d. Wiener Min. Ges. 34. 28—34. 1916.)

BISTER.

Ryoichi Ōhashi, *Notiz über den bleihaltigen Baryt von Shibukuro, Präfektur Akita, Japan*. (Vgl. College Magazine „Hokko“ des Akito Mining College 1918.) Der Baryt kommt an dem genannten Ort am westlichen Abhang des Yakeyama Vulkans im Bezirk Ou in 3 Formen vor, als wohldefinierte Krystalle an den Wänden von Spalten, aus denen h. Quellen hervorkommen, als Krusten an der Mündung eines kleinen Geysirs und als Kruste auf dem Geröll und Gestein fließender h. Wässer. In den beiden ersten Fällen ist die Temp. des W. ca. 100° , im letzteren, in welchem der Baryt Pb-haltig ist, ca. $40\text{—}50^\circ$. Solcher Pb-haltiger Baryt ist bereits von Hokuto in Taiwan (Formosa) beschrieben und mit dem eigenen Namen *Hokutolit* belegt worden. Es handelt sich aber um gewöhnlichen Baryt, der in isomorpher Mischung wechselnde Mengen von Anglesit enthält. Der Pb-Gehalt ist größer in den gelben Zonen des Minerals, als in den weißen. Das Mineral von Shibukuro ist immer radioaktiv. Außerdem scheint ihm eine Lumineszenzeigenschaft eigentümlich zu sein, da die Wrkg. des Minerals auf die photographische Platte gering ist beim Durchgang durch einen trüben Gegenstand (schwarzes Papier, Al-Folie, Sn-Folie oder selbst halbdurchsichtiges rotes Papier), dagegen kräftig durch durchsichtige Gegenstände wie Glas, Celluloid, Selenit, Glimmer. (Mineral. Magazine 19. 73—76. Sept. [15/6.*] 1920. Mining College, Akita.) BISTER.

I. Bellucci und L. Grassi, *Über einen Fluorapatit aus Latium mit bemerkenswertem Cergehalt*. In den im Peperino von Ariccia eingeschlossenen Knollen findet sich in zahlreichen kleinen, leuchtenden, blaßmaragdgrünen Krystallaggregaten von radialfaseriger Struktur ein Apatit mit $5,2\%$ seltenen Erden. Die Trennung von den mit dem Apatit vergesellschafteten Mineralien, hauptsächlich Olivin und Biotit, und der Analysegang werden eingehend beschrieben, und die Fragen nach

der Bindungsart der seltenen Erden und der Konst. des ganzen Minerals werden erörtert. (Gazz. chim. ital. 49. 232—46. 20/1. 1920. Rom, Chem. Inst. d. Univ.) Bi.

Cecil Stevenson Garnett, *Farbstoffe in rotem und blauem Fluorit*. Vf. fand in der Nähe der „Blue John“ Mine einen tiefblauen Fluorit; die Farbe verändert sich kaum durch Extraktion mit Chlf., Bzl. und Ä. Mit einem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure läßt der Farbstoff sich zerstören. Auch Erhitzen des Minerals für sich allein auf genügend hohe Temp. hinterläßt einen farblosen Fluorit. Es wurde weiter eine Dest. des Materials vorgenommen, die neben einem gelbbraunen Öl ein brennbares Gas lieferte. Unter dem Mikroskop zeigte sich die gefärbte Materie schichtweise in dem Mineral verteilt. Die Probe des sehr seltenen roten Fluorits verdankt ihre Farbe nicht organischer Materie, da sie gegen längere Einw. der Rotglut beständig ist. Sd. HCl oder HNO₃ entfernt den Farbstoff vollständig. Die Lsg. enthält seltene Erden. Auch hier ist nach dem mkr. Befund der Farbstoff schichtweise verteilt, doch ist die Verteilung eine etwas andere wie bei der blauen Modifikation. (Journ. Chem. Soc. London 117. 620—22. Mai. [7/4.] 1920. Sheffield Univ.) BYK.

O. Pufahl, *Mitteilungen über Mineralien und Erze von Südwestafrika, besonders solche von Tsumeb*. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften u. Analysen folgender Mineralien von Tsumeb werden gegeben: *zinkreiches Arsenfahlerz*, *Mimetesit*, *Mottramit* und *Cuprodescloizit*. Außerdem wird ein *neues Blei-Kupferarsenat* von Tsumeb beschrieben. Das hellolivgrüne (graugrünliche) Mineral begleitet große Azuritkrystalle. Es war größtenteils von einer abwasehbaren gelblichen Schicht einer dem Bauxit ähnlichen M. bedeckt. Es besteht aus Krystallaggregaten und gekrümmten aufgewachsenen Krystallen von dem Olivinit sehr ähnlicher Form. Meßbare Individuen waren nicht vorhanden. Die Analyse entspricht der Zus. $2\text{Pb}_2(\text{AsO}_4)_3 \cdot \text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{Cu}(\text{OH})_2$. D. 6,19. Härte 3. Strich und Farbe des Pulvers blaßapfelgrün oder grünlichweiß. Bruch glasglänzend. Krystallflächen überwiegend matt, rau und geriefelt. H. schwache HNO₃ und HCl lösen leicht zu grünlicher Lsg., aus der die entsprechenden Pb-Salze beim Abkühlen ausfallen. Vf. schlägt nach dem Vorsteher der deutschen Bergbehörde in Südwestafrika Bergart DUFT den Namen *Duftit* für das Mineral vor. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1920. 289—96. Sept. [27/5.] 1920. Berlin, Probielab. für Bergbau. Techn. Hochschule.) BISTER.

F. P. Mennell, *Seltene Zink-Kupferminerale aus der Rhodesian Broken Hill Mine, Nordrhodesia*. Es werden beschrieben: *Aurichalcit*, ein W. haltiges basisches Zink-Kupfercarbonat. Blaßblaugrüne, oft haarförmige Krystalle in den Höhlungen des oxydierten Zinkerzes, l. in Säuren unter Schäumen, hinterläßt beim Erhitzen unter W.-Abgabe einen schwarzen Rückstand. — *Veszelyit*. Einzelne wohlcharakterisierte und gut meßbare Krystalle des W. haltigen basischen Zink-Kupferphosphats. Monoklin, Farbe tief ultramarinblau, Strich fast weiß, vollständig durchsichtig, glasartiger Glanz, Härte $3\frac{1}{2}$ —4, nicht pleochroitisch. Flammenfärbung grün, dekrepitiert beim Erhitzen unter Schwarzfärbung und Abgabe von 17,6% W. Ll. in kalter HCl, wl. in NH₃ (tiefblaue Lsg.). Enthält wenig oder kein As, daher vielleicht der Unterschied in der Färbung von dem mehr grünlich blauen Veszelyit von Moravicza, Ungarn. (Mineral. Magazine 19. 69—72. Sept. [15/6.*] 1920.) Bi.

Henry Hubert, *Neue Kontakterscheinungen der Diabase in französisch Westafrika*. Die beschriebenen Kontaktprodd. diabasischer Ergüsse hauptsächlich mit Kalksteinen sind vielfach dieselben Mineralien, welche auch bei Kontakten mit sauren Gesteinen entstehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 187—89. 19/7. [12/7.*] 1920.) BISTER.

B. Schimpe, *Einige Bemerkungen über Süd-Rhodesien*. Schilderung der geo-

logischen und bergmännischen Verhältnisse. (Metall u. Erz 17. 381—83. 8/9. 1920.)

GROSCHUFF.

A. Laoroix, *Über das Vorkommen eines Silicates des Scandiums und des Yttriums in Madagaskar, Thortveitit*. Vf. hat unter den im Pegmatit von Befanamo, östlich von Ankazobé, gesammelten Mineralien das einzige bisher bekannte, in Iveland in Norwegen gefundene Mineral mit einem erheblichen Sc-Gehalt, den Thortveitit, $(Sc, Y)_2Si_2O_7$, festgestellt. Die unvollständigen, bis 10 cm langen rhombischen Krystalle sind klar, gelblichgrün, stellenweise durch Hämatiteinschlüsse rot marmoriert, nicht meßbar und zeigen gewisse auch bei anderen Pegmatitmineralien auftretende Deformationen; durch Verwitterung werden sie weiß und opak. D. 3,55. Die von DE GRAMONT vorgenommene Spektralanalyse zeigt neben vorherrschendem Scandiumgehalt Yttrium und Neoytterbium, außerdem ein wenig Zr, Al und Ti. Die spektralanalytische Unters. anderer Mineralien der Gegend hat das V. von Sc auch in einem Cymophan von Miakonjovato, in der Nähe von Befanamo, erwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 421—23. 23/8. [17/8.*] 1920.)

BISTER.

L. von zur Mühlen, *Über einen neuentstehenden Magnesitbergbau am Galgenberge bei Zobten in Schlesien*. Der Serpentin des Galgenberges ist im südlichen Teil zu einer milden, braunroten M., dem Roten Gebirge, verwittert. Dieses, durch die Wrkg. kolloider Lsgg. entstanden, stellt selbst ein festes Kolloid dar, eine zellige Kieselsäure-M., deren Hohlräume teilweise mit Eisenoxydhydrat ausgefüllt sind. Mit zunehmendem SiO_2 -Gehalt wird das Gestein härter. Bei der B. dieses Verwitterungsprod. ist das im Serpentin fein verteilte Ni in Lag. gegangen und hat sich als W. haltiges Ni-Silicat in den unteren Lagen der Verwitterungsrinde angereichert. — Das häufigste Mineral im unverwitterten Serpentin und im roten Gebirge ist der dichte Magnesit, entstanden durch Auslaugung der Magnesia-verbh. aus dem Serpentin und Anreicherung durch kolloide Lsgg. in den tieferen Lagen des Gesteins; später ging er in feinkrystallisierten Zustand über. Die Spaltenausfüllungen von Magnesit sind außerordentlich großen Schwankungen in der Mächtigkeit ausgesetzt. Mit zunehmender Tiefe werden die Magnesitgänge immer freier von Serpentin, und das Mineral nimmt zu an D., Festigkeit u. Hochwertigkeit. (Ztschr. f. prakt. Geologie 28. 155—58. Okt. 1920.)

BISTER.

G. Laubmann und **H. Steinmetz**, *Phosphatführende Pegmatite des Oberpfälzer und Bayerischen Waldes*. Die Pegmatite von Marchafey, von Wildenauplößberg, östlich, bezw. südlich von Tirschenreuth, von Pleystein und von Hagendorf im Oberpfälzer Wald, sowie der vom Hühnerkobel bei Rabenstein im Bayerischen Wald werden ihrer mineralischen Zus. nach beschrieben. Die paragenetischen Verhältnisse lassen erkennen, daß die Mineralgesellschaft in zwei verschiedenen Perioden entstanden ist, deren zweite vorherrschend aus Phosphaten thermaler B.-Weise besteht, die sich von den auch während der ersten Periode gebildeten Phosphaten physikalisch und chemisch streng unterscheiden. In dem Pegmatit von Pleystein sind besonders auffällig die Krystalle von *Strengit* u. *Phosphosiderit* von außergewöhnlicher Vollkommenheit und Reichhaltigkeit der kristallographischen Ausbildung. In dem Pegmatit von Hagendorf sind außerdem zwei neue Mineralien gefunden worden: *Phosphophyllit*, ein farbloses oder weißes bis lichtblaues Phosphat, manchmal in glänzenden, flächenreichen Krystallen von glimmerähnlicher Spaltbarkeit in den Höhlungen des ausgelaugten und zerfressenen Triplits. Monoklin prismatisch, $a : b : c = 1,0381 : 1 : 1,7437$; $\beta = 90^\circ 28'$. Härte 3—4. D. 3,081. Zus. $3R_2P_2O_8 \cdot 2Al(OH)SO_4 \cdot 9H_2O$. Die Krystalle haben nicht alle gleiche Zus., worauf vielleicht ihr verschiedener Habitus zurückzuführen ist. — *Phosphoferrit*, ein saures Phosphat der Zus. $2H_3PO_4 \cdot R^H_9(PO_4)_6$, überwiegend Ferrophosphat. Trübe weiße, lichtgrünlichgelbe oder lichtgraugrüne, fettglänzende, derbe, kristalli-

nische MM. oder von säulenförmiger Ausbildung mit Quarz, Triphylin oder Triploidit verwachsen. Uebener splitteriger bis muscheliger Bruch. Härte 4—5. D. 3,165. — Aus dem Pegmatit vom Hühnerkobel wird ein neues wachsgelbes, fettglänzendes Phosphat beschrieben, das seiner nahen Beziehung zum Kakoxen wegen *Xanthoxen* benannt worden ist und schon auf vielen älteren Sammlungsstücken nachweisbar, aber bisher nicht beachtet worden ist. Strahlig blätterige Aggregate oder kleine Kryställchen von gipsähnlicher Form, monoklin tafelig. D. 2,844. Ll. in k. HCl oder warmer HNO₃. Wird beim Glühen schwärzlich. Die qualitative Analyse ergab neben H₃PO₄ als Hauptbestandteil Fe, vorwiegend in der Ferriform, erheblich weniger Mn und Ca und in noch nachweisbarer Menge Al und Mg. (Ztschr. f. Krystallogr. 55. 523—86. 1/2. 1920. [1914—19.] München.) BISTER.

F. M. Wichman, *Der Ophir-Bergbaudistrikt, Utah*. Eine geologische Studie dieses Bergbaudistriktes u. ein Vergleich mit dem Tinticdistrikt. (Engin. Mining Journ. 110. 560—63. 18/9. 1920.) DITZ.

Adolf Smekal, *Über den im Hochgebirge bei Steinschlag auftretenden Geruch*. (Vgl. Naturwissenschaften 7. 458; C. 1919. III. 315; Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1919. 227; C. 1919. III. 1042). Vf. erinnert an den nicht mit der Erklärung A. JOHNSENS in Widerspruch stehenden, beim Steinschlag im Hochgebirge auftretenden brenzlichen Geruch oder Schwefelgestank, den er sowohl in den nördlichen Kalkalpen, wie in der Urgesteinzone bemerkt hat. Für die Entstehung des brenzlichen Geruchs könnte Versengung von Flechten auf u. in dem Kalkstein in Frage kommen, während der Schwefelgestank vielleicht auf einen minimalen Gehalt des Urgesteins an Pyrit zurückgeführt werden kann. (Naturwissenschaften 8. 496. 18/6. [April] 1920. Wien.) BISTER.

B. Brandt, *Über den Geruch brechenden Gesteins*. (Vgl. Naturwissenschaften 8. 496; vorst. Ref.). Vf. hat folgende Arten von Gerucherscheinungen beim Bruch von Gesteinen beobachtet: 1. Staubgeruch bei plötzlichen MM.-Umlagerungen, wahrscheinlich durch Einw. feinsten Gesteinstaubes auf die geruchempfindliche Schleimhaut, hauptsächlich in tonigen und mergeligen Gesteinen, Kalken und Sandsteinen. 2. Versengungsgeruch in angewitterten zerklüfteten Gesteinen, identisch mit SMEKALS „brenzlichem“ Geruch. 3. Fauliger Geruch in bituminösen Sedimenten. Der Geruch ist nachhaltig u. gerade an frischen unangewitterten Bruchflächen besonders intensiv. 4. „Chemischer Geruch“, erinnert an die Luft chemischer Laboratorien und scheint von einem Stoffe auszugehen, der unter der Wrkg. des Bruches neugebildet wird. Kommt, wie der Versengungsgeruch, sowohl in Sedimenten, wie in Urgesteinen vor, aber in unangewitterten Teilen derselben. Vermutlich mit dem „Schwefelgestank“ identisch. Imprägnation mit Pyrit ist auch beim Kalkstein nicht ausgeschlossen, in dem Vf. diesen Geruch gerade beobachtet hat. (Naturwissenschaften 8. 689—90. 20/8. [11/7.] Belzig i. M.) BISTER.

J. H. J. Poole, *Der Radiumgehalt der Gesteine des Loetschbergtunnels*. Die Untersuchungsmethode war die von JOLY (Philos. Magazine [6] 21. 134; C. 1911. II. 1105). Eine Tabelle gibt den Ra-Gehalt in Funktion der Entfernung vom Tunnelingang. Eine starke Änderung des Ra-Gehalts den Tunnel entlang findet nicht statt. Der für den Gasterngranit gefundene Ra Gehalt erscheint recht gering. Der mittlere Gehalt für die Kalk- und Schistosegesteine erscheint höher als der übliche Durchschnitt für Kalkgesteine. Der mittlere Gehalt fällt zwischen die Grenzen, zwischen denen nach JOLY der Ra-Gehalt von Gesteinen der Erdoberfläche überhaupt liegt, nämlich 2,0—2,5·10⁻¹² g per g Gestein. (Philos. Magazine [6] 40. 466—71. 1/10 [Mai] 1920. Iveagh, Geological Lab.) BYK.

Jakow Seldes, *Die Naphthalagerstätten der Umgegend von Boryslaw-Tustanowice*. Vf. gibt eine eingehende stratigraphische Übersicht der Randzone u. des tektonischen Aufbaus des Gebiets von Boryslaw-Tustanowice; er versucht den Be-

weis zu erbringen, daß einzig und allein die Menilitschiefer das Muttergestein des Erdöls sind, und daß die oberen Erdölhorizonte nur durch Migration mittels Capillarität Erdölansammlungen erhalten haben. Der tektonische Bau des fraglichen Gebiets ist außerordentlich kompliziert. An vielen Stellen werden weitab vom Rande des Gebirges jungtertiäre Gesteine unzweifelhaft unter Kreideschichten gefunden; es muß also eine randliche Deckenüberschiebung vorliegen. Auch eine Überschiebung der Menilitschiefer über die jüngeren Sedimente hat Vf. festgestellt. Die nördliche Überschiebung ist die ältere; sie hat auch die späteren Bewegungen bestimmt. (Petroleum 16. 499—503. 20/9. 539—41. 1/10. 608—11. 20/10. 641—44. 1/11. 1920. Wien.)

ROSENTHAL.

M. Giua, *Beobachtungen über den Guano von Sardinien*. Die untersuchten Ablagerungen von Fledermausguano aus den großen Höhlen im Kalkstein von Sardinien haben sehr wechselnde Zus. und bieten alle Übergänge dar von vorwiegend ammoniakalischem zu phosphatischem, fast von organischem Stickstoff freiem Guano. Hauptsächlich in der Nähe der Grottenwände finden sich weiße Schichten, Bänder von zerreiblichem, sehr leichtem, sich fettig anfühlendem, N-freiem Material von der Zus. eines gewöhnlichen Phosphorits, bestehend aus Tricalciumphosphat, CaCO_3 , SiO_2 und Spuren von Fe_2O_3 , Al_2O_3 und MgO . Ähnliche Ablagerungen von Ca- und Al-Phosphat (*Minervit*) sind schon in Höhlen in Tunis u. Tonking gefunden worden. Vf. hält das von ihm beobachtete V. fast reinen Ca-Phosphats in der Guanogrotte von Borutta für eine Bestätigung der Hypothese der B. vieler Phosphatlager aus Guanoablagerungen. (Gazz. chim. ital. 49. 246 bis 249. 20/1. 1920. Sassari, Lab. d. allg. Chemie d. Kgl. Univ.)

BISTER.

G. T. Prior, *Die Klassifikation der Meteorite*. (Vgl. Mineral. Magazine 18. 349; C. 1920. II. 773). Vf. stellt ein System der Meteorite auf, für welches charakteristisch ist, daß die 4 Klassen der Meteorite (1. Meteoreisen oder Siderite, 2. Eisensteine oder Siderolithe und Meteorsteine oder Aërolithe, letztere zerfallend in 3. Chondrite und 4. Achondrite) durchgehend in je 4 Gruppen geteilt werden nach dem Ni-Gehalt im Verhältnis zum Fe-Gehalt. (Mineral. Magazine 19. 51—63. Sept. [20/1.*]. 1920.)

BISTER.

L. de Luise, *Über die Gegenwart des Lithiums in den Salzen der Fumarolen des Vesuvs*. Wegen konstanter negativer Befunde wurde bisher als sicher angenommen, daß Li in den Mineralien des Vesuvs nicht vorkommt. Nach Feststellung der Li-Linie bei einer von vielen spektroskopischen Unterss. von Salzausscheidungen von Vesuvfumarolen ist es dem Vf. jetzt gelungen, aus 180 g des Salzes ca. 1 g LiCl zu isolieren. (Gazz. chim. ital. 49. 328—29. 20/1. 1920. Portici, Lab. d. allg. Chemie d. Kgl. Hochschule für Agrikultur.)

BISTER.

D. Organische Chemie.

Edmund O. von Lippmann, *Zur Geschichte des Alkohols*. Vf. weist hin auf eine in neuester Zeit veröffentlichte Arbeit von K. SUDHOFF, deren Gegenstand das große Breslauer Compendium der salernitanischen Medizin bildet, und stellt fest, daß seine früher gemachten Angaben (Chem.-Ztg. 41. 865; C. 1918. I. 266) über die erste Erwähnung des A. nach der Mitte des 12. Jahrhunderts richtig sind. (Chem.-Ztg. 44. 625. [24/8].)

WEGE.

Howard Mc Kee Elsey, *Die Alkylamine als Lösungsmittel*. Es sind die Löslichkeiten einer Reihe von Salzen in NH_3 , Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Dimethyl- und Trimethylamin. bei Zimmertemp. untersucht. In den Aminen sind sehr wenige Salze löslich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2080—85. Okt. [6/7]. 1920. Lawrence, Univ. of Kansas.)

STEINHORST.

Alph. Mailhe und F. de Godon, *Katalytische Darstellung von Essigsäure auf*

trockenem Wege. (Caoutchouc et Guttapercha 17. 10574—76. 15/10. 1920. — C. 1920. III. 231.)

FONROBERT.

Karl Stosius und Karl Wiesler, Über den Ort der Doppelbindung bei der Ricinolsäure. Bei Darst. von Azelainsäure aus Ricinusöl (Biochem. Ztschr. 108. 75; C. 1920. III. 710) mit KMnO_4 nach MAQUENNE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 21. 1061; C. 1900. I. 250) erhielten Vff. neben jener in ungefähr gleicher Menge Korksäure, wie auch ARPPE (LIEBIGS Ann. 120. 288. 124. 86) bei Oxydation mit HNO_3 . Nachdem für die Ricinolsäure durch NOORDUYN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 38. 317; C. 1920. I. 731) endgültig die Konstitution $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ erwiesen ist, konnte entweder an eine Oxydation primär gebildeter Azelainsäure zur Korksäure oder an die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen jener Säure und der isomeren $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ unter dem Einfluß von Alkali nach Art der von FITTIG studierten Umlagerungen gedacht werden. Vff. konnten nun aus Azelainsäure in alkal. Lsg. mit KMnO_4 unter gleichen Bedingungen wie bei der Oxydation der Ricinolsäure keine Spur von Korksäure erhalten, wonach nur die zweite Annahme bleibt. (Biochem. Ztschr. 111. 1—7. 9/11. [31/7.] 1920. Wien, Krankenanst. Rudolfstiftung.) SPIEGEL.

E. H. Leslie und C. D. Carpenter, Umstände, die die Umwandlung von Natriumformiat in Oxalat beeinflussen. Es ist die Einw. der Temp., des Druckes und von Alkali auf diese Umwandlung untersucht worden, und es hat sich dabei gezeigt, daß eine genaue Kontrolle der Temp. erforderlich ist, und daß die besten Bedingungen für diese Umwandlung sind: eine Alkalität von etwa 1% des Formiats an NaOH , ein Druck von etwa 14 Zoll Hg und eine Temp. von 350° . (Chem. Metallurg. Engineering 22. 1195—97. 30/6. 1920.) RÜHLE.

H. I. Waterman und J. Groot, Der Einfluß verschiedener Stoffe auf die Alkalisplaltung der Monosen und die Rohrzuckerinversion durch Salzsäure. IV. (Vergl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 26. 526.) α - und β -Naphthylamin üben in alkal. Lsg. keine Einw. auf die Spaltung der Glucose aus, verhalten sich in HCl -Lsg. fast wie einbasische Säuren. — *o*-Phthalsäure, Zimtsäure u. *o*-Cumarsäure stören in verd. alkoh. Lsg. die Inversion durch HCl kaum. In alkal. Lsg. verhält sich *o*-Phthalsäure zweibasisch, α -Naphthoesäure einbasisch, Zimtsäure einbasisch und Cumarsäure einbasisch. — α - u. β -Naphthol, α -Naphthoesäure u. 2,3-Oxynaphthoesäure haben selbst in fast 50%ig. alkoh. Lsg. kaum eine Einw. In alkal. Lsg. verhalten sich α - u. β -Naphthol, β -Naphthoesäure, 2,3-Oxynaphthoesäure und 1,2-Oxynaphthoesäure wie einbasische Säuren. Deshalb ist für beide die Ketoform wahrscheinlich. — 2,6-Naphtholsulfosaures Na. — Schöffersalz wirkt einbasisch, zeigt in HCl -Lsg. keine Einw.; ebenso verhalten sich 2,6,8-naphtholdisulfosaures Na-Salz und *p*-phenolsulfosaures Na. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 676—88. 31/1. [Jan.*] 1920. Delft, Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule.) HARTOGH.

Werner Teschendorf, Untersuchungen über Neubildung von diastatischem Ferment außerhalb lebender Zellen. Auch bei Einbaltung der neuen Vorschriften von BIEDERMANN (Fermentforschung 2. 458; C. 1919. III. 635) gelang kein Abbau der Stärke bis zum achromischen Punkt, auch nicht auf Zusatz von Speichelasche, falls die Präparate nicht bakteriell verunreinigt waren. Ebenso wurde bei Nachprüfung der Verss. von SCHWIENING (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 58. 222) keine spontane Zers. der Stärke in Ggw. von Eiweiß gefunden, falls für Keimfreiheit der Lsgg. gesorgt wurde. (Fermentforschung 4. 184—90. 2/11. [20/6.] 1920. Berlin, Städt. RUDOLF VIRCHOW-Krankenhaus.) SPIEGEL.

K. Scheringa, Die Adsorption von Cellulose (Filtrierpapier) und Stärke, ein Beitrag zur Kenntnis der Durchtränkung. Die Zugabe von bei 120° getrocknetem Filtrierpapier hatte auf NaCl keine Einw. NaOH wurde aus konz. Lsg. mehr

adsorbiert als aus verd. Der Befund an *Chininhydrochlorat* war bei Ggw. von Filterpapier etwas höher. *Kodein* wird deutlich resorbiert. CuSO_4 wird aus starker Lsg. schwach negativ, aus sehr verd. Lsg. positiv adsorbiert. Da eine völlig trockene Faser die Konz. verschiedener Salzlsgg. nicht merkbar ändert, lassen sich Schlüsse auf die Theorie der Durchtränkung ziehen. Die Ansicht von BACHMANN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 73. 125; C. 1912. I. 628) wird hierdurch gestützt. Die gequollene Substanz ist ein kolloid-disperses System, dessen Dispersität aber sehr verschieden sein kann. Durch Stärke wird NaCl in verd. Lsgg. relativ stärker adsorbiert. CuSO_4 wird aus verd. Lsgg. viel mehr adsorbiert, aber nach Zusatz von wenig HCl fast völlig wieder frei. Trockene Stärke u. trockene Gelatine adsorbieren negativ. CuSO_4 wird auch durch Stärke in konz. Lsgg. negativ, in schwächerer Lsg. positiv adsorbiert. Verss. zum Nachweis kondensierter Gase verliefen resultatlos, stark verd. wss. Albuminlg. wird nach Ansäuern mit Eg. u. Filtrieren vom Eiweiß befreit, Urin aber nicht. Vielleicht enthält er Stoffe, die die Adsorption hindern. Die Durchtränkung von Cellulose wird bedingt durch erweiterungsfähige Capillaren, die eine grob disperse Form bedingen. Die Adsorptionserscheinungen sind gegenüber manchen neutralen Körpern unbedeutend. Adsorptionen von Alkalien können durch Verunreinigungen bedingt sein. Schwermetalle u. Alkaloide werden aus nicht sauren, stark verd. Lsgg. positiv adsorbiert. Positive Kolloide werden durch Ausflockung erheblich zurückgehalten, negative nicht. Eiweißhaltiger Harn kann ohne Bedenken filtriert werden. Die große Dispersität der Stärke bedingt das Auftreten von selektiver Adsorption. (Pharm. Weekblad 57. 1239—94. 23/10. [6/8.] 1920. Utrecht, Zentr.-Lab.) HARTOGH.

J. Duclaux und E. Wollman, *Untersuchungen über die Cellulose und ihre Ester. Fraktionierte Fällung der Nitrocellulosen.* (Caoutchouc et Guttapercha 17. 10579—81. 15/10. 1920. — C. 1920. III. 233.) FONROBERT.

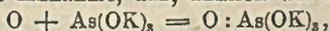
Karl Schulz, *Das ultraviolette Absorptionsspektrum des dampfförmigen Benzols.* (Vgl. R. WITTE, Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 17. 347; C. 1915. II. 223.) Die Arbeit schließt sich an die Unters. von WITTE an. Die Messungen sind an einem Konkavgitter von 6,47 m Krümmungsradius, also mit großer Dispersion vorgenommen. Eine große Schwierigkeit lag in der Herichtung einer ausreichenden Lichtquelle. Der kondensierte Al-Funke unter W. hat zwar eine ziemlich große Helligkeit, aber in dem in Betracht kommenden ultravioletten Gebiete ist bei so hoher Dispersion seine Wrkg. so gering, daß man nur bei Ausschaltung aller schwächenden Einflüsse und konz. Zusammenfassung möglichst vieler Strahlen bei höchstzulässiger Stromenergie diese Anordnung mit Aussicht auf Erfolg benutzen kann. Zu diesem Zwecke mußte Vf. ein Gefäß finden, das einer so hohen elektrischen Belastung standhält. Ein Gefäß aus Vulkanfaser erwies sich als einigmaßen brauchbar, da es durch seine Elastizität vor dem Zerbersten geschützt wird und andererseits auch die erforderliche Festigkeit zeigt. An der Vorderseite des Gefäßes erlaubt ein Fenster aus Quarz den Strahlen den Austritt. Eine starke Sammellinse dient dabei als Fenster. Bei Erzeugung des Funkens wurden die Elektroden an die Sekundärspule eines großen Funkeninduktoriums von etwa 30 cm Schlagweite angelegt. In die Primärspule wird der Strom einer Wechselstrommaschine von etwa 50 Wechseln in der Sekunde geschickt. Diese Maschine läuft als Transformator auf einer Achse mit dem treibenden Motor. Parallel zur Lichtquelle liegt an der Sekundärspule des Induktoriums eine Batterie Leydener Flaschen als Kapazität von etwa 30000 cm. Zwischen Induktorium und Al-Funkenstrecke ist eine Luftfunkenstrecke von 10—12 cm geschaltet. Eine weiter als selbständiger Kreis angelegte Funkenstrecke dient zur Sicherung des Induktoriums. Trotz aller Maßnahmen ergab sich erst nach wenigstens vier Stdn. eine ausreichende Schwärzung. Als Vergleichsspektrum diente Fe. Es wurden im

ganzen 75 Banden gemessen. Die Genauigkeit ist ein solche von $\pm 0,1$ Ångström. Die Struktur der erhaltenen Banden wird eingehend beschrieben. Vf. hat bei seiner hohen Dispersion nicht die Schärfe der Banden erreicht wie WITTE mit seiner niedrigeren Dispersion. Das Mittel aus sämtlichen Längsdifferenzen beträgt 92,1. Diese kann als maßgebend angesehen werden für die Zusammengehörigkeit verschiedener Banden zu einer Längsserie. Liegen Längsserien so ineinander, daß die gleichwertigen Glieder eine Differenz von etwa 16 aufweisen, so bilden diese Glieder Reihen. Die Reihen bestimmen die Gruppen, die zusammengefaßt die einzelnen Teilspektren darstellen. Über die Erscheinungen der Absorption in ihrem Zusammenhang mit der Molekularkonstitution läßt sich aus der Arbeit nichts Neues folgern. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 20. 1—35. August 1920. Bonn, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

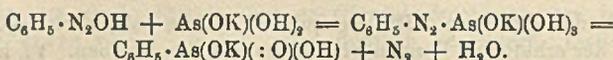
Arthur J. Hill und Erwin B. Kelsey, *Untersuchung über Amine*. VIII. Die Darstellung von Aminoacetanilid. (Vgl. VII.: Journ. Ind. and Engin. Chem. 12. 536; C. 1920. III. 915.) Um Hinweise für die Gewinnung von Aminen der allgemeinen Formel $RNHCOCH_2NH_2$ zu erhalten, wurden die Verf. der Darst. des einfachsten Amins, des Aminoacetanilids, $C_6H_5NHCOCH_2NH_2$, genauer untersucht. Im besonderen wurde die Einw. von alkoh. NH_3 auf Chloracetanilid und von Äthylaminoacetat auf Anilin untersucht. 550 g Chloracetanilid u. 11 kg 95%ig. A. (bei 10° mit NH_3 gesättigt) werden bei 20° 5 Tage sich selbst überlassen; nach dem Verdampfen unter vermindertem Druck auf $\frac{1}{4}$ des Volumens wird in 3500 ccm W. gegossen, wodurch sich die sekundäre Base ($C_6H_5NHCOCH_2NH$) als Öl abscheidet. Aus dem wss. Filtrat von derselben wird das Aminoacetanilid gewonnen. Es enthält 2 Mol. Krystallwasser. Die Ausbeute beträgt 424 g = 70%. Die sekundäre Base ist in k. W. unl. und kann aus w. W. oder A. unkrystallisiert u. gereinigt werden. Es wurden 78 g erhalten. Die tertiäre Base ($C_6H_5NHCOCH_2N$) wird bei diesem Verf. oft in kaum nachweisbaren Mengen erhalten. Sie bleibt beim Auflösen der sekundären Base in A. unl. zurück. In W., A., Ä., Bzl. unl., kann sie aus Eg. umkrystallisiert werden. F. 238—239°.

Verss., das Aminoacetanilid nach MAJERT, D.R.P. 59874, durch Erhitzen von Anilin mit dem salzsauren Salz des Äthylaminoacetats zu bekommen, hatten keine guten Ausbeuten im Gefolge. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1704—11. August [24/5.] 1920. New Haven, Conn., Chem. Abt. d. YALE-Univ.) J. MEYER.

Hans Schmidt, *Die Diazosynthese aromatischer Arsinsäuren und ihre theoretische Deutung im Zusammenhang mit ähnlichen Reaktionen*. Ein arsenhaltiges Nebenprodukt. Wie BART (D.R.P. 250264; C. 1912. II. 882) u. Vf. (D.R.P. 264924; C. 1913. II. 1439) unabhängig voneinander gefunden haben, tritt bei Einw. von Natriumarsenit auf Diazobenzolchloridlag. teilweise der Arsenrest an Stelle der Diazogruppe unter B. von Phenylarsinsäure in den Kern. Die Rk. tritt spontan ein und geht sehr schnell zu Ende. Ähnlich wie bei der analogen B. von Nitroverb. und Sulfosäuren aus Diazoverbb. mit salpetriger und schwefliger Säure geht auch hier das As aus dem dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand über. Zur Erklärung müßte man annehmen, daß die arsenige Säure nicht nach der Formel $As(OH)_3$, sondern nach der tautomeren Formel $HAs(:O)(OH)_2$ reagiert. Diese unbefriedigende Annahme wird vermieden, wenn man die arsenige Säure nach der WEBNERSchen Theorie als $[AsO_3H]H_2$ formuliert, doch fehlt hier die Erklärung, warum das im Komplex stehende H-Atom so leicht gegen den C_6H_5 -Rest austauschbar ist. Vf. bevorzugt die Annahme, daß, ähnlich wie bei der Oxydation:



primär eine durch Nebervalenzen vermittelte Anlagerung der Diazoverb. an die arsenige Säure und dann Abspaltung von W. und hier auch von N_2 stattfindet:



Derartige Rkk. lassen sich als eine Gruppe von Einführungsmethoden anorgan. Säurereste in C-Verbb. zusammenfassen, und zwar in folgenden Formulierungen: I. Die Säuren H_2SnO_3 , H_2SO_3 , HNO_2 , $[\text{H}_3\text{PO}_3]$, H_3AsO_3 und H_3SbO_3 können in Formen existieren, welche ein H-Atom in besonderer Bindung enthalten; diese labile Form wird stabilisiert, wenn der besonders gebundene H durch einen organischen Rest ersetzt wird. Der Eintritt des organischen Restes erfolgt bei H_2SnO_3 , H_2SO_3 , HNO_2 , $[\text{H}_3\text{PO}_3]$ und H_3AsO_3 bei Umsetzung der Salze mit organischen Halogeniden, bei H_2SO_3 , HNO_2 , H_3AsO_3 und H_3SbO_3 bei Umsetzung der Salze oder auch der freien Säuren mit Diazoverbb. unter Ausdruck von N_2 . — II. Die in I. angeführten Säuren, bezw. ihre Salze können in einer der Anlagerung von O vergleichbaren Weise Alkylhalogenide, bezw. Diazoverbb. anlagern, wobei unter Austritt von Halogenalkali, bezw. H_2O und im letzteren Falle auch von N_2 Abkömmlinge der höherwertigen gesättigten Säuren entstehen. Die günstigste Bedingung für die Umsetzung von Diazoverbb. mit arseniger Säure ist neutrale oder schwach saure Rk. Isodiazobenzolalkali gibt auch bei langem Erwärmen mit Natriumarsenitlsg. nur ganz wenig Phenylarsinsäure. Außer einigen arsenfreien Nebenprodd. (Bzl., Azobenzol u. a.) treten auch arsenhaltige Nebenprodd. auf, deren hauptsächlichste als *Phenylphenylenarsinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$, erkannt wurde. Ein analoges Nebenprod. wurde aus m-Nitrodiazobenzol, nicht aber aus o-Nitrodiazobenzol erhalten. Da die Phenylphenylenarsinsäure nicht durch Einw. von Diazobenzol auf fertig gebildete Phenylarsinsäure entsteht, ist anzunehmen, daß im Augenblick der Umsetzung des Diazorestes mit der arsenigen Säure ein H-Atom (wahrscheinlich o- oder p-) des Kerns der Substitution zugänglich ist. Dies bestätigt die Theorie von CAIN (Journ. Chem. Soc. London 91. 1049; C. 1907. II. 587).

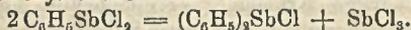
Experimentelles. *Phenylarsinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3\text{H}_2$. Aus Benzoldiazoniumsulfatlg. und Kaliumarsenitlsg. Die erst alkalisch u. dann wieder sauer gemachte filtrierte Lsg. wird stark eingengt. Farblose Nadeln aus W. oder CH_3OH . F. 156° unter Wassercrabbgabe. Kann über das Mg-Salz gereinigt werden. — *Phenylphenylenarsinsäure* (s. o.). Fast farbloses, kristallinisches Pulver (aus W. oder besser verd. A.), ll. in A., Alkali und NH_3 . Bei 300° noch nicht geschmolzen. Bei höherem Erhitzen schmelzen unter Aufschäumen. Gibt mit Magnesiamixtur in verd. Lsg. beim Kochen Nd. von Mg-Salz, beim Erwärmen mit Hydrosulfid in alkal. oder unterphosphoriger Säure in alkoh. Lsg. Nd. von gelber Arsenoverb. — *o-Nitrophenylarsinsäure*. Schwach gelbe Nadeln aus W., fast farblose Nadeln aus A. F. ca. 232° unter Aufblähen. Beim Erhitzen lebhaftes Verpuffen unter Rußabscheidung. Gibt beim Kochen mit Magnesiamixtur kein unl. Mg-Salz, sondern erst bei langem Stehen bei gewöhnlicher Temp. — *m-Nitrophenylarsinsäure*. Blättchen aus W. Schm. beim Eintauchen in ein 200° heißes Bad und erstarrt dann schnell wieder zum Anhydrid. Gibt mit Magnesiamixtur beim Kochen einen Nd. von Mg-Salz. Als Nebenprod. entsteht anscheinend *m-Nitrophenylnitrophenylenarsinsäure*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{AsO}_3\text{H}_2)$. Hellbräunliches Pulver aus verd. A. + HCl. Färbt sich über 230° allmählich dunkler, bei 260° dunkelbraun, ohne zu schmelzen. — *p-Acetylaminophenylarsinsäure*. Krystalle aus CH_3OH . Gibt beim Erwärmen mit HCl oder NaOH *p-Aminophenylarsinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NAs}$. Nadeln aus W. (LIEBIGS Ann. 421. 159—74. 26/10. 1920. Radebeul bei Dresden, Chem. Fabrik von HEYDEN.)

POSNER.

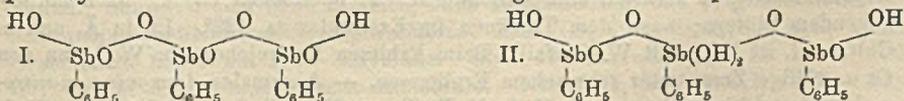
Hans Schmidt, *Über aromatische Antimonverbindungen. I. Die Diazosynthese aromatischer Stibinsäuren und Untersuchungen über ihre polymere Konstitution. Aromatische Abkömmlinge des Antimonpentachlorids und seiner Anlagerungsverbindungen. Aromatische Stibinsäuren, arylierte Antimonsäuren lassen sich durch Umsetzung*

von Diazoverbb. mit der antimonigen Säure, bezw. ihren Salzen erhalten. Vf. hat festgestellt, daß ihre Konstitution eine andere ist, als man bisher annahm. Ferner konnte die *Phenylstibinsäure*, $C_6H_5SbO_2 \cdot nH_2O$, durch die gleichen Zwischenstufen hindurch in *Triphenylstibin*, $(C_6H_5)_3Sb$, übergeführt werden, über die bisher die umgekehrte Umwandlung vollzogen wurde. Weiter wurde durch Reduktion des *Phenylstibinoxyds*, bezw. -chlorürs das bisher unbekannte *Stibiobenzol*, $C_6H_5 \cdot Sb \cdot C_6H_5$, erhalten. Widersprechende Angaben früherer Autoren über die Phenylstibinsäure und das Monophenylstibinchlorür werden aufgeklärt.

Die Einw. von Antimonoxyd auf Diazoverbb. verläuft äußerlich ebenso wie bei der arsenigen Säure (vgl. LIEBIGS Ann. 421. 159; vorst. Ref.). Es ist nicht nötig, das Sb in völlig gel. Form zu verwenden; man kann auch frisch gefälltes hydratisches Antimonoxyd bei Ggw. von Alkali auf die Diazoverb. einwirken lassen. Die Umsetzung verläuft auch in stark alkal. Lsg. gut; bei Ggw. stark saurer Substituenten im Benzolkern, aber oft besser in neutraler oder saurer Lsg. Aus den von MAY (Journ. Chem. Soc. London 101. 1037; C. 1912. II. 1019) beschriebenen Additionsprodd. von $SbCl_5$ an Diazoverbb. wurden mit verd. Alkali ebenfalls Stibinsäuren erhalten. Die *Phenylstibinsäure* hat nicht die bisher angenommene Konstitution $C_6H_5SbO_3H_2$. Sie ist mit viel weniger als 1 Mol. Alkali in Lsg. zu bringen, verbraucht aber dann mit der Zeit immer mehr Alkali bis zu einem Endpunkt. Die Phenylstibinsäure ist ein Abkömmling der polymeren Antimonsäure, sehr wahrscheinlich von der Formel $[3(C_6H_5 \cdot SbO_2)_2O] \cdot nH_2O$ (I.), vielleicht mit einer Beimischung von $[3(C_6H_5 \cdot SbO_2) \cdot 2H_2O] \cdot nH_2O$ (II.). Sie wird in Lsg. durch Alkali langsam zur monomolekularen Form $C_6H_5 \cdot SbO(OH)_2$, die nur als Alkalisalz beständig ist; beim Ansäuern polymerisiert sich die freie Säure wieder. Die Arylstibinsäuren sind ausgesprochene Kolloide. Aufspaltbarkeit und kolloide Eigenschaften werden durch Substituenten im Benzolkern beeinflußt. Die Stibinsäuren verbinden sich mit HCl zu Chloriden. In der salzsauren Lsg. sind wahrscheinlich *Arylchlorantimonsäuren* vom Typus $(ArSbCl_5)H$ vorhanden. Diese krystallisieren auch vermutlich zuerst aus und verlieren beim Trocknen HCl unter Hinterlassung der Verb. $ArSbCl_4 \cdot nH_2O$. Benzolsubstituenten sind von Einfluß auf das Wasserbindungsvermögen u. die Farbe der Chloride. Durch W. werden diese unter Rückbildung der Stibinsäuren zerlegt. Salze der Säuren $(ArSbCl_5)H$ konnten isoliert werden. Aus *p-Chlor-m-nitrophenylstibinsäure* und NH_4Cl wurde eine Verb. von neuartigem Typus von der Zus. $(Cl, NO_2 \cdot C_6H_3 \cdot SbCl_4)_2NH_3 \cdot 4H_2O$ erhalten. *Diphenylstibintrichlorid*, $(C_6H_5)_2SbCl_2 \cdot H_2O$, ist in HCl swl. Die Lsg. gibt mit NH_4Cl keinen Nd., wohl aber mit Pyridinhydrochlorid. Die Fähigkeit, Anlagerungsverbb. zu bilden, scheint also durch den zweiten C_6H_5 -Rest nur vermindert zu sein. Beim Erhitzen der *Monoarylstibintetrachloride* dissoziiert Cl ab. Das durch die Cl-Abspaltung entstehende Phenylstibinchlorür zerfällt unter diesen Bedingungen:



Beim Eindampfen einer salzsauren Lsg. von Phenylstibinsäure addiert das intermediär gebildete $(C_6H_5)_2SbCl$ wieder Cl_2 (aus $C_6H_5SbCl_4$) zu $(C_6H_5)_2SbCl_2 \cdot H_2O$. *p-Anslystibinsäurechlorid* zers. sich schon bei gewöhnlicher Temp.



Experimentelles. *Phenylstibinsäure*, $C_{15}H_{21}O_9Sb_3$ oder $C_{15}H_{23}O_{10}Sb_3$ (Konstitution s. vorher). Aus Diazobenzolchloridlsg. u. Lsg. von Antimonoxyd in Salzsäure bei Zusatz von überschüssiger, verd. Natronlauge. Aus der Doppelverb. von Diazoniumchlorid und $SbCl_5$ mit verd. NaOH. Wird am besten über das NH_4Cl -Doppelsalz des Phenylstibintetrachlorids (s. später) gereinigt. Weißes Pulver. Bei

285° noch nicht verändert; schwärzt sich beim höheren Erhitzen, entflammt und brennt mit leuchtender Flamme und weißem Rauch. Swl. in A., l. in w. Eg. und Chlf. Krystalle aus A., Chlf. oder aus Eg. Verliert im Exsiccator 2—3 Mol. H₂O; zieht an der Luft schnell W. wieder an, aber etwas weniger als vorher abgegeben war. Verb. gegen Alkali s. oben. Die frische Lsg. in der eben nötigen Menge Alkali gibt mit konz. NaOH oder konz. NaCl voluminösen Nd., die bis zum Endpunkt neutralisierte Lsg. dagegen nicht. Phenylstibinsäure (z. B. in Eg.) verbindet sich mit H₂S zu Sulfiden. Diese Phenylsubstitutionsprodd. des roten Antimonpentasulfits sind hellgelb. — *Phenylstibintetrachlorid*, C₆H₅SbCl₄. Durch Lösen von Phenylstibinsäure in konz. HCl und vorsichtiges Eindampfen bis zur Entfernung der HCl. Zerfließliche Krystalle mit Bzl. F. 60—63°, ll. in Ä., h. Chlf. und Bzl. Verliert beim Erhitzen Cl. Die Leg. in HCl gibt mit vielen Ammoniumchloriden farblose oder hellgelbe Ndd., mit Methyl- und Äthylammoniumchlorid zuerst farblosen, dann sattgelben Nd. — *Ammoniumphenylchlorantimonat*, (C₆H₅SbCl₃)NH₄. Blaßgelbes, voluminöses Pulver. Bei 260° noch unverändert. Zerfällt mit W. unter Abscheidung von Phenylstibinsäure. — *m-Nitrophenylstibinsäure*, C₁₈H₂₂O₁₇N₃Sb₃ = [3(NO₂·C₆H₄·SbO₂)·2H₂O]·3H₂O. Aus Phenylstibinsäure und HNO₃ (D. 1,515). Wird über das Chlorid gereinigt. Schwach gelbliches, amorphes Pulver. Bei 285° unverändert. Beim Erhitzen plötzliches Versprühen unter Feuererscheinung. L. in sd. Eg. und in A. + Chlf. — *m-Nitrophenylstibinsäurechlorid*, C₆H₄O₂NCl₂Sb = NO₂·C₆H₄·SbCl₂, H₂O. Aus vorstehender Säure u. w. HCl (D. 1,18). Zerfließliche, krystallinische Abscheidung. F. gegen 60°, nach 14-tägigem Trocknen 140°. Beim Erhitzen Aufsieden und Verpuffen unter schwacher Feuererscheinung. — *Ammonium-m-nitrophenylchlorantimonat*, (NO₂·C₆H₄·SbCl₃)NH₄, 1/2 H₂O. Aus der Lsg. der Nitrophenylstibinsäure in HCl (D. 1,126) mit Chlorammoniumlg. Krystallinischer Nd. Über 235° undeutliche Sinterung. Die vorstehende Nitrophenylstibinsäure entsteht auch aus m-Nitrodiazobenzol und Brechweinstein in schwach saurer Lsg. — *o-Nitrophenylstibinsäure*, C₁₈H₂₂O₁₇N₃Sb₃ = [3(NO₂·C₆H₄·SbO₂)·2H₂O]·3H₂O. Aus diazotiertem o-Nitranilin und Brechweinstein. Hellgelbbraunes Pulver. Bei 285° noch unverändert. Beim Erhitzen plötzliches Verpuffen. Swl. in A. u. A. + Chlf., l. in h. Eg. Gibt ein Chlorid vom F. ca. 127°. — *p-Chlorphenylstibinsäure*, C₁₈H₂₂O₁₁N₃Cl₃Sb₃ = [3(Cl·C₆H₄·SbO₂)·2H₂O]·3H₂O. Analog aus p-Chloridiazobenzolchlorid. Krystallinische Abscheidung aus A. + Chlf. Gibt ein zerfließliches Chlorid. — *Ammonium-p-chlorphenylchlorantimonat*, (Cl·C₆H₄·SbCl₃)NH₄, 1/2 H₂O. Citronengelber Nd., l. in CH₃OH unter Entfärbung. Zerfällt mit W. — *m-Nitro-p-chlorphenylstibinsäure*, C₁₈H₁₆O₁₇N₃Cl₃Sb₃ = [3(Cl·NO₂·C₆H₃·SbO₂)·2H₂O]·3H₂O. Aus p-Chlorphenylstibinsäure in H₂SO₄ mit HNO₃. Fast farbloses Pulver. Bei 285° unverändert. Beim Erhitzen Versprühen unter Feuererscheinung, ll. in h. A. Beim Verdunsten lackartige Krusten. Vergleichende Titrationen mit den verschiedenen Arylstibinsäuren zeigen, daß saure Substituenten eine starke Beschleunigung, die basische Aminogruppe dagegen eine deutliche Verzögerung der Hydratation bewirken. — *m-Nitro-p-chlorphenylstibintetrachlorid*, Cl(NO₂)C₆H₃·SbCl₄, 5H₂O. Krystallinische, zu Krusten eintrocknende M. F. lufttrocken ca. 80° nach vorhergehendem Sintern; nach dem Trocknen im Exsiccator ca. 122°. Ll. in Ä. und h. Chlf., swl. in Bzl. Mit W. Zerfall. Beim Erhitzen Entweichen von W., dann von Cl u. völlige Zers. unter schwachem Erglimmen. — *Anormales Ammonium-m-nitro-p-chlorphenylchlorantimonat*, C₁₃H₂₅O₁₂N₃Cl₁₀Sb₃ = (NO₂·Cl·C₆H₃·SbCl₄)NH₃, 8H₂O. Aus der Lsg. der Nitrochlorphenylstibinsäure in HCl und NH₄Cl. Schwach gefärbtes Pulver. F. über 220° unter Gasentw. nach vorherigem Sintern. Ll. in A. und CH₃OH, ll. in absol. Ä. mit geringer Trübung. Durch W. zers. — *m-Nitro-p-oxypheylstibinsäure*, C₁₈H₂₆O₂₂N₃Sb₃ = [3(NO₂·OH·C₆H₃·SbO₂)·2H₂O]·5H₂O. Aus vorstehender Nitrochlorphenylstibinsäure beim Erwärmen mit Kalilauge. Gelb-

braunes Pulver. Färbt sich über 230° dunkler. Beim Erhitzen energisches Verpuffen unter Funkenprühen. Ll. in CH_3OH und sd. Eg. — *p*-Anisylstibinsäure. Aus *p*-Anisidin analog der Phenylstibinsäure. Gibt ein zerfließliches, leicht zersetzliches Chlorid.

II. Über Reduktionsprodukte aromatischer Stibinsäuren und über *m*-Aminophenylstibinsäure. Durch Reduktion der vorher beschriebenen Stibinsäuren hat Vf. das *Phenylstibinoxyd*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbO}$, und seine Derivate erhalten. In diesen ist der saure Charakter des Antimonoxyds so gut wie ganz verdeckt; sie bilden dagegen Halogenide AsSbHal_2 , in denen das Halogen nicht so leicht abspaltbar ist, wie im SbCl_5 . Beim trockenen Erhitzen und auch in Lsg. gehen die Arylstibinoxyde in Diaryl- und zuweilen auch in Triarylantimonverbb. über. Eg. wirkt konservierend auf Phenylstibinoxyd, Weinsäure beschleunigt die Abspaltung. *m*-Aminophenylstibinchlorürhydrochlorid ist gegen Alkali viel empfindlicher als Phenylstibinoxyd, doch wird die Zers. durch überschüssige HCl und selbst durch Weinsäure gehemmt; wahrscheinlich wird das Mol. durch B. eines inneren Complexes mit der NH_2 -Gruppe stabilisiert. Die Mono- und noch mehr die Diarylstibinoxyde und ihre Derivv. zeigen unangenehme Reizwrg. auf die Haut u. besonders auf die Schleimbaut. Durch weitere Reduktion wurde das *Stibiobenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Sb}:\text{Sb}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, erhalten, das außerordentlich sauerstoffgierig ist.

Phenylstibinoxyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbO}$. Aus Phenylstibinsäure in verd. CH_3OH und HCl bei Ggw. von NaJ durch Sättigen mit SO_2 . Voluminöses, elektrisches Pulver. Sintert bei 153–154°. Beim Erhitzen im Röhrchen schwache Flamme, mit HNO_3 (D. 1,49) blendende Flamme. Unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, ll. in Eg., wl. in Alkalien. — *Phenylstibinjodür*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbJ}_2$. Aus der Lsg. des Oxyds in Eg. mit HCl und konz. NaJ -Lsg. Aus Phenylstibinsäure durch Reduktion mit SnCl_2 und HCl und Zusatz von NaJ . Goldgelbe Nadeln aus Eg., F. 69°, ll. in A., Bzl., Ä. — *Phenylstibinchlorür*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_2$. Aus dem Oxyd beim Verreiben mit gekühlter Mischung von 50%ig. Essigsäure und 5-n. HCl . Nadeln oder Tafeln. F. 62°, ll. in A. — *Stibiobenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Sb}:\text{Sb}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Aus Phenylstibinoxyd in Eg. + Aceton mit Natriumbypophosphit in Eg. bei 65°. Braunes Pulver. Wird über 160° dunkler und sintert schließlich. Unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Oxydiert sich an der Luft, zuweilen unter Entzündung. Mit HNO_3 blendende Lichterscheinung. — *m*-Aminophenylstibinchlorürhydrochlorid, $\text{HCl}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SbCl}_2$. Aus *m*-Nitrophenylstibinsäure mit SnCl_2 und alkoh. HCl . Nadeln aus verd. CH_3OH . F. 218° unter Schwärzung, zll. in W. und CH_3OH , zwl. in A., unl. in Bzl. und Ä. Zerfällt in wss., langsamer in salzsaurer u. besonders weinsaurer Lsg. — *m*-Aminophenylstibinjodürhydrojodid, $\text{HJ}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SbJ}_2$. Aus dem Chlorür mit NaJ . Goldgelber, krystallinischer Nd. F. 160° zu dunkelroter Fl., wl. in W., ll. in h. A. — *m*-Aminophenylstibinoxyd, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SbO}$. Aus dem Chlorür mit wss. NH_3 unter Eiskühlung. Amorphes Pulver. Sintert gegen 170°. Frisch gefüllt zll., trocken zwl. in W., wl. in A. — *m*-Aminophenylstibinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_{11}\text{N}_2\text{Sb}_3 = [(\text{3NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SbO}_2)_2\text{H}_2\text{O}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Aus *m*-Aminophenylstibinchlorürhydrochlorid und H_2O_2 in wss., ammoniakalischer Lsg., unl. in A. und CH_3OH , ll. in Alkalien und Säuren. Schwärzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, und verglimmt dann. — *m*-Aminophenylstibintetrachloridhydrochlorid, $\text{HCl}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SbCl}_4$, 1 $\frac{1}{2}$, H_2O . Aus vorstehender Säure mit HCl . Krystalle. Über 190° Schwärzung. Ll. in A. und W., unl. in Ä. — *m,m'*-Diaminostibiobenzol, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Sb}:\text{Sb}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$. Aus *m*-Aminophenylstibinchlorürhydrochlorid und Natriumbypophosphit und unterphosphoriger Säure in W. dunkelbraunes Pulver. Sintert über 120° unter Schwärzung. Ll. in HCl , Eg. u. Pyridin. Oxydiert sich leicht an der Luft. Konz. HNO_3 zers. unter lebhafter Feuererscheinung. Sulfat wl. in W. — *m*-Amino-*p*-chlorphenylstibinchlorürhydrochlorid, $(\text{HCl}\cdot\text{NH}_2)(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{SbCl}_2$. Aus *m*-Nitro-*p*-chlorphenylstibin-

säure mit SnCl_2 und alkoh. HCl . Nadeln. F. ca. 153° unter Schwärzung, ll. in CH_3OH und in W . bei Zusatz von etwas HCl . Gibt mit wss. NH_3 *m*-Aminophenylchlorphenylstibinoxyd. Voluminöser Nd., wl. in W ., l. in HCl .

III. Über Di- und Triarylantimonverbindungen. Nachdem die Monoarylantimonverb. durch die Diazosynthese leicht zugänglich geworden sind, kann man die Neigung der Monoarylstibinoxyde, einen Teil des Sb abzuspalten, zur Darst. der *Diarylstibinoxyde*, $[(\text{R})_2\text{Sb}]_2\text{O}$, benutzen. *Diarylstibinsäuren*, R_2SbOOH , kann man aus letzteren durch Oxydation oder aus Monoarylstibinoxyden mit Diazoverbb. erhalten: $\text{RN}_2\text{Cl} + \text{R}'\text{SbO} + 2\text{KOH} = \text{RR}'\text{SbOOK} + \text{N}_2 + \text{KCl}$. Nach der zweiten Methode lassen sich auch unsymmetrische *Diarylstibinsäuren* herstellen. Die *Diphenylstibinsäure* unterscheidet sich von der *Monophenylstibinsäure* wesentlich in der Fähigkeit zur Polymerisation. Auch die *Triarylstibine*, R_3Sb , lassen sich durch höheres Erhitzen aus den Monoarylstibinoxyden darstellen.

Diphenylstibinoxyd, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OSb}_2 = [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sb}]_2\text{O}$. Aus Phenylstibinoxyd bei 100° im CO_2 -Strom. Krystalldrusen aus A ., F. $78-80^\circ$, sl. in Ä . Aus Phenylstibinoxyd in Eg . beim Stehen mit 20%ig. Weinsäure und durch Zerlegung des abgeschiedenen Tartrats (?) vom F. 132° mit NH_3 . — *Diphenylstibinchlorür*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}$. Aus vorstehendem Oxyd in Eg . mit konz. HCl . F. 68° . Beim Erhitzen Feuererscheinung. — *Diphenylstibinsäure*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbOOH}$. Aus *Diphenylstibinoxyd* und H_2O_2 in alkoh.-alkal. Lsg. Aus Phenylstibinoxyd in wenig Eg . mit Benzoldiazoniumchloridlg. und Alkali. Wird über das Chlorid gecignigt. Leichtes Pulver. Krystalle aus Eg ., F. ca. 285° , dann Entflammung. Fast unbenetzbar von W ., daher kaum in verd. Alkali l. Frisch gefällt ll. in Alkali, Soda und NH_3 , unl. in konz. HCl . — *m*-Aminodiphenylstibinsäure, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SbOOH}$, H_2O . Aus *m*-Aminophenylstibinchlorür und Benzoldiazoniumchloridlg. mit Alkali. Pulver. Sintert über 200° , ll. in verd. Alkali, l. in A . und Chlf ., sl. in A . + Chlf ., unl. in Ä . u. Bzl . — *m,m'*-Diaminodiphenylstibinchlorürhydrochlorid, $(\text{HCl}, \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}$. Aus *m*-Aminophenylstibinchlorürhydrochlorid (s. oben) beim Kochen mit W . und Zusatz von HCl . Nadeln. F. ca. 215° unter Schwärzung, ll. in W . — *m,m'*-Diaminodiphenylstibinhydroxyd, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SbOH}$. Aus voriger Verb. mit Alkali. Sintert über 70° , l. in A . Chlorür und Oxyd reizen verstäubt die Atmungswege außerordentlich heftig. — *m,m'*-Diaminodiphenylstibinchloriddihydrochlorid, $(\text{HCl}, \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SbCl}_2$, $2\text{H}_2\text{O}$. Aus *Diaminodiphenylstibinoxyd* durch Oxydation mit H_2O_2 in ammoniakalischer Suspension u. Fällung mit HCl . Krystallinischer Nd. Bei 250° noch unverändert. L. in W ., swl. in verd. HCl . — *m,m'*-Diaminodiphenylstibinsäure, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SbOOH}$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Aus voriger Verb. in wss. Lsg. durch Füllen mit Natriumacetat. Hellgraues Pulver. Gegen 230° Zers. Swl. in A ., l. in h. CH_3OH und h. Eg . Die trockene Substanz löst sich nicht leicht in Alkali. — *Triphenylstibin*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$. Aus Phenylstibinoxyd oder *Diphenylstibinoxyd* bei 180 bis 200° im CO_2 -Strom. Krystalle aus Eg ., F. 53° . — *Dibromid*. Mit Br in Eg . F. 212° . — *Tri-m-aminotriphenylstibin*, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}$. Aus *m*-Aminophenylstibinoxyd bei $120-125^\circ$ im CO_2 -Strom. Existiert in zwei Formen, die beliebig ineinander verwandelt werden können: Amorphe hydratische Form, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Sb}$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Fällung aus salzsaurer Lsg. mit NH_3 . Sintert über 80° und dann über 120° noch einmal. Sintert auch nach dem Trocknen über 80° und geht bei 100° über in die krystallinische Form. Krystalle aus A ., F. 124° . Liefert beim Umfüllen wieder die amorphe Form.

IV. Die Bestimmung des Antimons in Antimonkohlenstoffverbindungen. Mono- und *Diarylstibinoxyde* und *Triarylstibin* können, wenn eine NH_2 -Gruppe am Benzolkern steht, häufig direkt in stark verd., schwach saurer Lsg. mit Jod titriert werden. Beim Fehlen der NH_2 -Gruppe kann man mitunter mit Weinsäure und organischen Lösungsmitteln eine zur Titration geeignete bicarbonatalkal.

Lsg. erhalten. Sonst wird $\frac{1}{1000}$ Mol. im Kjeldahlkolben mit 0,2 g NaCl und 3 g NaHSO_4 gemischt und mit 1,5 ccm HNO_3 (1,49) und 10 ccm konz. H_2SO_4 1 Stde. gekocht. Nach dem Erkalten wird 1 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zugesetzt und noch $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Nach Verdünnen auf ca. 300 ccm und Zusatz von 20 ccm 5-n. HCl wird nach ROHMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1565; C. 1901. II. 146) mit SO_2 und KBr reduziert und in bicarbonatalkal. Lsg. mit J titriert. (LIEBIGS Ann. 421. 174 bis 246. 26/10. 1920. Radebeul bei Dresden, Chem. Fabrik von HEYDEN.) POSNER.

Carl Voegtlin und Homer W. Smith, *Quantitative Studien über Chemotherapie*. III. *Die Oxydation von Arsphenamin*. (II. vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 15. 475; C. 1920. III. 729.) Verhältnismäßig recht beständig gegen atmosphärischen O_2 sind die Na-Salze von arseniger Säure, Methyl-, Äthyl-, Phenyl-, Diphenyl- u. p-Aminophenylarsenoxyd. *Arsphenamin* ist als Dihydrochlorid außerordentlich O-beständig, Zusatz von Alkali führt aber zu schneller Zunahme der Oxydationsgeschwindigkeit, die dann ungefähr der Konz. von OH' proportional ist. Das Na-Salz wird zunächst zum entsprechenden Oxyd oxydiert, dieses aber gleichzeitig zur Verb. mit 5-wertigem As. Die verhältnismäßige Konz. von unverändertem Arsphenamin und Oxyd hängt von der Geschwindigkeit der Rk. ab; je langsamer sie verläuft, um so mehr Oxyd wird gebildet; schließlich sind aber stets von beiden gleiche Mengen zugegen. Das entstehende „Arsenoxyd“, *m-Amino-p-oxyphenylarsenoxyd*, wird nur in alkal. Lsg. oxydiert, wobei ein Reaktionsprod. katalysierend zu wirken scheint. — *Neoarsphenamin* zeigt an der Luft schnelle Oxydation, innerhalb 10 Min. bis zu 50%, dann schnell abnehmend. — Die Art und die Schnelligkeit der Oxydation beider Präparate gibt eine Erklärung für das Anwachsen ihrer giftigen u. trypanociden Wrkkgg. bei Einw. von Luft auf ihre Lsgg. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 16. 199—217. Oktober [16/8.] 1920. U. S. Public Health Service.) SPIEGEL.

A. Ries, *Die Pikrate der Stickstoffbasen der Alkoholradikale*. Vergleichende Unters. dieser Verbb., insbesondere in krystallographischer Hinsicht. — Primäre Amine. *Methylammoniumpikrat*. Trimorph. F. (der 3. Modifikation) 215° . 1. Modifikation: D. 1,687. Rhombisch bipyramidal $a : b : c = 1,1537 : 1 : 2,3276$. Strohhgelbe Tafeln aus Essigäther. 2. Modifikation: D. $1,679$. Rhombisch bisphenoidisch. $a : b : c = 0,3561 : 1 : 0,4434$. Bildet beim Erwärmen mit W. ein Suspensoid, ll. bei weiterem Erwärmen. 3. Modifikation: von etwa $62-64^\circ$ aufwärts bis zum F. stabil. Ll. in h. W. — *Äthylaminpikrat*. 1. Modifikation: D. $1,609$. F. 170° , feines Pulver schon F. 162° . Erstarrung infolge Unterkühlung erst bei $30-40^\circ$. Monoklin prismatisch $a : b : c = 2,2768 : 1 : 1,5350$, $\beta = 92^\circ 27\frac{1}{2}'$. Aus h. W. bei langsamer Abkühlung oder aus Essigäther durch freiwillige Verdunstung. Starker Pleochroismus: hellgrüngelb bis tiefrotgelb. 2. Modifikation: bildet sich bei tieferer Temp. aus der ersten. Beide bestehen tagelang nebeneinander. Wahrscheinlich identisch mit langfaserigen bräunlichen Krystallen aus W. durch Verdunstung. Pleochroismus sehr stark isabellgrau bis haselnußbraun. Nach dem Erstarren der 1. Modifikation bilden sich manchmal faserige Herde einer 3. Modifikation, die sich langsam ausbreiten und wieder verschwinden. — *n-Propylammoniumpikrat*. F. 145° , D. $1,554$. Monoklin $a : b : c = 2,0641 : 1 : 1,5331$ $\beta = 104^\circ 58'$. Große, goldgelbe Krystalle aus W. durch freiwillige Verdunstung oder über H_2SO_4 . Pleochroismus kaum merklich. — *i-Propylammoniumpikrat*. F. 156° , feines Pulver, schon F. $138-150^\circ$. Erstarrungspunkt 86° , D. $1,433$. Triklin pinakoidal $a : b : c = 1,0565 : 1 : 1,4677$, $\alpha = 82^\circ 48'$, $\beta = 103^\circ 35'$, $\gamma = 81^\circ 15'$. Tief goldgelbe Krystalle aus W. bei freiwilliger Verdunstung, meist tafelig oder prismatisch. — *n-Butylammoniumpikrat*. F. 151° , D. $1,443$. Triklin pinakoidal $a : b : c = 0,8196 : 1 : 0,9085$, $\alpha = 103^\circ 15'$, $\beta = 91^\circ 52'$, $\gamma = 92^\circ 7'$, aus W. bei $12-15^\circ$. Farbe in der Regel gelbgrünlich, nach einiger Zeit manchmal rotgelb. Pleochroismus schwach. —

i-Butylammoniumpikrat, F. 139–140° (feinstes Pulver), 156° (größeres Korn), Erstarrung bei 52°, D.¹⁵ 1,474. Triklin pinakoidal $a : b : c = 0,9460 : 1 : 1,0396$, $\alpha = 85^\circ 2'$, $\beta = 129^\circ 44'$, $\gamma = 93^\circ 58'$, schwefel- bis grünlichgelbe Krystalle aus mäßig warmer Lsg. in Essigäther beim Abkühlen oder freiwilligen Verdunsten. Pleochroismus stark: gelb–grünlichgelb. — *n*-Amylammoniumpikrat, F. 145° (feinstes Pulver, schon F. 140°). Erstarrung infolge starker Unterkühlung zwischen 20 und 30°. D.¹⁶ 1,415. Triklin pinakoidal $a : b : c = 1,1073 : 1 : 0,8600$, $\alpha = 86^\circ 31'$, $\beta = 106^\circ 58'$, $\gamma = 109^\circ 11'$. Dickprismatische, grünlichgelbe Krystalle aus h. wss. Lsg. oder aus Essigäther durch Verdunstung. — *n*-Heptylammoniumpikrat, F. 124 bis 125° (feinstes Pulver, schon F. 118°), goldgelbe Schmelze erstarrt erst bei 20 bis 30°, D.¹⁶ 1,314. Monoklin prismatisch $a : b : c = 5,7930 : 1 : 2,8941$, $\beta = 101^\circ 5'$. Dünntafelige, hell-, bis grünlichgelbe Krystalle aus W. durch freiwillige Verdunstung bei 17°. Sll. in Essigäther. Pleochroismus stark: schwefelgelb bis fast farblos.

Sekundäre Amine. *Dimethylammoniumpikrat*, F. 165–166° für beide Modifikationen. 1. Modifikation: D.¹⁵ 1,539. Rhombisch bipyramidal $a : b : c = 1,1109 : 1 : 2,1346$. 2. Modifikation: Entsteht aus der zähfl. Schmelze des Salzes zwischen 159 und 152°. Stabil vom Erstarrungspunkt bis ca. 70–80°, verwandelt sich dann plötzlich in die 1. Modifikation, die bei schneller Abkühlung auch direkt aus der Schmelze entsteht. Beim Erhitzen bleibt die 1. Modifikation stabil bis zum F. — *Methyläthylammoniumpikrat*, Darst. nach dem Verf. von O. HINSBERG (LIEBIGS Ann. 265. 180). Bildet mit W. ein in der Wärme ll. Suspensoid. 1. Modifikation: F. 93°. Erstarrungspunkt 72–70°. D.¹⁵ 1,517. Triklin pinakoidal $a : b : c = 0,4882 : 1 : 1,2210$. $\alpha = 118^\circ 18'$, $\beta = 112^\circ 26\frac{1}{2}'$, $\gamma = 71^\circ 12\frac{1}{2}'$. Gelbgrüne, kurzprismatische Krystalle durch Abkühlen einer mäßig warmen wss. Lsg. auf ca. 12°. Pleochroismus sehr stark: blaßgrün bis fast farblos. 2. Modifikation: D.¹⁵ 1,522. Rhombisch bipyramidal $a : b : c = 1,1907 : 1 : 2,1326$. Goldgelbe Krystalle aus W. durch freiwillige Verdunstung etwas unter Zimmertemp. 3. Modifikation. F. 144–148°, D.¹⁵ 1,518. Rhombisch $a : b : c = 1,1436 : 1 : 2,1397$. Goldgelbe, sehr spröde Krystalle aus W. bei völligem Eindunsten der Lsg. bei etwa Zimmertemp. Bei der Krystallisation u. Mk. ist noch eine weitere rhombische und eine labile feinfaserige, bald wieder aufgezehrte Modifikation beobachtet worden. — *n*-Dipropylammoniumpikrat, F. 101° (feinstes Pulver F. 93°), D.¹⁵ 1,355. Monoklin sphenoidisch $a : b : c = 0,4852 : 1 : 0,3994$, $\beta = 97^\circ 57'$. Aus W. durch Verdunstung bei gewöhnlicher Temp. oder Abkühlung mäßig warmer Lsgg. Pleochroismus mäßig: sattgelb bis rotgelb.

Tertiäre Amine. *Trimethylaminpikrat*, F. ca. 210°, aber Zers. schon bei 160°. 1. Modifikation. D.¹⁵ 1,507. Monoklin prismatisch $a : b : c = 0,76555 : 1 : 2$, $\beta = 99^\circ 31'$. Entsteht meist in seidenglänzenden, faserig verfilzten Nadeln. Meßbare, sehr dünne, tafelige Krystälchen aus Essigäther durch langsame Verdunstung bei 8–10°. Pleochroismus ziemlich stark grünlichgelb bis sattgelb. 2. Modifikation: D.¹⁵ 1,491. Monoklin prismatisch $a : b : c = 0,5639 : 1 : 0,3835$, $\beta = 98^\circ 14'$. Dünne, schwefelgelbe Täfelchen aus W. durch Verdunstung über H₂SO₄ bei 12°. Pleochroismus sattgelb bis hellgrünlichgelb. Die 1. Modifikation wandelt sich beim Erhitzen bei 78°, die 2. Modifikation bei 70° in eine 3. sattgelbe Modifikation um. Es existieren noch mehr Modifikationen. — *Dimethyläthylammoniumpikrat*, F. 206 bis 208° (feinstes Pulver bei ca. 196°, Erstarrung zwischen 100 und 150°). Darst. nach S. LOSSEN (LIEBIGS Ann. 181. 381). 1. Modifikation: D.¹⁵ 1,413. Monoklin $a : b : c = 1,4541 : 1 : 1,5064$, $\beta = 90^\circ 14'$. Aus W. und Essigäther gewöhnlich nur in sehr dünnen Blättchen. Beim vollständigen Eindunsten einer wss. Lsg. entsteht manchmal ein meßbarer, schöngelber Krystall. Pleochroismus schwach: citron- bis gelbgrün bis goldgelb. Zwillungslamellierung. 2. Modifikation, beim Erwärmen der ersten auf 26°. Rhombisch, mit fast gleichen Achsenverhältnissen,

wie die erste. Rückumwandlung bei 25°. — *Methyldiäthylammoniumpikrat*, F. ca. 132°, Erstarrung 174–168°. Darst. nach LOSSEN (LIEBIGS Ann. 181. 378). 1. Modifikation. D.¹⁵ 1,426. Monoklin prismatisch. $a : b : c = 1,4942 : 1 : 1,1419$, $\beta = 98^\circ 20' \frac{1}{2}$. Kurz- oder langprismatische goldgelbe Kryställchen aus Essigäther beim völligen Eindunsten. Bisweilen Zwillinglamellierung. Pleochroismus schwach: grünlichgelb bis sattgoldgelb. 2. Modifikation, entsteht aus der ersten beim Erhitzen auf 52°, wobei Änderung der Doppelbrechung und des Volumens. — *Triäthylammoniumpikrat*, F. 173° (der 3. Modifikation). 1. Modifikation. D.¹⁵ 1,392. Rhombisch $a : b : c = 2,9752 : 1 : 1,5751$. Tafelige, hochgelbe Krystalle aus Äthylacetat. Pleochroismus mäßig, hellgrünlichgelb bis reingelb. 2. Modifikation: mimetisch. Entsteht beim Erhitzen der ersten auf 43°, stabil bis 132°. Zwillinglamellierung. 3. Modifikation: stabil von 132° bis zum F.

Quaternäre Ammoniumbasen. *Tetramethylammoniumpikrat*. F. (der 3. Modifikation) 312–313°. 1. Modifikation. D.¹⁷ 1,465–1,470. Triklin asymmetrisch $a : b : c = 0,8839 : 1 : 0,6520$, $\alpha = 82^\circ 32'$, $\beta = 99^\circ 57' \frac{1}{2}$, $\gamma = 118^\circ 3' \frac{1}{2}$. Schwer in meßbaren Krystallen zu erhalten durch Impfen einer wss. Lsg., die bei 10–12° freiwillig verdunstet. Sehr dünne Täfelchen, stark pleochroitisch: gelbgrün bis sattgelb. 2. Modifikation. Hexagonal, mimetisch pseudohexagonal. $a : c = 1 : 0,6147$, D.¹³ 1,421. Stabil ca. zwischen 10 und 38°, kurzprismatische rotgelbe Krystalle aus mäßig warmer wss. Lsg. beim Abkühlen auf Zimmertemp. Pleochroismus: grünlichgelb bis rötlichgelb. 3. Modifikation. Hexagonal, ähnlich der vorigen, stabil von 35° bis zum F. Aus h. wss. Lsg. Farbe rotgelb, bei höherer Temp. blut- bis bordeauxrot. Die verschiedenen Modifikationen können unter Umständen monatelang metastabil nebeneinander existieren. — *Trimethyläthylammoniumpikrat*. F. 299 bis 300°, D.¹⁶ 1,384. Dihexagonal bipyramidal $a : c = 1 : 0,6242$. Kleine, prismatische, nicht meßbare Kryställchen aus W. oder Äthylacetat. Pleochroismus kräftig: grünlichgelb bis gelbrot, beim Erhitzen dunkelrot werdend. — *Dimethyldiäthylammoniumpikrat*. F. 285°, D.¹⁶ 1,376. $a : c = 1 : 0,6064$. Ähnlich den Krystallen der vorigen Verb. — *Methyltriäthylammoniumpikrat*. F. 267–268° (der 2. Modifikation). 1. Modifikation. Monoklin prismatisch. D.¹⁵ 1,367. Kurzprismatische, schnurartig aneinandergereihte Kryställchen aus Äthylacetat oder W. unterhalb 11°. 2. Modifikation. Dihexagonal bipyramidal $a : c = 1 : 0,6075$. D.¹⁶ 1,360. Aus W. oder Essigäther oberhalb 14° ähnlich den Krystallen der vorher beschriebenen Pikrate. Pleochroismus lebhaft: grünlichgelb bis rotgelb. Geht bei gewöhnlicher Temp. langsam in die 1. Modifikation über. — *Trimethyl-n-propylammoniumpikrat*. F. 207°. 1. Modifikation. Triklin pinakoidal $a : b : c = 1,1567 : 1 : 0,9296$, $\alpha = 105^\circ 8'$, $\beta = 112^\circ 12'$, $\gamma = 88^\circ 48'$. D.¹⁶ 1,413. Gelbe Krystalle aus W., besser aus Essigäther bei 10–14°. Pleochroismus schwach. Die 2. Modifikation ist sehr labil. Bei 103° bildet sich die 3. Modifikation (hexagonal), bei 150–160° vielleicht eine 4. Modifikation. — *Trimethylisopropylammoniumpikrat*. F. 305°, D.¹⁵ 1,380. Dihexagonal bipyramidal $a : c = 1 : 0,6117$. Aus h. W. beim Abkühlen. Meßbare Krystalle unter gewissen Bedingungen aus Essigäther. Pleochroismus lebhaft: grünlichgelb bis tiefgelb. — *Trimethyl-n-butylammoniumpikrat*. F. 96° (2. und 4. Modifikation). 1. Modifikation: monoklin prismatisch $a : b : c = 0,5844 : 1 : 0,2993$, $\beta = 97^\circ 7'$. Grünlich- bis schwefelgelbe Krystalle aus W. durch Verdunstung bei 9°. 2. Modifikation: D.¹⁵ 1,372. Triklin pinakoidal $a : b : c = 0,8217 : 1 : 1,2930$, $\alpha = 109^\circ 36'$, $\beta = 135^\circ 10'$, $\gamma = 87^\circ 27'$. Gelbe bis grünlichgelbe, kaum pleochroitische Krystalle aus Äthylacetat. 3. Modifikation: labil. Bei 35° aus dem Schmelzfluß 4. Modifikation; hexagonal. Stabil bis 35°, entsteht beim Erstarren des Schmelzflusses. Bei Temp. unter 10° besteht mindestens noch eine wenig beständige Modifikation. — *Trimethylisobutylammoniumpikrat*. F. 177–178°. 1. Modifikation: monoklin prismatisch $a : b : c = 0,6589 : 1 : 1,9552$, $\beta = 107^\circ 0'$.

Täfelchen aus Essigäther. 2. Modifikation: D^{15} 1,378. Triklin pinakoidal. Entstehen neben der 1. Modifikation. 3. Modifikation: D^{16} 1,419. Monoklin domatisch $a : b : c = 0,7036 : 1 : 0,5600$, $\beta = 114^\circ 5'$. Kleine Kryställchen aus W. beim Verdunsten. 4. Modifikation: D^{15} 1,377. Triklin. Pseudohexagonale Prismen aus W. bei Verdunstung bei Zimmertemp. Pleochroismus lebhaft: grünlichgelb bis rotgelb. 5. Modifikation: D^{15} 1,377. Hexagonal. Aus h. W. beim Abkühlen. Manchmal mehrere Tage metastabil bei Zimmertemp. — *Tetraäthylammoniumpikrat*. F. 254° (der hexagonalen Modifikation). 1. Modifikation: D^{16} 1,399, D^4 1,412. Monoklin prismatisch $a : b : c = 2,8942 : 1 : 1,6575$, $\beta = 95^\circ 2\frac{1}{2}'$. Rotgelbe Kryställchen aus Essigäther. Pleochroismus lebhaft: gelbrötlich bis grünlichgelb. 2. Modifikation: dihedral bipyramidal. Lange, gelbrote, hexagonale Prismen aus h. W. Pleochroismus lebhaft: grünlichgelb bis rotgelb. — *Dimethyldi-n-propylammoniumpikrat*. F. u. Erstarrungspunkt 92° , D^{16} 1,364. 1. Modifikation: triklin pinakoidal $a : b : c = 1,6927 : 1 : 0,6816$, $\alpha = 81^\circ 32'$, $\beta = 95^\circ 35\frac{1}{2}'$, $\gamma = 85^\circ 27\frac{1}{2}'$. Kurzprismatische, dicke Kryställchen aus W. bei Zimmertemp. 2. (labile) Modifikation: hexagonal. Entsteht mikroskopisch aus warmem W. oder aus dem Schmelzflusse oder beim Erwärmen der 1. Modifikation auf 63° . — *Triäthyl-n-propylammoniumpikrat*. F. 144° (der hexagonalen Modifikation). 1. Modifikation: D^{18} 1,326. Monoklin prismatisch $a : b : c = 0,6581 : 1 : 0,3308$, $\beta = 107^\circ 48'$. Goldgelbe bis grünelbe Krystalle durch sehr langsame Verdunstung von Essigäther oder W. etwas unter gewöhnlicher Temp. 1. (labile) Modifikation: rhombisch oder monoklin, kurzprismatisch. Beim Verdunsten wss. Lsgg. auf dem Objektträger. 3. Modifikation: hexagonal. Stabil erst von 109° aufwärts, labil bis zu gewöhnlicher Temp. Große dünne sechseitige Täfelchen aus W. bei Zimmertemp. Auch aus dem Schmelzfluß. — *Methyläthylidipropylammoniumpikrat*. Darst. aus Methyläthylamin und Propyljodid. F. 72° . 1. Modifikation: triklin asymmetrisch $a : b : c = 0,6163 : 1 : 0,7732$, $\alpha = 81^\circ 18\frac{1}{2}'$, $\beta = 98^\circ 5'$, $\gamma = 88^\circ 36\frac{1}{2}'$. Aus W. bei $15-17^\circ$. Farbe rötlichgelb. 2. Modifikation: hexagonal. Erstarrt aus dem Schmelzfluß, metastabil bis 21° . — *Diäthyl-di-n-propylammoniumpikrat*. F. $80-81^\circ$. 1. Modifikation: D^{14} 1,336. Monoklin domatisch $a : b : c = 1,2145 : 1 : 1,5931$, $\beta = 97^\circ 40'$. Tafelige Krystalle aus W. bei gewöhnlicher Temp. Pleochroismus mäßig: goldgelb bis hellgrünlichgelb. 2. Modifikation: pseudohexagonal, aus dem Schmelzfluß, beständig über 21° . Pleochroismus schwach: sattgelb bis grünlichgelb. 3. Modifikation: labil bei 20° , erstarrt aus dem Schmelzfluß zwischen $22-27^\circ$. Pleochroismus stark: fast farblos bis hochgelb. Vielleicht existiert noch eine weitere Modifikation, stabil etwa bei 27° . — *Methyltri-n-propylammoniumpikrat*. F. $82-83^\circ$, D^{15} 1,305. 1. Modifikation: monoklin $a : b : c = 2,5942 : 1 : 1,5502$, $\beta = 99^\circ 46'$. Aus wss. Lsg. in der Wärme oder beim Verdunsten bei Zimmertemp. Farbe gelb bis grünlichgelb. 2. Modifikation: stengelig strahlig, zweiachsig, mit lebhaftem Pleochroismus (fast farblos bis tiefgoldgelb) aus der Schmelze des Salzes. — *Äthyltri-n-propylammoniumpikrat*. F. $108^\circ 8'$, D 1,311. Triklin pinakoidal $a : b : c = 1,2020 : 1 : 0,8295$, $\alpha = 90^\circ 6'$, $\beta = 91^\circ 7'$, $\gamma = 90^\circ 41'$. Rotgelbe, schwach pleochroitische Krystalle aus W. oder Essigäther bei $15-20^\circ$. — *Tetra-n-propylammoniumpikrat*, F. 120° . Beim Erstarren starke Unterkühlung. 1. Modifikation: D^{16} 1,303. Monoklin prismatisch $a : b : c = 1,3724 : 1 : 1,5516$, $\beta = 96^\circ 34'$. Dickprismatische, goldgelbe Krystalle aus Essigäther durch langsame Verdunstung bei ca. 10° . 2. Modifikation: stengeliges, grünlichgelbes Aggregat beim Erhitzen der ersten auf 70° . Wenige Grade unterhalb des F. tritt noch eine 3. Modifikation auf.

In einem allgemeinen Teile werden die sich aus den angegebenen physikalischen Eigenschaften ergebenden Gesetzmäßigkeiten aufgesucht. (Ztschr. f. Krystallogr. 55. 454-522. 1/2. Bamberg.) BISTER.

Max Phillips und H. D. Gibbs, *Alkalischemelzen. II. Das Schmelzen von*

benzol-m-disulfosaurem Natrium mit Natriumhydroxyd für die Darstellung von Resorcin. (I. vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. 12. 145—49; C. 1920. IV. 438.) Die Ergebnisse der Verss. unter den verschiedensten Bedingungen waren folgende: 310° ist die beste Schmelztemp., 2 Stdn. die beste Schmelzdauer, 14—16 Mol. NaOH auf 1 Mol. Sulfonat die beste Schmelzmischung, W. setzt die Ausbeute an Resorcin herab. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 12. 857—60. Sept. 1920. Washington, D. C. Color. Lab., Bureau of Chemistry.) SONN.

M. Gomberg und C. C. Buchler, *Die Herstellung von Benzylestern und anderen Benzylderivaten aus Benzylchlorid.* Benzylchlorid ergibt beim Erhitzen mit trockenen Salzen organischer Säuren in Ggw. von Cu gute Ausbeuten. Etwas Chlorid zersetzt sich unter dem Einfluß des Katalysators. Die gleichen Benzylester werden in reinerem Zustand und besseren Ausbeuten, bis 85%, erhalten durch Erhitzen in wss. Lsg. unter starkem Rühren. Benzylchlorid ergibt bei der Kondensation mit Na-Phenolaten in wss. Lsg. gute Ausbeuten von Gemischen von Benzyläthern und Benzylphenolen, die B. der letzteren ist überraschend. Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit wss. Lsgg. von Ammoniumcarbonat resultieren gute Ausbeuten von Mono-, Di- u. Tribenzylaminen, desgleichen gute Ausbeuten an den entsprechenden Benzylanilinen beim Behandeln mit Anilin, Methylanilin, Toluidin etc. — Benzylcyanid wird in 50—60%ig. Ausbeute aus dem Chlorid u. NaCN in wss., statt alkoh. Lsg. erhalten. Die besten Ausbeuten an Benzylalkohol durch Hydrolyse werden erhalten, je kürzer die Reaktionsdauer ist, und durch Verwendung von NaOH statt Na₂CO₃. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2059—72. Okt. [15/6.] 1920. Ann Arbor, Univ. of Michigan.) STEINHORST.

F. Mauthner, *Die Synthese des Metadioxybenzaldehyds.* Als Fortsetzung einer früheren Arbeit (Journ. f. prakt. Ch. 100. 176; C. 1920. III. 447) berichtet Vf. über die Darst. des Metadioxybenzaldehyds. Metadioxybenzoesäure wird in alkal. Lsg. mittels chlorkohlensaurem Methyl nach dem Verf. von E. FISCHER und H. O. L. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1138; C. 1913. I. 1764) in Dicarboxymethoxy-metadioxybenzoesäure übergeführt und hieraus mittels PCl₅ das Säurechlorid gewonnen. Das Dicarboxymethoxy-metadioxybenzoylchlorid wird nach dem Verf. von ROSENMUND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 585; C. 1918. I. 1008) in toluolischer Lsg. bei Ggw. von Palladiumbariumsulfat durch H₂ zum Dicarboxymethoxy-metadioxybenzaldehyd reduziert. Der Aldehyd wird in einer H₂-Atmosphäre mittels NaOH zum Metadioxybenzaldehyd verseift.

Versuche. Dicarboxymethoxy-metadioxybenzaldehyd, C₁₁H₁₀O₇, F. 154—155°; ll. in A. und Aceton, wl. in k. Bzl.; liefert mit essigsäurem Paranitrophenylhydrazin ein rot gefärbtes Hydrason, C₁₇H₁₆O₈N₃. Rote Nadeln aus A. vom F. 222—223°, ll. in w. A. und in Aceton. — Metadioxybenzaldehyd, C₇H₆O₃. Farblose Nadeln vom F. 145—146°; ll. in A. und Ä., wl. in Bzl. und Lg. Konz. H₂SO₄ löst ihn mit rotvioletter Farbe. — Metadioxybenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon, C₁₃H₁₁O₄N₃, schm. nicht beim Erwärmen bis 280°, sondern verkohlt hierbei vollständig; ll. in A. und Aceton; fast unl. in Bzl. — Metadioxybenzaldehydsemicarbazon, C₉H₈O₂N₃, lange Nadeln aus w. W., die bei 223—224° unter vollständiger Zers. schm.; ll. in A. und Aceton, swl. in Bzl. Die Unters. wird fortgesetzt. (Journ. f. prakt. Ch. 101. 93—96. August [17/6.] 1920. Budapest, II. Chem. Inst. d. Univ.) WEGE.

M. Boese, *Zur Kenntnis primär-quartärer Basen.* (Vgl. GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1985; C. 1921. I. 86.) Während N-[γ-Brompropyl]-phthalimid mit Pyridin nur das Additionsprod., ein quartäres Ammoniumbromid, liefert, entsteht aus β-Brompropylphthalimid außer dem Ammoniumsalz Propenylphthalimid.

γ-Phthalimidopropylpyridyliumbromid, C₁₆H₁₅O₃N₂Br = C₈H₄O₂:N·[CH₂]₃·NBr: C₈H₅, aus γ-Brompropylphthalimid u. Pyridin bei 100°. Krystalle aus A., F. 218°, ll. in W. Pikrat, C₁₆H₁₅O₃N₂·O·C₆H₂(NO₂)₃, Nadeln, F. 168°. Bichromat,

($C_{16}H_{16}O_3N_2$) Cr_2O_7 , dunkelgelbe Tafeln; Zers. oberhalb 200°. — Durch Behandlung des Bromids mit Ag_2O usw. (vgl. GABRIEL, l. c.) entsteht das entsprechende *Betain*, $C_{16}H_{16}O_3N_2 = (I)$, Nadeln aus absol. A. mit $1H_2O$, F. 86° (Verkohlung). *Pikrat*, $C_{23}H_{19}O_{10}N_5 = (O_3N)_3C_6H_5 \cdot O \cdot N(C_6H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, gelbe, rechteckige Tafeln, F. 139°. — Durch Hydrolyse des γ -Phthalimidopropylpyridyliumbromids mit HBr entsteht γ -Aminopropylpyridyliumbromidbromhydrat, $C_8H_{14}N_2Br_2 = C_6H_5 : NBr \cdot [CH_2]_3 \cdot NH_2 \cdot HBr$, Prismen aus CH_2O , F. 176,5—177,5°. *Pikrat*, $C_{20}H_{18}O_{14}N_3 = (O_2N)_2C_6H_5 \cdot O \cdot N(C_6H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$, rhombische Blättchen aus h. W., F. 206°. — *N*- β -Brompropylphthalimid, aus *N*-Allylphthalimid (vgl. JOHNSON, JONES, Amer. Chem. Journ. 45. 349; C. 1911. I. 1827) gibt, mit Pyridin 3—4 Stdn. auf 162° erhitzt, *N*-Propenylphthalimid (gelbe Krystalle, F. 151—152°, unl. in w. W.) und *N*-[β -Phthalimidoisopropyl]-pyridyliumbromid, $C_{16}H_{16}O_2N_2Br = C_6H_5 : NBr \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N : C_6H_4O_2$, sehr hygroskopische Rhomboeder aus absol. A., F. 225°. *Pikrat*, $C_{22}H_{17}O_9N_5$, gelbe Nadeln, F. 190—191°. *Bichromat*, $C_{28}H_{20}O_{11}N_4Cr_2$, orangefarbene Rhomboeder und Prismen, F. 196°. — *Betain*, $C_{16}H_{16}O_3N_2 = (II)$, aus I. $C_6H_5 : N < \begin{array}{c} [CH_2]_3 \cdot NH \cdot CO \\ \text{O} \quad \quad \quad CO \end{array} > C_6H_4$ II. $C_6H_5 : N < \begin{array}{c} CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \\ \text{O} \quad \quad \quad CO \end{array} > C_6H_4$

dem Bromid durch Ag_2O usw. (vgl. GABRIEL, l. c.), Nadeln aus A. mit $1H_2O$, unl. in W., unl. in Ä., F. 185°. *Pikrat*, $C_{23}H_{19}O_{10}N_5 = (O_2N)_3C_6H_5 \cdot O \cdot N(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, gelbe Tafeln und Nadeln, F. 149—150°; geht bei 120° in das Pikrat, $C_{22}H_{17}O_9N_5$, vom F. 190—191° (s. o.), über. — Das Betain (II.) liefert mit HBr u. A. das farblose *Bromid*, $C_{16}H_{17}O_2N_2Br = C_6H_5 : NBr \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, mit $2H_2O$; mit rauchender HCl das *Chlorid*, rechteckige Tafeln, F. unter 100°. — Durch Kochen von β -Phthalimidoisopropylpyridyliumbromid mit HBr entsteht *N*-[β -Aminoisopropyl]-pyridyliumbromidbromhydrat, $C_8H_{14}N_2Br_2 = C_6H_5 : NBr \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HBr$, Rhomben aus CH_2O , wl. in k. A., F. 233—234°. — *Pikrat*, $C_{20}H_{18}O_{14}N_3$, gelbe Schuppen, F. 197°. — *N*-Propenylphthalaminsäure, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH : CH \cdot CH_3$ (vgl. JOHNSON, JONES, l. c.), durch Kochen von Propenylphthalimid mit 2 Mol. KOH und etwas A. Nadeln aus Essigester, F. 136°; geht, sehr langsam erhitzt, in Propenylphthalimid über. Wird durch sd. W. in Phthalsäure, Propionaldehyd und NH_3 gespalten, intermediär dürfte Propenylamin entstehen. Ag-Salz, $C_{11}H_{10}O_3NAg$. — α -Phthalimido- α, β -dichlorpropan, *N*-[α, β -Dichlorpropyl]-phthalimid, $C_{11}H_9O_2NCl_2 = C_6H_4O_2 : N \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CH_3$, aus Propenylphthalimid u. Chlor in Chlf. Nadeln aus Gasolin, F. 96°, l. in Essigester. Liefert, mit 10-fachen Mengen W. gekocht, Phthalimid u. Acetol, $CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$; zur Hydrolyse vgl. GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1914; C. 1911. II. 436). — α -Phthalimido- β, γ -dichlorpropan, aus Allylphthalimid und Chlor. Krystalle aus Gasolin oder absol. A., F. 90—91°. — Propenylphthalimid vermag (entgegen JOHNSON u. JONES, l. c.) HBr zu addieren, wenn die gepulverte Substanz mit HBr (bei 0° gesättigt) geschüttelt wird; dabei entsteht *N*-[α -Brompropyl]-phthalimid, $C_{11}H_{10}O_2NBr = C_6H_4O_2 : N \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Krystalle aus Gasolin, F. 89—90°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1994—99. 13/11. [9/9.] 1920. Berlin, Chem. Univ.-Lab.)

ILBERG.

James F. Norris und Robert S. Mulliken, *Die Reaktion zwischen Alkoholen und wässerigen Lösungen von Salzsäure und Bromwasserstoffsäure*. Teil II. (Teil I, vgl. NORRIS, WATT und THOMAS, Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1071; C. 1916. II. 556.) *Äthylchlorhydrin*. 20,3 g Äthylenglykol und 271 ccm konz. HCl (1 Mol. Glykol + 9 Mol. Säure) werden $4\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht. Ausbeute 12%, Kp. 127,6 bis 128,6°, D.²⁰ 1,194. — *Trimethylenchlorhydrin*, 5 g des Glykols und 53 ccm konz. HCl werden destilliert. Ausbeute 28%, Kp. 160,5°. — *Trimethylenbromhydrin*. 4 g des Glykols und 7,14 ccm konstante sd. HBr werden 1 Stde. auf 70° erwärmt, dann auf den Kp. erhitzt. Ausbeute 45%. — *Monochlorhydrin*. 105,4 g *Glycerin* und

893 ccm HCl (D. 1,178) werden 4 Stdn. auf 85° erhitzt, dann destilliert. Ausbeute 9%. — Beim Destillieren von Glycerin mit HBr resultiert ein Gemisch von 13% Monobromhydrin und 46% Dibromhydrin. $Kp_{8,5}$ 87° (korr.), $Kp_{7,60}$ 214,8° (korr.), D_{20}^{21} 1,2348. — Pinakon ergibt mit HCl, bezw. HBr bei 0° bis 75% Dichloride, bezw. Dibromide. Bei Dest. mit den Säuren wird Pinakolin neben anderen, teilweise halogenhaltigen Prodd. gebildet. — Chlorcyclohexanol. 3 g Hexanol werden mit 25 ccm konz. HCl bei Zimmertemp. behandelt. Ausbeute 93%. $Kp_{7,60}$ 142,7 bis 145° (korr.). — Menthylchlorid entsteht bei mehrstdg. Kochen von 5 g Menthol und 28 ccm HCl (konz.). Ausbeute 41,3%. — Bornylchlorid. 7,5 g Borneol und 40 ccm HCl werden 4 Stdn. gekocht. Es resultiert ein Gemisch von Borneol und Bornylchlorid. — Cuminchlorid. Cuminalkohol und HCl werden 2 Stdn. erhitzt. $Kp.$ 227—228°. Ausbeute theoretisch. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2093—98. Okt. [19/7.] 1920. Cambridge, Massachusetts Inst. of Technology.) STEINHORST.

A. L. W. E. van der Veen, 1-Hydroxy-2-benzoylcampher, *d*-Enol- α -benzoylcampher. (Vgl. M. O. FORSTER, Journ. Chem. Soc. London 79. II. 987; C. 1901. II. 586.) Beschreibung der kristallographischen Eigenschaften. Aus warm gesättigter Lsg. in PAe. in zentimetergroßen farblosen, scharf begrenzten Individuen. Rhombisch bisphenoidisch $a : b : c = 0,6535 : 1,0247 : 1$. F. 95°, D. 1,242. Spröde. doch schon von Gips geritzt. (Ztschr. f. Krystallogr. 55. 627. 1/2. 1920. Leyden.) BISTER.

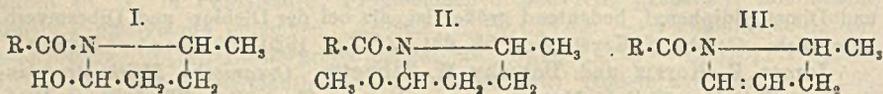
K. Mieleitner, Über Mischkrystalle von *p-p'*-Dichlor-, dibrom- und dimethyldiphenyl. Lsgg. von Difluordiphenyl mit der Cl- oder Br-Verb. gaben Krystalle, die zur Messung nicht geeignet waren. Ebenso im allgemeinen bei Mischkrystallen der Cl- und Br-Verbb. Ausnahmsweise waren aus Lsgg. von Chlor- und Bromdiphenyl im Verhältnis ca. 3:1 und 1:2 meßbare Krystalle entstanden, die, ohne Rücksicht auf die Zus. der Lsg., sehr nahe übereinstimmen und mit den reinen Substanzen isomorph sind. Man muß also schließen, daß zwar Dichlor- und Dibromdiphenyl isomorph sind, aber ihre Mischbarkeit begrenzt ist. — Auch bei Mischungen von Dichlor-, bezw. Dibromdiphenyl mit Ditolyl entstehen mit den reinen Verb. isomorphe Körper, deren Existenzbereich, wenigstens beim Dichlor- und Dimethyldiphenyl, bedeutend größer ist, als bei der Dichlor- und Dibromverb. unter sich. (Ztschr. f. Krystallogr. 55. 631—34. 1/2. 1920. München.) BISTER.

James F. Norris und Dorothy M. Tibbetts, Organische Molekulärverbindungen. Teil II. (Teil I, NORRIS, Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 702; C. 1916. I. 1029.) *p*-Tetrabromtetraphenyläthylen. 5 g Tetraphenyläthylen werden mit 7,5 ccm Br übergossen. Aus h. Xylol große, gut ausgebildete Krystalle. — p -(BrC_6H_4)₂C = C(C_6H_4Br)₂· $C_6H_5CH_3$. Radial angeordnete, durchsichtige Nadeln, die beim Stehen trübe werden. — p -(BrC_6H_4)₂C = C(C_6H_4Br)₂· C_6H_5Cl . Krystalle. — p -(BrC_6H_4)₂C = C(C_6H_4Br)₂·(C_6H_5)₂O. Transparente Krystalle. — p -(BrC_6H_4)₂C = C(C_6H_4Br)₂· $C_6H_4(CH_3)_2$. Krystalle. — Die Verb. (BrC_6H_4)₂C = C(C_6H_4Br)₂· $CH_3COC_6H_5$; (BrC_6H_4)₂C = C(C_6H_4Br)₂· $C_6H_5COOC_6H_5$ und (BrC_6H_4)₂C = C(C_6H_4Br)₂· $CH_3COOC_6H_5$ stellen Krystalle dar. — Mit A., Isoamylalkohol, Brombenzol, Jodbenzol, PAe., Methylacetat, Äthylformiat und Chlf. sind keine molekularen Verb. erhalten. — *p*-Tetrachlortetraphenyläthylen. 20 g Dichlordiphenylketon werden mit 20 g Zinkstaub, 12 g NaOH und 300 ccm A. durch 3-stdg. Kochen zu dem Carbinol (F. 91,5°) reduziert. 8 g *p,p'*-Dichlordiphenylcarbinol werden 3 Stdn. mit 10 ccm eines konstant sd. Gemisches von HBr in W. gekocht. Das erhaltene Dichlordiphenylbrommethan wird mit CS₂ extrahiert, aus Ä. Krystalle vom F. 70—71°. Durch Erhitzen auf 150° (3 Stdn.) bis zum Aufhören der HBr-Abspaltung resultiert *p*-Tetrachlortetraphenyläthylen. — (ClC_6H_4)₂C = C(C_6H_4Cl)₂· $2CCl_4$, Krystalle. — (ClC_6H_4)₂C = C(C_6H_4Cl)₂· $2CH_3COCH_3$, Krystalle in der Kälte. — Die Verb. (ClC_6H_4)₂C = C(C_6H_4Cl)₂· C_6H_5 und (ClC_6H_4)₂C = C(C_6H_4Cl)₂· $CH_3COC_6H_5$ bilden Krystalle. Mit

Essigester resultiert keine molekulare Verb. — *p*-Chlortetraphenyläthylen, $\text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. 15 g *p*-Chlorbenzophenonchlorid und 9 g Diphenylmethan werden 2 Stdn. auf 170° erhitzt, dann steigert man allmählich während $3\frac{1}{2}$ Stdn. die Temp. auf 225° und hält noch 2 Stdn. auf 225° . Nach weiterem 2-stdg. Erhitzen über offener kleiner Flamme wird über Nacht stehen gelassen. Aus A. Krystalle, F. 162° . Mit CCl_4 wird die Verb. $\text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{CCl}_4$ bei -15° erhalten, Krystalle. Mit Bzl., Aceton u. Methylpropylketon resultieren keine molekularen Verbb. — $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH} \cdot \text{CCl}_4$. Bei -10° . Aceton ergibt keine Verb. — $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}]_2 \cdot \text{CCl}_4$. Bei -15° , Krystalle. Mit Aceton ist keine Verb. erhalten. — *Diphenylchlormethan* ergibt mit CCl_4 keine Verb. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2085—92. Okt. [19/7.] 1920. Cambridge, Massachusetts Inst. of Technology.)

STEINHORST.

Burckhardt Helferich und Walter Dommer, *Derivate des γ -Aminovaleraldehyds*. Die ζ -Acylamino- β -methyl- β -heptene $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$ liefern bei der Ozonspaltung nach HARRIES (LIEBIGS Ann. 410. 5; C. 1915. II. 950) γ -Acylaminovaleraldehyde. Für diese kommen, ähnlich wie für γ -Oxyaldehyde (vgl. HELFERICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1123. 1800; C. 1919. III. 155. 985), die Formeln $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ und (I.) in Betracht; ihrem chem. Verb. nach sind sie mindestens teilweise in die Cycloform umgelagert. So reduzieren sie zwar deutlich FEHLING'sche Lsg., wirken aber sauer auf Lackmus, reagieren nur allmählich mit fuchsinschwefliger Säure und mit ammoniakalischer Ag-Lsg., bilden insbesondere bei der Acetalisierung nach E. FISCHER und GIEBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 3053. 31. 545; C. 98. I. 323. 937) nicht die der offenen Formel entsprechenden n. Acetale $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$, sondern Halbacetale, die, da sie FEHLING'sche Lsg. nicht reduzieren, die Konst. (II.) besitzen. — Bei den Ringschlüssen könnten an Stelle der Fünfringe event. Siebenringe entstehen; vgl. ERLÉNMEYER jr. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2483; LIEBIGS Ann. 337. 265; C. 1902. II. 453; 1905. I. 376); doch ist es hier unwahrscheinlich. — Einige γ -Acylaminovaleraldehyde geben bei der Dest. W. ab und bilden Pyrrolinderivv. (III.).



ζ -Amino- β -methyl- β -hepten, durch Red. von Methylheptenonoxim mit Na in sd. A. (vgl. WALLACH, LIEBIGS Ann. 309. 20; C. 99. II. 946). Kp_{14} $65\text{--}66^\circ$; das Pikrat schm. bei $111\text{--}112^\circ$. Gibt, mit Ameisensäure erwärmt, ζ -Formylamino- β -methyl- β -hepten, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON} = \text{HCO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$, farbloses, in W. unl. Öl, Kp_{13} 143° , D_4^{18} 0,92003, $n_D^{18} = 1,4669$, wird von w. W. zers. — γ -Formylaminovaleraldehyd, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = \text{HCO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, bzw. desmotope Cycloform, durch Ozonisierung von ζ -Formylamino- β -methyl- β -hepten in Eg. und Red. des Peroxyds mit Zn-Staub in Ä. Farbloses Öl, Kp_{14} 84° , l. in W. und den gebräuchlichen Solvenzien. — In analoger Weise entstehen ζ -Acetyl-amino- β -methyl- β -hepten, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}$, farbloses, in W. unl. Öl, Kp_{13} $150\text{--}151^\circ$, D_4^{18} 0,9142, $n_D^{18} = 1,4651$, das durch sd. KOH zers. wird, und γ -Acetylaminov-aleraldehyd, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, farbloses Öl, Kp_{15} $102\text{--}103^\circ$, l. in W. und den gebräuchlichen Solvenzien, D_4^{18} 1,054, $n_D^{18} = 1,4695$; wird beim Erwärmen mit NaOH unter Trübung zers. — ζ -Propionylamino- β -methyl- β -hepten, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$, aus ζ -Amino- β -methyl- β -hepten und Propionylchlorid unter Kühlung. Farbloses, in W. unl. Öl, Kp_{14} 156° , D_4^{18} 0,9084, $n_D^{18} = 1,4648$; wird beim Erwärmen mit KOH zers. Liefert durch Ozonisierung, Red. des Peroxyds und Vakuumdest. des Prod. 1-Propionyl-5-methyl- Δ^2 -pyrrolin, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}$ (vgl. Formel III.), farbloses Öl, Kp_{12}

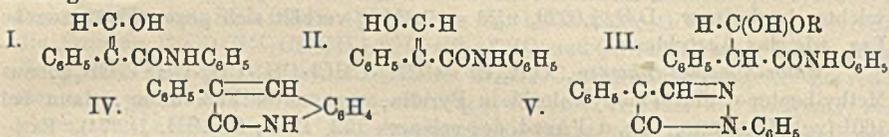
98—99°, D.¹⁸ 1,0013, n_D¹⁸ = 1,4852, mischbar mit W. und den gebräuchlichen Solvenzien; wird beim Erwärmen mit KOH zers.; sauer gegen Lackmus; reduziert FEHLINGSche Lsg.; rötet allmählich fuchsinschweflige Säure. — Entsprechend entstehen ζ -Benzoylamino- β -methyl- β -hepten, C₁₅H₂₁ON, weiße Nadeln aus verd. A., F. 87—88°, und 1-Benzoyl-5-methyl- Δ^2 -pyrrolin, C₁₂H₁₈ON, schwach gelbliches Öl, Kp.₄ 141—142°, unl. in W., l. in den gebräuchlichen Solvenzien, D.¹⁸ 1,0974, n_D¹⁸ = 1,5559; sauer gegen Lackmus; wird durch sd. alkoh. NaOH zers.; reduziert in der Wärme schwach FEHLINGSche Lsg., rötet sehr langsam fuchsinschweflige Säure. — *Halbacetal des γ -Acetylaminovaleraldehyds, 1-Acetyl-2-methyl-5-methoxyppyrolidin*, C₈H₁₅O₂N (vgl. Formel II.), durch Stehenlassen von γ -Acetylaminovaleraldehyd mit 1—2⁰/₁₀ig., methylalkoh. HCl. Farblose Fl. von basischem Geruch, Kp.₁₃ 112°, ll. in W., l. in Ä., A., Bzl., PAc., D.¹⁸ 1,0276, n_D¹⁸ = 1,4650. Reduziert FEHLINGSche Lsg. erst nach Erwärmen mit 5 n. H₂SO₄ u. Neutralisieren mit NaHCO₃; beim Erwärmen mit NaOH Abscheidung eines Öls unter Entw. eines basischen Geruchs. — *Halbacetal des γ -Propionylaminovaleraldehyds*, C₉H₁₇O₂N, B. entsprechend. Öl, Kp.₁₃ 122—123°, l. in den gebräuchlichen Solvenzien, in k. W. leichter l. als in w., D.²³ 1,0029, n_D²³ = 1,4599; verhält sich gegen FEHLINGSche Lsg. wie das Acetylderiv.

ζ -Chlor- β -methyl- β -hepten, C₈H₁₅Cl = CH₃·CHCl·CH₂·CH₂·CH : C(CH₃)₂, aus Methylheptenol und Thionylchlorid in Pyridin, erst unter Eiskühlung, dann bei 160° (vgl. DARZENS, C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1314; C. 1911. II. 74). Farblose Fl., Kp.₁₅ 60—61°, D.¹⁸ 0,8931, n_D¹⁸ = 1,4458, unl. in W., l. in den gebräuchlichen Solvenzien. — γ -Chlorvaleraldehyd, C₅H₉OCl, aus ζ -Chlor- β -methyl- β -hepten durch Ozonisierung in Eg. und Red. des Peroxyds mit Zn in Ä. Farblose Fl., Kp.₁₆ 70—71°, D.¹⁸ 1,0724, n_D¹⁸ = 1,4476, unl. in W., l. in den gebräuchlichen Solvenzien; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. und, in der Wärme, FEHLINGSche Lsg.; rötet sofort fuchsinschweflige Säure. Sein *Dimethylacetal*, C₇H₁₅O₂Cl = CH₃·CHCl·CH₂·CH₂·CH(O·CH₃)₂, entsteht beim Stehen mit HCl in CH₄O. Farbloses Öl, Kp.₁₃ 76°, D.¹⁸ 1,0116, n_D¹⁸ = 1,4325, unl. in W., l. in den gebräuchlichen Solvenzien; reduziert FEHLINGSche Lsg. erst nach der Hydrolyse durch verd. H₂SO₄. — ζ -Dimethylamino- β -methyl- β -hepten, C₁₀H₂₁N = (CH₃)₂N·CH(CH₃)·CH₂·CH₂·CH : C(CH₃)₂, aus ζ -Chlor- β -methyl- β -hepten und alkoh. Dimethylamin bei 180°. Farbloses Öl, Kp.₁₅ 69°, D.¹⁸ 0,7965, n_D¹⁸ = 1,4440, unl. in W., l. in organ. Solvenzien. Die Ozonspaltung führte zu keinem faßbaren Prod., ebensowenig bei ζ -Amino- β -methyl- β -hepten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2004—17. 13/11. [18/8.] 1920. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

ILBERG.

Wilhelm Wislicenus und Rudolf Erbe, *Über die Isomerie der Formylphenyllessigester. V. Abhandlung. Über Anilid und Piperidid der Formylphenyllessigsäure*. (IV. Mitt. LIEBIGS Ann. 413. 206; C. 1917. I. 400.) Während sich das Anilid u. das Piperidid der Formylphenyllessigsäure aus dem Anilid, bezw. Piperidid der Phenyllessigsäure mit Ameisensäureester und Na glatt darstellen lassen, liefert das Diphenylamid der Phenyllessigsäure den Ester der Formylphenyllessigsäure. Das *Formylphenylacetanilid* existiert in zwei isomeren Formen (I. und II.), die sich mit Hilfe der umlagernden Wrkg. von Lösungsmitteln darstellen lassen. Beide Formen sind fest. Die niedriger schmelzende wird als α -Form, die höher schmelzende als β -Form bezeichnet. Beide Formen zeigen in frischer alkoh. Lsg. ungefähr gleich starke Violettfärbung mit FeCl₃. Die α -Form wandelt sich beim Aufbewahren, schneller beim Erhitzen in die β -Form um, ebenso bei Berührung mit einer zur Lsg. unzureichenden Menge Bzl., obwohl in benzolischer Lsg. die β -Form in die α -Form umgewandelt wird. Alkohole werden zu Alkoholaten addiert. Die Alkoholate geben keine FeCl₃-Rk. und haben danach wahrscheinlich die Konstitution III. Die sauren Eigenschaften des Formylphenyllessigsäureanilids sind nur schwach

ausgeprägt. Die beiden isomeren Formen sind wahrscheinlich geometrisch isomere Enolformen (I. und II.). Welche Konfiguration der α - oder β -Form zukommt, läßt sich zunächst nicht bestimmen, da beide Formen mit H_2SO_4 in gleicher Ausbeute 2-Oxy-3-phenylchinolin (IV.) liefern. Im Gegensatz zu den beiden Formen des Formylphenylacetanilids gibt bei den entsprechenden Estern nur die niedriger schmelzende α -Form die $FeCl_3$ -Rk., während sich gegen Brom auch hier beide Formen als Enole charakterisieren. Man muß annehmen, daß geometrisch isomere Enolformen im normalen Fall gleiche $FeCl_3$ -Rk. zeigen, und daß die *Formylphenyllessigester* eine in ihrer Vereinzelnung vorläufig schwer zu erklärende Ausnahme darstellen. Durch Oxydation mit $KMnO_4$, sowie durch Autoxydation liefert das Formylphenylacetanilid *Benzoylameisensäureanilid* und Ameisensäure. Die β -Form oxydiert sich an der Luft rascher, als die α -Form, das Äthylalkoholat oxydiert sich leichter als das Methylalkoholat. — Auch das *Formylphenyllessigsäurepiperidid* existiert in zwei isomeren Formen, die beide violette $FeCl_3$ -Rk. geben. Das Piperidid gibt nicht nur mit Alkoholen, sondern auch mit W. Additionsprod., die sehr beständig sind.



Versuche. *Formylphenyllessigsäureanilid* (I. und II.). Aus Phenylacetanilid in Ä. mit Na (2 Atome) und Ameisensäureester (1,2 Mol.) in A. Das Na-Salz wird in Eiswasser gel., und die Lsg. sofort in k., verd. H_2SO_4 eingetragen. Je nach Wahl des Lösungsmittels wird beim Umkrystallisieren die α - oder β -Form erhalten. — α -*Formylphenyllessigsäureanilid*, $C_{15}H_{13}O_2N$. Sechseckige Platten aus Bzl. F. 68°. (Bei sehr langsamem Erhitzen erstarrt die M. bei 70–80° wieder und schmilzt dann bei 94–98° wieder.) — β -*Formylphenyllessigsäureanilid*, $C_{15}H_{13}O_2N$. Dreieckige Blättchen aus Eg. oder Ä., F. 98° (zuweilen über 100°). — *Äthylalkoholat*, $C_{15}H_{13}O_2N$, C_2H_5OH . Beim Umkrystallisieren der α - oder β -Form aus A. Nadeln. F. 104–106° unter Zers. Verliert beim Aufbewahren A. — *Methylalkoholat*, $C_{15}H_{13}O_2N$, CH_3OH . Nadeln. F. 107–108°. Beständiger als das vorige. — Metallverb. des Formylphenyllessigsäureanilids: *Na-* und *K-Verb.* Gelblichweiße, krystallinische Ndd., l. in h. A. — $Cu(C_{15}H_{12}O_2N)_2$. Aggregate grüner Nadelchen aus A. F. 172–173°; zll. in h. A. mit dunkelgrüner Farbe, ll. in h. Bzl. (daraus Prismen mit 1 Mol. C_6H_6), wl. in Ä. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ purpurrot, dann violett und dunkelblau. — $Fe(C_{15}H_{12}O_2N)_3$. Rote Nadelchen aus A., F. 207–209°, sll. in Bzl. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ violett bis blau. — Formylphenylacetanilid liefert beim Erhitzen auf 120–140° β -*Anilido- α -phenylacrylsäureanilid*, $C_{21}H_{19}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Sechseckige Platten oder Nadeln aus A., F. 106–107°. Daneben entsteht noch *Diphenylharnstoff*. Das β -Anilido- α -phenylacrylsäureanilid entsteht besser aus α -Formylphenylacetanilid beim Erwärmen mit Anilin. Sechseckige, gelbliche Krystalle aus Aceton. F. 107–108°. Die Lsg. entfärbt alkoh. Bromlsg. sofort, gibt aber keine $FeCl_3$ -Rk. — *Phenylhydrazon des Formylphenylacetanilids*, $C_{21}H_{19}ON_3$. Nadelchen aus A., F. 170–171°. Violett l. in konz. H_2SO_4 . Färbt sich beim Aufbewahren rötlich. Liefert bei 200–220° unter Abspaltung von Anilin das bekannte *1,4-Diphenyl-5-pyrazolon* (V.), Nadeln aus A., F. 194–195°. Farblos l. in konz. H_2SO_4 . — *Phenylisocyanatadditionsprod. des Formylphenylacetanilids*, $C_{22}H_{19}O_3N_2$. Farblose Nadelchen aus Aceton, F. 153 bis 160°. Dies Additionsprod. konnte später nicht wieder erhalten werden, vielmehr entstand bei der Einw. von Phenylisocyanat auf Formylphenylacetanilid regelmäßig das oben beschriebene β -*Anilido- α -phenylacrylsäureanilid*. Beim Stehen

mit HCl in A. oder besser mit konz. H_2SO_4 liefert Formylphenylacetanilid 2-Oxy-3-phenylchinolin (β -Phenyl- α -carbostyryl), $C_{15}H_{19}ON$, Nadeln aus Bzl., F. 227—228°, bei der Oxydation an der Luft oder mit $KMnO_4$ Benzoylameisensäureanilid (Phenylglyoxylsäureanilid) citronengelbe Nadelchen aus PAe., F. 63—64°.

Phenylessigsäures Piperidin, $C_8H_9 \cdot CH_2 \cdot COOH, NH \cdot C_6H_{10}$. Nadeln aus PAe. F. 101—103°. Liefert beim Erhitzen auf 180—200° Phenylessigsäurepiperidid, $C_{12}H_{17}ON$. Farblose Nadeln, F. 5—7°, unl. in W. und verd. HCl, ll. in organ. Lösungsmitteln und konz. H_2SO_4 . Kp.₁₂ 200—203°. — $C_{11}H_{17}ON, HCl$, Nadeln aus Ä., F. 84—86°. Wird von W. sofort zerlegt. — *Formylphenylessigsäurepiperidid*, $CH(OH) : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_{10}$. Aus vorstehender Verb. und Ameisensäureester mit Na in Ä. — Na $C_{14}H_{19}O_2N$. Krystallpulver, ll. in W. und A., unl. in Ä. u. Bzl. — α -Formylphenylessigsäurepiperidid, $C_{14}H_{17}O_2N$. Mkr. Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 104—106°. Gibt violette $FeCl_3$ -Rk. Verändert sich an der Luft. — β -Formylphenylessigsäurepiperidid. Entsteht vorwiegend bei der Zerlegung des Na-Salzes mit Säure und wahrscheinlich beim Entwässern des Hydrats. Wurde nicht sicher rein erhalten. F. 122°(?). — *Hydrat des Formylphenylessigsäurepiperidids*, $C_{14}H_{19}O_3N = CH(OH)_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NC_6H_{10}$. Aus dem Na-Salz des Formylphenylessigsäurepiperidids beim Zerlegen mit CO_2 in k. W. Nadelchen aus Aceton. F. 114°. Gibt keine $FeCl_3$ -Rk. Verliert das W. bei 70—80° oder bei sehr langem Stehen über H_2SO_4 . Wl. in Aceton, Chlf. und W. Liefert beim Umkrystallisieren aus A. oder CH_3OH die folgenden Alkoholate. — *Methylalkoholat*, $C_{14}H_{17}O_2N, CH_3OH$. Farblose Tafeln aus CH_3OH . F. 116—117°. Gibt keine $FeCl_3$ -Rk. Läßt sich aus Bzl. unverändert umkrystallisieren. — *Äthylalkoholat*, $C_{14}H_{17}O_2N, C_2H_5OH$. Mkr. Tafeln oder Prismen aus A. F. 98°. Aus Bzl. umkrystallisierbar. — *Phenylhydraton des Formylphenylessigsäurepiperidids*, $C_{20}H_{23}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH : N : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NC_6H_{10}$. Farblose, rechteckige Platten mit abgestumpften Ecken aus A. F. 158—159°, ll. in A. und Bzl., zwl. in A. Violett l. in konz. H_2SO_4 . Liefert beim Erhitzen unter Abspaltung von Piperidin das vorher erwähnte 1,4-Diphenyl-5-pyrazolon.

Phenylessigsäurediphenylamid, $C_{20}H_{17}ON$. Aus Phenylacetylchlorid und Diphenylamin in Pyridin. Nadeln aus A., F. 73—74°. (LIEBIGS Ann. 421. 119—58. 26/10. [15/2.] 1920. Tübingen, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

M. Boese, *Über einige Schwefelderivate des Isopropylamins. 4-Methyl-2-mercaptothiazolin*, aus Propenylimin, 1 Mol. n. NaOH und CS_2 (vgl. GABRIEL, OHLE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 817; C. 1917. II. 216), liefert, mit 20 Teilen 20%iger HCl 5 Tage gekocht, unter B. von CO_2 und H_2S β -Mercaptoisopropylaminchlorhydrat, $C_6H_{16}NCS = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot SH \cdot HCl$, Nadelbüschel aus A. + Essigester, F. 94°; fällt $AgNO_3$ in der Kälte langsam, quantitative B. von $AgCl$ erfolgt unter Entw. von nitrosen Gasen beim Kochen; fällt nicht $HgCl_2$. Pikrat, $C_8H_9NS \cdot C_6H_5O_7N_3$, kurze Prismen, F. 123°. — β, β -Diaminodipropyldisulfid, $[CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot S -]_2$, aus β -Mercaptoisopropylaminchlorhydrat in W. durch J in KJ. Stark alkal. Öl. l. in Ä. Chlorhydrat, $C_6H_{16}N_2S_2 \cdot 2HCl$, Nadeln aus A. + Essigester, F. 212°. Pikrat, $C_6H_{16}N_2S_2 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$, goldgelbe, rechteckige Platten, F. 201° (Zers.). — *Dibenzoylderivat*, $C_{20}H_{24}O_2N_2S_2 = [CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot S -]_2$, aus dem Disulfid, Benzoylchlorid und NaOH, Blättchen, F. 157—170°. — *4-Methyl-2-phenylthiazolin*, $C_{10}H_{11}NS$, durch Erhitzen von Mercaptoisopropylaminchlorhydrat mit Benzoylchlorid über freier Flamme. Farbloses, mit Wasserdampf flüchtiges Öl von Petersiliengeschmack. Pikrat, $C_{10}H_{11}NS \cdot C_6H_5O_7N_3$, rhombische Tafeln aus A., F. 124°. — *Bichromat*, $(C_{10}H_{11}NS)_2Cr_2O_7$, Orange, zers. sich unter 100°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2000—2002. 13/11. [9/9.] 1920. Berlin, Chem. Univ.-Lab.) ILBERG.

E. Biochemie.

Kurt Noack, *Untersuchungen über lichtkatalytische Vorgänge von physiologischer Bedeutung.* Fluorescierende Substanzen, wie Eosin, Methylenblau, Fluorescein, Äsculin usw., wirken auf Extrakte von pflanzlichen Chromogenen im Licht wie ein Peroxyd, stärker oxydierend als H_2O_2 . Sie sind als Lichtkatalysatoren zu betrachten, da infolge der äußerst geringen Menge, die zur Oxydation beträchtlicher Chromogenmengen nötig ist (z. B. Eosin bis zu 1 : 2500000), die Grundsubstanz dieser Peroxyde sich in reversibler Weise mit Luft-O beladen muß. — Durch Zusatz von Na_2SO_3 , das von fluorescierenden Farbstoffen im Licht weitgehend oxydiert wird, wird im Licht die lichtkatalysatorische Eigenschaft des Eosins, gemessen an der Sulfitoxydation, nicht verändert. Die Oxydation des Chromogens durch Eosin (1 : 10000) wird durch Na_2SO_3 bis 0,1% gehemmt, was auf dessen reduzierender Wrkg. beruht; andere Alkali- oder Erdalkalisalze sind wirkungslos; das Chromogen an sich wird durch Na_2SO_3 nicht zerstört. Das wirksame Sulfitminimum ist von der vorhandenen Chromogenmenge unabhängig, und infolgedessen beteiligt sich das Chromogen bei Sulfitggw. an der photochemischen Reduktion nicht, d. h. das Sulfit fängt den aktivierenden O des Lichtkatalysators ab. Modellverss. mit $H_2O_2 + Na_2SO_3$ und H_2O_2 allein ergaben weitgehende Übereinstimmung zwischen der Wrkg. dieses Peroxyds und derjenigen der photodynamisch wirksamen Substanzen, jedoch ist die Wrkg. fluorescierender Substanzen keineswegs identisch mit der H_2O_2 -Rk., sondern stärker als diese. — Durch Sauerstoffüberträger, wie Schwermetallsalze, besonders $MnSO_4$, wird die katalytische Lichtwrkg. der fluorescierenden Farbstoffe beschleunigt; ebenso wird die H_2O_2 -Wrkg. auf Chromogene durch O-Überträger gefördert, wenn auch durch andere O-Überträger, wie Cu-Salze. Darin liegt ein Beweis, daß in der belichteten Eosinlsg. eine Peroxydwrkg. gegeben ist. Den O-Überträgern kommt eine Spezifität nach Art der eigentlichen Fermente zu. $MnSO_4$ kann in seiner Wrkg. mit den Oxydasen verglichen werden: Oxydasen sind Gemische von Peroxydasen mit einem Stoff, der an der Luft Peroxyde bildet und Oxygenase genannt wird. Die Peroxydase beschleunigt die O-Übertragung von dem Peroxyd auf den zu oxydierenden Körper. Für das System Eosin- $MnSO_4$ läßt sich folgendes Schema aufstellen, in dem berücksichtigt werden muß, daß die B. von Peroxyd aus der Oxygenase mit Hilfe der Strahlungsenergie des Lichtes erfolgt:

1. Eosin	Eosinperoxyd	$MnSO_4$
Oxygenase	Peroxyd	Peroxydase
2. Eosin		

Die Wrkg. der fluorescierenden Substanzen konnte auch am lebenden Protoplasma (Paramäcien, Plasmaströmungen usw.) nachgewiesen werden; auch hier wird die photodynamische Wrkg. durch Na_2SO_3 (übrigens auch durch Thiosulfat, wenn auch schwächer) gehemmt und durch O Überträger ($MnSO_4$) gefördert infolge der B. eines Peroxyds, das ähnlich wie H_2O_2 für lebendes Protoplasma sehr giftig ist. Mit Hilfe von Eosin oder Methylenblau konnte keine vitale Oxydation an lebenden Zellen verwirklicht werden, wie bei der Einw. von H_2O_2 auf Viciazellen. Das spricht dafür, daß die Wrkg. der fluorescierenden Substanzen eine Außenwrkg. ist: das Plasma wird von dem Farbstoffperoxyd sozusagen angeätzt, so daß es zu einer nach innen fortschreitenden Zerstörung kommt, u. die Chromogene ausfließen, ehe die Farbstoffbildung in der Zelle selbst wahrgenommen werden kann. — In Anbetracht der auch im lebenden Blatt nachweisbaren Fluorescenz des Chlorophylls werden die mit den fluorescierenden Farbstoffen erhaltenen Befunde als Grundlage einer theoretischen Erwägung über die CO_2 -Assimilation benutzt: Chlorophyll wird bei Belichtung unter Absorption von Luft-Sauerstoff in ein Peroxyd verwandelt,

welches peroxydisch isomerisiertes Dicarbonat zu einer kondensationsfähigen Gruppe $\text{OH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{H}$ reduziert, wodurch der ursprüngliche Farbstoff unter Entweichen von O_2 wieder hergestellt wird. Solche durch Reduktion entstandene Molekülgruppen lassen die Kondensation zum Kohlenhydratskelett möglich erscheinen. — Metallische Lichtkatalysatoren, wie MnSO_4 , FeSO_4 usw., welche im Licht die mannigfachsten Umsetzungen an physiologisch wichtigen Substanzen bewirken, zeigen keine den fluoreszierenden Substanzen ähnliche photodynamische Wrkg., so daß man folgern muß, daß die Umwandlung der Strahlungsenergie durch Licht ganz verschiedene chemische Energiewerte liefern kann und von der Art des Katalysators abhängig ist. Die metallischen Lichtkatalysatoren bewirken tiefgreifende Änderungen im Molekül, während die fluoreszierenden Farbstoffe auf Grund ihrer Peroxybildung im Licht nur besonders leicht reaktionsfähige Atomgruppen im Molekül angreifen. Daher beruht die enorme Schädlichkeit der fluoreszierenden organischen Substanzen im Licht für das lebende Gewebe nicht auf einem tiefen Eingriff in die Konstitution der lebenden Substanz, sondern auf einer Störung der lebenswichtigen Oxydations- und Reduktionsvorgänge im Protoplasma. — Die Verss. wurden an Stoffen des Pflanzenreiches ausgeführt, die sehr leicht oxydabel sind, u. deren eingetretene Oxydation schon in Spuren infolge deutlicher Farbänderung nachweisbar ist, z. B. an Atmungschromogenen. Die Atmungsfarbstoffe entstehen aus den Chromogenen durch Dehydrierung, d. h. durch eine in H_2 -Entzug bestehende Oxydation, und sind mit dem Betriebsstoffwechsel aufs engste verknüpft. Pflanzen wurden gewählt, deren Atmungschromogene in den frischen, wss., ohne Erwärmung gewonnenen Extrakten vorhanden sind, z. B. *Vicia faba* usw. Die Extrakte wurden gewonnen durch Zerreißen der Organe in W. mit Seesand u. Trennen von Ungelöstem. Sehr geeignet sind auch die Säfte, die in den Blättern von *Aloe soccotrina* vorhanden sind und leicht daraus gewonnen werden können. — Als lebendes Protoplasma wurden die photodynamisch sehr empfindlichen Paramäcien und die Plasmaströmungen der Blätter von *Vallisneria spiralis* u. anderen gewählt. Auch an ganzen Laubtrieben beliebiger Pflanzen konnte die Wrkg. gezeigt werden. (Ztschr. f. Botan. 12. 273 bis 347. 1920. Freiburg i. Br., Botan. Inst.) HAMBURGER.**

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Eiichi Yamasaki, *Untersuchungen über die chemische Kinetik der Katalase.*

I. *Katalase aus Phyl. mit. Riv.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1455; C. 1920. III. 473.) Die verwendete Katalase wurde aus den eßbaren Sprossen der Bambusart *Phyllostachys mitis* Riv. gewonnen, indem 4 kg derselben mit 1 l toluolgesättigtem W. behandelt u. nach 24 Stdn. abgepreßt wurden. Nach Zusatz von etwas A. wurde von der abgeschiedenen Stärke abgegossen u. die klare Lsg. mit 5 l A. gefällt. Der gallertartige Nd. wurde nach einigen Stunden abgenutscht und im Vakuumexsiccator über CaCl_2 getrocknet. Nach dem Trocknen wurde die Katalase im Mörser fein zerrieben und im Dunklen aufbewahrt. Zum Gebrauch wurden 2 g dieses Pulvers mit etwas toluolhaltigem, dest. W. verrieben und zu 200 ccm aufgelöst. Nach 24 Stdn. wird abfiltriert u. mit H_2O_2 zusammengebracht, dessen Zers. nach bestimmten Zeiten durch Titration mittels KMnO_4 in schwefelsaurer Lsg. gemessen wurde. Von Oxydase u. Peroxydase ist diese Katalase frei. Es sollte die gegenseitige Beeinflussung der Katalase u. des H_2O_2 unter verschiedenen Bedingungen untersucht werden. Es zeigte sich, daß die Aktivität der Katalase während der Rk. abnimmt. Sind E und C die Konz. des Enzyms und des H_2O_2 , so wird die Geschwindigkeit der Rk. durch die beiden Gleichungen

$$-\frac{dC}{dt} = kEC \text{ u. } -\frac{dE}{dt} = -\frac{k}{k'} \frac{dC}{dt} = k'EC \text{ bestimmt. Die beobachteten}$$

H_2O_2 -Konz. wurden mit denjenigen Werten verglichen, die nach folgenden Gleichungen erhalten waren:

$$C_t = \frac{(k E_0 - k' C_0) C_0}{k E_0 e^{(k E_0 - k' C_0)t} - k' C_0}, \text{ wenn } A = \frac{k E_0}{k'} - C_0 > 0; C_t = \frac{C_0}{1 + k' C_0 t},$$

$$\text{wenn } A = 0; C_t = \frac{(k' C_0 - k E_0) C_0}{k' C_0 - k E_0 e^{(k' C_0 - k E_0)t}}, \text{ wenn } A = \frac{k}{k'} E_0 - C_0 < 0.$$

Diese Gleichungen ergeben sich durch Integration der beiden oben angegebenen Geschwindigkeitsdifferentialgleichungen. Beobachtungen u. Berechnungen stimmen befriedigend überein. Die Ursache der Abnahme der Aktivität der Katalase ist sowohl im Substrat H_2O_2 als auch im Rk.-Prod. O_2 zu suchen. Durch eine Änderung der H-Ionenkonz. wird sie nicht bewirkt. Die Wirksamkeit des Fermentes ist immer angenähert proportional seiner Konz., wenn die H-Ionenkonz. konstant gehalten wird. In einer sehr verd. H_2O_2 -Lsg. u. bei hoher Katalasekonz. nimmt die Aktivität zuerst zu, um dann zu fallen, wie schon WAENTIG u. STECHE beobachtet haben (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 315; C. 1913. I. 1704). Eine genügende Erklärung kann hierfür nicht gegeben werden. (Science Reports of the Tôhoku imp. Univ. 9. 13—58. Febr. 1920. Chem. Inst. d. Univ. Tokyo.) J. MEYER.

Eiichi Yamasaki, *Untersuchungen über die chemische Kinetik der Katalase.*
 II. *Katalase aus angekeimten Bohnen: Glycine hispida maxim.* (Vgl. Science reports of the Tôhoku imp. Univ. 9. 13; vorsteh. Ref.). Es wurden 70 g der Keimblätter der angekeimten Bohnen zerquetscht und mit toluolgesättigtem W. in gleicher Weise behandelt, wie die Bambuskatalase in der vorhergehenden Unters. Bei der Zers. des H_2O_2 durch diese Katalase lassen sich dieselben Gleichungen wie vorher anwenden, nur daß andere Konstanten k und k' auftreten. Beide Katalasen unterscheiden sich merklich in ihrer Beständigkeit. Der Temp.-Koeffizient der Zersetzungsgeschwindigkeit ist für die Bambuskatalase 1,40, für die Glycinenkatalase 1,85. Es wird der Schluß gezogen, daß der Name Katalase verschiedene Enzyme einbegreift, die sämtlich H_2O_2 zu zersetzen vermögen. Sie unterscheiden sich wahrscheinlich durch ihre verschiedene Beständigkeit und durch ihre physikalischen Eigenschaften. (Science reports of the Tôhoku imp. Univ. 9. 59—73. April 1920.) J. MEYER.

Eiichi Yamasaki, *Untersuchungen über die chemische Kinetik der Katalase.*
 III. *Untersuchung der Wirkung chemischer Reagenzien auf die Kinetik der Katalase.* (Vgl. Science reports of the Tôhoku imp. Univ. 9. 59; vorsteh. Ref.). Es wird die Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 durch Katalase in Ggw. verschiedener chemischer Stoffe untersucht und gefunden, daß diese Zers. durch die meisten Stoffe verlangsamt, durch $HgCl_2$, KCN , NH_2OH , $C_6H_5NH \cdot NH_2$ sogar vollständig vernichtet wird. d-Glucose ist ohne Wrkg., während Rohrzucker, Glykokoll, Mangansulfat und lösliche Stärke eine Beschleunigung der Zers. bewirken. Es wird angenommen, daß jedes Enzym aus einem Kern und aus einer besonderen aktiven Gruppe besteht. Diese Gruppe ist bei den verschiedenen Gliedern einer Enzymgruppe, z. B. bei den Katalasen, stets identisch, während der Kern wechseln kann. So erklärt sich das etwas verschiedene Verb. der Katalase aus verschiedenen Pflanzen. Die Wrkg. der Chemikalien auf die Katalasen ist verschieden, je nachdem sie auf den Kern oder auf die charakteristische Gruppe wirken. (Vgl. C. 1921. I. 156ff.) (Science reports of the Tôhoku imp. Univ. 9. 75—88. April 1920.) J. MEYER.

P. Rona und P. György, *Zur Kenntnis der Urease. Zugleich ein Beitrag zum Studium der Giftwirkungen.* Für die optimale Wirksamkeit der Urease (aus Sojabohnen) wurde in Übereinstimmung mit anderen Forschern $pH = 7,3-7,5$ gefunden. Der fördernde Einfluß von Blutserum (JACOBY) fand sich nur bei langdauernden Vers., kann daher nicht, wie anfangs vermutet wurde, auf Pufferwrkg.

beruhen. Eigene spaltende Wrkg. des Serums besteht nicht. Wahrscheinlich wirken die Serumeiweißkörper als Schutzkolloide (Gelatine wirkte häufig ähnlich). Aminosäuren wirkten nicht fördernd, NaCl und W. nicht hemmend. — Es wurde der Einfluß einer Reihe von As-Verbb. auf die Wrkg. der Urease geprüft. Während in den Kontrollen der Umsatz 20% erreichte, war bei Ggw. von *Diphenylarsinchlorid* die Wrkg. völlig gehemmt, und erreichte sie bei alkal. Lsgg. von *Diphenylarsinoxyd* u. *Phenylarsinoxyd* nur 4%, in wss. Lsgg. dieser Stoffe, worin nur minimale Mengen gel., ca. 10%. Auch *Methylarsinoxyd* hemmte, *Atoxyl* und As_2O_3 , aber nicht. — Auf die *Lipase* (Esterase) des Blutserums wirkten dagegen die beiden letzten Verbb. stark hemmend, *Methylarsinoxyd* nicht nachweislich, die übrigen wie auf Urease. (Biochem. Ztschr. 111. 115—33. 9/11. [15/6.] 1920. Berlin, Städt. Krankenhaus am Urban.) SPIEGEL.

P. RONA u. H. PETOW, *Beiträge zum Studium der Giftwirkungen. Versuche über die Giftwirkung des Thiodiglykols und seiner Derivate an Sojabohnenurease.* (Vgl. RONA u. GYÖRGY, Biochem. Ztschr. 111. 115; vorst. Ref.) Untersucht wurden *Thiodiglykol* (Th.), $(CH_2OH \cdot CH_2)_2S$, *Dichlordiäthylsulfid* (Dcls.), $(CH_2Cl \cdot CH_2)_2S$, *Tetrachlordiäthylsulfid* (Tcls.), $(CH_2Cl \cdot CHCl)_2S$, *Thiodiglykolacetat* (Tha.) u. *Dichlordiäthylsulfon*, $(CH_2Cl \cdot CH_2)_2SO_2$, nachdem ihre *Beständigkeit gegen W.* durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt war. Th. ist für Urease nicht giftig, auch nicht Tha., das auch die H-Konz. der Lsg. nicht beeinflußt. Das Sulfon ist ohne Beeinflussung der Lsg. in mäßigem Grade giftig. Dcls. u. Tcls. ändern die H-Konz. der Lsg. stark und hemmen dadurch schon in geringen Mengen das Ferment vollkommen. Aber auch bei Verhinderung der Reaktionsänderung vermag Dcls. die Urease in geringem Maße, Tcls. vollkommen zu hemmen. (Biochem. Ztschr. 111. 134—65. 9/11. [1/9.] 1920. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochemie.) SPIEGEL.

Jean Blanc u. E. Pozerski, *Über die proteolytischen Fermente einiger pathogener Anaerobier. Studie über B. histolyticus.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 1315; C. 1921. I. 93.) Das proteolytische Vermögen des Bac. histolyticus ist demjenigen des Bac. sporogenes (l. c.) vergleichbar, gegenüber koaguliertem Eiweiß anscheinend geringer, dagegen stark gegen rohen Muskel, auf den der B. sporogenes nicht wirkt. (C. r. soc. de biologie 83. 1143—45. [30/10.* 1920.] Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

Giovanni Leoncini, *Über eine pflanzliche, auf das Phlorrhizin wirkende Oxydase.* Verd., wss. Lsgg. von Phlorrhizin werden durch Getreidekörner, in weit geringerem Maße durch die Samen anderer Gramineen gelb gefärbt. Das Färbvermögen liegt in der Kleiesubstanz und beruht auf dem Vorhandensein einer thermolabilen Oxydase. Noch rascher tritt die Färbung auf bei Einw. des Fruchtfleisches der Äpfel und der Knollensubstanz der Kartoffel. Das Ferment ist nicht identisch mit bereits bekannten Oxydasen, wie Tyrosinase und Laccase. (Staz. sperim. agrar. ital. 53. 138—45. [30/3. 1920.] Pisa, K. Inst. Agrik.-Chem.) GU.

Beniamino Peyronel, *Die Überwinterung von Marsonia Juglandis auf den Zweigen und Sprossen des Nußbaums.* Vf. fand, daß der Pilz auch im Conidienzustand auf den Zweigen und Sprossen des Nußbaums überwintern kann. (Staz. sperim. agrar. ital. 53. 168—71. [April 1920.] Rom. Stat. f. Pflanzenpathol.) GU.

R. Laubert, *Schmarotzerpilze und Pflanzenkrankheiten aus Polen und Masuren.* Zusammenstellung von Befunden, die 1915—1918 gemacht wurden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 52. 236—44. 10/11. 1920.) SPIEGEL.

Knut Sjöberg, *Enzymatische Untersuchungen an einigen Grünalgen.* An den Grünalgen *Ulothrix zonata*, *Cladophora glomerata*, *Cl. fracta* und *Spirogyra* wurde der recht beträchtliche Einfluß der Ernährung auf die Enzyymbildung untersucht. Amylase wird in Nährlsgg., die Rohrzucker, Lactose, Maltose, Glucose oder Galaktose enthalten, vermindert, in Stärkelsgg., in geringem Grade auch in Lsgg. von

Ca-Tartrat und -Lactat, vermehrt. KCl und K-Phosphat sind ohne Einfluß. Vorbehandlung der Algen mit 96%ig. A. steigert die Amylasewrkg. (Maximum 3 Stdn. nach Behandlung). Chlf. erhöht sie gleichfalls, Toluol u. Thymol sind ohne Einfluß. Sonnenlicht, das die B. von Stärke in den Algen fördert, beeinflusst die B. der Amylase nicht, Trocknen vermindert deren Wrkg. — Das Wirkungsoptimum im Phosphatgemisch wurde bei *Cl. glomerata* zu $pH = 4-5$ bestimmt. — Saccharase wird gesteigert in Lsgg. von Saccharose, Glucose oder Lactose, ein wenig vermindert in Lsgg. von Maltose und Galaktose, nicht beeinflusst durch Glycerin. — Katalase wird in ihrer Wrkg. durch Vorbehandlung mit A., Ggw. von Chlf. und Toluol vermindert, durch Trocknen der Algen gesteigert. (Fermentforschung 4. 97—141. 2/11. [3/2.] 1920. Stockholm, Biochem. Lab. d. Univ.) SPIEGEL.

Gabriel Bertrand, *Die Bedingungen, die die Wirksamkeit von Chlorpikrin gegenüber höheren Pflanzen beeinflussen können.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 858; C. 1920. III. 940.) Die Wrkg. ist der Dauer der Einw. und Konz. des Chlorpikrins annähernd proportional. Die Temp. hat deutlichen Einfluß ohne bestimmte Gesetzmäßigkeit; Licht und Feuchtigkeit sind ohne Einfluß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 952—54. 19/4. 1920.) A. MEYER.

H. v. Euler und Olof Svanberg, *Über Giftwirkungen bei Enzymreaktionen.* IV. Mitteilung. *Elektrometrische Messungen über die Bindung des Silbers und des Kupfers an Saccharase und andere organische Verbindungen.* (III. Mitteilung vgl. Fermentforschung 4. 90; C. 1920. III. 640.) Wie früher gezeigt wurde (Fermentforschung 3. 330; C. 1920. III. 200), wird Ag^+ bei der Einw. auf Saccharase durch Komplexbildung entionisiert. Es wurden nun zahlreiche Substanzen vergleichend elektrometrisch untersucht, um festzustellen, welche etwa annähernd gleiches Bindungsvermögen für Ag^+ besitzen. Solches wurde in starkem Maße bei Eialbumin (SÖRENSEN), Cystein und einer Nucleinsäure gefunden, so daß für die Bindung im Saccharasemolekül die SH-Gruppen u. die Komponenten der Nucleinsäure zunächst in Betracht kommen, u. es wird von diesen nachgewiesen, daß sie gegenüber Cu^{++} weit geringeres Bindungsvermögen besitzen als gegenüber Ag^+ , so daß sich die geringe Vergiftungsfähigkeit der Cu-Salze für Saccharase erklärt. — Zum Schlusse werden die Ergebnisse aller vier Mitteilungen zusammenfassend erörtert. (Fermentforschung 4. 142—83. 2/11. [19/5.] 1920.) SPIEGEL.

Gräfin v. Linden, *Die entwicklungshemmende Wirkung von Kupfersalzen auf Krankheit erregende Bakterien.* Die Empfindlichkeit der einzelnen Bakterienarten gegen Cu ist sehr verschieden, in Wasserkulturen gegenüber bestimmten Mengen Cu im allgemeinen erheblich größer als in eiweißhaltigen fl. oder festen Nährböden. Nur der *Tuberkelbacillus* nimmt eine Sonderstellung ein: Sein Wachstum auf Eiweißnährböden wird noch bei einer Cu-Konz. von 1 : 1000000 gehemmt, in wss. Lsg. erst durch sehr viel größere. Er allein, soweit bisher geprüft, wird auch durch Aufnahme von Cu sichtbar gefärbt (nach wenigen Stunden grasgrün). Am wenigsten scheinen Kokken durch Cu geschädigt zu werden, auch *Staphylococcus aureus*, bei dem aber durch Kombination mit Methylenblau die Wirksamkeit des Cu erheblich gesteigert werden kann. Mittlere Empfindlichkeit zeigten *Paratyphus B* und *Dysenterie* (SHIGA-KRUSE), hohe namentlich *Cholera*vibrionen des El Tor-Stammes und *Typhusbacillen*, während *V. Finkler* erheblich zurücksteht. Die Abschwächung durch eiweißhaltige Nährböden bei gleicher Menge u. Zus. dieser betrug für *Bac. typhi* das 10000-fache, *V. El Tor* das 1000-, *Bact. dysenteriae* das 500-, *Bact. paratyphi* das 100- und *V. Finkler* das 5-fache. Von Bedeutung ist das Verhältnis der Cu-Menge zur Keimzahl insofern, als jeder Keim die Gelegenheit haben muß, die für ihn tödliche Cu-Menge in sich aufzuspeichern.

Die Form, in der Cu verwendet wird, ist nicht ganz gleichgültig. Im ganzen zeigt sich am wirksamsten *Kupferlecithin*, als Emulsion in die Nährböden ein-

getragen, doch war bei V. El Tor und Staph. aureus Lsg. von *Dimethylglykokollkupfer* wirksamer. Mit Cu beladene Holzkohle (*Kupferkohle*) war, etwa mit Ausnahme von der Einw. auf Typhus in Wasserkultur, viel weniger wirksam, gleichgültig, ob zur Imprägnierung CuCl_2 - oder Dimethylglykokollkupferlsg. benutzt war. Kupfertierkohle scheint das Cu noch fester zu halten als Kupferholzkohle. — Vorbehandlung von Versuchstieren (weißen Mäusen) mit Cu vor Infektion mit Paratyphus zeitigte gewisse Erfolge, deren Bedingungen aber noch nicht genügend feststehen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 85. 136—66. 12/10. 1920. Bonn.) SPIEGEL.

Robert Debré und Hagenau, *Einige Besonderheiten des „d'Herelleschen Phänomens“*. Das bakteriolytische Ferment wurde in den Stühlen von Individuen mit verschiedensten Krankheiten ohne Darmstörungen nachgewiesen. Die bei Typhuskranken gewonnenen Fermente zeigten sich niemals gegen den EBERTHschen Bacillus wirksam, und die von demselben Kranken zu verschiedenen Zeiten gewonnenen besaßen wechselnde Eigenschaften. (C. r. soc. de biologie 83. 1348 bis 1349. [30/10.* 1920.] Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

Erich Köhler, *Weitere Beiträge zur Physiologie der Gärung*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 110. 128; C. 1920. I. 38). A. Über Fermentverbrauch und Fermentersatz. In der Hefe kann eine gewisse, von der Vorbehandlung abhängige Menge aktivierter Fermente vorhanden sein („*Fermentspiegel*“). Versetzt man sie mit rasch vergärbarem Zucker (Maltose), so wird diese Menge rasch aufgebraucht; die Gärung würde zum Stillstand kommen, wenn nicht von der Hefe Ferment restituiert würde. Kann dieser Ersatz mit dem Verbrauch nicht Schritt halten, so muß die Gärkurve absinken. Andererseits wirkt die Ggw. des Zuckers als Reiz auf das Plasma, das darauf mit bis zu einem Maximum ansteigender Fermentaktivierung reagiert; danach macht sich die Abnahme der Zuckerkonz. in langsamem Absinken der Gärkurve geltend. Dabei bildet sich, indem immer weniger von der disponiblen, frisch aktivierten Fermentmenge verbraucht wird, der Fermentspiegel, den die sofort einsetzende stürmische Gärung erweist, wenn nach längerer Überschreitung des Maximums die noch in Gärung befindliche Hefe von der alten Lsg. befreit u. mit frischer Maltoselsg. versetzt wird. — Starker Fermentspiegel kann auch in wenig gärkräftiger Hefe vorhanden sein. Die bei der Angärung entwickelte Gärungsintensität ist nur dann ein Maßstab der Gärkraft, wenn die Hefe keinen Fermentspiegel in den Vers. mitbringt.

B. Über den Zusammenhang von Gärung und Wachstum. 1. *Assimilation und Gärung*. Die Beziehungen werden unter Zugrundelegung einer gewissen Verwandtschaft zwischen der Assimilation bei heterotrophen Saprophyten und derjenigen bei tierischen Organismen erörtert. Die Gärung wird als Assimilationsprozeß aufgefaßt, wobei allerdings der scheinbar übergroße Umsatz noch der Klärung bedarf. Ist die Annahme richtig, so muß bei ausbleibender Fermentproduktion Wachstum unmöglich werden. Dies führt zur Frage, von welchen Faktoren die B. von Ferment abhängig ist, wobei Beeinflussung der B. von solcher der fermentativen Umsetzung scharf auseinandergehalten werden muß. — 2. *Zur Lokalisierung der Gärungsfermente*. Es wird die Vorstellung begründet, daß die an der Gärung direkt beteiligten Umsetzungen sich in den äußeren Regionen des Plasmas abspielen, wobei den Fermenten die Rolle von Seitenketten, Receptoren im Sinne EHRLICHs, zukommt, die das Substratmolekül ergreifen und umgestalten. Die übermäßige B. von Ferment läßt sich dann mit der B. von Antitoxinen im Blute höherer Tiere in Parallelen bringen. (Biochem. Ztschr. 111. 17—29. 9/11. [4/8.] 1920. Hochschule Weihenstephan.) SPIEGEL.

Felix E. R. Loewenhardt, *Zur Ätiologie der Influenza*. Ausführlichere Mitteilung über Unterss., deren Ergebnisse früher (Dtsch. med. Wchschr. 46. 794;

C. 1920. III. 390) berichtet wurden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 85. 81—96. 12/10. 1920. Breslau, Hygien. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Herbert Lubinski, *Bakteriologische Untersuchungen über Wunddiphtherie*. Von 105 Wundabstrichen waren 18 mit Diphtheriebacillen behaftet, davon 10 für Meerschweinchen toxisch. 46-mal wurde eine bisher nicht beschriebene Art diphtherie-ähnlicher Stäbchen, als *Paradiphtheriebacillen* bezeichnet, gefunden, die sicher für Meerschweinchen, wahrscheinlich auch für Menschen völlig unschädlich sind. Die Unterscheidung zwischen diesen und den echten Diphtheriebacillen kann sicher nur durch Prüfung des Verh. gegen verschiedene Kohlenhydrate erfolgen, besonders gegen Saccharose, die von Paradiphtherie — im Gegensatz zu Diphtheriebacillen — stets unter Säurebildung angegriffen wird. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 85. 96—109. 12/10. 1920. Breslau, Hygien. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

L. Michaelis, *Die Bedeutung der Magensalzsäure*. Erwiderung auf die Note von I. TRAUBE (Biochem. Ztschr. 107. 295; C. 1920. III. 600) unter Betonung, daß mit Hervorhebung der Bedeutung, die den H-Ionen vom Vf. beigelegt wird, nicht behauptet ist, daß es nicht noch andere wirksame Agenzien gebe. Der Quellungs-zustand des Eiweißes ist nicht der einzige bestimmende Faktor für die Angreifbar-keit durch Pepsin, während die Ansäuerung nicht entbehrt werden kann; für diese ist aber die H-Konz. maßgeblich, der Einfluß anderer physiologisch vorkommender Ionenarten von ganz untergeordneter Bedeutung. (Biochem. Ztschr. 111. 105—7. 9/11. [31/8.] 1920.) SPIEGEL.

P. Rona und E. Bach, *Über die Wirkung des Atoxyls auf Serumlipase*. (Vgl. RONA u. GYÖRGY, Biochem. Ztschr. 111. 115; C. 1921. I. 152.) Die Giftwrkg. des Atoxyls auf Serumlipase (. c.) wurde bei Seren verschiedener Tiere quantitativ untersucht. Bei Zunahme der Giftkonz. in geometrischer Reihe nehmen die Geschwindigkeitskonstanten des fermentativen Vorganges in arithmetischer Reihe ab. Sind k_A und k_B die Geschwindigkeitskonst. bei den Giftkonz. A u. B , so besteht

also die Beziehung $\frac{k_A - k_B}{\log B - \log A} = \text{konst. } (\alpha)$. Wirken auf verschiedene Fer-

mentmengen dieselben Giftwrkgg., so sind die Hemmungskoeffizienten $h_A = \frac{k_0 - k_A}{k_0}$

gleich. Der Wert der sich daraus ergebenden Konstanten $\frac{\alpha}{k_0}$ hängt von der Empfindlichkeit des Fermentes gegen Änderung der Giftkonz. (relative Empfindlichkeit des Fermentes) ab. Sowohl die absolute als die relative Empfindlichkeit gegen das Gift ist bei verschiedenen Tierarten verschieden. Tributyrin übt eine „Schutzwrkg.“ gegen die hemmende Wrkg. des Atoxyls aus. (Biochem. Ztschr. 111. 166—88. 9/11. [1/9.] 1920. Berlin, Städt. Krankenhaus am Urban.) SPIEGEL.

Eiichi Yamasaki, *Untersuchungen über die chemische Kinetik der Katalase*. IV. *Katalase aus Rinderblut*. (III. vgl. Science reports of the Tôhoku imp. Univ. 9. 75; C. 1921. I. 152.) 700 ccm defibriniertes Rinderblut wurden mit 7 l CO₂-haltigem W. gemischt und 24 Stdn. in den Eisschrank gestellt, worauf die klare Lag. vom Nd. abgegossen und mit dem dreifachen Volumen A. gefällt wurde. Die so ausgefällte Katalase wurde dann mit dest. W. verrieben und zur Zers. des H₂O₂ benutzt, nachdem sie filtriert worden war. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen qualitativ mit denjenigen überein, die mit den anderen Katalasen erhalten worden waren. Da die Temp.-Koeffizienten der Zersetzungsgeschwindigkeit bei dieser Rinderblutkatalase von den anderen abweichen, so muß dieses Enzym einen anderen Kern als die Pflanzenkatalasen haben. Wahrscheinlich liegt hier sogar ein Gemisch

von zwei Enzymen vor, da die Übereinstimmung zwischen Vers. und Berechnung nicht sehr gut ist. (Science reports of the Tôhoku imp. Univ. 9. 89—95. April 1920.)
J. MEYER.

Eiichi Yamasaki, *Über die chemische Kinetik der Urease.* (Vgl. Science reports of the Tôhoku imp. Univ. 9. 89; vorsteh. Ref.) Die aus den Sojabohnen gewonnene Urease hydrolysiert Harnstoff zuerst zu carbaminsaurem Ammonium und dann zu Ammoniumcarbonat. Die Zers. der Harnstofflsgg. erfolgte, indem die Lsgg. nach gewissen Zeiten mit einem Überschuß von 0,02-n. Salzsäure versetzt und dann mit 0,002-n. Barytlaug und Methylorange als Indicator zurücktitriert wurde. Es wurde dann festgestellt, daß sich im Verlauf der Katalyse Carbaminat bildet, daß seine Konz. durch ein Maximum hindurchgeht, und daß sie nach einiger Zeit größer als die des Harnstoffs ist. Die kinetischen Gleichungen für die vorliegende Folgerk. werden entwickelt, und die Werte der Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionsstufen werden aus den Verss. berechuet. (Science reports of the Tôhoku imp. Univ. 9. 97—136. April 1920.)
J. MEYER.

Eiichi Yamasaki, *Über den Mechanismus von Enzymreaktionen.* (Vgl. Science reports of the Tôhoku imp. Univ. 9. 97; vorsteh. Ref.) Nach einer kurzen Besprechung der Ansichten anderer Forscher über den Mechanismus der Enzymrkk. wird die Theorie von MICHAELIS (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 333: C. 1913. I. 1614) abgelehnt, ebenso wie die Theorien anderer Forscher. Es werden dann die verschiedenen Möglichkeiten erörtert, weshalb die Aktivität der Enzyme während der Rk. sich ändert. Es kann das Enzym autolytisch durch sich selbst zersetzt werden, ferner durch die reagierenden Stoffe, durch die Reaktionsprodd. Ferner können sie geschwächt werden durch Vereinigung mit den reagierenden Bestandteilen oder mit den Reaktionsprodd. (Science reports of the Tôhoku imp. Univ. 9. 137—42. April 1920.)
J. MEYER.

Gertrud Baumgardt und Maria Steuber, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Gaswechsels bei Knaben.* In langdauernden Respirationsverss. bei weitgehender Ausschaltung der Muskelarbeit wurde der Ruheumsatz bei Knaben von 25,4—27,1 kg Körpergewicht kleiner als in früheren Arbeiten, zu 36,7 Calorien pro kg, 907,8 Calorien pro qm Oberfläche, gefunden. Die gesamte Nahrungszufuhr betrug 69,3 Rohcalorien pro kg (1798 Calorien pro qm), der Leistungszuwachs $>88,7\%$ des Grundumsatzes. (Biochem. Ztschr. 111. 83—90. 9/11. [10.8.] 1920. Berlin, Waisenhaus Rummelsburg; Tierphysiol. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule.)
SIEGEL.

Kurt Dresel, *Über Herabsetzung des Blut- und Harnzuckers durch Röntgenbestrahlung der Nebennieren beim Diabetiker.* Es gelingt anscheinend, durch Nebennierenbestrahlung bei Diabetikern den Blutzucker zeitweise herabzusetzen, den Harnzucker zu vermindern und auch zeitweise zum Verschwinden zu bringen. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 1240—41. 4/11. 1920. Berlin, II. Medizin. Univ.-Klinik.)
BORINSKI.

Alessandro Amato, *Die Wirkung radioaktiver Substanzen auf das Wachstum der in vitro kultivierten Gewebe.* Durch Thoriumbestrahlung wird das Wachstum von in vitro kultiviertem Milz- und Nervengewebe gehemmt. Diese hemmende Wrkg. kommt ausschließlich den X-Strahlen zu. (Ann. di clin. med. 10. 107—17. 1920. Palermo, Ist. di Patol. gen.)
LÜDIN.*

Wilhelm Neumann, *Intravenöse Einspritzungen von Calcium chloratum in der Behandlung der Blutungen und Durchfälle.* Bei Lungen- und sonstigen Blutungen haben sich intravenöse Einspritzungen von CaCl_2 (2—3 mal täglich 5—10 cem einer 10%ig. Lsg.) sehr gut bewährt. Bei chronischen und akuten Durchfällen, besonders bei Darmtuberkulose, wurden mit derselben Behandlungsweise gleichfalls gute Erfolge erzielt. (Münch. med. Wchschr. 67. 1290—91. 5/11. 1920. Baden-Baden.)
BORINSKI.

Alessandro Amato, *Einfluß des Alkohols auf die Ausscheidung der Kreatinkörper*. An Hunden (Kaninchen sind wegen großer Schwankungen in der n. Kreatininausfuhr ungeeignet) bewirkten kleinere Gaben A. (1 g pro kg Körpergewicht) auch bei täglicher Verabreichung keine merkliche Veränderung des N- u. Kreatinstoffwechsels, 2 g nur anfänglich Abnahme der Ausscheidung beider, 5 g Steigerung bei N-, Abnahme der Kreatininausfuhr. Gelegentlich wurde Ausscheidung von Kreatin beobachtet. (Ann. di clin. med. 10. 43—59. 1920. Palermo, Ist. di Patol. gen.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 3. 448—49. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Johannes Biberfeld, *Zur Kenntnis der Gewöhnung. IV. Über Gewöhnung an Kodeinderivate (Eukodal und Parakodin)*. (III. vgl. Biochem. Ztschr. 92. 198; C. 1919. I. 489.) Sowohl Parakodin, als noch mehr Eukodal wirkt auf die Atmung stärker, als Morphin, Eukodal ließ sich aber weniger giftig als Heroin. Die Allgemeinnarkose ist nach Eukodal ebenfalls stärker, als nach Morphin, aber flüchtiger. Sowohl Eukodal, als Parakodin lähmen den isolierten Kaninchendarm. Kaninchen gewöhnen sich an jenes nicht, wohl aber geht bei Hunden die sedative Wrkg. durch häufige Wiederholung der Injektionen schnell verloren, worauf die größeren Gaben eignende erregende Wrkg. hervortritt; auch an die sedative Wirkungskomponente des Parakodins können Hunde gewöhnt werden. — Im Harn der mit Eukodal behandelten Hunde ließ sich solches nicht nachweisen. (Biochem. Ztschr. 111. 91—104. 9/11. [12/8.] 1920. Breslau, Pharmakol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

F. Pentimalli, *Über die Wirkung des Strophanthins auf die Erregbarkeit des Vagus*. Nach Verss. am suspendierten Herzen von *Emys europea* tritt bei Beginn der Vergiftung mit Strophanthin zuweilen Steigerung der Vaguserregbarkeit ein, auf der Höhe teils Erhöhung, teils Verminderung, in der folgenden Periode stets Verminderung und nach Abklingen der Vergiftung Herst. der ursprünglichen Reizschwelle. (Ztschr. f. d. ges. exp. Med. 11. 10—15. 1920. Freiburg, Pharmakol. Inst. der Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 3. 577—78. Ref. WIELAND.) SP.

M. Kochmann, *Zur Wirkung des Hirtentäschels, *Capsella bursae pastoris*, auf den Uterus*. Infuse und Macerationen von *Capsella bursae pastoris* erwiesen sich auch nach 7—8 Tage langem Stehen bei Zimmertemp. unter nicht aseptischen Bedingungen als wirksam. Bei längerem Lagern verliert die Pflanze ihre Wirksamkeit. Auch sind unwirksame, frisch gesammelte Pflanzen beobachtet worden. Standort, Jahreszeit, Trocknung, Aufbewahrung, Alter sind von Einfluß. (Münch. med. Wehschr. 67. 1284. 5/11. 1920. Halle, Pharmakol. Inst. der Univ.) BORINSKI.

Ernest Linwood Walker und Marion A. Sweeney, *Chemotherapeutica aus der Reihe der Chaulmoograsäure und anderer Fettsäuren bei Lepra und Tuberkulose. I. Baktericide Wirkung; wirksames Prinzip; Spezifität*. Die therapeutische Wirksamkeit des Chaulmoograöls bei Lepra u. auch bei Tuberkulose beruht auf ihrem Gehalt an Chaulmoogra- und Hydnocarpussäure, die beide in Form der Na-Salze noch in hohen Verdünnungen säurefeste Bakterien (Tuberkelbacillen, Leprabacillen) in vitro abzutöten (1 : 100000), bezw. im Wachstum zu hemmen (1 : 1000000) vermögen. Nichtsäurefesten Bakterien gegenüber sind beide Substanzen wirkungslos. Die spezifisch abtötende Wrkg. auf säurefeste Bakterien führen Vff. auf die für diese beiden Fettsäuren charakteristische ringförmige Anordnung des Moleküls zurück. Linolsaures Na u. das Natriumsalz der Fettsäuren des Lebertrans besitzen gegenüber säurefesten Bakterien nur eine geringe abtötende Wrkg. (ca. 1 : 5000), die von den Vff. als unspezifische Seifenwrkg. (Emulsionierung der Fetthülle) betrachtet wird. Die baktericide Eigenschaft der Chaulmoograsalze auf säurefeste Bacillen beruht wohl nicht auf einer Ätzwrg., wie bei den Schwermetallsalzen, sondern auf biologischen Vorgängen; es ist anzunehmen, daß die sich vermehrenden säurefesten Bakterien die Chaulmoograsäuren als Nährstoffe an sich reißen, und

daß dann nach vollzogener Assimilation die toxophore Gruppe der Substanz in Wirksamkeit treten kann. (Journ. of infect. dis. 26. 238—64. 1920. San Francisco, Univ. of California med. school.) SCHLOSSBERGER.**

Hugo Pribram und Gustav Herrnheiser, Zur Kenntnis der adialysablen Bestandteile des Menschenharnes. Die Verss. zeigen, daß die Kolloidstoffe des n. Menschenharnes zwar eine gewisse physiologische Wrkg., aber keine stark toxische Wrkg., wie früher vielfach angenommen, besitzen. Isolierung der wirksamen Substanz gelang nicht, doch ließ sich zeigen, daß sie bei Fällung mit Essigsäure im Filtrat bleibt; der Nd. enthielt keine Purinbasen, das n. *Harneisweiß* dürfte also hämatogenen Ursprunges sein. (Biochem. Ztschr. 111. 30—38. 9/11. [5/8.] 1920. Prag, VII. medicin. Klinik; Pharmakol. Inst. der Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

Bruno Oskar Pribram, Hypophyse und Raynaudsche Krankheit. Ein Fall von hypophysärer RAYNAUDScher Krankheit wurde durch Hypophysininjektionen sehr günstig beeinflußt. (Münch. med. Wchschr. 67. 1284—86. 5/11. 1920. Berlin, Chirurg. Univ.-Klinik.) BOBINSKI.

Robert Krüger, Todesfall bei Quecksilber-Neosalvarsanbehandlung. Beschreibung eines Todesfalles nach kombinierter Behandlung mit Hydrargyr. salicyl. und Neosalvarsan. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 1247—49. 4/11. 1920. Braunschweig, Landeskrankenhaus.) BOBINSKI.

Eugen Guttman, Die Behandlung der ovariellen Ausfallserscheinungen unter Anwendung des sedativen Organpräparates „Ovobrol“. Bericht über günstige Erfahrungen. Ovobrol (Herst. Chem. Werke Grenzach) besteht aus einer Kombination von Ovoglandol und Sedobrol. Es hat sich auch als Anaphrodisiacum bewährt. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 1255—56. 4/11. 1920. Charlottenburg.) BOBINSKI.

M. Kochmann, Beitrag zur Kenntnis der Wirkung des Kohlenoxyds. Die Angabe, daß CO schneller lähmend auf Frösche wirke als H₂, beruht offenbar auf Verwendung von Gas, das noch CO₂ enthielt. Bei Verwendung reiner Gase tritt die Lähmung in gleicher Zeit ein, in gewöhnlicher Luft dann sehr schnell Erholung. Auch Kaulquappen und das isolierte Froschherz werden durch reines CO nicht geschädigt, während bei Gehalt an CO₂ am ganzen Frosch, wie am isolierten Organ reversible Lähmungserscheinungen beobachtet werden. In Leuchtgasatmosphäre werden Frösche in 20 Minuten irreversibel gelähmt. Die Geschwindigkeit des Lähmungseintritts wird vom Vf. teilweise dem CO₂-Gehalt des Leuchtgases, die Irreversibilität Substanzen, die wie Acetylen durch Bromwasser absorbiert werden, zugeschrieben. Doch wird bei Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse ein praktisch wichtiger Anteil dieser Verb. am Zustandekommen der *Leuchtgasvergiftung* beim Menschen nicht für wahrscheinlich gehalten. (Biochem. Ztschr. 111. 39—44. 9/11. [9/8.] 1920. Halle, Pharmakol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Joh. Feigl, Über das Vorkommen von Phosphaten im menschlichen Blutserum. XI. *Hyperphosphatämie und „Salzretention“ bei Morbus Brightii.* (X. vgl. Biochem. Ztschr. 102. 131; C. 1920. II. 721.) Hyperphosphatämie ist bei Morbus Brightii eine verbreitete und im Gebiete der „Salzfunktion“ vorläufig alleinstehende Erscheinung, die ein guter Indicator ist. Besonders bei hohen Graden jener fand sich vielfach auch gesteigerte *Ammoniakämie*. (Biochem. Ztschr. 111. 108—14. 9/11. [1/9.] 1920. Hamburg-Barmbeck, Allgem. Krankenhaus.) SPIEGEL.

W. Storm van Leeuwen und J. Zeijndner, Über die Adsorption von Giften an Bestandteile des tierischen Körpers. II. *Das Bindungsvermögen von Kaninchen-serum für Atropin.* (Vgl. I. Mitt.: EERLAND u. STORM VAN LEEUWEN, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 735; C. 1920. III. 895.) Die Unempfindlichkeit des Kaninchens gegen Alkaloide beruht nicht auf einer

Unempfindlichkeit der Organe; nur zu einem geringen Teil auf einer chemischen Zers. durch das Blut, da diese zuviel Zeit erfordert. Nach früher mitgeteiltem Verf. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 689; C. 1920. III. 359) wird gezeigt, daß *Atropin* wahrscheinlich physikalisch von Gewebsteilen so gebunden wird, daß es durch Extraktion mit A. oder Kochen mit W. in wirksamer Form wiedergewonnen werden kann. Quantitativ folgt diese Bindung den von FREUNDLICH aufgestellten Regeln für die Adsorption von Farbstoffen an tierischer Kohle. Na-Citrat und Pepton verhindern die Adsorption. Ausgewaschene Blutkörperchen besitzen kein Bindungsvermögen. Serum von Kaninchen ist im Gegensatz zu dem von Katzen, Menschen, Pferden, Rindern und Ziegen sehr wirksam und behält diese Kraft jahrelang. *Lecithin* bindet *Atropin* nicht, wohl aber bindet Hirn- u. Lebersubstanz von Kaninchen *Atropin*. (Koninkl. Akad. van Weteusch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 175—94. 24/9. [26/6.*] 1920. Leiden, Pharmakotherapie. Inst. d. Univ.) HARTOGH.

H. Straub und Klothilde Meier, *Blutgasanalysen. VII.*) Der Einfluß von Bor, Aluminium und Lanthan auf Hämoglobin und Zelle.* (V. vgl. Biochem. Ztschr. 109. 47; C. 1921. I. 55.) Bei den drei genannten Elementen war in schwachen Konz. das die Entladung des Hämoglobins unterstützende Prinzip *b* in sehr wirksamer Form nachweisbar, so daß jene bei optimaler Konz. schon bei $p_{II} = \text{ca. } 7,31$ (wie bei Cs) eintritt. Mit Steigerung der Konz. tritt bei ihnen das antagonistische Prinzip *a* auf, $\frac{1}{2}$ so stark wirkend wie bei Zusatz ausreichender Mengen Erdalkalien. Die beobachteten Wrkgg. sind nicht an Ggw. von Ionen gebunden. Al ist in größerer Verd. wirksam als La, Borsäure ebenso. An ganzen Zellen ließ sich die Wrkg. des Prinzips *b* für La wie am Hämoglobin nachweisen; bei Borsäure scheint *b* auf die Zelle nur schwach zu wirken, während *a* gut nachweisbar ist. (Biochem. Ztschr. 111. 45—66. 9/11. [10/8.] 1920. München, I. med. Klinik der Univ. Halle, Medizin. Poliklinik.) SPIEGEL.

H. Straub und Klothilde Meier, *Blutgasanalysen. VIII. Der Einfluß einiger Digitaliskörper auf die Ionendurchgängigkeit menschlicher Erythrocyten.* (VII. vgl. Biochem. Ztschr. 111. 45; vorsteh. Ref.) Zusatz von Digitaliskörpern zu in physiologischer NaCl-Lsg. suspendierten menschlichen Erythrocyten setzt die Acidität, bei der diese beim Zutritieren von Kohlensäure für Anionen durchgängig werden, herauf, wie dies auch unter dem Einfluß von Erdalkalitionen in geeigneter Konz. beobachtet war. (Biochem. Ztschr. 111. 67—82. 9/11. [10/8.] 1920. München, I. medicin. Klinik der Univ. Halle, Medizin. Poliklinik.) SPIEGEL.

H. Selter, *Leukine im menschlichen Serum.* Die früher nur vermutete Identität der vom Vf. im menschlichen Serum gefundenen thermostabilen bakterienfeindlichen Stoffe (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 86. 313; C. 1918. II. 638) mit den in Leukocytextrakten nachgewiesenen Leukinen hat sich bestätigt. Sie vertragen Erhitzung auf 65° und gehen erst bei 75—80° zugrunde. Die Menge im Serum ist nicht gleichmäßig, in einzelnen Seren läßt sich baktericide, in anderen nur hemmende Wrkg., in manchen gar keine nachweisen. Auch gegenüber den verschiedenen geprüften Bakterienarten ist das Verh. nicht gleichmäßig: Dysenterie- und Pseudodysenteriebacillen unterliegen viel leichter als Paratyphus-, Typhus- u. Colibacillen. — Durch Absättigung mit abgetöteten Bakterien lassen sich die Leukine nicht aus dem Serum oder den Eiterextrakten herausziehen, nur gegenüber den eigenen Bakterien zeigt sich eine gewisse abschwächende Wrkg. Durch Tierkohle werden sie nicht adsorbiert und gehen durch Berkefeldfilter ungeschwächt hindurch. Sie sind demnach zu den Fermenten zu rechnen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 30. 105—20. 7/9. [7/2.] 1920. Königsberg i. Pr., Hyg. Inst.) SP.

*) „VII“ steht im Original offenbar unrichtig.

Carl L. A. Schmidt und G. F. Norman, *Über den Schutz der Erythrocyten gegen die Eosinämolyse*. Ausschlaggebend für die von Blutserum und Eierklar bereits bekannte Schutzwrkg. ist die Ggw. von Tyrosin u. Tryptophan. Sie zeigte sich bei Ovomucoid, Casein, Edestin, Wittepepton u. Deuteroalbumose. Von freien Aminosäuren waren nur Tyrosin und Tryptophan wirksam, Glykokoll, Leucin, Asparaginsäure, α - u. β -Alanin, Glutaminsäure, Cystin, Phenylalanin und Taurin indifferent. Die Unwirksamkeit des Phenylalanins, die auch durch die von Mandelsäure, Phenylpropionsäure und Hydrozimtsäure bestätigt wird, zeigt, daß nicht der aromatische Kern Träger der Schutzwrkg. ist. Dagegen ist die Oxyphenylgruppe wirksam, da sich o-Cumar- u. o-Hydrocumarsäure dem Tyrosin anschließen. Auch Di- und Trioxybenzoesäure, Resorcin, Salicylsäure, Phenol u. Pyrogallol schützen. Inosit ist unwirksam. Die Schutzsubstanzen verhindern nicht die Fluorescenz. (Journ. of infect. dis. 27. 40—45. Berkeley, Univ. of California; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 3. 473—74. 1920. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

H. Felke, *Die Rolle der Albumine und Globuline bei der Wassermannschen Reaktion*. Verss., die Globuline bei der WASSERMANNschen Rk. auszuschalten, führten zu Ergebnissen, nach denen der Albuminfraktion eine spezifische Reaktionsfähigkeit zuerkannt werden muß. (Vgl. GLOOR u. KLINGER, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 29. Heft 5.) (Münch. med. Wchschr. 67. 1291—92. 5/11. 1920. Rostock, Dermatol. Univ.-Klinik.) BORINSKI.

Yasushi Nakayama, *Über das von den Streptokokken abgesonderte Leukocytengift (Streptoleukocidin)*. Streptokokken produzieren ein Gift, das Leukocyten zerstört. In Serumbouillon wird die größte Menge in den ersten 10—24 Stdn. gebildet; dann nimmt die Produktion ab. Am geeignetsten ist Ziegen- oder Pferdeserumbouillon, am ungeeignetsten Meerschweinchenserum. Je virulenter die Streptokokken sind, um so mehr Leukocidin produzieren sie; avirulente überhaupt keins. Das Leukocidin, das wenig beständig ist, wird bei 58—60° zerstört und ist nicht reaktivierbar. Es wirkt auf Leukocyten auch bei Eisschranktemp. N. Serum und Leukocytenextrakte besitzen antileukocide Eigenschaften, die sie nach 30 Min. langem Erhitzen auf 70° verlieren. Künstlich kann man antileukocide Stoffe erzielen durch Behandlung von Kaninchen mit fl., leukocidinhaltingen Streptokokkulturen. Das Immunserum wirkt antileukocid gegen die verschiedensten Streptokokkenleukocidine, desgleichen stark opsonisierend gegenüber virulenten Streptokokken. Streptoleukocidin und Streptolysine sind nicht identisch, ebensowenig Streptoleukocidin und Staphyloleukocidin. (Journ. of infect. dis. 27. 86—100. 1920. Chicago, JOHN MC CORMICK Inst. f. infect. dis.) SELIGMANN.**

Walter Deckart, *Erfahrungen mit Druselymphe und Antistreptokokkenserum bei der Behandlung der Druse*. Druselymphe (Dr. SCHREIBER) übt einen günstigen Einfluß aus. Das Fieber geht schnell zurück, und das Rekonvaleszenzstadium wird abgekürzt. Die Impfung ist nicht ungefährlich. Antistreptokokkenserum derselben Herkunft hat eine spezifisch heilende Wrkg. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 28. 557 bis 558. 20/11. 1920. Boizenburg a/E., Mecklenb. Landesgesundheitsamt.) BO.

6. Agrikulturchemie.

Karl Vierling, *Morphologische und physiologische Untersuchungen über bodenbewohnende Mykobakterien*. Es wurden 23 Stämme untersucht bzgl. Aussehens und Färbung der Kolonien auf Kartoffeln und im Agarstrich, Säurefestigkeit, B. von Amylase und Urease, Reduktion von Nitraten zu Nitriten. Das gute Wachstum auf Kartoffeln ist keine allgemeine Eigenschaft. Nach den auftretenden Färbungen (rot, weiß, gelb, schmutziggelb), denen auch besondere Kolonieförmigkeiten entsprechen, werden 4 Gruppen aufgestellt, die aber durch Übergangsformen und Variabilität, besonders der Farbe, beeinträchtigt werden. Veränderlich sind auch die Säure-

festigkeit und die Ansprüche an den Nährboden. — Als Haupttätigkeit der Mykobakterien im Boden wird der Abbau organisierter Substanz betrachtet, wobei auch die von einigen Stämmen gebildeten geringen Mengen *Chinon* von Bedeutung sein können. Beachtenswert ist ihre Fähigkeit, Kalkstickstoff als N-Quelle zu verwerten, ferner ihre starke Vermehrung in humoser Erde. Der Einfluß auf das Wachstum von Kulturpflanzen scheint jedenfalls nicht bedeutend zu sein. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 52. 193—214. 1 Tafel. 10/11. 1920. Heidelberg, Botan. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

G. A. Cowie, *Der Mechanismus der Zersetzung von Cyanamid im Boden*. In Böden, die durch Erhitzen auf 120—135° sterilisiert worden sind, wird kein Ammoniak, wohl aber Harnstoff gebildet. Fügt man die Urease der Sojabohne hinzu, so entsteht reichlich Ammoniak, das nur aus dem durch Zers. des Cyanamids entstandenen Harnstoff erzeugt werden kann. Der Harnstoff konnte auch als solcher durch Extraktion mit Alkohol nachgewiesen werden. In unerhitzten Böden bildet sich durch Zers. des Cyanamids reichlich Ammoniak. Die genaue Prüfung zeigt, daß auch in diesem Boden primär rein chemisch Harnstoff gebildet wird. In lehmigen, kultivierten Böden erfolgt die Zers. schneller als in sandigen Böden, in reinem Quarzsand überhaupt nicht, in Torf- und Moorböden auch kaum. — Die Unters. konnte die genaue Natur der zersetzenden Komponente nicht feststellen. Jedoch ist sie anorganischer Natur, da der Übergang von Cyanamid in Harnstoff auch erfolgt in Böden, die auf 135° im Autoklaven erhitzt worden sind, wodurch die Beteiligung eines lebenden Organismus oder eines Enzyms ausgeschlossen wird. Interessant ist, daß Thanetsand aus dem Gebiet des Londoner Lehms die Fähigkeit der Zers. besitzt. Dieser Sand ist einem Zeolith ähnlich, welcher die Fähigkeit besitzt, hartes W. weich zu machen, dadurch, daß er Na- u. wahrscheinlich auch K-Salze durch Ca- und Mg-Salze ersetzt. Durch Zusatz eines *Zeoliths* (Phehnite) kann völlig inaktiver Sand die Fähigkeit der Cyanamidzersetzung erlangen. (Journ. of Agric. Science 10. II. 163—76. 1920. Harpenden, Rothamsted Exp. Station; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 4. 56. Ref. HAMBURGER.) Sp.

G. Laupper, *Die neuesten Ergebnisse der Heubrandforschung*. Neue eigene Verss. des Vfs. ergaben folgenden Verlauf der Selbsterhitzung des Heues: Die aus dem klingeldürren Heu ausgeschwitzte wss. Fl. vermag die im trockenen grünen Heu noch vorhandenen Oxydasen zu thermischen Leistungen zu aktivieren. Diese Fl. kann geliefert werden auf Grund eines synaeretischen Vorgangs, wie er auf Grund neuerer Kolloidforschung bei Kolloiden bekannt geworden ist, andererseits auf Grund der Erwärmung, welche jeden Atmungsprozeß begleitet. Dank der besonderen physikalischen Struktur des Heuhaufens (B. von Wärmekammern) vermag sich die geringste Wärme im Heuhaufen zu speichern, so daß durch sie die eigentlichen chemischen Prozesse mit ihren sinnfälligen und verheerenden Wrkgg. angeregt und ausgel. werden. Folgende Reihenfolge der Prozesse wurde festgestellt; Bei 20—35°: Steigerung der Atmungstätigkeit infolge Verwundung der Pflanzenteile, durch das Treten des Heues befördert. Aktivierung der Oxydasen durch entstandenes H₂O; Beginn des Schwitzens. Bei 35—45°: schwache Verkohlung der Zucker, B. von Caramel. Bei 45—70°: kombinierte Wrkg. von Pflanzenatmung u. Synaeresis. Entw. von NH₃ und Ameisensäure; stete Steigerung der exothermen Zers. Bei 70°: Warnungspunkt! Bei 60—70°: Aufquellen der Halme durch Wärme, H₂O-Dunst usw.; Beschleunigung der exothermen Rk. 70—90°: Braunheub., Zers. der Pektine, stechender Geruch, wachsende Intensität der chemischen Rk. (es entstehen Ameisen- und Essigsäure). 90°: kritischer Punkt; Gefahr plötzlicher Temperatursteigerung. 90—100°: Zers. der ersten Eiweißkörper, rapide Verkohlung infolge NH₃; „Fladenbildung“. Es entstehen H₂S und Furfurol. Bei 110°: Explosionsmöglichkeit durch (NH₃ + O). Von 110—170°: Austrocknen des Fladens,

B. von HNO_3 , durch Oxydation von NH_3 . Bei 170° : zweite Explosionsmöglichkeit (NH_4NO_3 + Caramelkohle). 170 – 250° : stark progressiver Fortgang der stets exothermen Prozesse, rasches Aussteigen der Temp. 250 – 280° : Zers. der celluloseartigen Kohlenhydrate und der Eiweißkörper, zweite B. von H_2S und Furfurol. 280° : Gefahr der Entzündung (pyrophores Fe); 300° : Zone der Entzündungsmöglichkeit durch Zutreten von O; 320 – 340° : Zers. der letzten Kohlenhydrate, B. von Furfurol und pyrophorem Mn. — Einleiten von CO_2 in die Pflanzenmasse beseitigt die Entzündungsgefahr nicht. Mikroorganismen haben an der Erhitzung des Heustocks keinen Anteil. Der Landwirt ist vor der Verkohlungs seines Heues nie absolut sicher, weil dieses, wenn noch so klingeldürr, immer noch W. enthalten kann. (Landwirtsch. Jahrb. d. Schweiz 34. 1–54. 1920.) MATOUSCHEK.**

F. Burkhardt, *Erfahrungen mit Chlorpikrin als Mittel zur Bekämpfung tierischer Schädlinge*. Selbst der widerstandsfähige Kornrüsselkäfer (*Calandra granaria*) wird noch durch 4 g Chlorpikrin in 1 cbm sehr bald abgetötet, selbst noch durch schwächere Konz. infolge der Nachwrkg. Gegen Käfer in größeren Getreidehaufen blieb aber das Mittel wirkungslos. (Dtsch. landwirtsch. Presse 47. 417. Berlin, Zool. Inst. der Landwirtsch. Hochschule; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 4. 158. Ref. MATOUSCHEK.) SPIEGEL.

B. v. Ostertag, *Zur Mästung von Schweinen mit Abfällen, Verwendung von Futtergetreide als Kraftfutter*. Wiedergabe eines ursprünglich für die Heeresverwaltung bestimmten Merkblattes für die Schweinehaltung. Das Wesentliche an dem Verf. ist die Sicherung einer Mindesteiweißgabe im Futter durch Verabreichung von 100 g Tierkörpermehl je Schwein und Tag. Im übrigen dienten als Grundfutter ausschließlich Futterkartoffeln, Rüben, an deren Stelle im Sommer Grünfutter trat, als Kraftfutter Speiseabfälle u. dgl. Rotklee und Luzerne. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 31. 43–45. 15/11. 1920.) BOBINSKI.

F. Bibliographie.

- Allen, A. W., *Handbook of Ore-dressing. Equipment and practice*. New York 1920. 8. with Figures. (Doll. 3.)
- Askinson, G. W., *Die Parfümeriefabrikation*. 7. Aufl., auf modern-wissenschaftlicher Grundlage neu bearbeitet von F. Winter. Wien 1920. 8. VIII u. 432 SS. mit 22 Figg. Mark 24.
- Bang, J., *Mikromethoden zur Blutuntersuchung*. 2., umgearbeitete und vermehrte Auflage. München 1920. gr. 8. XI u. 43 SS. mit 7 Figg. Mark 6.
- Bavink, B., *Einführung in die Anorganische Chemie*. Leipzig 1920. 8. 115 SS. mit 31 Figg. Kart. Mark 2,80.
- Desselben Verfassers *Einführung in die Organische Chemie*. 2. Auflage zu gleichem Preise.
- Bein, W., *Das Chemische Element, seine Wandlung und sein Bau als Ergebnis der wissenschaftlichen Forschung*. Berlin 1920. gr. 8. VIII u. 360 SS. mit 39 Figg. Mark 45.
- Berichte über die gesamte Physiologie. (Neue Folge des Zentralblattes für die Biochemie u. Biophysik.) Zugleich Fortsetzung des Jahresberichtes über die Fortschritte der Physiologie und des Jahresberichtes über die Fortschritte der Tierchemie. Unter Mitwirkung der Deutschen Physiologischen Gesellschaft herausgegeben von C. Oppenheimer u. P. Rona. Berlin 1920. gr. 8. Bd. 2 (26 Hefte). Mark 200.
- Biltz, H., *Experimentelle Einführung in die Anorganische Chemie*. 9.–11. Aufl. Berlin 1920. gr. 8. VI u. 130 SS. mit 15 Figg. Pappband. Mark 20.
- *Qualitative Analyse unorganischer Substanzen*. 8.–10. Auflage. Berlin 1920. gr. 8. III u. 64 SS. mit 8 Figg. Pappband. Mark 14.

- Bloch, W.**, Einführung in die Relativitätstheorie. Leipzig 1920. 8. 106 SS. mit 18 Figg. Kart. Mark 2,80.
- Brown, J. C.**, History of Chemistry, from the earliest Times. 2. edition, by H. H. Brown. Philadelphia 1920. 8. with 107 illustrations. cloth. (Doll. 6.)
- Christiansen, H.**, Absolut und relativ. Eine Ablehnung des „Relativitätsprinzipes“ EINSTEINS auf Grund einer reinen Begriffs-Mathematik. Wiesbaden 1920. gr. 8. 18 SS. Mark 2.
- Czapek, F.**, Biochemie der Pflanzen. 2., umgearbeitete Auflage. Band II. Jena 1920. gr. 8. XII u. 541 SS. Mark 66.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1913—1920. 847 u. 553 SS. mit 9 Figg. Mark 90.
- Eddington, A. S.**, Space, Time and Gravitation. Outline of the general Relativity-theory. Cambridge 1920. 8. (15 s.)
- Fenchel, A.**, Amalgame. Untersuchungs-, Verarbeitungs- u. Herstellungsmethoden. Berlin 1920. gr. 8. 83 SS. mit 83 Figg. Mark 18.
- Fleischmann, W.**, Lehrbuch der Milchwirtschaft. 6., Neubearbeitete Aufl. Berlin 1920. gr. 8. VIII u. 633 SS. mit 1 Bildnis, 3 Tafeln u. 60 Figg. Gebunden. Mark 40.
- Frey, H. v.**, Vorlesungen über Physiologie. 3., neu bearbeitete Auflage. Berlin 1920. gr. 8. X u. 396 SS. mit 142 Figg. Mark 28.
- Gartelmann, H.**, Zur Relativitätstheorie; eine kritische Betrachtung. Berlin 1920. gr. 8. 40 SS. Mark 3,50.
- Gattermann, L.**, Die Praxis des Organischen Chemikers. 15. Auflage. Berlin 1920. gr. 8. XII u. 368 SS. mit 95 Figg. Halbleinenband. Mark 45.
- Gehe**, Arzneipflanzenkarten. Farbige Naturaufnahmen mit Text. Folge 12 u. 13 (je 6 Karten mit Text). Dresden 1920.
Ausgabe A (kl. 8), jede Folge Mark 3. — Ausgabe B (gr. 8., auf Karton) (nur für Bezieher der Folgen 1—11), jede Folge Mark 8,40. — Die Karten, in bis 18-farbigem Steindruck, zeigen die Arzneipflanzen naturgetreu in ihrer landschaftlichen Umgebung.
- Gräbe, K.**, und **Hösch, K.**, Geschichte der Organischen Chemie. (2 Bände.) Bd. I (von 1770 bis Anfang der 80er Jahre des 19. Jahrhunderts), von Gräbe. Berlin 1920. gr. 8. X u. 406 SS. Mark 28.
Band II (bis in die Neuzeit), von HÖSCH, erscheint in etwa 2 Jahren.
- Günther, H.**, Von der Elektrizität, Einführung in die Elektrotechnik für jedermann. Zürich 1920. 8. 112 SS. mit 58 Figg. Mark 6.
- Hager, H.**, Das Mikroskop und seine Anwendung. Handbuch der praktischen Mikroskopie und Anleitung zu mikroskopischen Untersuchungen. 12., umgearbeitete Auflage, herausgegeben von C. Mez. Berlin 1920. gr. 8. VIII und 389 SS. mit 495 Figg. Halbleinenband. Mark 33.
- Hahn, K.**, Grundriß der Physik. Für höhere Lehranstalten u. Fachschulen, sowie zum Selbstunterricht. Leipzig 1920. gr. 8. VIII u. 274 SS. mit 326 Figg. Mark 8.
- Handbuch der Biologischen Arbeitsmethoden.** Unter Mitarbeit zahlreicher Fachmänner herausgegeben von E. Abderhalden. (13 Abteilungen.) Einführung nebst vollständiger und ausführlicher Inhaltsübersicht, von ABDERHALDEN. Berlin-Wien 1920. gr. 8. 44 SS. Mark 2.
- Hofmann, K. A.**, Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 3. Auflage. Braunschweig 1920. gr. 8. XX u. 744 SS. mit 7 farbigen Spektraltafeln u. 122 Figg. Mark 36.