

Chemisches Zentralblatt.

1921 Band III.

Nr. 11.

14. September.

(Wiss. Teil.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

C. C. Bell, *Ein neues Studium der Alchemie*. Es wird die Entw. der alchemistischen Kenntnisse unter besonderer Berücksichtigung der aus dieser Zeit erhaltenen Bildwerke besprochen. (Chemist. Druggist 94. 877—82. 25/6.) MANZ.

Edmund Hoppe, *Zur Geschichte des Dielektrikums*. Vf. gibt eine Übersicht über die Forschungen FARADAYS auf diesem Gebiete und deutet auf den Wandel des mit dem Namen Dielektrikum verbundenen Begriffes hin. Er zeigt weiter, wie die FARADAYSchen Ideen und Experimente sich zum großen Teil schon in den 60 Jahre früher veröffentlichten Arbeiten des schwedischen Physikers WILKE finden. Es ist nicht anzunehmen, daß FARADAY dieselben gelesen hat, doch scheint eine indirekte Beeinflussung auf dem Wege über INGENHAUSSsche und HENLYsche Arbeiten erfolgt zu sein. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 301—5. 1/7. [30/3.] Göttingen.) BR.

Prof. Dr. Karl Dieterich, †. Nachruf. (Pharm. Ztg. 65. 195. 10/3. 1920.) MANZ.

W. E. Pauli, *Quantitative Vorlesungsversuche*. (Vgl. Ztschr. f. techn. Physik 1. 237—42; C. 1921. I. 757.) Vf. teilt neben anderen noch folgende Verss. mit: Über die *Unabhängigkeit der Wärmeleitung der Gase vom Druck*. Es wird die Abkühlungszeit eines Thermometers gemessen, dessen Kugel von einer Glashülle umgeben ist. Die Glashülle wird mit Luft von 5 bis 60 mm Druck gefüllt. Durch Eintauchen des Apparates in warme und kalte Bäder werden Temperaturunterschiede konstanter Größe erreicht. Über die *Unabhängigkeit der inneren Reibung der Gase vom Druck*. Ein kleiner Elektromotor treibt eine horizontal gelagerte Glimmerscheibe, über der sich in geringem Abstände eine zweite an einem Torsionsfaden aufgehängt befindet. Über den App. wird ein Rezipient gestülpt. Über die *Halbwertszeit für Thoriumemanation*. Das Ionisationsgefäß wird mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden und entleert. Sodann wird die Emanation eingesogen. Man läßt auf 500 bis 600 Volt auf und beobachtet die Zahl der Teilstriche, die das Blättchen des Elektroskops in 54 Sek. durchwandert. Kurz vor der 54. Sek. wird das Elektroskop zur alten Divergenz aufgeladen, und man beobachtet mit großer Schärfe, daß nun in 54 Sek. nur die Hälfte der beobachteten Teilstriche durchwandert werden. *Die Bestimmung der Wellenlänge mit dem Beugungsgitter* gelingt vor einem Auditorium, wenn die Linie 546 einer Hg-Dampflampe verwendet wird, die durch ein Filter ausgeschieden wird. Lösung A: Dest. W. 300 g, Kupfervitriol 50 g, Pikrinsäure 1,8 g. Lösung B: Dest. W. 300 g, Didymnitrat 60 g (ZEISS). Für die blaue Linie 436 der Hg-Dampflampe gelten die Filter: Lsg. A.: W. 200 g, NH₃ 100 cem, Kupfervitriol 15 g. Lsg. B.: W. 300 g, Schwefelsäure 2 cem, Chininsulfat 6 g. (Ztschr. f. techn. Physik 1. 271—78; ausf. Ref. Physik. Ber. 2. 289—90. Ref. SCHWERDT.) PFLÜCKE.

A. E. Oxley, *Atom- und Molekularkräfte und Krystalstruktur*. Vf. beschreibt qualitativ ein Modell eines Wasserstoffmoleküls. Die Bindung erfolgt durch zwei Elektronen, die auf gemeinsamer Bahn sich bewegen, und beruht im Gegensatz zum BOIRSchen Modell nicht auf elektrostatischen Kräften. Vf. glaubt, daß es möglich sein werde, die Symmetrieeigenschaften der Krystalle mit Hilfe der magnetischen Kräfte der Kernelektronen zu erklären. Unter der Wrkg. der gegenseitigen magnetischen Kräfte der im Kern rotierend gedachten Elektronen ergibt sich für diese eine ganz bestimmte Orientierung, deren Symmetrieverhältnisse die der betreffenden Krystalstruktur bestimmen. (Nature 105. 327—28. 1920.) GLOCKER.*

C. G. Darwin, *Die Zusammenstöße von α -Teilchen mit Wasserstoffkernen*. Durch seine Unterss. hat E. RUTHERFORD (Philos. Magazine [6] 37. 537; C. 1919. III. 481) festgestellt, daß bei den Zusammenstößen der α -Teilchen mit den H-Kernen nicht beide als bloße punktförmige Ladungen vorhanden sein können. Er hat vielmehr seine Beobachtungen durch die Annahme erklärt, daß jedes α -Teilchen eine Platte vom Radius 3×10^{-13} cm darstellt, und daß, solange das α -Teilchen sich dem Kern nicht bis auf diesen Abstand nähert, das gewöhnliche Abstoßungsgesetz gültig ist, daß dann aber ein Zusammenstoß stattfindet, infolgedessen sich der Kern geradlinig vorwärts bewegt. Vf. untersucht nun, in welcher Weise sich die Verss. RUTHERFORDS auf ihren einfachsten Ausdruck zurückführen lassen, u. zu welchen Ergebnissen die Annahme über Gestalt und Bau des H-Kernes führt. Bei der Diskussion dessen, was sich aus derartigen Verss. überhaupt erschen läßt, findet er, daß aus ihnen eine gewisse Beziehung, die Kollisionsgleichung (collision relation) folgt, die er nun speziell für die RUTHERFORDSchen Verss. ableitet. Dabei ergibt sich, daß sie von denjenigen für zwei zusammentreffende punktförmige Ladungen völlig verschieden ist. Alsdann wird das Verf. zur experimentellen Best. der Kollisionsgleichung erörtert, welches auch in den einfachsten Fällen sehr kompliziert ist u. verwickelte Versuchsbedingungen erfordert. Weiter werden die Bedingungen dafür mathematisch entwickelt, daß eines der beiden Teilchen zur Ruhe gelangt, und es wird ausgeführt, daß dies vermutlich das α -Teilchen ist, welches alsdann den H-Kern hinter sich fortschleudert. Der Vergleich der aus den Kollisionsgleichungen bei verschiedenen Annahmen über die Gestalt des H-Kernes (elastische Kugel, elastische Platte, Bipol) sich ergebenden Kurven mit den experimentell beobachteten führt Vf. zu dem Ergebnis, daß bei keiner Annahme vollständige Übereinstimmung stattfindet. Am besten ist sie, wenn auch in roher Weise, bei der Zugrundelegung eines Bipols, wenn der Durchmesser des Nucleus $2,7 \times 10^{-13}$ cm beträgt; da jedoch die RUTHERFORDSchen Verss. zurzeit in verfeinerter Weise wiederholt werden, ist die Entscheidung über die Gestalt und Größe der H-Kerne bis nach deren Beendigung aufzuschieben. (Philos. Magazine [6] 41. 486—510. März. Cambridge, CHRIST'S College.)

BÖTTGER.

Ralph W. G. Wyckoff, *Die Ermittlung der Struktur von Krystallen*. Zusammenfassende Darst. der Entw. der Krystallstrukturforschung, Schilderung des Prinzips der Unters. nach BRAGG, DEBYE-SCHERRER und LAUE, sowie Diskussion einiger bisher ausgewerteter spezieller Strukturarten und der Tatsachen, die einen Rückschluß auf die spezielle Struktur der Atome gestatten. (Journ. Franklin Inst. 191. 199—230. Februar 1921. [Dezember 1920.] Washington, Geophys. Lab. d. CARNEGIE-Institution.)

SPANGENBERG.

P. P. Ewald, *Das „reziproke Gitter“ in der Strukturtheorie*. Vf. entwickelt in der Schreibweise der Vektoralgebra das reziproke eines einfachen Translationsgitters. Viele Ortsfunktionen im Gitterraum werden infolge der für das Krystallgitter charakteristischen Periodizität ebenfalls rein periodisch und demgemäß durch FOURIERSche Reihen dargestellt. Hinsichtlich der Röntgenstrahleninterferenzen erfährt man durch FOURIERSche Entw. und reziprokes Gitter sofort, welche Netzebenen bei gegebener Wellenlänge und Einfallrichtung als Spiegelebenen auftreten. — In der Primärform wird ein Gitter durch Angabe der Punktlagen, in der reziproken Form durch Angabe von Ebenenlagen geschildert. Wenn das Gitter nicht „einfach“, sondern „zusammengesetzt“ ist, muß das reziproke Gitter, also die Beschreibung des Gitters durch seine Ebenen, auch die Abstandsfolgen und die verschiedenen Belastungen innerhalb einer Ebenenschar erkennen lassen (diese Daten sind es aber gerade, die aus den Röntgeninterferenzen und ihren Intensitäten gewonnen werden). Vf. zeigt daher, auf welche Weise durch Beschreibung der Punkte des reziproken Gitters mit einer Gewichtsfunktion eine Erweiterung vor-

genommen werden kann, derart, daß auch „zusammengesetzte“ Primärgitter („Gitterkomplexe“ in GROTH'scher Bezeichnung) durch das reziproke völlig gekennzeichnet werden. Dabei erfüllt das reziproke Gitter wie beim „einfachen“ die Bedingung der Beschreibung des primären Gitters nach seinen Ebenen, deren Richtungen, Abstandsfolgen und Belastungen. — Auch für das zusammengesetzte Gitter besteht ein enger Zusammenhang zwischen Röntgeninterferenzen und reziprokem Gitter. Die eingeführte Gewichtsfunktion erweist sich dabei als der in der Theorie der Röntgeninterferenzen wohlbekannte „Strukturfaktor“. Hierin liegt die praktische Bedeutung des reziproken Gitters für die Strukturforschung, deren Aufgaben dadurch mathematisch-algebraisch formuliert werden können. (Ztschr. f. Kristallogr. 56. 129—56. 31/5. München, Inst. f. theoret. Physik.)

SPANGENBERG.

W. D. Harkins, *Der Atomkern und das neue periodische System*. Vf. entwickelt ein vollständiges System des Kernaufbaues aus H-, He-Kernen und Elektronen für die Elemente bis Ordnungszahl 28 und von 82 bis 92. Dabei dient außer dem At.-Gew. als wesentlicher leitender Gesichtspunkt die Häufigkeit des V. der Elemente in der Natur. Hier zeigt sich eine sehr auffallende Periodizität — das „neue periodische System“ —, indem die Elemente mit geradzahlgiger Kernladung C, O, Mg, Si, S, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni außerordentlich viel häufiger vorkommen als die ungeradzahlgigen. Der Kernaufbau wird demgemäß in zwei Klassen vorgenommen, von denen die geradzahlige wesentlich aus He-Kernen mit Elektronen aufgebaut wird, während die ungeradzahlige außerdem noch 3 H-Kerne enthält (mit Ausnahme von Be und Sc). Bei den radioaktiven Elementen tritt nicht die Gruppe 3 H, sondern nur 2 H auf. Die At.-Gew. von Ordnungszahl 28 bis 80 zeigen im Gegensatz zum Rest große Abweichungen von der Ganzzahligkeit und werden deshalb als Isotopengemische angesprochen. (Physical Review [2] 15. 73—94.)

LENZ.*

H. S. Allen, *Eine Elektronentheorie der Isomerie*. Vf. kombiniert die PARSONS'sche Hypothese, das Elektron sei ein negativ elektrisch geladener Ring, der mit hoher Geschwindigkeit um seine Achse rotiert und daher ein Magnetfeld besitzt, mit der Theorie der „Würfelatome“ von G. N. LEWIS und I. LANGMUIR. Im Molekülverband haben zwei Atomwürfel eine Kante oder eine Seite gemeinsam, und die an den Ecken befindlichen Elektronen sind, wenn sie einer solchen Seite oder Kante angehören, in anderen Bedingungen der magnetischen Anziehung als die übrigen, woraus sich die Möglichkeit isomerer Formen ergibt. (Nature 105. 71—72. 1920.)

EPSTEIN.*

Internationale Atomgewichtskommission. *Bericht für 1920*. (Ann. soc. espanola Fis. Quim. [2] 18. 23—34. Januar 1920.)

A. MEYER.

Richard Lorenz und W. Herz, *Über Atom- und Molvolume beim absoluten Nullpunkt*. Vf. stellen die Molvolume der kristallisierten Alkalihaloide und die Atomvolume der freien in ihnen enthaltenen Elemente gegenüber. Zur korrekten Durchführung des Vergleichs werden alle Volume auf eine bestimmte Temp. und zwar den absol. Nullpunkt bezogen, an einem Beispiel wird gezeigt, daß das notwendig ist; Atomvolumen des Argons beim absol. Nullpunkt 23,34, bei der kritischen Temp. 78,35. Der in einer Tabelle gegebene Vergleich der Mol- und Atomvolume zeigt, daß letztere kleiner sind. Das in Prozenten angegebene Verkleinerungsverhältnis schwankt zwischen 0,6 und 60, es ist um so größer, je aktiver die reagierenden Elemente sind. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 267—70. 27/7. [31/3.] Frankfurt a. M., Inst. f. phys. Chem. d. Univ. u. d. phys. Vereins u. Breslau, Univ., phys.-chem. Abt.)

ZAPPNER.

S. L. Bigelow und C. S. Robinson, *Einige Versuche über osmotischen Druck mit Membranen aus chemisch unwirksamen Material*, welche hergestellt wurden durch Pressen von sehr feinen Pulvern, wie SiO₂, Graphit, Zuckerkohle, metallischem Kupfer (Bronzepulver) Silber und Gold. Der Porendurchmesser bewegte sich in

der Größenordnung von 1μ . Tatsächlich lassen sich mit Zuckerlsgg. osmotische Wrkgg. erzielen. Diese verstärken sich bei einer Verkleinerung des Porendurchmessers, wie dies auch schon von anderen angenommen worden ist. — Durch Zwischenschaltung von Capillaren allein kann also osmotischer Druck hervorgerufen werden. Lösungsvorgänge oder chemische Rkk. sind also nicht notwendig. (Journ. Physical Chem. 22. 99—127. Febr. 153—83. März 1918, Michigan, Agric. Coll. Exp. Stat., Chem. Lab.)

LIESEGANG.

Thos. E. Doubt, *Holzkohlenabsorption und cyclische Änderungen*. Absorption und Abgabe der Gase von Kohle ist als reversibler, cyclischer Prozeß nachgewiesen, auf den die Gesetze der Thermodynamik anwendbar sind. Die auftretenden Wärmemengen sind experimentell bestimmt. (Physical Review [2] 15. 232; Physik. Ber. 2. 374. Referent VALENTINER.)

PFLÜCKE.

H. Bauhans und V. Goldschmidt, *Über Endkörper und Lösungsgeschwindigkeit von Flußspat*. Kugelige Ausgangskörper von 1,2 bis 1,5 cm Durchmesser wurden aus sehr homogenem, wasserhellem, blaßgrünem oder blauem Flußspat von Oberkirch im Schwarzwald geschliffen und in verd. HNO_3 von 5, 10, 20 und 40% bei 50° der Lsg. unterworfen. Die Kugeln rollten während des Vers. in einer Schale aus weichem Gummi im Innern der 3000-cem-Flasche mit dem Lösungsmittel. — Im Anfangsstadium der Lsg. entstanden größere Ätzgrübchen am Ort des Würfels, Oktaeder-, Dodekaeder- und Ikositetraederflächenpols und samtartig matte Flächen in den dazwischenliegenden Bereichen stärkster Auflösung. Am wenigsten gelöst war der Würfel, danach folgten Oktaeder, Ikositetraeder und Dodekaeder. — Der weitere Verlauf der Lsg. führte zu krummflächigen „Endkörpern“ mit rhomben-dodekaedernahen Triakisoktaederflächen. Lösungsver. mit den vier erwähnten Säurekonz. führten zum gleichen „Endkörper“. — Genaue Messungen verfolgten die Gesamtlösungsgeschwindigkeit während einzelner Abschnitte des Lösungsvorganges. Für jede der vier Säurekonz. ergab sich der Quotient Anfangs- zu Endlösungsgeschwindigkeit durchschnittlich zu 0,64. Die Lösungsgeschwindigkeit strebte einem Maximum zu. Die Endkörper wurden durch Flächen maximaler Geschwindigkeit umgeben. Ferner ergab sich das Gesetz: Die Lösungsgeschwindigkeit im Anfangs- oder Endzustand der Lsg. ist proportional der Quadratwurzel der Säurekonz. (GOLDSCHMIDTS Beiträge 1. 219—40; N. Jahrb. f. Mineral. 1921. I. 142—43. 28/2. Ref. R. GROSZ.)

SPANGENBERG.

Harry N. Holmes, *Die Bildung von Krystallen in Gelen*. Die wichtigsten Resultate über die rhythmischen Fällungen u. dabei auftretenden Krystallbildungen sind bereits (HOLMES, Journ. Franklin Inst. 184. 743; C. 1920. I. 609) mitgeteilt. Die Regel von PRINGSHEIM, daß eine Nd.-Membran in Gelen nur einseitig wächst, erweist sich nicht in allen Fällen als gültig. In anorganischen Gelen wie SiO_2 , Ferriphosphat oder Manganarsenat bilden sich leichter Krystalle, z. B. von PbJ_2 , HgJ_2 , $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ als in Gelatine- und Agargelen. Wahrscheinlich hindert die Schutzkolloidwrkg. der letzteren die B. größerer Krystalle. (Journ. Physical Chem. 21. 709—33. Dez. 1917. OBERLIN College, Severance Chem. Lab.)

LIESEGANG.

Josef Reitstätter, *Zur Koagulationsgeschwindigkeit von Kongorubinhydrosohlen in Gegenwart von Harnstoff und Rohrzucker*. Solche Zusätze vermindern die Geschwindigkeit der durch NaCl herbeigeführten Koagulation viel mehr, als aus der Viscositätserhöhung zu erwarten war. Auf Goldsol wirken beide Stoffe nach PERRIN nicht schützend. Vielleicht tun sie es beim Kongorubin wohl. (Kolloid-Ztschr. 28. 268—69. Juni. [11/2.] Gutshof Bomlitz, Hann.)

LIESEGANG.

Richard Lorenz und A. Scheuermann, *Beiträge zur Theorie der elektrolitischen Ionen Nr. 24. Über das Leitvermögen einiger neutraler Natriumsalze mehrbasischer organischer Säuren*. (Vgl. 23. Mitt. LORENZ u. MICHAEL, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 116. 161; C. 1921. III. 83.) Die molaren Leitfähigkeiten der Natrium-

salze der Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Benzoessäure, Phthalsäure, Iso-phthalsäure, Terephtalsäure, Pyromellithsäure, Mollithsäure, deren Reinigung beschrieben wird, werden bestimmt und in Tabellen wiedergegeben. Als Funktion der dritten Wurzeln aus der Konz., in ein Koordinatensystem eingetragen, sind die Verbindungslinien dieser Leitfähigkeitswerte nur innerhalb bestimmter niedriger Konz. Gerade, biegen aber bei höheren Konz. entgegen der Theorie von HERTZ nach oben ab. Für die mehrwertigen Salze ist eine allgemeine algebraische Extrapolation der Grenzwerte des molaren Leitvermögens sehr schwierig und trotzdem unsicher, es wird daher eine graphische Ermittlung angegeben. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 121—39. 1/7. [12/3.] Frankfurt a. M., Inst. f. physik. Chemie d. Univ. u. d. physik. Vereins.) ZAPPNER.

Richard Lorenz und A. Scheuermann, *Beiträge zur Theorie der elektrolitischen Ionen Nr. 25. Über die scheinbare Größe der Anionen einiger aliphatischer und aromatischer Polycarbonsäuren und des Benzols.* (Vgl. 24. Mitt. Ztsch. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 121; vorst. Ref.) Bei Betrachtungen über die scheinbaren und wahren Werte der Ionenradien von Arsinsäuren und die Anbringung einer Korrektur im Sinne von BORN und LORENZ bei diesen Benzolderiv. bemerkt Vf., daß es noch nicht geklärt ist, ob sie als kugel- oder scheibenförmige Gebilde anzusehen sind. In letzterem Falle würden Besonderheiten entstehen, die die Korrektur von BORN u. LORENZ nicht berücksichtigt. Die in Mitt. 24 bestimmten Leitvermögen einer Reihe von aliphatischen und aromatischen Polycarbonsäuren werden zur Aufstellung einer Tabelle der Radien der wandernden Ionenkugeln benutzt. Die gefundenen Zahlen lassen sich so deuten, daß man annimmt, die wandernde Benzolscheibe werde durch die an ihren Ecken angreifenden Ladungen in Richtung des Weges oder bei s. Anordnung der Ladungen senkrecht zur Wegrichtung gestellt, wodurch ein Maximum des Widerstandes zu erwarten wäre. Da viele der hierbei eine Rolle spielenden Fragen noch nicht geklärt sind, läßt sich kein endgültiges Urteil fällen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 140—46. 1/7. [12/3.] Frankfurt a. M., Inst. f. physik. Chemie d. Univ. u. d. physik. Vereins.) ZAPPNER.

B. Gudden und R. Pohl, *Über lichtelektrische Leitfähigkeit von Zinksulfidphosphoren* (vgl. Ztschr. f. Physik 2. 181. 192. 361; C. 1921. I. 978. 983. 986). Ähnlich wie schon vorher an Ca-Bi-Na-Phosphoren gelingt es nun, durch Anwendung etwas günstigerer optischer Versuchsbedingungen auch an einzelnen kupferhaltigen Zinksulfidpräparaten in der Empfindlichkeitsverteilung des lichtelektrischen Leitungseffektes allerdings nicht ganz trennbare, aber doch deutlich zu bestimmende Einzelmaxima nachzuweisen, die mit den LENARDSchen *d*-Maximis der Phosphoreszenzerregung für die gleiche Substanz zusammenfallen. Bei kurzdauernder Bestrahlung treten ebenso wie in der Phosphoreszenzerregung auch im Leitungseffekt diese Maxima relativ gegenüber der Wirkung des kurzwelligigen Ultravioletts („U. V.-Prozeß“) zurück. (Ztschr. f. Physik 4. 206—10.) PRINGSHEIM.*

Jarl A. Wasastjerna, *Die Beziehung des Atomvolumens in der Elektronentheorie.* Vf. leitet aus der Dispersionsformel von PLANCK-LORENTZ und der Theorie von CLAUDIUS-MOSOTTI ab, daß beim Zusammenstoß zweier Atome das Minimum des Abstandes zwischen ihren Kernen gleich dem Durchmesser der Elektronenbahnen ist. (Finska Kemistsamfundets Meddelanden 1920. 4 S. [1/5. 1920.] Åbo, Sep. v. Vf.) GTH.

W. Molthan, *Über die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante eines Zn-Phosphors durch Licht.* Im Gegensatz zu dem an zahlreichen Sulfiden usw. aufgefundenen lichtelektrischen Leitungseffekt ist eine Veränderung der DE. bei Belichtung nur an kupferhaltigem Zn-Sulfid („Sidotblende“) zu beobachten. Während der Leitungseffekt erst bei Anwendung hoher Felder in seiner Empfindlichkeitsverteilung selektive Maxima hervortreten läßt, ist für Änderung der DE., sowohl ihrer Größe als der spektralen Verteilung nach, eine Variation der elektrischen Feldstärke zwischen

500 und 15000 Volt/cm ohne Bedeutung. Die spektrale Verteilung weist starke selektive Maxima auf, die mit denen des Leitungseffektes bei hohen Feldern zusammenfallen. Dagegen sinkt die Wrkg. stark mit zunehmender Frequenz des zu den Messungen verwandten Wechselfeldes: Die DE. des unbelichteten Sulfids ist $\epsilon = 8,07$, die des belichteten bei einer Frequenz von $9,42 \cdot 10^5$: $\epsilon = 13,9$, bei einer Frequenz von $62,8 \cdot 10^5$: $\epsilon = 9,55$. Zur Erklärung wird angenommen, daß durch die Belichtung die Elektronen innerhalb der einzelnen LENARDSchen Zentren frei verschieblich werden und so gewissermaßen in ein Dielektrikum eingebettete leitende Kugeln darstellen. (Ztschr. f. Physik 4. 262—66.) PRINGSHEIM.*

P. Ehrenfest, *Bemerkung über den Paramagnetismus von festen Körpern*. Es wird gezeigt, daß man das CURIESche Gesetz für die Suszeptibilität fester paramagnetischer Körper auch noch durch eine andere Annahme als die von P. WEISS, STERN und LENZ erhalten kann, und zwar durch besondere Voraussetzungen über die Bahnen und die Umlaufrichtung der kreisenden Elektronen. (Ztschr. f. Physik 5. 35—38.) GUMLICH.*

Torsten Swensson, *Lichtelektrische Untersuchungen an Salzlösungen. II. Untersuchung über die Einwirkung von eventuell gebildetem Wasserstoffsuperoxyd auf die Änderung der EK. bei Belichtung von Salzlösungen*. (Vgl. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 7. Nr. 19; C. 1920. I. 790.) Durch die Verss. wird bestätigt, daß die Zers. des H_2O_2 durch ultraviolettes Licht ein monomolekularer Vorgang ist. In wss. Lsg. zers. sich H_2O_2 schneller als in einer (0,1 molaren) Lsg. von $NiSO_4$; in beiden Fällen tritt aber die Gleichgewichtslage, wenn sie sich wirklich einstellt, bei einer sehr schwachen Konz. des H_2O_2 ein. Die Angaben von THIELE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4914; C. 1908. I. 508), H_2O_2 bilde sich beim Belichten von H_2O , konnte nicht bestätigt werden. Auch wenn Lsgg. von Salzen (K_2SO_4 , $NiSO_4$) verwendet wurden, bei denen eine eintauchende Elektrode bei der Belichtung eine Senkung des Potentials zeigt, der eine Erhöhung folgt, entstanden bei der Belichtung keine chemisch nachweisbaren Mengen H_2O_2 . Die Geschwindigkeit der Zers. von H_2O_2 im Dunkeln wird durch die vorhergehende Bestrahlung der Salzlösung nicht vermehrt, vielmehr ist die schnelle Zers. gleichzeitig mit dem Aufhören der Belichtung beendet. Potentialmessungen an K_2SO_4 - und $NiSO_4$ -Elementen vor und nach Zusatz von H_2O_2 zeigten, daß, auch wenn H_2O_2 in analytisch nicht nachweisbaren Mengen sich bildet, es doch nicht die Ursache der Potentialveränderung bei Belichtung sein kann; denn die $NiSO_4$ -Lsg. erniedrigt nach einer 20 Minuten dauernden Belichtung ihr Potential gegen Pt um 0,085 Volt, ohne daß die B. von H_2O_2 nachweisbar ist, während sich dieses Potential um 0,0022 Volt erhöht, wenn das zugefügte H_2O_2 chemisch nachgewiesen werden kann, und um 0,0520 Volt, wenn die H_2O_2 Konz. ungefähr 485 mg/l (das mehr als 20000 fache der nach SCHÖNBEIN noch nachweisbaren Menge) beträgt. Ähnliche Ergebnisse wurden mit K_2SO_4 -Lsgg. erhalten.

Die durch Belichtung entstehende EK. einer Elektrode in $NiSO_4$ -Lsgg. ist eine lineare Funktion der Temp. mit dem Temp.-Koeffizienten $0,00254 \pm 0,00007$ Volt/1°. Auch bei $CuSO_4$ -Lsg. steigt die EK. mit der Temp. Der Lichteffect wirkt also teils in entgegengesetzter Richtung wie der Effect der Erwärmung bei diesen Salzen, teils ist der Lichteffect quantitativ der Wrkg. der Temp. innerhalb eines Intervalls von $\pm 1^\circ$ bedeutend überlegen. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 7. Nr. 25, 7 S. [22/10. 1919.]) BÖTTGER.

Emil Baur, *Über Depolarisation durch Licht*. (Vgl. E. STACHELIN, Ztschr. f. physik. Ch. 94. 542; C. 1920. III. 294.) Wenn die von dem Vf. gemachte, in der Einleitung nochmals erörterte Annahme, die Ursache des Becquereleffektes sei eine verborgene Photolyse des W., richtig ist, so ist zu erwarten, daß bei der Polarisation einer elektrolytischen Zelle mit unangreifbaren Elektroden eine De-

polarisation eintritt, wenn im Elektrolyten ein den Becquereleffekt gebender, lichtempfindlicher Stoff vorhanden ist. Verss. mit Zellen, die Elektroden aus Platin-drahtnetz enthielten und als Elektrolyt $\frac{1}{20}$ -mol. Lsgg. und $\frac{1}{25}$ -mol. H_2SO_4 , Eosin oder Chininsulfat enthielten, und an denen die Spannungs-Stromstärkekurven aufgenommen wurden, bestätigten diese Folgerung. Bei gleicher Spannung ist die Stromstärke bei der belichteten Zelle größer als bei der nicht belichteten, u. zwar ist bei Anwendung der Uranyl-sulfat-lsg. der Kathodeneffekt sehr schwach, während bei Benutzung der Lsgg. von Eosin (0,5 g im Liter + 0,01-n. Na_2CO_3 -Lsg.) und Chininsulfat (1 g im Liter + etwas H_2SO_4) eine symmetrische Verteilung der Effekte auf beide Elektroden beobachtet wird. Diese Ergebnisse wurden durch weitere Verss. bestätigt, bei denen die angelegte Spannung konstant erhalten und der zeitliche Verlauf der Polarisationsströme verfolgt wurde. Die Depolarisation im Licht ist von der Höhe der angelegten Spannung nahezu unabhängig, und die Stärke des Polarisationsstroms bleibt längere Zeit (in einem Vers. mehr als zwei Stdn.) konstant. Sein alsdann eintretendes Sinken kann durch Umrühren rückgängig gemacht werden. Dieser nach der Annahme des Vfs. zu erwartende Einfluß des Rührens wurde noch durch besondere Verss. dargetan, welche zugleich die beträchtliche Erhöhung der Stärke des Polarisationsstroms durch das Rühren zeigten. Bei gerührtem Elektrolyten blieb der Photostrom während 20 Stdn. nahezu konstant. Verss. durch Anwendung von Elektroden von größerer Oberfläche (60 m vergoldeter Ag-Drabt von 0,15 mm Stärke, der so gebogen war, daß die Gesamtoberfläche der besenförmigen Elektroden 280 qcm betrug), ergaben bei Anwendung von Uranyl-sulfat- u. von Eosinlsgg. kein Resultat, aus dem man mit Sicherheit auf das Entstehen von freiem H_2 und O_2 schließen kann. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 72—77. 1/2. 1921. [20/8. 1920.] Zürich, Phys.-chem. Lab. der Eidgen. Techn. Hochsch.) BÖ.

Otto Hahn und Lise Meitner, Über die Anwendung der Verschiebungsregel auf gleichzeitig α - und β -Strahlen aussendende Substanzen. Bekanntlich folgt aus der Verschiebungsregel, daß bei α -Strahlenemission die Kernladungszahl des entstehenden Elementes um zwei Einheiten kleiner, bei β -Strahlenemission um eine Einheit größer ist als die des sich umwandelnden Mutterelementes. Nun gibt es drei radioaktive Substanzen, bei denen neben der α -Strahlung auch eine wohl definierte β -Strahlung nachgewiesen wurde, und zwar beim Ra, beim Radioaktinium und beim Radiothor. Trotzdem ist bei allen drei Substanzen nur das der α -Strahlung entsprechende Umwandlungsprodukt bekannt. Vff. untersuchten, ob sich die der β -Strahlenemission zugehörigen Umwandlungsprodukte vorfinden und nachweisen ließen. Beim Ra müßte dieses Umwandlungsprodukt ein Isotop des Aktiniums sein, beim Radioaktinium und Radiothor ein Isotop des Protaktiniums. Aus der Intensität der β -Strahlung kann man abschätzen, daß beim Ra und beim Radioaktinium die β -Umwandlung in der Größenordnung von 10% liegen müßte. Die Verss. verliefen in allen Fällen absolut negativ. Die gefundenen Aktivitätswerte waren etwa 10000mal kleiner als die zu erwartenden. Es ergibt sich somit das Resultat, daß von den genannten Substanzen wohl definierte β -Strahlen zum Teil von über 60% Lichtgeschwindigkeit ausgesendet werden, ohne daß damit eine Atomumwandlung verbunden zu sein scheint. Man muß also annehmen, daß diese β -Strahlen nicht aus dem Kern stammen. Doch ist auch diese Annahme mit großen Schwierigkeiten verbunden, da die Frage, woher diese β -Strahlen ihre Energie erhalten, ungelöst bleibt. Eine Übertragung von seiten der gleichzeitig emittierten α -Strahlen kommt wegen der sehr viel größeren Geschwindigkeit der β -Strahlen gegenüber der der α -Strahlen nicht in Betracht. (Ztschr. f. Physik 2. 60—70)

MEITNER.*

H. S. Allen, Luminescenz durch Reibung. Die Triboluminescenz von Quarz wird immer dann hervorgerufen, wenn das Mineral an Materialien größerer Härte

gerieben wird. Auch beim gegenseitigen Reiben zweier aus geschmolzenem Quarz gefertigter Röhren tritt Tribolumineszenz, sowie der bekannte eigentümliche Geruch auf. (Nature 106. 376.) H. SCHMIDT.*

Adolf Smekal, *Zur Feinstruktur der Röntgenspektren*. Die Arbeit enthält den Versuch, die bisherige qualitative Theorie der Röntgenspektren in zweifacher Hinsicht zu verallgemeinern: 1. Quantelung der Elektronenschalen mittels dreier Quantenzahlen an Stelle der bisherigen zwei. 2. Zulassung von Schalenzuständen mit energetisch ungleichwertigen Elektronen. Nach 1. ergibt sich zutreffend die Anzahl aller, auch „nicht-wasserstoffähnlichen“ Schalenzuständen entsprechenden Absorptionskanten der einzelnen Röntgenserien, wenn man das Nullwerden einer bestimmten der drei Quantenzahlen, nämlich der „azimutalen“, verbietet, während die bisherige Theorie bei Annahme einer ähnlichen Beschränkung nur 2 *L*-, 3 *M*-Kanten usw. zu erklären vermochte. Die zweite Annahme wird versuchsweise zu einer Erklärung der K_{α} -Feinstruktur herangezogen. Auf Grund experimenteller Daten wird gezeigt, daß es nur 3 *L*-Absorptionskanten gibt, u. daß das sogenannte „*A*-Dublett“ nicht reell ist, wie seither auch Messungen von G. HERTZ (Ztschr. f. Physik 3. 19; C. 1921. I. 479) erwiesen haben. Ferner wird zum ersten Male die Bedeutung „nicht-wasserstoffähnlicher“ Energieniveaus für die Erklärung namentlich der zahlreichen *L*-Linien hervorgehoben. (Ztschr. f. Physik 4. 26–45.) SMEKAL.*

Dirk Coster, *Präzisionsmessungen in der L-Serie der schwereren Elemente*. Fortsetzung der Präzisionsmessungen mit dem SIEGBAHSchen (hier nicht evakuierten) Vakuumpektrographen. Merkwürdigerweise ergab sich statt der erwarteten Verbreiterung oder asymmetrischen Schwärzung der Linien im kurzwelligen Gebiet (infolge der beträchtlichen Eindringungstiefe der Strahlen in den Kristall) eine Zunahme der Schärfe mit wachsender Atomzahl des strahlenden Elementes. Eine Verlegung der Reflexionsebene um 0,01 mm nach dem Kristallinnern läßt eine Wellenlänge von 1 Å.-E. (oder 1000 X in SIEGBAHScher Schreibweise, $1 X = 10^{-11}$ cm) um 0,02 % zu klein erscheinen. Durch die Fehler in der Winkelmessung, in der Einstellung des Plattenhalters und bei der Ausmessung der Spektren sind in dem durchmessenen kurzwelligen Bereich Fehler von 0,2 X möglich, für diffuse Linien (*l*-Linien) 0,4 X. Röhrenbetrieb 30–40 kV bei 5 MA, Belichtung $\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}$ h. Tabellen geben die Wellenlängen der *L*-Serien von W, Os, Ir, Pt, Au, Tl, Pb, Bi, Th, U. Einzelne FRIMANsche Linien werden anders zugeordnet. Für die Bezeichnung wird die SIEGBAHSche Terminologie der SOMMERFELDSchen vorgezogen. Vf. stellt ferner die SOMMERFELDSchen *L*-Dubletts in ν/R zusammen: $\eta - l$, $\beta_1 - \alpha_1$, $\gamma_5 - \beta_5$, $\gamma_1 - \beta_2$, $\gamma_2 - \beta_3$, der Dublettdefekt $(\beta_1 - \alpha_2) - (\gamma_1 - \beta_2)$ kann gerade noch mit einiger Sicherheit bestimmt werden, man steht hier an der Grenze der Meßgenauigkeit; demnach scheint die Zunahme des Defektes von W bis U von 0,5 auf etwa 1 % sicher zu sein. Ein *A*-Dublett wurde (in Übereinstimmung mit G. HERTZ) nicht gefunden, dagegen ein neues *L*-Dublett bestimmt. Zur Aufklärung der „Kombinationsdefekte“ (SOMMERFELD) weist Vf. darauf hin, daß die Linie $L\beta_7 = L\alpha_2 + M\beta$ ist, so daß vielleicht die Defekte nur einer unrichtigen Kombination zuzuschreiben sind. Die noch unsichere Linie β_7 ist daher näher zu untersuchen. Für die Realität der Kombinationsdefekte sprechen nur die (unsicheren) Messungen von LILIENTELD und SEEMANN an Pt und Iridium, sowie der Messungen des Vf. am W.: Frequenzdifferenz $K\beta_2 - K\beta_1 = 136,7$; $M\beta = 135,1$, also $K\beta_2$ Übergang von N_2 (oder N_3) zu K ; d. h. die Anfangsbahnen von $K\beta_1$ und $K\beta_2$ sind die SOMMERFELDSchen M_5 - und N_3 - (oder N_2 -) Niveaus. Ohne Annahme von Kombinationsdefekten scheint die Eindeutigkeit des *K*-Niveaus aufzugeben zu sein. (Ztschr. f. Physik 4. 178–88.)

GEBLACH.*

E. O. Hulbert und J. F. Hutchinson, *Über die Absorption des Lichtes durch eine wässrige Lösung von Natriumsulfat*. Der Absorptionskoeffizient des Lichtes

durch eine molare Lsg. von Na_2SO_4 für das Wellenlängenintervall $901 \mu\mu$ bis $1133 \mu\mu$ wurde bei $19,07$, $30,0$, $35,5$, $40,0$ und $24,1^\circ$ gemessen und bei diesen verschiedenen Temp. für jede Wellenlänge als gleich groß gefunden. Die Lichtabsorption erfährt sonach bei dem bekannten Umwandlungspunkt des Salzes keine Veränderung. (Journ. Physical Chem. 21. 534—35. Oktober 1917. [Juni 1916]. The JOHN HOPKINS Univ.) BÖTTGER.

William Duane, Hugo Fricke und Wilhelm Stenström, *Die Absorption von X-Strahlen durch chemische Elemente mit hohen Atomzahlen.* (Proc. National Acad. Sc. Washington 6. 477; C. 1921. I. 12.) Eine für ein chemisches Element charakteristische „kritische Absorptionswellenlänge“ ist dadurch definiert, daß das Element X-Strahlen von größerer Wellenlänge als die kritische weniger absorbiert als X-Strahlen, deren Wellenlänge kürzer ist als die kritische. Jedes Element hat eine mit seiner K-Serie charakteristischer Emissionslinien zusammenhängende kritische Absorptionswellenlänge. Vff. haben die kritischen Absorptionswellenlängen in der K-Serie folgender Elemente gemessen: *Wolfram, Platin, Gold, Quecksilber, Thallium, Blei, Wismut, Thor, Uran.* Sie benutzen ein Ionisationspektrometer u. untersuchten Spektre erster, zweiter und dritter Ordnung. Die tabellarisch und graphisch dargestellten Ergebnisse zeigen, daß $\sqrt{1/\lambda}$ innerhalb der Versuchsfehlergrenzen eine gleichförmig zunehmende Funktion der Atomzahl ist; sie ist allerdings nicht ganz eine lineare Funktion. Mit einer Ausnahme sind die in Spektren zweiter und dritter Ordnung gemessenen Wellenlängen kleiner als die entsprechenden im Spektrum erster Ordnung gemessenen. Die erhaltenen Werte der Wellenlängen sind im allgemeinen $1-2\%$ größer als die mit photographischen Methoden ermittelten. (Proc. National Acad. Sc. Washington 6. 607—12. Okt. [19/8.] 1920. HARVARD-UNIV. JEFFERSON Phys. Lab.) BUGGE.

G. E. Grantham, *Die Wirkung der Temperatur auf die infrarote Absorption einiger Gläser.* Die Unters. der Durchlässigkeit verschiedener rot, gelb und blau gefärbter Zink- und Borosilicatgläser im Wellenbereich zwischen $0,6$ und 4μ bei Temp. von 80 , 307 und 440° zeigte, daß die langwellige Grenze des Absorptionsgebietes im Sichtbaren mit steigender Temp. nach größeren Wellenlängen verschoben wird. Im Gebiet von Absorptionsbanden im Ultrarot bewirkt die Temperatursteigerung eine Abnahme der selektiv absorbierten Intensität und zugleich schwache Verschiebung der Maxima nach größeren Wellenlängen. (Physical Review [2] 16. 565—74. 1920.) REINKOBER.*

A. H. Compton, *Die Absorption der γ -Strahlen durch magnetisches Eisen.* Bei der Annahme ringförmiger Elektronenbahnen sollte man eine größere Absorption der Energie der γ -Strahlen erwarten, wenn die Achsen der Bahnen parallel zu den γ -Strahlen gerichtet sind. Dieser Fall ließ sich mit Hilfe von hoch magnetisiertem Eisen verwirklichen, es ergab sich aber keine merkliche Abhängigkeit der Absorption von der Magnetisierung, ob diese nun in Richtung der Strahlen oder senkrecht dazu erfolgte. (Physical Review [2] 17. 38—41.) GÜMLICH.*

F. K. Richtmyer, *Massenabsorptionskoeffizienten als eine Funktion der Wellenlänge über und unter den K-X-Strahlengrenzen des Absorbens.* Für den Massenabsorptionskoeffizienten im Bereich $\lambda 0,1-0,5 \text{ \AA.-E.}$ in Al, Cu u. Mo wurde früher gefunden $\mu/\rho = A\lambda^3 + \sigma/\rho$. Neubestimmungen gaben: Aluminium: $\mu/\rho = 14,3\lambda^3 + 0,16$ für $0,5-0,8 \text{ \AA.-E.}$ auf 1% , für kürzere Wellenlängen $14,45\lambda^3 + 0,15$. Molybdän: Unter $\lambda 0,622$ ($K = \text{Absorptionsgrenze}$) bis $0,3 \text{ \AA.-E.}$ angenähert $\mu/\rho = 450\lambda^3 + 0,4$, mit wachsender Wellenlänge nach der Grenze hin zunehmende Abweichungen und konkave Kurve gegen die λ^3 -Achse; auf der langwelligen Seite der K_α -Linie gilt bis $0,85 \text{ \AA.-E.}$ $\mu/\rho = L\lambda^3 + \sigma/\rho = 51,5\lambda^3 + 0,5$. Silber: Unter der K-Grenze ($0,491 \text{ \AA.-E.}$) $\mu/\rho = A\lambda^3 + \sigma/\rho =$

603 $\lambda^3 + 0,7$, über der K -Grenze $\mu/\rho = L\lambda^3 + \sigma/\rho = 86\lambda^3 + 0,6$. Blei: Für Wellen größer als die K -Grenze: $\mu/\rho = 510\lambda^3 + 1$ (0,17–0,7 Å.-E.). Im Gebiete 0,148–0,491 Å.-E. absorbiert also Silber stärker als Blei.

Für Al, Cu und Mo war für $\lambda < K$, A proportional der dritten Potenz der Atomzahl gefunden; das gilt auch für Ag. Jedoch wächst bei Annäherung an die K -Grenze μ/ρ langsamer als nach dem N^3 -Gesetz; σ/ρ hat oberhalb der K -Grenze etwa denselben Wert, auch wenn $A:L$ im Verhältnis 7:1 variiert. Vf. schlägt die Formel vor: $\mu/\rho = [K\lambda^3]_0^x + [L\lambda^3]_0^y + \sigma/\rho$; $K = A - L$. $[K\lambda^3]$ gilt für den Bereich $\lambda = 0$ bis $\lambda = K$, $|L\lambda^3|$ für $\lambda = 0$ bis zur ersten L -Absorptionsgrenze. (Physical Review 17. 264–65.)

GERLACH.*

S. Lewy Brown, *Änderung der Durchlässigkeit für Totalstrahlung mit der Temperatur der Strahlungsquellen*. Die Gesamtstrahlung eines Wärmestrahlers wird bei steigender Temp. verhältnismäßig immer reicher an kürzeren Wellenlängen. Infolgedessen muß sich die Gesamtdurchlässigkeit aller Körper in dem Maße, wie sie selektiv absorbieren, mit steigender Temp. der Strahlungsquelle ändern. Vf. stellt Vers. über die Größe dieser Änderung bei Glas, Steinsalz, Glimmer, Celluloid und Paraffin an. (Physical Review [2] 15. 217; ausf. Ref. vgl. Physik. Ber. 2. 415. Ref. HOFFMANN.)

PFLÜCKE.

Jarl A. Wasastjerna, *Die optischen Eigenschaften der Lösungen. Eine Hypothese über den Bau der Moleküle der Elektrolyten*. Vf. hat den Brechungsexponenten und die D . von wss. Lsgg. einer großen Anzahl organischer Salze, KCl, NaCl und von $(CO_2H)_2$ bestimmt, und zwar meistens bei zwei verschiedenen Temp. und für drei verschiedene Wellenlängen bei jeder Temp. Auf den Ergebnissen sind weitläufige Berechnungen begründet mit dem Ziel, über die Mol.-Refr. der gel. Salze für verschiedene Wellenlängen, sowie deren Zusammenhang mit der Konz. und der Temp. der Lsgg. Aufschluß zu erhalten. Experimentell wurde auf die Reinheit der verwendeten Substanzen und auf eine sehr genaue Konz.-Best. besonderer Wert gelegt. Der Zweck der Arbeit war, eine Erklärung für die wenigstens scheinbar widerspruchsvollen Resultate früherer Autoren über den Einfluß der Dissoziation auf die optischen Eigenschaften gel. Elektrolyte zu finden.

Die Anzahl der Valenzelektronen der verschiedenen Atome ist direkt aus EISENLOHRS Konstanten der Atomrefraktionen berechnet worden. Die Ergebnisse stimmen mit DRUDES Valenztheorie überein. Der LORENZ-PLANCKSchen Dispersionsformel ist eine neue Interpretation gegeben worden, wodurch eine Arbeitshypothese gewonnen wird, nach der unter anderem der selektive photoelektrische Effekt berechnet werden kann, sowie in gewissen einfachen Fällen die Veränderung, die das Refraktions- und das Dispersionsvermögen erleiden, wenn ein Atom in die Ionenform übergeht. Experimentell ist nachgewiesen worden, daß der Temperaturkoeffizient der Mol.-Refr. für gel. Salze nach der NEWTON-LAPLACESchen Formel stets negativ, nach der Formel von GLADSTONE und DALE abwechselnd negativ und positiv, oder im Mittel gleich Null, und nach der LORENZ-LORENTZschen Formel durchgehend positiv ist. Ferner ist gezeigt worden, daß BIOTS und ARAGOS Gesetz von der Additivität des spezifischen Refraktionsvermögens bei Mischungen, auf Salzlsgg. angewandt, im allgemeinen am genauesten von GLADSTONE und DALES Formel erfüllt wird, und daß die scheinbare Atomrefraktion des K , nach der LORENZ-LORENTZschen Formel berechnet, mit wachsender Konz. der untersuchten Lsgg. gegen den Wert 4,70 (Na-Licht) konvergiert, während die scheinbare Dispersion ($H_2 - H_1$) den Wert 0,11 hat. Aus den Resultaten geht hervor, daß bei der Best. der Mol.-Refr. gel. Salze möglichst stark konz. Lsgg. untersucht werden müssen, und daß womöglich die Mol.-Refr. für die Konz. 100% durch Extrapolation berechnet werden muß. Die optischen Eigenschaften der Salzlsgg. können einfach

durch die Annahme erklärt werden, daß die Ionen fertig gebildet in den Molekülen der starken Elektrolyte vorhanden sind, während die Moleküle der schwachen Elektrolyte nicht in der angedeuteten Weise polarisiert sein können. (Acta societatis scientiarum Fennicae 50. Nr. 2. 129 S. 1920. Helsingfors, Univ. Sep. v. Vf.) GTH.

Jarl A. Wasastjerna, *Lichtbrechung und Atombau. Die Refraktionsäquivalente der Ionen* (vgl. vorst. Referat.). Die CUTHBERTSONsche Regel von der Abhängigkeit des Refraktionsäquivalents von der Stellung des Atoms im periodischen System kann mutatis auch auf die Refraktionsäquivalente der einwertigen, bezw. zweiwertigen Ionen der Alkali- oder Erdalkalimetalle ausgedehnt werden. Daraus folgt, daß die äußerste Elektronenschicht eines Alkalimetalles nur ein Elektron enthält, das bereits bei der Salzbildung zu dem dadurch negativ gewordenen Säurerest übergegangen ist, während die Erdalkalimetalle eine äußerste Elektronenschicht mit zwei Elektronen besitzen, welche bei der Salzbildung zu dem negativen Atom oder der negativen Atomgruppe übergehen. Die nächstfolgende Elektronenschicht in den Atomen der Alkali- und Erdalkalimetalle ist identisch mit dem in der vorhergehenden Horizontalreihe gebildeten System, welches sich nur infolge der gesteigerten Anziehungskraft auf das Zentrum zu dem Kern genähert hat. Der Vf. gibt für einige positive und negative Ionen die Refraktionsäquivalente zahlenmäßig an. (Överzicht av Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar 63. Abt. A. Nr. 4. 18 S. 1921. Helsingfors. Sep. v. Vf.) GÜNTHER.

Sven Bodfors, *Die Theorie der fraktionierten Destillation in ihren Hauptzügen*. Die Arbeit enthält die Theorie des Siedens zweier ineinander ganz unl., teilweise l. oder unumschränkt l. Fl. in elementarer Darst. (Svensk Kem. Tidskr. 33. 123 bis 134. Juli. Stockholm.) GÜNTHER.

Franz Skaupy, *Spezifische Wärme und inneratomare Schwingungen*. Es wird versucht, den Umstand, daß die spezifische Wärme chemischer Verbb. im festen Zustand auch bei tiefen Temp. aus den spezifischen Wärmen der Bestandteile berechenbar ist, dadurch zu deuten, daß als Wärmeschwingung nicht diejenige der Atome gegeneinander angenommen wird, sondern eine mit den thermischen Daten verträgliche (inneratomare) Schwingung der Elektronenhülle gegen den Kern. Von den hieraus sich ergebenden zahlreichen Schwierigkeiten wird nur die Frage der spezifischen Wärme einatomiger Gase erörtert. Hier soll eine nach dem Zusammenstoß jeweils sofort erfolgende Ausstrahlung der inneratomaren Schwingungsenergie verhüten, daß der beobachtete Wert der spezifischen Wärme überschritten wird. (Ztschr. f. Physik 4. 100—4.) LENZ.*

Otto Ruff und **Susanne Mugdan**, *Arbeiten aus dem Gebiet hoher Temperaturen. XIII. Die Messung von Dampfdrücken bei hohen Temperaturen und die Dampfdrücke der Alkalihalogenide*. (Vgl. XII. Mitt. RUFF u. BERGDahl, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 106. 76; C. 1919. III. 308.) Einige Mängel und Fehler der XII. Arbeit werden verbessert. Das Gefäßmaterial muß nach den zu untersuchenden Stoffen variiert werden. Körper mit kleiner Oberflächenspannung (Salze) können nicht in porösen Kohle- oder Graphittiegeln verdampft werden, bei ihnen müssen dichte Gefäße, z. B. innen berußte Quarzgefäße benutzt werden. Auch genügt bei ihnen nicht das angewandte Gefäßvolumen von 0,2 ccm, es muß 0,6—0,7 ccm betragen. Bzgl. der Temperaturmessung werden auch einige Verbesserungen eingeführt. Die Dampfspannung von Arsen und Kupfer wird neu untersucht und in Übereinstimmung mit anderen Autoren gefunden. Die Alkalisalze werden in Quarztiegeln, die Lithiumsalze jedoch in Graphittiegeln, die mit Vanadincarbidgeglasiert sind, verdampft. Die Fluoride konnten mangels eines geeigneten Gefäßmaterials nicht untersucht werden. Die Siedetemp. unter Atmosphärendruck sind folgende.

LiCl	LiBr	LiJ	NaCl	NaBr	NaJ	KCl	KBr
1337°	1265°	1189°	1442°	1396°	1299°	1415°	1388°
KJ	RbCl	RbBr	RbJ	CsCl	CsBr	CsJ	
1319°	1388°	1340°	1304°	1289°	1297°	1280°	

Die gefundenen Zahlen wurden zur Berechnung der Verdampfungswärmen und kritischen Temp. benutzt und festgestellt, daß die RAMSAY-YOUNGSCHE Regel auf die Alkalihalogenide angewandt werden kann. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 147—71. 1/7. [31/3.] Breslau, Anorg. chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) ZAPPNER.

Otto Ruff und Paul Schmidt, *Arbeiten aus dem Gebiet hoher Temperaturen. XIV. Die Dampfdrucke der Oxyde des Siliciums, Aluminiums, Calciums und Magnesiums.* (Vgl. XIII. Mitt. RUFF und MUGDAN, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 147; vorst. Ref.) Die in der XII. und XIII. Mitt. beschriebene Apparatur wird benutzt. Der Tiegel aus Graphit wird größer gewählt, so daß er 0,6—1,2 g Material faßt, auch wird die Aufhängung durch Kohlestäbchen mit Ösen und stärkeren Wolframfäden an den Enden stabiler ausgeführt. Durch das Sechrohr des Ofens mußte ein indifferentes Gas (N, später Argon) geleitet werden, um den Beobachtungsschlitz im Heizrohr von Nebeln frei zu halten, die sich beim Verdampfen der Oxyde bilden, und so Temperaturmessung mit dem Wannepyrometer zu ermöglichen. Der Kp. von SiO_2 wurde zu 2210°, der von Al_2O_3 zu 2230° bei Atmosphärendruck gefunden, jedoch sind diese Werte nicht absolut sicher. Die Werte für CaO 2850°, und MgO 2800° in indifferenter Atmosphäre von 760 mm Druck sind nur geschätzt, da nur bei niedrigen Drucken ein wirkliches Sieden zu erreichen war. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 172—90. 1/7. [18/4.] Breslau, Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) ZAPPNER.

Lord Rayleigh, *Das von Argon zerstreute Licht.* J. CABANNES (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 852; C. 1921. III. 269) hat einen Wert einer älteren Arbeit des Vfs. über den Grad der Polarisation des Lichtes in diesem Falle zitiert. Vf. macht darauf aufmerksam, daß er in einer neueren Arbeit einen Wert erhalten hat, der besser mit dem von CABANNES selbst gefundenen Werte übereinstimmt als der früher von ihm angegebene. Die ältere Arbeit des Vfs. ist noch unter dem Namen R.-J.-STRUTT veröffentlicht, während er jetzt den Titel seines verstorbenen Vaters trägt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 1002. 22/11. 1920.) BYX.

G. Heldhausen, *Zur Kenntnis der chemischen Konstanten.* Zur Prüfung der in der Gleichung $i = i_0 + 1,5 M$ zum Ausdruck gelangenden linearen Abhängigkeit der chemischen Konstanten i von dem Mol.-Gew. M , in der nach der

SACKUR-STERN-TETRODESCHEN Formel $i_0 = \log \text{nat} \frac{(2\pi)^{3/2} k^{3/2}}{N^{3/2} h^3} = \text{etwa} - 1,59$ ist

(k ist die BOLTZMANNSCHE Konstante, N die LOSCHMIDTSCHE Zahl und h das PLANCKSCHE Wirkungsquantum), begann EGERTON gegen Ende 1913 im Berliner Physikal. chem. Inst. Messungen des Dampfdrucks von Zn und Cd, die, durch den Kriegsausbruch unterbrochen, in England beendet wurden (Philos. Magazine [6] 33. 33 und [6] 39. 1; C. 1917. I. 945 und 1920. I. 665). Vf. hat mittels der von NERNST durch Integration der CLAUDIUS-CLAPYRONSCHE Gleichung für $\log p$ abgeleiteten Gleichung (W. NERNST, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918, S. 137, Gl 111) die Werte von i_0 für die beiden Metalle berechnet und für das Zink $i_0 = -1,62$, für das Cadmium $i_0 = -1,56$ erhalten. Sie stimmen somit in befriedigender Weise mit den aus der SACKUR-STERN-TETRODESCHEN Formel abgeleiteten Werten überein. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 69—72. 29/2. [26/8.] Auszug aus d. Diss. Breslau.) BÖTTGER.

F. Himstedt und B. Widder, *Über die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Gasen bei verschiedenen Temperaturen.* Vf. berichten über eine zweckmäßige Abänderung

der von THIESEN vorgeschlagenen Methode zur Messung der Schallgeschwindigkeit in Gasen mittels des geschlossenen Resonators. Die Neuerung besteht darin, das Ohr durch die Kombination Mikrophon, Gleichrichter und Gleichstromgalvanometer zu ersetzen, wodurch bei erhöhter erreichte Genauigkeit wird, daß man mit ganz kleinen Resonanzröhren auskommt, die sich leicht in einem DEWARschen Gefäß unterbringen lassen. Als Schallquelle dient eine Galtonpfeife. Die Versuchsanordnung liefert bei bekannter Schallgeschwindigkeit in Luft eine bequeme Methode, die Schallgeschwindigkeit verschiedener Gase bei hohen und tiefen Temp. mit sehr geringen Gasemengen zu bestimmen. Vff. sind der Meinung, mit Hilfe dieser Anordnung auch die von EINSTEIN aufgeworfene Frage experimentell untersuchen zu können, ob in einem teilweise dissoziierten Gase, z. B. $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$, die Schallgeschwindigkeit von der Tonhöhe abhängt. (Ztschr. f. Physik 4. 355—59.) AIGNER.*

Nil Ratan Dhar (unter Mitwirkung von A. K. Datta u. D. N. Bhattacharya), *Katalyse. Teil VIII.* (Fortsetzung von Koninkl. Akad. van Wetenech. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 82—87; C. 1920. III. 904.) a) *Reaktion zwischen Silbernitrat und Ferroammoniumsulfat.* Die in verd. Lsgg. bimolekulare Rk. verläuft sehr schnell auch bei 0°, u. der Temp.-Koeffizient hat einen geringen Wert. Wenn der chemische Umsatz einen bestimmten Grad erreicht hat, bildet sich ein Gleichgewicht gemäß der Gleichung: $Ag + Fe(NO_3)_3 \rightleftharpoons AgNO_3 + Fe(NO_3)_2$. Säuren beschleunigen den Umsatz; bei HNO_3 , H_2SO_4 , Citronensäure, Weinsäure, Essigsäure je größer die Konz. der H⁺-Ionen, desto mehr. H_2CO_3 beschleunigte merklich, während $B(OH)_3$ u. Phenol ohne Wrkg. sind. $MnSO_4$ und KNO_3 verzögern. Eine neutrale Lsg. von Glucose reduziert $AgNO_3$ bei 20° nicht, die Rk. zwischen $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + AgNO_3$ induziert aber den Umsatz zwischen Glucose und $AgNO_3$. — b) *Oxydation von Natriumsulfit durch Luftsauerstoff.* Rohrzucker, Lactose, Glucose, Campher u. Menthol erwiesen sich als negative Katalysatoren, Naphthalin und Anthracen waren ohne Wrkg. auf die Oxydation von Na_2SO_3 . Die schwachen organischen Säuren und ihre Na-Salze zeigten praktisch denselben Effekt. Benzoesäure, Oxalsäure u. Salicylsäure u. ihre Na-Salze üben einen größer-negativen Einfluß aus als die schwachen Säuren u. deren Salze. Sehr eigentümlich ist es, daß die Säuren u. deren Salze dieselbe Wrkg. hervorbringen. Der Temp.-Koeffizient der Rk. liegt um 2 u. ändert sich nicht merklich in Ggw. des stark negativen Katalysators Hydrochinon. Entgegen der Ansicht LUTHIERS (Ztschr. f. physik. Ch. 45. 662) ist die Erscheinung der negativen Katalyse bei Oxydationsvorgängen sehr verbreitet. Die organischen Substanzen wirken als negative Katalysatoren, indem sie die Konz. des SO_3^{--} -Ions, des wirksamen Bestandteiles bei der Oxydation vermindern, und zwar durch B. eines stabilen Komplexes zwischen Sulfit u. organischer Substanz, der weniger leicht als das SO_3^{--} -Ion oxydiert wird. — c) *Katalytische Wirksamkeit der undissoziierten Säure.* Unters. über die Hydrolyse von Methylacetat in Ggw. von Oxalsäure u. Pikrinsäure einerseits u. Na-Pikrat andererseits. Im ersteren Falle nimmt der Geschwindigkeitskoeffizient ab, während derselbe bei Pikrinsäure mit der Konz. von Na-Pikrat bis zu einem bestimmten Grade zu u. dann wieder abnimmt. Erklärung dafür wird durch Zunahme der Dielektrizitätskonstante und der ionisierenden Kraft des Lösungsmittels, wenn Salze darin gel. sind, gegeben. (Vgl. WALDEN, Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1649; C. 1914. I. 213.) (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 479—87. 8/11. [23/9.]*) 1920. Allahabad, Indien, Chem. Lab. Muir Central College.) GROSZFELD.

Nil Ratan Dhar, *Katalyse. Teil IX. Durch Wärme beeinflusste und photochemische Reaktionen.* (8. Mitt. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 479—87; vorst. Ref.) Durch verschiedene Literaturangaben und eigene Verss. wird die Ansicht gestützt, daß Rkk. mit hohem Temp.-Koeffizient lichtempfindlich sind. Daher gehen für eine chemische Rk. Empfindlichkeit für

den Einfluß der Temp. u. für Lichtstrahlen Hand in Hand. Der indigofarbige Teil des Spektrums nahe dem violetten Ende ist nach Verss. mit Oxalaten am aktivsten in der Rk. zwischen $K_2C_2O_4 + J_2$; die blauen und violetten Teile sind aktiver als der rote in folgenden Fällen: $(NH_4)_2C_2O_4 + HgCl_2$, $(NH_4)_2C_2O_4 + FeCl_3$, $H_2C_2O_4 + KMnO_4$, ferner Chininbisulfat + $H_2Cr_2O_7$. Uransalze sind allgemein positive Katalysatoren bei photochemischen Rkk., Mn-Salze allgemein negative Katalysatoren gleichgültig, ob die Rkk. im Licht oder in der Dunkelheit vor sich gehen. PERRINS Hypothese, daß alle chemischen Rkk. durch Strahlen eingeleitet werden, stützt die Ansicht, daß die Wrkgg. von Temp. u. Licht gleicher Natur sind. Eine Lsg. von Cupriammoniumoxalat zerfällt unter Abscheidung von Cu u. Entw. von CO_2 im tropischen Sonnenlicht, aber nicht im Kohlenlichtbogen oder im Zirkonium + Thoriumoxydbogenlicht. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 488—92. 8/11. [25/9.*] 1920. Allahabad, Indien, Chem. Lab. Muir Central College.)

GROSZFELD.

Nil Ratan Dhar, *Katalyse. Teil X. Erklärung einiger abnorm großer und kleiner Temperaturkoeffizienten.* (IX. Mitt. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 488—92; vorst. Ref.) Verd. Lsgg. von $HJO_3 + KJ$ reagieren sehr schnell selbst bei 0° . Der Temperaturkoeffizient kann nicht genau bestimmt werden und ist wahrscheinlich = 1. In Ggw. von Na_2SO_4 und $MgSO_4$ wird bei hoher Temp. etwas weniger J frei als bei niedriger. Dies wird dadurch erklärt, daß bei höheren Temp. infolge der Hydrolyse von Na_2SO_4 oder $MgSO_4$ mehr OH^- -Ionen gebildet werden, die mit dem entstehenden J ihrerseits unter Rückb. von Jodid u. Jodat reagieren. Daher ist in Ggw. von Na_2SO_4 der Temperatureffekt teilweise umgekehrt. $MnSO_4$, K_2SO_4 , Alaun üben keine Wrkg. aus, während in Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$ und $ZnSO_4$ der Temperaturkoeffizient in genannter Rk. > 1 wird. Lsgg. von $ZnSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ bilden nämlich mehr H^+ -Ionen bei höherer Temp., die die Abscheidung von Jod stark beeinflussen. Eine ähnliche Erklärung gilt für die kleinen Temperaturkoeffizienten in der Rk. zwischen $HJO_3 + KJ$ in Ggw. von Na Acetat, Na-Phosphat, KF, der Rk. zwischen Chromsäure + Oxalsäure in Ggw. von Na_2SO_4 , $MnSO_4$, NaF u. der Rk. zwischen $H_2O_2 + HJ$ in Ggw. von $NaHCO_3$. Abnorm hohe Werte für den Temperaturkoeffizienten in der Rk. $3J_2 + 6OH^- + 5J' + JO_3' + 3H_2O$ in Ggw. von Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ sind ebenso durch Hydrolyse der Carbonate bedingt. Meßbare Geschwindigkeiten bei Temperaturkoeffizienten > 1 selbst in Ggw. von $MgSO_4$ oder HCl haben die Rkk.: $KJ + K_2S_2O_8$, $KJ + K_2Fe(CN)_6$ und $KJ + HNO_3$. Dagegen verlaufen die folgenden Rkk. plötzlich selbst bei 0° (Temperaturkoeffizient = 1): $KJ + H_2SO_4 + KMnO_4$, $KJ + Br$ u. $KJ + Cl$. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 493—98. 8/11. [25/9.*] 1920. Allahabad, Indien, Chem. Lab. Muir Central College.)

GROSZFELD.

Wilder D. Bancroft, *Kontaktkatalyse. I. Vf.* diskutiert die experimentellen und theoretischen Unterss. einer Anzahl von Forschern über die von festen Körpern sowohl als namentlich von Lösungsmitteln ausgeübte katalytische Wrkg. und gelangt zu den folgenden Sätzen. Ein fester Körper vermag nur auf Stoffe, die er adsorbieren kann, eine katalytische Wrkg. auszuüben. In manchen Fällen kann die katalytische Wrkg. möglicherweise in der erhöhten Konz. an der Oberfläche ihren Grund haben, in anderen Fällen ist dies aber sicher nicht der einzige in Betracht kommende Faktor. Ein fester Katalysator kann einem Lösungsmittel als gleichwertig angesehen werden und vermag deshalb eine Verschiebung des Gleichgewichts zu bewirken. Infolge der selektiven Adsorption kann daselbe System von Stoffen mit verschiedenen Katalysatoren verschiedene Reaktionsprodd. liefern. Ein Katalysator strebt immer, dasjenige System zu erzeugen, welches er am stärksten adsorbiert. (Journ. Physical Chem. 21. 573—602. Okt. 1917. CORNELL Univ.) BÖ.

Carl J. Engelder, *Untersuchungen auf dem Gebiete der Kontaktkatalyse. Zersetzung von Äthylalkohol.* A. kann katalytisch entweder nach dem Schema $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2 : \text{CH}_2$, oder nach dem Schema $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ zers. werden. Die erste Zers. erfolgt durch gewisse Metalloxyde (namentlich ThO_2 , Al_2O_3), die letztere namentlich durch fein verteilte Metalle (namentlich Ni). Andere Oxyde, wie SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , nehmen eine Zwischenstellung ein, indem sie sowohl C_2H_4 als H_2 liefern. Es wurde untersucht, ob eine Verschiebung des Gleichgewichtes in der katalytischen Zers. des A. nach dem ersten Schema durch den Zusatz von W. zu der Gasphase eintritt in der Weise, daß die Menge des aus dem A. adsorbierten W. und damit die Ausbeute an C_2H_4 geringer wird, und ob gleichzeitig die Geschwindigkeit der Aldehydreaktion sich vergrößert. Die Unters. ergab, daß durch Zusatz von W. zu der Gasphase das $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ -Gleichgewicht bei der Zers. des A. bei Ggw. von Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 und TiO_2 verschoben wird. Dasselbe geschieht mit dem $\text{H}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ -Gleichgewicht bei Anwendung von TiO_2 als Katalysator, wenn man dem System H_2 hinzufügt. Der Zusatz von Wasserdampf vermindert ferner die Geschwindigkeit der Zers. beträchtlich, die pro cem A. u. ebenso die in 1 Minute entwickelte Gasmenge wird kleiner. Die Geschwindigkeit der Zers. wächst mit steigender Temp. Bei Anwendung von absol. A. und Al_2O_3 als Katalysator entweichen bei 380° 78,2 cem, bei 490° dagegen 426 cem Gas; die Zers. beträgt im ersten Fall 18%, im zweiten 94,5%. Al_2O_3 , durch Füllen aus $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ und Trocknen des Nd. dargestellt, behält seine katalytische Wrkg. unbegrenzt lange. Wird ein Gemisch von gleichen Raumteilen A.- und W.-Dampf über Al_2O_3 geleitet, so entsteht fast doppelt soviel H_2 als bei Anwendung von absol. A. SiO_2 ist ein schlechter Katalysator für die Zers. von A.; bei 490° entstehen nur 4 cem Gas in der Minute. Bei Anwendung von verd. A. vermindert sich (bei 490°) der Gehalt des entweichenden Gases von C_2H_4 von 84,2% auf 68,6%. ZrO_2 , durch Glühen des Nitrats erhalten, ist ein wirksamer Katalysator. Absol. A. liefert, wenn sein Dampf über das auf 380° erhitzte Oxyd geleitet wird, 63,6% C_2H_4 und 3,5% H_2 ; bei Anwendung von 50%ig. A. enthält das Gas 42,5% C_2H_4 und 49,0% H_2 . Besonders eingehend wurde die katalytische Wrkg. von TiO_2 untersucht, dessen Wirksamkeit mit der Temp. wächst, mit der Zeit aber abnimmt. Auch bei diesem Katalysator ist die Verschiebung des Gleichgewichtes durch Zusatz von W. sehr ausgeprägt. Mischt man dem über TiO_2 geleiteten Dampfe des A. H_2 bei, so nimmt die Menge des aus dem A. entstandenen H_2 von 53,9% auf 47,0% ab. Ein Teil des bei der Zers. entstandenen C_2H_4 vereinigt sich durch die katalytische Wrkg. des TiO_2 mit H_2 zu C_2H_6 . Eine erhebliche Zers. des Aldehyds in CH_4 und CO findet bei Ggw. von TiO_2 nicht statt. Bei 210° geht der A.-Dampf bei Ggw. von Al_2O_3 in Ä. über. Fein verteiltes N zersetzt den A. in Aldehyd und H_2 ; der erstere wird dann sogleich weiter in CH_4 und CO gespalten, und aus der Einw. des H_2 auf die letztere Verb. erklären sich die beträchtlichen Mengen CH_4 , die bei diesen Verss. entstehen. (Journ. Physical Chem. 21. 676—704. Nov. 1917. CORNELL Univ.) BÖTTGER.

Wilder D. Bancroft, *Kontaktkatalyse II. Fraktionierte Verbrennung.* Ein besonders deutliches Beispiel für die selektive Wrkg. von Katalysatoren bildet die fraktionierte Verbrennung, d. h. die getrennt erfolgende Verbrennung der Bestandteile eines brennbaren Gasgemisches (z. B. von H_2 und einem KW-stoff). Vf. diskutiert die über diesen Gegenstand ausgeführten Arbeiten von HENRY (Philos. Magazine 65. 269 [1825]), HEMPEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1006 [1879]; Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1841), LANDOLT (Ann. der Physik [2] 99. 411 [1856]) und besonders von W. A. BONE (Journ. Chem. Soc. London 81. 553; 83. 1074; 85. 694; Phil. Trans. 215. 298; C. 1902. I. 851; 1902. II. 334; 1905. I. 428) und gelangt zu den folgenden Sätzen: Bei niederen Temp. kann die Natur des Katalysators maßgebend

dafür sein, welches von zwei brennbaren Gasen schneller verbrennt. Bei Ggw. von Pt verbrennt H_2 eher als CH_4 oder C_2H_4 . Dasselbe scheint nach den Verss. von LANDOLT für das Innere einer Flamme zu gelten, in die parallel zu ihrer Längsachse eine Pt-Röhre eingeführt wurde; die Verss. sollten indes wiederholt werden. Leitet man über CuO bei 250° ein Gemisch von H_2 und CH_4 , so wird der gesamte H_2 verbrannt, ohne daß das CH_4 eine Veränderung erfährt. Ebenso verbrennt in Ggw. von Schamotte bei 500° H_2 schneller als CH_4 . In Gefäßen aus Borsilicatglas werden dagegen bei $300-400^\circ$ CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 und C_2H_6 weit schneller oxydiert als H_2 und CO. Werden Gemische von CH_4 , O_2 und H_2 oder CO durch den elektrischen Funken entzündet, so verbrennt CH_4 weit früher als H_2 oder CO. Ebenso hängt es von den Versuchsbedingungen ab, ob H_2 oder CO schneller verbrennt. Da Holzkohle C_2H_4 zu CO_2 und H_2O oxydiert, andererseits aber auf ein Gemisch von H_2 und O_2 nur eine geringe Wrkg. ausübt, ist es wahrscheinlich, daß in einem Gemisch von C_2H_4 und H_2 mit O_2 bei Ggw. von Holzkohle vornehmlich C_2H_4 verbrannt wird. Durch passende Wahl des Katalysators erscheint es möglich, alle Zwischenstufen zwischen der vollständigen Verbrennung des CH_4 und derjenigen des H_2 zu erhalten. Bei hohen Temp. und der Abwesenheit fester Katalysatoren scheint CH_4 leichter zu verbrennen als H_2 , weil bei Explosionsversuchen relativ um so mehr CH_4 verbrennt, je größer das Explosionsgefäß ist. Bei sehr hohen Temp. muß die spezifische Wrkg. des Katalysators verschwindend klein werden, weil die Rk. in der Gasphase so schnell erfolgt, daß das erreichte Gleichgewicht dasjenige der Gasphase und nicht dasjenige des Katalysators ist. (Journ. Physical Chem. 21. 644—75. Nov. 1917. CORNELL Univ.) BÖTTGER.

Antonio de Gregorio Rocasolano, *Variationen der katalytischen Kraft der Kolloide des Platins und Palladiums mit der Temperatur*. Die katalytische Kraft von H_2O_2 der Kolloide ändert sich nicht, wenn man sie längere Zeit auf die Temp. der fl. Luft abkühlt und dann wieder Zimmertemp. annehmen läßt. In graphischen Darst. wird dann gezeigt, daß zwischen 0 und 100° die Katalyse mit der Temp. steigt; noch zwischen 95 und 100° ist ein starkes Anwachsen festzustellen (vgl. Ann. soc. espanola Fis. Quim. [2] 19. 114; C. 1921. III. 205). (Ann. soc. espanola Fis. Quim. [2] 18. 308—17. [Oktober 1920.] Zaragoza, Lab. de investigaciones bioquímicas de la Facultad de Ciencias.) A. MEYER.

B. Anorganische Chemie.

A. Rius y Miró, *Reaktionen zwischen Wasserstoffsperoxyd und Persäuren*.

1. *Perchromsäure* und H_2O_2 . Die Entw. von O bei Zugabe von Dichromatlag. zu schwefelsäurehaltigem H_2O_2 wurde unter verschiedenen Bedingungen durch Best. des unzersetzten H_2O_2 verfolgt. Auf ein Atom Cr entwickeln sich ungefähr 4 Atome freier O. Die stärkste O-Entw. erfolgt in den am schwächsten sauren Lsgg. Es wird daraus geschlossen, daß nicht eine einfache Zers. von gebildeter Perchromsäure CrO_3''' vorliegt, sondern daß die Säure Cr_2O_7 mit H_2O_2 eine gegenseitige Red. unter O-Entw. erfährt. Daß die O-Entw. oft das 4-fache Äquivalent des Cr übersteigt, wird dadurch erklärt, daß sich auch eine Persäure mit mehr O bildet, die ihrer Unbeständigkeit wegen nicht isoliert werden kann. Bei einer Rk. nach der Gleichung: $2K_2CrO_8 + 6H_2SO_4 + 10H_2O_2 = 3K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 16H_2O + 10O_2$ wird kein H_2O_2 in nennenswerter Menge zers., wenn viel Säure zugegen ist, da in diesem Fall die Persäure schneller zerfällt, als sie in Rk. treten kann. Gibt man die Säure in kleinen Mengen zu in dem Maße, als das Perchromat sich auflöst, so läßt sich eine Zers. des H_2O_2 nach obiger Gleichung nachweisen. — 2. *Monophosphorsäure* und H_2O_2 . Die Rk. erfolgt analog der mit CAROSCHER Säure nach der Gleichung: $H_3PO_5 + H_2O_2 = H_3PO_4 + H_2O + O_2$. — 3. *Pervanadinsäure* und H_2O_2 . Mischungen beider Substanzen verlieren ihre oxydierende Kraft viel schneller

als jede für sich. — 4. *Perbenzoesäure* und H_2O_2 . Analoge Beobachtung, aber weniger ausgeprägt. (Ann. soc. espanola Fis. Quim. [2] 18. 35—43. [Januar 1920.] Santander, Lab. de Química de la Escuela Industrial.) A. MEYER.

A. M. Mc Mahon, *Die Wirkung der Röntgen- und γ -Strahlen auf die elektrische Leitfähigkeit der Selenkrystalle*. Die elektrische Leitfähigkeit eines Selenkrystalls wird durch Bestrahlung mit Röntgen- oder γ -Strahlen in ähnlicher Weise erhöht wie bei Bestrahlung mit Licht; in allen drei Fällen erhält man eine beträchtliche Steigerung des Effekts, wenn man gleichzeitig auf den Krystall einen mechanischen Druck ausübt; die Trägheit der Wrkg. ist sehr bedeutend, sie erstreckt sich bei den mitgeteilten Kurven auf mehr als eine Stde. Ein Versuch, mit spektral zerlegten X-Strahlen zu arbeiten, scheiterte an der zu geringen Energie. Zum Schluß werden Überschlagsrechnungen durchgeführt, um den relativen Nutzeffekt bei Bestrahlung mit Licht-, X- und γ -Strahlen, bezogen auf gleiche absorbierte Energie, miteinander zu vergleichen; danach soll dieser Nutzeffekt für X-Strahlen ungefähr zweimal, für γ -Strahlen etwa dreimal so groß sein als für Licht der Wellenlänge $0,7 \mu$. Als X-Strahlung wurden die L-Strahlen einer Wolframantikathode verwendet, die γ -Strahlen stammten von 1 mg Radium, das sich in einem Bleigefäß befand. (Physical Review [2] 16. 558—64. 1920.) PRINGSHEIM.*

Bianca Nannel, *Einfluß des Lichtes auf die Wärmeleitfähigkeit des Selen*. Die Wärmeleitfähigkeit des krystallisierten Se wurde mit der eines lichtunempfindlichen Materials bei Belichtung und ohne Belichtung verglichen, indem die Temperaturgefälle in den beiden Substanzen, die vom selben Wärmestrom durchflossen waren, gemessen wurden. Bei einer Temp. von 12° wurde bei Belichtung eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit um etwa 24% gefunden. Bei Temperaturerhöhung sank der Einfluß der Belichtung und war bei einer mittleren Temp. von etwa 25° , bei der allerdings auch die durchgehende Wärmemenge und das Temperaturgefälle sehr viel größer war, nahezu Null. (Il Nuovo Cimento [6] 20. 185—200. 1920.) MEISSNER.*

E. L. Mack, *Elektrolytische Bildung von Perchlorat*. Gegen die von OECHSLI (Ztschr. f. Elektrochem. 9. 807 [1903]; C. 1903. II. 1104) aufgestellte Theorie der anodischen Perchloratbildung, welche die Entladung der ClO_4^- -Ionen und die unter O_2 -Entw. erfolgende Entstehung von $HClO_4$ an der Anode annimmt, macht der Vf. eine Reihe von Einwänden geltend und berichtet dann über seine eigenen Vers., durch welche die rein chemische Oxydation der Chlorate zu Perchloraten dargetan und damit die Möglichkeit gegeben wird, die Entstehung des ClO_4^- -Ions auf die unmittelbare Addition von O an das ClO_3^- -Ion zurückzuführen. Denn hierzu ist nach den Arbeiten von BENNETT und THOMPSON (Trans. Amer. Electr. Soc. 29. 15 [1916]) und von SCHOCH (Journ. Physical Chem. 14. 665 [1910]; C. 1910. II. 1353) nicht das zur Entw. von gasförmigem O_2 notwendige Potential erforderlich, sondern nur das weit tiefere, bei dem die Konz. des von der Anode entstehenden aktiven Sauerstoffs (O_1) groß genug ist, um das ClO_3^- -Ion zu oxydieren. (Nach den Vers. von SCHOCH beginnt in einer $\frac{1}{8}$ norm. Lsg. von $KClO_3$ an einer Fe-Anode die Perchloratbildung schon bei dem niedrigen Potential $+ 0,023$ Volt (gegen die Kalomel-Normalelektrode), während zur Entw. von O_2 das Potential $+ 1,5$ Volt erforderlich ist.) Auch die übrigen experimentellen Tatsachen, die zugunsten der OECHSLISchen Theorie angeführt worden sind, können ebensogut zur Stütze der von dem Verf. vertretenen Ansicht, daß der anodisch abgeschiedene aktive Sauerstoff direkt die Oxydation $ClO_3^- \rightarrow ClO_4^-$ bewirkt, verwendet werden.

In wss. Lsg. wird $NaClO_3$ durch $Na_2S_2O_8$ zu $NaClO_4$ oxydiert. Die Oxydation wird durch die Ggw. von $AgNO_3$ katalytisch beschleunigt. Ozon bewirkt nur eine geringe Oxydation, auch bei Ggw. von Ag_2O . $KMnO_4$ ist in sauren Lsgg. unwirksam, dasselbe gilt für die wss. Lsg. von Na_2O_2 und für die alkalische und neutrale

Lsg. von H_2O_2 . Saure Lsgg. von H_2O_2 bewirken in der Lsg. von NaClO_3 eine Entw. von Cl_2 und ClO_2 , während gleichzeitig eine beträchtliche Menge Chlorat in Chlorid übergeht. Diese scheinbar reduzierende Wrkg. des H_2O_2 wird durch die Annahme erklärt, daß in der verd. Lsg. der HClO_2 durch freiwillige Zers. der Säure eine geringe Menge Cl_2 enthalten ist, welches auf H_2O_2 unter Entstehung von HCl einwirkt. Diese setzt sich dann sofort mit dem Chlorat um, so daß die Prodd. der autokatalytischen Rk. HCl , Cl_2 , ClO_2 und O_2 sind. Sauerstoff, der durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht aktiviert wurde, wirkt in demselben geringen Umfange oxydierend wie das Ozon. (Journ. Physical Chem. 21. 238—64. März 1917. CORNELL Univ.)

BÖTTGER.

Thomas R. Merton und Harold Hartley, *Die Trennung der Isotopen*. Vorschlag einer Isotopentrennung bei Chlor unter der Annahme, daß in seinem, eine große Anzahl feiner Linien enthaltenden Absorptionsspektrum eine Differenz zwischen den Wellenlängen der Absorptionslinien auf verschiedene Isotope enthaltende Molekeln zurückgeht. Voraussetzung ist die Zus. des gewöhnlichen Chlors aus den Isotopen Cl_{35} u. Cl_{37} in verschiedenem Verhältnis (nach ASTON 3 : 1); die Molekeln $\text{Cl}_{35}\text{Cl}_{35}$, $\text{Cl}_{35}\text{Cl}_{37}$ u. $\text{Cl}_{37}\text{Cl}_{37}$ stehen dann im Verhältnis von 9 : 6 : 1. Die von diesen Molekeln absorbierten Wellenlängen mögen in einem Gemisch von H_2 und Cl_2 deren Vereinigung bewirken. Weißes Licht würde in den von den leichteren Molekeln absorbierten Wellenlängen sehr viel stärker beim Durchgang durch eine Cl_2 -Schicht geschwächt werden, so daß das austretende Licht in einem Gemisch von $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ ganz überwiegend HCl_{37} bilden würde. (Nature 105. 104—5.)

SWINNE.*

E. Moles und T. Batuecas, *Chemisch-physikalische Nachprüfung des Atomgewichts des Fluors*. Beitrag zur Chemie desselben Elements. Es wurde die D. von FCH_3 Gas bestimmt, das einerseits durch Einw. von Kaliummethylsulfat auf KF , andererseits aus JCH_3 und AgF erhalten wurde. Mittel aus 23 Bestst. $L_0 = 1,5451$. Die Messungen des gleichen Gases bei $2\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{8}$ Atmosphäre ergaben reduziert auf 760 mm $L_{5,38\ 67} = 1,5358 \cdot L_{25,133} = 1,5266$. Die Abweichung vom AVOGADROschen Gesetz berechnet sich zu $1 + \lambda = 1,018035$. Der Kompressibilitätskoeffizient pro mm ist 0,000036. Aus dem Dampfdruck extrapoliert berechnet sich der $Kp_{760} = -78,1^\circ$. Die für die Tensionen gefundenen Daten entsprechen der Gleichung: $T = 160,51 + 0,070853 p - 0,0000335 p^2$. Die molekulare Verdampfungswärme beträgt $\lambda = 4361$ cal. Die Konstante nach RAMSAY-TROUTON ist 22,4. Die kritische Temp. $T_c = 1,675 \cdot 194,8 = 325,3^\circ$. Die D. von O unter entsprechenden Bedingungen gemessen ist $L_0 = 1,4288$. Mol.-Gew. des FCH_3 ist $M = 34,024_5$, At.-Gew. des F = 19,001. Bei der Rk. zwischen JCH_3 und AgJ bildet sich ein roter Körper von der Zus. FAgJAg . (Ann. soc. espanola Fis. Quim. [2] 18. 211—73. [Juli 1920.] Madrid, Lab. de Investigaciones físicas) A. MEYER.

O. Reinkober, *Temperaturabhängigkeit ultraroter Eigenfrequenzen von Ammoniumsalzen*. An mehreren Ammoniumsalzen (Chlorid, Bromid, Fluorid, Nitrat) in Form von aus Pulver gepreßten Platten wurde der Einfluß von Temperaturänderungen zwischen $+120$ u. -175° auf die Intensität u. Wellenlänge der Streifen selektiver Reflexion untersucht und gefunden, daß eine Temperaturerniedrigung der Substanz im allgemeinen eine Erhöhung des Reflexionsvermögens für die bevorzugt reflektierte Wellenlänge zur Folge hat. Es wurden Erhöhungen des Reflexionsvermögens bis auf den $2\frac{1}{2}$ -fachen Wert beobachtet. Neben der Intensitätserhöhung ist ein Schmälerwerden der Banden u. eine Verschiebung der Wellenlänge des Maximums nach kleineren Werten festzustellen. Schwache und unscharfe Banden treten bei Abkühlung der reflektierenden Substanz deutlich hervor. — Das Reflexionsvermögen der untersuchten Platten variierte mit der Intensität, in der die zu reflektierende Strahlung auf der Plattenoberfläche konzentriert wurde. Bei Erhöhung der

Strahlungsintensität pro Flächeneinheit und damit höherer Temp. der Oberfläche vergrößert sich das Reflexionsvermögen. Als Ursache für diesen Effekt, der dem oben beschriebenen Temperatureinfluß entgegengesetzt gerichtet ist, werden Veränderungen von Oberflächenschichten unter dem Einfluß der Temperaturerhöhung angenommen: (Ztschr. f. Physik 3. 318—28. 1920) REINKOBER.*

E. Becker, *Eine Zustandsgleichung für Stickstoff bei großen Dichten*. Ausgehend von einer Zustandsgleichung der Form $p = RTA - D$, sind die Größen A und D aus den AMAGATSchen Stickstoffisothermen bei 0 u. 15°, die bis 3000 Atm.

ausgedehnt sind, nach den Beziehungen $A = \frac{\partial p}{\partial T} \cdot 273$ und $D = T \frac{\partial p}{\partial T} - p$ berechnet. Ein guter Anschluß an die Beobachtungen wird erzielt, wenn man rein empirisch $A = \frac{1}{v} \left(1 - \frac{k}{v} e^{k/v} \right)$ und $D = \frac{\alpha}{v^2} - \frac{\kappa}{v^{\beta+2}}$ setzt, sie also als reine

Funktionen des spezifischen Volumens v darstellt, und den Konstanten folgende Werte gibt: $k = 0,001801$; $\alpha = 0,00250$; $\kappa = 1,34 \cdot 10^{-17}$; $\beta = 5$. Hierbei ist vorausgesetzt, daß der Druck in Atmosphären gemessen ist, und daß das Volumen $v = 1$ bei der Temp. 0° und dem Druck einer Atmosphäre vorhanden ist. — Die so gewonnene Zustandsgleichung liefert die kritischen Größen $t_K = -148^\circ$; $p_K = 39$ Atm.; $\rho_K = 0,302$ (kritische D.), während direkte Beobachtungen $t_K = -146^\circ$; $p_K = 33$ Atm.; $\rho_K = 0,315$ ergeben. Das in dem Ausdruck für D auftretende Glied $\frac{\kappa}{v^{\beta+2}}$ läßt sich durch eine abstoßende Kraft zwischen den

Stickstoffmolekülen deuten, wie eine solche von MIE u. GRÜNEISEN für einatomige Metalle und von BORN u. LANDÉ für Krystalle augenommen wird. Mit Hilfe des Virialgesetzes läßt sich ableiten, daß das Potential der abstoßenden Kräfte der Stickstoffmoleküle umgekehrt proportional der 18. Potenz des Molekülabstandes sein müßte. Dieser hohe Exponent ist mit den bisherigen Annahmen über den Bau des Stickstoffatoms, insbesondere über die Anzahl der äußeren Elektronen, nicht ohne weiteres in Einklang zu bringen. (Ztschr. f. Physik 4. 393 bis 409.) HENNING.*

H. Kamerlingh Onnes, *Demonstration von flüssigem Helium*. Beschreibung der Demonstration von 200 ccm fl. He und der Einrichtungen des Leidener Laboratoriums. Von neuen Verss. wird erwähnt, daß Vf. und Tuyn bei Tl Eintreten von Überleitfähigkeit in fl. He festgestellt haben. (ONNES Comm. Leiden Suppl. Nr. 43. to Nos. 145—56, 11—19, 1920.) MEISSNER.*

Sodemann, *Bezeichnung der Phosphate*. Mit Rücksicht auf die verwirrende Vielheit der Bezeichnung der einzelnen Ca- und Na-Phosphate werden die einzelnen Benennungen zusammengestellt. (Pharm. Ztg. 65. 20. 7/1. 1920. Celle.) MANZ.

B. Glocker, *Die Streuwirkung des räumlichen Kohlenstoffatoms*. Es wird nachgewiesen, daß die Berechnung der Streuwirkg. des Kohlenstoffatoms bei räumlicher tetraedrischer Anordnung der vier äußeren Elektronen zu denselben Resultaten führt, wie im Falle der früher diskutierten Annahme einer Anordnung auf komplanaren Ringen. Weiter wird gezeigt, daß unabhängig von jeder speziellen Annahme über die Konfiguration der vier äußeren Elektronen die BARKLASche Beobachtung, daß der Massenstreuoeffizient für alle Wellenlängen konstant ist, zu dem Schluß führt, daß der äußeren Elektronenschale beim Kohlenstoffatom die Quantenzahl zwei zuzuordnen ist. (Ztschr. f. Physik 5. 54—60) GLOCKER.*

Hans Kautsky, *Über einige ungesättigte Siliciumverbindungen*. Auf Unterss. WÖHLEBS (LIEBIGS Ann. 127. 264) aufbauend, untersucht Vf. die Prodd. der Bk. von Säuren auf Calciumsilicid. Trägt man Siliciumcalciumstückchen in mit Eis gekühlte rauchende HCl ein, so bekommt man Prodd., deren Eigenschaften je nach

der Länge der Einw. verschieden sind, es sind Gemische. Zunächst entsteht eine weiße Verb., die mit Eiswasser keine Farbrk. gibt. Bei weiterer Einw. geht sie in eine gelbe über, die sich mit W. rot färbt. Bei wochenlanger Einw. wird schließlich wieder ein weißes Prod. erhalten. Bei diesen Umwandlungen scheint es sich um Oxydationen zu handeln. Vf. sucht nun, das zweite Prod. herzustellen, indem er alkoh. Chlorwasserstoff mit etwas HCl auf das Calciumsilicid genügend lange einwirken läßt, die gelben Blättchen sind schwerer als der A., sinken also unter u. werden so vor Oxydation geschützt. Das erhaltene Prod. ist aber nicht einheitlich, es sollte, wie später gezeigt wird, *Silicalchlorid*, das Chlorid eines Radikals — Si_2OH — für das die Bezeichnung „*Silical*“ vorgeschlagen wird, sein. Es wird nun versucht, die Oxydation noch weiter auszuschalten, um zu dem ersten Prod. zu kommen, und tatsächlich gelang es, durch Anwendung ganz verd. HCl mit einem großen Überschuß an A. ein konstant zusammengesetztes, weißes, selbstentzündliches Prod. zu erhalten. Es hat die Formel $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}$ u. wird als *Oxydisilin* bezeichnet. Diese Verb. läßt sich auf verschiedene Weise zu Silicalverb. höher oxydieren, z. B. durch Brom in Schwefelkohlenstoff zu *Silicalbromid*, $(\text{Si}_2\text{OH})\text{Br}$.

Oxydisilin wird hergestellt aus 5 g Calciumsilicid durch Einw. eines Gemisches von 600 cem A. mit 110 cem W. u. 20 cem HCl (37% HCl) bei Eiskühlung im Dunkeln. Beim Filtrieren u. Trocknen ist CO_2 -Atmosphäre anzuwenden. Es sind grauweiße Blättchen pseudomorph nach Calciumsilicid. In Wechselwrkg. mit anderen Körpern zeigt es sich sehr reaktionsfähig, u. zwar ist es ein starkes Reduktionsmittel. Viele dieser Rkk. führen zu den *Silicalverbindungen*. Das ihnen zugrunde liegende Oxyhydrid ist das rote Silicalhydroxyd, das infolge seiner außerordentlichen Zersetzlichkeit noch nicht analysiert ist. Von ihm, das sich wie eine schwache Base verhält, leiten sich verschiedene Salze ab, die sich alle durch gelbe Farbe auszeichnen, eine Ausnahme macht nur die Verb., die aus Silicalhydroxyd durch Einw. von schwefliger Säure entsteht, sie ist dunkelbraunviolett. Auch die Silicalverb. sind Blättchen, pseudomorph nach Calciumsilicid, sie sind nicht ganz so starke Reduktionsmittel wie das Oxydisilin. Weiter werden Einwirkungsprodd. von NH_3 oder Aminen auf Silicalsalze erwähnt. Das WÖHLERSche Silicon dürfte ein Gemisch aus Oxydisilin u. wenig Silicalhydroxyd sein. Die höher als die Silicalverb. oxydierten Körper bis zur Kieselsäure sind nicht näher untersucht. Eigentümlich ist, daß die schließlich entstehende SiO_2 auch pseudomorph nach Calciumsilicid ist und wie dies u. alle beschriebenen Verb. Doppelbrechung zeigt. Vf. kommt zu der Annahme, daß viele Siliciumverb. ein sehr festes, aber sperriges Gefüge haben, und gibt durch Adsorptionserscheinungen dafür Belege. Eine weitere Eigentümlichkeit der zwischen dem Calciumsilicid u. der Kieselsäure liegenden Verb. ist das Auftreten außerordentlich heller Chemoluminescenzerscheinungen bei schnell verlaufenden Oxydationen.

Die Analyse des Oxydisilins u. des Silicalbromids wird in besonderen App. ausgeführt, in denen die Substanzen sich in CO_2 -Atmosphären befinden. Als Konstitutionsformel gibt Vf. für Oxydisilin $\text{Si}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{OH} \end{array} \right.$, obwohl die Analysenzahlen für H nicht ganz genau stimmen. Für das Silicalbromid scheint die Formulierung als Oxoniumsalz, $\text{Si}_2 \left\langle \text{O} \cdot \text{HBr} \right.$, am wahrscheinlichsten. Aus gewissen Analogien mit Germaniumverb. scheint die Annahme eines zweiwertigen Siliciums möglich, jedoch läßt sich eine genaue Erklärung des ungesättigten Zustandes dieser Siliciumverb. nicht geben. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 209—42. 1/7. [16;3.] Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. physikalische u. Elektrochemie.) ZAPPNER.

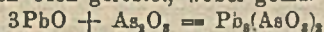
F. Reiß, *Explosion von metallischem Kalium, bezw. Natrium*. Unter Petroleum aufbewahrte Stücke von Na oder K waren im Laufe der Zeit in ein nicht mehr nach Petroleum riechendes, lockeres weißes Pulver zerfallen. Gleichwohl trat beim

Zufießeblassen von W. zu den tieferen Schichten erst Entzündung, dann Explosion ein. (Pharm. Ztg. 65. 20—21. 7/1. 1920. Chem. Lab. Kalkberge-Mark.) MANZ.

Otto Ruff und Karl Staib, *Reduktion anorganischer Halogenide. I. Reduktion mit Aluminium und das Aluminiumtriarsenichlorid.* Im Anschluß an Arbeiten über katalytische Wrkkg. des Aluminiumchlorids (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4453; C. 1903. I. 274) hat RUFF gemeinsam mit FERNICKES und ERICH KRÖHNERT (unveröffentlicht) über die Red. von Arsenichlorid durch Phosphor in Ggw. von $AlCl_3$ gearbeitet, aber aus dem Prod. überschüssigen P nicht entfernen können. Jetzt wurden die Verss. wieder aufgenommen, aber Al statt P als Reduktionsmittel benutzt und ein bräunlich roter Körper, Aluminiumtriarsenichlorid, $AlAs_3Cl_3$, erhalten. Die Darst. erfolgt in einer Filtrierschießröhre, in der 0,5 g Aluminiumgries, 1 g $AlCl_3$ und 21 g $AsCl_3$ auf 140° erhitzt wurden. Nach 40 Minuten ist die Rk. beendet und Aluminiumchlorid, in überschüssigem Arsenichlorid gel., wird w. abfiltriert. Im k. Teil des Rohres scheidet sich $AlCl_3$ ab, und durch zurückfiltriertes $AsCl_3$ wird neues $AlCl_3$ aus dem Prod. herausgel. Durch 2—3-maliges Waschen und Dest. des überschüssigen $AsCl_3$ in den anderen mit fl. Luft gekühlten Teil des Rohres wird das Prod. rein erhalten. Die Analyse wird nach einer besonderen Methode ausgeführt. Die Valenzzahl wird durch Zers. der Verb. mit konz. H_2SO_4 ermittelt und dabei gefunden, daß in der Verb. 3 positive Hauptvalenzen betätigt sind. Das As kann also nur koordinativ in das Aluminiumchlorid eingelagert sein, das ist die erste Beobachtung einer Einlagerung von Arsen in einen Komplex. Eigenschaften der Verb.: Amorph, D.²⁵ 2,85, Lösungsmittel nicht aufgefunden, da $AlCl_3$ herausgel. wird unter Abscheidung schwarzen Arsens. Unter Luftabachluß über 170° erhitzt, färbt sich das $AlAs_3Cl_3$ schwarz u. höher erhitzt grau, es bleibt ein Gemisch von Arsen und Aluminiumarsenid zurück. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 191—201. 1/7. [14/4.] Breslau, Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) ZAPP.

Radium. Kurzer Auszug aus dem 10. Jahresbericht des Bureau of Mines, U. S. A., über Radium. (Chem. News 123. 7. 1/7.) JUNG.

O. W. Brown, C. R. Voris und C. O. Henke, *Eine Trockenmethode zur Herstellung von Bleiarsenat.* Eine Mischung von 22,81% As_2O_3 und 77,19% PbO wird im rotierenden, elektrischen Ofen geröstet, wobei gemäß der Gleichung:



die B. von Bleiarsenat erfolgt. Temp.-Optimum 450° . Die Oxydation verläuft zunächst sehr schnell, die letzten Reste As_2O_3 werden jedoch sehr langsam oxydiert, so daß das Fertigprod. oftmals noch As_2O_3 enthält. Nach Ansicht der Vff. ist es nicht ausgeschlossen, daß zunächst aus PbO Rotblei = Pb_3O_4 entsteht, welches katalytisch oxydierend auf As_2O_3 wirkt. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 531—33. 1/6. [12/1.] Bloomington [Indiana], Univ.) GRIMME.

Julio Palacios, *Oberflächenspannung des Quecksilbers im Vakuum.* Vf. beschreibt seine Meßmethode und gibt tabellarisch zusammengestellte Resultate. Die Oberflächenspannung des Hg bei 22° beträgt 402 Dynen pro ccm. (Ann. soc. espanola Fis. Quim. [2] 18. 294—307. September. [Oktober.] 1920. Madrid, Lab. de Investigaciones fisicas.) A. MEYER.

Sophus Weber, *Über die kritischen Konstanten des Quecksilbers.* Unterss. über die kritische Temp. T_2 von Hg haben ergeben, daß deren Temp. sehr viel höher liegt, als früher angenommen, vermutlich höher als 1700° absol. Vf. zeigt durch Betrachtungen, die an die Bestst. der D. von fl. u. dampfförmigem Hg von Bender anknüpfen, unter Bezugnahme auf das Gesetz vom geradlinigen Durchmesser, daß die Temp. um $1450 + 273^\circ$ absol. liegen wird; die kritische D. ρ_2 ergäbe sich unter dieser Annahme zu 5,0, der kritische Druck p_2 zu etwa 1042 Atm. Dieser Druckwert würde gut übereinstimmen mit dem, der sich durch Extrapolation der KNUDSENSchen Formel für den Dampfdruck von Quecksilber ergibt. In den beiden

graphischen Darstellungen 1. mit $\frac{\rho}{\rho_k}$, $\frac{T}{T_k}$ und 2. mit $\lg \frac{P_k}{P}$, $\left(\frac{T_k}{T} - 1\right)$ als Ordinaten und Abszissen, würde unter den Annahmen Hg sich gut in die Reihe anderer einatomiger Gase einfügen lassen. (ONNES Comm. Leiden Suppl. No. 43. to Nos. 145—56. 21—31. 1920; Physik. Ber. 2. 432. Ref. VALENTINER.) PFLÜCKE.

Floyd H. Edminster und Hermon C. Cooper, *Die Chemie und Krystallographie einiger Fluoride des Kobalts, Nickels, Mangans und Kupfers. Kobalt-, Nickel-, Mangan- u. Kupferfluorid* werden hergestellt, indem man das Hydroxyd oder das Carbonat des betreffenden Metalls in HF löst. In allen Fällen entsteht beim Eindampfen der ursprünglichen Lsg. ein krustenartiges Prod., aus dem durch Extrahieren mit W. u. schwaches Ansäuern mit HF die Krystalle der sauren Fluoride erhalten werden. Die Formel aller vier Fluoride ist $MF_2 \cdot 5HF \cdot 6H_2O$. Durch Umkrystallisieren der sauren Fluoride aus W. werden keine basischen Salze, sondern wieder saure Fluoride erhalten. Sie sind nicht beständig an der Luft, sondern zersetzen sich, im Falle des Cu-Fluorids unter Abgabe von W. In dem krustenartigen amorphen Prod. ist das Verhältnis des Metalls zum F ungefähr 1:2, u. der Wassergehalt veränderlich. Die Krystalle des Co-, Ni- u. Mn-Fluorids sind rhomboedrisch, mit prismatischer Spaltbarkeit, paralleler Auslöschung und einaxigem positiven Charakter. Sie bilden offenbar eine isomorphe Gruppe. Das saure Cu-Fluorid hat zwar dieselbe Form, aber einen anderen krystallographischen Charakter, wie die drei vorher beschriebenen Fluoride. $CuF_2 \cdot 5HF \cdot 6H_2O$ ist monoklin und deutlich pleochroitisch. Das n. Fluorid $CuF_2 \cdot 2H_2O$, das aus dem ursprünglichen Gemisch der Komponenten als krystallin-krustige Abscheidung erhalten wird, geht beim Umkrystallisieren aus W. in das saure Fluorid über. Die D. der sauren Salze wurde wie folgt ermittelt: 2,0445 (Co-Fluorid), 2,006 (Ni-Fluorid), 1,921 (Mn-Fluorid), 2,4055 (Cu-Fluorid). Ferner wurde der Brechungsindex gemessen; beim Co- u. Ni-Salz beträgt die Differenz der Brechungsindices weniger als 1%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2419—34. Dez. 1920. [3/11. 1919.]; Chem. News 122. 27—30. 21/1. 43—45. 28/1. 52—53. 4/2. New York, N. Y. College of the City.) BUGGE.

H. J. Taverne, *Ein geeignetes Darstellungsverfahren von wasserfreiem Zinnchlorid*. Ähnlich der Bereitung von $SbCl_3$ aus Sb nach HENSGEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 1890. 301) wird durch ein ca. 4 cm langes, 2 cm weites, mit auf 0,8 cm verengtem Ansatz versehenes, mit Sn-Granalien gefülltes, in einem schräg stehenden Verbrennungsofen befindliches Rohr ein gewaschener und durch H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrockneter Cl-Strom geleitet, wobei infolge der Neigung des Rohres das sich unter Wärmeentw. bildende $SnCl_4$ in der Richtung des Cl-Stromes in einen dicht angeschlossenen, mit $CaCl_2$ -Rohr versehenen Destillierkolben abfließt. Nach beendigter Rk. kann das Rohr erneut mit Sn-Granalien gefüllt werden. Das aufgefangene, noch gelbgefärbte $SnCl_4$ wird auf ca. 90° erhitzt, wobei es farblos wird, und schließlich bei 114° destilliert. (Chem. Weekblad 17. 610. 20/11. [November] 1920. Leiden, Anorg. chem. Lab. d. Univ.) GROSZFELD.

Chr. van Loon, *Bereitung von wasserfreiem Zinnchlorid*. Auf noch einfachere Weise als nach TAVERNE (vgl. Chem. Weekblad 17. 610; vorst. Ref.) füllt Vf. ein 5 cm weites Rohr mit Sn-Granalien, verbindet oben mit Rückflußkühler und $CaCl_2$ -Röhrchen und leitet von unten her Cl_2 durch. Bei Darst. von einigen 100 g $SnCl_4$ genügt statt des Rohres auch ein Rundkolben, wobei das Cl_2 ziemlich vollständig aufgenommen wird. (Chem. Weekblad 17. 664. 11/12. 1920.) GRO.

Albert Klauber, *Über Titanwasserstoff*. Vf. gelingt die Darst. von Titanwasserstoff mit Hilfe der Funkenelektrolyse nach PANETH (F. PANETH und O. NÖRRING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1700; C. 1920. III. 906). Als Kunstgriffe werden dabei die Ausbildung der Titan-Gipselktrode in Form eines flachen Zylinders, der in die

(Hipselektrode eingesetzt wird, und die Lockerung der Metalloberfläche, die dadurch erreicht wird, daß der Funkenelektrolyse eine gewöhnliche Elektrolyse vorangeht, angewendet. Der erhaltene Titanwasserstoff ist ein farb- u. geruchloses Gas, verbrennt an der Luft mit nichtleuchtender, dem Wasserstoff ähnlicher Flamme, unter Abscheidung von Titandioxyd. Der Titanwasserstoff wird durch Titanrkk. der gebildeten Spiegel identifiziert. Zum Beweise, daß es sich nicht um verstäubtes Metall handelt, wird das Gas durch fl. Luft kondensiert, wobei kein Spiegel erhalten wurde; nach dem Entfernen aus der Kühlung entsteht etwa nach 1 Minute ein kräftiger Spiegel. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 243—48. 1/7. [18/4.] Prag-Smichow.) ZAPPNER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Johann Jakob, *Einige Bemerkungen über die Ursachen der Mineralfärbung.*

Vf. unterscheidet: 1. eigenfarbige Mineralien, die chromophore Atome oder Atomgruppen, sogen. Chromogene als wesentliche Komponenten besitzen, 2. in reinem Zustande farblose, nur durch fein verteilte, dem Krystallgebäude fremde Chromogene (dilut) gefärbte Mineralien. Neuere Unterss. über Halochromieerscheinungen in der organischen Chemie in Verb. mit den neueren Konstitutionsformeln des Vfs. für einige silicatische Mineralien (Helv. chim. Acta III. 669; C. 1921. I. 524—27) zieht Vf. zur Lsg. der Frage nach diluter Mineralfärbung heran wie folgt. Wie bei der Anlagerung von SnCl_4 an verschiedene farblose organische Verb. sich Farben ergeben und dabei der valenzchemisch ungesättigte Charakter einer Atomgruppe für das Auftreten der Farbe, bezw. Farbenvertiefung verantwortlich zu machen ist, so wird in den Ultramarinen {Anlagerung von Na_2S , bezw. Na_2S_2 an Nephelinsubstanz $[\text{Al}(\overset{\text{O}}{\parallel}\text{SiO})_2]_{\text{Al}_2}^{\text{Al}_2}$ } ein analoger Fall vorliegen; ähnlich sind Färbungen bei Lasurstein, Sodalith, Hauyn und Nosean zu deuten. — Diese Art der Färbung führt zu der obengenannten zweiten Gruppe hinüber. Vf. nimmt an, daß nach Aufnahme einer für sich beständigen Atomgruppe im Krystallgebäude diese von einem oder mehreren Molekülen der Krystallsubstanz affinitätschemisch beansprucht werden kann, einen valenzchemisch ungesättigten Charakter erlangt und, wenn sie ein Chromogen war, dadurch infolge Farbenvertiefung eine Färbung hervorruft. — Vf. deutet die Verss. über Krystallfärbung durch Radium- und Röntgenstrahlen in diesem Sinne wie folgt. Normalerweise nicht in chemischer Bindung im Krystall beigemengte Chromogene gehen auf Veranlassung der γ - und wohl auch der β -Strahlen mit den umgebenden Krystallmolekülen lockere chemische Verb. ein, wodurch erstere, weil affinitätschemisch ungesättigt, Auftreten von Farbe bedingen. Durch energische physikalische Eingriffe (Glühen) kann diese Bindung wieder gelöst (Entfärbung) und durch weiteres Bestrahlen wieder hervorgerufen werden. — Aus derartigen Verss. scheint hervorzugehen, daß kolloidchemische Erscheinungen für dilute Krystallfärbung nur untergeordnete Bedeutung haben. (Ztschr. f. Kristallogr. 56. 194—98. 31/5. Neapel, Vulkaninstitut IMMANUEL FRIEDLÄNDER.) SPANGENBERG.

William F. Foshag, *Die isomorphen Beziehungen der Sulfosalze von Blei und Kupfer.* Eine kritische Durchsicht des vorhandenen Analysematerials führt Vf. zur Feststellung, daß: 1. in Sulfosalzen Blei auf der einen Seite und Silber-Kupfer auf der anderen Seite nicht isomorph sind und keine Mischkrystalle bilden (nach Ausschaltung unsicherer Analysen verbleiben nur gegenseitige Beimengungen bis zu ca. 1%, die als Verunreinigungen aufzufassen sind); 2. Sulfosalze, die Blei und Silber oder Kupfer und Blei in wesentlichen Beträgen nebeneinander aufweisen, erweisen sich als Doppelsalze. So werden folgende Formeln angegeben:

Ändorit	$Ag_2S \cdot 2PbS \cdot 3Sb_2S_3$	Freieslebenit	$3Ag_2S \cdot 4PbS \cdot 3Sb_2S_3$
Alaskait	$Ag_2S \cdot PbS \cdot 2Bi_2S_3$	Diaphorit	$3Ag_2S \cdot 4PbS \cdot 3Sb_2S_3$
Schirmerit	$2Ag_2S \cdot PbS \cdot 2Bi_2S_3$	Seligmanit	$Cu_2S \cdot 2PbS \cdot As_2S_3$
Owyheeit	$Ag_2S \cdot 5PbS \cdot 3Sb_2S_3$	Bournonit	$Cu_2S \cdot 2PbS \cdot Sb_2S_3$
Brongniardtit	$Ag_2S \cdot PbS \cdot Sb_2S_3$	Aikinit	$Cu_2S \cdot 2PbS \cdot Bi_2S_3$
Schapbachit	$Ag_2S \cdot PbS \cdot Bi_2S_3$		

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 1. 444—46. Mai.)

SPANGENBERG.

Karl Henke, *Über die Symmetrie des Salzes $K_2(SbO_3C_4H_4O_6 + Na_2SO_4$* . Es wird auf miteinander im Widerspruch stehende Angaben von H. TRAUBE (N. Jahrb. f. Mineral. Beil. Bd. 8. 510. 1893) hingewiesen. Zur Richtigstellung durch neue Unters. reicht das vorhandene Material nicht aus. (Ztschr. f. Krystallogr. 56. 194. 31/5.)

SPANGENBERG.

Johann Jakob, *Ein Beitrag zur Theorie der festen Lösungen, der Mischkrystallbildung und des Isomorphismus*. Auf Grund der Raumformeln für die silicatischen Minerale (Helv. chim. Acta 3. 669; C. 1921. I. 524—27) läßt sich für die Theorie der festen Lsgg. folgern, daß deren Zustandekommen außer durch die reinen Lösungserscheinungen durch die übereinstimmende räumliche Struktur der an der Krystallbildung beteiligten Moleküle bedingt wird. Für die B. von Mischkrystallen ist vor allem Gleichheit der Anordnung in nächster Nähe der Koordinationszentren wichtig; je weiter Atome oder Atomgruppen vom Koordinationszentrum abstehen, umso geringer ist ihr Einfluß auf die B. von Mischkrystallen. Derartige relativ entferntgelagerte Atomgruppen können folgender Art sein: a) in stöchiometrischem oder nichtstöchiometrischem Verhältnisse in zweiter oder dritter Stufe an das komplexe Säureion angelagert (SiO_4 -Gruppen z. B. im Nephelin oder Analcim mit Säureüberschuß; hierfür wird als neue Bezeichnung „chemisch-konstitutionell gelöst“ eingeführt) b) in zweiter (ionogener) Sphäre angelagert ($NaCl$, $CaSO_4$, usw. z. B. im Lasurstein, Davyn, Molybdosodalith) c) eingelagerte H_2O -Moleküle, die bei der einen Verb. teilweise oder ganz fehlen, bei der anderen dagegen vorhanden sind (z. B. Mesolith) d) mehrsaurige Basen, die teilweise oder ganz durch ein-, bezw. zweisäurige substituiert sind. — Als eine Hauptbedingung für das Zustandekommen fester Lsgg. wird „vollständiger Atomersatz“ gefordert, d. h. bei chemischer Verschiedenheit zweier Verb. soll die Struktur doch derart sein, daß einer bestimmten Atomlage der einen Verb. eine andere der zweiten Verb. entspricht. Beispiele für letztere Bedingung liefern die Plagioklasse (Albit und Anorthit, Orthoklas und Celsian) und Skapolithe, ferner die isomorphe Vertretung von TSCHERMAKschem Molekül mit Diopsidmolekül in den Augiten. Als weitere Beispiele werden die Chlorite, Melilith und Biotit angeführt. (Ztschr. f. Krystallogr. 56. 295—304. 26/7. Zürich, Mineralog.-petrogr. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.)

SPANGENBERG.

Hans Thirring, *Über die Kohäsionskräfte des Diamanten*. Es werden zwei Hypothesen über die Lagerung der Valenzelektronen der C-Atome im Diamanten aufgestellt. Hypothese A: die Elektronen laufen auf Bahnen um, die in der Mitte zwischen zwei nächstbenachbarten Kernen liegen; Hypothese B: alle zu einem Kern gehörigen Elektronen befinden sich innerhalb einer Sphäre um den Atomkern, deren Radius klein ist gegenüber den Gitterkonstanten. Es wird gezeigt, daß nur die Hypothese A brauchbar ist, wenn man die Kohäsion durch die elektrostatischen Kräfte erklären will, und daran werden allgemeine Folgerungen über die Natur homöopolarer Verb. geknüpft. (Ztschr. f. Physik 4. 1—25.)

THIRRING.*

W. Hammer, *Über eine metasomatische Bildung von Magnesit (Breunnerit) nach Peridotit*. Beschreibung von V. und Art des Auftretens eines mit Quarz gemengten krystallinen Magnesia-Eisencarbonates als lokale Umwandlung des Peridotits des Kopaonikgebirges in Serbien, wo es bei Sipatina und Džepe am Rande

dieses Gesteins gegen Andesit gefunden wurde. Analyse durch C. F. Eichleitner ergab 67,01% in Säure l., davon 55,21 $MgCO_3$, 10,03 $FeCO_3$, 1,07 Al_2O_3 , 0,70 SiO_2 ; ferner 33,20% in Säure unl., davon 31,60 SiO_2 , 0,37 Fe_2O_3 , 0,09 Al_2O_3 , 0,60 Cr_2O_3 , 0,54 MgO . Das Carbonat entspricht einem Breunnerit und verdankt seine Entstehung offenbar postvulkanisch aufgetretenen CO_2 -haltigen h. Wässern. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1921. 385—87. 1/7.) SPANGENBERG.

W. Wetzel, *Darstellung von Flußspat bei Zinnmertemperatur*. Die Angabe O. SACKURZ (ABEGGS Handbuch der anorgan. Chemie II. [1905] 92), wonach durch „Neutralisation von $CaCO_3$ “ mit HF „krystallinisches CaF_2 “ dargestellt wird, ist zu berichtigen, es entsteht vielmehr nur CaF_2 , das die Spannungsdoppelbrechung amorpher Körper besitzt. Bei Verlagsamen der letzteren Rk., wie es sich bei Auflösen von Kreidefeuersteinen u. verkieselttem baltischen Untersilurkalk in ca. 3%ig. HF von selbst ergab, entstanden Fluoritoktaeder bis zu 0,28 mm Durchmesser. Wenn das Ausgangsmaterial größere Kalkhartgebilde von Organismen, z. B. Foraminiferen enthielt, so entstanden durch Abscheidung von amorphem CaF_2 Pseudomorphosen der Kalkskelette, die bis in alle mkr. Feinheiten getreu blieben. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1921. 444—47. 15/7. [Februar].) SPA.

I. D. Clark und P. L. Menaul, *Die Rolle kolloidaler Einwanderung in Erzlagerstätten*. Die meisten hydrothermalen Erzlgg. sind alkal. und enthalten H_2S , so daß die Vermutung nahe liegt, daß Metallsulfide in ihnen in kolloidaler Lsg. vorhanden sind und auf diesem Wege in die feinsten Poren und Spalten von Gesteinen eindringen können. Entweicht darauf H_2S , so könnten die ausfallenden Sulfide besonders in kalkigen und tonigen Gesteinen Erzlagerstätten bilden. Es wurden daher Verss. angestellt über die Fähigkeit natürlicher Metallsulfide, in alkal. Lsg. und bei Ggw. von H_2S in kolloidale Lsg. überzugehen, sowie über die Wrkg. von Kalk und toniger Substanz auf diese kolloidal gel. Metallsulfide. Als Ergebnis der Verss. wird festgestellt, daß krystallisierte Sulfide u. Sulfosalze durch alkal. Lsgg. bei Ggw. von H_2S in kolloidale Lsgg. im hochdispersen Zustand übergeführt werden, die das Nebengestein innig durchdringen können, und aus denen infolge Entweichens oder Bindung des H_2S die festen Sulfide ausgefällt werden können. Besondere selektive ausfallende Wrkg. üben tonige und kalkige Gesteine aus. (Econom. Geol. 11. 37—41; N. Jahrb. f. Mineral. 1921. I. 146—47. 28/2. Ref. H. SCHNEIDERHÖHN.) SPANGENBERG.

E. Wittich, *Die Salzlager am Ojo de Liebre an der Westküste von Nieder-californien*. Erstrecken sich von der Bucht von Sebastian Vizcaino bis zum 27° 40' n. Br. Riesige Salzfelder. An der Küste ist die Salzdecke dünn, landeinwärts erreicht sie 30 cm Schichtdicke. Würfel bis zu 1 cm Kantenlänge. Auf die obere weiße Schicht folgt eine grüne, auf diese eine rosarote. Am Tageslicht geht diese Färbung verloren. Sie rührt wahrscheinlich von organischer Substanz aus Algen her. Obere Schichten haben ca. 95% $NaCl$, tiefere 77,41, daneben $MgSO_4$, $CaSO_4$. Häufig Gipskrystalle (Rhomboeder) eingelagert. Die B. der Salzlager ist auf das Zurückweichen des Ozeans zurückzuführen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1916. 25—32. Mexiko, Sep. vom Vf.) A. MEYER.

Ernst Wittich, *Über das Vorkommen von Quecksilbersulfiden in Sanden der Goldseifen bei Guadalcázar, San Luis Potosí, Mexiko*. Bei Guadalcázar wurde an Hg-Brzen Zinnober und daneben in geringerer Menge Metacinnabarit und Guadalcázarit gefunden. Es wird die geologische Situation beschrieben. Das Hg findet sich in Granitgrus mit Kalkgeröll, Brauneisen und anderen Mineralien. Es wird auf einfache Weise in großen Schüsseln konzentriert. Das Konzentrat enthält etwas Freigold, Silbererz und Bleiglanz. Hg durchschnittlich 3,1%. Die Korngröße ist meist kleiner als 1 mm, aber nicht staubfein. Es handelt sich um riesige Mengen von Hg, welche in diesen Seifen, Schuttkegeln von Bergbächen der Sierra au-

gehäuft, lagern. In Brunnausschachtungen wurde die Sand-, Kies- und Lehm-
mischung mit Zinnober noch in 23 m Tiefe gefunden. (Ztsch. f. prakt. Geologie 29.
91—93. [Juni.] Mexiko.) A. MEYER.

Franz Peters, *Die Vorkommen von Zinnerzen*. Das primäre Zinnerz tritt auf
in Gängen, die gewöhnlich nach der Tiefe zu auskeilen, in Stockwerken, Nestern
und Imprägnationen. Die meisten Gänge sind an granitische Eruptionsmm. vom
Archaicum bis zum späteren Tertiär gebunden. Nur auf der bolivianischen Hoch-
ebene und vereinzelt im sächsischen Erzgebirge haben saure-Eruptivgesteine des
jüngeren Tertiärs (Dazit und Quarztrachyt) bei der B. der Zinnerzgänge eine Rolle
gespielt (Potositypus). Die Gänge treten im Granit oder Pegmatit selbst oder in
darüber lagernden Schiefen auf. Ihre Ausfüllung besteht gewöhnlich neben Zinn-
stein aus Wolframit und F, P u. B-haltigen Mineralien mit Quarz als Gangart.
Daneben treten häufig noch auf: Feldspat, Glimmer, Eisen- u. Kupferkies, Eisen-
glanz, Brauneisenstein, andere Kupfererze, Scheelit, Molybdän-, Blei- u. Wismut-
glanz, auch gediegen Bi, Arsenkies usw. Beim Potositypus fehlen, wie auch in
Süddakota, B u. F-haltige Mineralien. Häufig sind dagegen Sulfide u. Sulfosale
des Ag, Zn, Pb, Fe, Cu, Ni, Co, Bi u. Sb. Als Gangarten sind Quarz, Carbon-
späte und Baryt beteiligt. Das Sn selbst ist im geschwefelten Roberz meist
als Zinnstein vorhanden, wenn auch Zinnkies daneben an zahlreichen Stellen auf-
tritt. — Für die B. der sekundären Lager kommt in Betracht, daß Zinnstein
und auch Sn-haltiger Schwefelkies sehr widerstandsfähig sind, während die Be-
gleitminerale u. das Muttergestein dem Angriff der Luft u. des W. mehr oder
weniger leicht erliegen. Der Zinnstein von sekundärer, namentlich alluvialer Lager-
stätte ist naturgemäß reiner als der von primärer. Vf. bespricht die einzelnen Sn-
Vorkommen. (Glückauf 57. 607—11. 25/6. 636—41. 2/7. 662—67. 9/7. Berlin-Lichter-
felde.) ROSENTHAL.

W. Klüpfel, *Geologische Notiz über das Vorkommen von Phosphat und Pech-
kohle bei Amberg (Oberpfalz)*. Unters. der genetischen und Lagerungsverhältnisse
des durchschnittlich 35%, nach Auslese 40—70% phosphorsäuren Kalk haltenden
erdigen und lockeren Materials, dessen Vorrat auf 20000—40000 t verwertbaren
Phosphats geschätzt wird. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die Phosphate nach
Ablagerung der Erzformation (Kreide) und vor der der überlagernden obermiozänen
Letten gebildet wurden durch metasomatische Umwandlung von Malmkalk durch
thermale Lsgg. — Bzgl. des V. von Pechkohle bei Amberg wird festgestellt, daß
die alte Auffassung GÜMBELS richtig ist, wonach die Kohle der Erzformation an-
gehört (wahrscheinlich untercenomanes Alter). (Ztschr. f. prakt. Geologie 29. 49
bis 53. April.) SPANGENBERG.

D. Organische Chemie.

Hans Lecher, *Die Radikale in der älteren und in der modernen organischen
Chemie*. (Schluß.) (Vgl. Naturwissenschaften 9. 541; C. 1921. III. 608.) Bericht
über die Verbb. mit zwei- und vierwertigem Stickstoff und die Frage des einwer-
sauerstoffs u. einwertigen Schwefels. (Naturwissenschaften 9. 561—66. 22/7.) BEN.

A. A. Pollitt, *Katalytische Reduktion von Äthylen- und Acetylenbindungen*.
Zusammenfassender Ber. über die katalytische Hydrierung ungesättigter Verbb.
mit Ausnahme der Fette. (Chem. Age 5. 88—90. 23/7.) OHLE.

Bruno Fetkenheuer, *Über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Tetra-
chlorkohlenstoff*. Entsprechend der von TAMMANN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 115.
145; C. 1921. I. 980) beschriebenen Einw. von Quecksilber auf Halogenkohlenstoff-
verbb. läßt Vf. 1%ig. Natriumamalgam bei schwacher Erwärmung auf Tetrachlor-
kohlenstoff einwirken. Quantitativ durchgeführte Verss. zeigen, daß die Bk. nach
der Gleichung: $4\text{Na} + \text{CCl}_4 = 4\text{NaCl} + \text{C}$ verläuft. Eine 0,1% betragende

Differenz ist auf B. einer Spur Perchloräthan zurückzuführen. Der entstandene Kohlenstoff ist zu Verss. über seine Eigenschaften ungeeignet, da er trotz sorgfältigen Auswaschens noch 8% NaCl enthält. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 281—82. 22/7. [25/4.] Göttingen, Inst. f. physik. Chem. d. Univ.) ZAPPNER.

A. Dubosc, *Die Hemiterpene*. (Vgl. Rev. des produits chim. 24. 273; C. 1921. III. 290.) Im vorliegenden Teil werden hinsichtlich Darst. und Eigenschaften besprochen das α -Pseudopropylacetylen u. das Isopren. (Rev. des produits chim. 24. 307—10. 31/5.) RÜHLE.

Peter Maier, *Die Krystallformen der Bromoseleniate und -telluriate der aliphatischen Amine mit Rücksicht auf ihr Verhältnis zu den entsprechenden Platnaten*. (Vgl. A. RIES, Ztschr. f. Krystallogr. 49. 513—617; C. 1911. II. 1636—42.) Es erwies sich für den beabsichtigten morphotropischen Vergleich der Se- u. Te-Salze mit den Pt-Salzen zweckmäßig, in vielen Fällen die mit den letzteren als isomorph betrachteten Sn-Salze mit heranzuziehen.

1. Krystallographische Beschreibungen. *Ammoniumbromoseleniat*, $\text{SeBr}_6[\text{NH}_4]_2$, regulär. — *Methylammoniumbromoseleniat*, $\text{SeBr}_6[\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3]_2$. D.¹⁷ 2,901, trigonal rhomboedrisch, $\alpha = 81^\circ 3\frac{1}{2}'$ ($a : c = 1 : 1,5251$). — *Methylammoniumbromostannat*, $\text{SnBr}_6[\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3]_2$. D.^{16,5} 2,974, trigonal rhomboedrisch, $\alpha = 82^\circ 30'$ ($a : c = 1 : 1,4751$). Aufbau aus Zwillingsspaketen zweiachsiger Lamellen. — *Äthylammoniumbromoseleniat*, $\text{SeBr}_6[\text{NH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$, ditrigonal skalenoeedrisch. $\alpha = 93^\circ 7'$ ($a : c = 1 : 1,1259$). — *Äthylammoniumbromostannat*, $\text{SnBr}_6[\text{NH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$. Hexagonal. — *n-Propylammoniumbromoseleniat*, $\text{SeBr}_6[\text{NH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7]_2$. Monoklin (pseudohexagonal durch Drillingsbildung) $a : b : c = 1,6455 : 1 : 1,4066$; $\beta = 105^\circ 51\frac{1}{2}'$. Bei höherer Temp. stabile, einachsige Modifikation. — *n-Propylammoniumbromostannat*, $\text{SnBr}_6[\text{NH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7]_2$. D.¹⁷ 2,582. Monoklin prismatisch, $a : b : c = 1,6589 : 1 : 1,3732$; $\beta = 105^\circ 56'$. Bei höherer Temp. stabile einachsige negative Modifikation. — *n-Propylammoniumbromotelluriat*, $\text{TeBr}_6[\text{NH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7]_2$. D.¹⁷ 2,537. Monoklin prismatisch. $a : b : c = 1,6449 : 1 : 1,3602$; $\beta = 106^\circ 3'$. Bei höherer Temp. stabile trigonale Modifikation. — *Isopropylammoniumbromoplatinat*, $\text{PtBr}_6[\text{NH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7]_2$. D. 2,964. Rhombisch bipyramidal. $a : b : c = 1,214 : 1 : 0,76655$. (Krystalle von A. RIES überlassen.) Unterhalb $18\frac{1}{2}^\circ$ monokline Modifikation. — *n-Butylammoniumbromoseleniat*, $\text{SeBr}_6[\text{NH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9]_2$. D. 2,297. Monoklin prismatisch; isomorph mit den beiden folgenden Salzen. — *n-Butylammoniumbromostannat*, $\text{SnBr}_6[\text{NH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9]_2$. D.^{16,5} 2,541. Monoklin prismatisch (pseudohexagonal). $a : b : c = 1,6568 : 1 : 1,4001$; $\beta = 103^\circ 4'$. — *n-Butylammoniumbromotelluriat*, $\text{TeBr}_6[\text{NH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9]_2$. D.¹⁵ 2,413. Monoklin prismatisch (pseudohexagonal). $a : b : c = 1,6565 : 1 : 1,3548$; $\beta = 103^\circ 20'$. — *Isobutylammoniumbromoseleniat*, $\text{SeBr}_6[\text{NH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9]_2$. D. 2,242. Ditrigonal skalenoeedrisch. $\alpha = 85^\circ 26' 20''$ ($a : c = 1 : 1,3743$). — *Isobutylammoniumbromostannat*, $\text{SnBr}_6[\text{NH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9]_2$. D. 2,271. Rhombisch bipyramidal (pseudohexagonal). $a : b : c = 0,5732 : 1 : 0,96794$. — *Isobutylammoniumbromotelluriat*, $\text{TeBr}_6[\text{NH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9]_2$. D. 2,293. Ditrigonal skalenoeedrisch. $\alpha = 86^\circ 18'$. ($a : c = 1 : 1,3455$). — *Dimethylammoniumbromoseleniat*, $\text{SeBr}_6[\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3]_2$. D.¹⁷ 2,601. Rhombisch (pseudotetragonal). $a : b : c = 0,98356 : 1 : 1,9409$. — *Dimethylaminbromostannat*, $\text{SnBr}_6[\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3]_2$. D. 2,707. Rhombisch bipyramidal (pseudotetragonal). $a : b : c = 1,0004 : 1 : 1,9612$. — *Dimethylammoniumbromotelluriat*, $\text{TeBr}_6[\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3]_2$. D.¹⁷ 2,650 (RIES). Rhombisch. $a : b : c = 1,0105 : 1 : 1,9292$. — *Methyläthylammoniumbromoplatinat*, $\text{PtBr}_6[\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$. Rhombisch bipyramidal. $a : b : c = 1,1715 : 1 : 1,9434$. Krystalle von A. RIES. — *Äthylmethylammoniumchlorostannat*, $\text{SnCl}_6[\text{NH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3]_2$. D. 1,736. Rhombisch bipyramidal. $a : b : c = 1,1886 : 1 : 1,9416$. Krystalle von A. RIES. — *Diäthylamminbromoseleniat*, $\text{SeBr}_6[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$. D. 2,299. Monoklin prismatisch. $a : b : c = 0,92634 : 1 : 0,86398$; $\beta = 93^\circ 9'$. — *Diäthylamminbromostannat*, $\text{SnBr}_6[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$. D.¹⁵ 2,390.

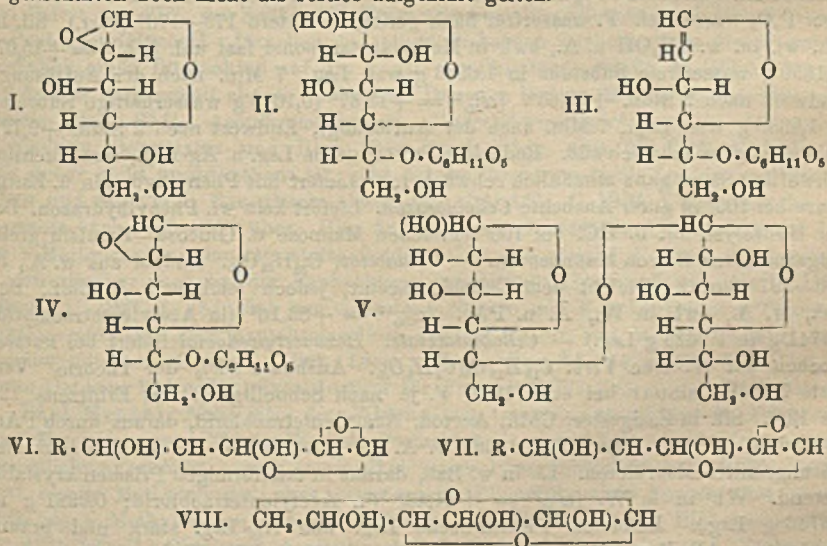
Monoklin prismatisch. $a : b : c = 0,9181 : 1 : 0,87471$; $\beta = 94^\circ 4'$. — *Diäthylammoniumchlorotellurat*, $\text{TeCl}_6[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$. D. 1,716. Monoklin prismatisch. $a : b : c = 0,9182 : 1 : 0,8859$; $\beta = 92^\circ 37'$. — *Dipropylaminbromoseleniat*, $\text{SeBr}_6[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_3\text{H}_7]_2$. D.¹⁵ 1,844. Monoklin prismatisch. $a : b : c = 1,3643 : 1 : 0,67337$; $\beta = 92^\circ 42'$. — *Dipropylammoniumbromostannat*, $\text{SnBr}_6[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_3\text{H}_7]_2$. 1. Modifikation: Monoklin prismatisch. $a : b : c = 1,3364 : 1 : 0,6767$; $\beta = 93^\circ 38'$. D. 1,871. — 2. Modifikation: Rhombisch bipyramidal. $a : b : c = 1,045 : 1 : 0,5035$. — *Dipropylammoniumbromotellurat*, $\text{TeBr}_6[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_3\text{H}_7]_2$. D. 2,139. Monoklin prismatisch. $a : b : c = 1,3565 : 1 : 0,6765$; $\beta = 91^\circ 41'$. — *Trimethylammoniumbromoseleniat*, $\text{SeBr}_6[\text{NH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3]_2$. 1. Modifikation: Rhombisch bipyramidal. $a : b : c = 0,8941 : 1 : 0,48109$. D.¹⁸ 2,757 (RIES). — 2. Modifikation: Regulär. D.¹⁸ 2,292 (RIES). — *Trimethylammoniumbromostannat*, $\text{SnBr}_6[\text{NH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3]_2$. D. 2,383. Regulär. — *Dimethyläthylammoniumbromoseleniat*, $\text{Se}_2\text{Br}_6[\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$. (Substanz von A. RIES.) 1. Modifikation: Monoklin prismatisch. $a : b : c = 0,59354 : 1 : 1,51620$; $\beta = 97^\circ 46' 44''$. — 2. Modifikation: Rhombisch. $a : b : c = 0,58201 : 1 : 0,4524$. — 3. Modifikation (bei etwa 17–18°): Regulär. — *Triäthylammoniumbromoseleniat*, $\text{SeBr}_6[\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$. D. 2,194. Monoklin prismatisch. $a : b : c = 1,3100 : 1 : 1,3312$; $\beta = 110^\circ 23'$. — *Triäthylammoniumbromostannat*, $\text{SnBr}_6[\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$. D. 2,178. Monoklin prismatisch: $a : b : c = 0,97656 : 1 : 0,92432$; $\beta = 101^\circ 14'$. — *Triäthylammoniumbromotellurat*, $\text{TeBr}_6[\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$. 1. Modifikation: Monoklin prismatisch. $a : b : c = 1,4515 : 1 : ?$; $\beta = 132^\circ 20'$. D. 2,196. — 2. Modifikation: Regulär. D. 2,178. — *Tripopylammoniumbromoseleniat*, $\text{SeBr}_6[\text{NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_3\text{H}_7]_2$. D. 1,920. Monoklin prismatisch. $a : b : c = 1,3421 : 1 : 1,7711$; $\beta = 114^\circ 20'$. — *Tripopylammoniumbromostannat*, $\text{SnBr}_6[\text{NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_3\text{H}_7]_2$. 1. Modifikation (gelb): Monoklin prismatisch. $a : b : c = 0,71893 : 1 : 1,2902$; $\beta = 98^\circ 27' 50''$. D. 1,940. — 2. Modifikation (rot): Anscheinend trigonal. — *Tripopylammoniumbromotellurat*, $\text{TeBr}_6[\text{NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_3\text{H}_7]_2$. 1. Modifikation: Monoklin prismatisch. $a : b : c = 0,69673 : 1 : 0,7024$; $\beta = 93^\circ 33' 30''$. D. 1,904. — 2. Modifikation: Rhombisch. $a : b : c = 0,63279 : 1 : 1,0824$. D. 1,920.

2. Allgemeiner Teil. A) Polymorphie: Vf. folgert aus den vorstehenden Daten, daß die Chloro- und Bromoplatinate, -stannate, -tellurite u. -seleniate mit einer Alkylamingruppe im allgemeinen in drei Modifikationen (monoklin, rhombisch, trigonal) auftreten können. Auf eine Verlagerung ihrer Stabilitätsgebiete in Abhängigkeit vom Mol.-Gew. wird hingewiesen. Ähnliche Polymorphieverhältnisse herrschen bei Eintritt zweier Alkylamingruppen. Bei Eintritt dreier Alkylgruppen treten vor allem bei größerem Reichtum an Modifikationen Annäherungen an die reguläre Symmetrie der Ausgangssubstanzen der Tetraalkylderiv. ein. — B) Morphotrope Beziehungen. Bei Substitution der Ammoniumwasserstoffe durch Alkylreste ergibt sich für die monalkylierten Salze die Gesetzmäßigkeit, daß zwar das reguläre Oktaeder der Ausgangssubstanz um so stärker deformiert wird, je größere Radikale eintreten, daß aber in Habitus u. Spaltbarkeit ein dem Oktaeder analoger, aber deformierter Flächenkomplex erhalten bleibt. — Für die dialkylierten Salze treten verschiedene Typen als Deformationen der regulären Ausgangssubstanz ein. — Für die trialkylierten Salze waltet infolge der hohen Symmetrie des chemischen Moleküls wieder der oktaedrische Typus vor. — Weit weniger tiefgreifend als die Einführung der Alkylgruppen wirkt die Ersetzung von Cl durch Br oder von Se, Te, Sn u. Pt. Die Mol.-Volumina der Br-Verbb. sind größer, als die der Cl-Verbb., die der Pt-Salze kleiner, als die von Sn- oder Te-Salzen. Bei gleichzeitigem Wechsel von Halogen und Metall sind die Wrkgg. additiv. — C) Isomorphie. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylammoniumbromoseleniate u. -stannate sind isomorph, ebenso die entsprechenden dialkylierten Salze; auch für die mono-

und dialkylierten Seleniate und Telluriate ist Isomorphismus erwiesen. Erst bei den trialkylierten Salzen ergaben sich infolge der verschiedenen Modifikationen Fälle, in denen keinerlei Isomorphie zu beobachten war. (Ztschr. f. Krystallogr. 56. 241—87. 26/7.)

SPANGENBERG.

Max Bergmann und Herbert Schotte, *Über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zuckerarten und ihre Umwandlungen. II. Neue Anhydrozucker. Synthese einer Glucosidomannose. Struktur der Cellobiose.* (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 440; C. 1921. I. 660.) Die früher ausgesprochene Vermutung, daß die Oxydation des Glucals mit Benzopersäure zu Mannose über eine Anhydromannose (I.) führe, wird dadurch ausreichend gestützt, daß Glucal auch bei Abwesenheit von W. rasch 1 Atom O aus Benzopersäure verbraucht, und daß bei nachträglichem Zusatz von W. oder A. Mannose bzw. ein Alkylmannosid entsteht. Analog bildet sich aus Rhamnal zunächst Anhydrorhamnose, aus Cellobial (III.) 5-Glucosido-1,2-anhydromannose (IV.). Zur rationalen Stellenbezeichnung bei Disacchariden wird der Zuckerrest, dessen Aldehydgruppe zur Saccharidbildung verbraucht worden ist, als Substituent des anderen Zuckers betrachtet u. mit der entsprechenden Stellenziffer versehen. Das neue Darstellungsverf. hat bisher nur α -Glucoside geliefert; da beim Übergang des Anhydrozuckers in das Glucosid Umkehrerscheinungen nicht aufzutreten scheinen, können hieraus vielleicht Rückschlüsse auf die räumliche Anordnung des Substituenten am glucosidbildenden C-Atom gezogen werden. Ein Vergleich der Strukturformeln der Anhydromannose, Anhydrorhamnose u. Glucosidoanhydromannose (VI.) mit denen des Glucosans (VII., vgl. PICTET u. CASTAN, Helv. chim. Acta 3. 645; C. 1920. III. 879) und des Lävoglucosans (VIII., vgl. PICTET und CRAMER, Helv. chim. Acta 3. 640; C. 1920. III. 878) erklärt die große Empfindlichkeit der drei erstgenannten gegen hydroxylhaltige Mittel und die Beständigkeit des Lävoglucosans; dagegen kann die Struktur des Glucosans nach B. und Eigenschaften noch nicht als restlos aufgeklärt gelten.



Das Oxydationsprod. (IV.) des Cellobials (III.) geht unter Aufnahme von W. leicht in 5-Glucosidomannose (V.) über, die ein Bestandteil vieler Manno-cellulosen sein dürfte. Die Struktur der Cellobiose (II.) (vgl. auch BERGMANN, Naturwissenschaften 9. 308; C. 1921. III. 214; HAWORTH und LEITCH, Journ. Chem. Soc. London 115.

809; C. 1920. I. 158) folgt daraus, daß ihr Reduktionsprod., das Cellobial, durch Hydrierung und nachfolgende Spaltung mit Emulsin in dasselbe Hydroglucal übergeführt werden kann, das direkt aus Glucal entsteht. Hierdurch ist die Lage der Doppelbindung und der furoiden O-Brücke im Cellobial festgelegt, so daß die C-Atome 1, 2 u. 4 für die Saccharidbindung ausscheiden. Da Hexaacetylcellobial im Glucalanteil wie Glucaltriacetat eine labile Acetylgruppe enthält, die schon bei kurzem Kochen mit W. unter gleichzeitiger Umwandlung des Dihydrofuranringes abgelöst wird, und diese Gruppe im Glucal, wie später gezeigt werden wird, am C-Atom 3 sitzt, so bleibt nur noch die Auswahl zwischen 5 und 6. Bei der Einw. von HBr-Acetyl bromid auf Cellobiose (vgl. BERGMANN, BECK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1575; C. 1921. III. 779) scheint eine Acetodibromglucose zu entstehen, deren C-Atom 6 Br-frei ist. Wie für das Cellobial läßt sich auch für das *Lactal* die Annahme von HAWORTH und LEITCH (Journ. Chem. Soc. London 113. 188; C. 1919. I. 515) als richtig erweisen, daß der Glucose-C 4 des Milchzuckers wegen Beteiligung an der O-Brücke für die Disaccharidb. nicht in Frage kommt.

Experimenteller Teil. *α-Methylmannosid*. 1 Mol. Glucal wurde durch Einw. von 1 Mol. im Hochvakuum getrockneter Benzopersäure in wasserfreiem Essigester bei 0° in Anhydromannose verwandelt. Zähle farblose M., liefert mit W. Mannose. Mit CH₂OH entstehen 60% der Theorie an Methylmannosid. F. 191 bis 192° (unkorr.). $[\alpha]_D = +79,0^\circ$ (in W.). — *α-Methylrhamnosid*. Ausbeute ca. 50% der Theorie. *Triacetat*. F. 87°. $[\alpha]_D = -53,5^\circ$. — *5-Glucosidomannose*, C₁₄H₂₂O₁₁ (V.). *Hexaacetylcellobial* (vgl. E. FISCHER und V. FODOR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2057; C. 1914. II. 823) läßt sich rasch und glatt aus 30 g Acetobromcellose, 500 ccm 90%ig. Essigsäure, 200 g Zn-Staub und 2 Tropfen 0,5%ig. Pt-Lsg. darstellen. Das daraus mit methylalkoh. NH₃ gewonnene *Cellobial* wurde in der 10fachen Menge W. mit etwas über 1 Mol. Benzopersäure in Essigester 2—3 Stdn. geschüttelt. Ausbeute 90% der Theorie. Krystalle mit 1 H₂O, wird bei 100° im Vakuum über P₂O₅ wasserfrei. F. wasserfrei nach geringem Sintern 175—176° (korr.). Sll. in W., wl. in w. CH₂OH u. A., swl. in Methylacetat, sonst fast unl. $[\alpha]_D^{16} = +15,07^\circ$ (0,1550 g wasserfreie Substanz in 1,6043 g wss. Lsg., 7 Min. nach der Auflösung), Endwert nach 2 Stdn. $+10,65^\circ$. $[\alpha]_D^{18} = +12,37^\circ$ (0,1610 g wasserhaltige Substanz in 1,6389 g wss. Lsg., 7 Min. nach der Auflösung), Endwert nach 2 Stdn. $+9,72^\circ$. Schmeckt ganz schwach süß. Reduziert FEHLINGSche Lsg. u. Ag-Lsg., färbt fuchsin-schweiflige Säure ganz allmählich schwach rot. Liefert mit Phenylhydrazin u. Essigsäure bei 100° in guter Ausbeute *Cellobiosazon*. Liefert kein wl. Phenylhydrazon. Bei der Hydrolyse mit n. HCl bei 100° entstehen Mannose u. Glucose. Emulsin greift langsam unter B. von Mannose an. — *Octaacetat*, C₂₂H₃₄O₁₆. Nadeln aus w. A., F. 196—197° (korr.). Gleich dem Cellobioseacetat, jedoch leichter l. in Chlf., Eg., Bzl., w. A., swl. in W., Ä. u. PAe. $[\alpha]_D^{17} = +33,16^\circ$ (in Acetylentetrachlorid; 0,1741 g in 1,9625 g Lsg.). — *Cellobialacetate*. *Hexaacetylcellobial* liefert bei kurzem Kochen mit W. eine *Verb.* C₁₃H₁₃O₆(C₂H₅O)₆. Ausbeute 84% der Theorie. Verfilzte Nadeln, sintert bei etwa 120°, F. je nach Schnelligkeit des Erhitzens 121 bis 124°. Sll. in Essigester, Chlf., Aceton, Acetylentetrachlorid, daraus durch PAe. in Nadeln fällbar. Krystallisiert aus w. A. in gewundenen Fäden, die sehr viel Lösungsmittel adsorbieren. Ll. in w. Bzl., daraus in tafelförmigen Prismen krystallisierend. Wl. in k. W. $[\alpha]_D^{21} = +44,43^\circ$ (in Acetylentetrachlorid; 0,2221 g in 3,3746 g Lsg.). Reduziert FEHLINGSche Lsg. und Ag-Lsg. stark und bräunt sich mit w. Alkalien. Mineralsäuren zersetzen sehr rasch. Fichtenspanrk. ziemlich schwach. Addiert Br sehr träge. Rötet fuchsin-schweiflige Säure intensiv. Schmeckt widerlich bitter. — Bei der Reacetylierung entsteht ein *Hexaacetat*, C₁₃H₁₄O₆(C₂H₅O)₆. Nadeln aus w. A., sintert bei 118°, F. 121—122°, gibt mit Hexaacetylcellobial starke Depression des F. Ll. in Ä., Aceton, Essigester, Chlf. und

w. A. Reduziert FEHLINGSche Lsg. und addiert Br sehr träge. Sehr empfindlich gegen Alkalien und verd. Mineralsäuren. Beim Kochen mit W. wird das Pentaacetat zurückgehalten. Bei der Barytverseifung entsteht eine von Cellobial und 5-Glucosidomannose verschiedene krystallisierte Verb. vom F. 175—176°. Ebenso liefert *Triacetylglucal* eine stark reduzierende Verb. $C_6H_{10}O_4$ vom F. 49—50°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1564—74. 9/7. [11/4.]* Berlin-Dahlem, Kaiser-WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.) RICHTER.

Max Bergmann und Franz Beck, Notiz über Acetolyse von Polysacchariden. Die Vf. haben zur Acetolyse ein Gemisch von Acetyl bromid mit viel freiem HBr und Eg. verwandt, wie es durch Sättigen von Essigsäureanhydrid mit HBr-Gas bei 0° erhalten wird. Die Wrkg. ist eine von Fall zu Fall verschiedene; neben der Acetylierung erfolgt starke Hydrolyse und ferner Bromierung der Spaltstücke. Der Eintritt des Halogens kann entweder auf die an der Glucosidbildung beteiligte Aldehydgruppe beschränkt bleiben; es kann aber auch das zur Saccharidbildung verwandte Hydroxyl substituiert werden, so daß der Bau des Glucosids oder Saccharids unmittelbar aufgeklärt ist. *Stärke* wird durch diese Mischung nach wenigen Stdn. gel. und in 1—2 Tagen zu 80% in *Acetobromglucose* (zur weiteren Identifizierung in Tetraacetyl- β -methylglucosid und Pentaacetylglucose verwandelt) übergeführt (Verf. zur Darst.). Bei Ggw. geringerer Mengen HBr werden *Stärke* und *Acetylstärke* viel langsamer gespalten, so daß ein Teil bei der Maltosestufe abgefaßt werden kann. Die von KARRER (Helv. chim. Acta 4. 263; C. 1921. I. 936) beschriebene Überführung freier *Stärke* in *Maltose* mit Acetyl bromid beruht auf B. erheblicher Mengen HBr durch Acetylierung; acetylierte *Stärke* wird durch stundenlanges Kochen mit Acetyl bromid nur langsam verändert und bildet weder Acetobrommaltose noch -glucose. *Glykogen* liefert je nach den Umständen ebenfalls große Mengen Acetobromglucose oder Maltosederivv. *Cellulose* wird zwar durch Acetyl bromid-HBr ebenfalls ziemlich rasch gel., aber erheblich langsamer gespalten und liefert nur 40% des Zuckers in Form von Acetobromglucose (nach Überführung in Pentaacetylglucose). Daneben entstehen Br-haltige Zucker, deren Natur wahrscheinlich einen Rückschluß auf die Konst. der Cellobiose zuläßt, da *Cellobiose* und *Milchzucker* sich genau ebenso verhalten. Dagegen liefern *Maltose* und *Octaacetylmaltose* glatt 85% Acetobromglucose. *Triacetyl- γ -methylrhamnosid*, das nach E. FISCHER, BERGMANN und RABE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2362; C. 1921. I. 657) sicher nicht furoid gebaut ist, geht bei der Acetolyse in die furone (vgl. BERGMANN und SCHOTTE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 440; C. 1921. I. 660) *Acetobromrhamnose* vom F. 71—72° über. Hier hat demnach eine direkte Umkehrung der B. des γ -Methylrhamnosidacetats stattgefunden. Um die gleiche Erscheinung handelt es sich offenbar auch bei der Beobachtung von WREDE (Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 4 Anm.; C. 1921. I. 783), daß aus Acetobromglucose mit K_2S Derivv. der Thioisotrehalose entstehen, aus Acetobromcellose dagegen Prodd. von anderer Struktur der thioglucosidischen Gruppe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1574—78. 9/7. [11/4.]* Berlin-Dahlem, Kaiser-WILHELM-Institut für Faserstoff-Chemie.) RICHTER.

Paul Menaul, Notiz über die Bildung von Cyanwasserstoffsäure in Pflanzen. Eine Mischung von CO_2 in W. mit Formaldehyd und KNO_3 einen Monat dem Sonnenlicht ausgesetzt, ergab, wenn alkal. gegen Phenolphthalein kein HCN, wenn alkal. gegen Methylorange, aber sauer gegen Phenolphthalein Spuren, und wenn sauer gegen Methylorange, deutliche Mengen von HCN. (Journ. Biol. Chem. 46. 297. 17/1. [April.] Oklahoma Agricultural Exp. Station.) A. MEYER.

G. Pellizzari, Überführung des Guanidins in Cyanamid und des Biguanids in Dicyandiamid. Vf. untersucht, ob die kürzlich (Gazz. chim. ital. 51. I. 140; C. 1921. III. 527) mitgeteilte Einw. von salpetriger Säure auf *o*-Phenylbiguanid auch auf andere Fälle zu übertragen ist. In der Tat lieferte *Biguanid*, $NH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$.

C(: NH)·NH₂, in analoger Weise mit NaNO₂ und Essigsäure *Dicyandiamid* (Cyan-guanidin), NH₂·C(: NH)·NH·CN, u. *Guanidin* lieferte mit NaNO₂ u. verd. H₂SO₄ *Cyanamid*. Als Zwischenprodd. entstehen wahrscheinlich *Nitrosobiguanid*, bezw. *Nitrosoguanidin*. Letzteres konnte auch isoliert werden. (Gazz. chim. ital. 51. I. 224—28. April. [Febr.] Florenz, Pharm.-chem. Inst. d. Istituto Superiore.) POSNER.

E. Terres und H. Weiser, *Berichtigung. Beitrag zur Kenntnis der Ammoniak-Kohlensäureverbindungen im Gleichgewicht mit ihren wässerigen Lösungen.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 27. 191; C. 1921. III. 300.) Druckfehlerberichtigung. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 324 [1921].) BÖTTGER.

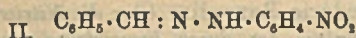
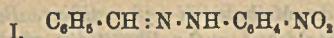
Guido Cusmano, *Katalytische Reduktion des o-Nitroazoxybenzols.* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. II. 93—95. [23/7. 1920]. — C. 1921. III. 528.) Po.

Guido Cusmano, *Intramolekulare Kondensationen mittels der Oxyazogruppe.* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. II. 365—68. [5/12.* 1920]. — C. 1921. III. 529.) POSNER.

M. Passerini, *Die Oxydation des Acetyl-p-aminoazobenzols.* Im Anschluß an die frühere Arbeit (Gazz. chim. ital. 50. II. 340; C. 1921. I. 938) über die Rk. des *p-Isonitrilazobenzols* mit H₂O₂ und Eg, bei der möglicherweise *Acetyl-p-aminoazobenzol* entstehen konnte, hat Vf. das Verh. des letzteren gegen dasselbe Oxydationsmittel (50—60°, 5 Tage) untersucht. Während *p-Aminoazobenzol*, wie bekannt, bei dieser Oxydation schließlich *Trisazoxybenzol*, C₆H₅·N : NO·C₆H₄·NO : N·C₆H₄·NO : N·C₆H₅, liefert, ist hier die NH₂-Gruppe geschützt, und entstehen die beiden isomeren Formen des *Acetyl-p-aminoazoxybenzols*, die sich schwer trennen lassen. Man verseift daher besser durch Kochen mit alkoh. KOH und trennt die beiden *p-Aminoazoxybenzole* durch Umkrystallisieren aus Bzl. und acetyliert sie wieder. Durch Oxydation mit H₂O₂ u. Eg. lieferten die beiden *p-Aminoazoxybenzole* zwei isomere *Trisazoxybenzole*, von denen das eine schon bekannt ist, so daß dadurch auch die Konst. der beiden Reihen von Verbb. aufgeklärt ist. Die Isomeren sind nach ihrer Zusammengehörigkeit mit A, bezw. B bezeichnet.

Acetyl-p-aminoazobenzol, C₆H₅·N : N·C₆H₄·NH·CO·CH₃. Krystalle aus A., F. 157°. — *Acetyl-p-aminoazoxybenzol-A*, C₁₄H₁₁O₂N₃ = C₆H₅·NO : N·C₆H₄·NH·CO·CH₃. Derbe Krystalle aus Bzl., erweicht bei 160°, F. 166°, zll. in Ä., A. und Bzl. — *Acetyl-p-aminoazoxybenzol-B*, C₁₄H₁₁O₂N₃ = C₆H₅·N : NO·C₆H₄·NH·CO·CH₃. Feine Nadeln aus Bzl., F. 142—143°, ll. in Ä., A. und Bzl. — *p-Aminoazoxybenzol-A*, C₁₂H₁₁ON₃ = C₆H₅·NO : N·C₆H₄·NH₂. Hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 134—136°, zll. in A., Ä. u. Bzl. — *p-Aminoazoxybenzol-B*, C₁₂H₁₁ON₃ = C₆H₅·N : NO·C₆H₄·NH₂. Gelbe Blättchen aus Ä., F. 114°, ll. in A., Ä. und Bzl. — *Trisazoxybenzol-A*, C₂₄H₁₈O₃N₆ = C₆H₅·NO : N·C₆H₄·NO : N·C₆H₄·N : NO·C₆H₅. Kupferrote Schuppen aus Bzl., F. 223°. — *Trisazoxybenzol-B*, C₂₄H₁₈O₃N₆ = C₆H₅·N : NO·C₆H₄·NO : N·C₆H₄·NO : N·C₆H₄. Goldgelbe Blättchen aus Bzl., F. 230°, bei 240° Zers. (Gazz. chim. ital. 51. I. 229—32. April. [März.] Florenz, Pharm.-chem. Inst. d. Istituto Superiore.) POSNER.

R. Ciusa und L. Vecchiotti, *Nitroderivate und Nitrohydrzone. II.* (I. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 578; C. 1912. I. 649.) Wie die spektrographische Unters. gezeigt hat, kann die Chromoisomerie der *p-Dimethylaminobenzaldehydnitrophenylhydrzone* nicht aus einem Übergang der benzoiden in die chinoide Form erklärt werden. Nach den früheren Unters. über die Additionsprodd. von Hydrazonen mit Derivv. des Trinitrobenzols sind die Angriffspunkte z. B. beim Benzaldehydphenylhydrazon im Benzolkern des Benzaldehyds u. in der NH-Gruppe des Hydrasonrestes zu suchen. Danach konnte man bei Anlagerung von zwei verschiedenen Derivv. des Trinitrobenzols das Auftreten zweier Isomeren erwarten. Diese Isomeren konnten nicht nachgewiesen werden. Die Vf. halten es aber trotzdem für wahrscheinlich, daß die Chromoisomerie der Benz-



III. $(CH_3)_2N - C_6H_4 - CH$ aldehydnitrophenylhydrazone sich die Formeln I. und II. wiedergeben läßt. Analog läßt sich die Chromoisomerie der *p*-Dimethylaminobenzaldehydnitrophenylhydrazone formulieren. Hier könnte für die intensiver gefärbte, grüne Form des *p*-Nitrophenylhydrazons auch die Formel III. in Betracht gezogen werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. II. 42—47. [16/6. 1920.] Bologna, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

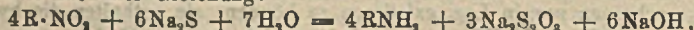
R. Ciusa, Über einige Salze von *p*-, *o*- und *m* chinoider Struktur. II. (I. vgl. Gazz. chim. ital. 50. I. 149; C. 1920. III. 278.) Wenn man das *p*-Nitrophenylhydrazon des Benzoylformaldehyds, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, das aus dem Nitrophenylhydrazon der Benzoylglyoxalsäure beim Erhitzen bis zum F. entsteht, in w. Xylollsg. mit alkoh. KOH behandelt, erhält man goldglänzende, blaue Kristalle eines *K*-Salzes, $C_{23}H_{15}O_4N_2K_2$. Die zugrunde liegende Verb. $C_{23}H_{17}O_4N_2$ krystallisiert aus A. in goldgelben Tafeln vom F. 199°. Nach Ansicht des Vfs. entsteht diese Verb. so, daß 1 Mol. der Aciform des Benzoylformaldehydnitrophenylhydrazons, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : N : N : C_6H_4 : NO_2H$, Nitrobenzol abspaltet; der übrig bleibende Rest $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : N \cdot N <$ vereinigt sich dann mit einem anderen $C_6H_5 \cdot CO \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_4NO_2$, Molekül Nitrophenylhydrazon, so daß der Verb. $C_{23}H_{17}O_4N_2$ nebenstehende Formel zukäme. Auch das *o*-Nitrophenylhydrazon des Benzoylformaldehyds liefert ein analoges *K*-Salz, $C_{23}H_{15}O_4N_2K_2$. Das *K*-Salz des Benzaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazons liefert bei der Hydrolyse das zugrunde liegende Hydrazon zurück. — *K*-Salz des Dimethylaminobenzaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazons, $C_{13}H_{16}O_3N_4K$. Violette, metallglänzende Blättchen, zl. in Aceton, zwl. in absol. A. Gibt bei der Hydrolyse das zugrunde liegende Hydrazon zurück. — *Na*-Salz des Benzaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazons, $C_{13}H_{16}O_3N_4Na$. Violette Pulver. Die früher (l. c.) beschriebenen grünen Salze der drei Nitrobenzaldehydphenylhydrazone, $KO_2N : C_6H_4 : C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, scheinen nur in Lsg. existieren zu können; sie enthalten die hydrazenartige Gruppe $>C : C : N \cdot NR_2$ und verhalten sich zu den Hydrazenen wie die Chinoketene zu den Ketenen. — *Mono-K*-Salz des *p*-Nitrobenzaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazons, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N : N : C_6H_4 : NO_2K$. In alkoh. Lsg. mit alkoh. KOH. Braunes, krystallinisches Pulver. Violett l. in A. und Aceton. — *Di-K*-Salz des *p*-Nitrobenzaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazons, $KO_2N : C_6H_4 : C : N : N : C_6H_4 : NO_2K$. Aus der Acetonlsg. des Mono-*K*-Salzes mit alkoh. KOH. Braunes, krystallinisches Pulver, mit blauer Farbe l. in Aceton. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. II. 146—50. [13/8. 1920.] Bologna, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

E. Fourneau und J. Ranedo, Aminoalkohole abgeleitet vom Aminopropanol-anilin. $C_6H_5NH \cdot CH_2CHOH - CH_2 - NR_2$. — *Paraphenetidindimethylaminopropanol*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2N(CH_3)_2$. Man läßt Phenetidid und Epichlorhydrin k. einige Tage aufeinander wirken, siedet dann in Bzl. mit Dimethylamin. Kp_{14} 212°. F. 79°. — *Paratoluidindimethylaminopropanol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2N(CH_3)_2$. Darst. analog aus *p*-Toluidin, Epichlorhydrin und Dimethylamin. F. 72°, Kp_{12} 190°. L. in Bzl. — *Methylanilindimethylaminopropanol*, entsprechend mit Monomethylanilin, Kp_{14} 168°. Fl. Chlorhydrat hygroskopisch. — *Anilindimethylaminopropanol*, F. 84°, Kp_{11} 195°. — *Äthylanilindimethylaminopropanol*, Kp_{15} 195°. Benzoylverb. F. 139°. — *Metanitrilanilindimethylaminopropanol*, F. 95°. — *Orthoanisidindimethylaminopropanol*, Kp_{30} 198—200°. — Die anästhetisierende Wrgk. dieser Körperklasse ist geringer, als beim Stovain. (Ann. soc. espanola Fis. Quim. [2] 18. 133—39. [April 1920.] Madrid und Paris, Inst. PASTEUR.) A. METEB.

Frédéric Beverdin, *Über die Nitrierung des Methylen-di-p-phenetidins. Beitrag zur Kenntnis der durch Einwirkung von Formaldehyd auf p-Phenetidin erhaltenen Verbindungen.* Methylendi-p-phenetidin, $\text{CH}_2(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$, wird bei Behandlung mit 45% HNO_3 bei Zimmertemp. nicht nitriert, sondern geht in das Nitrat einer neuen Base vom F. 132° über, deren Zus. noch nicht sichergestellt. Doch ist sie verschieden von der von GOLDSCHMIDT (Chem.-Ztg. 25. 178; C. 1901. I. 755) durch Einw. von 33%igem HCOH auf p-Phenetidin in stark salzsaurer Lsg. erhaltenen Substanz von F. 140°. Der Vers. von GOLDSCHMIDT wird wiederholt. Außer der von ihm beschriebenen Base vom F. 140° konnten aus den Mutterlaugen 2 andere Prodd. isoliert werden, die die FF. 107° und 200° besaßen. Das Hauptprod. vom F. 140° läßt sich mit HNO_3 nicht in die Base vom F. 132° überführen. Die Base vom F. 132° bildet kleine prismatische Krystalle, unl. in W., l. in verd. Säuren, l. in A. und Ä. Sie ist nicht diazotierbar. Das Nitrat kristallisiert in prismatischen Nadeln vom F. 159°, l. in W., A. und Eg., unl. in Bzl. und Aceton. Nitrosoderivat. Krystalle vom F. 217°, wl. in A., ll. in Eg. Es enthält 2 NO-Gruppen. Acetylderivat. Prismatische Nadeln vom F. 237°, ll. in A., Bzl., Eg., wl. in Ä., swl. in Lg. Es enthält 2 Acetylgruppen. Die Base vom F. 107° entsteht als Nebenprod. bei der Einw. von 36 ccm 33% HCOH -Lsg. auf 18 g p-Phenetidin in einer Lsg. von 300 ccm W. und 35 ccm HCl . Prismatische Krystalle, nl. in Ä., ll. in A. und Lg. Sie ist nicht diazotierbar. Chlorhydrat. Nadelchen, ll. in W. Base vom F. 200°. Nadelchen, wl. in A. — Läßt man den HCOH in Ggw. starker HNO_3 (45%) auf p-Phenetidin einwirken, so entsteht das Nitrat der Base vom F. 132°. Bei Anwendung sehr verd. HNO_3 bildet sich das Nitrat der Base vom F. 140° neben der bei 200° schm. Verb. (Helv. chim. Acta 4. 580–88. [17/5.] Genf. Univ.-Lab.)

OHLE.

Anguste Billiet und Louis Kreitmann, *Über das 6-Aminopiperonal und seine Derivate.* Die Red. von 6-Nitropiperonal gelingt in guter Ausbeute, wenn man vorher die Aldehydgruppe durch Kondensation mit einem primären, aromatischen Amin schützt und das Kondensationsprod. in alkoh. Lsg. mit Na_2S reduziert. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:



ist also von keiner S-Abscheidung begleitet. Die Hydrolyse der Reduktionsprod. wird durch Kochen mit schwach alkal. gemachten W. bewerkstelligt, wobei gleichzeitig die zur Deckung der COH-Gruppe verwendeten Amine mit den Wasserdämpfen fortgeführt werden.

Experimenteller Teil. 6-Nitropiperonyliden-p-toluidine. Durch Erhitzen der Komponenten auf 120–130° Ausbeute 75%. Lange, strohgelbe Nadeln, die sich im Sonnenlicht schnell tiefrot färben. F. 121,5°, sl. in Bzl. und Essigester, wl. in A., Ä. u. Lg. — 6-Nitropiperonyliden-o-toluidin. Kleine, gelbe Nadeln vom F. 128°. Färben sich im Licht ziegelrot; ll. in Bzl., wl. in A. u. Lg. — 6-Nitropiperonyliden-p-anisidin. Gelbe, glänzende Blättchen vom F. 125,5°. — 6-Aminopiperonyliden-p-toluidin kristallisiert aus A. in gelben Blättchen, aus Lg. in Nadelchen vom F. 134,5°, sl. in Ä., Bzl. und Essigester. Sie röten sich augenblicklich in Ggw. der geringsten Menge einer Säure. — 6-Aminopiperonyliden-o-toluidin. Aus Lg. strohgelbe Blättchen vom F. 116°. — 6-Aminopiperonyliden-p-anisidin kristallisiert aus A. in Blättchen oder aus Lg. in langen, strohgelben Nadeln vom F. 162°, sl. in Ä., Bzl. und Chlf. — 6-Aminopiperonal. Große, strohgelbe Prismen vom F. 107°; nicht destillierbar u. nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Reduziert ammoniakalische Ag-Lsg., reagiert nicht mit NH_3 u. gibt keine Bisulfitverb. Verd. Säuren verwandeln es in eine rote, amorphe M. Das Chlorhydrat fällt aus der äth. Lsg. der Base beim Durchleiten von HCl -Gas in kleinen farblosen Nadelchen, die sich durch Luftfeuchtigkeit sofort rot färben. Es zers. sich,

ohne zu schm. Das *Chloromercurat* krystallisiert aus W. in kleinen Nadelchen, die sich bei 133° zers. — *Acetylderivat*, Nadeln vom F. 161°. — *Benzoylverb.* Hellgelbe, lange Nadeln vom F. 187,5°. — *Phenylhydrazon*, farblose Blättchen vom F. 222°, die sich an der Luft bräunen. — *Phenylhydrazon des Acetylaminoipiperonals*. Nadeln vom F. 205°, ll. in Chlf. A., Essigester und Aceton, wl. in Bzl. — *Oxim*, F. 184°.

6-Brompiperonal. Aus Aminopiperonal durch Diazotierung in essigsaurer Lsg. nach der SANDMEYER'schen Methode, Ausbeute 18%. — *6-Chlorpiperonal*. Ausbeute 18%, Nadeln vom F. 113°; all. in Chlf. und Bzl., zl. in A., Ä. und Lg., n. l. in W. — *6-Jodpiperonal*, Ausbeute 53%, kleine Nadelchen, F. 111°. Der Ersatz der NH₂-Gruppe durch CN gelang nicht, auch dann, wenn das Oxim versandmeyert wurde. In diesem Falle entstand das *6-Diazoimidopiperonal* in einer Ausbeute von 30%. Es bildet weiße Flocken, die sich im Licht bräunen u. bei 122° schm. Es riecht süßlich. Ll. in Bzl., zl. in Lg. und A., woraus es in langen Nadeln krystallisiert. — *Phenylhydrazon*, F. 136°. — *p-Nitrophenylhydrazon*, F. 168°. — *6-Aminopiperonal* liefert mit Acetaldehyd kein faßbares Kondensationsprod. — *6,7-Methylenedioxychinolin*. Durch 1—1½-stdg. Erwärmen von 6-Aminopiperonal und Aceton in schwach alkal. Lsg. auf dem Wasserbad. Nadeln vom F. 150°. Ll. in A. und Bzl., wl. in Lg. Geht nicht mit Wasserdämpfen über. — *Chlorhydrat*, aus der äth. Lsg. der Base und HCl-Gas. Kleine Nadelchen. — *Chloromercurat*, lange Nadeln vom F. 208°. — *Pikrat*, kleine gelbe Nadelchen, F. 182°. — *Chloroplatinat*, F. 261°. — *Jodmethylat*, weiße Flocken, F. 273°. — *2,3-Dimethyl-6,7-methylenedioxychinolin*. Aus 6-Aminopiperonal und Methyläthylketon. Lange Nadeln vom F. 145° und Kp. 328—329°. Es ist flüchtig mit Wasserdämpfen, l. in Aceton, Lg. u. Ä. — *Chlorhydrat*. Nadeln, die sich, ohne zu schmelzen, zersetzen. — *Chloromercurat*. Aus W. Nadeln vom F. 282—284°. — *Pikrat*. Kleine, gelbe Blättchen aus A., F. 236°. — *Chloroplatinat*. Aus verd. HCl lange, orangefarbige Nadeln vom F. 273°. — *Jodmethylat*. Aus A. lange, strohgelbe Nadeln vom F. 249—250°. — *6,7-Methylenedioxy-α-phenylchinolin*. Aus 6-Aminopiperonal und Acetophenon in alkoh. Lsg. Tafeln vom F. 109°, ll. in A. und Bzl., wl. in Lg. — *Chlorhydrat*. Hellgelbe Plättchen vom F. 272°. — *Chloromercurat*. Kleine Nadeln vom F. 258—259°. — *Pikrat*. Aus A. kleine, zu Haufen zusammengeballte, gelbe Nadeln, F. 195°. — *Chloroplatinat*. Aus verd. HCl Blättchen. — *Jodmethylat*. Gelbe Blättchen vom F. 213° unter Zers. (Helv. chim. Acta 4. 588—99. [19/5.] Genf, Univ.-Lab.)

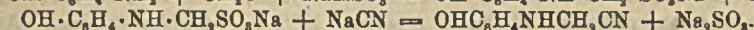
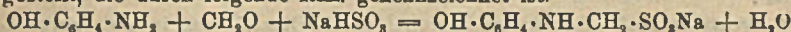
OHLE.

Max Bergmann und Fritz Radt, Notiz über Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Chlorid und Anhydrid der Benzoesäure. Versetzt man eine Lsg. von *Benzoylchlorid* in trockenem Chlf. mit wasserfreier H₂SO₄, so krystallisiert nach kurzer Zeit eine *Verb. C₇H₇O₂ClS* in Form von prismatischen Nadeln oder kompakteren Formen; bei Kühlung erhält man Drusen. Ausbeute mindestens 55% der Theorie. F. 52—53° nach Sinterung. Über P₂O₅ einige Tage unverändert haltbar, zers. sich rasch an der Luft. Ll. in Ä., w. Chlf. und Bzl., zwl. in CCl₄ und CS₂, swl. in PAe. Wird von W. unter Aufkochen und B. von Benzoesäure augenblicklich zers. Beim Zusammenbringen mit feuchten Lösungsmitteln erfolgt sofort Gasentw. Bei der Einw. von PCl₅ entstehen schon in der Kälte *Benzoylchlorid* und *Chlorsulfosäure*. — *Benzoesäureanhydrid* gibt in w. CS₂ mit 100%ig. H₂SO₄ eine *Verb. C₁₄H₁₂O₇S*. Ausbeute über 92% der Theorie. Nadeln oder Prismen. F. 70°, völlig geschmolzen erst bei 72°; E. 69°. Ll. in Ä., Bzl., Chlf., l. in w. PAe., zwl. in CS₂. Mit W. entsteht Benzoesäure, mit PCl₅ *Benzoylchlorid* und *Chlorsulfosäure*. — Es erscheint nach Obigem fraglich, ob, wie häufig angenommen wird, bei Acylierungen in Ggw. von H₂SO₄ gemischte Anhydride von Carbonsäuren und H₂SO₄ als wirksames Agens anzunehmen sind. Jedenfalls wird die katal.

lytische Wrkg. der H_2SO_4 durch B. von Additionsprodd. ebenso gut erklärt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1652—55. 9/7. [1/6.] Berlin-Dahlem. Kaiser-WILHELM-Institut f. Faserstoff-Chemie.)

RICHTER.

L. Galatis, *Über einige Derivate des p-Oxyphenylglycins*. Aus Nitril des p-Oxyphenylglycins, $OH \cdot C_6H_4 \cdot NHCH_2CN$, wurde nach der Methode von BUCHERER dargestellt, die durch folgende Rkk. gekennzeichnet ist.

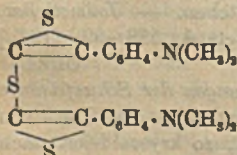


Ausbeute 80% der Theorie. Plättchen vom F. 100° , ll. in A., Ä. und W., wl. in W. von 0° . Zers. sich bei Erhitzen über den F. Die wss. Lsg. des Nitrils gibt mit $FeCl_3$ eine fuchsinrote Farbe, die nach einigen Minuten wieder verschwindet. Durch Verseifung mit sd. n. NaOH erhält man 65% der entsprechenden Säure. — *Acetylverb.* Durch Behandlung einer alkal. Lsg. des Nitrils mit Acetanhydrid. Krystalle vom F. 75° , ll. in A., Ä., Bzl., wl. in W. und Lg. — Das *Halbnitril* der p-Oxyphenylaminodiessigsäure, $OHC_6H_4N(CH_2CN)(CH_2COOH)$, entsteht augenscheinlich durch 3-stdg. Kochen der wss. Lsg. des oben beschriebenen Nitrils mit der äquimol. Menge chloressigsäuren Na. Amorphe M. l. in A., n. l. in Ä. — p-Oxyphenylamidodiessigsäure, $OH \cdot C_6H_4N(CH_2COOH)_2$, entsteht neben p-Oxyphenylaminoessigsäure durch Kochen äquimol. Mengen p-Amidophenol und Chloressigsäure in alkal. Lsg. Kleine Nadeln, die sich bei 160° ohne Braunfärbung zers., wl. in A., W. und Ä. Die Säure rötet Methylorange und zers. Sulfit. Sie gibt mit $FeCl_3$ eine Blaufärbung. — *Na-Salz* bildet kleine Krystalle, n. l. in A., ll. in h., wl. in k. W. — *Acetylverb.* Krystalle vom F. 95° , ll. in W., wl. in A. (Helv. chim. Acta 4. 574—79. [13/5.] Genf, Chem.-techn. Lab. d. Univ.)

OHLE.

Angelo Contardi, *Einige Umwandlungen des Trioxyethylens*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. II. 321—24. 21/11.* 1920. — O. 1921 III. 629.) POSNER.

F. Consonno und A. Cruto, *Synthese einiger basischer Farbstoffe durch Kondensation von Acetylen mit aromatischen Basen*. Wenn man bei 150° einen Strom von Acetylen in eine Lsg. von S in Anilin leitet, entsteht *Dithiooxanilid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, indem wahrscheinlich primär *Thiooxalsäure*, $HSCS \cdot CSSH$, gebildet wird, die sekundär mit dem Anilin reagiert. Nimmt man an Stelle des Anilins Dimethylanilin, so entsteht eine *Verb.* $C_{10}H_{10}N_2S_2$, der die Vf. neben-



stehende Konst. zuschreiben. Daneben entsteht eine schwefelfreie, sehr leicht oxydierbare Substanz, die wahrscheinlich *Dodekamethylhexaaminohexaphenyläthan*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C-C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, ist, da sie bei der Oxydation *Methylviolett*, bezw. *Hexamethyltriaminotriphenylcarbinol*, $HO \cdot C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_3$, liefert, also dem GOMBEBG'schen Triphenylmethyl oder Hexaphenyläthan

ähnelt. Offenbar entsteht aus der Thiooxalsäure zunächst die dem Dithiooxanilid entsprechende *Verb.* $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot CS \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, die sich dann mit überschüssigem Dimethylanilin kondensiert. Läßt man analog Acetylen auf S u. Phenyl- α -naphthylamin einwirken, so entsteht anscheinend die analoge *Verb.* $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot CS \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, denn bei der weiteren Kondensation mit Dimethylanilin erhält man *Viktoriablau*, bezw. *Tetramethylnaphthyltriaminotriphenylcarbinol*, $HO \cdot C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_3[C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7]$.

Versuche. *Dithiooxanilid*, $C_{14}H_{12}N_2S_2$. Goldgelbe Blättchen, F. 133° , unl. in Säuren, ll. in Alkalien. — *Verb.* $C_{30}H_{20}N_2S_2$ (Konst. s. oben), l. in Bzl., braunes Pulver aus Bzl. + Lg., F. 153° , ll. in CS_2 , Chlt., zwl. in A. und Ä., unl. in Alkalien und verd. HCl, ll. in konz. HCl. Der in Bzl. unl. Teil des Kondensationsprod. ist ll. in verd. HCl, färbt sich an der Luft schnell violett und gibt mit PbO_2 *Methylviolett*. — *Verb.* $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot CS \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. Pulver. Gibt

beim Erhitzen mit Dimethylanilin auf 130° und darauffolgender Oxydation *Viktoria-blau*. (Gazz. chim. ital. 51. I. 177—83. April. [Jan.] Turin, Polytechnikum.) Po.

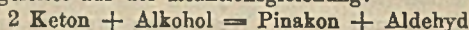
F. Lavilla Llorens, *Kondensation des Salicylaldehyds mit Thymol*. Salicylaldehyd vereinigt sich mit zwei Mol. Thymol zu Triphenylmethanderiv., welche in jedem Benzolkern eine Hydroxylgruppe besitzen. $\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\cdot\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_7)_2$. Zur Darstellung des *Hydroxyphenyläthymolmethans* mischt man ein Mol. Salicylaldehyd mit zwei Mol. Thymol, fügt tropfenweise verd. H_2SO_4 (5 Säure + 1 H_2O) hinzu und kühlt. Wenn alles erstarrt, erwärmt man noch einige Minuten im Wasserbad. Umkrystallisieren aus A. L. in Ä., Aceton, Amyl-A., Bzn. F. 185°. Enthält 1 Mol. Krystall-A. Acetylierung in Pyridin mit Essigsäureanhydrid. Benzoylierung in Sodalg. Prod. F. 126—127°. Methylester mit Dimethylsulfat. F. 137—138°. Äthylester mit Jodäthyl und Soda. F. 77—78°. Bei allen diesen Verbb. treten alle drei Hydroxylgruppen in Rk. *Tribromhydroxyphenyläthymolmethan* durch Bromieren in Lsg. in Eg. L. in A., Ä., Eg. und Alkalien. F. 170°. Jodderiv. Lsg. in Sodalg. Jod in Lsg. von KJ zufügen. Das Prod. enthält 3 Atome J. L. in A. und Ä. F. 111°. — Durch doppelte Umsetzung der Alkali verb. mit Metallsalzen lassen sich Verbb. von Pb, Cu und Fe erhalten. (Ann. soc. espanola Fis. Quim. [2] 18. 139—47. [April 1920.] Madrid, Org. chem. Univ.-Lab.) A. MEYER.

W. D. Cohen, *Die Reduktion aromatischer Ketone. II.* (I. Mitt. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 38. 113; C. 1919. III. 160.) *Photochemische Untersuchungen. Kapitel IV.* Vf. prüft verschiedene Alkohole auf die Fähigkeit, *Benzophenon* im Sonnenlicht zu reduzieren. Es wird in allen Fällen, in denen überhaupt eine Rk. stattfindet, in *Benzopinakon* übergeführt. Die Entstehungen von Benzhydrol wurde niemals beobachtet. Es ist daher als sekundäres Reduktionsprod. des Benzophenons zu betrachten, das aus dem anfangs gebildeten Pinakon durch weitere Red. entsteht. W. verzögert die Rk. sehr stark. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Untersuchter Alkohol	Red.-Vermögen	Vers.-Dauer	Umwandlungsprod. d. Alkohols
1.	Methylalkohol	fast quantitativ red.	über 14 Tage	HCOH
2.	Äthylalkohol	" " "	5 Tage	CH_3COH , Spuren Harz
3.	n-Propylalkohol	" " "	einige Tage	CH_3COH , Spuren Harz
4.	Isopropylalkohol	" " "	" "	CH_3COCH_3
5.	Isobutylalkohol	" " "	" "	Aldehyd, wenig Harz
6.	1-Heptylalkohol	" " "	5 Tage	Heptanal
7.	2-Octylalkohol	" " "	einige Tage	Methylheptanon
8.	Cetylalkohol	nicht red.	" "	
9.	Allylalkohol	fast quantitativ red.	7 Tage	Acrolein
10.	Dimethyläthylcarbinol	nicht red.	7 "	
11.	Diäthylmethylcarbinol	ca. 15% red.	3 Monate	
12.	Dipropylmethylcarbinol	" 30 " "	2 "	
13.	Geraniol	" 17 " "	2 "	Citral
14.	Citronellol	nicht red.	3 "	
15.	Cyclohexanol	über 90% red.	2 "	Cyclohexanon
16.	Benzylalkohol	ca. 80% red.	3 "	{ 5% Triphenylglykol, Harz, wenig Benzaldehyd, kein Hydrobenzoin*)
17.	Phenyläthylalkohol	" 45 " "	2 "	Phenylacetaldehyd
18.	Benzhydrol	quantitativ red.	1 "	Benzophenon
19.	Cinnamylalkohol	nicht red.	1 "	

*) Vgl. CIAMICIAN u. SILBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1575; C. 1903. I. 397.

Kapitel V. Systematische Untersuchung über die photochemische Reduktion aromatischer Ketone. Die Red. aromatischer Ketone ist eine photochemische Rk., daher die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konz. des Benzophenons. Die Oxydation des Alkohols dagegen ist eine rein chemische Rk., ihre Geschwindigkeit daher eine Funktion der Alkoholkonz. Dies kommt in der vom Vf. aufgestellten Formel zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit zum Ausdruck. Sie ist abgeleitet aus der Reaktionsgleichung:



und hat folgende Form: $\frac{d\text{Pinakon}}{dt} = KL C_{\text{Alkohol}}$, worin K eine Konstante und L

die Lichtmenge bedeuten. Die Umsetzung ist nicht umkehrbar. Ihr thermischer Koeffizient ist 1,1 für 10°. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt einerseits von der Wahl des Alkohols, andererseits — und zwar in viel stärkerem Maße — von der Art des Ketons ab. Die substituierten Benzophenone werden viel langsamer angegriffen als die Muttersubstanz. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten zweier Ketone in verschiedenen Alkoholen ist konstant. Die aktiven Strahlen liegen im violetten Teil des Spektrums, und zwar im Gebiet von 404,7—407,8 μ . Die aktiven Strahlen werden von den Ketonen absorbiert. Auch Ketone, die nicht durch Strahlenwirkung reduziert werden, absorbieren im gleichen Spektralgebiet. Die Absorption ist selektiv. In einem Gemisch zweier Ketone absorbiert daher das eine einen Teil des für die Red. des anderen nötige Licht, so daß die Menge des erhaltenen Pinakongemisches nicht gleich ist der Summe der bei getrennter Reduktion der beiden Komponenten gewonnenen Pinakonausbeuten. Doch zeigten sich von dieser Regel Abweichungen, für die Vf. noch keine Erklärung geben kann. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 243—79. 15/3. 1921. [Juli 1919.] Delft.) OHLE.

Richard Willstätter und Ernst Waldschmidt-Leitz, *Über hydrierte Phenyl-naphthylmethan-carbonsäuren.* (V. Mitt. über Hydrierung aromatischer Verbindungen mit Hilfe von Platin.) (IV. Mitt. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 113; C. 1921. I. 757.) Es wurde gefunden, daß die nach FRIEDEL und CRAFTS aus Phthalsäureanhydrid leicht darstellbaren Ketonensäuren, z. B. o-Benzoylbenzoesäure und o-Naphthoylbenzoesäure, direkt mit Pt und H₂ in die perhydrierten alicyclischen Carbonsäuren übergeführt werden können, was bei der Knappheit an Fettsäuren von Bedeutung war. Dabei erfolgt zunächst Kernhydrierung, dann Red. der Ketongruppe. Die Erdalkali- und Schwermetallsalze der Perhydronaphthylmethanbenzoesäuren zeichnen sich durch Löslichkeit in KW-stoffen aus, die Alkalisalze sind Seifen. — Perhydrodiphenyllessigsäure, (C₆H₁₁)₂CH·CO₂H. Aus Diphenyllessigsäure mit Pt ohne Aktivator. Perlmutterglänzende, rhombische Täfelchen, F. 137°. Sll. in A., Ä., Bzl., ll. in Eg., zwl. in PAe. Na-Salz, ll. in überschüssiger Soda, die Lsg. ist gegen KMnO₄ beständig. K-Salz, fettige, verreibbare M. Cu-Salz, hellblaue Nadeln. Fe^{III}-Salz, gelbe Nadeln. Ag-Salz, farblose Nadeln, unl. in Ä. Pb-Salz, l. in Bzl., wl. in Ä. — Perhydro-o-benzylbenzoesäure, C₆H₁₀(CH₂·C₆H₁₁)·CO₂H. Durch Hydrierung von o-Benzylbenzoesäure mit O-beladenem Pt, ohne Abscheidung eines Zwischenprod. Sirup, wahrscheinlich Gemisch der cis-trans-Isomeren. Sll. in Eg. u. Ä., ll. in Soda, darin gegen KMnO₄ beständig. Die Lsg. des K-Salzes schäumt fast nicht und scheidet beim Stehen nur wenig saures Salz ab. Ca-, Pb-, Cu-Salz, l. in Ä. und Bzl. Ag-Salz, unl. in Ä. — α -Naphthylmethan-o-benzoesäure, C₁₀H₇·CH₂·C₆H₄·CO₂H. Aus o- α -Naphthoylbenzoesäure. Diese wird aus Phthalsäureanhydrid und Naphthalin in Bzl. mit stöchiometrischen Mengen AlCl₃ gewonnen, namentlich in der Wärme neben viel β -Naphthoylbenzoesäure, die in Eg. u. anderen Solvenzien ll. ist. Monoklin-sphenoidische (STEINMETZ) Tafeln aus Essigester vom F. 174°. Krystallisiert aus A. mit 1 Mol. C₄H₈O. Zur Red. zur Naphthylmethanbenzoesäure wurde die Säure in CuSO₄-haltiger ammoniakalischer Lsg. mit Zn-Staub

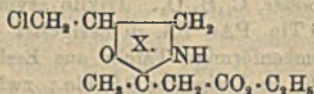
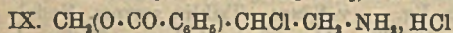
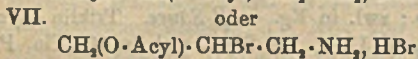
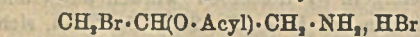
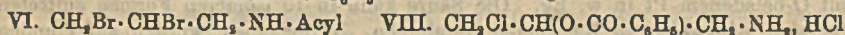
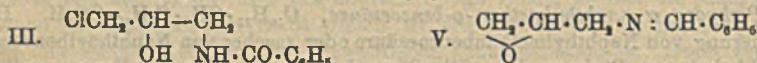
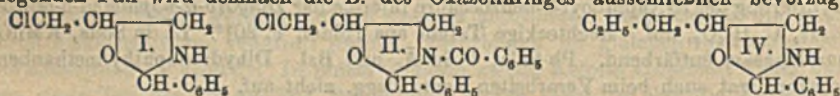
im NH_3 -Strom gekocht (vgl. ELBS und KLEVER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 41. 1. 121. 145; C. 90. I. 320. 483; SCHOLL und SEER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1080. Anm.; C. 1911. I. 1847). Ausbeute 63% der Theorie. Triklin asymm. rhombenähnliche und spießförmige Blättchen aus A. und aus Bzl., F. 146°. Ll. in Ä., Essigester, Chlf., zll. in der Kälte in A., Bzl. und Eg., ll. in der Wärme, swl. in PAe. Ll. in k. Soda, die Lsg. ist gegen KMnO_4 beständig, wird aber allmählich oxydiert. Das Alkalisalz gibt flockige Ndd. mit Ca-, Ba-, Zn-, Cu-, Fe^{III} - und anderen Salzen; Pb-, Cu-Salz, ll. in Ä. und Bzl.; Ca-, Ag-Salz, unl. in Ä. und Bzl. — Bei der Hydrierung der Naphthylmethanbenzoesäure in w. Eg. läßt sich im Gegensatz zu dem bei Bzl. u. Naphthalin beobachteten eine Dihydrosäure als Zwischenprod. isolieren. *Dihydronaphthylmethanbenzoesäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Dünnp Prismatische Krystalle aus A., F. 163°. In der Kälte in A., Bzl. u. Essigester zll., in der Wärme ll., in k. Chlf. ll., swl. in PAe.; bei 20° l. in 36 Tln. Eg. (Naphthylmethanbenzoesäure: 18 Tle.). Wl. in Soda bei Zimmertemp., ll. bei Handwärme; die Lsg. entfärbt KMnO_4 auffallend langsam, jedoch rascher als Naphthylmethanbenzoesäure. Br wird in CCl_4 augenblicklich entfärbt. Cu- und Pb-Salz krystallisieren aus Ä. und Bzl. in Nadeln. Ca-, Ag-Salz, unl. in Ä. und Bzl. — Analog tritt bei der Hydrierung der α -Naphthoyl-o-benzoesäure intermediär *Dihydro- α -naphthoyl-o-benzoesäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$, auf. Rechteckige Tafeln aus Toluol, F. 201°. Ll. in Soda, KMnO_4 nur langsam entfärbend. Pb-Salz, l. in Ä. und Bzl. Dihydronaphthylmethanbenzoesäure trat auch beim Verarbeiten Konz. Lsgg. nicht auf.

Perhydro- α -naphthylmethan-o-benzoesäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_{10}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Durch Hydrierung von Naphthylmethanbenzoesäure oder rascher von Naphthoylbenzoesäure mit O-beladenem Pt in w. Eg. Die Säure kann in 16 isomeren Formen auftreten, die sich paarweise zu Racematen vereinigen. 4 derselben wurden aufgefunden. α -Säure, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Triklin asymm. Prismen aus PAe., F. 129°. Bei 20° l. sich in 100 Tln. PAe. 2,4, in Essigester 4,4 Tle.; zwl. in Eg. — β -Säure. Triklin asymm. rhombenförmige Tafeln aus Essigester, F. 114°. Bei 20° l. sich in 100 Tln. PAe. 10,6, in Essigester 9,8 Tle.; zwl. in Eg. — γ -Säure. Triklin asymm. Nadeln aus Essigester, F. 94°. Bei 20° l. sich in 100 Tln. PAe. 32, in Essigester 28 Tle., in Eg. 3,3 Tle. — Die δ -Säure, F. 82—84°, krystallisiert sehr schwer und konnte noch nicht völlig rein erhalten werden. 100 Tle. Eg. l. bei 20° 14,3 Tle. Sll. in PAe. und Essigester. — Alle Säuren sind in A., Bzl. und CS_2 in der Kälte ll., in der Wärme all. Wl. in k. 7,5%ig. Soda, beim Erwärmen entstehen beim Abkühlen erstarrende Tropfen von Na-Salz. Beim Verdünnen erfolgt Lsg., auf Zusatz von Soda wieder Ausscheidung. Die wss. Lsgg. der Alkalisalze erleiden hydrolytische Spaltung unter Abscheidung von sauren Salzen und schäumen stark, jedoch bleibt der Schaum nicht so lange wie bei guten Seifen bestehen. Die Salze fühlen sich seifig-harzig an und werden von CaCl_2 und Schwermetallsalzen gefällt. Ca-Salze, ll. in Ä. und Bzl. Pb- und Cu-Salze, ll. in Ä., Bzl. und PAe., das letztere mit blauer Farbe. Hg-Salze, all. in Ä. u. Bzl. Ag-Salze, l. in Bzl., wl. in Ä. Nimmt man als Maß des Emulgiervermögens der Seifen die Verminderung der Grenzflächenspannung zwischen verd. Lauge und der Lsg. der Carbonsäuren in KW-stoffen, so ist die Wrkg. der Perhydrodiphenylelessigsäure fast unmerklich, während die Säuren $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ ungefähr einer Fettsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ entsprechen, also Stearinsäure bei weitem nicht erreichen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1420—30. 9/7. [4/4] München, Bayer. Akad. Wiss.)

RICHTER.

Max Bergmann, Fritz Radt und Erwin Brand, *Über das 2-Phenyl-5-chlor-methyloxazolidin*. (Vgl. BERGMANN, BRAND, DREYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 936; C. 1921. III. 227.) Das aus Epichlorhydrin u. NH_3 erhältliche 1-Chlor-2-oxypopylamin-3 liefert mit Benzaldehyd bei gleichzeitiger Abspaltung von HCl 2-Phenyl-5-chlormethyloxazolidin (I), dessen Konst. außer durch seine B. aus Epichlorhydrin u.

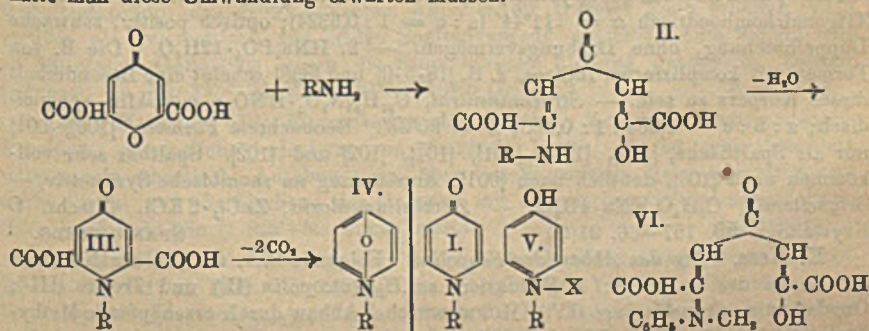
seine Beziehungen zum Allylamin (s. u.) durch die Benzoylierung sichergestellt ist, da nach Abspaltung von Benzaldehyd aus dem Zwischenprod. (II.) Chloroxypropylbenzamid (III.) erhalten wird. Bei der Einw. von Na-Äthylat auf das Oxazolidin entsteht neben 2-Phenyl-5-äthoxymethyloxazolidin (IV.) eine wahrscheinlich als die Benzaldehydverb. des Epiphydrinamins (V.) zu formulierende Verb., denn die Spaltung der Verb. mit HCl nach vorheriger Behandlung mit alkoh. NH_3 in der Kälte liefert α, γ -Diamino- β -oxypropan. — Bei der Bromierung acylierter Allylamine bilden sich, wie später mitgeteilt werden wird, neben den n. Dibromiden (VI.) in beträchtlicher Menge Salze von halogenhaltigen Estern (VII.), die auch aus den Dibromiden durch Erhitzen mit W. erhalten werden können. Die Stellung des Halogens wurde bei der Chlorierung des Allylbenzamids aufgeklärt. Hierbei entsteht neben Dichlorpropylbenzamid salzsaures Chlorbenzoyloxypropylamin, für das Formel VIII. vor Formel IX. bei weitem zu bevorzugen ist, da nur mit ihrer Hilfe der mit Alkali erfolgende Übergang in Chloroxypropylbenzamid (III.) ungezwungen nach den neueren Erfahrungen über Acylwanderung erklärt werden kann. Dies ist von Interesse, da das Halogen sowohl in β - als auch in γ -Brompropylbenzamid starke Tendenz zur Rk. mit der Benzamidgruppe zeigt. Im vorliegenden Fall wird demnach die B. des Oxazolinringes ausschließlich bevorzugt.



Experimenteller Teil. Die nach SCHIFF (Gazz. chim. ital. 21. II. 4) aus Epichlorhydrin, Acetessigester und NH_3 entstehende, als Oxazolidin (X.) zu formulierende Acetessigesterverb. des Aminochlorhydrins wurde durch Schütteln mit 2,5-n. HCl in salzsaures Aminochlorhydrin und weiter mit Benzaldehyd und K_2CO_3 in der Kälte in 2-Phenyl-5-chlormethyloxazolidin verwandelt. Ausbeute 80% der Theorie. Zu Büscheln vereinigte Nadeln aus $\text{CCl}_4 + \text{PAe.}$, F. 82–83°. Ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, in A. und CCl_4 nur in der Wärme, wl. in PAe., swl. in W. — Mit Benzoylchlorid und Pyridin in Chlf. entsteht nach Spaltung des Reaktionsprod. mit 5-n. HCl [γ -Chlor- β -oxypropyl]-benzamid (III). Ausbeute 79% der Theorie. Sechseckige Tafeln aus Essigester oder Aceton durch PAe., F. 107–108° (korr.). Ll. in A. und Aceton, l. in Chlf., w. Essigester, h. W., zwl. in Bzl., Ä., swl. in k. W. Die wss. Lsg. ist neutral gegen Lackmus. — 2-Phenyl-3-p-nitrobenzoyl-5-chlormethyloxazolidin $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$. Prismen oder Tafeln. F. 120–122° (korr.). Ll. in Chlf., Essigester, Aceton, h. Bzl., h. A., zwl. in Ä., swl. in PAe. und W. Bei der Spaltung mit HCl entsteht [γ -Chlor- β -oxypropyl]-p-nitrobenzamid $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$. Nadeln aus Bzl., F. 110–112°. Ll. in A., Essigester, Aceton, l. in Chlf. und Bzl., wl. in Ä., PAe. und W. — Phenyläthoxymethyloxazolidin (IV.). Aus Phenylchlormethyloxazolidin und alkoh. KOH oder Na-Äthylat bei 15–20°, neben Benzalepiphydrinamin. Kp.₁₁₁ ca. 127°. — Benzalepiphydrinamin (V.). Kp.₁₁₁ 102–104°. — α, γ -Diamino- β -oxypropan, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. Salzsaures Salz. Büschel- oder kreuzweise vereinigte Prismen, F. 175–177°. Hygroskopisch, ll. in W. u. verd. A., wl. in absol. A. u. Ä. Pikrat. Gelbe Prismen, F. 240–241°

(Zera). Oxalat. Lanzettförmige Krystalle, F. 215°. Ll. in W. mit gegen Lackmus neutraler Rk., wl. in A., Ä. und Essigester. — *Dichlorpropylbenzamid*, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, entsteht neben der folgenden Verb. beim Einleiten von Cl in die eiskalte Lsg. von Allylbenzamid (strahlighkrystallinische M., F. ca. 17°) in feuchtem Chlf. Sternförmige Nadeln aus Essigester und PAe., sintert bei 99°, F. 100—101° (korr.). L., außer in PAe. und W. — γ -Chlor- β -benzoyloxypropylaminchlorhydrat, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$. Aus wenig Eg. mit 1 Tropfen konz. HCl und viel Ä. umkrystallisiert. Büschelförmige, in k. W. zll. Nadeln, aus deren h. Lsg. auf Zusatz von wenig konz. HCl sechseckige, in k. W. schwerer l. Prismen krystallisieren. F. beider Formen 191° (korr.). Ll. in w. W., A., l. in w. Essigester, wl. in Ä. und PAe. — Beim Verreiben mit wenig k. W. und Versetzen mit der berechneten Menge n. KOH entsteht N-[γ -Chlor- β -oxypropyl]-benzamid vom F. 107—108° (korr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1645—52. 9/7. [1/6.] Berlin-Dahlem, Kaiser-WILHELM-Institut für Faserstoff-Chemie.) RICHTER.

Alexander P. Smirnoff, *Über die Konstitution von N-Arylderivaten des 4(γ)-Pyridons*. Dem einzigen bisher bekannten Vertreter dieser Körperklasse, dem 1-Phenylpyridon-4, wird allgemein die Formel I. zugeschrieben, obgleich sein Verh. besser der von O. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1308; C. 99. I. 1290) vorgeschlagenen Formel IV. entspricht. Vf. hat nun eine Reihe von Verb. desselben Typus dargestellt, das 1-(2-Methylphenyl)pyridon-4, das 1-(3-Methylphenyl)pyridon-4, das 1-(4-Methylphenyl)pyridon-4, das 1-(2,4-Dimethylphenyl)pyridon-4 und das 1-(1-Naphthyl)pyridon-4. Die Darst. erfolgte stets durch Kondensation der entsprechenden Amine mit Chelidonsäure bei 150—180°. Die Rk. verläuft in 3 Phasen, die durch die Formelbilder II.—IV. wiedergegeben werden. Zwischenprodd. vom Typus II. konnten in keinem Falle gefaßt werden. Daß solche Verb. indessen auftreten, geht aus der Tatsache hervor, daß Chelidonsäure auch mit Methylanilin reagiert, der Prozeß aber in dieser Phase stecken bleibt (vgl. Formel VI.) da infolge Fehlens des beweglichen H-Atoms am N eine H_2O -Abspaltung nicht eintreten kann. Aber auch in diesem Falle ist das Reaktionsprod. so labil, daß es bei den Isolierungsvers. wieder in seine Komponenten zerfiel. Die Etappe III. konnte beim 4-Methylphenylderivat festgehalten werden. Das Verh. dieser Verb. entspricht der Ketonformel. Die 1-Arylpyridone-4 bilden gut krystallisierende Salze, denen die FISCHERSche Formel V. zugeschrieben wird. In den freien Pyridonen läßt sich die Ketogruppe nicht nachweisen, ebensowenig werden Alkylhalogenide addiert. Die Auffassung dieser Verb. im Sinne der Formel IV. wird weiter dadurch bestätigt, daß diejenigen Vertreter, die in para-Stellung zum N im Benzolring ein freies H-Atom besitzen nicht in Nitrosoderiv. übergeführt werden können. Auf Grund der Formulierung I., in der sie als N-substituierte Aniline erscheinen, hätte man diese Umwandlung erwarten müssen.



Experimenteller Teil. *1-Phenylpyridon-4*. Aus Bzl. flache Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser, F. 105°; wasserfrei F. 125°, ll. in h. W., A., in Aceton, Essigester und Chlf., wl. in Bzl. und Ä., n. l. in PAe., FeCl₃-Lsg. erzeugt eine intensive Gelbfärbung. — *Chlorid* krystallisiert mit 1 Mol. W., das bei 105° entweicht, in schief abgeschnittenen Tafeln, wl. in A. — *Tetrachlorauriat*. Goldgelbe Nadelchen vom F. 188°, swl. in W. — *Hexachloroplateat*. Sehr feine Blättchen, F. 208° (sintern von 202° an) unter Zers. — *1-(2-Methylphenyl)pyridon-4*. Rhombische Tafeln vom F. 148°. Ist noch leichter l. wie die vorige Verb. *Chlorid*. Dünne Prismen mit 1 Mol. W., F. 131°. — *1-(5-Methylphenyl)pyridon-4*, F. 133—134°, all. in W. — *Chlorid*, enthält 3 Mol. W., F. 92—93°. — *Tetrachlorauriat*. Kurven gelber Nadelchen vom F. 122—123°. — *Hexachloroplatinat*, orangegelbe, flache Nadelchen vom F. 205° unter Zers. — *1-(4-Methylphenyl)-4-keto-1,4-dihydropyridin-2,6-dicarbon säure*. Derbe, gelbe Prismen vom F. 185°, wl. in h. W., n. l. in allen organischen Lösungsmitteln. — *Phenylhydräzon*, bräunliche, rosettenförmig vereinigte Blätter, F. unscharf bei 175° unter Zers. — *1-(4-Methylphenyl)pyridon-4*. Krystallisiert mit 2 Mol. W., F. 78°, wasserfrei, F. 142—143°. — *Chlorid* enthält 3 Mol. W. F. wasserfrei 208° unter Zers., wl. in W. — *Tetrachlorauriat*, feine, goldgelbe Blättchen, F. 178°. — *Hexachloroplateat*, F. 205° unter Zers. — *1-(2,4-Dimethylphenyl)pyridon-4*. Flache Nadeln, die 1 Mol. W. enthalten, F. 90°. — *1-α-Naphthylpyridon-4*, zu Rosetten vereinigte Täfelchen vom F. 173°, wl. in W., auch in organischen Lösungsmitteln, weniger l. als die vorhergehenden Verbb. (Helv. chim. Acta 4. 599—612. [20/5.] Zürich, Eidg. Techn. Hochschule.)

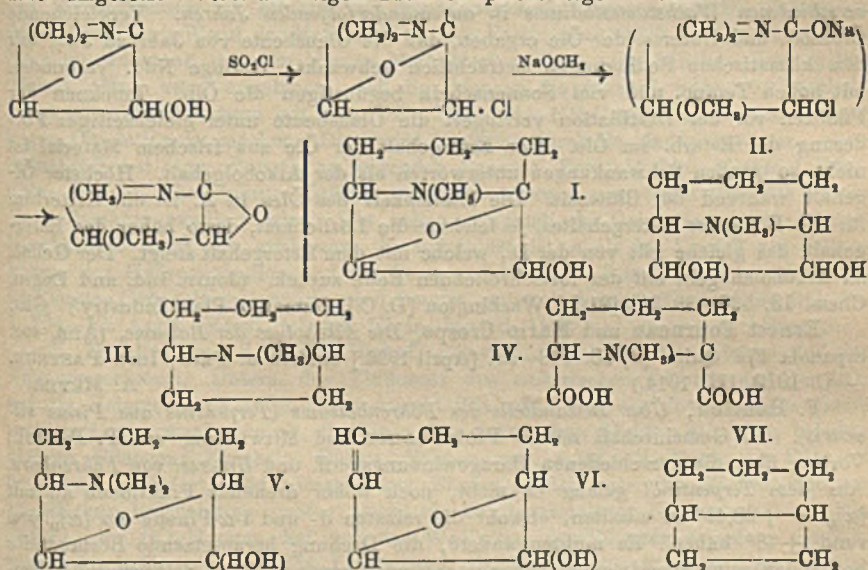
OHLB.

H. Steinmetz, *Chemisch-krystallographische Notizen*. Bei P. v. GROTH'S Zusammenstellung von Beispielen für die einzelnen Symmetrieklassen für seine „Elemente der physikalischen und chemischen Krystallographie“ ergaben sich in deren Beschreibung einzelne Lücken, deren Ausfüllung sich Vf. angelegen sein ließ. Es werden auf diese Weise ältere Beobachtungen ergänzt oder richtiggestellt für: *Alanin*. — *Ammoniummolybdat*, gewöhnliches, = (MoO₄)₃(NH₄)₃H₃ · (MoO₄)₃(NH₄)₃H₄. — *Benzidin*. Es wurden monokline Krystalle erhalten, die trikline Ausbildung, die MIELETTNER (Ztschr. f. Krystallogr. 55. 51; C. 1915. II. 405.) fand, ist nur eine scheinbare. — *Cumarin*. — *Essigsäure*. Es wurden niemals ausgebildete Krystalle, sondern nur dünne Platten mit unregelmäßiger Begrenzung erhalten, die als rhombisch, a : b = 0,67 : 1 anzusehen sind. — *Glykolsäure*. Monoklin primatisch; a : b : c = 0,8473 : 1 : 0,7385. β = 114°57'; beobachtete Formen {010}, {100}, {001}, {110}, {011}, {101}, {111}. Stumpfe Bisektrix senkrecht zu {010}; optischer Charakter negativ. — *Hämatoxylin*, C₁₆H₁₄O₆ · 3H₂O. — *Lupininnitrat*, C₁₈H₁₉ON · HNO₃. Die Krystalle gehören auf Grund von Ätzfiguren auf Spaltflächen parallel der Basis in die tetragonal dipyramidale, nicht trapezoidrische Klasse. Das Achsenbild weist im übrigen auf ein optisch zweiachsiges Krystallsystem hin. — *Natriumphosphate* 1. Na₃PO₄ · 12H₂O. Trigonalrhomboedrisch α = 111°44' (a : c = 1 : 0,5324); optisch positiv, schwache Doppelbrechung, ohne Drehungsvermögen. — 2. HN₃PO₄ · 12H₂O. Die B. von Formen mit komplizierten Indices, z. B. {18·5·0} und {838} scheint eine Besonderheit dieses Körpers zu sein. — *Strychninnitrat*, C₂₁H₂₁N₃O₂ · HNO₃; monoklin sphenoidisch; a : b : c = 1,904 : 1 : 0,888; β = 90°33'. Beobachtete Formen: {100}, {001} nur als Spaltfläche, {110}, {120}, {101}, {101}, {102} und {102}. Spaltbar sehr vollkommen nach {100}, deutlich nach {001}; Annäherung an rhombische Symmetrie. — *Seignettesalz*, C₄H₄O₆KNa · 4H₂O. — *Zinkkaliumchlorid*, ZnCl₂ · 2KCl. (Ztschr. f. Krystallogr. 56. 157—66. 31/5.)

SPANGENBERG.

K. Hess, *Über den Abbau des Scopolins*. Folgende Rkk. führten zur Kenntnis des Baues des Scopolins: 1. Reduktion zu *Hydroscopolin* (II.) und *Tropan* (III.); Oxydation zu *Scopolinsäure* (IV.); HOFMANN'scher Abbau durch erschöpfende Methylierung. Aus der Tatsache, daß bei Dest. der quaternären Ammoniumbase des

Desmethylscopolins die Sauerstoffbrücke, unter Anlagerung von Methyl-A. u. nachfolgender Wasserabspaltung derart aufgespalten wird, daß O-Methylierung erfolgt, wird die Stellung der O-Brücke wie I. geschlossen. — Gemeinschaftlich mit E. Wahl. Bei Dest. des Scopolin-Ammoniumhydroxyds treten neben den n. Abbauprodd. doppelt ungesättigte Verbb. auf. Sie treten zurück, wenn in Hochvakuum gearbeitet wird, und wenn bei der Digestion des Scopolin-Jodmethylats mit Ag_2O kein Ag in Lsg. geht. Es entstehen mehrere Verbb. mit je einer Doppelbindung. Durch Hydrierung vier Isomere. 1. F. 53°, Pikrat F. 183°, 2. F. 78°. Pikrat, F. 153°. 3. unkrystallisiertes Isomeres, Pikrat, F. 233°. 4. desgl. Pikrat F. 194°. — Das Prod. vom F. 53° und das Gemisch der öligen Verbb. wurden mit Thionylchlorid chloriert; ersteres gibt Chlorid vom F. 45°. Chloride mit Na-Methylat in Methyläther umgesetzt. Verb. aus öligen Prod. entspricht folgender Rk.:



Letzterer Körper ist auch durch direkte Methylierung zu erhalten. Das Prod. aus der Verb. F. 53° leitet sich von einem anders konstituierten Prod. (V.) des HOFMANNschen Abbaues ab und liefert beim weiteren Abbau Trimethylamin und einen Körper VI. vom Kp.₁₃ 70—71°.

Durch Red. mit HJ und P u. nachfolgender Entjodung mit Zn wird aus allen Reduktionsprodd. des HOFMANNschen Abbaues ein O-freies Amin erhalten (VII.), welches als symmetrisch aus beiden Spaltungsprodd. entsteht. Zum Schluß wird zu Einwänden GADAMERS gegen die Scopolinformel Stellung genommen. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 393—96. 23/6. [29/7.] Berlin-Dahlem.) A. MEYER.

Louis Meunier, *Die Eigenschaften der Gelatine*. Zusammenfassung neuerer Resultate, namentlich derjenigen von JACQUES LOEB. Es ist wünschenswert, dessen rein chemische Anschauungen über Gelatinechlorid, Natriumgelatine usw. auch einmal auf die Gerbung der Gelatine mit organischen Stoffen auszudehnen. (Chimie et Industrie 5. 642—50. Juni. Lyon.) LIESEGANG.

W. Moeller, *Die Gerbung der Gelatine durch Formaldehyd* (vgl. Kolloid-Ztschr. 28. 281; C. 1921. III. 732) ist ein zweiphasiger Vorgang. Die eigentliche Gerbung des gerbfähigen Anteils ist physikalischer Natur. Nur der gerinnbare Anteil der Gelatine nimmt daran teil. Der nicht gerinnbare Anteil der Gelatine

tritt mit dem Formaldehyd in chemische Wechselwrkg. unter B. von Methyl-aminosäuren. (Kolloid-Ztschr. 29. 45—55. Juli. [21/2.] Hamburg.) LIESEGANG.

E. Biochemie.

Raphael Ed. Liesegang, *Rhythmenbildung in der Natur*. Schema der Vorgänge bei der rhythmischen Fällung des $Ag_2Cr_2O_7$ in einer Gelatinegallerte und Anwendung dieses Prinzips zur Erklärung der Entstehung der Strukturen in einigen lebenden Geweben. (Ber. d. Senckenb. Naturf. Ges. 51. 59—67. Juli. Sep. vom Vf.) LIESEGANG.

I. Pflanzenchemie.

Frank Rabak, *Ausbeute und Zusammensetzung von Wermutöl von Pflanzen verschiedenen Wachstumsstadiums in aufeinanderfolgenden Jahren*. Vergleichende Ölbest. und Unters. der Öle ergaben, daß die Ölausbeute von Jahr zu Jahr mit den klimatischen Bedingungen beträchtlich schwankt. Geringe Ndd. verbunden mit hohen Temp. und viel Sonnenschein begünstigen die Öl. Trocknen der Pflanzen vor der Destillation verringert die Ölausbeute unter gleichzeitiger Förderung der Esterb. im Öle. Der Estergehalt der Öle aus frischem Material ist nicht so großen Schwankungen unterworfen als der Alkoholgehalt. Höchster Ölgehalt während der Blütezeit. Die Löslichkeit des Öles in A. ist ein Kriterium für die Höhe des Estergehaltes, je leichter die Löslichkeit, desto höher der Estergehalt, das gleiche gilt von der D., welche mit dem Estergehalt steigt. Der Gehalt an Alkoholen geht mit der fortschreitenden Reife zurück. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 536—38. 1/6. [21/2.] Washington [D. C.], Bureau of Plant Industry.) GRI.

Ernest Fourneau und Mario Crespo, *Die Alkoholyse der Balsame*. (Ann. soc. espanola Fis. Quim. [2] 18. 148—53. [April 1920.] Madrid u. Paris, Inst. PASTEUR. — C. 1919. III. 1014.) A. MEYER.

F. Henrich, *Über Bestandteile des Föhrenbalsams (Terpentins aus Pinus silvestris)*. (In Gemeinschaft mit A. Pfothenhauer und Mitwirkung von F. Pensel.) Vortrag über die verschiedenen Harzgewinnungsverff. und Unters. von Föhrenharz. Aus dem Terpentinöl gelang es nicht, noch höher drehende Fraktionen als mit $[\alpha]_D = +28,41^\circ$ zu erhalten, obwohl die reinsten d- und l- α -Pinene ein $[\alpha]_D$ von rund $\pm 48^\circ$ haben. Es mußten andere, die Drehung herabsetzende Bestandteile vorhanden sein; experimentell näher nachgewiesen wurde das l- β -Pinen. Mit Permanganat wurde außer dem Oxydationsprod. des α -Pinens, der Pinonsäure, das des β -Pinens, die Nopinsäure, erhalten, allerdings nur in geringer Menge. Da die konstant bei $156,5^\circ$ (739 mm) sd. Fraktionen ihr Drehungsvermögen auch bei mehrfacher Dest. nur unbedeutend ändern, liegt wohl ein Gemisch von d- u. l- α -Pinen vor, in dem das d- α -Pinen überwiegt. — Im Verlaufe von 4 Jahren konnte an im Glasrohr eingeschlossenen d- α -Pinen keine Änderung der Dichte u. des Drehungsvermögens wahrgenommen werden. — In einem bei etwas beschränktem Luftzutritt über 3 Jahre lang autoxydierten, gereinigten Terpentinöl aus Föhrenharz fanden sich erheblich mehr säureartige Bestandteile als in dem von TSCHIRCH u. BRÜNING (Arch. der Pharm. 238. 641; C. 1901. I. 259) beschriebenen Prodd. aus französischem Terpentinöl, u. nur 20% Resen. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 363—67. 15/7. [13/6.*] Erlangen, Chem. Univ.-Lab.) JUNG.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

G. Ciamician und C. Ravenna, *Über das Verhalten einiger organischer Substanzen in den Pflanzen*. XIII. (XII. vgl. Gazz. chim. ital. 50. II. 13; C. 1921. I. 95.) Es wurde der Einfluß des Isoamylamins auf den Albinismus der Bohnen im Vergleich zur Wrkg. des Nicotins untersucht. Es zeigte sich, daß auch n-Butyl-

amin die gleiche Erscheinung bewirkt. Der Albinismus ist also eine Giftwrkg., die von verschiedenen Verb. erzeugt wird, die aber in den einzelnen Fällen besondere Kennzeichen zeigt. Die Verss. mit *Pyridin*, *Piperidin* und deren Derivv. zeigen, daß durch die Hydrogenisierung die Giftwrkg. erhöht wird. Das gleiche Ergebnis hatten vergleichende Verss. mit *Chinolin* und *Tetrahydrochinolin*. *Phthal säure* und *Tetrahydrophthalsäure*, sowie mit *Cymol*, $C_{10}H_{14}$ und *Limonen*, $C_{10}H_{16}$. α -*Naphthylamin* ist giftiger als *Anilin*. Bei den Fettsäuren ist die Länge der Kette nicht, wie es bei den Aminen der Fall zu sein scheint, von Einfluß auf die Giftigkeit. *Glykokoll* ist unschädlich. Dies erklärt auch die Ungiftigkeit des *Betains* (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. I. 416; C. 1921. I. 1002.) Vergleiche der drei im Kern monomethylierten Salicylsäuren (*Homosalicylsäuren*) mit der *Salicylsäure*, der *as. Dimethylpyrrolcarbonsäure* mit der *Pyrralcarbonsäure*, des *Methylglucosids* mit *Glucose* und des *Kaliummethylsulfats* mit K_2SO_4 führen zu folgendem Satz: Wenn das Methylderiv. einer Verb. unschädlich ist, so ist es auch die Grundsubstanz, dagegen können Methylderivv. einer unschädlichen Verb. giftig wirken. Man kann annehmen, daß die Pflanzen die Alkohol- oder Säureradikale benutzen, um Substanzen mit einer OH-, NH_2 - oder NH-Gruppe widerstandsfähiger gegen Oxydation zu machen. Dies wird bestätigt durch Beständigkeitsverss. gegen Spinatbrei bei Ggw. von O_2 an folgenden Paaren: *Brenzcatechin*—*Guajacol*, *Morphin*—*Kodein*, *Theobromin*—*Kaffein* u. *Atropin*—*Cocain*, von denen stets die erstere Verb. leichter oxydiert wird. Die gegen enzymatische Oxydation beständigeren Verb. sind auch die giftigeren. Unaufgeklärt ist noch der Einfluß der Seitenketten, der Hydrogenisation und der komplexen Verb. Nur Pflanzen, welche ein bestimmtes Gift selbst erzeugen, sind immun gegen dasselbe. (Gazz. chim. ital. 51. I. 200—23. April. [März] Bologna, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

K. Tjebbes und J. C. Th. Uphof, *Einfluß des elektrischen Lichtes auf das Pflanzenwachstum*. Unters. des Einflusses des elektrischen Lichtes und der CO_2 auf die Keimung und Entw. einer Anzahl Pflanzen. Nur die Entw. einiger untersuchter Algen wurde durch die Einw. des elektrischen Lichtes gehemmt, bei den übrigen Pflanzen: Zwiebeln, Rüben, Bohnen usw. wurde die Entw. der Pflanzen bedeutend gefördert. Die interzellularen Räume werden unter dem Einfluß weiterer künstlicher Beleuchtung größer, wohl als Folge vermehrten Gasaustausches. Die Zufuhr von CO_2 -Mengen hat auf das Wachstum der Pflanzen nur dann Einfluß, wenn durch Vermehrung der Lichtmenge die Möglichkeit für ihre Verarbeitung geschaffen ist. (Landw. Jahrb. 56. 313—28. Aug.)

BERJU.

Paul Lindner, *Das Verhalten eines Spirillum gegen Alkohol nach früheren Mitteilungen von Lidfors und die Spirillen der Kriegsdünnbiere*. Nach LIDFORSZ (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 1912) ist die Chemotaxis eines Thiospirillum Kohlenhydraten und Eiweißstoffen gegenüber negativ. Die einwertigen aliphatischen Alkohole wirken stark anziehend, Glycerin schwächer, Erythrit und Mannit gar nicht. \bar{A} . und $CHCl_3$ wirken stark chemotaktisch, Essig- und Milchsäure geben positive Ausschläge. Phenol, Resorcin und Hydrochinon wirken schwächer, deutlich noch Phloroglucin, Benzaldehyd zieht energisch an, Benzoesäure dagegen nicht. \bar{A} . in $\frac{1}{6}$ Mol. Verdünnung lockt stark an. Die Angaben LIDFORSZ, die sich übrigens auch auf genaue Konzentrationsverhältnisse beziehen, interessieren besonders deshalb, weil Spirillen in den Kriegsdünnbieren allverbreitet waren. (Wchschr. f. Brauerei 38. 64—65. 2/4.)

RAMMSTEDT.

Hans Gellinger, *Experimentelle Beiträge zur Mikrobiologie der Getreidemehle*. 1. Mitteilung. *Über coliartige Mehlbakterien*. (Vgl. Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 12. 49; C. 1921. III. 119.) Es wird die Keimzahl der Getreidemehle u. die Art ihrer Feststellung erörtert, u. es werden Unterss. zur Gewinnung eines Werturteils über die Keimzahl besprochen. Schließlich wird ein aus altem Darimehl

gezüchtetes herbicolaähnliches Kurzstäbchen beschrieben und seine mutmaßlichen verwandtschaftlichen Beziehungen kritisch erörtert. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 12. 105—19. Lab. d. Eidg. Gesundheitsamtes [Vorstand: SCHAFFER].) RÜHLE.

3. Tierchemie.

Yuzuru Okuda und Harper F. Zoller, *Die Beziehungen zwischen der Wasserstoffionenkonzentration und der Hitzeoagulation der Proteine in Schweizerkäsemolken*. Eingehende Verss. ergaben, daß für die Hitzeoagulation von Molkenproteinen die Auswahl der Säure von geringem Einfluß ist, wichtiger ist die H-Ionenkonz., deren Optimum $p_H = 4,5$, elektrometrisch bestimmt, ist. Die Best. der H-Ionenkonz. mit Methylrot gibt in der k. Molke unrichtige Werte, nach der Erhitzung stimmen sie mit den elektrometrischen überein. Die H-Ionenkonz. wirkt auch auf die Zus. des Koagulums ein. $p_H = 4,5$ gibt ein bedeutend proteinreicheres und aschenärmeres Material als $p_H = 6,5$. Dies ist vor allem wichtig bei der Herst. von Milchzucker aus Molken. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 515—19. 1/6. [31/1.] Washington [D. C.], Dep. of Agriculture.) GRIMME.

4. Tierphysiologie.

P. Gilbert Rahm, *Einwirkung sehr niedriger Temperaturen auf die Moosfauna*. Die Tiere der Moosrasen (Tardigraden, Nematoden, Rotatorien) können in asphyktischen Zustand Temp. von $-271,8^\circ$ mehrere Stdn. ertragen. Protozoen wahrscheinlich auch, sicher -192° 5 Tage lang schadlos, auch die Eier dieser Tiere. Ein ganz kurzer Trockenschlaf mit nachfolgendem k. Bad scheint das Wiedererwachen zu verzögern. Am schnellsten erwachen die Rotatorien, dann die Tardigraden, zuletzt die Nematoden. Die Fähigkeit der Echiniscusarten, öftere Austrocknungsperioden zu überstehen, scheint durch Kälte vermindert zu werden. Nach langsamem Einfrieren im wachen Zustand ertragen die meisten Tiere, außer den Echiniscen, die Temp. -253° 24 Stdn. schadlos, während sie bei plötzlichem Einfrieren in extremer Kälte meistens sterben, nur Rotatorien und die Eier der Macrobieten können schadlos überstehen. Beim Ertragen der Kälte im asphyktischen Zustand scheint die Wrkg. der Kälte einer Austrocknung gleich zu kommen, in den letztgenannten Fällen könnte auch eine Zertrümmerung der Plasmastruktur in Frage kommen. Bei langsamer Einw. ist auch möglich, daß die Kälte als Reiz wirkt, in den asphyktischen Zustand überzugehen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 499—512. 8/7. [25/9.*] 1920. Leiden, Physik. Lab. d. Univ. und der kryol.-biol. Versuchsstat. d. Niederl. Kältevereins.) GRO.

Zwaardemaker, *Sensibilisation für Radioaktivität durch Hormone*. Sonstige Vorbedingungen vorausgesetzt, schlägt ein Aal- oder Froschherz nur, wenn sich in der Zirkulationsfl. ein radioaktiver Bestandteil befindet. Ob ein α - oder β -Strahler (normalerweise das Kalium) in Frage kommt, ist gleichgültig. Wendet man aber beide zugleich an (z. B. U und K), dann können die Mengen so gegeneinander abgestimmt werden, daß Stillstand eintritt, worauf ein kleines Übergewicht nach der α - oder β -Seite die Herzstätigkeit wieder belebt. Die Dosierung im Sommer ist von der im Winter verschieden, besonders gebräuchlich im Sommer 5 mg KCl oder 0,1 mg $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$, und im Winter mindestens 20 mg KCl oder 10 mg $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$; im Sommer kann 20—30 mg KCl mit 0,1 mg $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$ Stillstand bewirken, im Winter 40 mg KCl mit 10 mg $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$. Die Grenzwerte je nach der Individualität des Tieres schwanken für KCl im Sommer (Winter) zwischen niedrigst 5—10 (20—30) höchst 10—300 (600—800) mg/l. Bei Anwesenheit von Cholin (1 mg/l) oder Adrenalin (0,001 mg/l) kann die KCl-Dosis auf die Hälfte vermindert werden, im Sommer konnte man selbst bis zu $\frac{1}{2}$ mg/l gelangen. Cholin verschiebt das Gleichgewicht nach der K-Seite, Adrenalin nach der U-Seite, ob letzteres aber für das

n. Leben Bedeutung hat, bleibt zweifelhaft, weil im Organismus nirgends ein α -Strahler nachgewiesen wurde, während K, Cholin und Adrenalin n. Bestandteile sind. Auch Ca bewirkt eine Verschiebung des Gleichgewichtes. Die bioradioakt. K-Wrkg. hat keinen Temp.-Koeffizienten, sondern wirkt sich bei 4°, 10° oder 20° gleich schnell aus, was mit der photochemischen Wrkg. übereinstimmt. Erklärung dafür vielleicht, daß beide Wrkgg. auf Abspaltung von Elektronen beruhen, daß also die geladenen Teilchen nach Durchdringung der Lipoidhülle im Innern der Zellen einen katalytischen Effekt, die Reizwrkg., hervorbringen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 390—93. 8/11. [25/9.*] 1920.) GRO.

J. Hauenstein, *Blut- und Stoffwechseluntersuchungen bei Radiumbestrahlung*. Bei 22 Frauen mit Uteruscarcinom wurde während der ganzen Radiumbehandlungszeit der Hämoglobingehalt, die Zahl der roten und weißen Blutkörperchen und das Verb. der einzelnen Leukocytenformen zueinander festgestellt. Es wurde gefunden, daß die roten Blutkörperchen unter dem Einfluß der γ -Strahlen zerfallen und in der Menge abnehmen. Schon 24 Stdn. nach intracervikalem Einlegen des Radiumpräparats war der Abfall nachweisbar und erreichte am 3. Tage seinen tiefsten Punkt. Die Leukocyten stiegen unter dem Einfluß der Bestrahlung an. Die Differentialzählung ergab eine prozentuale und absolute Vermehrung der Neutrophilen und eine prozentuale, aber nicht absolute Abnahme der Lymphocyten. Eine Veränderung des Blutbildes in bezug auf die großen weißen Blutzellen, die mononucleären, eosinophilen und basophilen Zellen konnte nicht festgestellt werden. Die Zus. des Blutes 2—3 Monate nach der Bestrahlung wird in Tabellen angegeben.

Bzgl. der *Veränderung im Stoffwechsel* wurde beobachtet, daß der *N-Gehalt des Harnes* während und nach der Bestrahlung anscheinend abnahm. Ungefähr ebenso verhielt sich die Harnsäure. Aceton und Acetessigsäure konnten niemals festgestellt werden. Auffallend noch waren im Anschluß an die Radiumbestrahlungen die Zahlen für Indican. Geringe Albuminurie trat bei fast allen Carcinomkranken nach der Bestrahlung auf, der Eiweißgehalt betrug nach ESBACH $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{4}$ ‰. Nephritis konnte nicht festgestellt werden. (Münch. med. Wchschr. 68. 809—10. 30/6. Dresden, Staatl. Frauenklin.)

BOBINSKI.

J. Joly, *Radiotherapie: ihre wissenschaftliche Grundlage und ihre Lehre*. Kurze Zusammenfassung der grundlegenden Tatsachen der Photo- und Radioelektrizität, der Elektronentheorie, des bisher über den Einfluß der Strahlen auf die lebende gesunde und kranke Zelle bekannt Gewordenen und anschließend Darlegung des überraschend weitgehenden Parallelismus zwischen Zelle und lichtempfindlicher Schicht. (Proc. Dublin. Soc. (N. S.) 14. 491—512. 1915.)

ZÖLLICH.*

Raphael Ed. Liesegang, *Über den Einfluß einiger Kolloide auf die Arzneimittelwirkung*. Versuche über das Eindiffundieren reiner und kolloidhaltiger Chlornatriumlsg. in 10%₀ig. mit etwas AgNO₃ versetzte Gelatinegallerte ergaben, daß die mit Gelatine, Gummi arabicum, Dextrin, aber auch die mit Glycerin verdickten Lsgg. in einer gegebenen Zeit wesentlich weniger tief in die Gallerte hineindiffundierten, sich also als weniger konz. als die reine Lsg. verhielten. Das gleiche tritt mit AgNO₃-haltigen Lsgg. gegenüber NaCl-haltiger Gallerte ein. Vermehrt man den Gehalt der Gallerte an dem einen Salz, so beginnt die B. von AgCl in der aufstehenden Fl. also exogel, wesentlich früher, wenn man diese mit einem Kolloid versetzt hat. Ebenso wird das Eindringen von Säuren in lackmushaltige alkalische Gallerte durch Kolloidzusatz verzögert. Diese Erscheinungen sind nicht auf eine Adsorption von Krystalloiden durch Kolloide zurückzuführen, da die Beeinflussung von ganz anderer Größenordnung ist, als sie durch die spurenweise Adsorption herbeigeführt werden könnte. Selbst in erstarter 10%₀ig. Gelatine ist der größte Teil des NaCl frei diffusibel. Die Erscheinung ist vermutlich auf erhöhte Visco-

sität zurückzuführen. (Pharm. Ztg. 65. 128. 14/2. 1920. Frankfurt-Rödelheim, MERZ-Werke.) MANZ.

A. Clever, *Sind chemisch gleich zusammengesetzte Körper gleicher Konstitution auch gleich in ihrer physiologischen Wirkung?* Mehrmals wiederholte Verss. zeigten, daß Mischungen von Phenacetin und Antipyrin je nach der Herkunft des verwendeten Antipyrins von einzelnen Personen verschieden vertragen wurden. Ebenso erregte Original-Veronal am nächsten Tage Benommenheit des Kopfes, während eine solche nach Aufnahme von Diäthylbarbitursäure nicht auftrat. (Pharm. Ztg. 65. 200. 10/3. 1920. Düren.) MANZ.

Philipp Erlacher, *Zur Behandlung des Streptokokkenempyems.* Zwei Fälle wurden durch intravenöse Injektionen mit der Pregl'schen Jodlag. günstig beeinflusst. (Münch. med. Wchschr. 68. 872. 15/7. Graz, Univ.-Kinderklin. u. Chirurg.-orthopäd. Abt.) BORINSKI.

A. Böttner, *Über Kollargolwirkung mit besonderer Berücksichtigung der Wirkung der Kollargolbestandteile.* Die hauptsächlichste Wirkungsweise des Kollargols beruht nicht auf der Ag-Wrkg. im Körperinnern, sondern in einem nichtspezifischen Gewebereiz. (Münch. med. Wchschr. 68. 876—77. 15/7. Königsberg i. Pr., Med. Univ.-Klin.) BORINSKI.

José Marín Cano und José Renedo, *Der Einfluß, welchen bei den Estern der Aminoalkohole das Säureradikal auf die anästhetisierenden Eigenschaften hat.* Es wurden die Ester des Dimethylaminodimethyläthylcarbinols hergestellt u. auf ihre anästhetisierenden Eigenschaften geprüft. Als Säure kamen folgende in Anwendung. Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Önanthsäure, Undecylensäure, Palmitinsäure, Diäthylelessigsäure, Hexahydrobenzoesäure, Phenylelessigsäure, Brenzschleimsäure, Naphthoesäure, Phthalsäure. Nur bei der Diäthylelessigsäure wurden ganz eindeutige und übereinstimmende Resultate erhalten. Die anästhetisierende Kraft hängt im wesentlichen von der Größe des Säuremoleküls ab u. steigt mit dieser. Benzoesäure, Önanthsäure und Hexahydrobenzoesäure sind von ziemlich gleicher Wrkg. (Ann. soc. espanola Fis. Quim. [2] 18. 184—206. [Juli 1920.] Madrid, Lab. de análisis químico y de fisiología de la Junta para Ampliación de Estudios.) A. MEYER.

A. Madinaveitia, *Beitrag zum Studium der auf den Sympathicus wirkenden Amine. 1. Amine, die sich vom Naphthalin ableiten.* (Ann. soc. espanola Fis. Quim. [2] 18. 66—78. [Febr. 1920.] Madrid, Lab. de la Junta para Ampliación de Estudios. — C. 1921. I. 507.) A. MEYER.

Kretschmer, *Über das diagnostische Tuberkulin nach Moro.* Das Tuberkulin nach MORO besitzt gegenüber dem Alttuberkulin Höchst keine Vorzüge. (Münch. med. Wchschr. 68. 852. 8/7. Berlin. III. Med. Univ.-Klin.) BORINSKI.

Fritz Pregl, *Über eine in der praktischen Medizin verwendbare Jodlösung.* (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 59. 94—95. 14/5. 99—100. 21/5. Graz, Medizin. Chem. Inst. — C. 1921. III. 677.) MANZ.

Ludwig Zill, *Klinische Erfahrungen mit leistungssteigernden Mitteln bei Behandlung gonorrhöischer Adnextumoren.* Von 130 Fällen von gonorrhöischen Adnextumoren, in denen zum Teil Milch-, zum Teil Terpentininjektionen, meist in Verb. mit konservativer Therapie (Heißluft, Moorbad usw.) Anwendung fanden, wurden geheilt 89, gebessert 37, nicht gebessert 4. Ein wesentlicher Unterschied in der Wirksamkeit der Milch und des Terpentins besteht nicht. Eine Einw. auf die Schleimhautgonorrhoe konnte weder im Sinne einer Heilung, noch einer Provokation festgestellt werden. (Münch. med. Wchschr. 68. 803—5. 30/6. München, II. Gynäkolog. Univ.-Klin.) BORINSKI.

Georg Eisner, *Über Optarson, eine Solarson-Strychninmischung.* Bericht über gute Erfahrungen an ca. 50 Kranken. (Therapie d. Gegenwart 1921. Juni. Sep. v. Vf.) BORINSKI.

Hans Wiesenack, *Weitere Versuche über die Herabsetzung der Salvarsan-Toxizität.* Die subcutane maximale Toleranzdosis des Altsalvarsans für weiße Mäuse (1 cem 1:125 pro 20 g Gewicht) konnte auf das Dreifache gesteigert werden, wenn zur Herst. der Lsg. 1%ige NaCl-Lsg. verwendet wurde. Noch bessere Ergebnisse wurden bei Verwendung einer 1%igen Normasallag. erzielt. Die von KOLLE angegebene Schutzwirkg. durch eine kleine, 24 Stdn vor der tödlichen Dosis gegebene Salvarsandosis ($\frac{1}{8}$ der letalen Dosis) wurde bestätigt. (Berl. klin. Wchschr. 58. 845—46. 25/7. Jena, Univ.-Hautklin.) BORINSKI.

Wilhelm Stein, *Mitigal, ein neues Krätze mittel.* Das Präparat hat sich als gutwirkendes, unschädliches Mittel bewährt. (Therapie d. Gegenw. 1921. Juni. Sep. v. Vf.) BORINSKI.

Julius Donath, *Luminal gegen Pollutionen.* Luminal hat sich gegen nächtliche Pollutionen in Dosen von 0,1—0,2 beim Schlafengehen gut bewährt. (Münch. med. Wchschr. 68. 812—13. 30/6. Pest.) BORINSKI.

Arthur Voigt, *Die Behandlung des Ekzems mit der Straußschen Salbe.* Das Präparat besteht aus Lanolin (80%), weißer amerikanischer Vaseline (4%), ZnO (10%), Perubalsam (5%), mit einem geringen Zusatz von Menthol. Außerdem enthält die Salbe 1% O₂. Über gute Erfahrungen wird berichtet. (Berl. klin. Wchschr. 58. 804—6. 18/7. Berlin, Prof. Dr. MAX JOSEPHS Poliklin. f. Hautkrankh.) BO.

A. Solmsen, *Noch ein Fall von Stechapfelvergiftung.* (Vgl. HEINRICHSEN, Münch. med. Wchschr. 68. 334; C. 1921. III. 65.) Beschreibung eines Falles, der durch versehentlichen Genuß eines aus Asthmapulver hergestellten Tees zustande kam. Die genossene Menge enthielt ca. $\frac{1}{2}$ Teelöffel Stechapfelblätter. (Münch. med. Wchschr. 68. 852. 8/7. Danzig.) BORINSKI.

Max H. Kuczynski und **Erich K. Wolff**, *Streptokokkenstudien. IV. Zur Analyse chronisch-septischer Zustände (Sepsis lenta).* In Bestätigung früherer Befunde (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 92. 119; C. 1921. I. 843) wurde festgestellt, daß der Viridans als Standortsvarietät im Organismus entsteht, der mit den gewöhnlichen pathogenen Streptokokken infiziert ist, bei einem bestimmten Verhältnis der Resistenzkräfte zur Virulenz der Keime. Es wird ein „Vollblutkulturverf.“ beschrieben, mittels welchem festgestellt wurde, daß die einzelnen Organismen sich gemäß ihrer natürlichen oder erworbenen Streptokokkenimmunität gegenüber den in ihre Vollblutkultur eingesäten Keimen ganz verschieden verhalten, derart, daß die Vollblutkultur diese Immunität getreu zur Abbildung bringt. Weiterhin wird über Verss. berichtet, durch welche die biologischen Fähigkeiten des Streptococcus viridans, sowie anderer „grüner“, als avirulent betrachteter Keime untersucht werden sollten. (Berl. klin. Wchschr. 58. 794—800. 18/7. Berlin, Patholog. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

P. Mühlens und **W. Menk**, *Über Behandlungsversuche der chronischen Amöbenruhr mit Yatren.* Vf. haben mit Yatren bei Behandlung der Amöbenruhr gute Erfolge erzielt. Ob es sich um eine spezifische und Dauerwirkg. handelt, kann noch nicht angegeben werden. (Münch. med. Wchschr. 68. 802—3. 30/6. Hamburg, Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankh.) BORINSKI.

K. E. F. Schmitz, *Zur Ätiologie der bacillären Ruhr.* Kritische Bemerkungen zu der Arbeit von BLUMENTHAL (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 91. 335; C. 1921. II. 387). (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 92. 516—18. 6/7.) BORINSKI.

I. Snapper, *Die Bildung von Porphyrinen im Darmkanal.* Die Frage, ob bei Personen, die in ihrem Darmtraktus große Mengen Porphyrin enthalten, dieser Stoff auch resorbiert wird und im Urin nachzuweisen ist, wird folgendermaßen beantwortet: Die großen Mengen Porphyrin, die sich im Darm beim Abbau des

Blutfarbstoffes bilden, veranlassen keine Porphyrinurie. Andererseits ist bei Porphyrinurie keineswegs immer Porphyrin in den Faeces vorhanden. Im Darmtraktus wird nur dann ein Teil des Blutfarbstoffes zu Porphyrin abgebaut, wenn Galle in den Darm fließt. Auch wenn sich große Mengen Porphyrin im Darmtraktus bilden, findet man doch keine Porphyrinspektren in der Galle. (Berl. klin. Wchschr. 58. 800—2. 16/7. Amsterdam.)

BORINSKI.

Walther Weigeldt, *Regelmäßige Unterschiede in der Zusammensetzung des Liquors an verschiedenen Stellen des Subarachnoidealraumes*. Zell- und Eiweißwerte verschiedener Liquorportionen zeigen Unterschiede, aus denen sich Rückschlüsse auf den Sitz des pathologisch-anatomischen Prozesses ziehen lassen. (Münch. med. Wchschr. 68. 838—39. 8/7. Leipzig. Med. Klinik der Univ.)

BORINSKI.

F. Plant und P. Mulzer, *Über Liquorbefunde bei normalen und syphilitischen Kaninchen*. Bei 38 n. Kaninchenpunktionen war die WASSERMANNsche Rk. immer negativ, auch wenn das Blut positiv war. Der n. Liquor war stets außerordentlich zellarm (3—10 Zellen). Bei syphilitischen Kaninchen fanden sich häufig pathologische Liquorveränderungen, die WASSERMANNsche Rk. war auch hier stets negativ. Weitere Vers. bezweckten, den pathologischen Liquor durch Neosalvarsan therapeutisch zu beeinflussen. Die Ergebnisse waren bei einem Versuchstier negativ, bei einem zweiten kam es zu einer Abnahme der Liquorbefunde. (Münch. med. Wchschr. 68. 833—35. 8/7. München, Deutsche Forschungsanst. f. Psychiatrie.)

BO.

J. Joly, *Eine Quantentheorie der Farbenempfindung*. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 92. 219—32. Juli [7/4.]. — C. 1921. III. 378.)

BÖTTGER.

W. Lüth, *Terpentin in der Dermatologie*. Die Terpentingabe ist besonders angezeigt bei Krankheiten im akut entzündlichen, exsudativen Stadium. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 776—77. 7/7. Thorn.)

BORINSKI.

A. Böttner, *Zur Röntgentherapie der Polycythämie mit besonderer Berücksichtigung der Frage der Heilung*. In einer Reihe von Fällen kann die Röntgentherapie die Polycythämie zur Ausheilung bringen, in anderen Fällen kann sie hingegen nur die Wrkg. einer symptomatischen Therapie haben. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 773—74. 7/7. Königsberg i. Pr., Med. Univ.-Klin.)

BORINSKI.

Ernst W. Taschenberg, *Über die Behandlung der Polycythämie mit Phenylhydrazin*. Bericht über einen Fall. Das Phenylhydrazin erwies sich nicht als ungefährlich (schwere Anämie, myeloisches Blutbild). Die Heilwrkg. blieb bei wiederholter Anwendung aus. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 774—75. 7/7. München, Krankenh. Schwabing.)

BORINSKI.

P. György, *Über die Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen im Säuglingsalter, im besonderen bei Lues congenita*. Die roten Blutkörperchen weisen im Citratblut bei Säuglingen im Alter von über 1 Monat eine physiologisch erhöhte Senkungsgeschwindigkeit auf, während sie bei Säuglingen unter 1 Monat im Durchschnitt sehr stark verlangsamt ist. Fieberhafte Entzündungen, Tuberkulose, insbesondere aber Lues congenita weisen eine weitere starke Erhöhung der Senkungswerte auf. Bei Ausschluß sonstiger Beschleunigungsmomente kann die Senkungsgeschwindigkeit bei Fällen von angeborener Lues praktisch-diagnostische Dienste leisten. Sie geht mit der WASSERMANNschen und der SACHS-GEORGISCHEN Rk. parallel und nimmt im Laufe einer antiluetischen Kur ab. (Münch. med. Wchschr. 68. 808. 30/6. Heidelberg, Kinderklin.)

BORINSKI.

Engwer, *Über Anticutine im Serum Trichophytiekranker*. Im Serum einiger an tiefer Trichophytie leidender Patienten mit positiver Komplementbindungsk. im Blute wurden Körper (Anticutine) gefunden, welche auf die Allergierk. hemmend einwirkten. In diesen Fällen konnte dadurch das auffallende Phänomen einer schwachen oder negativen Allergierk. erklärt werden zu einer Zeit, wo Immunitäts-

vorgänge anderer Art deutlich erkennbar waren. (Berl. klin. Wchschr. 58. 803—4. 18/7. Berlin, Univ. Hautklin. d. Charité) BOBINSKI.

Selter, Zur Behandlung der Oxyuriasis. Empfehlung von Butolan. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 778—79. 7/7. Solingen.) BOBINSKI.

6. Agrikulturchemie.

Juan C. Quevedo, Die Zuckerindustrie Perus. Beschreibung der Methode des Zuckerrohrbaues und Angabe der geeignetsten Düngemittel. Es werden Analysen von Guanos gegeben. (Sugar 23. 398—400. [Juli]) A. MEYER.

B. T. Barreto, Schädlinge des Zuckerrohrs. Studie über die Schmarotzer des Zuckerrohrs und ihre Bekämpfung. An chemischen Mitteln wird gegen gewisse Raupen *Bleiarisena* empfohlen. (Sugar 23. 400—1. 28/7. [Juli] 1920.) A. MEYER.

W. Geilmann und A. van Hauten, Die Änderung der löslichen Bodensalze und der Schlammkurve gedüngter Parzellen im Laufe der Entwicklung von Rüben. Fortsetzung der von C. v. SEELHORST in Gemeinschaft mit den Vff. ausgeführten Unterss. (Journ. f. Landw. 69. 5; C. 1921. III. 195.) Die Unters. der im W. l. Bodenbestandteile wird in vier wöchentlichen Intervallen über die ganze Vegetationszeit ausgedehnt und durch die quantitative Best. der einzelnen Bodensalze erweitert. Die Düngung mit Ammoniumsulfat übt einen stark vergrößernden Einfluß auf die Quantität der l. Salze, besonders auf die CaO-Löslichkeit aus. Derartige Wrkg. zeigte weder KCl, noch Thomasmehl. In den meisten Fällen nimmt die Menge der l. Salze im Laufe der Vegetationsperiode ab. Die nach der Methode von WIEGNER ermittelte Schlammkurve ändert sich während der Vegetation auf demselben Boden dauernd, sie ist stark beeinflußt durch die Düngung. (Journ. f. Landw. 69. 105—20. Juli. Göttingen, Landw. Versuchsfeld d. Univ.) BERJU.

M. Popp, Läßt sich die Wirkung des Kalkstickstoffs verbessern? Durch die an verschiedenen Orten und auf verschiedenen Bodenarten durchgeführten Verss. ist bewiesen worden, daß sich die Wrkg. von Kalkstickstoff durch Beigabe von bodendesinfizierenden Stoffen in geeigneter Form zum Teil recht erheblich steigern läßt; insbesondere wird gezeigt, daß Humus carbolineum, welches das bekannte Desinfektionsmittel in wasserlöslicher Form enthält, nicht, wie CARO annahm, schädlich wirkt, sondern die Bodenerträge erheblich steigern kann. (Deutsche Landw. Presse 1920. 617; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 50. 216—20. Juni. Ref. POPP. Oldenburg.) VOLHARD.

F. Bibliographie.

Bancroft, D., Applied colloid Chemistry general theory. New York 1921. 8. (Doll. 3.)

Barbé, A., Examen des aliénés. Nouvelles méthodes biologiques et cliniques. Paris 1921. 8. (Fr. 8.)

Chemicalia. Taschenbuch für Produzenten und Großhändler in Chemikalien und Drogen. Bearbeitet von N. Hansen und J. Stern. Berlin. 8. Jahrgang 1: 1921. 198 SS. kart. Mark 40.

Crook, Th., Economic Mineralogy. A practical guide to the study of useful minerals. London 1921. 8. (25 s.)

Couch, J. F., A dictionary of chemical terms. New York 1921. 8. (Doll. 2,50.)

Erbreich, F., Einführung in die Eisenhüttenkunde. 2. Auflage. Leipzig 1921. gr. 8. VIII und 176 SS. mit Tafel und 127 Textabbildungen. Mark 24.

Falk, G., The Chemistry of enzyme actions. New York 1921. 8. (Doll. 2,50.)

Die Farbe. Sammelschrift für alle Zweige der Farbkunde. Herausgeber: W. Ostwald. Leipzig. 8. Jahrgang I: 1921. 4 Mappen. Subskriptionspreis Mark 42.

- Mappe I (8 Nrn.): Nr. 1: **Ostwald, W.**, Die Sammelschrift als Zukunftsform des Schrifttums. (Einzelpreis Mark 1,25.) — Nr. 2: **Krüger, O.**, Farbnormen in der Praxis. (Mark 1,90.) — Nr. 3: **Ostwald, W.**, Die Geburtsstunde der Farbkunst. (Mark 1,90.) — Nr. 4: **Goldschmidt, M.**, Die weißen Farben in Natur und Technik. (Mark 3,10.) — Nr. 5: **Ostwald, W.**, Die Anordnung aller Farben in Flächen und Reihen. (Mark 2,50.) — Nr. 6: **Ostwald, W.**, Abgekürzte Farbsysteme. (Mark 1.) — Nr. 7: **Ostwald, W.**, Farbenstenographie. (Mark 0,65.) — Nr. 8: **Ostwald, W.**, Entwicklung und Bedeutung der Farbzeichen. (Mark 1.)
- Fischer, F.**, Kraftgas. Theorie und Praxis der Vergasung fester Brennstoffe. 2. Auflage, neubearbeitet von **J. Gwosdz**. Leipzig (Sammlung: Chemische Industrie in Einzeldarstellungen) 1921. VIII und 428 SS. mit 245 Figuren. Mark 168.
- Ganswindt, A.**, Moderne Seifenfabrikation. Theorie und Praxis der Methoden zur Herstellung der Kernseifen, Schmierseifen, Textilseifen, medizinische Seifen u. Toiletteseifen. 2., vermehrte Auflage. Leipzig 1921. 4. VIII und 326 SS. mit 138 Abbildungen. Mark 60.
- Hanofsky-Artmann**, Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse nach dem Schwefelnatriumgange. 2. vermehrte Auflage. Wien 1921. 8. 177 SS. Mark 14.
- Kiss, J.**, Alexin und Antialexin. Jena 1921. Lex. 8. VI und 183 SS. Mark 30.
- Kley, C.**, Mikrochemische Analyse. 4. Auflage der Anleitung zur mikrochemischen Analyse von **H. Behrens**. 2 Teile. Leipzig 1921. gr. 8. Teil I: XII und 368 SS. mit 146 Abbildungen. Teil II: (Tabellen) IV u. 136 SS. Halbleinenband. Mark 110.
- Kobell, F. v.**, Tafeln zur Bestimmung der Mineralien mittels einfacher chemischer Versuche auf trockenen und nassem Wege. 17. Auflage von **K. Oebbeke**. München 1921. 8. XXX und 128 SS. Mark 10.
- Lamplugh, W., Webb, B., Pringle, J.**, Iron ores. Southampton 1921. 8. (12 s. 6 d.)
- Ludewig, P.**, Radioaktivität. Berlin (Sammlung GÖSCHEN. Band 317) 1921. kl. 8. 133 SS. Mark 4,20.
- Steppes, E.**, Der deutsche Tabakbau unter Heranziehung auch außerdeutscher beachtenswerter Maßnahmen. 3. Auflage. Stuttgart 1921. VIII mit 26 Abbildungen. Mark 10.
- Sweden as producer of wood goods, pulp, paper, tar and other forest products.** Stockholm 1921. 4. (Kr. 25.)
- Thom, H.**, Rezeptur chemisch-technischer Versandartikel. Hamburg 1921. 16. III und 78 SS. Mark 20.
- Tschirch, A.**, Die biochemische Arbeit der Zelle der höheren Pflanzen und ihr Rhythmus. Bern 1921. gr. 8. 55 SS. Mark 5.
- Weigel, E.**, Handbuch der Starkstromtechnik. Band I: Konstruktion und Berechnung elektrischer Maschinen und Apparate. Erläutert durch Beispiele. 3. Auflage, umgearbeitet von **H. Loewe**. Leipzig 1921. Lex. 8. X u. 520 SS. mit Konstruktionstabellen und 597 Textabbildungen. Mark 100.
- Die **Wissenschaft**. Sammlung von Einzeldarstellungen aus dem Gebiete der Naturwissenschaft und der Technik, herausgegeben von **E. Wiedemann**. Band 67. Braunschweig 1921. 8. Mark 28.
- Inhalt: **Brigl, P.**, Die chemische Erforschung der Naturfarbstoffe. VIII und 208 SS. mit 2 Spektraltafeln. Mark 28.