

Chemisches Zentralblatt.

1921 Band III.

Nr. 15.
(Wiss. Tell.)

12. Oktober.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Millar Thomson, *Edmund James Mills* †. Nachruf. (Journ. Soc. Chem. Ind. 40. R. 204. 31/5.) RÜHLE.

Hawksworth Collins, *Die Konstitution und Struktur der chemischen Elemente.* (Vgl. Chem. News 121. 157; C. 1921. I. 429.) Vf. beschreibt im Anschluß an die frühere Arbeit die nach ihren At.-Geww. mögliche Zus. einer Reihe von Elementen aus anderen, wobei er kleine Differenzen der Atomgewichtssummen gegenüber denen der angeblich daraus resultierenden Elemente durch Ungenauigkeiten in der At.-Gew.-Best. erklären will. So faßt er Tl als Cu_2Se auf und gibt in dieser wie in den übrigen Fällen mineralogische Gründe dafür an, daß tatsächlich ein genetischer Zusammenhang zwischen Tl, Cu und Se bestehen soll. Vf. wird durch seine Zahlenübereinstimmungen zu den folgenden genetischen Zusammenhängen geführt: $Bi = CoAs_2 = AuC = ZrSb$, $Zn = KCN$, $Cd = Na_2Zn$, $Cs = Na_4K$, $Cr = MgSi$, $Pd = Cr_2 = Mg_2Si_2 = TiFe$, $Pt = ZrPd$, $La = ZrTi$, $Ce = Na_4Ti$, $Sr = CaTi$, $Y = CaTi$, $Ba = SrTi = CaTi_2$, *Columbium* $= Na_3Ti$, $Ta = \text{Columbium } Y$, $W = \text{Columbium } Zr$, $U = \text{Columbium } YFe$, $Th = \text{Columbium } ZrTi$. (Chem. News 121. 219—22. 5/11. 1920.) BYK.

Hawksworth Collins, *Die Konstitution und Struktur der radioaktiven Elemente.* (Vgl. Chem. News 121. 219; vorst. Ref.) Auf Grund von At.-Gew.-Übereinstimmungen gibt Vf. für die radioaktiven Elemente ähnliche Aufbauformeln wie in der vorangehenden Mitteilung für die nicht-radioaktiven. So soll sein (Cb bedeutet *Columbium*) $Io = Cb YTi = TaTi = CbBa$, $Ra = ZrBa = ZrTi = LaY$. Die Konstituenten der Radioelemente werden dann weiter im Sinne der in der vorangehenden Arbeit angegebenen Formeln in ihre Bestandteile aufgelöst, wobei speziell Ti als Konstituent eine besondere Rolle spielt. (Chem. News 121. 243—44. 19/11. 1920.) BYK.

Hawksworth Collins, *Die natürlichen Fundamentalkonstanten.* (Vgl. Chem. News. 121. 243; vorst. Ref.) Sofern sich die Molekülrefraktion und die molekulare magnetische Drehung auf die relativen Molekularvolumina zurückführen lassen, kommt den letzteren die Stellung als fundamentaler Naturkonstanten zu. Vf. bestreitet dann, daß man die *Molekularvolumina* zum Vergleich auf die n. Kpp. beziehen müsse; sie sollen vielmehr, um in den verschiedenen Verbb. konstant zu sein, für alle Verbb. auf die gleiche Temp. bezogen werden. Er versucht, das für die Gruppe CH_3 zu zeigen. (Chem. News 122. 2—4. 7/1.) BYK.

Hawksworth Collins, *Die relativen Volumina der chemischen Elemente.* (Vgl. Chem. News 122. 2; vorst. Ref.) Vf. berechnet nunmehr für 15°, seine Normaltemp., die relativen Volumina verschiedener organischer Gruppen. Einzelnen Gruppen wie OH muß auch er zwei verschiedene Werte je nach der Bindungsweise zuschreiben. Auch kommt er zu zwei verschiedenen Typen des Benzolkerns. (Chem. News 122. 62—66. 11/2. 76—77. 18/2.) BYK.

Ernst Rutherford, *Die Konstitution der Materie und die Entwicklung der Elemente.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. 97. 374; C. 1921. I. 117) (Halo Lecture bei der Jahresversammlung der Akademie der Wissenschaften.) Übersicht über die ältere Entw. der chemischen und physikalischen Atomtheorie. Genauer

wird dann auf Molekulartheorie der Krystalle im Anschluß an die LAUESche Entdeckung der Interferenz der Röntgenstrahlen eingegangen. Die Spektren als Kennzeichen des Atombaus werden durch ein Zitat aus MAXWELLS Vortrag vor der British Association in Bradford 1873 illustriert. Die Entdeckung der Elektronen als Kathodenstrahlen und ihre Bedeutung für die Existenz des elektrischen Elementarquantums wird geschildert. Die OSTWALDSche Antiatomistik wird gestreift. Näher geht Vf. auf seine und GEIGERS Verss. (vgl. GEIGER und RUTHERFORD Philos. Magazine [6] 24. 618; C. 1912. II. 1803) zur Messung der durch ein einzelnes α -Teilchen hervorgerufenen Ionisation ein, wobei die elektrische Wrkg. für die Messung mehrere tausendmal verstärkt wird. Eine geringe Zahl von α -Teilchen einer radioaktiven Substanz durchsetzten bei diesen Verss. eine evakuierte Röhre, aus der sie durch eine mit Glimmer verschlossene Öffnung in die eigentliche Unters.-Röhre eintraten. Darin befand sich eine zentrale, isolierte, mit einem Elektrometer verbundene Elektrode, wobei der Gasdruck auf einigen cm Hg gehalten wurde. Die Vers.-Röhre war mit dem negativen Pole einer 1500 Volt-Batterie verbunden, deren anderer Pol geerdet war. Das Potential war so geregelt, daß durch das Vers.-Rohr hindurch gerade noch keine Funkenentladung stattfand. Unter diesen Bedingungen wird die durch das α -Teilchen hervorgerufene Ionisation mehrere tausendmal durch den Zusammenstoß der negativen und positiven Ionen mit den neutralen Molekülen vergrößert. Der Eintritt einer α -Partikel in das Unters.-Gefäß macht sich durch einen ballistischen Ausschlag des Elektrometers bemerklich, und so kann die Anzahl der eintretenden α -Teilchen gezählt werden. Bei der Vers.-Anordnung traten 3 bis 5 Teilchen in der Minute ein. Die Zeitdauer zwischen 2 α -Teilchen schwankt nach den Gesetzen des Zufalls, wobei auch untrennbare Doppelstöße der Elektrometernadel vorkommen. Es wurde so durch Integration über sämtliche Richtungen im Raum gefunden, daß 1 g Ra in der Sekunde, $1,36 \cdot 10^{11}$ α -Teilchen emittiert. Die Zählung der α -Teilchen konnte optisch durch Auszählung der Scintillationen auf einem ZnS-Schirm kontrolliert werden. Nach KINOSHITA läßt sich u. Mk. die Einw. einer einzelnen α -Partikel auf der photographischen Platte nachweisen. Da ein gewöhnliches Elektrometer eine zu lange Schwingungsdauer hat, wird zweckmäßig bei den Verss. ein Fadenelektrometer benutzt. Bei photographischer Registrierung der Stöße des Elektrometers lassen sich mehrere tausend in der Minute in das Vers.-Gefäß eintretende Teilchen zählen. Eine Verfeinerung der Methode gestattete GEIGER, die noch schwierigere direkte Zählung von β -Teilchen auszuführen. Da sich die gezählten α -Partikel in neutrales He-Gas umwandeln und man die in einem Jahre aus 1 g Ra austretende He-Menge zu 156 cm direkt messen kann, so findet man die Zahl der He-Atome in 1 cm bei Normalbedingungen zu $2,75 \cdot 10^{19}$; dies dürfte der direkteste Nachweis für die atomistische Struktur der Materie und die direkteste Best. der LOSCHMIDTSchen Zahl sein. Der Nachweis von α -Teilchen durch ihre Wegspuren in Gestalt von W.-Tröpfchen nach C. T. R. WILSON wird beschrieben. Die Atomzerfallstheorie des Vfs. wird auseinandergesetzt. Die Ablenkung der α -Strahlen führte Vf. zu seiner Theorie des Atomkerns, die in einer Unters. von GEIGER und MARSDEN (Philos. Magazine [6] 25. 604; C. 1913. II. 10) experimentell geprüft wurde. Als obere Grenze für den Atomkernradius von Au ergab sich $3 \cdot 10^{-13}$ cm; für die He- und H-Kerne erniedrigt sich der Radius bis auf 10^{-13} cm. Aber auch das ist nur eine obere Grenze, und durch Vergleich mit dem Elektron wird unter Benutzung des Satzes, das die elektromagnetische M. dem Radius umgekehrt proportional ist, für den H-Kern, das positive Elektron, ein Radius von 10^{-10} erhalten. He stellt sich als Grundbestandteil zweiter Ordnung neben dem Elektron und dem H-Kern dar. Die Kerntheorie führt zum Ersatz des periodischen Systems durch die Ordnungszahl des Elementes. Der Aufbau der den Kern umgebenden Elek-

tronenhülle hat zunächst zur Entdeckung gewisser He- und H-Linien in den Gestirnen geführt. Die Entw. der Elemente, Aufbau und Abbau, stützt sich ebenfalls zum Teil auf astrophysikalische Beobachtungen. (Smithsonian Report 1915. 167 bis 202. 1916. [1914.*] Washington. Sep. v. Vf.)

BYK.

A. Reis, *Die chemische Bedeutung der Krystallgitter*. Die Frage, ob ein eindeutiges Verf. möglich ist, nach welchem bei gegebenem Atomgitter die Zusammengehörigkeit der Atome zu Molekeln oder sonstigen Atomgruppen bestimmt werden kann, wird bejaht, und es werden drei Forderungen aufgestellt und durch schematische Zeichnungen erläutert, denen die Zusammenfassung der Atome zu „natürlichen Gruppen“ zu genügen hat: 1. Zwei Atomverbindungsstrecken, deren eine im Innern einer Atomgruppe liegt, und deren zweite aus einer Atomgruppe in eine andere führt, dürfen niemals kristallographisch gleichwertig sein, d. h. sie dürfen von der Gesamtheit der Gitterpunkte nicht in identischer Weise umgeben sein. — 2. Die schwächste der zum inneren Zusammenhalt der natürlichen Atomgruppen unentbehrlichen Bindungen muß stärker sein, als die stärkste Bindung zwischen zwei Atomgruppen, oder, falls die praktisch wahrscheinlich völlig ausreichende Annahme gemacht wird, daß der kürzeren Entfernung auch die stärkere Bindung entspricht: Die längste unter den Atomverbindungsstrecken, die gezogen werden müssen, um in jeder natürlichen Atomgruppe eine durchlaufende Verb. herzustellen, muß kürzer sein als die kürzeste Strecke, die irgend zwei Atome zweier verschiedener Atomgruppen miteinander verbindet. — 3. Die natürlichen Atomgruppen sollen so groß gewählt werden, wie es die beiden ersten Forderungen zulassen. An einem Beispiel wird gezeigt, wie es durch ein allgemein anwendbares Verf. möglich ist, die natürlichen Atomgruppen in einem beliebigen Atomgitter aufzufinden.

Die Ermittlung der natürlichen Atomgruppen gestattet die Einteilung der Krystallgitter. Vf. unterscheidet solche, die mehratomige, und solche, die einatomige (d. h. gar keine) Atomgruppen enthalten, und andererseits solche mit gleichen und solche mit ungleichen Gruppen. Gruppenlose Gitter aus gleichen Atomen kommen den Elementen (Metalle, Diamant, Graphit, Si) zu. Krystallgitter mit gleichen mehratomigen Gruppen sind die Molekelgitter, solche aus ungleichen mehratomigen Gruppen werden von Radikalen gebildet. Gitter aus ungleichen einatomigen Gruppen gehören in der Mehrzahl der Fälle heteropolaren chemischen Verbb. an (Atomionengitter).

Weiter stellt Vf. die Werte für den Abstand der Atome in Atom-, Atomionen- und Radikalionengittern zusammen, die nur wenige Å. (1,5–3,7 Å) betragen. Allen starken innermolekularen Bindungen entsprechen Abstände von 1–2 Å. Größer als die innermolekularen sind im festen Aggregatzustand die zwischenmolekularen Abstände, die schätzungsweise zwischen 2,5 und 4 Å. liegen. Die Kohäsionseigenschaften hängen vornehmlich von der Festigkeit der schwächsten Bindungen ab, bei Ionengittern also von den elektrostatischen Anziehungskräften, bei Molekelgittern von der Festigkeit der zwischenmolekularen Bindungen (Restaffinitäten).

Während die Sublimationswärme bei Atomionengittern einen beträchtlichen Teil (0,1–0,4) der zur Zerlegung des Gitters in Ionen erforderlichen Energie ausmacht, ist sie bei Molekelgittern mit sehr wenig Atomen in der Molekel sehr klein. Sie stellt im wesentlichen die Energie dar, die zum Auseinandernehmen des Gitters in die Molekeln, die sich beim Übergang der Ionengitter in den Dampfzustand erst bilden müssen, erforderlich ist. Daher erfahren auch umgekehrt die Molekeln beim Eintritt in das Gitter nur geringe Änderungen ihres inneren Zustandes. Die Erfahrungen der chemischen Dynamik bestätigen dies.

Aus der geringen Umwandlungswärme beim Übergang in polymorphe Modifikationen folgt, daß dabei wesentlich nur Änderungen in den zwischenmolekularen

Atombeziehungen stattfinden. Änderungen in den innermolekularen Beziehungen treten zwar häufig ein, sind aber energetisch von untergeordneter Bedeutung. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 412—20. 1/10. [21.—23/4.*] 1920. Karlsruhe, Techn. Hochsch., Inst. f. physikal. Chemie.) BÖTTGER.

J. R. Partington, *Periodische Anordnung der Elemente*. (Vgl. NODDER, Chem. News 121. 269; C. 1921. III. 442.) Vf. benutzt ebenfalls Spiralen zur Darst. des periodischen Systems, u. zwar begnügt er sich im Gegensatz zu NODDER mit einer einzigen Spirale. (Chem. News 121. 304. 24/12. 1920. London, Univ., Chemisches Inst.) BYK.

William B. Fielding, *Polymerisation im festen Zustand*. (Vgl. Chem. News 120. 241; C. 1921. III. 513.) Die Komplexbildung einer Reihe von Elementen wird im Sinne der vorangehenden Mitteilung berechnet. Bei den Elementen mit abnormen spezifischen Wärmen, die zugleich niedriges At.-Gew. besitzen, ändert sich die Aggregation stark mit der Temp. Im allgemeinen nimmt die Aggregation mit steigender Temp. ab u. oft innerhalb einer Gruppe mit steigendem At.-Gew. Eine Ausnahme bildet in letzterer Beziehung die Triade Fe, Ru, Os. Fe verhält sich bis zu seiner kritischen Temp., wo es dann aus einem Gemisch von Fe_2 u. Fe_3 -Molekülen in reines Fe_3 übergeht. Die Polymerisationsfähigkeit soll von den Elementen auf ihre Verb. übergehen. Vf. betrachtet die Chloride, Sulfide, Sulfate, Hyposulfite, Borate, Nitrate, Phosphate, Chromate, Arseniate, Carbonate, vergleicht ferner miteinander verschiedene Pb-Salze, Säuren u. Oxyde. Er gibt Formeln zur Berechnung des Mol.-Gew. fester Verb. aus der spezifischen Wärme an. (Chem. News 122. 13—17. 14/1. Lytham, King EDWARD VII. School.) BYK.

William B. Fielding, *Polymerisation in Flüssigkeiten*. Die Bestst. des *Polymerisationsgrades* p (vgl. Chem. News 122. 13; vorst. Ref.) von Fll., deren Ergebnisse in Tabellen und Kurvenbildern zusammengestellt sind, führten zu folgenden Schlüssen: Die *Paraffine* sind stark, aber fast gleich polymerisiert in der Nähe ihres Kp. Der *ungesättigte* KW-stoff ist viel weniger polymerisiert als das entsprechende Paraffin. *Benzol* und *Naphthalin* zeigen die Polymerisationskurve des P bei ihrem F. Der Eintritt von H in den Benzolring steigert p ; für Naphthalin fällt p viel rascher im festen als im fl. Zustand. — Die Einführung von *Halogen* in eine gesättigte, ungesättigte oder Ringverb. vermindert p . In einigen Fällen steigt der Wert von p mit der Temp. — Durch die Substitution eines organischen Radikals an die Stelle eines H-Atoms in H_2O steigt p beträchtlich. Die p -Kurven von A., Methyl-, Propyl-, Butyl- und Amyl-A. sind zueinander parallel. Durch Ersatz eines weiteren H-Atoms in H_2O durch ein organisches Radikal (Äther) wird die Änderung verstärkt. — Der Eintritt einer Hydroxylgruppe in den Benzolring oder eine Seitenkette einer aromatischen Verb. vermindert p . *Glykol* und *Glycerin* sind nicht so stark assoziiert wie Methylalkohol; sie sind aber nicht so stark polymerisiert wie die KW-stoffe, von denen sie sich ableiten. — *Ameisensäure* und *Essigsäure* folgen der Kurve von P. In der Reihe steigt p mit dem Prozentgehalt an C. p ist kleiner als für die KW-stoffe, von denen sich die Säuren ableiten. Die *Nitrile* sind etwas mehr polymerisiert als die entsprechenden Säuren; p steigt mit dem C Gehalt. — Weitere Tabellen enthalten die Werte anderer Verb. (Chem. News 122. 289—93. 24/6. 123. 1—5. 1/7. Lytham.) JUNG.

F. A. Henglein, *Der Aggregatzustand der Elemente und das Atommodell*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 26. 431; C. 1921. I. 480.) Unter Zugrundelegung des KOSSELSchen Atommodells und der Theorie von STARK über innermolekulare und zwischenmolekulare Bindung wird der Aggregatzustand der Elemente, dem periodischen System folgend, durchgesprochen. Die Anziehungskräfte des positiven Kerns eines Atoms auf seine eigenen Valenzelektronen nehmen in den Horizontalreihen des periodischen Systems zu, in den Vertikalreihen mit steigender Ordnungs-

zahl ab. Ebenso verhalten sich die Anziehungskräfte der Atome. In den ersten 4 Vertikalreihen dienen die Anziehungskräfte zwischenmolekularer Bindung, die Elemente sind einatomig, der Aggregatzustand ergibt sich aus der Stärke der Kräfte. In der 5.—7. Reihe entstehen Moleküle, es bleiben aber noch Kräfte zur zwischenmolekularen Bindung, die den Aggregatzustand bedingen. Bei den Edelgasen werden die Valenzelektronen in das innere Elektronensystem gezogen, die nur schwachen Molekularkräfte ergeben gasförmigen Aggregatzustand. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 28—30. 1/1. 1921. [16/4. 1920.] Danzig, Techn. Hochsch.) ZAPPNER.

Ivan C. Hall, *Die Stabilität von Emulsionen im verengerten Rohr und Kugelschluß für Anaerobier*. In einem verengerten Rohr mit Kugelschluß bildet sich nach Erhitzen und Abkühlen unter der Kugel eine *Emulsion von Wasser in Öl*, während das Öl über der Kugel unverändert bleibt. Die Emulsion ist ziemlich stabil u. besteht aus mkr kleinen Tropfen von W. in Öl, die sich bei abnehmender Temp. infolge abnehmender Löslichkeit aus dem Öl ausscheiden. Der Grund für diese W.-Ölemulsion ist nicht der durch die Kugel bedingte bessere Luftabschluß, sondern die verminderte Verdampfung des W., eine Folge des festeren Verschlusses. — Eine neue Methode zur *Best. der Phasen der Emulsion* ist: man läßt einen Tropfen der einen Emulsionskomponente an der Gefäßwand herabgleiten; bleibt der Tropfen in der Fl. schweben, so bildet diese Komponente die suspendierte Phase; verschwindet er sofort in der Emulsion, so bildet sie das Lösungsmittel. Zur *Best. der Stabilität* von Emulsionen dient die Viscosität. (Journ. Physical Chem. 21. 609—22. Nov. 1917. Univ. of California.) GERLACH.

Shanti Swarupa Bhatnagar, *Phasenumkehr in Emulsion und Fällung in Suspensoiden durch Elektrolyte*. Die Hauptsache war bereits früher (vgl. Journ. Chem. Soc. London 117. 542; G. 1921 I. 165) vorgetragen. — Es besteht ein vollkommener Parallelismus zwischen der Umkehr der aus W. und Öl gebildeten Emulsionsphasen einerseits und der Ausfällung kolloider Suspensionen andererseits. (Kolloid-Ztschr. 28. 206—8. Mai. London, Univ. Coll., Physik.-chem. Lab.) LIES.

G. Gouy, *Über die Einwirkung von Schwerkraft und Zentrifugalkraft auf Lösungen*. Vf. leitet für die Konzentrationsdifferenz in einer Fl., die infolge der

Schwere eintritt, die Gleichung ab:
$$C_1 - C_2 = \frac{g \left(1 - K \frac{D_m}{D_0} \right) h}{\frac{RT}{M}} \cdot \frac{F}{\frac{dF}{dC}}$$

darin sind C_1 und C_2 die Konz. am Grunde und an der Oberfläche der Flüssigkeitssäule, K die Volumzunahme durch Zugabe von 1 cem Lösungsmittel, D_0 die D. des Lösungsmittels, D_m die mittlere D. der Lsg., F die Dampftension, h die Höhe der Flüssigkeitssäule. Daraus folgt für die Konzentrationsdifferenz als Funktion des osmotischen Druckes: $\frac{C_1 - C_2}{C_1} = \frac{F_2 - F_1}{F_0 - F_1} = \frac{D_m - D_0}{D_m}$, wenn $F_2 = p + F_0$, p der osmotische Druck, F_0 die Dampftension des Lösungsmittels ist. Größer ist die Konzentrationsdifferenz bei Einw. der Zentrifugalkraft $\frac{\omega^2}{r}$ auf eine Flüssigkeitssäule, wofür gilt:

$$C_1 - C_2 = \frac{\omega^2 (r_1^2 - r_2^2)}{2 \frac{RT}{M}} \left(1 - K \frac{D_m}{D_0} \right) \frac{F}{\frac{dF}{dC}}$$

(Journ. de Chim. physique 18. 362—65. 31/12. [13/11.] 1920. Lyon, Faculté des Sciences.) GERLACH.

William Noland Henderson und Hugh Stott Taylor, *Wirkung der Neutral-salze auf die Löslichkeit in Säuren*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1688; C. 1915.

II. 779.) Zur Erklärung der Tatsache, daß die katalytische Wrkg. der Säuren der Konz. der H⁺-Ionen nicht proportional ist, und daß sie durch den Zusatz von Neutralsalzen nicht geschwächt, sondern verstärkt wird, hat man angenommen, daß neben den H⁺-Ionen auch die nicht dissoziierten Molekeln chemisch wirksam sein können, und daß diese letztere Wirksamkeit sich mit der Natur dieser Molekeln derart ändert, daß sie bei den Molekeln der schwachen Säuren sehr klein, bei denjenigen der starken dagegen größer als die der H⁺-Ionen ist. Vf. hat deshalb die Unterss. von OSTWALD über die Löslichkeit wl. Salze in Säuren und in Gemischen von Säuren und ihren Neutralsalzen vom Standpunkt der modernen Ansichten über die Aktivität der nicht dissoziierten Molekeln wieder aufgenommen, um, wenn möglich, einen Parallelismus zwischen jenen Wrkgg. u. diesen aufzufinden. Untersuchung wurde die Einw. von HCl, CCl₄·COOH, CH₂Cl·COOH und C₂H₄O₂ auf CaC₂O₄ und CaC₄H₄O₆ bei Ggw. wechselnder Mengen ihrer K-Salze. Der Einfluß der Neutralsalze auf die Löslichkeit ist, wie sich zeigte, eine Funktion der Stärke der Säure derart, daß diese bei den schwächsten Säuren am meisten vermindert, bei den stärksten am meisten vergrößert wird. Die beobachteten Tatsachen wurden im Lichte verschiedener Theorien betrachtet, ohne daß es bisher gelang, sie durch eine mathematische Formulierung zum klaren Ausdruck zu bringen. — Neutralsalze mit fremden Ionen können unter gewissen Umständen dieselben Wrkgg. wie diejenigen mit einem gemeinsamen Ion haben. (Journ. Physical Chem. 20. 663—79. November 1916. Princeton, Univ. Lab. f. physikal. Chemie.)

BÖTTGER.

Wildor D. Bancroft, *Probleme für kolloidchemische Untersuchungen*. Im Auftrag des Committee on the Chemistry of Colloids of the Division of Chemistry and Chemical Technology of the National Research Council hat Vf. mit Unterstützung von H. N. Holmes und H. B. Weiser eine große Anzahl von Problemen aus dem Gebiete der Kolloidchemie (*Adsorption* von Gasen durch feste Körper und Fl., *Adsorption* von Fl. durch feste Körper, *Kontaktkatalyse*) zusammengestellt, deren systematische Bearbeitung er als äußerst wünschenswert bezeichnet. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 83—89. 1/1. 1921. [1/11. 1920]. Ithaca. N. Y. CORNELL-
Univ.)

BÖTTGER.

The Svedberg, *Ein kurzer Überblick über die Physik und Chemie der Kolloide*. I. B. der Kolloide. Beim Kondensationsprozeß wird der Dispersitätsgrad um so höher, je mehr die Übersättigung, welche immer vorhergehen muß, zunimmt. Wahrscheinlich sind alle biologisch wichtigen Kolloide, z. B. die Proteine, durch Kondensation entstanden. Da der Dispersionsvorgang immer entgegen der Oberflächenspannung und Kohäsionskraft Arbeit zu leisten hat, ist er im Gegensatz zum Kondensationsprozeß kein spontaner. Zerreiben führt an sich meist nicht zu einer genügend hohen Dispersität. Zusatz von indifferenten Verdünnungsmitteln (z. B. Harnstoff bei S) kann hier zuweilen helfen. Die Dispersionstheorie ist auf Bläschen und Schäume anwendbar. — Man hat geglaubt, aus dem Viscositätsgrad Schlüsse ziehen zu dürfen auf den Aggregatzustand der dispersen Teilchen (Suspensioide oder Emulsoide). In Wirklichkeit liegen aber die Verhältnisse viel komplizierter. Kleinere Teilchen haben wahrscheinlich dickere Wasserhüllen als größere. Deshalb kann ein höher disperses Kolloid größere Reibung zeigen.

II. Für die Teilchenaggregation ist die wichtigste Ursache die Abnahme der Potentialdifferenz zwischen dispersen Teilchen u. Fl. z. B. bei Änderung der Ionenadsorption. Die zu gleich starken Aggregationen eines As₂S₃-Sols notwendigen Konz. von K⁺, Ba⁺⁺, Al⁺⁺⁺ verhalten sich wie 1:1/20:1/1000. Zwar stehen diese Verhältnisse in enger Beziehung zum Verlauf der Adsorptionsisothermen; jedoch sind sie nicht völlig aufgeklärt. — Zur Best. von Alterserscheinungen der organischen Kolloide ist die Viscositätsmessung vorzüglich geeignet. Eine früher etwas überschätzte Strukturänderung in kolloiden Lsgg. mit relativ ll. Teilchen ist das Wachs-

tum der größeren auf Kosten der kleineren. (Kolloid-Ztschr. 18. 193—201. Mai. Upsala.)

LIESENGANG.

W. Clayton, *Die Koagulation anorganischer Suspensioide durch Emulsoide*. Eine aus geschäftlichen Rücksichten nicht bekanntgegebene anorganische Substanz gibt mit verd. HCl eine stabile Suspension, die durch eine sehr geringe Stärkemenge sehr rasch ausgeflockt wird. Eine elektrische Neutralisation scheint hier ausgeschlossen. Es wird sich um die Wrkg. einer selektiven Adsorption von Ionen handeln. (Kolloid-Ztschr. 28. 233—35.)

LIESENGANG.

N. G. Chatterji und **N. B. Dhar**, *Einige Beobachtungen über Peptisation und Präcipitation*. Sowohl beim Zentrifugieren wie bei der Verd. zeigt sich, daß die von BANCROFT angenommene Peptisierung von AgCl, AgCrO₄, Calciumsilicat durch konz. Rohrzucker- oder Glycerinlsg. nur eine scheinbare ist. — Mancher Stoff, der einen anderen Körper während seiner B. dispers zu erhalten vermag, kann dies nicht mehr, wenn der Körper einmal gebildet ist. Die Hydroxyde von Fe, Ni, Co, Tb, Hg können durch Zusatz von Ätzalkali zu den Lsgg. der Metallsalze in Ggw. von Glycerin und konz. Rohrzuckerlsg. dispers erhalten bleiben. Bei Gold- und Uransalzen muß an Stelle von Ätzalkali NH₄OH verwendet werden. Die Peptisation erfolgt nur dann, wenn das Alkali zur Mischung von Salz und Glycerin gesetzt wird. Setzt man die Salz-Lsg. zur Mischung von Alkali und Glycerin, so erfolgt Ausfällung.

Die Leitfähigkeit einer NaOH-Lsg. erfährt nach Zusatz der Hydroxyde von Cr, Al, Cu, Pb, Hg keine merkliche Änderung. Sie sind darin also größtenteils kolloiddispers. Die Leitfähigkeitzunahme durch Zn(OH)₂ ist durch Zinkatb. bedingt. In ähnlicher Weise bilden die Hydroxyde von Al, Cr, Fe in Essigsäure kolloide Lsgg. Zn(OH)₂ bildet dagegen Zinkacetat. (Kolloid-Ztschr. 28. 235—38. Mai. Allahabad, Chem. Lab. Univ. Central Coll.)

LIESENGANG.

H. R. Krnyt, *Die kleinen Konzentrationen in der Kolloidchemie*. Trotzdem der Gehalt kolloidaler Lsgg. an Gewichtsmengen des Kolloides erheblich sein kann, sind diese Lsgg. in Hinsicht auf den Gehalt an Molekülen als sehr verd. anzusehen. Ein 1‰ Goldsol ist z. B. nur 0,000002 n. (n. = 1 Mol/l). Hiermit stimmt die geringe Gefrierpunktserniedrigung auf nur 0,00004° u. der osmotische Druck = 1/3 mm W. überein. In diesem Sinne sind Elektrolyte außerordentlich mehr konz., woraus sich deren starker Einfluß auf kolloidale Lsgg. ableitet. Ein Sol braucht eine bestimmte Elektrolytkonz., sonst Ausflockung, z. B. bei kolloidalem Fe(OH)₃, sowohl mit zu viel wie mit zu wenig Elektrolyten. Die Stabilität des Sols wird stets durch die elektrische Ladung der Teilchen beherrscht; bei den Elektrolytkonz. in Mikromol (= 10⁻⁶ Mol) wird ein Maximum erreicht, das bei weiterem Zusatz sich wieder erniedrigt. Einige Erscheinungen spielen sich in so geringen Konz. ab, daß wir sie nicht durchschauen können, wie z. B. das Entstehen von rotem Goldsol besser mit einige Tage altem, destilliertem W. als mit einem frisch durch Ag-Kühler destilliertem gelingt, bei Selenol besser gewöhnliches destilliertes W. als durch mit Ag-Kühler destilliertes. Besonderes Verh. der Viscosität bei kleinen Konz., die durch suspendierte geladene Teilchen größer ist als durch ungeladene. Infolge von Adsorptionserscheinungen ist die wirkliche Konz. der zugefügten Substanzmengen erheblich geringer als die totale Konz. Der eigenartige Verlauf der Adsorptionsisothermen zeigt an, daß in Richtung der kleinen Konz. das Verhältnis zwischen adsorbierter Menge u. Gleichgewichtskonz. in der Fl. dauernd zunimmt, obwohl die adsorbierte Menge in absol. Werten sich natürlich vermindert. As₂S₃-Sol wird durch etwa 90 Mikromol Al-Salz ausgeflockt, wovon etwa 89 adsorbiert werden. Nach Unterss. von MATSUMO gelingt die Ausflockung sogar bereits mit 0,7 Mikromol Co-NH₃ Salz; die zugehörige Gleichgewichtskonz. ist dabei auf ca. 0,050 Mikromol zu schätzen. — So ist es verständlich, daß man Erscheinungen, die sich in kleinen

Konzz. abspielen, Vergiftungen, Desinfektion, auf kolloidchemische Vorgänge zurückführt. (Chem. Weekblad 18. 475—79. 27/8. [19/7.]) GROSZFIELD.

Emil Hatschek, *Die Eigenschaften von elastischen Gelen*. Ein Streifen einer 10% ig. Gelatinegallerte wurde durch Verdrehen etwas in Spannung gesetzt, und die von der Spannung bewirkte Doppelbrechung im polarisierten Licht aufgenommen. Nach 5-tägiger Aufbewahrung in einer feuchten Kammer war die Spannung vollkommen verschwunden, die Doppelbrechung jedoch noch die gleiche. Die von R. REIGER (Physikal. Ztschr. 2. 213 [1901]) behauptete Relaxation der Gelatinegallerte fehlt also. In den Theorien der Gelatinegallerten sind bisher die elastischen Eigenschaften ungenügend beachtet worden. Ein Vers. des Vf. spricht gegen die Annahme zweier fl. Phasen mit Grenzflächenspannung. (Kolloid-Ztschr. 28. 210—13. Mai.) LIESEGANG.

S. C. Bradford, *Die reversible Sol-Gel-Transformation*. „Alle Erscheinungen der Gelatinierung weisen auf einen Zusammenhang mit der Krystallisation hin“. Eine als Krystallisation der Gelatine bezeichnete Sphäritenb. (vgl. Biochemical Journ. 14. 91; C. 1920. III. 94) in einer 0,4% ig. Gelatineslg., welche in zugeschmolzener Ampulle längere Zeit steril aufbewahrt wurde, wird als Beweis für jenen Satz aufgestellt. Der Querschnitt eines einzelnen Filaments der Sphärite wird kaum größer sein als 1 oder 2 Moleküle. Eine derartige Struktur liefert aber keine Raumgitterkonfiguration, die eine Interferenz der monochromatischen Röntgenstrahlen gestattet. Deshalb konnte SCHERER zur Ablehnung der krystallinen Struktur der Gelatine kommen.

In der Oberhaut einer Gelatinegallerte sind die Sphärite miteinander verschmolzen. Die Anwesenheit dieser Haut erklärt jene Phänomene, welche zugunsten einer Netzstruktur im Gel herangezogen worden sind. Im Gelinnern sind die Sphärite entweder nicht immer vereinigt oder leichter voneinander trennbar. Außen und innen ist das Gel also verschieden. Ein Gelatinezylinder erfährt durch Durchschneiden seiner Haut eine Verminderung seiner Bruchfestigkeit. (Kolloid-Ztschr. 28. 214—17. Mai.) LIESEGANG.

J. O. Werkelin Barratt, *Die Struktur der Gele*. An Gelen von Seife, Bariummalonat, Fibrin zeigt sich nicht die BÜTSCHLISCHE Schaumstruktur, sondern ultramkr. Fibrillen. Ein zuweilen beobachtetes anscheinendes Fehlen von Fibrillen in Gelen, die aus Fibrinhydrosolen entstanden, wird darauf zurückgeführt, daß diese zuerst doch vorhanden sind, aber unterhalb der ultramkr. Erkennbarkeit liegen. Sie wachsen allmählich bis auf 1 μ Dicke. Aus der Netzwerkstruktur der Gele wird ihr Verh. bei der Diffusion und Ultrafiltration zu deuten versucht. Bei letzterer sollen ultramkr. Teilchen in der gleichen Weise zurückgehalten werden wie mkr. Teilchen durch das Faserwerk des Filtrierpapiers. (Kolloid-Ztschr. 28. 217 bis 218. Mai.) LIESEGANG.

C. W. Bennett und J. G. Thompson, *Überspannung*. Die kritische Prüfung der bisherigen Unterss. über die Überspannung führt die Vf. zu dem Ergebnis, daß der Grund für diese Erscheinung in der Anhäufung unbeständiger Zwischenprodd. zu suchen ist, die während der Elektrolyse bis über die Gleichgewichtskonz. hinaus an den Elektroden stattfindet. Diese Prodd. sind aktiver Wasserstoff, H_1 , aktiver Sauerstoff, O_1 , usw., falls es sich um die Ausscheidung von Gasen handelt, und M_1 , d. h. einatomige Metalle, die dem Metalldampf entsprechen, falls die Überspannung bei der Metallabscheidung beobachtet wird. Aus der Literatur wird eine Reihe von Tatsachen mitgeteilt und durch eigene Verss. ergänzt, aus denen hervorgeht, daß diese Prodd. aktiver sind als die Endprodd., und es wird ausgeführt, daß ihre größere Aktivität vollständig hinreicht, um die experimentell gefundenen Werte der Überspannung zu erklären. Durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht

aktiv gemachter H vermag Cd aus den Lsgg. von CdSO₄ und Zn aus ZnO zu reduzieren. (Journ. Physical Chem. 20. 296—322. April 1916. Ithaca, N. Y.) BÖTTGER.

Jnanendra Chandra Ghosh, *Die Entladungspotentiale der Ionen an geheizten Elektroden. I.* Vf. studiert die Veränderung des Entladungspotentials der Ionen bei Temp.-Änderung der Elektroden. Als Anode diente ihm ein elektrisch geheizter Platindraht, der in die verd. Salzlsg. eintauchte. Die Temp. wurde aus dem Widerstand des Drahtes bei verschiedenen Stromstärken berechnet. In 4 Diagrammen zeigt Vf. die Änderung des Entladungspotentials der SO₄'', NO₃'', Cl' u. Br'-Ionen bei zunehmender Stromstärke. Es hat sich gezeigt, daß bei einer Temp. des Drahtes von 30°, die Kurve anfangs fast vertikal ist und dann bei wachsender Stromstärke allmählich horizontal zu werden scheint. Die Zersetzungspotentiale von SO₄'', NO₃' und Cl' an dem Platindrahte von 30° sind etwa 1,5; 1,45 und 1,6 Volt. Zwischen den bei 30° und den bei 96° aufgenommenen Kurven besteht ein auffallender Unterschied. Bei 96° ist das Entladungspotential beinahe unabhängig von der Stromstärke. Es gleicht also die Entladung der Ionen NO₃'', Cl' und Br' bei dieser Temp. dem Entladungsvorgange der reversiblen Ionen wie z. B. Cu'' oder Zn''. Die Zersetzungspotentiale bei 96° sind für NO₃'', Cl' u. Br' u. SO₄'' 0,75; 0,45; 0,8 und 0,78 Volt. Es wurden ferner Verss. gemacht, das Entladungspotential der J'-Ionen unter gleichen Bedingungen bei Anwendung einer Zelle: Cd | CdJ₂ | Pt-Draht (Anode) zu bestimmen. Die entsprechende Kurve weicht von den für NO₃'' und Cl' erhaltenen sehr stark ab, was vielleicht auf die komplexe elektrolytische Dissoziation des Salzes CdJ₂ zurückzuführen ist. (Journ. Physical Chem. 21. 426 bis 432. Mai 1917. Calcutta, Presidency College.) BREHMER.

N. E. Loomis, C. N. Myers und S. F. Acree, *Das Potential der Wasserstoffelektrode bei verschiedenen Drucken.* (Vgl. LOOMIS u. ACREE, Amer. Chem. Journ. 46. 585; C. 1912. I. 544. Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2391; C. 1917. I. 473.) Die Vf. messen das Potential der Wasserstoffelektrode bei Drucken zwischen 700 und 800 mm. Die Resultate von 18 Meßreihen beweisen die Gültigkeit der Gleichung: $E = \frac{RT}{2F} \log n \frac{H_2}{H_2'}$. Es wird auf weitere Faktoren hingewiesen, welche das Potential beeinflussen können. (Journ. Physical Chem. 21. 334—37. April 1917. Univ. of Wisconsin.) BREHMER.

C. Tubandt, *Über einseitige Ionen- und gemischte Stromleitung in Kristallen.* Die Entscheidung darüber, ob in einem festen Körper rein elektrolytische Leitung stattfindet, wird in vielen Fällen durch das Auftreten von Restströmen und ferner dadurch erschwert, daß das an der Kathode abgeschiedene Metall in äußerst feinen Fäden den Elektrolyten durchzieht und eine Metallbrücke zwischen den beiden Elektroden bildet, wodurch sich die bis dahin erfolgte geringe elektrolytische Zers. jedem Nachweis entzieht. Bei zahlreichen festen Stoffen läßt sich diese Schwierigkeit dadurch umgehen, daß als Anode ein Metall verwendet wird, mit dem sich die freiwerdenden Anionen zu einer beständigen, rein elektrolytisch leitenden Verb. vereinigen und den zu untersuchenden Körper auf der Kathodenseite mit reinem regulären AgJ kombiniert, aus dem das Ag ohne Neigung zur B. von Fäden kathodisch abgeschieden wird. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 110. 196; C. 1920. III. 228). Die Anwendung des Verf. ist dadurch allerdings auf das Temperaturgebiet zwischen 145 und 552° (Umwandlungspunkt und F. des AgJ) beschränkt. Mittels des Verf. wurde festgestellt, daß die bei 160, 170, 180, 190 und 220° bei Verwendung von AgJ, AgBr, AgCl und den regulären Formen von Ag₂S und Cu₂S an der Kathode abgeschiedenen Ag-Mengen genau dem FARADAYschen Gesetz entsprechen. Aus den Gewichtsveränderungen, die zwei mit geschliffenen Flächen aneinander gepreßte Platten oder Zylinder der untersuchten Substanz beim

Durchtritt einer bestimmten Elektrizitätsmenge erfahren, ohne daß dabei eine Verkittung der Berührungsflächen erfolgte, konnte auf die Überförungsverhältnisse geschlossen werden. Bei den Silberhalogeniden und dem α -Ag₂S wird eine dem FARADAYschen Gesetz entsprechende Menge Ag von der Anode zur Kathode transportiert. Das Cu₂S wird in CuS umgewandelt und eine dem FARADAYschen Gesetz entsprechende Menge Cu-Ionen durch die Schlifffläche hindurechgeführt. Die Anionen beteiligen sich bei den genannten 5 Stoffen nicht am Elektrizitätstransport, während beim PbCl₂ gerade das Gegenteil stattfindet. Dieses verschiedene Verf. ist mit der Gittertheorie schwer vereinbar. Die Wanderungsgeschwindigkeit kann sehr hohe Werte erreichen; sie beträgt beim AgJ in der Nähe von dessen F. unter der Annahme vollständiger Dissoziation der festen Verb. $1,13 \cdot 10^{-3}$ cm/sec, d. h. etwa das Doppelte von der Geschwindigkeit des Ag-Ions in wss. Lsg.

Während das α -Ag₂S nach den vorstehend erwähnten Verss. eine elektrolytische Leitfähigkeit besitzt, erfolgt in dem unterhalb 179° beständigen β -Ag₂S die Elektrizitätsleitung sowohl elektrolytisch als durch Elektronen. Auch hier wird der elektrolytisch geleitete Stromanteil nur durch die Ag-Ionen transportiert, während die Anionen unbeweglich bleiben. Im β -Ag₂S werden also zwar beide Arten von Elektrizität bewegt, jedoch auf verschiedene Weise: die positive durch Ionen, die negative durch Elektronen. Durch die Änderung der Stromstärke mittels Änderung der an das Ag₂S angelegten Spannung wird das Verhältnis zwischen den beiden Leitfähigkeiten derart verschoben, daß mit wachsender Stromstärke die metallisch geleitete Elektrizitätsmenge wächst. Auch Sulfid enthaltendes Cu₂S besitzt gemischtes Leitvermögen. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 358—63. 1/9. [21—23/4.*] 1920.)

BÖTTGER.

Walter W. Palmer, Dana W. Atchley und Robert F. Loeb, *Studien über die Regulierung des osmotischen Druckes. I. Die Wirkung von zunehmenden Gelatinekonzentrationen auf die Leitfähigkeit einer Natriumchloridlösung.* Die Unters. über die Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und Gelatinekonz. wurde angestellt, weil man die Beobachtung gemacht hatte, daß die Leitfähigkeit des pathologischen Blutserums, das wenig Protein enthält, groß ist im Vergleich zu denjenigen im n. Blut. Die Verss. erstreckten sich auf Lsgg. von 0,8—6,5% Gelatine für die 3 Reihen von H-Ionenkonz.: $p_H = 3,3$ (relativ hohe Gelatineionisation), 5,1 (isoelektrischer Punkt der Gelatine) und 7,4 (annähernd die Blutr.). Bei $p_H = 3,3$ wächst die Leitfähigkeit mit zunehmender Gelatinekonz., bei $p_H = 5,1$ nimmt sie stark, bei 7,4 etwas weniger stark ab. Ob der Zusatz von Gelatine zu einer gegebenen H-Ionenkonz. die Leitfähigkeit erhöht oder erniedrigt, hängt von dem Grad der Ionisation der Gelatine bei dieser Rk. ab. Ist die Ionisation klein, so wirkt die Molekülgröße der Gelatine hemmend auf die Leitfähigkeit. In der Zus. des Blutes ist das reine Protein so wenig ionisiert, daß die mechanische Hemmung vorwiegt, und die Leitfähigkeit mit jedem Geletinezusatz abnimmt. (Journ. Gen. Physiol. 3. S01—6. 20/7. [20/5.] JOHNS HOPKINS Univ. and Hospital.) GERLACH.

Alfred L. Ferguson, *Aktivität und Konzentration, Überführungszahlen und Grenzflächenpotentiale.* Bezeichnet man die Aktivitäten des nicht dissoziierten HCl in den beiden Lsgg. einer HCl-Konzentrationskette mit a'_{HCl} und a''_{HCl} , die Aktivitäten der Ionen durch a'_H und a''_H , bzw. a'_{Cl} u. a''_{Cl} , so ist, wie Vf. ableitet, die EK. der Zelle durch die Gleichungen:

$$E = \frac{2RT}{F} \cdot \log \text{nat} \frac{a'_H}{a''_H} = \frac{2RT}{F} \log \text{nat} \frac{a'_{Cl}}{a''_{Cl}} = \frac{RT}{F} \log \text{nat} \frac{a'_{HCl}}{a''_{HCl}}$$

ausgedrückt, falls man zwischen den Lsgg. keinen Potentialsprung annimmt. Für Konzentrationsketten mit einem Flüssigkeitspotential, welches in bezug auf das Anion oder auf das Kation umkehrbar ist, gelten die Gleichungen:

$$E_1 = \frac{2N_c \cdot RT}{F} \log \text{nat} \frac{a''_{\text{H}}}{a_{\text{H}}} \quad \text{oder:} \quad E_2 = \frac{2N_a \cdot RT}{F} \log \text{nat} \frac{a''_{\text{Cl}}}{a_{\text{Cl}}},$$

wo N_c und N_a die Überführungszahlen des Kations, bezw. des Anions, $N_a + N_c$ also = 1 sind. Aus diesen drei Gleichungen ergeben sich die Beziehungen:

$$N_c = E_1/E, \quad N_a = E_2/E \quad \text{und:} \quad E_1 + E_2 = E.$$

Mißt man also bei der HCl-Konzentrationskette E , E_1 und E_2 , so kann man die Überführungszahlen des H⁺- und des Cl⁻-Ions ermitteln.

Bei den Verss. wurden H₂, sowie HgCl-Elektroden in verd. HCl von den Konz. C_1 und C_2 angewendet, und es wurden die EKK. 1. zwischen einer H₂- u. einer HgCl-Elektrode von der Konz. C_1 , ebenso 2. zwischen einer H₂- und einer HgCl-Elektrode von der Konz. C_2 ; ferner 3. zwischen zwei HgCl-Elektroden von den Konz. C_1 und C_2 , endlich 4. zwischen zwei H₂-Elektroden von den Konz. C_1 und C_2 gemessen. Aus den ersten beiden Messungen konnte die freie Energie bei der Entstehung von HCl aus H und HgCl in den Konz. C_1 , bezw. C_2 berechnet werden; ihre Differenz lieferte mithin die freie Energie bei der Verdünnung, sowie auch den Wert von E . Die Messungen 3. und 4. ergeben die Werte von E_1 und E_2 . Die Messungen führten zu den folgenden Resultaten: 1. Die Überführungszahlen des Chlorwasserstoffs bleiben für Verdünnungen, die größer sind als $1/80$ -n., konstant. Leitfähigkeitsmessungen geben daher ein genaueres Verf. zur Best. von Ionenkonz., falls die Verdünnungen größer sind als $1/80$ -n. — 2. Die Konz. ist der Aktivität nicht proportional. — 3. Die NERNSTSCHE Formel kann auf Konzentrationsketten erst, nachdem gewisse Abänderungen angebracht sind, angewandt werden. — 4. Die Formel zur Berechnung der Grenzflächenpotentiale liefert genaue Werte, wenn die richtigen Werte für die Überführungszahlen eingesetzt und an Stelle der Konz. die Aktivität eingeführt werden. (Journ. Physical Chem. 20. 326 bis 352. April 1916. Michigan. Chem. Lab. d. Univ.) BÖTTGER.

M. Born, *Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen*. Die von R. LORENZ (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 105. 175; C. 1919. III. 144) abgeleitete Formel, welche die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen als Funktion ihrer Größe darstellt, versagt in der Gruppe der Alkalimetalle, bei denen die Atomvolumina und sehr wahrscheinlich auch die Volumina der Kationen vom Li zum Cs zunehmen und gleichwohl das Li-Ion am langsamsten wandert. Man hat diese Anomalie durch die Hydratation der Ionen erklärt; es scheint sich aber hier nicht um die Vereinigung der Ionen mit Wassermolekeln nach stöchiometrischen Verhältnissen, sondern um deren mehr oder weniger starke, durch das elektrische Feld erzeugte Verdichtung in der Umgebung des Ions zu handeln. Vf. nimmt an, daß die Molekeln des W. elektrische Dipole sind, die sich nach einem ruhenden Ion mit ihrer entgegengesetzt geladenen Seite hinwenden müssen. Bewegt sich das Ion, so folgen ihm die Dipole und drehen sich dabei. Wegen der inneren Reibung des W. bleibt die Achse der Dipole immer ein wenig gegen die momentane Richtung des Feldes zurück, und dadurch entsteht infolge der Inhomogenität des Feldes eine das Ion bremsende Kraft; ferner wird den Wasserteilchen ein Drehmoment erteilt, das ebenfalls Bewegungsenergie verbraucht. Die weitere Ausführung dieser theoretischen Unterss. (Ztschr. f. Physik 1. 221) hat ergeben, daß die STOKESSCHE Formel, welche den Ableitungen von LORENZ zugrunde liegt, auch für eine geladene Kugel in einer Dipoldf. der Form nach erhalten bleibt, nur ist an Stelle des Kugelradius R ein scheinbarer Radius R^* einzuführen, der für einen bestimmten Wert $R = R_0$ einen kleinsten Wert $R^* = \frac{1}{3}R_0$ annimmt. Nimmt man an, daß der animale scheinbare Radius ungefähr demjenigen des Cs⁺-Ions entspricht, daß also $R_0^* = 1,11 \cdot 10^{-8}$ cm ist, so wäre $R_0 = \frac{3}{4} \cdot R_0^* = 0,833 \cdot 10^{-8}$ cm. Mittels dieses Wertes von R_0 berechnet Vf. dann unter Benutzung einer Kurve, welche R^*/R_0 als Funktion von

R/R_0 darstellt, die Werte von R für die Alkalimetalle und für die Halogens. Sie zeigen die richtige Reihenfolge entsprechend dem Atomvolumen. Allerdings scheinen noch andere Effekte in demselben Sinne wirksam zu sein und das abweichende Verb. der Ionen der Alkalimetalle hervorzurufen. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 401 bis 403. 1/10. [21.—23/4.*] 1920.) BÖTTGER.

H. Freundlich, *Über den Potentialsprung, der bei der Elektroosmose und verwandten Erscheinungen wirksam ist*. Der bei der Elektroosmose, Kataphorese und verwandten „elektrokinetischen“ Erscheinungen wirksame Potentialsprung ζ ist anderer Natur als der von NERNST in der Theorie der galvanischen Ketten verwendete Potentialsprung ε . Letzterer ist die Potentialdifferenz zwischen der festen Wand selbst und dem Innern der Fl. Bei ersteren handelt es sich dagegen um die Potentialdifferenz zwischen dem frei beweglichen (entfernteren) Teil der Fl. einerseits und der fest an der Wand haftenden Fl.-Haut andererseits. Bei steigender Elektrolytkonz. vermindert sich die Dicke des in die Fl. hineinfallenden Teils des Potentialgefälles ζ sehr. Es gelingt dann bald nicht mehr, bei elektrokinetischen Verss die beiden Belegungen voneinander zu trennen. Beziehungen zwischen dem Verschwinden der elektrokinetischen Wrkg ζ bei höheren Elektrolytkonz. und der Natur der Ionen sind gegeben durch die Adsorbierbarkeit der Ionen. — Bei den capillar elektrischen Erscheinungen an Hg-Oberflächen gegen w. Lsgg. machen sich ε und ζ gleichzeitig geltend. Das zeigt sich besonders auffallend beim Einfluß von basischen und sauren Farbstoffen auf dieses Phänomen. (Kolloid Ztschr. 28. 240—42. Mai. Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. physik. Chem.) LIESEGANG.

E. Valenta, *Fortschritte auf dem Gebiete der Photochemie und Photographie in den Jahren 1912—1920. I—III*. Zusammenstellung von kurzen Inhaltangaben der Arbeiten über Rkk., die sich unter dem Einfluß der Lichtwrkg. vollziehen. — Beschreibung der Neuerungen und Aufführung der Arbeiten auf dem Gebiete der Spektrumphotographie, Spektralanalyse, der Emissionsspektren und der Photographie mit Röntgenstrahlen. — Die zur optischen Sensibilisierung geeigneten neu gefundenen Farbstoffe und Arbeiten über Sensibilisation, ferner Neuerungen und Arbeiten über künstliche Lichtquellen, Blitzpulver, Lichtfilter, sowie auf dem Gebiete der Photometrie, Farbenlehre und Farbmessung werden besprochen. (Chem.-Ztg. 45. 709—11. 26/7. 733—35. 2/8. 777—78. 13/8.) BISTER.

Fritz Weigert, *Über neue photochemische Beobachtungen*. (Kurzer Bericht.) (Vgl. Ann. der Physik [4] 63. 681; C. 1921. I. 601.) Die früher (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. 21. 623; C. 1920. I. 103) aufgefundene Erscheinung, daß linear polarisiertes Licht auf bestimmten lichtempfindlichen Schichten eine spezifische, von natürlichem Licht verschiedene Wrkg. ausübt, wurde demonstriert. Die polarisierten Schichten werden dichroitisch und doppelbrechend. Die ausgezeichneten Richtungen in den anisotropen Systemen entsprechen den Schwingungsrichtungen des elektrischen und des magnetischen Vektors der erregenden Strahlen und werden als e - u. m -Richtung bezeichnet. Durch den neuen Strahlungseffekt ist es somit möglich, die Schwingungsrichtungen einer linear polarisierten Strahlung zu photographieren, und die e - und m -Richtung stellen dieses photographische Abbild dar. Die neuen Beobachtungen legen die Eigenschaften des Schwingungsellipsoids in den neuen anisotropen Gebilden fest und bringen durch quantitative Verss. Aufklärung über die spezifischen Wrkgg. der verschiedenen Erregungsfarben. Dies war durch Herst. einer besonders geeigneten Photochloridgelatineschicht und durch die Verwendung einer neuen, sehr empfindlichen dichrometrischen Methode möglich. Die wesentlichen Ergebnisse sind die folgenden:

In besonders einfachen Fällen bei Verwendung feuchter Photochloridschichten wurde durch Beobachtung eines Transversalaffektes festgestellt, daß durch die polarisierte Erregung die lichtempfindlichen Schichten optisch einachsig werden,

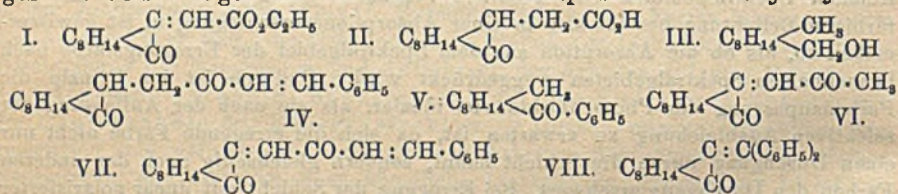
und daß die optische Achse in der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors liegt. Der Charakter der Doppelbrechung kann je nach der Erregungsfarbe und der Farbe, in der die Beobachtungen ausgeführt wurden, positiv oder negativ sein. Die Schicht erhält nur dann anisotrope Eigenschaften, wenn der elektrische Vektor der seitlich einfallenden polarisierten Strahlung eine Komponente in der Schichtebene hat. Wenn der elektrische Vektor genau senkrecht zur Schichtebene steht, finden zwar auch die bekannten Farbenanpassungen statt, die Schicht bleibt aber isotrop. Bei seitlichem oder streifendem Einfall von natürlichem Licht erhalten die lichtempfindlichen Schichten anisotrope Eigenschaften. Die optische Achse steht senkrecht zur Einfallsebene. Dies hat seinen Grund darin, daß die Projektionen der ungeordnet in der natürlichen Strahlung schwingenden elektrischen Vektoren bei seitlichem Einfall in der Schichtebene eine Ellipse bilden, deren große Achse senkrecht zur Einfallsebene steht. Es ist also möglich, durch natürliches Licht in den Objekten dauernd polarisierende Eigenschaften hervorzurufen. Die Beobachtungen des Transversaleffektes bei seitlicher Erregung stellen den neuen Effekt in Analogie zum Tyndalleffekt, zur Resonanzstrahlung u. zum selektiven Photoeffekt.

Die Beziehungen der verschiedenen Farben zueinander wurden im natürlichen und im linear polarisierten Licht untersucht. Wenn eine Photochloridschicht von einfarbigem roten, grünen oder blauen natürlichen Licht getroffen wird, so findet bekanntlich eine selektive Aufhellung in dem betreffenden Spektralgebiet statt. Gleichzeitig tritt aber auch, wie neu beobachtet wurde, in den anderen erregungsfremden Spektralgebieten eine selektive Verdunklung ein. Die Wrkg. der einfarbigen Belichtung besteht also in einer Absorptionsverschiebung u. ist gewissermaßen so, als ob die Absorption aus dem Spektralgebiet der Erregungsfarbe nach benachbarten Spektralgebieten weggedrückt wird. Dadurch ist im Prinzip die Farbenanpassung der Photochloride viel idealer, als sie nach der Auffassung der selektiven Ausbleichung zu erwarten ist, da sich die erregende Farbe nicht nur einen Durchgang durch die Schicht bahnt, sondern gleichzeitig auch den anderen Farben den Durchgang erschwert. Bei Erregung der Schicht mit linear polarisierter Strahlung findet eine analoge dichroitische Verschiebung statt, welche durch quantitative dichrometrische Methoden festgestellt werden konnte. In den Spektralgebieten der Erregungsfarbe ist nämlich der Dichroismus derartig, daß die Lichtschwingungen in der *e*-Richtung stärker durchgelassen werden als in der *m*-Richtung. Dies ist der *n*. oder positiv dichroitische Effekt. In den erregungsfremden Spektralgebieten ist der Effekt invers oder negativ, d. h. in der *e*-Richtung wird das Licht stärker absorbiert als in der *m*-Richtung. Diese einfachen, im Rot, Grün u. Blau nachgewiesenen dichroitischen Verschiebungen sind aber nur bei sehr kurzen oder sehr schwachen Erregungen zu beobachten. Sie werden bei stärkerer Bestrahlung durch komplizierte Umkehrerscheinungen abgelöst, die sehr viel Ähnlichkeit mit den photographischen Umkehrerscheinungen haben.

Gleichzeitig mit dem Verlauf des Dichroismus in den verschiedenen Spektralgebieten bei einfarbiger Erregung wurde auch die Veränderung der Doppelbrechung quantitativ verfolgt. Die Abhängigkeit des Dichroismus und der Doppelbrechung von der Zeitdauer der Erregung wurde graphisch dargestellt. Auf Grund einiger Vorversuche erscheint es sehr wahrscheinlich, daß der neue Effekt ziemlich häufig bei photochemischen Vorgängen vorkommt. Zu ihnen gehören z. B. die Veränderungen der Farbstoffe im Licht und die photographischen Prozesse. Zur Deutung der Erscheinungen können schon früher (Ztschr. f. Elektrochem. 23. 357; C. 1918. I. 259 und l. c.) mitgeteilte Vorstellungen dienen, welchen die Annahme photokinetisch variabler Molekelgruppen und Komplexe zugrunde liegt. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 357—58. 1/9. [21—23/4.]*] 1920.)

BÖTTGER.

H. Rupe, Alfred Krathlow und Karl Langbein, *Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen. XIII. Die Absorptionsspektren einiger optisch-aktiver Körper.* (XI. und XII., vgl. RUPE, AKERMANN und KÄGI, LIEBIGS ANN. 420. 1; C. 1920. I. 633.) Zu der Frage, ob und in welchen Fällen das COTTONSCHE Phänomen die Ursache von anomaler Rotationsdispersion sein könne (vgl. RUPE und SILBERSTROM, LIEBIGS ANN. 414. 99; C. 1917. II. 463), haben die Vff. Verbb. mit irgend einer anomalen Rotationsdispersion auf ihr spektroskopisches Verf. hin untersucht. Die *Menthylester* der *Acetessigsäure*, der *Diäthylacetessigsäure* und der *Benzoylessigsäure*, der *Camphoryliden-3-essigsäureäthylester* (I.) und die *Camphoryl-3-essigsäure* (II.) waren in optischer Beziehung vollkommen normal; sie zeigten also weder eine Anomalie der Rotationsdispersion, noch irgendeine selektive Lichtabsorption. Dazu kommt noch das *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentancarbinol* (III.), das im untersuchten Spektralgebiet überhaupt keine Absorption zeigte. Der hellgelbe *Äthylester der Camphorylidenessigsäure* (I.) besitzt eine Lichtabsorptionskurve in der Nähe des sichtbaren Spektrums, aber keine selektive Absorption, während die hellcitronengelbe *freie Säure* ausgesprochene selektive Absorption zeigt. Umgekehrt hat die farblose *Camphorylessigsäure* (II.) eine ziemlich weit vom sichtbaren Spektrum entfernte gerade Absorptionskurve, während ihr fast farbloser *Ester* beginnende selektive Absorption besitzt; auch ist die Kurve viel näher an das sichtbare Spektrum gerückt. — *Benzalcamphorylacetone* (IV.) ist polarimetrisch n.; die Absorptionskurve nähert sich dem sichtbaren Spektrum, zeigt aber keine selektive Absorption. Folgende 7 Verbb. zeigen Anomalie der Rotationsdispersion. — *Diacetyllessigsäure-*



menthylester, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19}$: In Substanz n. polarisierend, in Bzl. komplexe Anomalie der Rotationsdispersion, keine selektive Absorption. — *d-Diphenylmethylacetessigsäurementhylester*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19}$: Komplexe anomale Rotationsdispersion, beginnende selektive Absorption. — *Benzalacetessigsäurementhylester*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CO} \cdot \text{OH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19}$: Komplexe und relative anomale Rotationsdispersion. Keine selektive Absorption. — *Benzalbenzoylessigsäurementhylester*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19}$: Weniger starke komplexe und relative anomale Rotationsdispersion. Keine selektive Absorption. — *Brenztraubensäurementhylester*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19}$: Relativ anomale Rotationsdispersion, keine selektive Absorption. — *d-Phenylbenzoylessigsäurementhylester*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19}$: Starke komplexe und relative Rotationsdispersion, Absorptionsband (3280—2960). — *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentanphenylketone* (V.): Vollständige totale Anomalie der Rotationsdispersion in Substanz, in Bzl. und in A., keine selektive Absorption. — *Camphoryliden-3-aceton* (VI): Anomalie der Rotation nicht ganz sicher, Absorptionsband in der Nähe des sichtbaren Spektrums (2200—2020) und wahrscheinlich noch ein zweites (1920 beginnend). — *d + l-Benzylacetessigsäurementhylester*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19}$: Geringe relative Anomalie der Rotationsdispersion, beginnende selektive Absorption. — *Benzalcamphorylidenacetone* (VII.): Polarimetrisch n., beginnende selektive Absorption. — *Styrylbenzoylessigsäurementhylester*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19}$: Polarimetrisch n., selektive Absorption (3250—3060).

Ein Parallelismus zwischen anomaler Rotationsdispersion und selektiver, spek-

traler Absorption scheint nicht vorhanden zu sein. Von den bisher untersuchten 33 Verbb. trifft nur bei dreien mit Sicherheit Anomalie der Rotationsdispersion mit selektiver Absorption zusammen. Von letzteren sind zwei weiß, und nur der *Diphenylmethylenampher* (VIII.) ist schwachgelb gefärbt (RUPE u. SILBERSTROM, l. c.). Ob hier das COTTONsche Phänomen vorliegt, bleibt immer zweifelhaft, denn es liegt nur beginnende selektive Absorption vor; die Kurve verläuft noch kontinuierlich, besitzt aber eine Verflachung zwischen 344 und 410 μ . Im experimentellen Teil sind die Absorptionskurven wiedergegeben und kritisch besprochen. (LIEBIGS Ann. 423. 324—42. 31/5. 1921. [26/10. 1920.] Basel, Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

A. Eucken, *Rotationsbewegung und absolute Dimensionen der Moleküle*. Die bisherigen Methoden zur Ermittlung der absol. Dimensionen der Molekeln sind für unsere gegenwärtigen Theorien in ihrer Mehrzahl wenig brauchbar, da bei ihnen die Molekeln als starrelastische Kugeln betrachtet werden, während nach unseren heutigen Kenntnissen die M. der Atome in einzelnen, nahezu punktförmigen Kernen konz. ist, die bei der Molekelbildung in einem verhältnismäßig beträchtlichen Abstand voneinander bleiben. Diese Abstände lassen sich indes wenigstens in den einfacheren Fällen (bei 2- oder 3-atomigen Molekeln) aus den Trägheitsmomenten der Rotationen berechnen, welche die Molekeln infolge der Wärmebewegungen um ihren Schwerpunkt ausführen. Vf. setzt die verschiedenen Methoden zur Ermittlung dieser molekularen Trägheitsmomente auseinander und teilt die Ergebnisse seiner Berechnungen für eine Anzahl von Gasen mit. Aus ihnen leitet er für die Molekeln einer Anzahl (zweiatomiger) Gase die Abstände der Atomkerne her, die (mit 10^8 multipliziert) nachstehend in cm angegeben sind:

| H ₂ | N ₂ | CO | O ₂ | HCl | HBr | HF |
|----------------|----------------|------|----------------|------|------|----------|
| 0,42 | 1,12 | 1,16 | 0,85 | 1,28 | 1,42 | 0,94 cm. |

(Ztschr. f. Elektrochem. 26. 377—83. 1/9. [21—23/4.*] 1920.)

BÖTTGER.

Hugh S. Taylor, *Der Mechanismus der katalytischen Vorgänge*. Um festzustellen, wie weit bei katalytischen Vorgängen die Adsorption am Katalysator beteiligt ist, wurde von A. W. Gauger die Adsorption von H₂, CO₂, CO u. C₂H₄ durch Ni-Pulver bei Temp., bei denen diese Gase chemisch aufeinander wirken, untersucht. Die von 1 g Ni adsorbierten, auf 0° und 76 cm Druck reduzierten Volumina der Gase in der obenstehenden Reihenfolge waren bei 175°: 5,2, 1,7, 5,66 und 6,5 cm; bei 200°: 5,1 und 1,6 cm; bei 250°: 4,73 und 1,33 cm. Die bei den letzten beiden Temp. angegebenen Zahlen gelten für H₂ und CO₂. Außerdem beträgt die bei 225° adsorbierte Menge CO₂ 1,5 cm. Demnach wird C₂H₄, mit dem allerdings nur ein Vers. ausgeführt wurde, am stärksten adsorbiert; aber alle an den Rkk.:

$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$
teilnehmenden Gase erfahren eine Adsorption seitens des dabei als Katalysator verwendeten Ni.

Sehr viel geringer ist die Adsorption der genannten Gase an Cu-Pulver (durch Red. des aus Cu(NO₃)₂ gewonnenen CuO bei niedriger Temp. dargestellt), die von F. M. Burns untersucht wurde. Nur C₂H₄ und CO werden bei 25 und 110° in meßbarer, wiewohl geringer Menge adsorbiert. Die Versuchsergebnisse sprechen zugunsten der von ARMSTRONG u. GILDITCH (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 98. 27; C. 1921. I. 650) vertretenen Ansicht über den Mechanismus der katalytischen Wrkg. fein verteilter Metalle. Bemerkenswert ist der Umstand, daß bei 160°, der Temp., bei der die Anlagerung von H₂ an C₂H₄ beginnt, die Adsorption dieses Gases am Cu bereits außerordentlich gering ist. Ähnliches gilt wahrscheinlich auch für das Ni. Ferner verhält sich CO hinsichtlich der Adsorption am Cu zwar ebenso wie C₂H₄, ohne daß jedoch bei Ggw. dieses Metalls die Einw. des H₂ (wie beim Ni) stattfindet. Aus diesem Grund kann man aber die Adsorption von CO

und H_2 und von C_2H_4 und H_2 durch Cu aus den betreffenden Gasgemischen untersuchen. Sie ist bei niedrigeren Drucken stärker als bei höheren und wird mit wachsendem Druck von dem Druck mehr und mehr unabhängig. Aus dieser Unabhängigkeit der adsorbierten Gasmenge vom Druck folgt dann, daß die Rk. in der Gasphase zwar bimolekular, in der adsorbierten Schicht aber monomolekular ist, u. daß die Gleichgewichtskonstanten beide Male verschieden groß sind. Daraus folgt jedoch nicht, daß der Katalysator eine Verschiebung des Gleichgewichtes hervorbringt, dessen Lage bleibt vielmehr dieselbe wie bei Abwesenheit des Katalysators.

Katalytische Rkk. in homogenen Systemen (z. B. die Verseifung von Estern) scheinen immer auf der Entstehung einer Zwischenverbindung zu beruhen. Die Versuchsergebnisse von RIDEAL und HAWKINS (Journ. Chem. Soc. London 177. 288; C. 1921. I. 210) sind mit Vorsicht aufzunehmen, da die experimentellen Bedingungen nicht allen Anforderungen genügten. Sollten sie sich als zutreffend erweisen, so wäre die Wrkg. der infraroten Strahlung enorm groß. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 75—78. 1/1. Princeton, New Jersey, Princeton Univ.) BÖTTGER.

B. Anorganische Chemie.

J. Howard Mathews, *Neubestimmung der Verdampfungswärme des Wassers*. Die von RICHARDS und MATHEWS (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 863; C. 1911. II. 586) beschriebene Methode zur Best. der Verdampfungswärme wurde verbessert, indem ein Verdampfungsgefäß aus durchsichtigem Quarz an Stelle des gläsernen gebraucht wurde, und durch Benutzung eines in W. eingelassenen adiabatischen Calorimeters. Die Verdampfungswärme des W. wurde neu bestimmt unter Berücksichtigung der Veränderung derselben bei wechselndem Druck u. mit der Schnelligkeit der Kondensation. Für die Verdampfungswärme von 1 g H_2O bei 100° wurde der Wert 539,0 cal._{15°} gefunden. Der Unterschied zwischen der höchsten und der niedrigsten Best. betrug 4 cal._{15°}. Der Wasserwert des Apparats wurde auch durch eine elektrische Methode bestimmt, bei Einsetzung dieses Wertes in die Berechnung erhöht sich die Verdampfungswärme gerade um eine Gramme-calorie. (Journ. Physical Chem. 21. 536—69. Okt. 1917.) BREHMER.

A. Reis, *Über die Beziehungen zwischen Molekularvolumen, Ionentrennungsenergie und Sublimationswärme bei Alkalihalogeniden und Halogenwasserstoffsäuren*. Vf. berechnet aus thermischen und elektrischen Daten die Ionentrennungsenergien der Halogenwasserstoffe, d. h. die Zerlegungsenergien dieser Verbb. in H-Kerne und Halogenionen, und findet für HCl 326, für HBr 315 und für HJ 305 Cal. pro Mol. der krystallisierten Stoffe. Vergleicht man sie mit den von BORN (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 679; C. 1920. I. 448) berechneten, ihnen gleichwertigen Gitterenergien der Alkalihalogenide, so ergibt sich, daß sie rund doppelt so groß sind als die letzteren. Da sich nun die Gitterenergie im umgekehrten Verhältnis mit der Lineardimension des Gitters ändert, so ist zu schließen, daß die kleinsten Ionenabstände bei den Halogenwasserstoffen höchstens halb so groß sind wie bei den Alkalihalogeniden. Dann müßten aber bei Gleichheit des Gitterbaues die Molekularvolumina der Halogenwasserstoffe sehr viel kleiner sein als diejenigen der Alkalihalogenide, während die ebenfalls vom Vf. ausgeführte Rechnung zeigt, daß die Molekularvolumina der Halogenwasserstoffe nahezu mit denjenigen der Na-Halogenide übereinstimmen. Deshalb muß man schließen, daß in den Gittern der Halogenwasserstoffe große und kleine Ionenabstände miteinander abwechseln, derart, daß je ein H-Kern und ein Halogenion nahe beisammenstehen, während alle anderen Ionenabstände viel größer sind (Ztschr. f. Physik 1. 302; C. 1921. I. 68). Für ein derartiges Gitter besteht keine Verknüpfung zwischen Ionentrennungsenergie und Molekularvolumen, weil die erstere fast nur von den kleinen, das letztere fast nur

von den größeren Abständen benachbarter Ionen abhängt. Da die Sublimationswärme der Halogenwasserstoffe sehr gering ist — sie beträgt nur 1—2% von der Ionentrennungenergie gegenüber mehr als 30% bei den Alkalihalogeniden — so kommt den Halogenwasserstoffen ein ganz anderer Gittertypus (Molekülgitter nach der Einteilung des Vfs.) zu als den Halogeniden, der das Vorhandensein von stark deformierten Halogenionen voraussetzt. Darauf weist auch der Wert des elektrischen Momentes hin, für welches sich für eine Gasmolekel von hoher Symmetrie, die aus einem positiven und einem negativen Ion besteht, ein Wert $> 4,8 \cdot 10^{-18}$ berechnet, während er für HCl, HBr und HJ erheblich unterhalb $1 \cdot 10^{-18}$ liegt. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 408—12. 1/10. [21—23/4.*] 1920. Karlsruhe, Inst. f. physikal. Chem. d. Techn. Hochschule.)

BÖTTGER.

Paul Knipping, *Ionisierungsspannung der Halogenwasserstoffe*. Die bei der Unters. gemessenen Werte der Ionisierungsspannungen J von HCl, HBr und HJ (in Volt) und die ihnen entsprechenden Energiewerte (in Kilocalorien) werden mitgeteilt:

| | J | K |
|---------------|-------|-----|
| HCl | 14,25 | 328 |
| HBr | 13,70 | 315 |
| HJ | 13,20 | 304 |

Der den Halogenwasserstoffsäuren in vielen Beziehungen ähnliche HCN ergab, nach der gleichen Methode des Elektronenstoßes untersucht, nach den bisherigen Messungen einen in die vorstehende Reihe hineinpassenden Wert. (Naturwissenschaften 9. 667. 26/8. [Juli.] Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. physik. Ch.) BÖ.

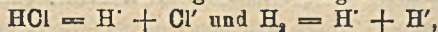
E. J. Williams, *Chloroformlösungen von Chlorwasserstoff*. HCl löst sich in Chlf. bis zu 10 g per Liter. Das Gleichgewicht der Lsg. ist instabil, und wenn die Lsg. nicht im geschlossenen Gefäß aufbewahrt wird, entweicht das Gas vollständig. Bei der Titration derartiger Lsgg. erhält man daher auch unregelmäßige Resultate. (Chem. News 122. 62. 11/2. Newcastle on Tyne, Royal Grammar School.)

BYK.

R. Ladenburg, *Die Einwirkung starker elektrischer Felder auf die Absorptionslinien des Natriumdampfes*. Der STARKSche Effekt ist bisher nur an den Emissionslinien elektrisch erregter Gase (Kanalstrahlen), jedoch nicht an Absorptionslinien beobachtet worden. Unter Benutzung starker elektrischer Felder (150—200000 Volt/cm) und eines Interferenzspektrometers nach LUMMER-GEHRKE hat Vf. einen deutlichen unsymmetrischen Effekt (Rotverschiebung von etwa 0,02 Å) an den Absorptionslinien des Na-Dampfes in Gelb nachgewiesen. (Naturwissenschaften 9. 667. 26/8. [2/8.] Breslau.)

BÖTTGER.

W. Nernst, *Zur Konstitution der Hydride*. Nach Verss. von **K. Moers**. LiH ist von ausgesprochen salzartigem Habitus, so daß dem in ihm enthaltenen H die Rolle eines halogenen Elementes zufallen würde. Zugunsten dieser Analogie sprechen alle untersuchten Eigenschaften der Verb. (Krystallform, Bildungs- und Atomwärme, Atomvolumen, Färbung durch ultraviolettes Licht u. a.) vor allem aber ihre Elektrolysierbarkeit im geschmolzenen Zustand. Bei der Elektrolyse entsteht an der Kathode Li, an der Anode H_2 . Die erwähnte Analogie führt dann zu den weiteren beiden einander analogen Gleichungen:



wonach H_2 eine schwache Säure ist, deren Stärke sich berechnen ließe, wenn die Löslichkeit von LiH im W. bekannt wäre. Eine derartige Best. ist nun nicht ausführbar, weil LiH in Berührung mit W. praktisch vollkommen hydrolysiert wird. Vf. führt die Rechnung unter der Annahme durch, daß die Löslichkeit c_0 von LiH von der Größenordnung der Löslichkeit der Alkalichloride ist, u. findet beim H_2 $K = 0,55 \cdot 10^{-80} c_0^2$, wobei c_0 annähernd gleich 1 gesetzt werden kann.

K ist sonach enorm klein. Gibt man der H_2 -Mol. die Formel H_2E_2 , wo unter E das negative Elektron verstanden wird, so erscheint die Spaltung:



sehr wohl als möglich, wodurch die Entstehung von zwei verschiedenartigen Teilen aus der gleichartig aufgebauten H_2 -Molekel verständlich wird.

Neu gemessen wurde die Wärmetönung:

$Li + aq. = LiOH aq. + \frac{1}{2}H_2 + 52700 \text{ cal. u. } Li + \frac{1}{2}H_2 = LiH + 21600 \text{ cal.}$

Beide Zahlen stimmen mit den von GUNTZ gemessenen Werten gut überein, während die für den ersten Vorgang von J. THOMSEN angegebenen Zahl merklich fehlerhaft ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 323—25. 1/8 [21—23/4.*] 1920. BÖTTGER.

W. Biltz, *Über die Ammoniakaffinität der Erdalkalimetalle im atomistischen Zustande und im Ionenzustande.* (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 374—77. 1/9. [21—23/4.*] 1920. — C. 1921. I. 606.) BÖTTGER.

C. W. Bennett, C. C. Rose und L. G. Tinkler, *Elektroabscheidung von Nickel.* (Vgl. Journ. Physical Chem. 18. 373; C. 1914. II. 120.) Vff. scheiden Ni aus sauren und alkohol. Lsgg. ab und zeigen, daß die Ausbeute bei Anwendung einer Nickelammoniumsulfatlsg., sowohl bei Benutzung von ruhenden als auch von rotierenden Elektroden durch wechselnde Konz. der H -Ionen verändert werden kann. Die Konzentrationsänderungen wurden durch Zufügen von NH_4OH bewirkt. Aus stark alkal. Lsgg., wo die Konz. der H -Ionen praktisch Null ist, scheidet sich das Ni vor den anderen Ionen ab, jedoch nur mit geringer Ausbeute. Diese ist eine Folge der Verarmung der Lsg. an Ni -Ionen; durch Rotieren der Kathode kann die Ausbeute vergrößert werden. Sind dagegen H -Ionen vorhanden, so wird durch Rotation der Kathode einer Verarmung der Lsg. an H -Ionen entgegen gearbeitet — u. die Abscheidung des Ni verringert. Aus einer Lsg., die etwa 5% Nickelcyanid und 7% Kaliumcyanid enthielt, wurde infolge der geringen Konz. der Ni -Ionen bei einer Stromdichte von 5 Amp. pro qdm bei ruhender Elektrode nur eine Ausbeute von 0,05% erzielt, bei rotierender Elektrode bei 500 Umdrehungen per Min. 0,13% und bei 1000 Umdrehungen 1,65%. (Journ. Physical Chem. 19. 564—68. Okt. 1915. CORNELL Univ.) BREEMER.

Georg von Hevesy, *Die Selbstdiffusion in geschmolzenem Blei.* Eine etwa 3 cm hohe Säule aus inaktivem Pb wurde im Vakuum in einer Hartglasröhre eingeschmolzen und, nachdem sie erstarrt war, mit einer 1 cm hohen, durch Th B oder Ra D aktiv gemachten Pb-Schicht bedeckt. Die Glasröhre wurde dann nach dem Erstarren des Pb im elektrischen Ofen 1—2 Tage lang auf einen den F. des Pb um etwa 20° übersteigenden Temp. erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Pb-Säule in 4 Teile zerlegt, ein jeder von ihnen ausgewalzt u. die α -Aktivität der 4 Stücke elektroskopisch verglichen, woraus dann die Selbstdiffusionskonstante des Pb ermittelt werden konnte. Sie ergab sich bei 343° zu 2,2 qcm/Tag. Bringt man, um sie mit derjenigen des Pb^{++} -Ions im W. vergleichen zu können, die wegen der Verschiedenheit der Temp. u. der Zähigkeit des Mittels notwendigen Korrekturen an, indem man die Diffusionsgeschwindigkeit der Zähigkeit umgekehrt, der absol. Temp. direkt proportional setzt, so erhält man den nur wenig verschiedenen Wert 2,1 qcm/Tag. Das Pb-Atom diffundiert somit dreimal so schnell als unter sonst gleichen Umständen das Pb^{++} -Ion. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 363—64. 1/9. [21—23/4.*] 1920.) BÖTTGER.

J. Franck, *Über Anregungsspannungen von Spektrallinien des Quecksilberdampfes.* Es wurden Kurven konstruiert, welche die von der BOHR'schen Theorie geforderte Verknüpfung der Emission von Spektrallinien mit der Quantentheorie sinnfällig darstellen. Nach dieser Theorie kann ein Atom eine monochromatische Strahlung von der Frequenz ν erst aussenden, wenn ihm auf irgend eine Weise, z. B. durch den Stoß eines Elektrons, die Energie $h\nu$ zugeführt wird. Nimmt

man die Lichtemission von *Hg*, das durch Elektronen bombardiert wird, photoelektrisch, als Funktion der Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen auf, so erhält man erst von derjenigen Geschwindigkeit der Elektronen an einen lichtelektrischen Strom, bei der die Elektronen die Mindestenergie besitzen, die zur Anregung der langwelligsten Absorptionslinie der normalen *Hg*-Atome erforderlich ist. Mit wachsender Spannung nimmt dann der Strom nicht stetig zu, vielmehr erfolgt bei allen denjenigen Potentialwerten, bei denen die Energie der Elektronen die Anregungsenergie weiterer Spektrallinien überschreitet, ein jüher Anstieg der Stromstärke. Dieses Verh. läßt sich an den gezeichneten Stromstärkespannungskurven, von denen eine jede zahlreiche der Anregung der einzelnen Spektrallinien entsprechende Knickpunkte zeigt, erkennen. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 305. 1/3. [21/4.*] 1920.)

BÖTTGER.

F. S. Mortimer und J. N. Pearce, *Elektromotorische Kräfte und Elektrodenpotentiale in reinen und gemischten Lösungsmitteln*. II. (I. vgl. PEARCE u. FARR, Journ. Physical Chem. 18. 729; C. 1915. I. 415.) Es wurden die Potentiale der Silber- elektrode bei Temp. von 25 und 0° gemessen in Lsgg. ihrer Ionen in W., A., CH₃OH u. Pyridin und in binären Gemischen von Pyridin und jedem der anderen Lösungsmittel. Die Ergebnisse zeigen, daß die Elektrodenpotentiale des Ag größer für Lsgg. in W. oder in einem der beiden Alkohole sind als für äquivalente Konz. in Pyridin. Ferner nimmt bei jeder gegebenen Konz. an Ag-Salz das Elektrodenpotential mit Abnahme des Pyridingehaltes der Lsg. zu. Die Zunahme erfolgt nur sehr langsam, bis 75% des Pyridins durch das zweite Lösungsmittel ersetzt sind, bei weiterer Pyridinalabnahme steigt das Elektrodenpotential sehr schnell an. Die Kurven: Elektrodenpotential-Lösungsmittel zeigen eine auffallende Ähnlichkeit mit den Kurven DE-Lösungsmittel für die gleichen Lösungsgemische. Zwischen Oberflächenspannung u. Elektrodenpotential wurden keine Beziehungen gefunden. Für alle Lösungsmittel rein oder in Gemischen angewandt steigt das Elektrodenpotential mit zunehmender Konz. des gel. Salzes.

Es wurden die EK. der Konzentrationszellen in reinen u. gemischten Lösungsmitteln gleich nach der Messung der Elektrodenpotentiale bestimmt. Die Ergebnisse stimmen mit den berechneten überein mit Ausnahme der Lsgg. in reinem Pyridin. Die Ursache dieser Erscheinung wird diskutiert. Es wurden weiter die Temperaturkoeffizienten der Elektrodenpotentiale berechnet, mit Ausnahme derjenigen für verd. wss. Lsgg. sind sie alle positiv. Vff. geben eine Aufstellung der Ionisationswärmen des Silbers in den verschiedenen Lösungsmitteln. (Journ. Physical Chem. 21. 275—93. April 1917. Iowa, Univ.)

BREHMER.

Mortimer J. Brown, *Ein neues Verfahren zur Untersuchung des Silberperoxy-nitrats*. Der vom Vf. bei der Elektrolyse von Lsgg. von AgNO₃ benutzte App. war so eingerichtet, daß man das an der ungreifbaren Anode abgeschiedene Prod. in größerer Menge darstellen und zur Analyse sammeln konnte. Die Lsgg. von AgNO₃ enthielten 5—20% Ag u. wurden mit verschiedenen Stromstärken elektrolysiert. Der Ag Gehalt des an der Anode abgeschiedenen Prod. betrug im Durchschnitt 79,37% (Grenzen 79,03 und 78,2%). Das Verhältnis des im Anodenprod. enthaltenen Ag zu dem gleichzeitig in einem Coulometer abgeschiedenen Cu schwankte zwischen 2,98 und 2,69 : 1. Deshalb ist es nicht möglich, daß an der Anode reines Oxyd oder Hydroxyd abgeschieden wird. Die für die Verb. (Ag₂O₄)₂ · AgNO₃ berechneten Werte sind 79,9 u. 2,97%. Der an der Anode abgeschiedene Stoff ist somit eine unreine Verb. von der angegebenen Formel, zu deren Abscheidung pro Mol 10 × 96500 Coulomb erforderlich sind. Die Ergebnisse bestätigen die von MULDER, TANATAR, SULC u. WATSON erhaltenen, ohne zu denjenigen von LUTHER u. POKORNY in unmittelbarem Widerspruch zu stehen. (Journ. Physical Chem. 20. 680—700. Nov. 1916. Boston, CORNELL-UNIV.)

BÖTTGER.

Donald B. Smith und Newell T. Gordon, *Faktoren, welche die elektromotorische Kraft binärer fester Legierungen beeinflussen*. Vorverss zur Auffindung der Faktoren, die das Potential einer binären festen Legierung beeinflussen, und die bei dessen Messungen nicht immer genügend berücksichtigt worden sind. Diese Faktoren sind einmal die Behandlung der Legierung in der Wärme, sowie die Behandlung ihrer Oberfläche, ferner die Zus. des Elektrolyts. Das Zusammenschmelzen der beiden von dem Verf. benutzten Metalle (*Cu* und *Zn*) wurde unter einer Boraxschicht ausgeführt u. unter häufigem Umrühren mit einem Porzellanstab längere Zeit fortgesetzt, um eine Legierung von gleichmäßiger Zus. zu erzielen. Diese wurde dann in die Form eines schwach kegelförmigen Blocks von 30 ccm Inhalt gegossen, aus dem 6 horizontale Scheiben herausgeschnitten wurden. Diese lieferten ihrerseits dann die ca. $30 \times 3 \times 3$ mm großen Probestücke, mit denen die Messungen ausgeführt wurden. Die verschiedene Behandlung der Oberfläche dieser Probestücke (ob poliert, geschmirgelt oder ohne mechanische Vorbehandlung) beeinflusst das Potential verhältnismäßig stark. Dagegen scheinen geringe Änderungen in der Zus. des Elektrolyts, ohne nennenswerten Einfluß auf das Potential zu sein. (Journ. Physical Chem. 20. 228—42. März 1916. Princeton Univ.) BÖTTGER.

O. Hönigschmid, *Revision des Atomgewichtes des Wismuts*, Chemisch reines *Bi* wurde im Cl_2 -Strom in BiCl_3 verwandelt; dieses wurde in verd. HNO_3 gel. und aus der Lsg. das Cl^- -Ion durch Ag^+ gefällt. Das gefällte AgCl wurde gewogen u. das Verhältnis $\text{BiCl}_3 : 3\text{AgCl}$ bestimmt. Ferner wurde zur Best. des Verhältnisses $\text{BiCl}_3 : 3\text{Ag}$ die Lsg. des BiCl_3 mit der für die abgewogene Menge berechneten u. auf das genaueste ausgewogenen Menge Ag gefällt und in der durch Eis auf 0° abgekühlten Lsg. mit Hilfe des Nephelometers der Überschuß des einen oder anderen Ions titrimetrisch bestimmt. Nach Beendigung der Titration wurde die Analyse auch noch auf gravimetrischem Wege durch Wägung des gefällten AgCl zu Ende geführt. Als Mittelwert aus sämtlichen Verss. ergab sich $\text{Bi} = 209,02$ ($\text{Ag} = 107,88$, $\text{Cl} = 35,457$). (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 403 8. 1/10. [21 bis 23/4.*] 1920.) BÖTTGER.

O. Klemp und J. v. Gyulay, *Über kolloide Arsenate, II. Kadmiumarsenat-Gallerten*. (I. vgl. Kolloid-Ztschr. 22. 57; C. 1913. II. 9.) Bei Einhaltung gewisser Konz. entstehen beim Mischen von *Cadmiumsalsz*-Lsgg. mit Kaliumdihydroarsenat-Lsgg. klare Gallerten, die sich bald trüben und in Krystalle von der Zus. $2\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot (\text{CdHAsO}_4) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ übergehen. Die Zus. des Gels konnte noch nicht festgestellt werden. (Kolloid-Ztschr. 28. 262—68. Juni. [6,2.] Budapest.) LIESEGANG.

Maurice Billy, *Über das Titanperoxyd*. Löst man 50 g Titansäurehydrat in 100 ccm konz. H_2SO_4 + 40 ccm W., versetzt die auf einen Gehalt von 10% TiO_2 verd. Lsg. mit dem Doppelten der für $\text{K}_2\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ berechneten Menge festem K_2CO_3 , fügt das Doppelte der zur B. von TiO_2 berechneten Menge 100 volumeng. H_2O_2 hinzu und dampft unter 15° ein, so erhält man ein Gemisch von orangefarbenen und farblosen Krystallen. Mit Eiswasser erhält man eine orangefarbene Lsg. eines komplexen Sulfats der Pertitansäure, deren Gehalt an aktivem O einem Oxyd $\text{Ti}_2\text{O}_{5,75}$ bzw. $2\text{Ti}_2\text{O}_5 + 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ entspricht, während farbloses Kaliumtitanylsulfat, TiOSO_4 , K_2SO_4 , ungel. zurückbleibt. Fällt man die orangefarbene Lsg. mit A., so läßt sich im Filtrat H_2O_2 nachweisen. Zur Darst. des *Titanperoxydhydrats*, $\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$, gießt man die Lsg. von je 1 Mol. TiOSO_4 und K_2SO_4 in möglichst wenig 20%ig. H_2SO_4 in überschüssiges H_2O_2 von 100 Volumen-%, fällt mit A., löst den Nd. in Eiswasser und verd. mit 10 l auf je 2 g TiO_2 . Das bei 15 — 20° auskrystallisierende hellgelbe Peroxyhydrat entwickelt keinen O_2 und l. sich in 20%ig. H_2SO_4 orangefarben. Der Wert des Verhältnisses TiO_2 : aktivem O wurde stets zu 9,9—10,15 gefunden. Aus einem Gemisch von saurem Titansulfat, Natriumphosphat und H_2O_2 , fällt überschüssiges Na-Acetat unl. *Phosphat der Pertitansäure*, das beim Waschen

O₂ verliert. Die Menge des gebundenen H₂O₂ entspricht einem Oxyd TiO_{3,35} bzw. 2Ti₂O₃ + 3H₂O₂. Aus dem Mitgeteilten folgt, daß alle bisher als Salze von TiO₂ betrachteten Verbb. als Komplexe von H₂O₂ mit Salzen von Ti₂O₃ aufzufassen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1411—12. 6,6.*) RICHTER.

D. Organische Chemie.

W. F. Clarke, C. N. Myers und S. F. Acree, *Untersuchung der Äthylenelektrode*. Die Schenkel eines U-Rohres, dessen Biegung mit einem Hahn versehen ist, sind mit 1/10-n. HCl gefüllt und enthalten je eine Pt-Elektrode, von denen die eine von C₂H₄, die andere von Cl₂ gespült wird. Die EK. dieser Kombination ist verhältnismäßig groß, konstant u. reproduzierbar, falls reines C₂H₄ verwendet wird, dessen Darst. schwierig ist. Vff. gewannen es durch Einw. von C₂H₄Br₂ auf verkupfertes Zn. Die Wirksamkeit der Gaselektrode führt zu dem Schluß, daß C₂H₄ zwei Elektronen an die Elektrode abgibt und sich dann, positiv geladen, mit zwei Cl⁻-Ionen verbindet. (Journ. Physical Chem. 20. 286—91. April. JOHNS HOPKINS Univ., Chem. Lab.) BÖTTGER.

Yngve Funcke, *Über den Brodieschen Kohlenwasserstoff Melen, C₃₀H₆₀*. Bei trockener Dest. von Bienenwachs wird ein Gemenge aus gesättigten u. ungesättigten KW-stoffen erhalten, das in geringem Maße durch O haltige Bestandteile verunreinigt ist. In den niedriger sd. Fraktionen herrschen die ungesättigten, in den höher sd. Fraktionen die gesättigten KW-stoffe vor. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Trockendest. ausgeführt wird, ist für den Gehalt des Prod. an höhermolekularen KW-stoffen maßgebend, indem eine rasch durchgeführte Dest. die beste Ausbeute gibt. Die im Destillationsprod. enthaltenen festen KW-stoffe können durch Behandlung mit k. Ä. in zwei Gruppen geteilt werden, von denen die eine KW-stoffe mit etwa 25, die andere KW-stoffe mit etwa 30 C-Atomen enthält. Die in jeder dieser Gruppen vorhandenen KW-stoffe zu trennen, ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft, da die KW-stoffe jeder Gruppe in physikalischer Hinsicht sehr übereinstimmende Eigenschaften aufweisen. Die von BRODIE als Melen beschriebene Substanz (LIEBIGS Ann. 71 444) war also kein einheitlicher Körper, sondern bestand aus einem Gemenge gesättigter und ungesättigter KW-stoffe mit etwa 30 C-Atomen. An dem Vorhandensein eines ungesättigten KW-stoffes der Formel C₃₀H₆₀ in dem Gemenge ist allerdings nicht zu zweifeln. (Arch. d. Pharm. 259. 93—101. 15/6. [11/2.]) MANZ.

P. N. Evans, *Dampfungensatzung von Alkohol-Wassermischungen*. Polemik gegen LEWIS (Journ. Ind. and Engin. Chem. 12. 496; C. 1920. IV. 186). (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 168—69. 1/2. 1921. [23/10. 1920.] Lafayette [Indiana], Purdue-Univ.) GRIMME.

W. K. Lewis, *Dampfungensatzung von Alkohol-Wassermischungen*. (Vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 168; voret. Ref.) Erwiderung an EVANS. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 169. 1/2. [9/1.] Cambridge [Mass.], Dep. of Chem. Engineering.) GRIMME.

Charles Moureu, Augustin Boutaric und Charles Dufraise, *Über einige physikalisch-chemische Konstanten des Acroleins*. Die physikalisch-chemischen Konstanten des Acroleins sind auf Grund von vielen, sehr exakten Experimenten erhalten und mit Ausnahme der elektrischen Konstanten durchaus zuverlässig. E. = -88 bis -87°. Kp. 52,46° bei 760 mm.

Ausdehnungskoeffizient bei 15° = 0,001370; 26° = 0,001395; 49° = 0,001485. Refraktion: n_D = 1,40475 bei 15°. Löslichkeit in W. (Acrolein in Lsg.) bei 0° = 4,67; 10° = 5,60; 20° = 6,77; 50° = 12,38. Spezifische Wärme zwischen 17 und 44° = 0,511. Latente Verdampfungswärme bei Atmosphärendruck ML = 6759,2 cal. Verbrennungswärme 6960,7 cal. Elektrische Leitfähigkeit:

Einige Dampfdrucke in kg/qcm zwischen 3° und 137°.

| t | p | t | p | t | p | t | p |
|------|-------|-----|-------|-----|-------|-------|-------|
| 3,3° | 0,135 | 40° | 0,645 | 80° | 0,24 | 115° | 6,155 |
| 10 | 0,187 | 50 | 0,923 | 90 | 3,045 | 130 | 8,69 |
| 20 | 0,293 | 70 | 1,56 | 100 | 4,18 | 137,2 | 10 |

D.⁰ 0,86205; D.¹⁵ 0,8447; D.³⁰ 0,8269; D.⁶⁰ 0,8075.

Reines Acrolein $1,55 \cdot 10^{-7}$ mhos bei 10°. Lsgg. in Acrolein: Benzoesäure 0,028 g in 27,324 g Acrolein = $2 \cdot 10^{-7}$ mhos; 3 g Essigsäure in 18,4 g Acrolein = $20,6 \cdot 10^{-7}$ mhos. (Journ. de Chim. physique 18. 333—47. 31/12. [6/9.] 1920. Paris, Lab. de Chimie organique du Collège de France.) GERLACH.

W. F. Clarke, C. N. Myers und S. F. Acree, *Die elektromotorische Kraft der*

Reaktion $HCHO \xrightarrow{O} HCOOH$. Nach der von ACREE entwickelten Ansicht tragen auch die nicht dissoziierten Molekeln der an einer Rk. teilnehmenden Stoffe im Gleichgewichtszustand einen Teil der elektrischen Ladungen. Um dies zu untersuchen, benutzte Vf. zwei Pt-Elektroden, die in die Schenkel eines an der Biegung mit einem Hahn versehenen U-Rohres tauchen, welches mit $\frac{1}{5}$ -n. NaOH gefüllt ist. Gegen die eine Elektrode strömt reiner, durch Elektrolyse von $Ba(OH)_2$ dargestellter O_2 , so daß eine O_2 -Konzentrationskette entsteht, da die Konz. dieses Elementes an dieser Elektrode die 5fache von derjenigen an der anderen ist. Die EK. beträgt 0,03 Volt. Beim Zusatz eines Tropfens einer 40%igen Lsg. von H·CHO zu der nicht von reinem O_2 bespülten Elektrode wächst die EK. auf 0,5255 Volt u. bleibt dann konstant. Es ist anzunehmen, daß zunächst durch Addition von NaOH die Verb. $NaO \cdot CH_2 \cdot OH$ entsteht, daß der in Lsg. gehende O_2 mit W. nach $O \rightarrow 2OH'$ reagiert, und daß für je zwei so entstandene OH' -Ionen an dem anderen Pol zwei andere in der Rk. $NaO \cdot CH_2 \cdot OH + 2OH' = NaO \cdot CHO + 2H_2O + 2\ominus$ entladen werden. — Verwendet man an Stelle der Lsg. von H·CHO die farblose Lsg. von Phenolphthalin in NaOH, so steigt die EK. der Kombination auf 0,176 Volt. Auch bei Kurzschluß tritt keine Oxydation des Phenolphthalins ein, wohl aber bei der Elektrolyse, wenn das Phenolphthalin die Anode umgibt. Dagegen wird die Lsg. von Phenolphthalein reduziert, wenn die Pt-Elektrode dauernd von H_2 bespült ist. (Journ. Physical Chem. 20. 292—95. April 1916. JOHNS HOPKINS Univ., Chem. Lab.) BÖTTGER.

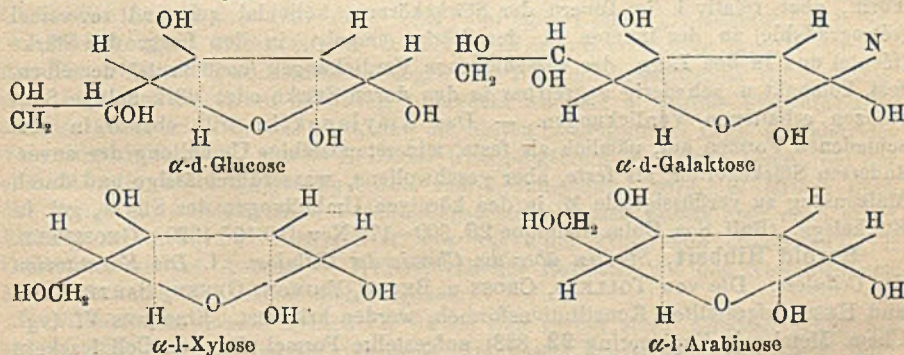
Ch. Moureu und A. Boutaric, *Über einige physikalisch-chemische Konstanten von Acrylsäure. Neutralisationswärme* nach BERTHELOT, bestimmt mit $\frac{1}{2}$ -n. Säure und $\frac{1}{2}$ -n. Sodalslg., = 13,85 Cal. *Verbrennungswärme* nach BERTHELOT 4544,5 cal. Die *Leitfähigkeiten* von acrylsaurem Na und reiner Acrylsäure wurden nach KOHLRAUSCH gemessen. Acrylsaures Na hat $\lambda_{\infty} = 78,4$; daraus folgt für die *Ionenbeweglichkeit des* $CH_2 = CH - COO$ -Restes 34,9 mhos. gemessen bei 18°. Die *Dissoziationskonstante* der Acrylsäure bei 18° ist $k = 5,6 \cdot 10^{-5}$ (der Essigsäure = $1,83 \cdot 10^{-5}$). (Journ. de Chim. physique 18. 348—52. 31/12. [6/9.] 1920. Paris, Lab. de Chimie organique du Collège de France.) GERLACH.

E. Darmois, *Über die Ammonium- und Natriummolybdomalate.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 348; C. 1921. I. 613.) Die durch Einw. von 1 Mol. Äpfelsäure auf 3 Mol. Ammoniummolybdat in schönen Krystallen erhaltene Verb., welche Vf. als Ammoniummolybdomolybdat bezeichnet, entsteht auch bei der Einw. von Ammoniummolybdat auf saures Ammoniummalat, sowie bei der Einw. von MoO_3 auf das normale Ammoniummalat. Das Verhältnis der Moleküle von MoO_3 , $C_4H_6O_5$ und NH_3 in ihm ist, wie aus der Unters. des sp. Drehungsvermögens von Lsgg. von 1 Mol. Äpfelsäure mit n Mol. MoO_3 ($n = 1; 1 \text{ und } 2; 2,5; 3, 4, 5$), hervorgeht, denen wachsende Mengen NH_3 hinzugefügt werden, 2:1:2. Sein spez.

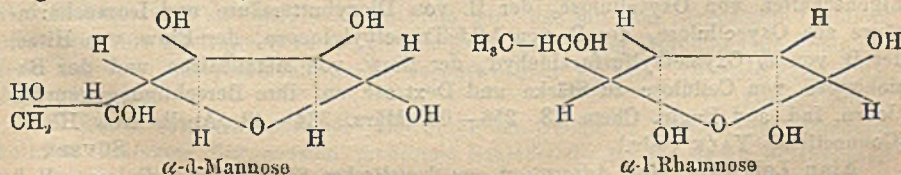
Drehungsvermögen ist 220° (für die 3 Hg-Linien 578, 546 und 436). Das entsprechende Na-Salz wurde durch Neutralisation der beiden Säuren mittels NaOH oder durch Einw. des sauren Na-Molybdats auf Äpfelsäure in ll. und daher schwieriger zu reinigenden Krystallen erhalten. Sein Drehungsvermögen für gelbes Licht liegt in der Nähe von 200° . (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1486—87. 13/6.) BÖTTGER.

H. Couvert, *Die Konfigurationsbestimmung einiger Monosaccharide und von Saccharose nach der Borsäuremethode*. Bei Wiederholung der Messungen von IRVINE und STEELE (Journ. Chem. Soc. London 107. 1221 und 1230; C. 1915. II. 1095), die die Borsäuremethode wegen der zu großen Anzahl OH-Gruppen einerseits und der Möglichkeit der B. von Oxoniumhydraten an dem Ring-O Atom andererseits nicht für entscheidend halten, zeigte sich, daß von einem positiven Einfluß auf das Leitungsvermögen durch $B(OH)_3$ weder bei *Tetramethylmethylglucosiden*, noch bei der *Tetramethylglucose* die Rede sein kann, sondern daß tatsächlich eine Verminderung der Leitfähigkeit eintritt, die darauf zurückgeführt wird, daß an Stelle von W. eine ziemlich konz. Lsg. von Glucose tritt. Unabhängig von der Anwesenheit der $B(OH)_3$ nimmt, wie Vers. ergaben (Tabelle im Original), die Leitfähigkeit von 0,5-mol. Tetramethylglucose zu, woraus hervorgeht, daß Tetramethylglucose, F. $90-91^\circ$, schwächer sauer ist als ihr Mutaisomeres. Da die α -Glucose und das α -Methylglucosid, sowie das Tetramethyl- α -methylglucosid sehr stark rechtsdrehend sind, während die β Isomeren links oder doch viel schwächer rechts drehen, ist wahrscheinlich, daß Tetramethylglucose, F. $90-91^\circ$, die α Modifikation ist. Aus der Erhöhung der Leitfähigkeit ist zu folgern, daß die β -Modifikation stärker sauer reagiert, und daß also die Entfernung der OH- und OCH_3 Gruppen an C-Atomen 1 und 2 voneinander den Säuregrad des Zuckers vermehrt. Dies stimmt mit den Ergebnissen von L. MICHAELIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3683; C. 1913. I. 1668) gut überein.

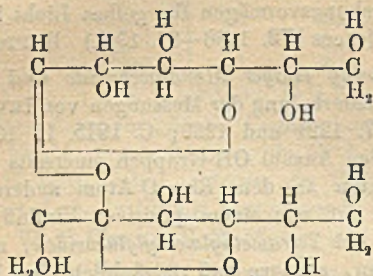
Aus den Konstanten der Mutarotation und der Änderung infolge des Einflusses einer 0,5-mol. H_3BO_3 auf die Leitfähigkeit erkennt man, daß die in der Natur meist vorkommenden *Aldopentosen* und *Hexosen* nahe verwandt sind, wie folgende Strukturbilder anzeigen:



Auch *Rhamnose* und *Mannose* bilden eine zusammengehörige Gruppe, wie folgende Bilder anzeigen:



Von einem positiven Einfluß von Borsäure auf die Leitfähigkeit von Saccharose-
lsgg. war nichts wahrzunehmen, weshalb in der Saccharose ein Aufeinanderfolgen



von Hydroxylgruppen, wie es der Formel von HAWORTH (Journ. Chem. Soc. London 117. 199; C. 1920. III. 42) entspräche, sehr unwahrscheinlich ist. Vf. gelangt daher durch Kombination der Ergebnisse von HAWORTH und LAW (Journ. Chem. Soc. London 109. 1314) mit den eigenen zu nebenstehender Saccharoseformel. Die Stabilität von Rohrzucker gegenüber NH_3 u. Aminen, die Unempfindlichkeit gegenüber H_3BO_3 neben der leichten Hydrolysierbarkeit werden in dieser Formel zum

Ausdruck gebracht. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 924–34. 15/4. [29/1.*] Delft-Deventer.) GROSZFIELD.

M. Samec und Anka Mayer, *Studien über Pflanzenkolloide*. XI. *Elektrodesintegration von Stärkelösungen*. (X. vgl. Kolloidchem. Beihefte 13. 165; C. 1921. I. 443.) Gewinnung einer *Amyloamylose*, welche derjenigen von L. MAQUENNE entspricht, durch Elektrodesintegration einer Stärkelsg. Sie macht etwa 17% der gesamten Stärkesubstanz aus und ist nahezu elektroneutral. Die Molatgröße (welche etwas über die mittlere Größe der Molekülaggregate, nicht aber über diejenige der „Elementarmoleküle“ aussagt) = ca 80000. Die Molatgröße des von den Amyloamylosen befreiten *Amylopektins* = 113000. Diejenigen Molate von Stärke, welche Kolloidmembrane durchdringen, müssen ein Molatgewicht > 2000 haben. (Kolloidchem. Beihefte 13. 272–88. 30/6. [18/4.] Laibach, Chem. Inst. d. Univ.) LIES.

A. Reyhler, *Studien über Stärke*. Beschreibung des Verh. von Stärke, Stärkekleister und Stärkelsgg. bei verschiedenen Einww., besonders auch mkr. Unter Beibehaltung der Benennungen *Amylose* u. *Amylopektin* von M. MAQUENNE werden deren Eigenschaften wie folgt beschrieben: Die Amylose findet sich in fester Form, aber relativ l. im Innern der Stärkekörner, kolloidal gel. und reversibel (rétrogradable) in der inneren Fl. der Stärke (empois), in den Lsgg. der Stärke (fécule) und in den Lsgg. der verschiedenen Verdickungen (condensats) derselben, fest, kompakt u. schwierig angreifbar in den durch Stärke oder stärkehaltige Substanzen erhaltenen Verdickungen. — Das Amylopektin tritt ebenso in verschiedenen Formen auf, nämlich als feste, widerstandsfähige Umhüllung der unveränderten Stärkekörner, als feste, aber geschwollene, wasserdurchlässige und durch Malzanszug zu verflüssigende M. in den körnigen Umhüllungen der Stärke, gel. in Stärkelsgg. (Bull. Soc. Chim. Belgique 29. 309–17. Nov. [10/10.] 1920) GROSZFIELD.

Harold Hibbert, *Studien über die Chemie der Cellulose*. I. *Die Konstitution der Cellulose*. Die von TOLLENS, CROSS u. BEVAN, VIGNON, GREEN, BARTHÉLEMY und HESS aufgestellten Konstitutionsformeln werden kritisiert. Eine vom Vf. (vgl. Chem. Metallurg. Engineering 22. 838) aufgestellte Formel für den Cellulosekern wird unter Besprechung des Verh. der Cellulose beim Methylieren, der Einw. von Alkalien, der B. von Xanthogenat, der Hydrolyse durch Säuren, der B. und der Eigenschaften von Oxycellulose, der B. von Dioxybuttersäure und Isosaccharinsäure aus Oxycellulose, der B. von 1,2,5-Trimethylglucose, der Einw. von Hitze, der B. von ω -Oxymethylfurfuraldehyd, der Einw. von Metallsalzen und der Beziehungen von Cellulose zu Stärke und Dextrose auf ihre Berechtigung geprüft. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 256–60. März. 334–42. April. New Haven [Connecticut], YALE Univ.) STÜVERN.

Alan Leighton, *Die Adsorption von kaustischer Soda durch Cellulose*. (Vgl.

HÜBNER u. TELSCHER, Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 641; C. 1909. II. 1284.) Vf. studiert den bisher noch nicht völlig aufgeklärten Mercerisierungsvorgang. Die Verss. wurden mit Normalcellulose vorgenommen. Diese wurde hergestellt durch 18-stdg. Erhitzen best. absorbierender Baumwolle in einer Lsg. von 20 g NaOH per Liter W. bei einer Temp. von 100°. Zum Auswaschen wurde zuerst W., dann HCl, dann noch einmal W. u. endlich A. oder Ä. benutzt u. darauf bei 115° getrocknet. Die Normalcellulose wurde der Einw. verschieden stark konz. NaOH-Lsgg. 3 Stunden lang ausgesetzt. Durch 1-stdg. Zentrifugieren bei 4000 Umdrehungen per Minute gelang es, die anhaftende Fl. fast vollständig zu entfernen. Die Analyse der mercerisierten Baumwolle zeigt, daß die Aufnahme von NaOH per Gramm Cellulose mit wachsender Konz. der Lsg. steigt. Bei Anwendung von Lsgg., welche bis 500 g NaOH per Liter enthalten, findet die B. einer chemischen Verb. zwischen NaOH und Cellulose nicht statt. (Vgl. dagegen VIEWEG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3269; C. 1908. II. 1584.) Die Menge des absorbierten W. bleibt konstant, bis eine Aufnahme von 0,34 g per Gramm Baumwolle erreicht ist, durch eine weitere Aufnahme von Hydroxyd wird das W. teilweise verdrängt. (Journ. Physical Chem. 20. 32—50. Januar 1916. [Februar 1914.] CORNELL Univ.)

BREHMER.

Jessie E. Minor, *Celluloseschleim*. Auf Grund umfassender Literaturstudien gibt Vf. folgendes Bild von der Verflüssigung der Cellulose. Bei der Zers. der Cellulose entsteht zunächst ein schleimiges, l. Dextrin, welches FEHLINGSche Lsg. schwach reduziert und von n. Cellulose unter B. eines unl. Prod., der Hydrocellulose, absorbiert wird. Celluloseschleim unterscheidet sich von Hydrocellulose durch den größeren Gehalt an obigem Dextrin, welches katalytisch auf die weitere Verflüssigung einwirkt. Vollständige Hydrolyse gibt ausschließlich l. Dextrin. Der Schleim ist kolloidal und absorbiert mehr W. als reine Cellulose. K. W. bewirkt schwache Hydrolyse, h. W. die Aufhebung der kolloidalen Lsg. Methylrot ist ein guter Indicator zur Best. der Alkalität von Cellulosebrei. Brei mit hoher Cu-Zahl eignet sich besser zur Verflüssigung als solcher mit niedriger Cu-Zahl. Celluloseschleim absorbiert Metallionen stärker als reine Cellulose. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 131—33. 1/2. 1921. [6/9.* 1920.] Springfield [Mass.], EMERSON Lab.) GR.

F. Sproxton, *Nichtwässrige kolloide Systeme mit besonderer Berücksichtigung der Nitrocellulose*. Das Lösungsvermögen von Flüssigkeitsgemischen für *Celluloseester* kam nach folgenden Methoden untersucht werden: 1. Mittels Viscositätsmessungen, wobei angenommen wird, daß die besten Lösungsmittel Lsgg. von kleinster Viscosität ergeben. 2. Mittels Best. der Übergangstemp., d. i. jene Temp., bei der eine Fl. oder ein Flüssigkeitsgemisch zum Lösungsmittel wird. 3. Mittels Best. der Menge eines indifferenten Verdünnungsmittels, dessen Zusatz aber noch keine Fällung hervorruft. 4. Mittels Best. des aus einer Probe von unvollständig l. Celluloseesters gel. Anteils. — Widersprechende Resultate mit den verschiedenen Methoden haben sich bisher nicht ergeben.

Nitrocellulose besitzt keinen F., da sie sich vorher zers. *Campher* schm. bei 182,5°. *Celluloid* wird bei 80° plastisch. In diesem Gemisch ist also der F. weit unter dem der Komponenten. Die Anwesenheit der Alkoholsuren drückt F. noch mehr herab. Die meisten der als Campherersatz gebrauchten Stoffe haben einen viel niedrigeren F. als Campher. Trotzdem wird das mit ihm hergestellte Celluloid nicht etwa bei niedrigerer Temp. plastisch. Es scheint im Celluloid eine komplexe feste Lsg. für die Wärmeplastizität verantwortlich zu sein. (Kolloid Ztschr. 28. 225—28. Mai.)

LIEBEGANG.

R. Robertson, *Nitrocellulose*. Der durch den Gehalt an Nitrocellulose bedingte kolloide Charakter der meisten modernen Schießstoffe ist für deren Fortbrennen von außerordentlicher Bedeutung; deshalb auch der Grad der nach der Füllung

des Geschosses erfolgenden Schrumpfung. In der Pulverfabrik zu Woolwich hat man der Viscosität der Cellulose und Nitrocellulose lsgg. besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Im allgemeinen wird dieselbe erniedrigt durch jede Behandlung, bei der ein Zerreißen der Molekülaggregate zu erwarten ist. Z. B. beim Zerreißen oder bei chemischen Zerlegungen wie bei der oxydierenden Wrkg. der Bleichmittel oder der Hydrolyse durch NaOH. Es ist günstig, diese Wrkg. schon bei der Cellulose einsetzen zu lassen, wenn man eine Nitrocellulose lsg. von geringer Viscosität erhalten will. Es bestehen Beziehungen der Viscosität der Lsg. zu der Zähigkeit der getrockneten Nitrocellulosekolloide. Unter gewissen Bedingungen sind sie umgekehrt proportional. Vorsicht ist geboten beim Studium des Einflusses des Lösungsmittels auf die Brüchigkeit der getrockneten Substanz: Ein mit Aceton hergestelltes Nitrocellulosehäutchen kann brüchiger erscheinen als ein mit Amylacetat hergestelltes, nur weil letzteres langsamer austrocknet. Bei vollkommenem Durchtrocknen sind beide gleich brüchig. — Durch Best. der Fallgeschwindigkeit einer Stahlkugel wurde festgestellt, daß bei einem bestimmten Verhältnis von A. zu Ä. ein Minimum der Viscosität einer Kollodiumlsg. vorhanden ist, unabhängig von dem Nitrocellulosegehalt. Bei Lsgg. in Aceton und W. ist es ähnlich. (Kolloid-Ztschr. 28. 219—23. Mai.)

LIESEGANG.

Guy Barr und L. L. Bircumshaw, *Die Viscosität einiger Celluloseacetatlösungen*. Bei Lsgg. in Aceton-Bzl. ein Anstieg der Viscosität mit Vermehrung des Bzl. Bei Lsgg. in Aceton-W. (oder A.) erst ein Fallen, dann wieder ein Steigen bei Vermehrung des W. (oder A.). Aber dies gilt vielleicht nur für die gerade untersuchte Acetylcellulose, nicht für andere. (Kolloid-Ztschr. 28. 223—24. Mai.) LIES.

E. Knoevenagel, *Über die Natur der Quellungsvorgänge*. 2. Mitteilung. *Quellung und Lösung* nach Versuchen von **Robert Motz**. (1. Mitt. vgl. KNOEVENAGEL u. EBERSTADT, Kolloidchem. Beihefte 13. 193; C. 1921. III. 466.) Die nach 24 Stdn. eintretende HENRYsche Verteilung von Anilin, Phenol oder Weinsäureestern zwischen wss. Lsg. und *Acetylcellulose*-Hydrogel spricht dafür, daß in beiden Phasen, d. h. auch in der gequollenen *Acetylcellulose* Lösungsvorgänge stattfinden, und keine Adsorptionen an Oberflächen. — Ungequollene vermag (in kurzer Zeit) Weinsäurediäthylester nicht aufzunehmen. Gequollene wohl. (Kolloidchem. Beihefte 13. 233—41. 30/6. [29/3.] Heidelberg.)

LIESEGANG.

E. Knoevenagel, *Über die Natur der Quellungsvorgänge*. 3. Mitteilung. *Quellung in Beziehung zur Oberflächenspannung* (nach Verss. von **Albert Bregenzer**). (2. Mitteilung vgl. vorst. Ref.) Die Quellungsfähigkeit der *Acetylcellulose* nimmt ab in der Reihe Nitrobzl., Bzl., A., CCl_4 . Die Oberflächenspannung zeigt bei den reinen Fl. fallende Werte in der Reihe: Nitrobzl., Bzl., CCl_4 , A. In binären Fl.-Gemischen, deren eine Komponente A. war, wirkte A. stets erniedrigend (capillaraktiv) auf die Oberflächenspannung. Es ergibt sich eine Beziehung, zunächst qualitativer Art: Je stärker die capillaraktive Wrkg. als A. ist, desto mehr steigt der Quellungsgrad an. Dem dauernden Anstieg der Quellungsgrade wirkt aber stets der entquellende Einfluß des A. in bezug auf die stärker quellende Komponente entgegen. So bildet sich jedesmal ein optimal quellendes binäres Flüssigkeitsgemisch heraus. (Kolloidchem. Beihefte 13. 242—61. 30/6 Heidelberg.) LIESEGANG.

E. Knoevenagel, *Über die Natur der Quellungsvorgänge*. 4. Mitteilung. *Quellung und innere Reibung im System Acetylcellulose-Nitrobenzol-Alkohol* (nach Verss. von **Albert Bregenzer**). (3. Mitteilung vgl. vorst. Ref.) Das Verhältnis der Viscositäten je zweier gleichkonz. *Acetylcellulose* lsgg. in den verschiedenen Gemischen von Nitrobenzol u. A. bleibt für alle *Acetylcellulose* konz. stets das gleiche. Die Viscosität steigt im gleichen binären Lösungsgemisch bei zunehmendem *Acetylcellulose*gehalt annähernd proportional mit den Logarithmen der inneren Reibung an. (Kolloidchem. Beihefte 13. 262—71. 30/6. Heidelberg u. Kürnberg.) LIESEGANG.

E. Knoevenagel, *Über die Natur der Quellungsvorgänge*. 5. Mitteilung. *Quellung und Verteilung im System Nitrobenzol-Alkohol-Acetylcellulose* (nach Verss. von **Albert Bregenzer**). (4. Mitteilung vgl. vorst. Ref.) Nachweis, daß tatsächlich bei der Quellung die erwartete Konz.-Verschiebung im Quellungsgemisch von Nitrobenzol u. A. eintritt. In einem Gebiet von 12 bis 60 Gewichts-% Nitrobenzol ergibt sich ein konstantes Verteilungsverhältnis von Nitrobenzol und Bodenkörper. Quellungsstudien dieser Art über Verteilungsgleichgewichte dürften auch bei *Cellulose* und anderen biologisch wichtigen Kolloiden von Bedeutung sein, z. B. zur Entscheidung der Frage, ob das W. sich in konstantem Bindungsverhältnis in gewissen gequollenen Kolloiden befindet. (Kolloidchem. Beihefte 14. 1—24. 1/9. Heidelberg u. Kürnberg.)

LIESEGANG.

George S. Bohart, *Reaktion zwischen Kaliumamid und einigen Cadmium-, Nickel- und Chromsalzen in einer Lösung von flüssigem Ammoniak*. Vf. studiert die Einw. von Kaliumamid (KNH_2) auf CdJ_2 , $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$, $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{K}_2$, $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ und $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{NH}_3$ in einer Lsg. von fl. NH_3 und gibt eine ausführliche Beschreibung seiner Arbeitsweise. Wird eins der beiden oben genannten Cd-Salze mit KNH_2 in fl. NH_3 zur Rk. gebracht, so bildet sich entweder Cadmiumamid oder Kaliumcadmiumamid, je nachdem, ob das Cd-Salz oder das Amid im Überschuß war. Cadmiumamid, $\text{Cd}(\text{NH}_2)_2$, ist ein weißes Pulver, nimmt an feuchter Luft orangegelbe Farbe an u. geht allmählich in rein weißes $\text{Cd}(\text{OH})_2$ über. Es reagiert heftig mit W. und explodiert bei schnellem Erhitzen. — Kaliumcadmiumamid, $\text{Cd}(\text{NHK})_2 \cdot 2\text{NH}_3$, ist ein weißes, flockiges Pulver, wird an Licht grau u. reagiert heftig mit W. unter B. von NH_3 , KOH u. $\text{Cd}(\text{OH})_2$. — Kaliumnickelcyanid, $2\text{KCN} \cdot \text{Ni}(\text{CN})_2$ bildet bei der Behandlung mit KNH_2 in fl. NH_3 drei verschiedene Verb. Bei großem Überschuß von Salz entsteht ein braunroter ll., krystallinischer Körper: $\text{Ni}_3\text{N}_2\text{H}_4\text{K}_4(\text{CN})_6$; 8NH_3 unter gewöhnlichen Temp- u. Druckverhältnissen bildet sich unter Austritt der Ammoniakmoleküle: $\text{Ni}_3\text{N}_2\text{H}_2\text{K}_4(\text{CN})_6$. Bei Einw. äquivalenter Mengen der Reagenzien bildet sich ein voluminöser, citronengelber Nd., der nach Auswaschen mit fl. NH_3 in ein Pulver von der Zus. $\text{K}(\text{CN})_2\text{Ni} \cdot \text{NHK}$ zerfällt. Bei großem Überschuß von KNH_2 erhält man eine tiefrote Lsg., aus welcher sich nach 12 Stdu. Krystalle der Verb. $\text{Ni}_3\text{N}_{11}\text{H}_{23}\text{K}_7(\text{CN})_6$ ausscheiden. Bei Anwendung von Ammoniumhydroxydlsgg. erhält man je nach der herrschenden Konz. von NH_3 folgende *Nickelrhodanidammoniakverbb.*: $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$; $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{NH}_3$; $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ u. $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 5\frac{1}{2}\text{NH}_3$. Eine fünfte Verb. mit $8\frac{1}{2}$ Molekülen NH_3 kann bei -40° erhalten werden. Eine Lsg. von Nickelrhodanat in fl. NH_3 reagiert mit einer äquivalenten Menge von Kaliumamid unter B. von Nickelamid, $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$, eines roten Körpers, der in W. unter B. von Nickelhydroxyd und NH_3 zerfällt. Bei Erhitzen im Vakuum bei 120° geht das Amid in das Nitrid Ni_2N_2 über. Nickelamid löst sich in überschüssigem Kaliumamid. Aus der tiefroten Lsg. krystallisiert eine Verb. $\text{Ni}_2\text{N}_2\text{K}_6 \cdot 6\text{NH}_3$ aus. Ammoniumchromirhodanat, $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{NH}_3$, bildet mit Kaliumamid in Lsg. von fl. NH_3 wenigstens vier verschiedene Verb., die jedoch nicht isoliert wurden. (Journ. Physical Chem. 19. 537—63. Okt. 1915. [April 1914.] STANFORD UNIV.) BREHMER.

A. F. Holleman, *Nachtrag zu der Mitteilung über die drei Tetrachlorbenzole usw.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 736; C. 1921. III. 621.) Bei der Einw. von NaOCH_3 auf *Pentachlorbenzol* entsteht vorwiegend *2,3,5,6-Tetrachlorphenol*. *Benzoat*, F. 136° . Daneben entsteht in geringer Menge *2,3,4,5-Tetrachlorphenol*. *Benzoat*, F. 110° . — Das von CHOUFOER nach BARRAL und GROSFILLEX (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 1174; C. 1903. I. 232) dargestellte *2,3,4,6-Tetrachlorphenol* zeigt F. 67 bis 68° . *Benzoat*, F. 108° . Gibt mit dem *Benzoat* vom F. 110° starke Depression des F. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 318—19. 15/4. [28/2.] Amsterdam, Univ.) RI.

Maria de Angelis, *Über die Krystallform des Nitrodibromacetanilids*, C_6H_4 .

$\text{NO}_2^1 \cdot \text{Br}^2 \cdot \text{Bi}^0 \cdot \text{NH}^3 (\text{C}_7\text{H}_5\text{O})$. Die Substanz ist von KÖRNER dargestellt worden durch Bromierung von 1-Nitro-2-brom-5-anilin mit NaOBr in essigsaurer Lsg., Acetylierung der beiden entstehenden Nitrodibromaniline mit Essigsäureanhydrid u. Trennung des Gemisches durch fraktionierte Krystallisation aus A. Der Körper krystallisiert nicht leicht in gut ausgebildeten Krystallen, am besten aus Essigäther, und zwar triklin pinakoidal $a : b : c = 1,2526 : 1 : 1,0013$ $\alpha = 96^\circ 54'$, $\beta = 104^\circ 39'$, $\gamma = 108^\circ 35'$. Zwillingsbildung ist häufig. Der Vergleich mit dem Dichlorderiv. (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. I. 247; C. 1921 III. 623) zeigt, daß trotz bemerkenswerter Beziehungen zur β -Modifikation des letzteren Isomorphie der beiden Substanzen nicht vorliegt. Der erwartete vollkommene Isodimorphismus wurde aber erwiesen durch die Herst. von Mischkrystallen aus äquimolekularen Mengen beider (monoklin, isomorph mit der β -Modifikation des Dichlorprod. $a : b : c = 1,4218 : 1 : 1,0754$, $\beta = 75^\circ 4'$) und von 1 Mol. Dichlor- mit 2 Mol. Dibromkörper (ebenso, $a : b : c = 1,4118 : 1 : 1,0779$, $\beta = 74^\circ 54'$). Sehr auffällig ist, daß die einzige Modifikation, in der die Mischkrystalle vorkommen, und die sehr stabil ist, einer Modifikation entspricht, die bei der einen der Substanzen labil, bei der anderen unbekannt ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. II. 47—55. [23/7. 1920.] Mailand, Miner. Lab. des städt. naturwiss. Museums.) BISTER.

William Davies, *Die einander verstärkende Wirkung des Chloratoms und der Methyl- und Sulfonylchloridgruppen auf die Substitution im Benzolkern. Teil I.* Das Nitrierungsprod. von 2-Chlor-p-toluolsulfonylchlorid ist ein Gemisch (3:1) von 2-Chlor-5-nitro-p-toluolsulfonylchlorid und 2-Chlor-6-nitro-p-toluolsulfonylchlorid. — Die Sulfonylchloridgruppe (nicht die Nitrogruppe) in 2-Chlor-5-nitro-p-toluolsulfonylchlorid kann durch Kochen mit verd. Alkalilauge durch die OH-Gruppe ersetzt werden. — Bei der Chlorierung von 2-Chlor-p-toluolsulfonylchlorid bei 65–70° entsteht ein Gemisch von Isomeren, als Hauptprod. (mehr als 66%) 2,6-Dichlor-p-toluolsulfonylchlorid; auch 2,5-Dichlor-p-toluolsulfonylchlorid wird gebildet.

Experimentelles. 2-Chlor-p-toluolsulfonylchlorid. Man leitet in die Schmelze von 311 g p-Toluolsulfonylchlorid und 6 g SbCl_5 , 57 g Cl bei 70–80° ein. Kp_{-34} 166°; Kp_{-88} 178°. Aus PAe., Tafeln, F. 37–38°. — Das bei der Nitrierung von 2-Chlor-p-toluolsulfonylchlorid (100 g) mit $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (50 cem + 125 cem) bei 20 bis 30° entstandene Gemisch ließ sich mit Hilfe von PAe. (Kp 60–80°) trennen. — 2-Chlor-5-nitro-p-toluolsulfonylchlorid, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{NCl}_2\text{S}$. Aus PAe. große Prismen, F. 99,2°. Ll. in h. PAe. (Kp 60–100°), h. Chlf., k. Ä. u. Bzl. Nur swl. in k. PAe. und k. Chlf. — Amid, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}_2\text{S}$. Aus W. und A. kleine Nadeln, F. 181°. — Sulfonsäure. Aus Chlorid mit konz. HCl bei 140–150°. Mäßig ll. in W., krystallisiert daraus in dichten Bündeln sehr kleiner Nadeln, F. 123–128° nach dem Trocknen bei 120°. Na-Salz, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{NCl}_2\text{SNa}$, $2\text{H}_2\text{O}$. Wl. in k. W. u. A., ll. in sd. W., mäßig ll. in sd. A. Sehr schwach gelbe Nadeln. Zers. sich beim Erhitzen über 220°. — Ba-Salz, $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{NCl}_2\text{S})_2\text{Ba}$, $2\text{H}_2\text{O}$. Fast unl. in sd. A., all. in h., mäßig in k. W. — Blättchen. — 6-Chlor-m-toluidin-4-sulfonsäure, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{NClS}$. B. durch Red. von 2-Chlor-5-nitro-p-toluolsulfonsaurem Na mit Fe und Essigsäure. Nur mäßig l. in sd. W., kleine, dünne Tafeln, die sich an der Luft und am Lichte rot färben. — 6-Chlor-2,4-dibrom-m-toluidin, $\text{C}_7\text{H}_5\text{NClBr}_2$. Aus vorst. Verb. mit Bromwasser. Aus A. lange Nadeln, die sich beim Aufbewahren hellrot färben. F. 99,5°. Nur wl. in h. rauchender HCl. — 2-Chlor-5-nitro-p-kresol, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NCl}$. B. durch Kochen (72 Std.) von 2-Chlor-5-nitro-p-toluolsulfonylchlorid (27 g) mit 600 cem n. KOH-Lsg. Nach dem Ansäuern destilliert man mit Wasserdampf über. Es sublimiert in langen, dünnen, citronengelb gefärbten Nadeln, F. 71°. Geruch wie o-Nitrophenol. Sl. in k. Ä., A., Aceton u. Bzl., mäßig l. in k. Chlf., Essigester, Eg. u. PAe. (Kp 60–80°), etwas l. in h., kaum l. in k. W. — Benzoylderiv., $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NCl}$. Aus A. Nadeln, F. 129°. — Na-Salz, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NClNa}$. Rotes Pulver. Swl. in k.,

etwas l. in sd. W. — *Li-Salz*, Orangerotes, amorphes Pulver. — *K-Salz*, $C_7H_5O_3NClK$. Sl. in sd., mäßig l. in k. W. Lange, rote Nadeln, die beim Erhitzen auf 170° fast schwarz werden, beim Abkühlen aber die ursprüngliche Farbe wieder annehmen. — *NH₄-Salz*. Lange, orangerote Nadeln. — *2-Chlor-p-nitrotoluol*. Kp_{760} 260° ; F. 63 bis 65° . — *2-Chlor-p-toluidin*. F. 26° . Kp_{760} $242-244^\circ$. — *Acetylderiv.* Etwas l. in sd. W. — *2-Chlor-3,5-dinitro-p-toluidin*, $C_6H_3O_6N_2Cl$. Die Lsg. von 10 g Acetylverb in 40 ccm HNO_3 (D. 1,5) gießt man nach 6 Stdn. in W. Blättchen, F. 238° . — *2-Chlor-3,5-dinitro-p-toluidin*, $C_7H_5O_4N_2Cl$. Aus A. dünne, goldgelbe Nadeln, F. 137° . — L. sich nur schwierig in k. konz. HCl. Wie das Acetylprod. nur wl. in k. W. — *2-Chlor-5-nitro-p-kresol* (vgl. o). Aus 2-Chlor-5-nitro-p-toluidin. — *2-Chlor-6-nitro-p-toluolsulfonylchlorid*, $C_7H_5O_4NCl_2S$. Weit löslicher in Chlf. und PAe. als das Isomere (s. o.), außerordentlich ll. in Ä. u. Bzl. Aus PAe. ($Kp.$ 40 bis 60°) lange Nadeln, F. 70° . — *Amid*, $C_7H_4O_4N_2ClS$. Aus W. glänzende Schuppen, aus A. langsam Nadeln, F. 182° . — *Sulfonsäure*. Mit konz. HCl bei $165-185^\circ$. Zerfließliche Tafeln. — *Na-Salz*, $C_7H_5O_4NClSNa$. Mkr. Tafeln, bei 180° unverändert. Löslicher in k. W. als das Salz des Isomeren; fast unl. in 99% ig. A. — *K-Salz*. Blättchen. — *Ba-Salz*, $(C_7H_5O_4NClS)_2Ba, 3H_2O$. Aus k. W. Blättchen. Ll. in sd. A., daraus glänzende Schüppchen. — *2,6-Dichlor-p-toluolsulfonylchlorid*, $C_7H_3O_2Cl_2S$. In die Schmelze von 125 g 2-Chlor-p-toluolsulfonylchlorid und 5 g $SbCl_5$ leitete man 19,2 g Cl. Aus PAe. ($Kp.$ 80– 100°) sehr langsam Tafeln, F. $66-68^\circ$; nach mehrmaligem Umkrystallisieren große, flache Platten, F. 69° . Außerordentlich ll. in k. Bzl. u. Ä., mäßig l. in k. PAe. Die hauptsächlichste Verunreinigung ist wahrscheinlich *Pentachlortoluol*, haarfeine Nadeln, F. 218° . — *Sulfonsäure*. Zerfließliche Tafeln. — *Amid*, $C_7H_3O_2NCl_2S$. Wl. in h. W.; glänzende Schuppen, F. 191° . — *Na-Salz*, $C_7H_3O_2Cl_2SNa, H_2O$. Fächerartig angeordnete Nadeln, wl. in k., ll. in h. W. — *Ba-Salz*, $C_{14}H_{10}O_4Cl_4S_2Ba, 3H_2O$. Kaum l. in k., mäßig l. in h. W.; dünne, seidenglänzende Nadeln. — *2,6-Dichlortoluol*. Die Lsg. von 9 g Na-Salz (s. o.) in 15 ccm W. + 50 ccm H_2SO_4 wird im überhitzten Dampf (250°) destilliert. Kp_{767} 197 bis 199° . Beim Erhitzen (1 Woche) mit HNO_3 (D. 1,2) neben 2,6-Dichlorbenzoesäure eine in Soda unl. Verb., aus A. Nadeln, F. 68° . — (Journ. Chem. Soc. London 119. 853–75. Juni. [30,3.] Oxford, Univ.) SONN.

William Davies, Die einander verstärkende Wirkung des Chloratoms und der Methyl- und Sulfonylchloridgruppen auf die Substitution im Benzolkern. Teil II. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 119. 853; vorst. Ref.) Die Chlorierung von *o-Toluolsulfonylchlorid* bei Ggw. von $SbCl_5$ führt zu einem Gemisch von Isomeren, aus dem 6 Chlor-*o-toluolsulfonylchlorid* in einer Ausbeute von 38,6% kristallisiert. — Die Nitrierung von 6 Chlor-*o-toluolsulfonylchlorid* liefert 6-Chlor-4-nitro-*o-toluolsulfonylchlorid* (etwa 60%) und 6-Chlor-3-nitro-*o-toluolsulfonylchlorid* (etwa 40%). — Die Sulfonylchlorid- und nicht die Nitrogruppe im 6-Chlor-3-nitro-*o-toluolsulfonylchlorid* ist beim Kochen mit NaOH-Lsg. durch die OH-Gruppe ersetzbar.

Experimentelles. *o-Toluolsulfonylchlorid*. Kp_{33} 151° ; Kp_{33} 154° . — *p-Toluolsulfonylchlorid*. Kp_{33} 164° ; Kp_{33} 167° . — 6-Chlor-*o-toluolsulfonylchlorid*, $C_7H_3O_2Cl_2S$. Bei Anwendung von 1% $SbCl_5$ konnte die Chlorierung bei $75-90^\circ$ ohne äußere Wärmezufuhr zu Ende geführt werden. Man kühlt in einer Kältemischung ab und filtriert bei Zimmertemp. Derbe Prismen, die wie Kristalle von KJ aussehen. Sl. in k. Bzl., viel weniger ll. in k. PAe. Aus PAe. ($Kp.$ 60– 80°) Tafeln, die bei 71° erweichen und bei 72° schm. — 6-Chlor-*o-toluolsulfonylsäure*, $C_7H_3O_6Cl_2S$. Dünne, glänzende, nicht zerfließliche Blättchen. Ll. in k. W., F. $60-70^\circ$, wasserfrei bei etwa 72° . — *Amid*, $C_7H_3O_2NCl_2S$. Mäßig l. in h. W.; glänzende Schuppen, F. 180° . Schmeckt etwas bitter. — *Na-Salz*, $C_7H_3O_2Cl_2SNa, H_2O$. Wl. in sd. A., ll. in h., wl. in k. W. Glänzende Schüppchen. — *Ba-Salz*, $[C_7H_3O_2Cl_2S]_2Ba, H_2O$. Fast unl. in sd. A., etwas l. in sd., swl. in k. W. Kleine,

glänzende Blättchen. — *6-Chlor-o-benzoesulfimid (6-Chlorsaccharin)*, $C_7H_4O_2NCIS$. Unter Durchleiten von CO_2 durch die auf $96-97^\circ$ gehaltene alkal. (4 g) Lsg. des Amids (10,2 g) in h. W. (1000 ccm) fügt man allmählich eine h. wss. Lsg. von $KMnO_4$ (17,4 g in 250 ccm). Man trennt das Saccharin vom Sulfamid durch verd. $NaOH$. — Wl. in k., etwas l. in h. W., außerordentlich ll. in Aceton. Aus wss. Aceton kleine, glänzende Tafeln, F. $210-212^\circ$. Es ist halb so süß wie Saccharin, besitzt daneben etwas herben Geschmack, außer in sehr großer Verdünnung. — Zur Nitrierung fügt man 50 g *6-Chlor-o-toluolsulfonylechlorid* allmählich zu einem Gemisch von 150 ccm H_2SO_4 und 45 ccm HNO_3 (D. 1,5) und nach einiger Zeit weitere 50 g Chlorid. Die Temp. wird zwischen 20 u. 30° gehalten. Die Trennung der Isomeren beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Ba-Salze der Sulfonsäuren in A. — *6-Chlor-3-nitro-o-toluolsulfonylechlorid*, $C_7H_7O_4N_2CIS$. Lange Nadeln, F. 60° . Ll. in k. Bzl., Ä. und Chlf., mäßig l. in k. PAe., worin es etwas weniger l. ist, als das Isomere. Durch Kochen mit $10\%_ig.$ $NaOH$ -Lsg. geht es in *6-Chlor-3-nitro-o-kresol* über. — *Sulfonsäure*. Sehr zerfließliche, mkr. Prismen. — *Sulfamid*, $C_7H_7O_4N_2CIS$. Etwas l. in sd. W., wl. in k. W. Kleine Nadeln, F. 181° . — *Na-Salz*, $C_7H_5O_6NCISNa, 4H_2O$. Sll. in h. und k. A. und in W. Nadeln, die sich bei $140-150^\circ$ zers. unter B. von langen Nadeln, die im Rohr sublimieren und sich bei $270-280^\circ$ zers. — *Ba-Salz*, $[C_7H_5O_6NCIS]_2Ba, 7H_2O$. Aus A. dichte Büschel mkr. Nadeln, sll. in h. und k. W. und in A. Aus W. kleine Nadeln, die sich bei 140° unter Entw. von phenolartig riechenden Dämpfen zers. — *6-Chlor-4-nitro-o-toluolsulfonylechlorid*, $C_7H_5O_4NCIS$. Sll. in k. Bzl., Ä. und Chlf., mäßig l. in k. PAe. Krystallisiert gewöhnlich in großen, derben Prismen, zuweilen auch in sehr dünnen Schüppchen. F. $63-64^\circ$. — *Sulfonsäure*. Mäßig l. in W.; flache Nadeln. Nur wenig hygroskopisch. — *Amid*, $C_7H_7O_4N_2CIS$. Kleine Nadeln, F. 161° . Etwas l. in W., mäßig l. in A. — *Na-Salz*, $C_7H_5O_6NCISNa, H_2O$. Tafeln, mäßig l. in W. Etwas l. in sd. A., daraus flache Nadeln. — *Ba-Salz*, $[C_7H_5O_6NCIS]_2Ba, H_2O$. Fast unl. in A., Etwas l. in sd. W. Nadeln. (Journ. Chem. Soc. London 119. 876-87. Juni. [30/3.] Oxford, Univ.)

SONN.

A. F. Holleman und F. E. van Haeften, *Die sechs Trichlornitrobenzole und die drei Trinitrobenzole; ihre Reaktion mit Natriummethylat. 5. Mitteilung über den Ersatz von Substituenten im Benzolring.* (4. Mitt. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 736; C. 1921. III. 621.) *1,2,3-Trichlor-4-nitrobenzol. 3,4,5-Trichloracetanilid*. Nadeln aus Eg., F. $213-214^\circ$. Fast unl. in k. Bzl. Liefert mit $H_2SO_4 + KNO_3$ bei 25° *2-Nitro-3,4,5-trichloracetanilid*. Blättchen aus A., F. $177-178^\circ$. Wird durch H_2SO_4 bei 95° zu *2 Nitro-3,4,5-trichloranilin* verseift. Orangefarbene, verfilzte Krystalle aus Lg. + Chlf., F. 117° . Beim Ersatz von NH_2 durch H entsteht die obige Nitroverb. in $36\%_ig.$ Ausbeute. — *1,2,5-Trichlor-6-nitrobenzol*. Beim Nitrieren von *2,5-Dichloracetanilid* mit HNO_3 (D. 1,5) bei -5° entsteht zu $13-20\%$ *2,5-Dichlor-6-nitroacetanilid* neben viel *2,5-Dichlor-4-nitroacetanilid*, das durch nicht zu lange fortgesetztes Extrahieren mit Bzl. entfernt wird. Beim Verseifen mit H_2SO_4 bei 95° entsteht *2,5-Dichlor-6-nitroanilin*, F. 68° , das auch durch Einw. von alkoh. NH_3 auf *1,4-Dichlor-2,3-dinitrobenzol* bei $50-60^\circ$ erhalten werden kann. Die Diazoverb. liefert mit $CuCl$ *1,2,3,4-Trichlorbenzol*. Der Ersatz der Diazogruppe erfolgte daher in der früher beschriebenen Weise (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 35. 46; C. 1916. I. 46). — *1,2,4-Trichlor-5-nitrobenzol*. Leicht erhältlich durch Eintragen von as. Trichlorbenzol in die dreifache Menge HNO_3 (D. 1,50). Nadeln aus A., F. 57° . Oder man diazotiert *4-Nitro-2,5-dichloranilin* (aus *4-Nitro-2,5-dichloracetanilid*, s. o.) in salzsaurer Lsg. und versetzt mit h. HCl -Lsg. von $CuCl$; als Nebenprod. entsteht Tetrachlorbenzol. — *1,3,4-Trichlor-5-nitrobenzol. 2,5-Dichloracetanilid* liefert beim Chlorieren in $90\%_ig.$ Essigsäure in Ggw. von Na-Acetat in guter Ausbeute *2,4,5-Trichloracetanilid*, F. 194° , das mit

$H_2SO_4 + KNO_3$ nitriert und durch Erwärmen mit H_2SO_4 auf 100° in *2,4,5-Trichlor-6-nitroanilin* verwandelt wurde. Durch Verkoehen der Diazoverb. mit A. entsteht in schlechter Ausbeute die Nitroverb., F. $44-45^\circ$. Oder man chloriert o-Nitranilin in salzsaurer Lsg., diazotiert das entstandene *2,4-Dichlor-6-nitroanilin*, F. 101 bis 102° , in schwefelsaurer Lsg. und gießt die Diazolog. in eine eiskalte Lsg. von $CuSO_4$, NaCl, HCl und Cu. Oder man reduziert *1,4-Dichlor-2,6-dinitrobenzol* in A. mit $TiCl_3$ zu *2,5-Dichlor-3-nitroanilin*. Gelbe Nüdelchen aus Lg., F. 122° . Man verfährt weiter wie oben. — *1,3,5-Trichlor-6-nitrobenzol*. Aus s. Trichlorbenzol und HNO_3 (D. 1,52, durch Harnstoff entfärbt) auf dem Wasserbad. Nadeln aus A., F. 69° . Das s. Trichlorbenzol kann in 72% ig. Ausbeute aus s. Trichloranilin bereitet werden. — Die Behandlung der Nitroverb. mit $NaOCH_3$ wurde in der früher beschriebenen Weise durchgeführt (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 456; C. 1921. III. 950). Der Verlauf der Substitution ergibt sich aus untenstehender Tabelle, in der der ausgetauschte Substituent durch Fettdruck hervorgehoben ist. Diskussion der Substitutionsregelmäßigkeiten s. im Original.

| <u>NO₂</u> <u>Cl</u> | <u>K₃₅</u> | <u>K₂₅</u> | <u>K₀ (ber.)</u> |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|
| 1, 3, 4, 5 | 0,0246 | 0,008 14 | 0,000 360 |
| 1, 2, 4, 5 | 0,0231 | 0,007 30 | 0,000 280 |
| 1, 2, 3, 5 | 0,002 63 | 0,000 836 | 0,000 033 0 |
| 1, 2, 3, 4 | 0,008 32 | 0,001 91 | 0,000 030 2 |
| 1, 2, 4, 6 | 0,000 725 | 0,000 189 | 0,000 004 62 |
| 1, 2, 5, 6 | 0,000 157 | 0,000 047 2 | 0,000 001 59 |

2,3-Dichlor-6-nitroanisol. Aus *1,2,3-Trichlor-4-nitrobenzol* u. $NaOCH_3$ im Autoklaven bei 110° . Seidige Nadeln aus verd. A., F. $72,5^\circ$. Identisch mit dem Prod. der Einw. von $NaOCH_3$ auf *1,2-Dichlor-3,4-dinitrobenzol*. — *2,6-Dichlor-4-nitroanisol*. Identisch mit dem Prod. der Einw. von $NaOCH_3$ auf *1,3-Dichlor-2,5-dinitrobenzol*. Grün schimmernde, seidenartige Nadeln aus A., F. 98° . — *3,4-Dichlor-2-nitroanisol*, F. 128° . Entsteht durch Kochen von *2,5,6-Trichlor-1-nitrobenzol* mit $NaOCH_3$ auf dem Wasserbad, neben *2,3,6-Trichloranisol*, F. $42,8^\circ$. — *2,5-Dichlor-4-nitroanisol*, F. 101° . Entsteht auch durch Einw. von $NaOCH_3$ auf *1,4-Dichlor-2,5-dinitrobenzol*. — *2,4-Dichlor-6-nitroanisol*. Gelbe Krystalle, F. 44° . Auch aus *1,3-Dichlor-5,6-dinitrobenzol* erhalten. — *3,5-Dichlor-2-nitroanisol*. Farblose Krystalle aus A., F. $72,5^\circ$. Konst. nach Analogie angenommen, da *2,4,6-Trichlor-1-nitrobenzol* nach BEILSTEIN und KURBATOW (LIEBIGS Ann. 196. 228) mit alkoh. NH_3 bei 200° 5-Chlor-2-nitro-1,3-diaminobenzol liefert. Bei 120° wird die Nitroverb. durch alkoh. NH_3 noch nicht verändert.

1,2,3-Trinitrobenzol. Man nitriert p-Chlorbenzolsulfosäure in schwefelsaurer Lsg. mit KNO_3 , zuletzt unter Zusatz von rauchender H_2SO_4 bei $120-130^\circ$. Ausbeute $68,5\%$ an *3,5-Dinitro-4-chlorbenzolsulfosäure*. Mit NH_3 entstehen 71% der Theorie an *3,5-Dinitro-4-aminobenzolsulfosäure*, neben *2,6-Dinitrochlorbenzol*. Durch Kochen der Sulfosäure mit 60% ig. H_2SO_4 erhält man *2,6-Dinitroanilin* mit 30% Ausbeute. Goldgelbe Blättchen, F. 137° . Die NH_2 -Gruppe wird nach KÖRNER u. CONTARDI gegen NO_2 ausgetauscht. Ausbeute 85% der Theorie. Grünlich schimmernde Blättchen aus A., F. 127° . Liefert mit $NaOCH_3$ auf dem Wasserbade *2,6-Dinitroanisol*, F. $117,5^\circ$. — *1,2,4-Trinitrobenzol*. Acetanilid liefert mit HNO_3 (D. 1,52) bei 0° quantitativ *2,4-Dinitroacetanilid*, das durch H_2SO_4 bei 110° glatt zu *2,4-Dinitranilin*, F. $176-177^\circ$, verseift wird. Austausch von NH_2 gegen NO_2 in $90,2\%$ ig. Ausbeute. Grünlich schimmernde, fast farblose Blättchen, F. $127,5^\circ$. Mit $NaOCH_3$ entsteht *2,4-Dinitroanisol*, F. 88° . — *1,3,5-Trinitrobenzol*. Liefert mit $NaOCH_3$ *3,5-Dinitroanisol*, F. 105° . K_0 dieser Rk. 1,57. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 67 bis 98. 15/1. 1921. [26/11. 1920.] Amsterdam, Univ.) RICHTER.

E. J. E. Hüffer, *Die Trichlordinitrobenzole; ihre Reaktion mit Natriummethylat und mit Ammoniak.* (6. Mitteilung über den Ersatz von Substituenten im Benzolring.) (5. Mitt. vgl. HOLLEMAN und VAN HAEFTEN, Rec. trav. chim. Pays Bas 40. 67; vorst. Ref.) *1,3,5-Trichlor-2,6-dinitrobenzol.* Durch 2-stdg. Kochen von *s. Trichlorbenzol* mit HNO_2 (D. 1,52). Krystalle aus A., F. 129–130°. Nach dem Verf. von JACKSON (Amer. Chem. Journ. 9. 348) konnte nur die Mononitroverb. erhalten werden. — *1,2,3-Trichlor-4,5-dinitrobenzol.* Aus *1,2,3-Trichlor-5-nitrobenzol* und Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbade. Derbe, gelbe Krystalle aus A., F. 105 bis 106°. — *1,2,3-Trichlor-4,6-dinitrobenzol.* Durch Kochen von *1,2,3-Trichlorbenzol* mit Salpeterschwefelsäure; Ausbeute quantitativ. Grüngelbe Nadeln aus A., F. 92 bis 93°. Beim Chlorieren von *1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol* in Ggw. von Fe bei 140 bis 150° entsteht nur Hexachlorbenzol. — *1,2,4-Trichlor-3,5-dinitrobenzol.* In quantitativer Ausbeute durch Kochen von *1,2,4-Trichlorbenzol* mit Salpeterschwefelsäure. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 102,5–103,5°. Dieselbe Verb. entsteht auf dem gleichen Wege auch aus *1,2,4-Trichlor-3-nitrobenzol* u. *1,2,4-Trichlor-5-nitrobenzol*, wodurch die Konst. bewiesen ist. — *1,2,4-Trichlor-5,6-dinitrobenzol.* Man reduziert *1,4-Dichlor-2,6-dinitrobenzol* in A. mit TiCl_3 zu *2,5-Dichlor-3-nitroanilin.* Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 121–122°. — *2,5-Dichlor-3-nitroacetanilid,* farblose Nadeln aus A., F. 175–176°, liefert mit absol. HNO_2 unterhalb 0° *2,5-Dichlor-3,4-dinitroacetanilid.* Brauner, sandiger Krystallnd. aus Essigsäure, F. 170–171°. Ausbeute 65% der Theorie. Das daraus mit konz. H_2SO_4 bei 95° gewonnene *2,5-Dichlor-3,4-dinitroanilin,* gelbe Nadeln aus A., F. 195° (Zers.), liefert bei der Diazork. neben viel *1,2,4,5-Tetrachlor-3-nitrobenzol,* F. 98°, nur wenig *1,2,4-Trichlor-5,6-dinitrobenzol.* Auch der Ersatz von NH_2 durch NO_2 im *3,4,6-Trichlor-2-nitroanilin* liefert schlechte Ausbeuten. Am besten nitriert man *1,2,4-Trichlor-6-nitrobenzol* mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbade. Hellgelbe Prismen aus A., F. 70–71°. — *1,2,4-Trichlor-3,6-dinitrobenzol.* Man verwandelt *2,5-Dichlor-4-nitroanilin* mit $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$ unterhalb 10° in *2,5,6-Trichlor-4-nitroanilin,* Krystalle aus Lg., F. 145,5–146,5°, u. tauscht NH_2 gegen NO_2 aus. Aus h. A. scheiden sich gelbe Nadeln aus, die sich mit sinkender Temp. in eine weiße, amorphe Substanz verwandelten, F. 95–96°. Bei Vers., diese Verb. noch auf anderen Wegen zu gewinnen, wurden noch folgende Beobachtungen gemacht: *1,4-Dichlor-3,6-dinitrobenzol* wird von Cl allein nicht angegriffen, in Ggw. von FeCl_2 bei 180° entsteht Hexachlorbenzol. Bei der Red. von *1,2,4-Trichlor-3-nitrobenzol* mit $\text{Fe} + \text{HCl}$ entsteht *2,3,6-Trichloranilin.* Krystalle aus A., F. 63–64°. — *2,3,6-Trichloracetanilid* Krystalle aus verd. A., F. 172–173°. Beim Eintragen in Salpeterschwefelsäure unterhalb 0° entsteht *2,3,6-Trichlor-5-nitroacetanilid.* Ausbeute quantitativ. Krystalle aus A., F. 218 bis 219°. Wurde verseift zu *2,3,6-Trichlor-5-nitroanilin,* Krystalle aus A., F. 111 bis 112°. Wurde Ersatz von NH_2 durch NO_2 lieferte *1,2,4-Trichlor-3,5-dinitrobenzol,* F. 102,5–103,5°.

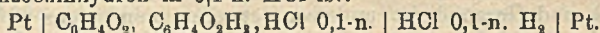
Da NH_2 erfahrungsgemäß an derselben Stelle wie NaOCH_3 angreift, wurde angenommen, daß die im folgenden beschriebenen Anisole und Aniline die gleiche Konstitution besitzen. Der Verlauf der Reaktionen mit NaOCH_3 ergibt sich aus untenstehender Tabelle, in der der gegen OCH_3 ausgetauschte Substituent durch

| Cl | NO_2 | K_0 | Cl | NO_2 | K_0 |
|-----------|---------------|--------------|-----------|---------------|--------------|
| 1, 3?, 5 | 2, 6 | 0,0605 | { 1, 2, 4 | 5, 6} | 0,675 |
| 1, 2, 3 | 4, 5 | 2,35 | { 1, 2, 4 | 5, 6} | |
| 1, 2, 3 | 4, 6 | 3,58 | 1, 2, 4 | 3, 6 | 0,799 |
| { 1, 2, 4 | 3, 5} | 0,323 | | | |
| { 1, 2, 4 | 3, 5} | | | | |

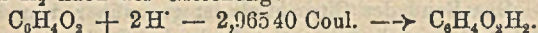
Fettdruck gekennzeichnet ist. Bezüglich der Substitutionsregelmäßigkeiten vgl. das

Original. — 5-Chlor-4,6-dinitrophenyldiamin-1,3. Gelbe Nadeln aus Aceton, F. 265°, swl. — 3,5-Dichlor-2,4-dinitroanisol. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 148,5—149,5°. Entsteht, wie A. F. HOLLEMAN fand, auch aus *s* Dichloranisol und HNO₃ (D. 1,52). Der für *s*. Dichloranisol angegebene F. 68° (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 37. 104; C. 1917. II. 677) ist durch 39° zu ersetzen. — 2,3,4-Trichlor-6-nitroanilin. Kristalle aus Lg., F. 138—139°. Ersatz von NH₂ durch Cl liefert 1,2,3,4-Tetrachlor-5-nitrobenzol, F. 64—65°. — 2,3,4-Trichlor-6-nitroanisol. Gelbe Nadeln aus W., F. 83°. — 2,3-Dichlor-4,6-dinitroanilin. Gelbe Nadeln aus A., F. 197—198°. Durch Diazotk. in 1,2-Dichlor-3,5-dinitrobenzol, F. 54—56°, überführbar. — 2,3-Dichlor-4,6-dinitroanisol. Weiße Blättchen aus A. 69—70°. — 6-Chlor-2,4-dinitrophenyldiamin-1,3. Aus 1,2,4-Trichlor-3,5-dinitrobenzol und NH₃ schon bei 0°. Orangefarbene Nadelchen aus h. Eg., F. 244—245°. — 2,5-Dichlor-4,6-dinitroanisol. Gelbe Platten aus A., F. 58—59°. Entsteht nach HOLLEMAN auch aus 2,5-Dichloranisol und HNO₃ (D. 1,52). Neben dieser Verb. entsteht bei der NaOCH₃-Rk. wahrscheinlich 3,4-Dichlor-2,6-dinitroanisol, das aus 3,4-Dichloranisol erhalten wurde. Farblose Nadeln aus A., F. 65—66°. Bei mehrstdg. Kochen von 1,2,4-Trichlor-3,5-dinitrobenzol mit 2 Mol. NaOCH₃-Lsg. entsteht 4-Chlor-2,6-dinitroresorcindimethyläther. Farblose Nadeln aus A., F. 70°. — 2,3,5-Trichlor-6-nitroanilin. Orangefarbene Nadeln aus A., F. 100—101°. Beim Diazotieren entsteht 1,2,3,5-Tetrachlor-4-nitrobenzol. — 2,3,5-Trichlor-6-nitroanisol. Farblose Nadeln, F. 55°. Daneben entsteht eine Verb. vom F. 138—140°. — 2,3,6-Trichlor-4-nitroanilin, F. 145—146,5°. Beim Diazotieren entsteht 1,2,3,4-Tetrachlor-5-nitrobenzol. — 2,3,6-Trichlor-4-nitroanisol. Weiße, seidige Nadeln aus A., F. 67,5°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 451—76. 15/6. [20/4.] Amsterdam, Univ.) RICHTER.

Einar Billmann, Über Reduktion der Chinhydrone. Aus Chinhydrone, Benzo-, Tolu- und Xylochinhydrone, lassen sich leicht umkehrbare, sehr konstante Elektroden zur Best. der H-Ionenkonz. herstellen. Das Schema einer Chinhydronkette von Benzochinhydrone in 0,1-n. HCl ist:



Hierin ist das Chinhydrone positiv geladen gegen H₂. Beim Stromdurchgang werden 2H-Ionen von der Chinhydronenelektrode zur H-Elektrode transportiert, wobei keine Arbeit geleistet wird, wenn die [H] an beiden Elektroden gleich ist. In der Chinhydronlsg. ist diese dissoziiert in Chinon und Hydrochinon; das Chinon reagiert mit dem H₂ nach der Gleichung:



Diese Rk. ist umkehrbar, und nach dem Massenwirkungsgesetz ist:

$$[\text{H}_2] = K \cdot \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{H}_2]}{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]}.$$

Die [H] ist also vollkommen bestimmt aus dem Verhältnis der Konz. von Hydrochinon und Chinon und ist unabhängig von ihren absol. Konz. und der [H] der Lsg. Der Druck des H₂, der proportional der [H] ist, ist demnach

$$p_{\text{H}_2} = K \cdot \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{H}_2]}{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]}.$$

Also kann die Chinhydronenelektrode gleich gesetzt werden einer gewöhnlichen H₂-Elektrode mit einem H₂-Druck = p_{H₂}; die EMK. einer solchen Kette ist $\pi = 0,0000992 T \log p_{\text{H}_2} - 0,0000992 T \log p_{\text{Q}}$. Ist die Konz. des Chinhydrons groß genug, daß Nebenrkk. die Chinon- und Hydrochinonkonz. nur unmerklich beeinflussen, so ist $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{H}_2] = [\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]$, u. es wird $p_{\text{Q}} = K$ u. $\pi = -0,0000992 T \log p_{\text{Q}}$. Bei 18° wurde gemessen: $\pi = 0,7044$ Volt, also $p_{\text{Q}} = 10^{-24,4}$. Durch zahlreiche Verss. ist die gute Konstanz der Chinhydronenelektrode bewiesen u. festgestellt, daß die beste Konz. 0,005 Mol. Chinhydrone. Als bestes Lösungsmittel erwies sich 0,1-n. HCl. Mit Chinhydronenelektroden wurden

die H'-Konz. der Aryl-, Croton-, Fumar-, Malein- und Phenylpropionsäure gemessen. Alle Messungen stimmten, soweit Angaben vorhanden waren, mit den Resultaten, die nach anderen Methoden erhalten waren, gut überein. — Außer mit Benzochinhydrone lassen sich auch mit Tolu- und Xylochinhydrone brauchbare konstante Elektroden herstellen. Aus einem Vergleich der drei Reduktionspotentiale wird abgeleitet: ein Chinon dehydriert immer teilweise ein Hydrochinon, das einem anderen Chinon entspricht. Ein bestimmtes Chinhydrone reduziert ein anderes Chinhydrone von höherem Mol.-Gew. Außerdem lassen sich die drei Reduktionswärmen, die bei der Umwandlung der Chinone in die Hydrochinone auftreten, und die Dissoziationskonstanten der Chinhydrone berechnen. (Ann. de Chimie 15. 109—57. März-April 1921. [Nov. 1920.] Kopenhagen, Chem. Lab. d. Univ.)

GERLACH.

C. E. Andrews, *Historisches über die Herstellung und die Eigenschaften von reinem Phthalsäureanhydrid*. Prioritätserörterungen gegenüber GIBBS (Journ. Ind. and Engin. Chem. 12. 1017; C. 1921. I. 322). (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 167—68. 1/2. 1921. [15/11. 1920.] Pittsburgh [P. A.], The Sulden Co.) GRIMME.

Arno Müller, *Ein neuer Fall von Anisotropie im Schmelzpunkt*. Dianisalcyclohexanon, $C_{12}H_{22}O$, aus Cyclohexanon und Anisaldehyd in A. mit verd. NaOH, bildet gelbe, dichroitische Nadelchen; es verflüssigt sich bei 160—161° zu einer trüben Schmelze, die scharf bei 171° klar wird. — Anisalcyclopentanon zeigt keine Anisotropie im Schmelzfluß. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1481—82. 9/7. [11/2.] Leipzig, Univ.-Lab.)

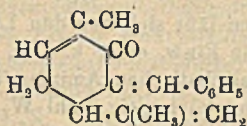
HÖHN.

Arno Müller, *Optische Untersuchungen in der Terpenchemie. I. Mitteilung*. Best. der Ultraviolettabsorption ermöglicht bei Terpenen nach HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 553; C. 1912. I. 1112) eine scharfe Charakterisierung nicht nur des Reinheitsgrades, sondern auch der Konst. Die vergleichende Unters. des Citronellols, Geraniols, Reuniols, ihrer Cyclisierungsprodd. u. funktionellen Deriv. ergab u. a. eine Bestätigung des chemischen Befunds, daß Reuniol ein Gemisch von Citronellol und Geraniol ist und von letzterem mindestens 60% enthält. — Absorptionskurven im Original. Aus Javacitronellöl isoliertes Citronellol ($D_{15} 0,8612$, $Kp_8 112,5^\circ$, $\alpha_D^{20} = 2^\circ 16'$) absorbiert etwas stärker als das aus Citronellal durch Red. gewonnene Prod. ($D_{15} 0,8600$, $Kp_8 113,2^\circ$, $\alpha_D^{20} = 4^\circ 5'$); weit geringer absorbiert über die $CaCl_2$ -Verb. gereinigtes Geraniol ($D_{15} 0,8836$, $Kp_9 108,2^\circ$); das Band des Reuniols liegt zwischen beiden vorigen, mehr nach der Seite des Geraniols verschoben. Das Band des Citronellols ist gegenüber dem des Geraniols um ca. 300 Ångströmeinheiten nach dem roten Ende des Spektrums verschoben. Auffallend ist der Abstand der Absorptionskurven (ca. 600 der Å.-E.) bei den Acetaten, dargestellt durch Erhitzen der Alkohole mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. — Citronellolacetat, $D_{15} 0,8902$, $\alpha_D^{20} = 2^\circ 6'$, $Kp_{14} 117,3^\circ$. — Geraniolacetat, $D_{15} 0,9123$, $Kp_{14} 127,8^\circ$. — Die Kurve des Reuniolacetats liegt in der Mitte. — Darst. der Cycloalkohole durch Behandeln der Ester mit Phosphorsäure bei tiefer Temp. und Verseifung. Die erhaltenen reinsten Präparate von Cyclocitronellol ($D_{15} 0,9023$, $Kp_{8,5} 97-101^\circ$, $\alpha_D^{20} = 2^\circ 30'$), Cyclogeraniol ($D_{15} 0,9462$, $Kp_{11} 96-98^\circ$) u. Cycloreuniol zeigen nur geringe Abweichungen in der Lage des Absorptionsbandes, so daß bei den völlig reinen Präparaten sich die Kurven möglicherweise decken. Größere Differenzierung zeigen die Kurven der Cycloacetate. — Cyclocitronellolacetat, $D_{15} 0,9111$, $Kp_{10} 108-111^\circ$, $\alpha_D^{20} = 2^\circ 31'$. — Cyclogeraniolacetat, $D_{15} 0,9432$, $Kp_{10} 103-107^\circ$. — Das Band des Cycloreuniolacetats liegt mehr nach der Seite des Cyclogeraniolacetats, wahrscheinlich, weil bei der Cyclisierung des Reuniols viel Citronellol zerstört wird. — Durch Hydrierung nach PAAL mit Hilfe von Pd und Gummi arabicum als Schutzkolloid aus jedem der 3 Alkohole dargestelltes 2,6-Dimethyloctanol-8 absorbiert nur gering und ist fast optisch durchlässig. Es

hat $D_{15} 0,8565$, $Kp_{15} 113,5^{\circ}$ (aus Citronellol), bezw. $D_{15} 0,8621$, $Kp_{14,5} 116-117,5^{\circ}$ (aus Geraniol). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1466-71. 9/7. [11/2.] Leipzig.) HÖHN.

Arno Müller, Über Benzalcarvon. Die Kondensation von Carvon mit Benzaldehyd gelingt mit wss. alkoh. NaOH. Man gibt zu einer Lsg. von 210 g Carvon und 160 g Benzaldehyd 560 cem A. unter Eiskühlung allmählich 200 cem 15%ige NaOH (Temp. nicht über $+3^{\circ}$), beseitigt die auftretende Trübung durch Zusatz von A., läßt 8 Std. in Eis, dann 48 Std. bei Zimmertemp. stehen und gießt in W.; bei der Dest. des mit Ä. herausgearbeiteten Rohprod. im Vakuum destilliert zunächst Benzaldehyd, Carvon und Benzylalkohol, dann das gesuchte Kondensationsprod.; im Rückstand bleibt der schon von WALLACH (LIEBIGS Ann. 305. 274; C. 99. I. 1079) erhaltene amorphe Körper. — Die zunächst erhaltene Benzalverb., $C_{17}H_{18}O$, α -Benzalcarvon genannt, bildet ein dickes, hellgelbes, fast geruchloses Öl, $Kp_{10} 195-197^{\circ}$, $D_{15} 1,052-1,056$, $[\alpha]_D = 92,3-93,45^{\circ}$; ll. in organ.

Mitteln, wl. in W.; mit Dampf schwer und nicht unzersetzt destillierbar. Bei längerem Stehen des Öls in der Kälte scheiden sich Krystalle des isomeren β -Benzalcarvons, $C_{17}H_{18}O$ (Formel, nebenstehend), aus; fast weiße Blättchen (aus A., F. $114-115^{\circ}$; etwas schwerer l. als die α -Form;



$[\alpha]_D = -815^{\circ}$ (α_D in 1%ig. alkoh. Lsg. $-8,15^{\circ}$). — Das nach Abscheidung der β -Form zurückbleibende Öl hat $[\alpha]_D = +152,30^{\circ}$, $D_{15} 1,041$, $Kp_{10} 191-193^{\circ}$. — α - u. β -Benzalcarvon zeigen rotorange, bezw. ziegelrote Halochromie. Aus beiden ließ sich weder ein Oxim, noch ein Semicarbazon erhalten. β -Benzalcarvon addiert n. Ä. keinen HCl, α -Benzalcarvon liefert damit ein öliges Additionsprod., das beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck wieder HCl abspaltet. Reduktion mit Na und A. führt bei beiden Isomeren zur B. von Benzylidihydrocarveol, Oxydation durch KMnO_4 in wss. Aceton ergibt hauptsächlich Benzoesäure und wenig nach Anisaldehyd riechendes Öl.

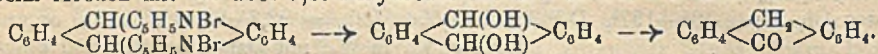
Benzalidihydrocarvon, aus Dihydrocarvon u. Benzaldehyd in A. mit Na-Äthylat bei 8-tägigem Stehen in der Kälte; Ausbeute ca. 20%; gelbliches, dickes, schwach riechendes Öl. Gibt mit Na u. A. Benzoyldihydrocarveol. — *Benzalmenthon* wird erhalten durch Sättigen eines Gemisches von Menthon und Benzaldehyd mit HCl; Ausbeute quantitativ; Öl, $Kp_8 182-183^{\circ}$. — Aus den Kurven der Ultraviolettaborption (s. Original) geht hervor, daß β -Benzalcarvon u. Benzalmenthon bezüglich Lage des Benzalrestes gleich konstituiert sind, während andererseits α -Benzalcarvon und Benzalidihydrocarvon untereinander ähnlich absorbieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1471-81. 9/7. [11/2.] Leipzig.) HÖHN.

A. Mailhe und F. de Godon, Darstellung von gemischten sekundären und tertiären aromatischen Aminen. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 467. 564; C. 1918. II. 111. 530.) Das früher beschriebene Verfahren wurde auf Äthylalkohol ausgedehnt. Als Katalysator diente Al_2O_3 bei $350-380^{\circ}$. Die Äthylierung verläuft bei Anilin weniger rasch als die Methylierung, bei den übrigen Basen jedoch glatt. Beschrieben wird die Äthylierung von Anilin, den Toluidinen, Xylidinen, α - u. β -Naphthylamin und von Diphenylamin. — *Methyldiphenylamin*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH}_3$, $Kp. 282^{\circ}$. — *Äthyldiphenylamin*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, $Kp. 287-289^{\circ}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1417-19. 6/6. [30/5.*]) RICHTER.

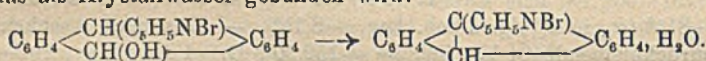
C. F. van Duin, Identifizierung von Sulfosäuren in Form von mit aromatischen Basen gebildeten Salzen. Die Salze wurden durch Zusatz einer konz. Lsg. der salzsauren Base zu der Sulfosäure bezw. ihren Salzen dargestellt. Sie lassen sich mit Phenolphthalein und Alkali titrieren und durch Kochen mit BaCO_3 und W. in die entsprechenden Ba-Salze verwandeln. *Anilinsalz der o-Toluolsulfosäure*. Harte Blättchen, F. 218° . — *p-Toluidinsalz der p-Toluolsulfosäure*. Harte Nadeln,

F. 203—204°. — *Anilinsalz der p-Toluolsulfosäure*. Seidige Nadeln, F. 237°. — *p-Toluidinsalz der p-Toluolsulfosäure*. Harte Blätter, F. 199—200°. — *Anilinsalz der 2,6-Dinitrotoluolsulfosäure-4*. Cremefarbige Blättchen, wl. in k. W. — *p-Toluidinsalz der 2,6-Dinitrotoluolsulfosäure-4*. Cremefarbige Blättchen, F. 251° (Zers.), wl. in k. W. — *p-Toluidinsalz der Sulfanilsäure*. Blättchen, F. im geschlossenen Röhrchen oberhalb 300°. — *Anilinsalz der Naphthalin-β-sulfosäure*. Nadeln oder Blättchen aus A., F. 267—268° (Zers.), zll. in w. A. — *Di-p-toluidinsalz der Toluoldisulfosäure-2,4*. Harte Krystalle aus 80%ig. A., F. 277° (Zers.), ll in W. und A. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 99—102. 15/1. 1921. [1/12. 1920.] Utrecht.) Rr.

Edward de Barry Barnett und James Wilfred Cook, *Untersuchungen in der Anthracenreihe. Teil I. 9,10-Dihydroanthrachinyldipyridiniumdibromid* geht beim Kochen mit W. über 9,10-Dihydroanthrachinol in Anthron über:



Bei Ggw. von Säuren entsteht kein Anthron, dagegen läßt sich aus den Lsgg. mit Pikrinsäure *Anthranilpyridiniumpikrat* erhalten. Die Einw. einer k. Lsg. von NaOH oder NH₄OH oder von primären u. sekundären aliphatischen Aminen führt zum Ersatz von nur einer Pyridiniumgruppe, wobei sich gleichzeitig wohl W. abspaltet, das als Krystallwasser gebunden wird:



H. alkal. Lsg. öffnet den Pyridinring und liefert ein *Monanil* des *Glutaconaldehyds*: C₁₄H₉N: CH·CH·CH·CH: CH·OH oder C₁₄H₉NH·CH: CH·CH: CH·CHO. Bei der Einw. von primären und sekundären aromatischen Aminen werden beide Pyridiniumgruppen ersetzt, aber nur eine Aminogruppe tritt in das Molekül ein; gleichzeitig tritt Red. am meso-C-Atom ein, und es bilden sich *Derivv.* von *9-Amino-9,10-Dihydroanthracen* der allgemeinen Formel: C₆H₄ \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}(\text{NRA}) \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4.

Experimentelles. *9,10-Dihydroanthrachinyldipyridiniumdibromid*, C₂₄H₂₁N₂Br₂. B. aus Anthracendibromid und Pyridin bei gewöhnlicher Temp. B. auch durch Einw. von Br (480 g) auf eine Suspension von Anthracen (180 g; 92%ig.) in Pyridin (1800 cem) bei einer Temp. unter 0° u. Red. des Perbromids mit Aceton; man fügt das Perbromid in kleinen Anteilen zum sd. Aceton. Aus A. + Ä. ein krystallinisches Pulver, F. 166—167°. Unl. in Ä., mäßig l. in A. und W. Aus h. W. krystallisiert ein *Hexahydrat*, C₂₄H₂₀N₂Br₂·6H₂O. Beim Eindunsten einer wss. Lsg. im Exsiccator scheidet sich ein *Pentahydrat*, C₂₄H₂₀N₂Br₂·5H₂O, ab. Große, durchsichtige Nadeln. — *Perbromid*, C₂₄H₂₀N₂Br₃. Orangerotes Pulver. Unl. in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. — *Perjodid*. Violettes Pulver. Wird nicht durch Hydrazin reduziert. — *Saures Chromat*, C₂₄H₂₀N₂·2HCrO₄. Orangefarbene Nadeln, fast unl. in sd. W. — *Pikrat*, C₂₆H₂₄O₁₄N₂. Fast unl. in sd. W. F. 168,5—170°. — *Anthron*. Man erwärmt 50 g Dibromidhexahydrat in 250 cem W. 4 Stde. auf dem Wasserbad unter Durchleiten von CO₂. — *Anthranilpyridiniumbromid*, C₁₆H₁₄NBr, H₂O. Man überläßt eine Lsg. von 35 g Dibromidhexahydrat in 500 cem W. nach Zusatz von 100 cem 2-n. NaOH 1 Stde. sich selbst. — Bei Anwendung von Pyridin u. Chinolin erwärmt man auf dem Wasserbade. Aus sd. W. citronengelbe Blättchen oder Nadeln, unl. in Ä., mäßig l. in W. und A. Das Krystallwasser wird langsam bei 110°, schneller bei 150° abgeben. — *Perbromid*. Aus sd. CH₃OH orangerote Nadeln, fast unl. in W. — *Dichromat*, [C₁₆H₁₄N]₂Cr₂O₇. Swl. in sd. W. Orangerote Nadeln. — *Pikrat*, C₂₆H₁₈O₇N₄·¹/₂H₂O. Swl. in sd. W. Gelbe Nadeln, F. 180—182°. — *Derivv. von 9-Amino-9,10-dihydroanthracen* werden erhalten durch Erhitzen des Dihydroanthrachinyldipyridiniumdibromids mit primären und sekundären Aminen ohne Lösungsmittel oder bei Ggw. von A. —

9-Phenylamino-9,10-dihydroanthracen, $C_{30}H_{17}N$. Aus A. gelbe Blättchen, F. 197 bis 200°. — *9-o-Nitrophenylamino-9,10-dihydroanthracen*, $C_{29}H_{16}O_2N_2$. Aus A. + W. + Aceton glänzende, ziegelrote Nadeln, F. 219–220°. — *9-m-Nitrophenylamino-9,10-dihydroanthracen*. Aus Aceton + A. + W. hellrote Nadeln, F. 199–200°. — *9-p-Nitrophenylamino-9,10-dihydroanthracen*. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Methyläthylketon, A. und W. und nach zweimaligem Umlösen aus absol. A. mkr., citronengelbe Nadeln, F. 179–180°. — *9-o-Tolylamino-9,10-dihydroanthracen*, $C_{21}H_{19}N$. B. durch Erhitzen von 10 g Dibromid mit 20 g o-Toluidin auf 150° (1 Stde). 6 mal aus Methyläthylketon + A. umkrystallisiert, citronengelbe Nadeln, F. 158–160°. — *9-p-Tolylamino-9,10-dihydroanthracen*. 4 mal aus Methyläthylketon + A. und 2 mal aus absol. A. umkrystallisiert, kleine, gelbe Nadeln, F. 160–162°. — *9-o-Carboxyphenylamino-9,10-dihydroanthracen*, $C_{21}H_{17}O_2N$. Aus Methyläthylketon, glänzende, citronengelbe Nadeln, F. 255–275°. — *9-p-Benzolazophenylamino-9,10-dihydroanthracen*, $C_{28}H_{21}N_3$. Aus wss. Aceton und dann aus A. + Aceton umkrystallisiert, gelblichbraune Nadeln, F. 230,5–231,5°. — *9-β-Naphthylamino-9,10-dihydroanthracen*, $C_{24}H_{19}N$. Aus Bzl. + PAe. und dann aus A. + wenig Aceton, F. 182–207°. — *9-Phenylmethylamino-9,10-dihydroanthracen*, $C_{21}H_{19}N$. 30 g Dibromid und 30 g Monomethylanilin werden bei 150–160° bis zur klaren Lsg. erwärmt. Aus wss. Pyridin und dann wiederholt aus einer Mischung von Methyläthylketon + A. umkrystallisiert, gelbe Nadeln, F. 141,5–143,5°. — *9-Phenylbenzylamino-9,10-dihydroanthracen*. Gelbe Nadeln, F. 137–138°. Beim Reiben mit dem Hornspatel werden sie elektrisch und leuchten. Die Lsgg. zeigen sehr kräftige grünlichblaue Fluorescenz. — *9-Diphenylamino-9,10-dihydroanthracen*, $C_{16}H_{13}N$. B. durch Erwärmen der beiden Komponenten auf dem Wasserbad. Aus wss. Pyridin und aus Methyläthylketon + A. krystallisiert, grünlichgelbe Blättchen, F. 226–227,5°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 901–13. Juni. [7/4] Jewry St., Aldgate, E. C. 3. Sir JOHN CASS Technical Institute.)

SONN.

K. P. Monroe, *Die Herstellung und technische Verwertung von Furfurol*. 500 g Maiskolbengummi mit hohem Pentosegehalt werden in einem 3 Literkolben mit einer Lsg. von 150 ccm H_2SO_4 (D 1,84) und 500 ccm W. vermischt, und in Ggw. von etwas Paraffin 800 ccm mittels Wasserdampfs abdestilliert. Destillat unter Fraktionierkolonne fraktionieren. Furfurolfraktion mit der Fl im Destillierkolben vereinigen und abermals fraktionieren bei 161–162°. Ausbeute 53 g = 26% des Ausgangsmaterials. Angaben über die technische Verwertung des Furfuroles, wie zur Herst. von Farbstoffen, Kunstharzen und Insektenvertilgungsmitteln sind beigegeben. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 133–35. 1/2 1921. [14/4* 1920.] Washington [D. C.], Bureau of Chem.)

GRIMME.

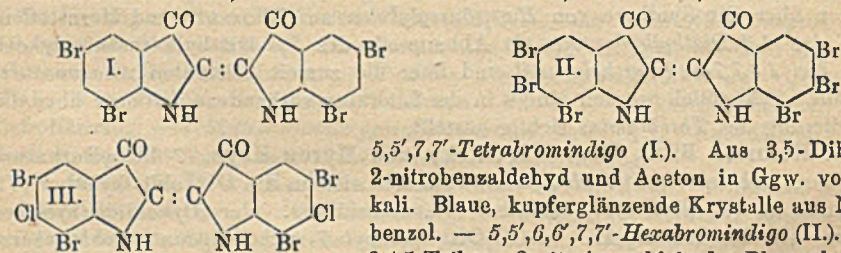
K. von Auwers, *1-Methylcumaron*. *Berichtigung*. Das in der kürzlich veröffentlichten Arbeit (LIEBIGS Ann. 422. 151; C. 1921 I. 770) spektrochemisch untersuchte *1-Methylcumaron* wurde nicht, wie dort angegeben, durch Umlagerung des Phenolallyläthers, sondern durch Kochen von o-β-Bromallylphenol, $C_6H_4(OH)(CH_2 \cdot CBr:CH_2)$, mit Alkali gewonnen. (LIEBIGS Ann. 423. 343. 31/5)

POSNER.

L. C. Janse, *Halogenierte Nitrobenzaldehyde und halogenierte Indigoverbindungen*. *p-Aminobenzaldehyd*. Das orangerote, unl. Prod. von KAHLBAUM (polymer?) wurde in sehr verd. HCl bei 70° gel. und aus dem salzsauren Salz mit Alkali wieder abgeschieden. Farblose Krystalle, F. 71°, zll. in W., A. und Ä. Wird an der Luft oder in wss. Lsg. bald wieder unl. — *4,4'-Diaminobenzalazin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N : N \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, F. 245°. — *p-Aminobenzalphenylhydrazone*, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Farblose Blättchen aus verd. A., die sich am Licht goldgelb färben. F. 156°. L. in A, Ä, Bzl, Eg. u. Mineralsäuren, wl. in W. und PAe. Das nach dem Verf. von WALTHER und KAUSCH (Journ. f. prakt. Ch. [2] 53. 461; C. 96. II. 293) dargestellte Prod. schm. 19° höher. — *p-Aminobenzalsemicarbazon*, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot$

$\text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Hellgelbe Krystalle aus W., F. 173° (Zers.). Enthält $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, das bei 100—105° noch nicht abgegeben wird; bei 110—115° erfolgt Zers. — *p*-Acetaminobenzaldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$. Darst. nach dem Verf. von BLANKSMA (Chem. Weekblad 6. 902; C. 1909. I. 1647) F. 153°. Die abweichenden Angaben anderer Autoren sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß auch die Aldehydgruppe durch Essigsäureanhydrid angegriffen worden ist. — 4,4'-Diacetaminobenzalazin, $[\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N}]_2$. Gelbe Nadeln aus Benzylacetat, F. 309—310° (Zers.). Unl. in W., A., Ä, PAe., Aceton, Chlf, l. in Benzylacetat und Pyridin. — *p*-Acetaminobenzalphenylhydrason, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Rotgelbe Krystalle aus Bzl + PAe., F. 209°. Ll. in Aceton, Bzl., Toluol, CCl_4 , A, wl. in W., PAe. und Ä. — *p*-Acetaminobenzalsemicarbazon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Hellgelbe Nadeln aus W., F. 214°. Ll. in A., l. in h. W. in Benzylacetat, wl. in Bzl., Ä, PAe. Wird bei 125—130° wasserfrei. — 3,5-Dibrom-4-aminobenzaldehyd, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{CHO}$. Durch Bromieren von *p*-Aminobenzaldehyd in salzsaurer oder essigsaurer Lsg. Farblose Flocken, F. 150°. Zers. sich bei der Dest. im Vakuum. — 3,3',5,5'-Tetrabrom-4,4'-diaminobenzalazin, $[\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{CH} : \text{N}]_2$. Wl. in den gebräuchlichen Mitteln, l. in Benzylacetat u. Pyridin. — 3,5-Dibrom-4-aminobenzalphenylhydrason, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Krystalle aus A., F. 147°. Ll. in A. u. Bzl., wl. in W. Führt sich am Licht braun. — 3,5-Dibrom-4-aminobenzaldoxim, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$. Farblose Nadeln, F. 164°. L. in A., Ä, Bzl., wl. in W. — 3,5-Dibrom-4-aminobenzalsemicarbazon, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Gelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 294°. Wl. in W., A., Bzl., ll. in Eg. — 3,4,5-Tribrombenzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{CHO}$. Aus 3,5-Dibrom-4-aminobenzaldehyd durch Diazotieren usw. F. 109°. 3,3',4,4',5,5'-Hexabrombenzalazin, $[\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{CH} : \text{N}]_2$. Hellgelbe Krystalle mit $2\text{H}_2\text{O}$, F. 308—315°. Verliert bei 130° nicht an Gewicht. Krystallisiert wasserfrei aus Pyridin, F. 315°. L. in Pyridin und Benzylacetat, unl. in A., Ä, Bzl., PAe. und W. — 3,4,5-Tribrombenzalphenylhydrason, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Hellgelbe Blättchen, F. 158°. L. in Bzl. und Toluol, wl. in Ä, PAe. und W. — 3,4,5-Tribrombenzaldoxim, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 172°. L. in A., Ä, Bzl., PAe., Aceton, wl. in W. — 3,4,5-Tribrombenzalsemicarbazon, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Weiße Nadeln aus Pyridin, F. 314°. L. in Benzylacetat u. Pyridin, wl. in A., Ä, PAe., Bzl., Eg. und W. — 3,5-Dibrombenzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{CHO}$. Durch Erwärmen der Diazoverb. aus 3,5-Dibrom-4-aminobenzaldehyd mit A. auf 60—70°. — 3,3',5,5'-Tetrabrombenzalazin, $[\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{CH} : \text{N}]_2$. Gelbe Nadeln aus Pyridin, F. 259°. L. in Benzylacetat und Pyridin, wl. in A., Ä, PAe., Eg., Bzl. und Chlf. — 3,5-Dibrombenzalphenylhydrason, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Farblose Nadeln aus A., F. 122°. L. in Bzl., A., Ä, PAe., wl. in W. — 3,5-Dibrombenzaldoxim, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$. Weiße Nadeln, F. 123°. Ll. in A., Ä, Bzl., PAe., wl. in W. — 3,5-Dibrombenzalsemicarbazon, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Nadeln aus verd. A., F. 238°. Ll. in A., Eg., Benzylacetat, wl. in W., Bzl., Ä, PAe. — 3,5-Dibrom-4-chlorbenzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{Cl} \cdot \text{CHO}$. Aus 3,5-Dibrom-4-aminobenzaldehyd durch Ersatz von NH_2 gegen Cl. Farblose Nadeln aus A., F. 107°. Ll. in A., Ä, Bzl., PAe., Eg., wl. in W. Beim Kochen mit KMnO_4 entsteht 3,5-Dibrom-4-chlorbenzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Nadeln aus A., F. 235° unter Sublimation, ll. in W. und A. in der Wärme, wl. in der Kälte. — 3,5-Dibrom-4-jodbenzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{J} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Aus 3,5-Dibrom-4-aminobenzaldehyd. Krystalle aus verd. A., F. 131°, l. in A., Ä, Bzl., PAe., wl. in W. — 3,4,5-Tribrom-2-nitrobenzaldehyd, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{CHO}$. Durch Nitrierung von Tribrombenzaldehyd mit Salpeterschwefelsäure oder absol. HNO_3 . Farblose Krystalle aus verd. A., F. 154°. L. in A., Bzl., Aceton, wl. in W. — 3,3',4,4',5,5'-Hexabrom-2,2'-dinitrobenzalazin, $[\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{CH} : \text{N}]_2$. Gelbe Krystalle mit $1\text{H}_2\text{O}$, das bei 130° nicht abgegeben wird; F. 314°.

Krystallisiert wasserfrei aus Benzylacetat in gelben Nadeln, F. 309° (Zers.), l. in Pyridin und Benzylacetat. — *3,4,5-Tribrom-2-nitrobenzalphenylhydrason*, $O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Krystalle aus verd. A., F. 218° (Zers.). Ll. in A., Eg., Bzl., wl. in W. u. Ä. — *3,4,5-Tribrom-2-nitrobenzaldoxim*, $O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot CH : N \cdot OH$. Nadeln aus verd. A. mit H_2O , das bei 110° abgegeben wird. F. 171°, wasserfrei 169°. Ll. in A., Ä., Bzl., wl. in W. u. PAe. — *3,4,5-Tribrom-2-nitrobenzalsemicarbazon*, $O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln aus verd. A. mit H_2O , das bei 130° nicht abgegeben wird. F. 205°. Ll. in A., wl. in Ä., Bzl., PAe., W. — *3,4,5-Tribrom-2-nitrobenzoesäure*, $O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot CO_2H$. Aus dem Aldehyd u. $KMnO_4$. Nadeln aus W., schwärzt sich bei 240°, F. 264° in vorgewärmtem Bade. — *3,4,5-Tribrom-2-nitrosobenzoessäure*, $ON \cdot C_6HBr_3 \cdot CO_2H$. Durch In-solation von 3,4,5-Tribrom-2-nitrobenzaldehyd in Aceton. Braun. F. 196°. L. in W., Ä., Bzl., Aceton, wl. in PAe. — *3,5-Dibrom-2-nitrobenzaldehyd*, $O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CHO$. Aus 3,5-Dibrombenzaldehyd und Salpeterschwefelsäure oder absol. HNO_3 . Nadeln aus verd. A., F. 133°. L. in A. u. Aceton, wl. in W. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. entsteht dieselbe Dibromnitrosobenzoessäure wie aus 3,5-Dibrom-2-nitrotoluol. — *3,5-Dibrom-4-nitrobenzaldehyd*, $O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CHO$. Entstand gelegentlich aus 3,5-Dibrombenzaldehyd und absol. HNO_3 . Nadeln aus verd. A., F. 166°. Weniger l. in 80%ig. A. als die 2-Nitroverb. — *3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-dinitrobenzalazin*, $[O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH : N]_2$. Gelbe Nadeln aus Benzylacetat, F. 286°. L. in Pyridin und Benzylacetat, unl. in W., A., Ä., PAe. und Bzl. — *3,5-Dibrom-2-nitrobenzalphenylhydrason*, $O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Dunkelrote Nadeln, F. 190°. L. in A., Bzl., Aceton, Chlf., wl. in W., Ä., PAe. — *3,5-Dibrom-2-nitrobenzaldoxim*, $O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH : N \cdot OH$. Öl, das nur bei starker Abkühlung erstarrt, F. 102°. L. in A., Ä., Bzl., wl. in W. u. PAe. — *3,5-Dibrom-2-nitrosalsemicarbazon*, $O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Hellgelbe Nadeln, F. 236° (Zers.), ll. in A., Pyridin, Benzylacetat, wl. in W., Aceton, Ä., Bzl., PAe. — *3,5-Dibrom-2-nitrosobenzoessäure*, $ON \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. Durch In-solation von 3,5-Dibrom-2-nitrobenzaldehyd in Aceton. Hellbraune Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 209°. L. in Bzl., Ä., Aceton, wl. in PAe. u. W. — *3,5-Dibrom-4-chlor-2-nitrobenzaldehyd*, $O_2N \cdot C_6HClBr_2 \cdot CHO$. Aus 3,5-Dibrom-4-chlorbenzaldehyd mit Salpeterschwefelsäure oder absol. HNO_3 . Farblose Nadeln aus verd. A., F. 125°, j. in Bzl., Aceton, PAe., wl. in W. und Ä. — *3,5-Dibrom-4-jod-2-nitrobenzaldehyd*, $O_2N \cdot C_6HBr_2J \cdot CHO$. Aus 3,5-Dibrom-4-jodbenzaldehyd und absol. HNO_3 . Farblose Nadeln aus verd. A., F. 186°. L. in A. und Bzl., wl. in W., Ä. und PAe. —



5,5',7,7'-Tetrabromindigo (I). Aus 3,5-Dibrom-2-nitrobenzaldehyd und Aceton in Ggw. von Alkali. Blaue, kupferglänzende Krystalle aus Nitrobenzol. — *5,5',6,6',7,7'-Hexabromindigo* (II). Aus 3,4,5-Tribrom-2-nitrobenzaldehyd. Blaue, kupferglänzende Nadeln aus Nitrobenzol. Unl. in konz. NaOH oder HCl. Gibt mit konz. H_2SO_4 dunkelgrüne Lsg. — *5,5',7,7'-Tetrabrom-6,6'-dichlorindigo* (III). Aus 3,5-Dibrom-4-chlor-2-nitrobenzaldehyd. Blaue, kupferglänzende Nadeln aus Bzl., gelb l. in konz. NaOH, blau in konz. HCl. Konz. H_2SO_4 löst dunkelgrün. — *5,5',7,7'-Tetrabrom-6,6'-dijodindigo*. Aus 3,5-Dibrom-4-jod-2-nitrobenzaldehyd. Grünstichig-blaues Pulver. Wl. in Nitrobenzol. Lsg. in konz. HCl und konz. H_2SO_4 grün. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 285—317. 15/4. [18/2] Leyden, Univ.) RICHTER.

J. Martinet und O. Dornier, *Über neue sulfonierte Derivate des Oxindols und*

Isatins. Die Darst. von Oxindol durch Nitrieren von Phenylessigsäure usw. liefert schlechte Ausbeuten, da vorwiegend p-Nitroverb. entsteht. Die p-Sulfophenylessigsäure ist von diesem Übelstand frei. Sie liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte in guter Ausbeute *o-Nitro-p-sulfophenylessigsäure*. *Na-Salz*, weiße Sphärolithen, zll. in W. *Ag-Salz*, unl., schwärzt sich rasch am Licht. Bei der Red. mit Hydrosulfit entsteht das Na Salz der *Oxindol-6-sulfosäure*. Farblose Stäbchen oder Blättchen. Liefert mit HNO_2 β -*Isatoxim-6-sulfosäure*. Gibt mit Zn in wss. Lsg. intensive Purpulfärbung. *Na-Salz*, citronengelbe Nadeln, l. in W. Bei der Red. mit SnCl_2 entsteht *Amino-oxindolsulfosäure*, die durch Oxydation mit Cu-Acetat, rotem HgO oder FeCl_3 in *Isatin-6-sulfosäure* übergeht. *K-Salz*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{NSK}, \text{H}_2\text{O}$. Zll. in W., gibt die Indopheninrk. *Ba-Salz*, orangegelbes Krystallpulver mit $1\text{H}_2\text{O}$. Die einbasischen Alkalisalze geben mit Alkalien eine intensive Violettfärbung, die sofort in Gelb umschlägt. *Dibariumsalz der Sulfisatinsäure*, blaßgelbe Nadeln mit $1\text{H}_2\text{O}$, mit Mineralsäuren erfolgt langsam in der Kälte, rasch in der Wärme Ringschluß. Durch Kondensation des K-Salzes der Isatin-6-sulfosäure mit Indoxyl in essigsaurer Lsg. erhält man das Indirubin, das auch durch Kondensation von Oxindol-6-sulfosäure mit Isatin- α -anilid entsteht. Violette Krystalle. Färbt tierische Fasern violett. Die Na-Salze der Oxindol-6-sulfosäure u. Isatin-6-sulfosäure liefern in Ggw. von etwas konz. H_2SO_4 das Dinatriumsalz der *Isoindigo-6,6'-disulfosäure*. Granatrote Krystalle. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1415—17. 6/6.)*

RICHTER.

Heinrich Biltz, *Über die Chemie der Harnsäure*. 1. *Zur Einführung in die folgenden Abhandlungen.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2327; C. 1921. I. 288.) Die folgenden Arbeiten bringen den Abschluß der früher (LIEBIGS Ann. 413. 1; C. 1917. I. 378) begonnenen Unters., bei denen es sich im wesentlichen um die Reaktionsfähigkeit der in Stellung 4,5 stehenden Doppelbindung der Harnsäure (I.) und ihrer Alkylderiv. handelt. Namentlich für die Gewinnung der *1,9-Dimethyl-* und der *1,3,9-Trimethylharnsäure* mußten neue Methoden gefunden werden. Das führte zu einem Stadium der *Isoxanthine* (II), die im Gegensatz zu den bekannten *Xanthinen* (III), die eine 8,9-Doppelbindung besitzen, in Stellung 9 ein Alkyl und, dadurch bedingt, die Doppelbindung in Stellung 7,8 enthalten. Sie lassen sich zum Teil in *9-Alkylharnsäuren* verwandeln. Ferner wurde gefunden, daß *Pseudoharnsäuren* (IV.) durch Dimethylsulfat und Lauge glatt in 1- und 3 Stellung methyliert werden und sich in *1,3-Dimethylharnsäuren* überführen lassen. Ferner wird berichtet über die Synthese von *Harnsäureglykolen* aus Alloxanen und Harnstoffen, über das *1,3-Diäthylhydantoin* als Abbauprod. des 7,9-Diäthylharnsäureglykols, über das *1,3,7,7-Tetramethyluramil* und über die zurzeit bekannten *Alloxansäurederivate*. Schließlich werden einige in der Literatur vorhandene Irrtümer über die Alkylierung des *Theobromins* richtig gestellt.

2. Heinrich Biltz, Karl Marwitzky und Myron Heyn, *7-Methylharnsäure und ihre Abkömmlinge*. *7-Methylharnsäure* ließ sich in die Glykoldialkyläther (V.) als auch in den Glykoläthylhalbäther (VI.) überführen. Der Glykoldimethyläther liefert beim Kochen mit HCl in CH_3OH *1-Methyl-5-methoxyhydantoincarbonsäuremethylester* (VII.). Die Glykoldialkyläther ließen sich zu *7-Methylharnsäure* reduzieren, während die anderen eben erwähnten Stoffe dabei *1-Methylhydantoin* liefern. *7-Methylpseudoharnsäure* gibt mit Cl in Eg. *7-Methyl-5-chlorpseudoharnsäure* (VIII., X = Cl) und mit Br und Alkoholen *7-Methyl-5-alkoxypseudoharnsäure* (VIII., X = OAlk.), die sich durch Red. wieder in *Methylpseudoharnsäure* überführen ließen. *7-Methyl-5-äthoxypseudoharnsäure* wird durch HCl zum Glykolhalbäther (VI.) isomerisiert. Bei der Einw. von Cl auf *7-Methylharnsäure* in Eg. unter Ausschluß von W. konnte *7-Methyl-5-chlor- $\Delta^{4,9}$ -isoharnsäure* (IX.) isoliert werden. Dies bestätigt die Regel, daß alle Harnsäuren mit freier 9-Stellung bei geeigneter Chlo-

rierung nur dann Chlorisoharnsäuren liefern, wenn sie in 7-Stellung alkyliert sind. Erwähnenswert ist, daß mehrere Derivv. der 7-Methylharnsäure und der 7-Methylpseudoharnsäure auffallend wenig beständig sind.

Versuche. *7-Oxymethylharnsäure*. Aus Harnsäure beim Schütteln mit Formaldehyd und wss. KOH. Liefert mit Sn u. HCl *7-Methylharnsäure*. Dieselbe entsteht auch aus 7-Methyluramil (l. c.) und K. Cyanat oder direkt aus der so gebildeten 7-Methylpseudoharnsäure beim Erhitzen mit verd. HCl. Täfelchen von der Form eines meist ungleichseitigen Parallelogramms, l. in konz. H_2SO_4 , beim Verdünnen Büschel von fast rechteckigen Täfelchen. Die Löslichkeit in sd. W. beträgt wahrscheinlich 1:199, doch entstehen leicht übersättigte Lsgg. in sd. W. Zers. sich unter Schwärzung bei 370–380° (unkorr.) ohne eigentliches Schmelzen. — *7-Methylpseudoharnsäure* sintert 220°. F. 224° (korr.) unter Schäumen u. Heilgelbfärbung. — *Monoacetyl-7-methylharnsäure*, $C_8H_9O_4N_4$. Büschel zugespitzter Blättchen aus W. Über 315° Zers. und Bräunung. — *7-Methylharnsäureglykoldimethyläther*, $C_8H_{12}O_5N_4$ (V., R = CH_3). Aus Methylharnsäure in CH_3OH und Cl unter starker Kühlung. Vier- oder sechseitige Prismen aus W. oder CH_3OH . F. 211° (korr.) unter Schäumen u. Braunrotfärbung, ll. in W. und, unter beginnender Zers., in Eg. Löslichkeit in sd. CH_3OH ca. 9, sonst swl. Der Methylhalbäther konnte nicht erhalten werden. — *7-Methylharnsäureglykoldiäthyläther*, $C_{10}H_{16}O_5N_4$ (V., R = C_2H_5). Analog. Rhombenförmige Blättchen aus absol. A., F. 214–215° (korr.) unter Schäumen u. Braunrotfärbung. Löslichkeit in A. ca. 35, zll. in W. u. Eg., swl. in Ä. Gibt mit $SnCl_2$ u. HCl Methylharnsäure. — *7-Methyl-4-oxy-5-äthoxy-4,5-dihydroharnsäure* (*7-Methylharnsäureglykoläthylhalbäther*), $C_8H_{14}O_6N_4$ (VI.). Aus dem Glykoldiäthyläther mit w. verd. HCl. Vierseitige Prismen oder rhombenförmige Blättchen aus A., F. 214° (korr.) nach vorherigem Sintern. Löslichkeit in sd. A. ca. 50, ll. in W., swl. in Ä. Gibt mit HJ 1-Methylhydantoin. — *1-Methyl-5-methoxyhydantoincarbonsäuremethylester*, $C_7H_{10}O_5N_2$ (VII.). Rhombenförmige Tafeln aus CH_3OH , F. 131° (korr.), ll. in h. W. und Eg. Löslichkeit in sd. CH_3OH ca. 40, swl. in Ä. — *7-Methyl-5-chlor- $\Delta^{4,5}$ -isoharnsäure*, $C_6H_5O_5N_4Cl$ (IX.). Undeutliche, hygrokopische Prismen. Färbt sich über 140° ziegelrot, über 200° braun. Gibt mit $SnCl_2$ u. HCl 7-Methylharnsäure, mit Alkoholen die entspr. Glykoldialkyläther, mit W. zunächst Alloxan u. Methylharnstoff. — *7-Methyl-5-chlorpseudoharnsäure*, $C_6H_7O_5N_4Cl + CH_3COOH$ (VIII., X = Cl). Sechseitige Blättchen mit 1 Mol. $CH_3 \cdot COOH$. Über 75° Ziegelrotfärbung, bei ca. 177° (korr.) Schäumen und Tiefrotfärbung. Gibt mit W. eine Verb. $C_6H_5O_5N_4$, ein loses *Additionsprod. von Alloxan und Methylharnstoff*. Rhombenförmige Täfelchen, Zers. bei ca. 136° unter Schäumen u. Dunkelrotfärbung. — *7-Methyl-5-methoxypseudoharnsäure*, $C_7H_{10}O_6N_4$ (VIII., X = OCH_3). Sechseitige Täfelchen. Bei ca. 176° (korr.) Schäumen und Tiefrotfärbung. — *7-Methyl-5-äthoxypseudoharnsäure*, $C_8H_{12}O_6N_4$. Undeutliche Blättchen, F. ca. 165° (korr.) unter Schäumen und Tiefrotfärbung.

3. Heinrich Biltz, Karl Marwitzky und Myron Heyn. *7-Äthylharnsäure und ihre Abkömmlinge*. 7-Äthylharnsäure und 7-Äthylpseudoharnsäure zeigten eine weitgehende Ähnlichkeit mit den entspr. Methylverb. Bei der Einw. von Cl auf ein Gemisch von 7-Äthylharnsäure und W. konnte über ein Cl-haltiges Zwischenprod. — wahrscheinlich einem Unterchlorigsäureester des 7-Äthylharnsäureglykols — das *1-Äthylkaffolid* (X) erhalten werden.

Versuche. *7-Äthyluramil*. Aus Alloxantin u. essigsäurem Äthylamin. Aus Dialursäure und Äthylamin in großem Überschuß. Am besten aus 5-Oxypseudoharnsäure mit Äthylamin (l. c.). Viereckige Tafeln aus W., F. 297° (korr.) unter Schäumen und Gelbrotfärbung. — *Dialursäures Äthylamin*, $C_8H_{11}O_4N_2$. Krystalle, F. 266° (korr.) unter Schäumen und Bräunung. Löslichkeit in sd. W. ca. 35. — *7-Äthylpseudoharnsäure*, $C_7H_{10}O_4N_4$. Aus 7-Äthyluramil und Kaliumcyanat. Vier-

seitige Prismen mit 1 Mol. H_2O aus W. Sintert über 202° , F. 208° (korr.) unter Schäumen. Löslichkeit in sd. W. ca. 17, wl. in sd. A., swl. in den übrigen Lösungsmitteln. — 7-Äthylharnsäure, $C_7H_9O_3N_4$. Vierseitige Prismen oder Nadelbüschel. Zers. $361-362^\circ$ (unkorr.) unter Schäumen und Bräunung. Löslichkeit in sd. W. ca. 1:1, swl. in organischen Lösungsmitteln. — 7-Äthylharnsäureglykoldimethyläther, $C_9H_{14}O_6N_4$. Fast quadratische Plättchen aus CH_3OH . F. 206° (korr.) unter Schäumen u. Bräunung. Löslichkeit in sd. CH_3OH ca. 35, zll. in W. u. Eg., wl. in den übrigen Lösungsmitteln. — 7-Äthylharnsäureglykoldiäthyläther, $C_{11}H_{18}O_6N_4$. Nadelchen aus A., F. 193° (korr.) unter Schäumen und Rötung. Löslichkeit in sd. A. ca. 50, zll. in W. u. Eg., zwl. in Ä. — 7-Äthyl-4-oxo-5-äthoxy-4,5-dihydroharnsäure (7-Äthylharnsäureglykoläthylhalbäther), $C_9H_{14}O_6N_4$. Blättchen aus A., sintert über 204° , F. 208° (korr.). Löslichkeit in sd. A. ca. 50, ll. in sd. W. u. Eg., swl. in Ä. Liefert mit HJ 1-Äthylhydantoin, $C_6H_9O_3N_3$. Rhombenförmige Tafeln aus W. Krystalle aus Essigester. Sintert über 80° , F. 104° (korr.), ll. in h. W., A., Chlf., Bzl., wl. in k. Ä. — 1-Äthyl-5-methoxyhydantoincarbonsäuremethylester, $C_8H_{13}O_6N_3$. Rhombenförmige Tafeln aus CH_3OH , F. 146° (korr.) nach vorherigem Sintern, ll. in h. W. und Eg. Löslichkeit in sd. CH_3OH ca. 45, swl. in Ä. 7-Äthyl-5-chlorisoharnsäure und 7-Äthyl-5-chlorpseudoharnsäure konnten nicht erhalten werden. — 7-Äthyl-5-methoxypseudoharnsäure, $C_9H_{13}O_6N_4$. Rechteckige Blättchen, rötet sich über 140° , Zers. $167-163^\circ$ (korr.) unter Schäumen und Tiefrotfärbung. — 7-Äthyl-5-äthoxypseudoharnsäure, $C_9H_{14}O_6N_4$. Blättchen, bei $118-120^\circ$ schwaches Schäumen, dann tiefe Rötung. Liefert mit verd. HCl den Harnsäureglykoläthylhalbäther, während der Methylhalbäther auch hier nicht zu erhalten war. — 7-Äthylharnsäureglykohypochlorit, $C_7H_9O_6N_4Cl$. Aus 7-Äthylharnsäure und W. mit Cl. Rhombenförmige Tafeln, F. ca. 163° unter Schäumen. Gibt mit konz. HCl 1-Äthylkaffolid, $C_8H_7O_4N_3$ (X). Rhombenförmige Tafeln oder Rhomboeder aus W. Sintert über 200° , F. $210-211^\circ$ (korr.) unter schwachem Schäumen, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, Löslichkeit in h. W. ca. 20, wl. in k. Ä.

4. Heinrich Biltz und Hans Bülow, *Abkömmlinge der 7,9-Dimethylharnsäure*. Die 7,9-Dimethylharnsäure liefert glatt eine Reihe nächstehender Derivv., was wohl mit einer gesteigerten Umsetzungsfähigkeit der C-Atome 4 und 5 zusammenhängt. Die Glykoläther (XI) und Glykolhalbäther (XII) entstehen fast quantitativ und zeigten die üblichen Umwandlungen. Aus dem Glykoldimethyläther entsteht durch Kochen mit HCl in CH_3OH 1,3-Dimethyl-5-methoxyhydantoin-5-carbonsäuremethylester (XIII), der mit Dimethylharnstoff Tetramethylspirohydantoin (XIV) liefert. Ein unsymmetrisch substituiertes Spirohydantoin konnte auch in diesem Falle nicht erhalten werden. Durch Verseifung der Halbäther wurde das 7,9-Dimethylharnsäureglykol und durch Einw. von Cl auf die Harnsäure in Chlf. unter Ausschluß von W. 7,9-Dimethylharnsäure-4,5-dichlorid (XV) gewonnen. Eine Aufspaltung zu Derivv. der 7,9-Dimethylpseudoharnsäure gelingt nicht. Auffallend ist, daß die 7,9-Dimethylharnsäure als Pb-Salz mit CH_3J 3,7,9-Trimethylharnsäure, mit Dimethylsulfat u. NaOH aber 1,7,9-Trimethylharnsäure (s. folgenden Abschnitt) liefert. Ein entsprechendes Verh. war schon bei der 3,7-Dimethylharnsäure beobachtet worden.

Versuche. Harnsäure. Di-K-Salz, $C_8H_9O_3N_4K_2$. Nadelchen. — 2,6-Dichlor-8-oxypurin, $C_8H_8ON_4Cl_2$. Aus dem Mono- oder Di-K-Salz der Harnsäure u. $POCl_3$ bei 165° derbe zugespitzte Krystalle aus A., färbt sich über 350° allmählich braun. Liefert mit KOH u. Dimethylsulfat 7,9-Dimethyl-2,6-dichlor-8-oxypurin, $C_8H_8ON_4Cl_2$. Vierseitige Prismen aus A., F. $187-188^\circ$ (korr.), swl. in sd. W. Löslichkeit in A. ca. 5,5. Gibt mit konz. HCl bei 130° 7,9-Dimethylharnsäure, $C_7H_9O_3N_4$. Zugespitzte Blättchen aus W., färbt sich über 350° dunkel, bei 375° (zuweilen erst gegen 390°) Aufschäumen, wl. in W., swl. in A. und Ä. 1 g löst sich in ca. 430 g sd. W., durch entatehen leicht übersättigte Lsgg., so daß sich 1 g schon in ca.

380 g sd. W. lösen läßt. — *7,9-Dimethylharnsäureglykol*. Aus *7,9-Dimethylharnsäure* mit W. und Cl. Trikline Krystalle, bei 175–176° (korr.) Schäumen und schwache Rötung. — *7,9-Dimethylharnsäureglykoldimethyläther*, $C_9H_{14}O_6N_4$ (XI). Mit CH_3OH und Cl. Rhombenförmige oder sechseckige Blättchen oder derbere Krystalle aus CH_3OH , F. 187° (korr.) unter Zers. nach vorherigem Sintern, ll. in sd. Eg. und W., Löslichkeit in CH_3OH etwa 23, swl. in Ä. und Bzl. — *7,9-Dimethylharnsäureglykoldiäthyläther*, $C_{11}H_{18}O_6N_4$. Blättchen oder derbere Krystalle aus A., F. 193° (korr.) unter Schäumen nach vorherigem Sintern, sll. in sd. Eg. Löslichkeit in A. ca. 15, ll. in sd. W., swl. in Ä. und Bzl. — *7,9-Dimethylharnsäureglykoldimethyläther*, $C_9H_{14}O_6N_4$ (XII). Aus dem Dimethyläther mit sd., verd. HCl. Sechseckige Täfelchen aus CH_3OH , F. 184° (korr.) nach vorherigem Sintern, ll. in Eg., Löslichkeit in CH_3OH ca. 6,5, zwl. in W., swl. in Ä. und Bzl. Liefert mit HJ *1,3-Dimethylhydantoin*, mit konz. H_2SO_4 bei 40–50° *7,9-Dimethylharnsäureglykol*. — *7,9-Dimethylharnsäureglykoldiäthyläther*, $C_9H_{14}O_6N_4$. Vierseitige Prismen aus A., F. 185° (korr.). Löslichkeit in A. ca. 5,5, ll. in sd. Eg. — *1,3-Dimethyl-5-methoxyhydantoin-5-carbonsäuremethylester*, $C_8H_{13}O_6N_2$ (XIII), Prismen, F. 72°, ll. in W., Löslichkeit in CH_3OH ca. 40, zwl. in Ä. — *Tetramethylspirohydantoin* (XIV). Prismen aus W., F. 228° (korr.), Löslichkeit in sd. W. ca. 2,2. — *7,9-Dimethylharnsäure-4,5-dichlorid*, $C_7H_5O_3N_4Cl_2$ (XV). Krystallmehl, sintert über 115°, bei 126–130° Schäumen. Zerfließt an der Luft. Liefert mit k. W. oder Alkoholen das Glykol, bezw. dessen Äther. — *1,7,9-Trimethylharnsäure*. Nadelbüschel mit W., F. 338° (korr.) unter schwachem Schäumen und geringer Bräunung. Löslichkeit in sd. W. ca. 5.

5. Heinrich Biltz und Hans Krzikalla, *Abkömmlinge der 1,7,9-Trimethylharnsäure*. Von dieser Säure konnten nur wenige nahestehende Derivv. erhalten werden, so bei der Chlorierung die beiden *Glykoldialkyläther* (XVI). Nachgewiesen wurde die B. des *1,7,9-Trimethylharnsäure-4,5-dichlorids* bei der Chlorierung in Chlf., doch konnte dasselbe nicht rein dargestellt werden. Bei den Verss. zur Darst. der Glykolhalbäther und des Glykols entstand anstatt deren *1,3,7-Trimethylkaffolid* (*Allokaffein*) (XVII). Die Verss. bestätigen, daß sich von allen Trimethylharnsäuren wie auch von den Tetraalkylharnsäuren nur wenige nahestehende Derivv. gewinnen lassen, doch fehlt bei den verschiedenen Isomeren bald dieses bald jenes Deriv. Die geschilderten Verhältnisse sind also weniger durch die Stellung der Alkyle als durch ihr Vorhandensein bedingt. Durch die stärkere Inanspruchnahme der N-Valenzen von seiten der Alkyle erscheinen die übrigen N-Bindungen gelockert; meist erfolgt Umlagerung oder Aufspaltung des Harnsäureskelettes.

Versuch. *1,7,9-Trimethylharnsäure* s. vorstehenden Abschnitt. Liefert mit W. und Cl *1,3,7-Trimethylkaffolid* (*Allokaffein*) (XII). Doppelpyramiden aus A., F. 204° (korr.). — *1,7,9-Trimethylharnsäure-4,5-glykoldimethyläther*, $C_{10}H_{16}O_6N_4$ (XVI). Sechseckige Täfelchen aus CH_3OH , F. 152° (korr.), ll. in Eg. und W., Löslichkeit in CH_3OH ca. 30, wl. in Ä., swl. in Bzl. — *1,7,9-Trimethylharnsäure-4,5-glykoldiäthyläther*, $C_{12}H_{20}O_6N_4$. Rhombenförmige oder sechseckige Täfelchen aus A., F. 169° (korr.). Löslichkeit in A. ca. 15.

6. Heinrich Biltz und Myron Heyn, *Präparative Herstellung von 1,3-Dimethylpseudoharnsäure und 1,3-Dimethylharnsäure*. Wenn man *Pseudoharnsäure* (IV.) mit Alkali u. Dimethylsulfat methyliert, treten zwei CH_3 in das Ringsystem, während die offene Harnstoffkette unverändert bleibt. Dies Verhalten zeigte sich (s. weiter unten) als für alle *Pseudoharnsäuren* gültig, während die Methylierung der *Harnsäure* je nach den Bedingungen sehr verschieden verläuft. In der Kälte entsteht mit Dimethylsulfat und Alkali zwar reichlich *1,3-Dimethylharnsäure*, doch erhält man stets schwer trennbare Gemische. Harnsäure wird in verd. Eg. bei

5—10° chloriert (App. im Original abgebildet). Die entstehende 5-Chlorpseudoharnsäure wird nicht isoliert, sondern direkt in der Lsg. mit SnCl_2 und konz. HCl zu Pseudoharnsäure reduziert. Letztere liefert beim Schütteln der alkal. Lsg. bei 5° mit Dimethylsulfat 1,3-Dimethylpseudoharnsäure (würfelähnliche, vierseitige Prismen, Zers. 208—210° unter Schäumen u. Rotfärbung), die ohne Isolierung durch Kochen mit konz. HCl in 1,3-Dimethylharnsäure verwandelt wird. Vierseitige abgeschrägte Prismen. Zers. 408—410° (unkorr.) unter Schäumen und Bräunung.

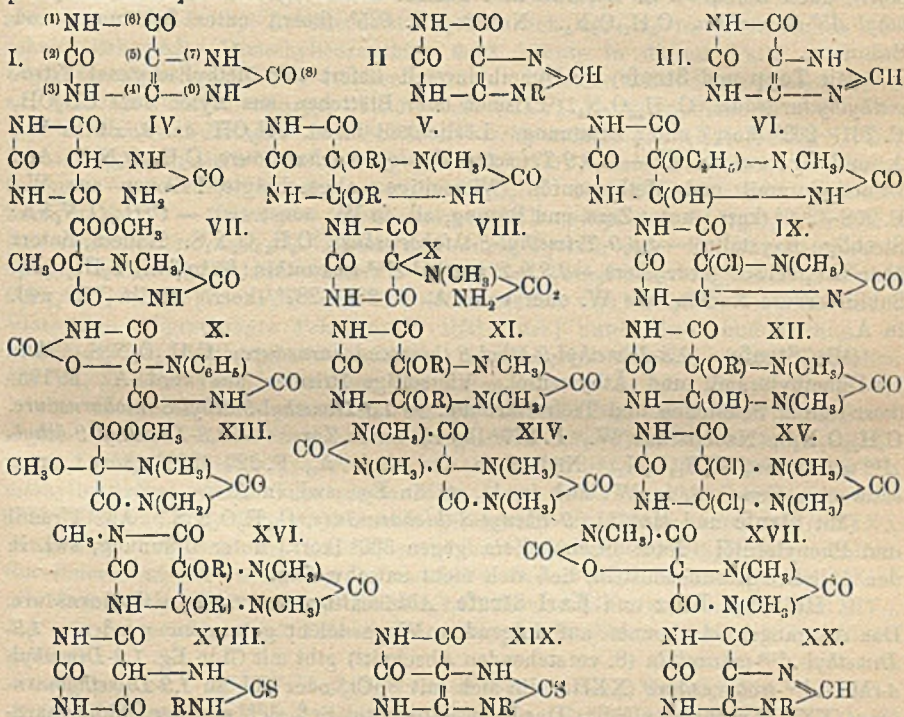
7. Heinrich Biltz und Gertrud Zellner, *Methylierung von 7-Methylpseudoharnsäure und 7-Äthylpseudoharnsäure*. Nach dem im vorstehenden Abschnitt Gesagten ließen sich auch 1,3,7-Trimethylpseudoharnsäure und 1,3-Dimethyl-7-äthylpseudoharnsäure bequem darstellen, doch ist letztere schwer zu isolieren und wurde daher direkt in die Harnsäure umgewandelt. Neu dargestellt wurden 1,3,7-Trimethyl-5-chlorpseudoharnsäure und aus ihr 1,3,7-Trimethyl-5-äthoxypseudoharnsäure, die im Gegensatz zur entsprechenden Methoxyverb. auf anderem Wege nicht erhältlich ist.

Versuche. 7-Methylpseudoharnsäure. Aus 7-Methyluramil und K-Cyanat. F. 224° (korr.) unter Schäumen und geringer Färbung — 1,3,7-Trimethylpseudoharnsäure. Schief abgeschnittene Prismen. F. 196—199° (korr.) unter Schäumen und Rötung. Löslichkeit in h. W. ca 30, swl. in A. Na-Salz $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4\text{Na}$, H_2O . Vier- oder sechsseitige Prismen, sl. in W., zers. sich bei ca. 80° nach vorheriger Sinterung. — 1,3,7-Trimethyl-5-chlorpseudoharnsäure. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}$. Durch Chlorierung in einem Gemisch von Eg. und Essigsäureanhydrid. Vierseitige Blättchen. Bei ca. 180° (korr.) Zers. und Rötung bei schnellem Erhitzen. Sehr hygroskopisch. Liefert mit absol. A. 1,3,7-Trimethyl-5-äthoxypseudoharnsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_4$. Nadelbüschel, F. 145° (korr.) unter Zers. und Rötung ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln, rötet sich an der Luft. Aus vorstehender Chlorpseudoharnsäure mit wenig h. A. bei schnellem Abkühlen entstehen abgeschrägte Prismen vom F. 120° unter Schäumen und Rötung, die beim Umkrystallisieren in die Nadeln vom F. 145° übergehen und vielleicht eine labile Form darstellen. Die Äthoxypseudoharnsäure läßt sich mit Na-Amalgam zur Trimethylpseudoharnsäure und mit HJ zur Trimethylharnsäure reduzieren. — 1,3-Dimethyl-7-äthylharnsäure, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4$, Prismen aus A., F. 283° (korr.) unter schwacher Bräunung. ll. in W., Löslichkeit in A. ca. 3, swl. in Ä. und Bzl. — 1,3-Dimethyl-7-äthylharnsäure-4,5-glykoldimethyläther, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4$, trikline Tafeln aus A., F. 189° (korr.).

8 Heinrich Biltz und Karl Strufe, *8-Thioharnsäuren und Isoxanthine mit Alkylen in Stellung 9*. (Teilweise mitbearbeitet von Ernst Topp, Myron Heyn und Rudolf Robl.) Es sollte versucht werden, einige schwer darstellbare 9-Methylharnsäuren, besonders 1,9-Dimethylharnsäure bequem zugänglich zu machen durch Entschwefelung der 9-Alkyl-8-Thioharnsäuren (D. R. P. 120437; C. 1901 I. 1219). Bei der Einw. von Senfölen auf Uramile bei Ggw. von NaOH entstehen zunächst die entsprechenden Thioharnsäuren (XVIII), die durch Erhitzen mit HCl leicht in die Thioharnsäuren (XIX) übergehen. Die Entschwefelung der letzteren gelingt mit HNO_3 , führt aber nicht zu den Harnsäuren, sondern zu $\Delta^{7,8}$ -Isoxanthinen (XX). Diese Ausgangsmaterialien für die folgenden Abschnitte wurden zunächst etwas näher untersucht. 9-Methylisoxanthin läßt sich in Stellung 8 bromieren und geht mit Dimethylsulfat und Alkali in 3,9-Dimethyl- $\Delta^{7,8}$ -isoxanthin (XXI) über, in dem merkwürdiger Weise das 3-Methyl beim Erwärmen mit Br und Eg. wieder eliminiert wird.

Versuche. (Mit Topp, Strufe und Heyn) 9-Methyl-8-thioharnsäure, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (XVIII, R = CH_3). Aus Uramil und Methylsenfölen. Längliche sechsseitige Täfelchen aus W., über 190° allmähliche Zers. und Rötung, dann Verkohlung. Löslichkeit in sd. W. ca. 7,5, in sd. A. ca. 1, wl. in den übrigen Lösungs-

mitteln. Mit Thiocyan säure oder mit Isocyan säureestern reagiert *Uramil* nicht. — *9-Methyl-8-thioharnsäure*, $C_6H_6O_2N_4S$ (XIX, R = CH_3). Meist büschelförmig vereinigte Nadelchen, über 350° Zers. und Bräunung, swl. Gibt mit HCl und $NaNO_2$, *9-Methyl- $\Delta^{7,8}$ -isoxanthin*, $C_6H_6O_2N_4$. Nadelchen oder Blättchen, bei 383° Schäumen und Bräunung, swl in W. und den übrigen Lösungsmitteln. Als Zwischenprod. bei der Darst. entsteht ein orangefarbiger Stoff, der als *Ammoniumsalz* $C_6H_{10}O_4N_6$ isoliert werden konnte. Orangerote Blättchen aus verd. NH_3 , verliert bei ca. 105° NH_3 und wird heller, bei $290-300^\circ$ Dunkelfärbung und beginnende Zers. Gibt ein flockiges *Silbersalz* $C_6H_6O_4N_6Ag$. Der Grundkörper ist vielleicht ein Additionsprod. von HNO_2 an das Isoxanthin.



(Mit Heyn und Robl.) *9-Methyl-8-brom- $\Delta^{7,8}$ -isoxanthinperbromid*, $C_6H_6O_2N_4Br$, Br_2 , sattgelbes amorphes Pulver. Gibt mit konz. NH_3 und dann mit HCl *9-Methyl-8-bromisoxanthin*, $C_6H_6O_2N_4Br$. Undeutliche Krystalle, über 290° Gelbfärbung, schließlich Schwärzung, Löslichkeit in sd. W. ca. 0,1, sonst swl. Das Br ist sehr fest gebunden. — *NH₄ Salz*, $C_6H_6O_2N_4Br, NH_4, H_2O$. Nadeln aus W.

(Mit Topp, Heyn und Robl.) *2,6-Dioxy-3,9-dimethyl- $\Delta^{7,8}$ -purin (3,9-Dimethyl- $\Delta^{7,8}$ -isoxanthin)*, $C_7H_8O_2N_4$ (XXI). Nadeln aus W., bei 364° Schäumen und Bräunung. — $C_7H_8O_2N_4, HAuCl_4$. Nadelchen, F. $297-300^\circ$ (korr.) unter Zers. Löslichkeit in h. W. ca. 1. Gibt mit Br in sd. Eg. das vorher beschriebene *9-Methyl-8-bromisoxanthin*.

(Mit Strafe). *9-Äthyl-8-thiopseudoharnsäure*, $C_7H_{10}O_2N_4S$. Aus Uramil und Äthylsenfö. Sechseckige Blättchen, F. $185-190^\circ$ (korr.) unter Aufblähen und Rotbraunfärbung, zll. in W., wl. in organischen Lösungsmitteln. — *9-Äthyl-8-thioharnsäure*, $C_7H_8O_2N_4S$. Blättchen, über 350° Zers. und Bräunung, swl. in W. und organischen Lösungsmitteln. — *9-Äthyl- $\Delta^{7,8}$ -isoxanthin*, $C_7H_8O_2N_4$. Nadelchen, F. 345° (korr.) unter völliger Zers., swl. in W. und organischen Lösungsmitteln. — *1,9-*

Dimethyl-8-thiopseudoharnsäure, $C_7H_{10}O_3N_4S$, aus 1-Methyluramil und Methylsenföf. Sechsseitige Tafeln und verd. A., Zers. bei 204° (korr.) unter Schäumen und Rotbraunfärbung, ll. in W., zwl. in A. — *1,9-Dimethyl-8-thioharnsäure*, $C_7H_8O_3N_4S$; vierseitige Prismen, F. 370° (korr.) unter völliger Zers., wl. in W., A. und Eg. — *2,6-Dioxy-1,9-dimethyl- $\Delta^{7,8}$ -purin (1,9-Dimethyl- $\Delta^{7,8}$ -isoxanthin)*, $C_7H_8O_5N_4$, Nadelchen, F. 350° (korr.) unter Zers. — *C₇H₈O₃N₄HauCl₄*, Nadelchen, F. 255° (korr.) unter Zers. — *1-Methyl-9-äthyl-8-thiopseudoharnsäure*, $C_8H_{12}O_3N_4S$. Aus 1-Methyluramil und Äthylsenföf. Rhombenförmige Täfelchen aus W., F. 195° (korr.) unter Schäumen und Rötung. — *1-Methyl-9-äthyl-8-thioharnsäure*, $C_8H_{10}O_3N_4S$. Blättchen, F. 367° (korr.) unter Zers., wl. in W., swl. in organischen Lösungsmitteln. — *1-Methyl-9-äthyl- $\Delta^{7,8}$ -isoxanthin*, $C_8H_{10}O_3N_4$. Nadeln, F. 335° (korr.) unter Schäumen und Bräunung.

(Mit Topp und Strufe) 1,3-Dimethyluramil liefert mit Methylisocyanat *Tetramethylhydursäure*, $C_{12}H_{14}O_6N_4$. Prismen oder Blättchen aus Xylol oder CH_3OH , F. $261-262^\circ$ (korr.) unter Bräunung. Löslichkeit in sd. CH_3OH ca. 3, zll. in W., A. und Eg., swl. in Ä. — *1,3,9-Trimethyl-8-thiopseudoharnsäure*, $C_8H_{12}O_3N_4S$. Aus Dimethyluramil und Methylsenföf. Vierseitige, abgeschrägte Prismen aus W., F. $208-209^\circ$ (korr.) unter Zers. und Rötung, zll. in W., sonst swl. — *C₈H₁₁O₃N₄SK*. Strahlige Krystalle. — *1,3,9-Trimethyl-8-thioharnsäure*, $C_8H_{10}O_3N_4S$. Nadeln, sintert über 325° , bei 335° (korr.) Zers. — *1,3,9-Trimethyl- $\Delta^{7,8}$ -isoxanthin (Isokaffein)*, $C_8H_{10}O_3N_4$. Sublimierbare Nadeln aus W. oder verd. A. F. $285-287^\circ$ (korr.), ll. in W., zwl. in A.

(Mit Strufe). *1,3-Dimethyl-9-äthyl-8-thiopseudoharnsäure*, $C_9H_{14}O_3N_4S$. Aus 1,3-Dimethyluramil und Äthylsenföf. Vierseitige Prismen aus verd. A., F. 195° (korr.) unter Schäumen und Tiefrotfärbung. — *1,3-Dimethyl-9-äthyl-8-thioharnsäure*. $C_9H_{12}O_3N_4S$, Nadeln aus W., F. 277° (korr.) unter Zers. — *1,3-Dimethyl-9-äthyl- $\Delta^{7,8}$ -isoxanthin*, $C_9H_{12}O_3N_4$. Nadelchen aus verd. A., F. $227-228^\circ$ (korr.) unter schwacher Zers., sl. in W., zwl. in A., wl. in Eg., swl. in Ä.

(Mit Strufe und Heyn.) *9-Phenyl-8-thioharnsäure*, $C_{11}H_8O_3N_4S$. Aus Uramil und Phenylsenföf. Nadelbüschel, Zers. gegen 300° (korr.) unter Bräunung, swl. in den üblichen Lösungsmitteln, ließ sich nicht entschwefeln.

9. Heinrich Biltz und Karl Strufe, *Abkömmlinge der 1,9-Dimethylharnsäure*. Das Ausgangsprod. konnte auf folgendem Wege leicht gewonnen werden. *1,9-Dimethyl- $\Delta^{7,8}$ -isoxanthin* (S. vorstehenden Abschnitt) gibt mit Cl in Eg. *1,9-Dimethyl-4-chlor- $\Delta^{5,7}$ -isoharnsäure* (XXII.), die sich mit $SnCl_2$ oder HJ zu *1,9-Dimethylharnsäure* (XXIII.) reduzieren läßt. Das Harnsäureglykol ließ sich aus der Chlorisoharnsäure nicht gewinnen, vielmehr entstand immer *3,7-Dimethylkaffolid (Isoapokaffein)*. Mit Alkoholen entstanden *1,9-Dimethyl-5-alkoxy-pseudoharnsäuren* (XXIV., X = O Alkyl), die bei der Red. *1,9-Dimethylpseudoharnsäure* (XXIV., X = H) und mit Lauge unter Isomerisation *3,9-Dimethylharnsäureglykolhalbäther* (XXV.) liefern. Die hier beschriebene Chlorisoharnsäure gehört einem neuen Typus an, ähnelt aber den bis jetzt bekannten *5-Chlor- Δ^{10} -isoharnsäuren*. Ein anderer neuer Weg zur Gewinnung der *1,9-Dimethylharnsäure* wird in Abschnitt 12 beschrieben.

Versuche. *1,9-Dimethyl-4-chlor- $\Delta^{5,7}$ -isoharnsäure* (XXII.). Sehr hygroskopische flächenreiche Krystalle. Entsteht auch aus folgender Säure mit Cl in Eg. — *1,9-Dimethylharnsäure*, $C_7H_8O_3N_4$ (XXIII.) Rechteckige Täfelchen oder Blättchen, F. ca. 397° (unkorr.) unter Dunkelfärbung u. völliger Zers. — *3,7-Dimethylkaffolid (Isoapokaffein)*, $C_7H_7O_3N_4$. Aus der Chlorisoharnsäure mit W. Kryställchen aus W., Zers. $177-178^\circ$ (korr.). — *1,9-Dimethyl-5-methoxy-pseudoharnsäure*, $C_8H_{12}O_4N_4$ (XXIV., X = OCH_3). Vierseitige abgeschrägte Prismen aus W., F. 203° (korr.) unter Zers. und Rötung bei schnellem Erhitzen. Entsteht auch aus *1,9-Dimethylharnsäure* mit Cl u. CH_3OH . — *1,9-Dimethyl-5-äthoxy-pseudoharnsäure*, $C_9H_{14}O_4N_4$. Blättchen aus

A., F. 200° (korr.) unter Zers. u. starker Rötung. — *1,9-Dimethylpseudoharnsäure*, $C_7H_{10}O_4N_4$ (XXIV., $X = H$). Aus vorstehender Methoxysäure mit HJ in Eg. bei Zimmertemp. Nadelbüschel aus W., F. 252° (korr.) unter Schäumen u. schwacher Bräunung, wl. in W., swl. in A. — *3,9-Dimethyl-4-oxy-5-methoxy 4,5-dihydroharnsäure (3,9-Dimethylharnsäureglykoldimethylhalbäther)*, $C_8H_{12}O_5N_4$ (XXV., $R = CH_3$), zwl. in W., zll. in A. Entsteht auch aus 3-Methylharnsäureglykoldimethylhalbäther mit Dimethylsulfat und NaOH. — *3,9-Dimethyl-4-oxy-5-äthoxy-4,5-dihydroharnsäure (3,9-Dimethylharnsäureglykoläthylhalbäther)*, $C_9H_{14}O_6N_4$. Blättchen aus A., F. 174° (korr.).

10. Heinrich Biltz und Karl Strufe, *Abkömmlinge der 1-Methyl-9-äthylharnsäure*. *1-Methyl-9-äthyl- $\Delta^{7,8}$ -isoxanthin* verhält sich wie das im vorstehenden Abschnitt behandelte Dimethylisoxanthin, doch konnte in diesem Falle auch der *Glykoldimethyläther* (XXVI.) erhalten werden. Derselbe wird durch Säuren leicht zur *1-Methyl-9-äthyl-5-alkoxy-pseudoharnsäure* (XXVII.) aufgespalten.

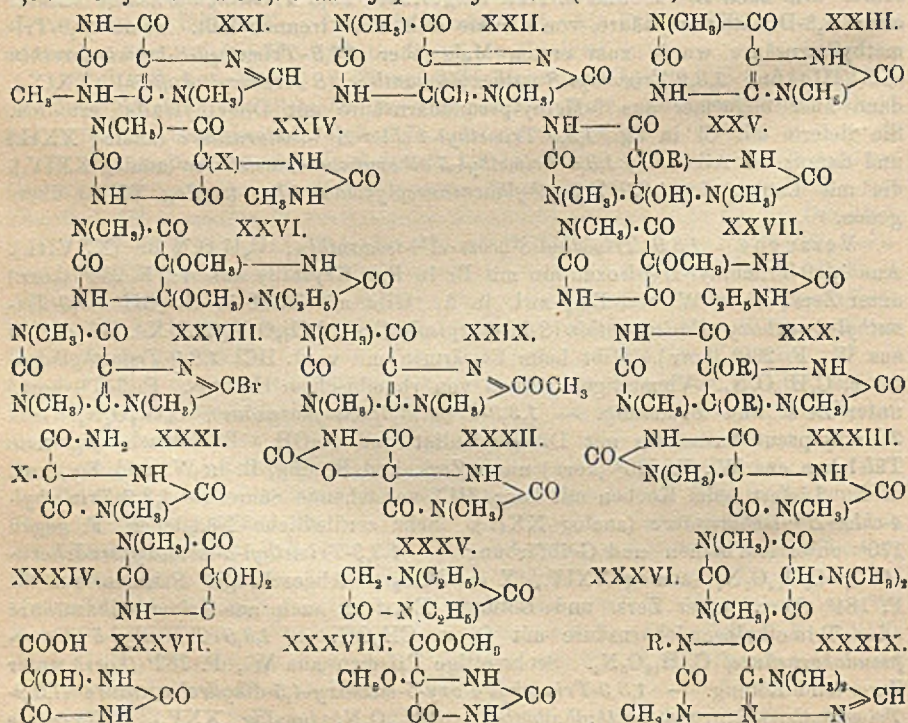
Versuche. *1-Methyl-9-äthyl-4-chlor- $\Delta^{5,7}$ -isoharnsäure*, $C_8H_9O_5N_4Cl$ (analog XXII.). Sechsseitige, längliche Tafeln, F. gegen 180° (korr.) unter Schäumen und Gelbfärbung. — *1-Methyl-9-äthylharnsäure*, $C_8H_{10}O_5N_4$. Nadelchen, F. über 360° unter Zers., wl. in W. — *1-Methyl-9-äthylharnsäureglykoldimethyläther*, $C_{10}H_{16}O_6N_4$ (XXVI.). Aus vorstehender Verb. mit CH_3OH und wenig Pyridin unter Eiskühlung. Rechteckige Blättchen, F. 148° (korr.). — *1-Methyl-9-äthyl-5-methoxy-pseudoharnsäure*, $C_9H_{14}O_6N_4$ (XXVII.). Aus der Chlorisoharnsäure und CH_3OH ohne Kühlung. Vierseitige, abgeschrägte Prismen, F. 182° (korr.) unter Zers. und Rötung. — *1-Methyl-9-äthyl-5-äthoxy-pseudoharnsäure*, $C_{10}H_{16}O_6N_4$. Büschel langer Blättchen aus W., F. 176° (korr.) unter Zers. und Rötung.

11. Heinrich Biltz und Karl Strufe, *Abkömmlinge der 1,3,9-Trimethylharnsäure*. Die nach E. FISCHER u. ACH dargestellte *1,3,9-Trimethylharnsäure* enthält etwas *1,3-Dimethylharnsäure*, von der sie sich nicht trennen läßt. Reine *1,3,9-Trimethylharnsäure* wurde zum ersten Male über *1,3,9-Trimethyl-8-bromisoxanthin* (XXVIII.) und *1,3,9-Trimethyl-8-methoxyisoxanthin (8-Methoxyisokaffein)* (XXIX.), dann aber bequemer aus *9-Methylpseudoharnsäure* mit Dimethylsulfat erhalten. Sie lieferte mit Cl in Eg. *1,3,9-Trimethyl-4-chlor- $\Delta^{5,7}$ -isoharnsäure* (analog XXII.) und daraus mit Alkoholen *1,3,5-Trimethyl-5-alkoxy-pseudoharnsäuren* (analog XXIV.), die mit Laugen in *1,3,9-Trimethylharnsäureglykoldimethylhalbäther* (analog XXV.) übergehen.

Versuche. *1,3,9-Trimethyl-8-brom- $\Delta^{7,8}$ -isoxanthin*, $C_8H_9O_5N_4Br$ (XXVIII.). Aus *1,3,9-Trimethyl- $\Delta^{7,8}$ -isoxanthin* mit Br in Eg. Krystalle aus W., F. 256° (korr.) unter Zers., l. in W. und Eg., zwl. in A. Gibt mit KOH in CH_3OH *1,3,9-Trimethyl-8-methoxy- $\Delta^{7,8}$ -isoxanthin (8-Methoxyisokaffein)*, $C_9H_{11}O_5N_4$ (XXIX.). Nadelchen aus W., F. 230° (korr.). Gibt beim Erwärmen mit verd. HCl *1,3,9-Trimethylharnsäure*, $C_8H_{10}O_5N_4$. Vierseitige Prismen von rhombischem Habitus. F. 347° (korr.) unter Zers. und Bräunung. — *1,3,9-Trimethylpseudoharnsäure*, $C_8H_{10}O_5N_4$. Aus *9-Methylpseudoharnsäure* mit Dimethylsulfat und NaOH. Rhombisch begrenzte Täfelchen aus W., F. 220° (korr.) unter Zers. und Rötung, ll. in W. und Eg., zwl. in A. Liefert beim Kochen mit konz. HCl vorstehende Säure. — *1,3,9-Trimethyl-4-chlor- $\Delta^{5,7}$ -isoharnsäure* (analog XXII.). Sehr zerfließliche Nadelchen, F. gegen 170° unter Aufblähen und Gelbfärbung. — *1,3,9-Trimethyl-5-methoxy-pseudoharnsäure*, $C_9H_{14}O_6N_4$ (analog XXIV., $X = OCH_3$). Abgeschrägte Prismen aus W., F. 184° (korr.) unter Zers. und Rötung. Entsteht auch aus *Trimethylharnsäure* oder *Trimethylpseudoharnsäure* mit Cl u. CH_3OH . — *1,3,9-Trimethyl-5-äthoxy-pseudoharnsäure*, $C_{10}H_{16}O_6N_4$. Sechsseitige Prismen aus W., F. 182° (korr.) unter Zers. und Rötung. — *1,3,9-Trimethyl-4-oxy-5-methoxy-4,5-dihydroharnsäure (1,3,9-Trimethylharnsäureglykoldimethylhalbäther)*, $C_9H_{14}O_6N_4$ (analog XXV.). Vierseitige

Prismen aus W., F. 194° (über 185° Sinters). Entsteht auch aus 1,3-Dimethylharnsäureglykolmethylhalbäther mit Dimethylsulfat und NaOH. — 1,3,9-Trimethyl-4-oxo-5-äthoxy-4,5-dihydroharnsäure (1,3,9-Trimethylharnsäureglykoläthylhalbäther), C₁₀H₁₆O₅N₄, H₂O. Büschel rechteckiger Blättchen aus W. Sintert über 130°, F. 138° (korr.).

12. Heinrich Biltz und Hans Krzikalla, 3,9-Dimethylharnsäure und ihre Abkömmlinge. 3,9-Dimethylharnsäure konnte aus wasserfreiem Harnsäuredikaliumsalz u. Dimethylsulfat u. CCl₄ im Rohr bei 130–140° unter Schütteln (6–8 Stdn.) bequem erhalten werden, während in alkal. Lsg. 1,3-Dimethylharnsäure im Gemisch mit anderen Verbb. entsteht. Die aus ihr mit Cl und Alkoholen entstehenden Glykoläther (XXX.) geben bei der Red. mit Na-Amalgam wieder 3,9-Dimethylharnsäure, mit HJ aber 1,9-Dimethylharnsäure (XXIII.), indem in der Kälte zunächst zu Dimethylpseudoharnsäure aufgespalten wird, und in der Wärme dann neuer Ringschluß stattfindet. Der Übergang zwischen den beiden Reihen kann also in beiden Richtungen ausgeführt werden (vgl. oben, Abschnitt 9). Die Glykolhalbäther (XXV.) waren daher schon bekannt, sie entstehen auch aus den zugehörigen Glykoläthern mit verd. HCl. Mit HCl in CH₃OH liefern die Glykoläther 3-Methyl-5-methoxyhydantoin-5-carbonsäuremethyl ester, der aber nu als Amid (XXXI., X = OCH₃) isoliert wurde. Aus der Pseudoharnsäure (XXIV., X = H) wurde noch mit Cl in Eg. in 1,9-Dimethyl-5-chlorpseudoharnsäure (XXIV., X = Cl) dargestellt. Mit H₂O u. Cl gibt 3,9-Dimethylharnsäure unter Kühlung einen Unterchlorigsäureester des Glykols, der mit w. W. das Glykol (XXX., R = H) selbst, das mit NaOH 3-Methylkaffolid (XXXII.) liefert. Von den sieben möglichen Methylkaffoliden fehlt nun nur noch das 7-Methylkaffolid. Das 3-Methylkaffolid geht mit w. W. in 3-Methyl-5-oxohydantoinamid (XXXI., X = OH) über. In Eg. mit Cl liefert 3,9-Dimethylharnsäure 1,7-Dimethylepirodihydantoin (XXXIII.)



Versuche. *Dikaliumsalz der Harnsäure*, $C_4H_4O_6N_4K_2$. Nadeln. — *3,9-Dimethylharnsäure*, $C_7H_8O_6N_4$. Wasserfreie Prismen oder Blättchen beim Einkochen der konz. wss. Lsg., l. in ca. 300 Tln. sd. W. Monohydrat aus nicht gesättigter k. Lsg., schief abgeschnittene Prismen, l. in 195 Tln. sd. W. Ein Halbydrat konnte nicht erhalten werden. Färbt sich über 360° gelb, dann dunkler, bei 410 bis 420° Aufschäumen. — *Monoacetyl-3,9-dimethylharnsäure*, $C_{10}H_{10}O_6N_4$, Nadelchen aus Essigsäureanhydrid, über 300° allmähliche Zers., wird schon beim Kochen mit W. teilweise verseift. Die 3,9-Dimethylharnsäure liefert mit Dimethylsulfat und NaOH *Tetramethylharnsäure*. Krystalle aus Chlf. oder W., F. 218° (korr.). — *3,9-Dimethylharnsäure-4,5-glykoldimethyläther*, $C_9H_{14}O_6N_4$ (XXX, R = CH_3). Schief abgeschnittene Prismen. F. 223° (korr.) unter Schäumen und schwacher Gelbfärbung nach vorherigem Sintern. Löslichkeit in sd. CH_3OH oder W. ca. 3,5, swl. in Ä. und Bzl. — *3,9-Dimethylharnsäure-4,5-glykoldiäthyläther*, $C_{11}H_{18}O_6N_4$. Triklone, tafelige Prismen aus A., sintert über 230° , F. 238° (korr.) unter Schäumen und geringer Bräunung. Löslichkeit in sd. A. etwa 3, weniger in sd. W., ll. in sd. Eg. — *1,9-Dimethylpseudoharnsäure*, *1,9-Dimethylharnsäure* und Derivv. sind schon oben (Abschnitt 9) beschrieben. 1,9-Dimethylpseudoharnsäure liefert mit Dimethylsulfat und Alkali *1,3,9-Trimethylpseudoharnsäure* und daraus *1,3,9-Trimethylharnsäure* (s. vorstehenden Abschnitt). — *3,9-Dimethyl-4-oxy-5-methoxy-4,5-dihydroharnsäure* (*3,9-Dimethylharnsäureglykolmethyhalbäther*) und *3,9-Dimethyl-4-oxy-6-äthoxy-4,5-dihydroharnsäure* (*3,9-Dimethylharnsäureglykoläthylhalbäther*) s. Abschnitt 9. — *3-Methyl-5-methoxyhydantoylamid*, $C_8H_9O_4N_3$ (XXXI, X = OCH_3). Schief abgeschnittene Prismen aus W., F. $208-210^\circ$ (korr.) unter Schäumen, über 195° Sinterung, ll. in Eg., Löslichkeit in W. 6–7, wl. in A., swl. in Ä. und Bzl. — *1,9-Dimethyl-5-chlorpseudoharnsäure*, $C_7H_9O_4N_4Cl$ (XXIV, X = Cl). Läßt sich nicht umkrystallisieren, sintert über 155° , bei ca. 180° (korr.) Schäumen und starke Rötung, ll. in h. W., Eg., mit Alkoholen entstehen die schon bekannten Alkoypseudoharnsäuren (Abschnitt 9). — *Unterchlorigsäureester des 3,9-Dimethylharnsäure-4,5-glykols*, $C_7H_9O_6N_4Cl$. Unbeständige Kryställchen, F. 175° (korr.) unter Schäumen. — *3,9-Dimethylharnsäureglykol*, $C_7H_{10}O_6N_4$ (XXX, R = H.) Quadratische Prismen aus W., F. $198-199^\circ$ (korr.) unter Schäumen und schwacher Rosafärbung. Löslichkeit in W. von 80° etwa 3,5, weniger l. in A., sl. in sd. Eg. — *$C_7H_8O_6N_4Ag_2$* , amorpher Nd. — *3-Methylkaffolid*, $C_8H_9O_5N_3$ (XXXII) Rhombenförmige oder sechseckige Krystalle aus W., F. 220° (korr.) unter Schäumen. Entsteht auch aus 9-Methylharnsäureglykol u. NaOH, ll. in h. W., zll. in A., swl. in Ä. u. Bzl. — *3-Methyl-5-oxyhydantoylamid*, $C_8H_9O_4N_3, H_2O$ (XXXI, X = OH). Rhombenförmige oder sechseckige Platten aus W. mit 1 Mol. H_2O , das bei $100-120^\circ$ entweicht, F. 115 bis 117° (korr.) nach vorherigem Sintern, wasserfrei, F. $178-180^\circ$ (korr.) nach vorherigem Sintern, ll. in h. W. und A., swl. in Ä. und Bzl. — *1,7-Dimethylspiro-5,5-dihydroantoin*, $C_8H_9O_4N_4$ (XXXIII) Rhombenförmige Täfelchen oder derbe, flächenreiche Krystalle aus W., F. $264-265^\circ$ (korr.) nach vorherigem Sintern. Löslichkeit in W. ca. 10, weniger l. in A., swl. in Ä. und Bzl. Entsteht auch aus 3,9-Dimethylharnsäureglykol oder dessen Halbäther oder Unterchlorigsäureester mit konz. H_2SO_4 . — *$C_7H_7O_4N_4Ag$* . Bei der Methylierung mit Dimethylsulfat und NaOH oder aus dem Ag-Salz mit CH_3J entsteht *Tetramethylspirodihydroantoin*, $C_8H_{13}O_4N_4$. Nadeln aus A., F. 228° (korr.).

13. Heinrich Biltz, *Über die Einwirkung von Harnstoff und substituierten Harnstoffen auf Alloxan und seine Methyl-derivate*. Alloxan gibt mit Harnstoff, bzw. Methylharnstoff, bzw. 3-Dimethylharnstoff in guter Ausbeute *Harnsäureglykol*, bzw. *9-Methylharnsäureglykol*, bzw. *7,9-Dimethylharnsäureglykol*. — *Methylalloxan* ließ sich nicht mit Harnstoff kuppeln, mit Methylharnstoff liefert es *3,7-Dimethylkaffolid* (*Isoapokaffein*) neben etwas *3,7-Dimethylharnsäureglykol*, mit s-Dimethylharnstoff in

guter Ausbeute 1,3,7-Trimethylkaffolid (*Allokaffein*). — *Dimethylalloxan* gibt mit Harnstoff glatt 1,3-Dimethylharnsäureglykol, mit Methylharnstoff ein Gemisch von $\frac{1}{2}$ 1,7-Dimethylkaffolid (*Apokaffein*) und $\frac{1}{8}$ 3,7-Dimethylkaffolid (*Isoapokaffein*), mit 5-Dimethylharnstoff fast quantitativ 1,3,7-Trimethylkaffolid. Es ergibt sich, daß in 1-Methylalloxan das dem methylierten N benachbarte C durch den N stärker beansprucht und daher weniger zu Kupplungen geneigt ist, als das dem methylenfreien N benachbarte C. Der orientierende Einfluß des CH_3 in der Harnstoffkomponente ist weniger ausgesprochen. Auf die Beständigkeit der *Harnsäureglykole* wirkt die Anhäufung von CH_3 -Gruppen ungünstig.

Versuche (mit **Fr. Max**). Das früher (LIEBIGS ANN. 413. 134; C. 1917. I. 385) aus 1-Methyl-5-chlorpseudoharnsäure mit W. erhaltene, als 1-Methylharnsäureglykol beschriebene Prod. hat sich als *Monomethylalloxanmonohydrat*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XXXIV.) erwiesen, F. 147° unter Schäumen und Dunkelrotfärbung. — *Isoapokaffein*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2$, F. 176–177° (korr.) unter Zers. — 3,7-Dimethylharnsäureglykol, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4$, F. 202–203° (korr.) unter Schäumen und Bräunlichfärbung. Mit Phenylharnstoff, Diphenylharnstoff und Guanidin konnte Alloxan nicht vereinigt werden. Aus Alloxan und Thioharnstoff entstand nur eine lose *Additionsverb.* $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_4\text{S}$. Gelbbraune, vierseitige Prismen, über 150° allmähliche Zers. Eine ähnliche Verb. scheint aus Alloxan und Methylthioharnstoff zu entstehen. Aus Alloxan mit Dimethylthioharnstoff und Methylalloxan mit Thioharnstoff konnten keine Verb. erhalten werden.

14. **Heinrich Biltz** und **Fritz Max**. 1,3-Diäthylhydantoin. Aus 7,9-Diäthylharnsäureglykol entsteht mit h. rauchender HJ 1,3-Diäthylhydantoin, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ (XXXV.). Gelbliche Fl., Kp_{764} 260–261° (korr.), ll. in W. und den meisten organ. Lösungsmitteln, zwl. in Ä., erstarrt in Kältemischung nicht.

15. **Heinrich Biltz** und **Gertrud Zellner**. 1,3,7,7-Tetramethyluramil. Aus 7-Methyluramil mit Dimethylsulfat und NaOH entsteht 1,3,7,7-Tetramethyluramil, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ (XXXVI.). Täfelchen aus absol. A., F. 230–232° (korr.) unter Zers. und Tiefbraunfärbung. Löslichkeit in h. W. ca. 20, ll. in A, wl. in Ä. und Bzl. — *Monohydrat*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nadelchen aus W., F. ca. 225° (korr.) unter Zers. und Tiefbraunfärbung. Dasselbe Prod. entsteht auch aus 7,7-Dimethyluramil mit Dimethylsulfat und NaOH. Tetramethyluramil zeigt keine sauren Eigenschaften, wohl aber basische. — *Perchlorat*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3 \cdot \text{HClO}_4$. Täfelchen. — *Nitrat*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3 \cdot \text{HNO}_3$. Anscheinend rechteckige Prismen. — *Hydrobromid*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3 \cdot \text{HBr}$. Sechs- oder mehrseitige Prismen der Täfelchen.

16. **Heinrich Biltz** und **Fritz Max**. *Notiz über Methylammoniumjodid*. *Methylammoniumjodid* bildet meist rechteckige Tafeln vom F. 263–265° (korr.) unter Bräunung. Der F. liegt also ca 40° höher, als bisher angegeben, sl. in W., ll. in A. und CH_3OH , zwl. in Bzl., swl. in Ä. und Chlf.

17. **Heinrich Biltz** und **Fritz Max**. *Abkömmlinge der Alloxansäure*. Vff. geben eine Literaturübersicht der bisher bekannten Abkömmlinge der 5-Oxyhydantoin-5-carbonsäure (*Alloxansäure*) (XXXVII.). Einige Derivv. wurden neu hergestellt. Aus 5-Methoxyhydantoin-carbonsäuremethylester (XXXVIII.) wurden mit NH_3 , bezw. Aminen Amid und die betreffenden Alkylamide erhalten. Amid und Alkylamide der 1-Methyl-5-methoxyhydantoin-carbonsäure wurden in gleicher Weise aus 1,3,7-Trimethyl-5-methoxypseudoharnsäure erhalten. Dagegen lieferte 1,3-Dimethyl-5-methoxypseudoharnsäure bei gleicher Behandlung nicht die entsprechenden Amide sondern 1,3-Dimethylharnsäureglykolmethylalbüther. Ebenso verhielt sich bei kurzem Erwärmen mit NH_3 5-Methoxypseudoharnsäure, die aber bei längerem Erhitzen 5-Methoxyhydantoinamid ergab.

Versuche. 5-Methoxyhydantoin-carbonsäuremethylester, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2$ (XXXVIII.). Aus Harnsäureglykoldimethyläther oder aus 5-Methoxypseudoharnsäure beim Er-

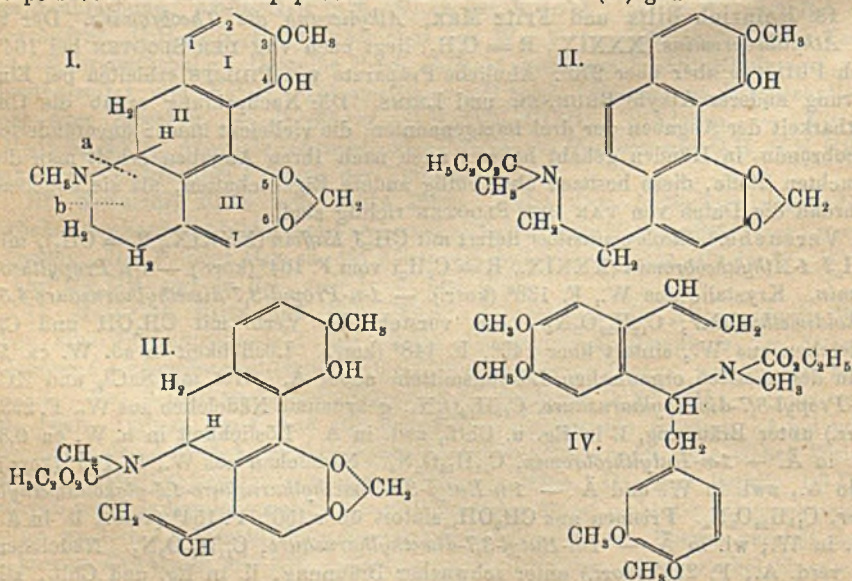
hitzen mit HCl in CH_3OH . Krystalle aus Essigester, F. 135–137° (korr.). Liefert bei der Verseifung Alloxansäure, bei der Methylierung mit Diazomethan 1,3-Dimethyl-5-methoxyhydantoincarbonsäuremethylester. Beim Kochen mit wss. HCl liefert 5-Methoxypseudoharnsäure Alloxantin. — 5-Methoxyhydantoinamid, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$. Doppelpyramiden mit 1 Mol. H_2O aus W. F. 140–145° (korr.). F., wasserfrei, 180–182° (korr.) unter Schäumen, ll. in W. und A., swl. in Ä. und Bzl. Gibt mit h. Barytwasser NH_3 , Harnstoff u. Mezoalsäure, mit HJ Hydantoin. — 5-Methoxyhydantoinmethylamid, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$. Doppelpyramiden oder Tafeln aus W., sechsseitige Prismen aus A. F. 177–178° (korr.), sl. in W., ll. in A., swl. in Ä. und Bzl. — 5-Methoxyhydantoinlälhylamid, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$. Vierseitige, abgeschrägte Prismen mit 1 Mol. H_2O aus W. F. 84–85°, F., wasserfrei, 156° (korr.), sl. in A., ll. in W., zwl. in Bzl., swl. in Ä. — 1-Methyl-5-methoxyhydantoinamid, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$, rhombische Tafeln aus W., sintert über 210°, F. 226–227° (korr.), Löslichkeit in sd. W. ca. 12, weniger l. in A., swl. in Ä. Liefert mit HJ 1-Methylhydantoin, mit Kaliumdichromat und H_2SO_4 Methylparabansäure und bei der Methylierung mit Diazomethan 1,3-Dimethyl-5-methoxyhydantoinamid, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$, sechsseitige Täfelchen, F. 201° (korr.) nach vorherigem Sintern. — 1-Methyl-5-methoxyhydantoinmethylamid, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$; monosymmetrische, sechsseitige Tafeln aus A., sintert über 185°, F. 190° (korr.), ll. in W. und A., swl. in Ä. — 1-Methyl-5-methoxyhydantoinlälhylamid, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$. Abgeschrägte Prismen, sintert über 136°, F. 139° (korr.), ll. in W. u. A., swl. in Ä. — 5-Äthoxypseudoharnsäure. Aus 5-Chlorpseudoharnsäure und A. Langgestreckte, mkr. Tafeln. Gibt bei kurzem Erwärmen mit NH_3 oder beim Kochen mit W. Harnsäureglykolälhylhalbäther, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4$. Langgestreckte, rhombenförmige oder sechsseitige Tafeln. F. 208° (korr.) unter Schäumen und schwacher Gelbrosafärbung. Bei längerem Erhitzen mit NH_3 gibt 5-Äthoxypseudoharnsäure 5-Äthoxyhydantoinamid, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$. Beiderseits zugespitzte Krystalle. F. 225° (korr.) unter Schäumen und Gelbfärbung, ll. in h. W., zwl. in A., swl. in Ä. Entsteht auch aus Harnsäureglykolälhylhalbäther bei längerem Erhitzen mit konz. NH_3 .

18. Heinrich Biltz und Fritz Max, Alkylierung des Theobromins. Der F. des Äthyltheobromins (XXXIX., R = C_2H_5) liegt nach VAN DER SLOOTEN bei 164°, nach PHILIPPS aber über 270°. Ähnliche Präparate wie PHILIPPS erhielten bei Einführung anderer Alkyle BRUNNER und LEINS. Die Nachprüfung ergab die Unhaltbarkeit der Angaben der drei letztgenannten, die vielleicht immer unverändertes Theobromin in Händen gehabt haben; auch nach ihren Angaben erhält man die gesuchten Stoffe, diese besitzen aber völlig andere Eigenschaften, als sie angeben, während die Daten von VAN DER SLOOTEN richtig sind.

Versuche. Theobrominsilber liefert mit CH_3J Kaffein (XXXIX., R = CH_3), mit $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ 1-Äthyltheobromin (XXXIX., R = C_2H_5) vom F. 164° (korr.). — 1-n-Propyltheobromin. Krystalle aus W., F. 136° (korr.). — 1-n-Propyl-3,7-dimethylharnsäure-4,5-glykoldimethyläther, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_4$. Aus vorstehender Verb. mit CH_3OH und Cl. Täfelchen aus W., sintert über 140°, F. 148° (korr.). Löslichkeit in sd. W. ca. 5, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ä. Gibt mit SnCl_2 und HCl 1-n-Propyl-3,7-dimethylharnsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4$, gekrümmte Nadelchen aus W., F. 293° (korr.) unter Bräunung, l. in Eg. u. Chlf., zwl. in A. Löslichkeit in h. W. ca. 0,8, swl. in Ä. — 1-n-Butyltheobromin, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_4$. Nadelchen aus W., F. 119° (korr.), ll. in A., zwl. in W. und Ä. — 1-n-Butyl-3,7-dimethylharnsäure-4,5-glykoldimethyläther, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_4$. Prismen aus CH_3OH , sintert über 150°, F. 154° (korr.), ll. in A., zwl. in W., wl. in Ä. — 1-n-Butyl-3,7-dimethylharnsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_4$. Nadelchen aus verd. A., F. 270° (korr.) unter schwacher Bräunung, ll. in Eg. und Chlf., zll. in A., Löslichkeit in sd. W. ca. 1,5, swl. in Ä. (LIEBIGS Ann. 423. 119–323. 31/5. 1921. [3/8. 1920.] Breslau, Chem. Inst. d. Univ) POSNER.

J. Gadamer und Frieda Knoch, Über die Einwirkung von chlorkohlensaurem

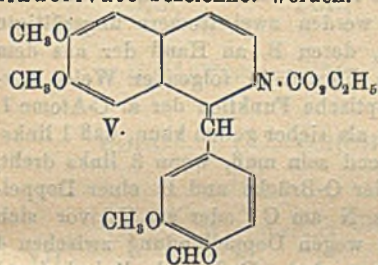
Äthyl auf tertiäre, cyclische Amine (Alkaloide). Die von EMIL FISCHER zum Schutze der OH-Gruppe bei der Darst. der Chloride, der Phenolcarbonsäuren angewandte Carbäthoxylierung ist bei Alkaloiden mit dem gleichen Erfolge beim Chinin zur Darst. des Euchinins brauchbar. Dagegen führt die Einw. von Chlorkohlensäureester beim *Bulbocapnin*, einem Corydalisalkaloid der Apomorphinreihe, zu einem halogenfreien indifferenten Körper, indem durch Eintritt der elektronegativen Carbäthoxygruppe am N die basischen Eigenschaften aufgehoben werden. Diese Rk. verläuft analog der Einw. von Bromcyan auf tertiäre, cyclische Amine, wobei je nach der Haftfestigkeit des N am Ringsystem über eine nicht faßbare Additionsverb. mit fünfwertigem, zwei elektronegative Gruppen tragendem N-Atom entweder eine Entalkylierung oder eine Aufspaltung des Ringsystems eintritt. Nach Addition von Chlorkohlensäureester an das N-Atom findet Lsg. der Cl-N- u. einer der cyclischen C—N-Bindungen unter gleichzeitiger Wanderung des Cl an die freie C-Valenz statt. Über den gleichartigen Verlauf der Rk. beim Bromcyan hinaus wird unter dem Einfluß des wss. Alkalis eine Abspaltung von HCl u. die B. eines ungesättigten Körpers bewirkt. Chlorkohlensäureester greift fast ausschließlich am N-Atom an, während die phenolische OH-Gruppe unverändert bleibt, was auch durch den entsprechenden Verlauf der Rk. beim Bulbocapninmethyläther und beim Corydin bestätigt wird. Die Aufspaltung des N-haltigen Ringes, die beim Bulbocapnin (I.) nach zwei Richtungen (II. und III.) denkbar ist, verläuft ausschließlich nach II., da das Reaktionsprod. inaktiv ist, während bei Aufspaltung nach III. das a. C-Atom C9 des Phenanthrenkerns, das die optische Aktivität des Bulbocapnins bedingt, erhalten bleiben würde. Auch beim *Laudanosin* führt die Einw. von Chlorkohlensäureester von zwei möglichen Körpern ausschließlich zu dem inaktiven Körper IV. Mit *Pyridin* entsteht aus der anfänglichen Additionsverb. neben Pyridin, Pyridinhydrochlorid und CO₂ eine geringe Menge Äthylpyridinchlorid. Aus *Papaverin* wird dementsprechend nur eine ganz geringe Ausbeute eines indifferenten Körpers von einer den Isopapaverinen ähnlichen Konst. (V.) gewonnen.



Morphin, Kodein, Thebain zeigen gegenüber Chlorkohlensäureester genau das gleiche abgestufte Verh. wie gegen Bromcyan; beim Thebain erfolgt quantitative Aufspaltung des Ringes, beim Morphin und Kodein tritt im wesentlichen nur Ver-

esterung der Hydroxylgruppe ein, wobei beim Morphin eine Veresterung der alkoh. OH-Gruppe nicht gelingt. Aus dem opt.-aktiv. Chelidonin wird in hoher Ausbeute ein opt.-inakt. indifferenten Körper erhalten, wobei außer dem Eintritt einer Carbäthoxygruppe gleichzeitig 1 Mol. W. abgespalten wird. Überraschenderweise wird aus *O-Benzoyl-* u. *O-Acetylchelidonin*, welche eine Abspaltung von W. ausschließen, derselbe Körper erhalten, indem der Benzoyl- und Acetylrest abgespalten wird. Durch die optische Beobachtung des in Chlf. gel. Reaktionsprod. ist erkennbar, daß in beiden Fällen zunächst ein Körper von entgegengesetztem Drehungsvermögen wie die Ausgangsmaterialien entsteht, welcher jedoch schon bei gewöhnlicher Temp. nach wenigen Stdn. die sauren Reste abspaltet.

Das chlorkohlensäure Äthyl steht somit in seiner Wrkg. auf tertiäre Amine dem Bromcyan nahe; sein Wirkungskreis ist aber nicht so ausgedehnt. Der Piperidin- und Pyrolidinring, sowie auch der Tetrahydrochinolinring sind gegen die Einw. dieses Reagens durchaus beständig. Der Tetrahydroisochinolinring zeigt wenig Widerstandsfähigkeit. Das chlorkohlensäure Äthyl kann also ein mildes, schon bei gewöhnlicher Temp. anwendbares Gruppenreagens auf Tetrahydroisochinolinderivate bezeichnet werden.



Experimentelles. Bei der praktischen Ausführung der Carbäthoxylierung empfiehlt es sich, 1 Mol. Substanz in Ä. oder Chlf.-Lsg. in zwei Anteilen mit 4 Mol. Chlorkohlensäureester und 7 Mol. KOH 2 Stdn. durchzuschütteln, dann zur Trennung der basischen und nicht basischen Reaktionsprodd. mit angesäuertem W. auszuschütteln. — *Monocarbäthoxybulbocapnin*, $C_{10}H_{15}NO_4 \cdot CO_2C_2H_5$, feine, weiße Nadeln,

ll. in Chlf., h. Bzl., mit tiefblauer Fluorescenz, wl. in k. A., F. 152–153°. — *Dicarbäthoxybulbocapnin*, $C_{10}H_{17}NO_4 \cdot (CO_2C_2H_5)_2$, Krystalle zl. in Bzl. F. 137–138°. — *Carbäthoxybulbocapninmethyläther*, $C_{30}H_{30}NO_4 \cdot CO_2C_2H_5$, derbe Nadeln aus Chlf., F. 95–96°. — *Carbäthoxycorydin*, $C_{21}H_{23}NO_4 \cdot CO_2C_2H_5$, Krystalle. — *Carbäthoxylaudanosin*, $C_{21}H_{23}NO_4 \cdot CO_2C_2H_5$, farblose, zu Büscheln zusammengelagerte Nadeln, aus A., F. 156–157°. — *Carbäthoxyisopapaverin*, Krystalle, F. 175–180°. — *Carbäthoxymorphin*, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot CO_2C_2H_5$, durchsichtige große Krystalle aus Ä., F. 123–124°; $[\alpha]_D = -143,7^\circ$. — *Ditartrat*, Krystalle, F. 121–122°; $[\alpha]_D = -51,4^\circ$. — *Carbäthoxykodein*, $C_{18}H_{20}NO_3 \cdot CO_2C_2H_5$, durchsichtige, flache Krystalle aus Ä., F. 77 bis 78°; $[\alpha]_D = -202,8^\circ$. — *Ditartrat*, feine undurchsichtige Nadeln aus A., F. 120°. — *Verb.* $C_{20}H_{19}NO_4 \cdot CO_2C_2H_5$, weiße Krystalle, F. 97–98°. (Arch. d. Pharm. 259. 135–38. 15/6. [8/3.] Marburg, Pharm. Chem. Inst. der Univ.) MANZ.

J. Gadamer und Fritz Hammer, *Beiträge zur Kenntnis des Skopolins*. Die von HESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 2057. 49. 2338. 51. 1007; C. 1916. I. 158. II. 1166. 1918. II. 281) gegebenen theoretischen Betrachtungen stehen mit den angeführten Konstitutionsformeln u. den Ergebnissen der Unterss. über das Skopolin in teilweisem Widerspruch. Der Annahme der O-Brücke zwischen C-Atom 2 u. 7, welche eine hohe Spannung bedingt, steht deren relative Beständigkeit entgegen, indem sie durch HBr bei 125° erst unvollständig aufgespalten wird und beim Hofmannschen Abbau intakt bleibt. Gegen die von HESS aufgestellte Formel des Pseudodesmethylskopolins, welche den gleichen Vierring wie das Skopolin aufweist, spricht das verschiedene Verh. beider Körper gegen HBr-Eg, welcher auf das Pseudodesmethylskopolin keine Einw. zeigt. Ferner sind die Resultate des Hofmannschen Abbaues nicht mit der von HESS gegebenen Theorie in Einklang zu bringen, da die B. zweier isomerer Pseudodesmethylskopolinbasen nur bei Ring-

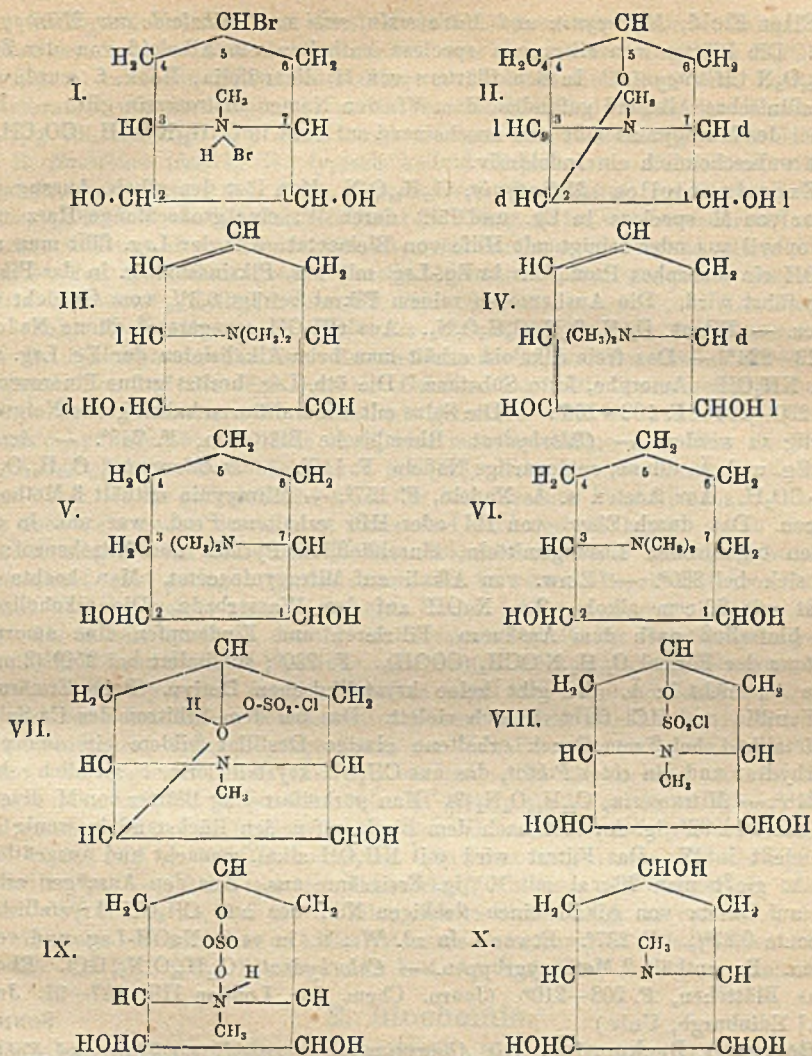
sprengung am C-Atom 3, das zweitemal am C-Atom 7, jedoch nicht allein bei Ringsprengung am C-Atom 3 denkbar ist. Endlich läßt die Formel des Tetrahydropseudodesmethylskopolins nicht vier Isomere zu. Zur weiteren Klärung der Lage der O-Brücke im Skopolinmolekül ist das Studium der Bromadditionsprodd. des aktiven Skopolins am geeignetsten. Aus l-Skopolin wird nun neben dem l-Skopolinbromhydrat ein inaktives Hydroskopolinbromidbromhydrat, $C_{18}H_{14}BrNO_2 \cdot HBr$, erhalten, dessen B. nur dann erklärlich ist, wenn man nach Aufsprengung der O-Brücke und Anlagerung von HBr zu einem s. Körper gelangt. Dies ist ausschließlich dann der Fall, wenn die O-Brücke zwischen C-Atom 2 u. 5 angenommen wird, und bei Aufsprengung des Ringes Br am C-Atom 5 und OH am C-Atom 2 eintritt. Die Lage des OH am C-Atom 2 ist durch die Oxydation des Hydroskopolins zur N-Methyl- α, α_1 -piperidindicarbonsäure bereits bewiesen; daher kommt dem 1-Hydroskopolinbromidbromhydrat die Konst. I zu, wobei die Wrkg. der vier a. C Atome 1, 2, 3, 7 durch intramolekulare Kompensation aufgehoben ist, indem die H-Atome am C-Atom 3 u. 7, sowie die OH-Gruppen am C-Atom 1 u. 2 zueinander in cis-Stellung stehen.

Für die Annahme der O-Brücke zwischen C-Atom 2 u. 5 liefert der HOFMANNsche Abbau weitere Stützen. Aus d-Skopolin werden zwei isomere ungesättigte Basen, die Pseudodesmethylskopoline, erhalten, deren B. an Hand der aus dem 1-Hydroskopolinbromidbromhydrat entwickelten Formel in folgender Weise verständlich ist. Nimmt man im d-Skopolin die optische Funktion der a. C-Atome 1, 2, 3, 7, wie in Formel II. bezeichnet an, wobei als sicher gelten kann, daß 1 linksdrehend ist, wenn 2 rechts dreht, 7 rechtsdrehend sein muß, wenn 3 links dreht, so könnte unter gleichzeitiger Aufsprengung der O-Brücke und B. einer Doppelbindung zwischen 4 und 5 die Loslösung des N am C 7 oder am C 3 vor sich gehen; es entstehen die Körper III. u. IV., die wegen Doppelbindung zwischen 4 und 5 nicht enantiomorph, sondern diastereomer sind. Daß beide linksdrehend sind, sich durch Krystallisationsfähigkeit und Beständigkeit unterscheiden, ist aus der Lage der Doppelbindungen erklärlich, daß nur eine OH-Gruppe nachzuweisen ist, mag durch Ketonisierung zustande kommen, welche wie im Falle der Protopin-Gruppe nicht nachweisbar ist. Aus den beiden Basen entstehen je zwei Tetrahydroverb. der Formel V. u. VI.; da in Formel III. das C-Atom 1 u. in Formel IV. das C-Atom 2 als neue a. hinzutreten, die in dem einen Molekül nach rechts, im anderen nach links drehen werden, kann sie in 8 optisch isomeren Formen auftreten, von denen, ausgehend vom d-, bzw. l-Skopolin tatsächlich je vier erhalten werden. Bei dem erneuten Abbau der Tetrahydropseudodesmethyl-d-skopolinbasen findet eine Wanderung von Methyl an eine der beiden OH-Gruppen unter B. opt. akt. unbeständiger Basen statt.

Durch Einw. von *Chlorsulfosäure* auf aktives Skopolin wird über eine Oxoniumverb. VII., deren Umlagerungsprod. (VIII) neben geringen Mengen einer Diätherschwefelsäure eine Monoätherschwefelsäure IX. erhalten, aus der durch Verseifung leicht das opt. akt., dem Teloidin isomere Oxyhydroskopolin (X.) gewonnen wird, dessen Aktivität durch WALDENsche Umkehrung wohl denkbar ist.

Das natürliche opt. akt. Skopolamin zerfällt bei der Verseifung in l-Tropasäure und inaktives Skopolin; da es merkwürdig erscheint, daß die diastereomeren Verb. d-Skopolin-l-tropasäureester und l-Skopolin-l-tropasäureester nicht zu unterscheiden und zu trennen sind, ist denkbar, daß das Skopolin von der angegebenen Formel im Skopolamin nicht fertig gebildet vorliegt, sondern erst bei der Spaltung entsteht.

Experimentelles. *1- α -Pseudodesmethylskopolin*, kleine, weiße Nadeln, F. 44 bis 45°. $[\alpha]_D^{20} = -30,2'$. — *1- β -Pseudodesmethylskopolin*, $C_9H_{16}NO_2$, klares, wasser-



belles, dickfl. unbeständiges Öl, $[\alpha]_D = -18^\circ 30'$. — *d*- α -Tetrahydropseudododesmethylskopolin, kleine Nadeln, F. $73-74^\circ$; $[\alpha]_D = +25,7^\circ$ in Ä. — *Pikrat*, zu Büscheln und Warzen zusammengelagerte Nadelchen, F. 234° . — *1*- α -Tetrahydropseudododesmethylskopolin, ziemlich dickfl., schwach gelblich gefärbtes Öl, $[\alpha]_D = -7,44'$ in Ä. — *Pikrat*, kleine Blättchen, F. 144° . — *1*- β -Tetrahydropseudododesmethylskopolin, säulenartige Kryställchen, F. 98° ; $[\alpha]_D = -19,0^\circ$. — *Pikrat*, Krystalle, F. 118° . — *1*- α -O-Methyltetrahydropseudododesmethylskopolin, schwach gelblich gefärbtes, dickfl. Öl, $[\alpha]_D = 3,9^\circ$. — *Jodmethylat*, lange, spitze Nadeln, F. 264° , $[\alpha]_D = +4,9^\circ$. — *1*- α -O-Methyltetrahydropseudododesmethylskopolin, schwach gelblich gefärbtes, dickfl. Öl, $[\alpha]_D = -15,9^\circ$. — *Jodmethylat*, feine Nadeln, F. 204° . — *1*-Hydroskopolinbromidbromhydrat, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{BrNO}_2\cdot\text{HBr}$, kleine, prismatische Gebilde aus CH_3OH , F. 202° . — *1*-Hydroskopolinbromhydrat, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2\cdot\text{HBr}$, kleine, feine Blättchen aus A., F. 218° (Zers.). (Arch. der Pharm. 259. 110-35. 15/6. [7/3.] Marburg, Pharm.-Chem. Inst. d. Univ.) MANZ.

Ellen Field, *Mitragynin und Mitraversin, zwei neue Alkaloide aus Mitragynearten*. Die Blätter von *Mitragyne speciosa* enthalten ein Alkaloid von der Zus. $C_{22}H_{31}O_6N$ (*Mitragynin*). In den Blättern von *M. diversifolia*, Hook. f. wurde ein krystallinisches Alkaloid gefunden, dem Vf. den Namen *Mitraversin* gibt. — Die Formel des Mitragynins läßt sich anscheinend auflösen in $C_{17}H_{23}N(OCH_3)(CO_2CH_3)_2$; es ist wahrscheinlich ein Indolderiv.

Experimentelles. *Mitragynin*, $C_{22}H_{31}O_6N$. Man löst den alkoh. Auszug der Blätter von *M. speciosa* in Eg. und fällt durch W. eine große Menge Harz und Chlorophyll aus oder reinigt mit Hilfe von Bleiacetat. Aus der Lsg. fällt man mit NH_4OH ein amorphes Prod., das in Eg.-Lsg. mit wss. Pikrinsäurelsg. in das Pikrat übergeführt wird. Die Ausbeute an reinem Pikrat beträgt 0,3% vom Gewicht der Blätter. — *Pikrat*, $C_{22}H_{31}O_5N, C_6H_3O_7N_3$. Aus CH_3OH orangefarbene, dünne Nadeln, F. 223–224°. — Das freie Alkaloid erhält man beim Alkalisieren der Eg.-Lsg. mit verd. NH_4OH . Amorphe, feste Substanz. Die äth. Lsg. besitzt grüne Fluorescenz. Kp_5 230–242°. F. 102–106°. — Die Salze mit Mineralsäuren haben große Neigung, gelartig zu werden. — *Chlorhydrat*. Rhombische Blättchen, F. 243°. — *Acetat*. Aus Eg. und Ä. dünne, seidenartige Nadeln, F. 142°. — *Trichloracetat*, $C_{22}H_{31}O_6N \cdot CCl_3 \cdot CO_2H$. Aus Aceton u. Ä. Nadeln, F. 157°. — Mitragynin enthält 3 Methoxygruppen. Das durch Einw. von HJ oder HBr erhaltene Prod. war unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, einschließlich Pyridin und Nitrobenzol; es zers. sich bei 380°. — Einw. von Alkali auf Mitragyninacetat. Man kochte 1 g Acetat mit 20 ccm alkoh., 2-n. NaOH auf dem Wasserbade. Die alkoholische Lsg. hinterließ nach dem Ansäuern, Filtrieren und Eindampfen eine amorphe Substanz der Formel $C_{17}H_{23}N(OCH_3)(COOH)_2$. F. 280°; sublimiert bei 250° (2 mm). Ll. in A., nicht in Ä. Sie gibt keine krystallinischen Deriv. Beim Erwärmen mit Vanillin und HCl färbt sie sich violett. Das bei dem Erhitzen des Ca-Salzes im Metallbad bei 2 mm Druck erhaltene glasige Destillat bildete ein amorphes Chlorhydrat und ein rotes *Pikrat*, das aus CH_3OH krystallisierte, F. ziemlich scharf bei 218°. — *Mitraversin*, $C_{22}H_{29}O_4N_2$ (?). Man perkoliert 1 kg Blätter von *M. diversifolia* mit 20 l 92%/ig. A., löst nach dem Eindampfen den Rückstand in wenig Eg. und gießt in W. Das Filtrat wird mit NH_4OH alkal. gemacht und ausgeäthert. Den Ä. gießt man 20-mal mit 10%/ig. Essigsäure aus. Aus den Auszügen erhält man auf Zusatz von Alkali einen flockigen Nd., der aus CH_3OH krystallisiert. Ausbeute 0,27%. F. 237°. Etwas l. in sd. W., ll. in verd. NaOH-Lsg. und verd. Säuren. Es enthält 2 Methoxygruppen. — *Chlorhydrat*, $C_{22}H_{29}O_4N_2 \cdot HCl$. Rhombische Blättchen, F. 208–210°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 887–91. Juni. [12/5.] Edinburg, Univ.) SONN.

George A. Buckmaster, *Die Absorptionskurve von Hämoglobin und Kohlen-säure*. In 60–65 Min. wurden für eine 12,8%/ig. Hämoglobinlsg. folgende Werte erhalten:

CO_2 -Druck in mm Hg . . . 7,08 13,8 17,1 27,1 38,1 47,1 54,4 58,0 76,2
Von 100 ccm Hämoglobinlsg.

absorbiertes Volumen CO_2 5,84 7,65 10,1 14,52 16,1 19,9 24,46 26,2 28,9
(Journ. of Physiol. 54. XCII–XCIII. 15/3. 1921. [18/12.* 1920.]) ARON.

H. Hartridge, *Verschiebung der Absorptionsspektren des Oxy- und Kohlenoxyd-hämoglobins mit Temperaturänderungen*. In CO-Hämoglobin- u. in Oxyhämoglobinlsgg. verschieben sich die α -Absorptionsstreifen nach dem Rot hin, und zwar für jeden Grad etwa 0,28 ÅNGSTRÖM-Einheiten. Unters. eines Films von Hämoglobin in Gelatine bei der Temp. von fl. Luft zeigte eine Verschiebung der Absorptionsstreifen nach dem Violett, welche pro Grad 0,205 ÅNGSTRÖM-Einheiten entsprach. Diese Verschiebung der Absorptionsstreifen muß auf intramolekulare Veränderungen beruhen. (Journ. of Physiol. 54. CXXVIII–CXXX. 15/3. [12/2.*]) ARON.

Wolfgang Ostwald und Paul Wolski, *Beitrag zur Dispersoidanalyse nicht-wässriger Systeme*. Das durch Einleiten von H_2S in eine Lsg. von $Hg(CN)_2$ in 97%ig. A. erhaltene *HgS-Alkohol* dringt nicht durch Kollodium- oder Kautschukmembranen, und es dringt nicht ein in eine alkoh. Kollodiumgallerte. Was sich in 97%ig. A. freiwillig löst, durchdringt dagegen diese Membranen und Gallerten. Z. B. *Nachtblau* (das in W. typisch kolloid dispers ist), *Magdalarot*, *Alkanin*, *Cyanin*, viele *Harze*, *Öle*, *Fette*, *Caprinsäure*, *Na-Palmitat*, *Na-Oleat*, *Al-Stearat*, *Zein*. „Die Dialysierfähigkeit des *Zeins* in 97%ig. A. ist von besonderem Interesse darum, weil es auf einen unzweifelhaft molekulardispersen Zustand dieses *Eiweißstoffs* oder doch eines großen Anteils desselben in dem genannten Dispersionsmittel hinweist.“ (Kolloid-Ztschr. 28. 228—32. Mai.) LIESEGANG.

John H. Northrop, *Die Rolle des Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions bei der Hydrolyse der Gelatine*. Es wird untersucht, welchen Einfluß die H-Ionenkonzentration auf die *Hydrolyse der Gelatine* hat. Die fortschreitende Acidität wurde nach SÖRRENSENS Formelmethode gemessen. Bei konstanter $[H^+]$ ist die Gelatinehydrolyse bis ungefähr zu $\frac{1}{2}$ eine monomolekulare Rk. Die *Hydrolysegeschwindigkeit* ist nur abhängig von der $[H^+]$, nicht von der Gesamtacidität. In den Verss. ist die $[H^+]$ definiert nach der NERNSTschen Formel; danach entspricht sie aber nicht genau der aktiven Konz. und wird deshalb besser durch den von LEWIS eingeführten Ausdruck „*aktive Konzentration*“ oder „*Aktivitätskoeffizient*“ bezeichnet. Bei geringen Konz. stimmt der LEWISSche Begriff mit dem NERNSTschen überein, weicht aber bei höheren Konz. sehr von diesem ab. Die „*Aktivität*“ des H-Ions bestimmt sowohl die Geschwindigkeit der Gelatinehydrolyse als auch das Potential der H-Elektrode. Bei der nicht konstant gehaltenen „*Aktivität*“ folgt die Hydrolyse der SCHÜTZschen Regel und ist proportional der Quadratwurzel der Zeit. Zusatz von neutralen Salzen bewirkt Zunahme der Hydrolysegeschwindigkeit, anfangs proportional der Zunahme der $[H^+]$, die durch diesen Zusatz hervorgerufen wird, dann aber stärker. — In alkal. Lsgg. ist die Hydrolysegeschwindigkeit proportional der OH^- -Konz.; sie ist ca. 30-mal größer als die bei gleicher $[H^+]$. Der Einfluß der H- und OH^- -Ionen läßt sich aus der Gleichung: $CH = 150 (CH + 30COH)$ berechnen. Die Verss. zeigen aber, daß die Hydrolyse schon bei $p_H = 6,0$ 300 mal schneller verläuft, als nach der Formel zu erwarten wäre. Vf. nimmt an, daß die Gelatine sich in diesen Lsgg. so verändert, daß sie in eine sehr viel schneller zu hydrolysierende Form übergeht. (Journ. Gen. Physiol. 3. 715—42. 20/7. [9/5.] ROCKEFELLER Inst. for Med. Res.) GERLACH.

E. Biochemie.

Johannes Meisenheimer, *Ernst Stahl*. Nekrolog für den am 3/12. 1919 verstorbenen Professor der Botanik in Jena. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 72. 131—38. [13/11.* 1920.] GERLACH.

Serge Tchahotine, *Über den Mechanismus der Wirkung der ultravioletten Strahlen auf die Zelle*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 1237; C. 1921. I. 797.) Die Strahlen greifen in erster Linie die Plasmahaut an, koagulieren die Kolloide und erhöhen so ihre Durchlässigkeit. Diese wiederum erlaubt, den Ionen des umgebenden Milieus einzudringen, sie fällen die Eiweißkolloide des Zellplasmas, welche die kolloidalen Lecithintropfen einhüllen; diese, so in Freiheit gesetzt, bilden eine hyaline M., die unter Abspaltung einer Base (Cholin?) zers. wird. So werden dann OH^- -Ionen geliefert, welche durch Wrkg. auf die Eiweißkolloide des Zellplasmas schließlich eine völlige Zerstörung der Zelle herbeiführen. (Ann. Inst. Pasteur 35. 321—25. Mai. Monaco, Oceanogr. Museum. Villefranche-sur-Mer, Zool. Lab.) ARON.

I. Pflanzenchemie.

L. Maquenne und B. Cerighelli, *Über die Verteilung des Eisens in den Pflanzen*. Die jungen Organe, Knospen u. Blätter enthalten mehr Fe als alte. Im Zellsaft nur wenig enthalten, wird es durch Kochen fast völlig ausgefällt. Die Schoten der Leguminosen u. die Samenschalen sind Fe reicher, als die der Kotedonen, aber die Keimlinge derselben Samen sind wieder reicher. Bei Kernfrüchten ist das Fe im Kern auf Kosten der Schale angehäuft. Auch das Fruchtfleisch enthält weniger. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 273—78. 1/8.) A. MEYER.

Gabriel Bertrand und M. Rosenblatt, *Über die allgemeine Anwesenheit von Mangan im Vegetabilienreich*. Es wurde in den verschiedenen Teilen folgender Pflanzen übereinstimmend Mn in Mengen von 0,03—5 mg auf 100 g frische Substanz festgestellt: Orange, Citrone, Mandarine, Spargel, Capsella Bursa pastoris, Radischen, Rettig, Steckrübe, Erdbeere u. Kohl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 333—36. 1/8.) A. MEYER.

A. J. J. Vandevelde, *Der celluloseartige Rückstand der Blätter*. Nach dem Verf. von HENNEBERG und STOHMANN, das nach früheren Verss. (vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 29. 258; C. 1920. IV. 512) des Vfs. bei gleicher Arbeitsweise genügend übereinstimmende Ergebnisse liefert, wurden die Rohfasern in den sorgfältig gercinigten Blättern von *Holunder*, *Wein*, *Johannisbeeren*, *Himbeeren* und *Linde* zu verschiedenen Jahreszeiten bezogen auf die Trockensubstanz bestimmt. Gleichfalls werden die beim Kochen mit Säure, bezw. Alkali bleibenden Rückstände ermittelt, sowie die Menge der Substanzen, die sich aus den alkalischen Filtraten durch Säurezusatz abscheiden ließen. Die Resultate entsprachen jedoch keiner allgemeinen Regel. Für *Holunder*, *Johannisbeere* und *Himbeere* waren die Werte insoweit konstant, als man sagen kann, daß sich der Gehalt an Cellulose während des Lebens des Blattes nicht wesentlich ändert; bei den anderen Blättern waren die Abweichungen unregelmäßig, niemals konnte eine Beziehung zum Alter des Blattes gefunden werden. Auch zur selben Zeit in verschiedenen Jahren ergaben sich Abweichungen. Die Mengen der Rückstände von der Säure-, bezw. Alkalikochung, bezw. die Fällungen mit Säure aus den alkalischen Lsgg. schwankten ähnlich. Diese letzteren Stoffe bestanden etwa zur Hälfte aus Proteinstoffen, waren nach der Fällung mit Säuren wieder in alkal. Fil. I. und dann nochmals u. wiederholt ausfällbar, wobei aber stets beträchtliche Verluste eintraten. Auch waren die Ausbeuten aus gleichem Material aus unerklärlichen Gründen bisweilen ganz verschieden. (Bull. Soc. Chim. Belgique 29. 317—21. Nov. [1/10.] 1920.) GROSZFIELD.

H. Haehn, *Über das Verfärbungsproblem des Kartoffelsaftes*. 1. Mitteilung. (Vgl. Biochem. Ztschr. 100. 114. 105. 169; C. 1920. I. 295. III. 354; Ztschr. f. Spiritusindustrie 43. 90; C. 1920. I. 779; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2029; C. 1920. I. 15.) Vf. hat gezeigt, daß die *Tyrosinase* aus zwei Komponenten zusammengesetzt ist, deren eine, die α -*Tyrosinase*, beim Kochen zerstört werden kann, während die andere kochfest ist und aus mineralischen Salzen besteht. Durch Alkali und Säuren wird die Tyrosinase gehemmt; die Oxydation verläuft am besten um den Neutralpunkt herum. Man darf also im Kartoffelsaft keine starke Säure, wie Milchsäure oder Essigsäure, annehmen. Da aber alle Kartoffelsorten mehr oder weniger die Melaninbildung geben, so wird vermutlich die saure Rk. nur durch saure Phosphate hervorgerufen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 44. 253—54. 28/7. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) RAMMSTEDT.

Émile André, *Beitrag zur Kenntnis der Traubenkernöle*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1296; C. 1921. III. 830.) Es gelang, die Säuren des Öles durch fraktionierte Krystallisation der Li-Salze in 3 Fraktionen von folgenden Eigen-

schaffen zu zerlegen: 1. F. 49—50°; Jodzahl 32; Mol.-Gew. 281. — 2. Fl., Jodzahl 131; Mol.-Gew. 287. — 3. Zähl., Jodzahl 110; Mol.-Gew. 277. Das niedrige Mol.-Gew. der Säuren spricht gegen die Anwesenheit von Ricinolsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1413—15. 6/6.*)

RICHTER.

Clemens Grimme, *Über das fette Öl der Samen von Jatropha Curcas L. I.* Eingehende botanische Beschreibung der Stammpflanze, ihrer Früchte und Samen. Letztere bestehen aus 38% harter Samenschale und 62% öllieferndem Kern. Analysen des Samens, seiner Bestandteile und des entölten Kernes sind in Tabellen angegeben. Trotz des hohen Proteingehaltes von 48,13% kann letzterer nicht als Futtermittel verwandt werden, da unter den Eiweißstoffen sich das stark giftig wirkende *Curcin* befindet. Literaturzusammenstellung über Curcasöl. Bei seinen Verss. erhielt Vf. durch k. Pressung 16,5% hellgelbes Öl, bei nachfolgender h. Pressung 18% gelbes Öl, bei anschließender h. Extraktion mit Ä. noch 13,5% hellbraunes Öl, also insgesamt 48%. Die Öle schmecken zunächst rein ölig, später etwas kratzend.

Kennzahlen der Öle.

| Bezeichnung | D. ¹⁶ | F. | | E. | | n _D ⁴⁰ | SZ. | = freie Ölsäure % | VZ. |
|-----------------|------------------|------|--------|------|----------|------------------------------|------|-------------------------|-------|
| | | o | | o | | | | | |
| k. gepreßtes Öl | 0,9213 | —5 | bis —6 | —7 | bis —8 | 1,4618 | 3,18 | 1,60 | 189,2 |
| h. „ „ | 0,9224 | —6 | bis —8 | —7,5 | bis —8,5 | 1,4611 | 3,84 | 1,93 | 188,2 |
| Extraktionsöl | 0,9228 | —6,8 | bis —7 | —8 | bis —9 | 1,4610 | 4,05 | 2,03 | 185,7 |

| Bezeichnung | EZ. | Jod- zahl (WIJS) | REICHERT- MEISZL- Zahl | Ace- tyl- zahl | HEHNER- Zahl | Glyce- rin % | Unver- seifbares % |
|-----------------|-------|------------------------|------------------------------|----------------------|-----------------|--------------------|--------------------------|
| k. gepreßtes Öl | 189,2 | 98,8 | 0,72 | 8,85 | 95,73 | 10,34 | 0,73 |
| h. „ „ | 188,2 | 98,0 | 0,76 | 8,74 | 95,75 | 10,29 | 0,82 |
| Extraktionsöl | 185,7 | 96,7 | 0,93 | 8,65 | 95,81 | 10,15 | 1,14 |

Kennzahl der Fettsäuren.

| Bezeichnung | Aussehen | Kon- sistenz | F. o | E. o | n _D ⁴⁰ | Neutra- lisat- Zahl | Jod- zahl (WIJS) | Mittl. Mol.- Gew. |
|-----------------|--------------|-----------------|---------|---------|------------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------|
| k. gepreßtes Öl | reinweiß | schmalzig | 17 -18 | 15 -16 | 1,4625 | 194,2 | 99,3 | 289,2 |
| h. „ „ | gelblichweiß | butterart. | 16,5-17 | 14 -15 | 1,4619 | 193,8 | 99,0 | 289,8 |
| Extraktionsöl | gelb | „ | 15 -16 | 13,5-15 | 1,4614 | 191,6 | 98,1 | 293,1 |

Das Samenöl von *Jatropha Curcas* gehört somit zu den nicht trocknenden Ölen. Es besteht aus den Glyceriden der Palmitin-, Myristin- und *Curcanolsäure*. Letztere ist wie die Ricinolsäure eine Oxysäure. Über ihre Eigenschaften wird später berichtet. — Zur Klärung der Frage, ob die Curcassamen ähnlich wie die nahe verwandten Ricinussamen ein *fettspaltendes Ferment* enthalten, wurde 1 g der durch h. Ä.-Auszug entölten Kernsubstanz mit 5 g Öl von bekannter SZ. u. 2 cem $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄ verrieben und vor Luft geschützt 48 Stdn. stehen gelassen. Bei allen Versuchsölen wurde ein geringes Steigen der SZ. festgestellt. Weitere Verss. ergaben, daß das Ferment durch die h. Extraktion der Samen geschädigt war, kalt extrahierte Kernsubstanz wirkte bedeutend stärker lipolytisch. Die Fettspaltung ist nicht so energisch wie bei Ricinusferment, am stärksten war sie bei den Ölen mit Oxysäuren, Ricinusöl und Curcasöl. (Seifenfabrikant 41. 513—15. 18/8. Ham-
burg, Inst. f. angew. Botanik.)

GRIMME.

V. Lubimenko, *Über den Zustand des Chlorophylls in den Platten*. Das chemisch isolierte Chlorophyll zeigt andere spektroskopische Eigenschaften, als das in der lebenden Pflanze. Die Behandlung lebenden Pflanzengewebes mit Lösungsmitteln ruft bereits diese optische Veränderung hervor. Im wss. Auszug koagulierte sich das Pigment sehr schnell. Nur bei *Aspidistra elatior* kann man mit W. einen vollständigen, haltbaren Auszug erhalten. Die Lsg. hat das gleiche Spektrum, wie lebende Blätter, und ist ziemlich lichtbeständig. Durch A., CH_2OH oder Aceton wird das Chlorophyll gefällt und löst sich dann erst wieder, wenn die A.-Konz. 50% überschreitet. Kochen zerstört die Transparenz der Lsg. Ein Chlorophyllauszug mit A. wird durch 15–20% W. gefällt, das Chlorophyll ist kristallisiert, verliert aber diese Form beim Abfiltrieren. Das Chlorophyll ist wahrscheinlich chemisch an die Proteine gebunden und wird beim Abspalten durch Lösungsmittel weitgehend verändert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 365–67. 8/8.) A. MEYER.

D. H. Wester, *I. Kulturversuche mit Sojabohnen. II. Vorkommen von Urease in anderen Pflanzenteilen als Samen*. I. Probeweise in Delft angebaute Samen wurden sowohl 1917 (Nr. 2) wie 1918 (Nr. 3) nicht ganz reif geerntet, aber durch Aufhängen nachgereift und hatten dann n. Aussehen. Die Zus. der geernteten Bohnen und des Ausgangsmaterials (Nr. 1) war:

| Nr. | W. | Protein | Fett | Kohlenhydrate | Asche | Harnstoffzahl |
|-----|------|---------|-------|---------------|-------|---------------|
| | % | % | % | % | % | % |
| 1 | 10,7 | 31,4 | 17,6 | 31,6 | 5,2 | 32,3 |
| 2 | 9,7 | 31,2 | 18,07 | 32,06 | 6,1 | 30,9 |
| 3 | 10,1 | 35,2 | 18 | 31,4 | 5,7 | 31,6 |

II. Das V. von Urease ist nicht auf die Samen beschränkt, wie folgende Harnstoffzahlen anzeigen:

| Jahrgang | Gegenstand | Harnstoffzahl nach Stunden: | | |
|----------|-----------------------------|-----------------------------|------|------|
| | | 24 | 48 | 68 |
| 1918 | Wurzeln | — | 16,8 | — |
| 1918 | Stengelteile | 11,2 | 24,4 | 32,6 |
| 1918 | Samenlappen | 48,3 | 48 | 48,6 |
| 1918 | Stengelteile mit Blättern . | — | 8 | 9,6 |

Auch für das Jahr 1920 konnte in diesen Teilen Urease nachgewiesen werden. Die Harnstoffzahl bei jungen *Goldregenfrüchten* betrug nach 24–48–68 Stunden: 9,6–14,4–24, bei *Canavaliablättern* nach 2–4–10 Stdn.: 39,8–49,9–124,8, bei *Canavaliastengeln* in 2–4 Stdn.: 7,2–8,6. Nähere Einzelheiten der Best. im Original und in verschiedenen früheren Arbeiten des Vfs., besonders die Blätter enthalten also erhebliche Mengen Urease. Die biochemische Bedeutung dieses Enzyms für die Pflanze ist noch unbekannt. (Pharm. Weekblad 58. 1113–19. 20/8. [Januar.] Den Haag.) GROSZFELD.

Th. Sabalitschka, *Über das Rhizom von Phragmites communis Trin., insbesondere über seinen Zuckergehalt*. (Vgl. Pharm. Ztg. 66. 178; C. 1921. I. 732.) Es wird ausführlich über das hinsichtlich des Zuckergehaltes bereits referierte Ergebnis einer eingehenden Prüfung der *Schilfrhizomwurzel* berichtet, welche übereinstimmend mit früheren Befunden 5,3% W., 5,2% N-Substanz, 0,9% Fett, 50,8% N-freie Extraktivstoffe, 32,0% Rohfaser, 5,8% Asche ergab. (Arch. der Pharm. 259. 102–10. 15/6. [2/3.] Berlin, Pharm. Inst. d. Univ.) MANZ.

R. S. Hiltner und L. Feldstein, *Zusammensetzung von Stockrosensamen und -öl*. Die Stockrosensamen von *Althaea rosea* enthalten 4,4% W., 6,9% Asche, 11,9% Fett, 21,2% Rohprotein, 25,6% Rohfaser und 9,1% Stärke. Das grünlichgelbe Öl ähnelt dem Leinöl u. hat $n_D^{25} = 1,4722$, $D_{15,8}^{15,8} = 0,9275$, Jodzahl 119,0 u.

gab positive HALPHENSche und BECHISChe Rk. Der niedrige Ölgehalt macht eine technische Ausnutzung unrentabel. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 635. 1/7. [22/4.] Denver [Colorado], Dep. of Agric.) GRIMME.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

D. H. Wester, *Die spezifische Wirkung der Canavaliaurease*. Eine Wrkg. auf Methylharnstoff, a. Dimethylharnstoff, s. u. a. Diäthylharnstoff u. Urethan konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 320—22. 15/4. [5/3.] Haag, Höhere Kriegsschule.) RICHTER.

Henry Schmitz, *Studien über den Holzzerfall. II. Enzymwirkung in Polyporus volvatus Peck und Fomes igniarius (L.) Gillet*. (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 2. 613 bis 616. 1920; C. 1921. III. 40.) Aus zahlreichen Beobachtungen schließt Vf., daß *Polyporus volvatus* ein Parasit ist, der auf verschiedenen Kiefern und auf dem abendländischen Schierling gedeiht. *Fomes igniarius* wächst auf Eichen und Birken. Beide Schwämme enthalten eine große Anzahl von Enzymen: Esterase, Maltase, Lactase, Saccharase, Raffinase, Diastase, Inulase, Cellulase, Hemicellulase, Glucosidase, Lab und Katalase, *Fomes igniarius* außerdem noch Urease. (Journ. Gen. Physiol. 3. 795—800. 20/7. [25/4.] Moscow, Univ. of Idaho) GERLACH.

L. Maquenne und E. Demoussy, *Über die Atmung der Blätter im Vakuum oder in sauerstoffarmen Atmosphären*. Die Schwarzfärbung absterbender Blätter kann zwei verschiedene Ursachen haben. Bei der *Aucuba* entsteht durch Enzym-spaltung des Aucubins ein schwarzes Prod. Bei Birnbaumblättern u. a. wird ein phenolartiger Körper oxydiert, so daß diese Färbung nur bei Ggw. von O erfolgt. Wurden Streifen von Aucubablättern in ein nicht völlig luftfreies Rohr gebracht, so trat Schwärzung erst nach Verbrauch des O ein, selbst wenn dessen Konz. sehr gering war. Die Lebensdauer hängt von der absoluten Menge O ab. Birnbaumblätter zeigten ihr Absterben erst, wenn nachträglich Luft zutrat. Im Licht blieb das Leben der Blätter durch den bei der CO₂-Assimilation abgespaltenen O viel länger bestehen. Auch beim Bewahren der Blätter in luftfreiem oder lufthaltigem W. wurden analoge Resultate erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 373 bis 377. 16/8.) A. MEYER.

C. Shearer, *Über die Wärmemenge, welche vom Bacillus coli bei Wachstum in Gegenwart freier Aminosäuren in Freiheit gesetzt wird*. Die Umbildung freier Aminosäuren in lebendes Protoplasma durch *B. coli* erfordert nur eine geringe Energiemenge. Eine Woche tryptisch verdaute Bouillon entwickelt, mit *B. coli* bewachsen, erheblich mehr Wärme als 3—8 Wochen lang verdaute. Der pathologische Wachstums- und Stoffwechselprozeß geht immer mit größerer Wärmeentw. einher als der normale. (Journ. of Physiol. 55. 50—60. 24/5.) ARON.

J. Stanley Laird, *Das chemische Potential von Phenol in salzhaltigen Lösungen und die Toxizität dieser Lösungen gegen Anthrax und Staphylococcus*. Bei der Best. des chemischen Äquivalents einer Na-Lsg. mit Kerosen erhielt Vf. Übereinstimmung mit den Resultaten von LEMON, der die Unterss. mit Toluylen ausgeführt hat. Die abweichenden Ergebnisse, die LEMON mit den 0,60%ig. Phenollsgg. erhielt, lassen sich durch Plasmolyse der Staphylokokken erklären. Die verschiedene Toxizität der Phenollsgg. in 10 verschiedenen Salzlsgg. ist auf eine Änderung des chemischen Potentials des Phenols zurückzuführen. Zusatz von Essigsäure erhöht ebenfalls die Toxizität des Phenols. (Journ. Physical Chem. 24. 664—72. Nov. [Juni] 1920. Univ. of Toronto.) GERLACH.

Grigoraki und Peju, *Über eine neue Hefeart des Genus Debaryomyces (D. Matrchoti)*. Die neue Art wurde aus dem Kot eines Wurmkranken isoliert. Sie invertiert Saccharose stark, scheint auch Mannose schwach zu vergären, greift aber Dextrose, Lävulose, Maltose, Galaktose, Lactose, Raffinose und Dextrin in keiner

Weise an. (C. r. soc. de biologie 85. 459—62. 23/7. [4/7.*] Lyon, Lab. de botan. de la Faculté des sciences.) SPIEGEL.

Ludwig Lange, *Über das Friedmannsche Tuberkuloseschutz- und -heilmittel*. 1. Mitteilung. *Literarisch-kritische und experimentelle Untersuchungen über den Friedmannschen Heil- und Schutzimpfstoff gegen die Tuberkulose*. Als Hauptschluß aus den umfangreichen Erörterungen des Schrifttums u. aus eigenen Unterss. läßt sich die Ansicht hervorheben, daß die FRIEDMANNschen Schildkrötentuberkelbacillen den sog. Kaltblütertuberkelbacillen u. den saprophytischen Säurefesten weit näher stehen als den echten Tuberkelbacillen und auch für den Menschen nicht schädlicher sein dürften, als alle anderen sicher saprophytischen säurefesten Bakterien. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 32. 229—324. 18/8. [31/1.] Reichsgesundheitsamt.) SPIEGEL.

3. Tierchemie.

A. Damiens, *Über das normal in den tierischen Geweben vorkommende Brom*. III. Mitteilung. (II. vgl. Bull. Sciences Pharmacol. 28. 85; C. 1921. IV. 847.) In fast allen Organen n. Tiere fand sich Br, auch wenn J vollkommen fehlte. Das Verhältnis Br : Cl ist ungefähr konstant; bei Hunden betrug es 0,0016—0,0018. In den Schilddrüsen von 4 Hunden fand sich bei sehr reichlichem J-Gehalt keine entsprechende Anhäufung von Br. — Ferner wurden die Organe verschiedener Tiere und von 370 Menschen untersucht, die an der Kriegsfrente wahrscheinlich infolge Gasvergiftung gestorben waren. Br wurde in allen Fällen gefunden, und zwar in 100 g menschlichem Urin 0,5 mg Br, in 100 g Lungen 0,167 mg Br; 231 mg Cl. Der höchste Gehalt an Br, der nach Gasvergiftungen beobachtet wurde, betrug 1,9 mg Br, der an Chlor 341 mg Cl in 100 g menschlicher Lungen. Als Normalzahlen werden angesehen:

| | |
|--|----------|
| Brom in 100 g frischem Organ | 0,3 mg |
| Chlor „ 100 „ „ „ | 260 „ |
| Verhältnis Br : Cl | 0,0014 „ |

(Bull. Sciences Pharmacol. 28. 205—24. April.)

ARON.

Gabriel Bertrand und R. Vladesco, *Über den Wechsel im Gehalt an Zink im Organismus des Kaninchens während des Wachstums*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 768; C. 1921. III. 183.) Der Gehalt an Zn im Gesamtkörper des Kaninchens zeigt im Moment der Geburt ein Maximum; er nimmt dann während der Säugeperiode langsam ab und steigt etwa vom 25. Tage ab, wenn die Tiere abgesetzt werden, plötzlich an. Das junge Tier bringt also, wie vom Fe, auch vom Zn einen Vorrat mit auf die Welt, weil beide Metalle in der Milch in einer für den wachsenden Körper ungenügenden Menge enthalten sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 54—55. 4/7.*)

ARON.

Th. Bokorny, *Bemerkungen zu den Versuchen über Beinherstellung von Enzymen*. Vf. berichtet zunächst über die Empfindlichkeit der Enzyme gegen Chemikalien, Austrocknen und Tempp. und gibt hierzu eine ausführliche tabellarische Zusammenstellung. Er teilt ferner seine Verss. über das Verh. von Fermenten bei Eintritt der Fäulnis der Fermentpräparate mit; durch Fäulnis verloren folgende Präparate an Fermentkraft: Fibrinferment-GRÜBLER, Labferment-GRÜBLER, Diastase, Emulsin, Pepsin. — Zum Schluß wendet sich Vf. gegen BIEDERMANNs Angabe (Fermentforschung 4. 1; C. 1920. III. 638), daß durch Wrkg. von Salz auf Stärke ein Ferment entstehen könne, und deutet den Befund folgendermaßen: Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Stärke als Abscheidung der Stärkebildner, also von Plasmaorganen, Plasmaresten oder Fermentresten in sich schließt; auch können bei der Stärkegewinnung aus Kartoffelschlamm leicht Diastaseteilchen in die Stärke gelangen, die dann bei der Zugabe von Salzen aktiviert werden können. Besonders

diejenigen Diastaseteilchen, die von vornherein schon innerhalb des Stärkekorns liegend und damit verklebt oder micellar gemischt sind, dürften sich sogar bei der Behandlung der Stärke mit HCl teilweise der Vernichtung entziehen, indem sie von gequollenen Stärkemassen eingehüllt sind. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1921. 725—26. 20/7. 729—30. 21/7.)
RAMMSTEDT.

G. Buglia, *Untersuchungen über die Natur des Aalgiftes*. Die giftige Substanz scheint an Eiweiß locker gebunden zu sein, die Bindung nicht durch Dialyse, wohl aber durch mechanische Zerreibung mit Quarz oder durch Fermentwrkg. gel. zu werden. (Arch. ital. de biol. 70. 77—92. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 352. Ref. FLURY.)
SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

Th. Bokorny, *Weiteres zur chemischen Natur der Enzyme*. (Vgl. Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1921. 121; C. 1921. I. 911.) Die Verss. und Ergebnisse des Vfs. decken sich in der Hauptsache mit einer früheren Veröffentlichung (Biochem. Ztschr. 100. 100; C. 1920. I. 293). Ferner stellte Vf. fest, daß nicht nur Alkylamid-N durch HNO₂ angezeigt wird, sondern daß auch aromatisches Amid N entwickelt, nicht aber Imid. — 0,2% H·COH vernichtet *Zymase*; Vf. nimmt an, daß schon bei 0,1% eine Bindung durch die *Zymase* stattfindet, wenn auch langsam. Die Bindung scheint zunächst nur lose zu sein, denn man kann durch Auswaschen mit W. die Hefe verbessern, so daß nach einigen Tagen wieder stärkere Gärkraft eintritt. *Invertin* verträgt 5%, *Pepsin* bis zu 5% Formaldehyd. Auf *Trypsin* wirkt H·COH sehr schädlich; die Wrkg. des *Labferments* wird durch 0,5% aufgehoben; *Maltose* wird schon durch 0,1% geschädigt, durch 1% getötet. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1921. 789—93. 6/8.)
RAMMSTEDT.

Ralph S. Lille, *Ein einfacher Fall von Antagonismus durch Salz bei Seestern-eiern*. Die Gallerte, welche die Eier von Seesternen (*Asterias forbesi*) umgibt, wird durch eine NaCl-Lsg. aufgequollt und gel. Diese Wrkg. des Na-Salzes wird durch Zusatz einer geringen Menge CaCl₂ verhindert, und in einer Lsg. von NaCl + CaCl₂ behält die Gallerte ihre Unlöslichkeit wie in reinem Seewasser. Den Grund dafür sieht Vf. in der B. von Salzen zwischen dem Metall der Salzlsg. und einer Base aus den Eiweißstoffen der Gallerte. Das Na-Salz ist l., daher Quellung und Lsg. der Gallerte, das Ca-Salz ist unl., daher Konservierung und Kohärenz der Gallerte an den Eiern. (Journ. Gen. Physiol. 3. 783—94. 20/7. [23/4.] Woods Hole, Marine Biological Lab., Nela Park [Cleveland], Nela Research Labb.)
GERLACH.

S. Weiss, *Berichtigung zu meiner Mitteilung: „Über die Bedeutung des respiratorischen Quotienten usw.“* Eine in der früheren Mitteilung (Biochem. Ztschr. 101. 7; C. 1920. I. 342) enthaltene Erörterung der Ergebnisse von BENEDICT und CATHCART wird als nicht sicher begründet zurückgenommen. Zugleich werden einige im Referat nicht vorhandene Druckfehler berichtigt. (Biochem. Ztschr. 121. 40. 15/8. [17/5.] Budapest, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)
SPIEGEL.

Samuel Brody, *Wachstumsgeschwindigkeit des häuslichen Geflügels*. (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 3. 431; C. 1921. III 51.) Wie bei den Säugetieren, so sind auch bei dem häuslichen Geflügel 3, vielleicht sogar 4 Maxima in der Kurve der *Wachstumsgeschwindigkeit* zu beobachten. Diese Geschwindigkeitskurven können ausgedrückt werden durch die Gleichung für autokatalytische monomolekulare Rkk. (Journ. Gen. Physiol. 3. 765—70. 20/7. [24/2.] Columbia, Univ. of Missouri Agric. Exp. Station.)
GERLACH.

R. A. Peters, *Die für das Wachstum in einer Reinkultur für Colpidium Colpoda notwendigen Stoffe*. Auf einem aus destilliertem W., CaCl₂, KCl, NaCl, MgSO₄ und NH₄-Glycerophosphat zusammengesetzten Kulturmedium konnten reihen-

weise Kulturen und Subkulturen der Protozoen gezüchtet werden, ohne daß die Größe der einzelnen Organismen abnahm. Bei Verwendung von Glucose u. NH_4 -Lactat als C-, bzw. N-Quelle wurden deutlich bessere Resultate erzielt. NH_4 , PO_4 u. Cl sind unentbehrlich; wird eines dieser Ionen fortgelassen, so stockt das Wachstum. K u. Mg können aus Kulturen in Reagensgläsern aus Glas ohne Schaden fortgelassen werden; wurden aber Reagensgläser aus Quarz verwandt, u. nun K u. Mg fortgelassen, so trat Bewegungsstillstand und Tod ein; Fehlen des Mg allein führte zu Wachstumshemmung. Fortlassen des Na, Ca oder SO_4 aus der Kulturfl. war ohne nachweisbare Wrkg., doch ist es nicht ausgeschlossen, daß Spuren dieser Stoffe doch vorhanden waren. Die K-Salze können nicht durch U-Salze ersetzt werden, woraus hervorgeht, daß die biologische Wrkg. des K nicht nur eine Frage seiner Radioaktivität ist. — Aminosäuren können an Stelle von NH_4 -Salzen als N-Quelle dienen. Lactate oder Citrate können nicht als C-Quelle verwertet werden, wohl aber Glycerate; es müssen also mindestens 3 C-Atome im Molekül vorhanden sein. (Journ. of Physiol. 55. 1—32. 24/5. Cambridge, Biochem. Lab.)

ARON.

Leo Langstein, *Zur Frage der Trockenmilch*. Vf. wendet sich gegen die in der Tagespresse erfolgte Propagierung von Trockenmilch als Säuglingsnahrung. Trockenmilchpräparate stellen nur einen Notbehelf dar. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 864. 28/7. Berlin.)

BORINSKI.

G. V. Anrep und J. C. Drummond, *Bemerkung über die vermutete Gleichheit des wasserlöslichen Vitamins B und des Sekretins*. Hefextrakte von ausgesprochen wachstumsfördernder u. antineuritischer Wrkg. wirken bei Hunden nicht dem Sekretin ähnlich auf die Pankreassekretion. Das Pankreas einer durch Mangel an Vitamin B in der Nahrung krank gemachten Katze reagierte prompt auf Sekretin. Aus der Darm Schleimhaut von Katzen mit sog. Polyneuritis läßt sich reichlich Sekretin extrahieren. Alle diese Ergebnisse sprechen gegen eine Identität von Vitamin B u. Sekretin. (Journ. of Physiol. 54. 349—52. 15/3. London, Univ. College.)

ARON.

E. V. McCollum, Nina Simmonds, P. G. Shipley und E. A. Park, *Studien über experimentelle Rachitis*. VIII. Die Hervorrufung von Rachitis durch an Phosphor und fettlöslichem Faktor A arme Nahrung. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 45. 343; C. 1921. II. 743.) Es werden die Veränderungen beschrieben, die an Ratten durch Ernährung mit derartigen Kostsätzen, trotzdem sie 2% CaCO_3 enthielten, festgestellt wurden, und die mit denen bei menschlicher Rachitis als identisch angesprochen werden. (Journ. Biol. Chem. 47. 507—27. 4 Tafeln. August. [20/6.] Baltimore, Johns Hopkins Univ.)

SPIEGEL.

E. C. Dodds, *Veränderungen im alveolaren CO_2 -Druck mit Bezug auf Mahlzeiten*. Nach der Mahlzeit steigt in der ersten $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stde. der alveolare CO_2 -Druck um 2—6 mm, fällt dann etwa 2—6 mm unter den n. Wert u. kehrt schließlich auf diesen zurück. Der Anstieg des Druckes wird auf die Magensaftsekretion, die Abnahme auf die Endstadien der Verdauung zurückgeführt. — Bei einem Manne, dem der größte Teil des Magens reseziert war, betrug die Druckänderungen nur einige Zehntel mm. (Journ. of Physiol. 54. 342—48. 15/3. Middlesex Hospital.)

ARON.

Edward F. Adolph, *Die Wasserregulation des menschlichen Organismus*. Dem Körper rein oder unter Zusatz von Salzen oder Harnstoff zugeführtes W. wird in kurzer Zeit wieder ausgeschieden. Am längsten wurde noch 1%ig. NaCl-Lsg. retiniert. Durch Arbeit, hohe Temp., trockene Kost oder NaCl-Zufuhr dem Körper entzogenes W. wird durch Trinken von W. vollkommen ersetzt, wenn mit dem W. kein anderer Körperbestandteil entzogen worden ist. Die Wasserentziehungs-

perioden hemmten den Wachstumsvorgang (Gewichtszunahme) der Versuchsperson nicht. Die Ausscheidung von W., NaCl und Harnstoff nach Trinken einer NaCl- oder Harnstofflg. gibt einen sicheren Anhalt dafür, ob der W.-Gehalt des Körpers n. ist. Er kann vorübergehend durch Zufuhr eines Überschusses von Salz oder Kohlenhydrat erhöht werden; dieses W. ist dann aber kein eigentlicher Bestandteil des Organismus; anderes ungebundenes W. dürfte es im Körper kaum geben, u. die Wasserabgabe beim Durst erfolgt auf Kosten des in den Geweben selbst enthaltenen W. (Journ. of Physiol. 55. 114—32. 24/5. Oxford, CHERWELL Lab.)
ARON.

Einar Langfeldt, *Tierische Calorimetrie*. 17. Mitteilung. *Der Einfluß von kolloidalem Eisen auf den Grundstoffwechsel*. (16. Mitt. vgl. ATKINSON und LUSK, Journ. Biol. Chem. 40. 79; C. 1920. III. 696; vgl. auch ANDERSON und LUSK, [13. Mitt.] Journ. Biol. Chem. 32. 421; C. 1921. III. 740.) Intravenöse Injektionen von Eisenoxydhydrat verursachten bei Hunden Steigerung des O₂-Verbrauchs u. der CO₂-B. mit durchschnittlicher Steigerung der Wärmezeugung um 7, bezw. 15%, die hauptsächlich auf den Nicht-eiweißstoffwechsel entfällt. Damit ging eine leichte Erhöhung des Atmungsquotienten einher. (Journ. Biol. Chem. 47. 557—63. August. [1/6.] New York City, CORNELL Univ. Med. Coll.)
SPIEGEL.

S. V. Telfer, *Der Einfluß von Lebertran und Butterfett auf die Retention von Calcium und Phosphor*. (Vorläufige Mitteilung.) Zulagen von Butter oder von Lebertran zu einer Milchkost hatten im Stoffwechselvers. bei einem 8 Monate alten Kinde keinerlei Einfluß auf die Ca- u. P-Retention. (Journ. of Physiol. 54. CV bis CVI. 15/3. [22/1.*])
ARON.

Fr. Rolly, *Zum Stoffwechsel bei der Fettsucht*. Die Begriffe der endogenen u. exogenen Fettsucht werden definiert. Unterss., betreffend die Oxydationssteigerung u. Nahrungsaufnahme an denselben Versuchspersonen im mageren u. fetten Zustand werden mitgeteilt. Die Oxydationen steigen bei dem fetten Patienten nach Einnahme einer exorbitant großen Mahlzeit langsamer u. nicht zu der Höhe an, wie sie es bei demselben Menschen vor seiner Fettleibigkeit getan haben. Außerdem scheinen die anfänglichen Nüchternwerte etwas später erst wieder bei den Fettleibigen in Erscheinung zu treten. Es würde sich demnach um eine verringerte dynamische Reizwrkg. einer sehr großen eiweißreichen Nahrung auf das Protoplasma u. außerdem noch um eine Verzögerung oder Verlangsamung des Umsatzes dieser Nahrung handeln. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 887—89. 4/8. 917—19. 11/8. Leipzig, Med. Klin. u. Poliklinik d. Univ.)
BORINSKI.

W. Falta, *Praktisches und Historisches zur Mehlfrüchtekur bei Diabetes mellitus*. An einigen Beispielen wird der Beweis erbracht für die vom Vf. vertretene Ansicht, daß die Zuckerausscheidung vom Eiweißgehalt der Nahrung ebenso wesentlich wie vom Kohlenhydratgehalt derselben beeinflusst wird. Der Eiweißzucker beträgt ungefähr 80% des Eiweißes, d. h. auf 100 g Eiweiß oder 10 g N kommen ca. 80 g Zucker. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 889—91. 4/8. Wien, Kaiserin-ELISABETH-Spital.)
BORINSKI.

Zwaardemaker, *Unterschied der Jahreszeiten auf Versuchstiere*. Anschließend an seine früheren Mitteilungen (vgl. Journ. of Physiol. 55. 33; C. 1921. III. 559 und Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 390; C. 1921. III. 794), wonach die Empfindlichkeit der Organe gegenüber radioaktiven Stoffen im Sommer und Winter verschieden ist, fand Vf., daß man durch andauernde Durchströmung der Organe (Herzen von Frosch u. Aal) mit einer zweckmäßig zusammengesetzten Fl. ein Sommerorgan in ein Winterorgan überführen kann. Die ausgewaschenen Stoffe deuten in ihrem Sensibilisierungsvermögen auf *Adrenalin*. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 919. 15/4. [29/1.*])
GROSZFELD.

Alfred C. Redfield und Elizabeth M. Bright, *Die physiologischen Veränderungen, welche durch Radiumstrahlen und ultraviolettes Licht in den Eiern von Nereis hervorgerufen werden.* Die durch α -Strahlen u. ultraviolettes Licht hervorgerufenen Veränderungen gleichen den durch β - u. γ -Strahlen hervorgerufenen. Die Wrkkg. betreffen vor allem die Membranbildung u. Dottersekretion des Eies. Die Unterschiede in der Art der Wrkkg. der einzelnen Strahlenarten beruhen auf dem verschiedenen Penetrationsvermögen der Strahlen; die sichtbaren Strahlen werden vom Protoplasma nur in geringem Maße absorbiert u. sind deshalb ohne Wrkkg. auf das Ei. (Journ. of Physiol. 55. 61—85. 24/5. Toronto, Univ.; HARVARD Medic. School.)

ARON.

Wolfgang Weichardt, *Über die Aktivierung von Zellfunktionen durch leistungssteigernde Maßnahmen.* Es ist prinzipiell falsch, die Maßnahmen bei unspezifischer Therapie aus einem Symptom heraus zu beurteilen. Die Betrachtung der mannigfachen Symptome bei wirksamer unspezifischer Therapie als „Aktivierung der Zellfunktionen“ unter dem Gesichtswinkel der Leistungssteigerung hat sich in den meisten Fällen bewährt. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 885—86. 4/8. Erlangen.)

BORINSKI.

Hermann Götting, *Über den Einfluß einer Calcium-Gummilösung auf Blutgerinnung und Blutung.* SCHMERZ u. WISCHO (Mitteil. Grenzgeb. d. Med. u. Chirurgie 30. 90) haben vorgeschlagen, bei Blutungen zunächst Ca in physiologischer NaCl-Lsg. intravenös zu injizieren u. dann eine subcutane Injektion von Ca-Gelatine folgen zu lassen, um die rasch eintretende Wrkkg. des ersteren mit der verlängerten Wrkkg. der letzteren zu kombinieren. Eine Nachprüfung hat die Zweckmäßigkeit des Verf. bestätigt. Vf. injizierte bei Blutungen aller Art 10 ccm einer 10%ig. CaCl₂-Lsg. in 3%ig. Gummi arabicum-lsg. mit dem Erfolge, daß die Blutungen durchweg zum Stehen kamen. Eine derartige Lsg. wird unter dem Namen *Mugotan* (Herst.: P. BEIERSDORF & Co.) in den Handel gebracht. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 955—56. 18/8. Hamburg, Marienkrankenh.)

BORINSKI.

W. Mittenzwey, *Der Faktor der Emanation in radioaktiven Bädern.* Bericht über die im Jahre 1920 im Radiumbad Oberschlema an 636 Kurgästen gemachten Erfahrungen. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 961—62. 18/8. Oberschlema.)

BORINSKI.

Karl Csépai, *Zur Frage der Adrenalinempfindlichkeit des menschlichen Organismus.* Aus einer mangelhaften oder fehlenden Rk. nach Adrenalininjektionen ist bisher auf Adrenalinunempfindlichkeit, vagotonische Konst., mangelhafte vasomotorische Innervation oder vasomotorische Lähmung geschlossen worden. Die früheren Beobachter haben das Adrenalin stets subcutan in Dosen von 0,5—0,1 mg angewendet. Wird Adrenalin aber intravenös in bedeutend kleineren Mengen injiziert (0,04 bis 0,05 mg), so erhält man stets eine blutdrucksteigernde Wrkkg. Vf. nimmt an, daß alle in der Literatur beschriebenen Fälle von Adrenalinunempfindlichkeit als Folge verschiedener Resorptionsmöglichkeiten des subcutan angewandten Adrenalins anzusehen sind. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 953—54. 18/8. Budapest, I. Med. Klin. d. Univ.)

BORINSKI.

Hans Evers, *Schwere Hörstörungen nach Chenopodiumgaben.* Beschreibung eines Falles. Die Krankheitserscheinungen traten nach Einnahme von 8 Kapseln zu je 16 Tropfen Oleum Chenopodii innerhalb von 6 Stdn. ein u. äußerten sich hauptsächlich in Übelkeit, Erbrechen u. starker Gehörsabnahme. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 857—58. 28/7. Hamburg-Eppendorf, Univ.-Klin. f. Hals-, Nasen- und Ohrenkrankh.)

BORINSKI.

H. Cappenberg, *Neues und Neuestes über Capsella Bursa pastoris.* Entgegnung auf die Veröffentlichung von GRIMME (Pharm. Zentralhalle 62. 217; C. 1921. III. 60) hinsichtlich der Bewertung einzelner Bursapräparate. (Pharm. Zentralhalle 62. 467—69. 4/8.)

MANZ.

Cl. Grimme, *Neues und Neuestes über Capsella Bursa pastoris*. Erwiderung auf die Einwendungen von CAPPENBERG (Pharm. Zentralhalle 62. 467; vorst. Ref.) (Pharm. Zentralhalle 62. 469—70. 4/8. [13/7.]) MANZ.

H. Selter, *Über das Wesen der Tuberkulinreaktion*. Das Tuberkulin wirkt nicht als Antigen, sondern als Reizstoff. Seine Wrkg. geht durch Erhitzen auf 150° nicht verloren, ist nicht immunisierend. Die Tuberkulinempfindlichkeit ist passiv nicht übertragbar. Sie haftet nicht nur am Krankheitsherde, sondern am gesamten Körpergewebe des durch eine Tuberkelbacilleninfektion umgestimmten, allergischen Körpers; dieses bringt das Tuberkulin in spezifischer Weise zur Entzündung, während andere Bakteriengifte und Eiweißstoffe nur unspezifisch wirken. Tuberkulinempfindlichkeit wird nur durch Infektion mit lebenden Tuberkelbacillen hervorgerufen; abgetötete erzeugen in großen Dosen eine damit nicht zusammenhängende Tuberkelbacilleneiweißanaphylaxie. Da die Tuberkulinempfindlichkeit auch gegenüber neu eindringenden Tuberkelbacillen besteht, die durch den spezifischen Entzündungszustand abgewehrt und unschädlich gemacht werden, so stellt sie einen Abwehrmechanismus des Körpers vor. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 32. 325—54. 18/8. [3/2.] Königsberg, Hyg. Inst. der Univ.) Sp.

Kurt Sauerbrey, *Das neue Krätzemittel Mitigal*. Empfehlung des Mittels. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 898. 4/8. Bremen, Hautklin. d. Städt. Krankenanst.) BO.

S. G. Zondek, *Ionengleichgewicht und Giftwirkung*. An der Hand von Beispielen wird gezeigt, daß durch Störung der physiologischen Ionenkonz. an der Zelle sowohl Art wie Intensität von Giftwrkgg. eine grundsätzliche Änderung erfahren. Auch die n. RINGERS Lsg. kann zu einer ganz verschiedenartigen Wrkg. führen, wenn am Herzen das Gleichgewicht zwischen den Salzen gestört ist. Die Wrkg. des von BAYLISS empfohlenen Zusatzes zu der physiologischen NaCl-Lsg. von 6% Gelatine oder 7% Gummi beruht im wesentlichen auf dem Ca-Gehalt dieser Stoffe u. nicht, wie BAYLISS annimmt, auf ihrem kolloiden Charakter. Auf die besondere Rolle des Ca im Organismus wird hingewiesen. Es wirkt überall dort günstig, wo es darauf ankommt, die Kontraktionsfähigkeit des Gefäßsystems zu steigern, u. zwar dann, wenn die Schädigung in der kontraktilen Substanz selbst gelegen ist. So wird intravenöse Ca-Behandlung für akute As-Vergiftungen empfohlen. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 855—57. 28/7. Berlin, Pharmakol. Inst. d. Univ.) BO.

A. Heffter, *Irrtümer bei der Erkennung und Behandlung der Arsenikvergiftungen*. Das Krankheitsbild der As-Vergiftung hat mit natürlichen Krankheiten u. anderen Vergiftungen so weitgehende Ähnlichkeit, daß die Diagnose außerordentlich schwierig u. mit Sicherheit nur durch den chemischen Nachweis des As zu erbringen ist. Vf. bespricht die Krankheitserscheinungen der akuten, subchronischen u. chronischen As-Vergiftung, sowie ihre Entstehungsmöglichkeiten u. gibt Hinweise für die Therapie, die im wesentlichen in der Entfernung der Vergiftungsursache besteht. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 853—55. 28/7. Berlin.) BORINSKI.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Samuel Ernest Pond, *Korrelation der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Kontraktionswelle im Muskel mit der elektrischen Leitfähigkeit des umgebenden Mediums*. Zahlreiche, ausführlich beschriebene Unterss. bestätigen die Vermutung, daß eine Korrelation zwischen Reizfortpflanzung und elektrischer Leitfähigkeit des den Muskel umgebenden Mediums besteht, denn eine Abnahme der Leitfähigkeit durch Verd. des Mediums hat eine Abnahme der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Kontraktionswelle zur Folge. (Journ. Gen. Physiol. 3. 807—26. 20/7. [20/5] Worcester, GLABK Univ.) GERLACH.

B. Ege und V. Henriques, *Vergleichende Untersuchungen über den Glucosegehalt des arteriellen und des venösen Blutes aus den Muskeln*. (C. r. soc. de

biologie 85. 610—11. 23/7. [30/6.*] Kopenhagen, Physiol. Inst. der Univ. — C. 1921. III. 892.) SPIEGEL.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. XLV. Mitteilung. Werner Nyffenegger, *Die Reaktion von schilddrüsenlosen und thymuslosen Kaninchen auf den Wärmestich*. (44. Mitt. vgl. ASHER und DURAN, Biochem. Ztschr. 106. 254; C. 1920. III. 528.) Nach Entfernung der Schilddrüse oder der Thymus oder auch beider Organe änderte sich unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen der Verlauf der n. Temperaturkurve nicht. Nach dem Wärmestich war die Steigerung der Temp. aber erheblich geringer als bei n. Tieren, ihr ganzer Verlauf stark abgekürzt; in Fällen, wo das n. Tier primär mit Senkung der Temp. reagierte, war diese beim schilddrüsenlosen Tier viel stärker ausgeprägt. Diese Veränderung tritt nicht nur nach Entfernung der Schilddrüse ein, wo sie auch schon von LOEWI beobachtet ist, sondern auch nach Entfernung der Thymus allein. (Biochem. Ztschr. 121. 41 bis 63. 15/8. [20/5.] Bern, Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. XLVI. Mitteilung. Walter Horrisberger, *Die Wirkung des Schilddrüsenhormons bei gestörtem Kohlenhydratstoffwechsel durch Phlorrhizindiabetes*. (45. Mitt. vgl. ASHER und NYFFENEGGER, Biochem. Ztschr. 121. 41; vorst. Ref.) Auch bei der weißen Ratte erzeugt Phlorrhizin, besonders nach subcutaner Injektion einer öligen Emulsion nach COOLEN, eine sehr starke, dabei äußerst konstante und andauernde Glucosurie. Dabei wird der Grundumsatz nicht gesteigert, sondern etwas verringert, ebenso der respiratorische Quotient. Wird aber gleichzeitig Schilddrüsenhormon verfüttert, so wird der Grundumsatz gesteigert, sowohl beim Vorhandensein, wie bei Fehlen von Kohlenhydratdepots im Organismus. Die Ansicht von CRAMER, daß der Steigerung des Stoffwechsels von Fetten und Eiweiß durch Schilddrüsensubstanz eine solche der Kohlenhydrate vorangehen müsse, trifft also nicht für alle Fälle zu. (Biochem. Ztschr. 121. 64—75. 15/8. [20/5.] Bern, Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

E. Freudenberg und P. György, *Kalkbindung durch tierische Gewebe*. IV. (III. vgl. Biochem. Ztschr. 118. 50; C. 1921. III. 969.) Künstlich mit Ca-Ionen angereicherter Knorpel quillt schlechter als der ursprüngliche Na-reiche, an Mg angereicherter steht in der Mitte. Alle 3 Proben zeigen im Bereich von $p_H = 4,7$ ein deutliches Quellungsminimum (isoelektrischer Punkt der Knorpel-eiweißkörper?), der mit Ca oder Mg angereicherte ist aber im Gegensatz zum nativen gegenüber Änderung der $[H]$ in seinem Quellungsvermögen in weiten Grenzen unabhängig, was aus der schlechten Dissoziationsfähigkeit der Ca- und Mg-Verbb. mit Knorpel-eiweiß abgeleitet wird. Knorpelproben in Phosphatgemischen zeigen genau dieselben Gesetzmäßigkeiten bzgl. ihres Quellungsvermögens wie in Acetat- oder Maleinatgemischen. — Getrockneter Knochen besitzt ein gewisses, aber geringes Quellungsvermögen vom Charakter des künstlich angereicherten Knorpels. (Biochem. Ztschr. 121. 131—41. 15/8. [1/6.] Heidelberg, Kinderklinik.) SPIEGEL.

E. Freudenberg und P. György, *Über Kalkbindung durch tierische Gewebe*. V. (IV. vgl. Biochem. Ztschr. 121. 131; vorst. Ref.) Die Bindung von Ca durch Knorpel kann von einer Konz. von $\frac{1}{100}$ -n. an bei dem Verhältnis von 1 Teil Trockensubstanz zu ca. 10 Teilen Lösungsmittel erfolgen; bei niedrigerer Konz. besteht zunächst Gleichgewicht der Ca-Verteilung zwischen Knorpel und Lsg., bei noch niedrigerer gibt der Knorpel Ca an die Lsg. ab. Durch tryptischen Abbau und autolytische Vorgänge im Knorpelgewebe, sowie durch Harnstoff und NH_4Cl wird die Kalkbindung gehemmt. Vf. begründet die Ansicht, daß im Organismus normal überall die Bedingungen für Verkalkung gegeben sind, und daß diese nur durch gewisse Hemmungsmechanismen (Stoffwechselprodd.) verhindert wird, bei deren Wegfall also sofort eintreten muß. (Biochem. Ztschr. 121. 142—49. 15/8. [1/6.] Heidelberg, Kinderklinik.) SPIEGEL.

José María de Corral, *Einfluß der Temperatur auf die jeweilige Reaktion des Blutes.* (Ann. soc. espanola Fis. Quim. [2] 18. 109—18. März 1920. Madrid. — C. 1921. III. 379.) A. MEYER.

H. W. C. Vines, *Die Gerinnung des Blutes.* 1. Teil. *Die Rolle des Calciums.* Die Best. des Ca-Gehaltes des Blutes erfolgte, indem der zur Aufhebung der Gerinnung notwendige Minimalzusatz von Ammoniumoxalat, bezw. der zum Eintritt der Gerinnung notwendige CaCl₂ Zusatz in Reihenvers. ermittelt wurde. Während der Gerinnung wird das im Blut vorhandene gebundene Ca in ionisiertes verwandelt. Zusatz von Oxalat, Citrat oder Fluorid in Mengen, welche das gesamte Ca des Blutes binden würden, verhindert die Gerinnung nicht. Ionisiertes Ca kann daher für die Gerinnung nicht erforderlich sein. Die gerinnungshemmenden Salze wirken in erster Linie durch Verb. mit dem Ca-haltigen Komplex. Zur Verhütung der Gerinnung ist eine viel größere Menge dieser gerinnungshemmenden Stoffe erforderlich, als dem in dem Komplex enthaltenen Ca chemisch äquivalent ist. Ca in Verb. mit einer bisher noch nicht bekannten organischen Substanz ist der maßgebende Faktor für den Beginn der Blutgerinnung; dieser Ca-Komplex entspricht wahrscheinlich der *Thrombokinese* von MORAWITZ. (Journ. of Physiol. 55. 86—99. 24/5.) ARON.

Stefan Rusznyák und Géza Hetényi, *Physikalisch-chemische Untersuchungen an Körperflüssigkeiten.* IV. *Der Zustand des Zuckers im Serum.* (III. vgl. Biochem. Ztschr. 113. 56; C. 1921. I. 587.) Die nach Vergärung des Zuckers verbleibende Restreduktion ist im Ultrafiltrat des Serums im allgemeinen derjenigen im unfiltrierten Serum gleich, die früher von RUSZNYÁK (Biochem. Ztschr. 113. 52; C. 1921. I. 587) beobachtete Verminderung der Gesamtreduktion im Ultrafiltrat muß also durch kolloidalen Zustand eines Teiles des Serumzuckers bedingt sein. Dessen Größe ist ziemlich konstant, unabhängig von der gesamten Zuckerkonz., und beträgt ca. 0,02—0,03 g in 100 g Serum. (Biochem. Ztschr. 121. 125—26. 15/8. [27/5.] Budapest, III. mediz. Klinik d. Univ.) SPIEGEL.

Loeper, Debray und J. Tonnet, *Das Lipocholesterinverhältnis des Serums der Krebskranken.* Das Verhältnis des Cholesterins zu den anderen Lipoiden ist im Serum Krebskranker, hauptsächlich infolge Vermehrung der Gesamtlipide, in der Regel wesentlich kleiner als in demjenigen n. Menschen unter sonst gleichen Bedingungen. Eine Ausnahme machen Carcinome, die mit Gallenretention verknüpft sind. In den Tumoren selbst ist dagegen das Cholesterin vielfach erheblich vermehrt. Sein Zurücktreten im Serum ist vielleicht teilweise durch radiotherapeutische Maßnahmen verursacht. (C. r. soc. de biologie 85. 423—24. 23/7.*) SPIEGEL.

H. Beumer, *Zur Frage antigener Fettwirkungen.* Mit Fettpartigenen von Tuberkelbacillen, Hefeextrakten und Tebelon ließ sich keine B. von Agglutininen im Sinne STUBERS (Biochem. Ztschr. 77. 388; C. 1917. I. 95) erzielen, die von diesem mit verseiften Bakterienfetten beobachtete Wrkg. dürfte als unspezifische, leistungssteigernde Rk. zu deuten sein. Auch die von STUBER mit seinen Prodd. erreichten abnormen Gewichtssteigerungen konnten bei Verwendung der unverseiften Fettkörper nicht beobachtet werden. Eine Steigerung der unspezifischen Serumlipase trat nach Injektion der genannten Fette, besonders der DEYCKE-MUCHSchen Partigene, weder bei gesunden Tieren, noch bei tuberkulösen Kindern ein. (Biochem. Ztschr. 121. 127—30. 15/8. [30/5.] Königsberg, Univ.-Kinderklinik.) SPIEGEL.

Calvin B. Coulter, *Die Thermolabilität des Komplements in Beziehung zur Wasserstoffionenkonzentration.* (Vgl. Journ. Physical Chem. 3. 513; C. 1921. III. 72.) Vf. untersucht den Grad der Aktivität des Komplements, das in der Euglobulinfraktion als Mittelanteil und in der Pseudoglobulin- und Albuminfraktion als Endanteil im Blutsrum enthalten ist. Die Unterss. werden bei verschiedenen H-Ionen-

konzentrationen an Meerschweinchenblut nach einer modifizierten Methode von BROOKS ausgeführt. Die Zerstörung, die das Komplement bei Erhitzen seiner Verdünnung mit destilliertem W. erleidet, erfolgt bei einer $[H^+]$ von $pH = 6,1-6,4$. Sie hängt von der relativen Erhaltung der Funktion des Mittelanteils bei dieser Konz. ab. Wahrscheinlich stellt diese Rk. den isoelektrischen Punkt einer Verb. des Euglobulins mit irgend einer in dem Serum enthaltenen Substanz dar. Bei der Thermoinkaktivierung reagieren hauptsächlich oder nur die Ionen der Euglobulinverb., und diese verbinden sich mit Substanzen aus der Pseudoglobulin- und Albuminfraktion. Das Verb. des Euglobulins ist verschieden in Ggw. von Anionen und Kationen; in sauren Lsgg. wächst die Zerstörung durch Hitze ebenso schnell wie die Acidität sowohl mit als auch ohne Zusatz von NaCl. In alkal. Lsgg. schützt NaCl das Komplement vor Zerstörung infolge des Rückganges der Euglobulinionisation. (Journ. Gen. Physiol. 3. 771-82. 20/7. [12/5.] Brooklyn, Hoagland Lab.) GER.

J. Forssman, *Zur Chemie der Wassermannreaktion*. Die bei der WASSERMANNschen Rk. wirksame Substanz folgt zwar bei der Ausfällung durch Dialyse wie durch Essigsäure den Globulinen, ist aber selbst kein solches, sondern offenbar nur durch sie niedergefallen. Während verd. A., wie schon BERZELIUS u. SCHILLINGER (Biochem. Ztschr. 90. 215; C. 1919. II. 153) fanden, die positive Rk., und zwar ebenso in eingetrockneten Seren wie in ausgefallten Bodensätzen, aufhebt, wird sie durch absol. A. im eingetrockneten Serum u. oft auch in Bodensätzen nicht beeinflusst; wo sie verschwunden ist, läßt sie sich nicht wieder herstellen. Ä. verwandelt negative Seren in positive, die Rk. wird aber beim Inaktivieren wieder negativ, ebenso wie die nach der Behandlung mit Ä. unter gewissen Umständen auftretende Selbsthemmung. Behandlung mit Ä. und Abgießen der ätherischen Lsg. beseitigt bei Cerebrospinalfl. und Lsgg. von Bodensätzen vorhandene positive Rk. mehr oder weniger vollständig, während sie bei Abdampfen des Ä. zusammen mit den durch Ä. negativ gewordenen Fll. wieder hervortritt. Negative Fll. werden durch Ä. nicht beeinflusst. (Biochem. Ztschr. 121. 180-214. 15/8. [8/6.] Lund [Schweden], Pathol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

G. Peritz, *Über Lipoide. Zur Frage der pseudonegativen Wassermannschen Reaktion*. Zusammenfassender Vortrag über die Rolle der Lipoide im gesunden u. kranken Organismus. Lecithinämien treten auf: bei chronischen Geisteskranken, Epilepsie, Infektionskrankheiten (Diphtherie, Tuberkulose), Diabetes, Nephritis, Narkose und Lues. Ihre Entstehung ist so zu denken, daß lipoidophile Substanzen Lipoide der Zellmembran adsorbieren, und dann das Adsorptionsprodukt aus der Zellmembran ausgestoßen wird. Bei keiner Lipoidämie, außer bei der Lues, entsteht ein Antikörper gegen Organlipoid. Die Bindung Lipoid-Antikörper erfolgt nicht nur im Reagensglas, sondern auch im Serum, das beweisen die Lipoidämien bei der Lues. Mit der WASSERMANNschen Rk. der MEINICKESchen u. SACHS-GEORGISCHEN Rk. werden die im Überschuß vorhanden, nicht an Lipoid gebundenen Antikörper festgestellt, nicht die schon im Körper an Lipoid gebundenen. Fehlen freie Antikörper, und sind nur an Lipoid gebundene im Serum vorhanden, so erhält man fälschlich eine negative Rk., die sog. „pseudonegative Rk.“. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 859-60. 28/7. Berlin, Charité.) BORINSKI.

Fritz Koester, *Altuberkulin bei Epilepsie*. Epilepsie galt bisher als Kontraindication für Tuberkulinbehandlung. Vf. berichtet über eine Anzahl von Fällen, in denen er die Immunisierungskur bis zur absol. Maximaldosis durchführte. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 956-57. 18/8. Düren, Rhld., Rheinische Provinzialheil- und Pflegeanst.) BORINSKI.

W. Düll, *Zur Behandlung der Lungentuberculose mit den Partialantigenen nach Deycke-Much*. Die Partigentherapie nach DRYCKE-MUCH ist bei gewissen Fällen von Lungentuberculose, vor allem cirrhotisch und knotig-proliferativen Charakters,

ein brauchbares Mittel, die Heilungstendenz zu unterstützen u. anzuregen. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 921—23. 11/8. Heilstätte Wasach bei Oberatdorf.) BORINSKI.

Julius Citron, *Die erfolgreiche Behandlung eines Falles von Gonokokkensepsis mit Meningokokkenserum*. Ein Fall von schwerer Gonokokkensepsis wurde, nachdem andere Behandlungsweisen versagt hatten, durch einmalige Injektion von 50 ccm Meningokokkenserum geheilt. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 891. 4/8. Berlin, Charité.) BORINSKI.

F. Bibliographie.

- Amadori, M.**, *Chimica generale*. Padova 1921. 8. (L. 17.)
— *Chimica inorganica*. Padova 1921. 8. (L. 12.)
- Astruc, A.**, *Traité de Pharmacie galénique*. 2 volumes. Paris 1921. 8. (Fr. 55.)
- Barnett, E. De Barry**, *A textbook of organic Chemistry*. Philadelphia 1921. 8. (Doll. 5.)
- Bauer, H.**, *Geschichte der Chemie*. I. Von den ältesten Zeiten bis LAVOISIER. 3. verbesserte Auflage. Berlin (Sammlung GÖSCHEN, Band 264) 1921. kl. 8. 100 SS. Mark 4,20.
- Bedin, J.**, *Analyse des caoutchoucs bruts et manufacturés*. Paris 1921. 8. (Fr. 2,50.)
- Beiträge zur Metallurgie und andere Arbeiten auf chemischem Gebiet**. Festgabe zum 60. Geburtstag für Prof. Dr. HANS GOLDSCHMIDT, herausgegeben von O. NEUSS. Dresden 1921. 80 SS. mit Porträt u. 11 Abbildungen. Mark 15.
- Bohr, N.**, *Abhandlungen über Atombau aus den Jahren 1913—1916*. Autorisierte deutsche Übersetzung mit einem Geleitwort von N. BOHR und H. STINTZING. Braunschweig 1921. gr. 8. XX u. 155 SS. Mark 20.
- Born, A.**, *Allgemeine Geologie u. Stratigraphie*. Dresden 1921. 8. X u. 145 SS. Mark 20.
Wissenschaftliche Forschungsberichte. Naturwissenschaftliche Reihe. Bd. 2.
- Brion, G.**, *Luftsalpeter. Seine Gewinnung durch den elektrischen Flammenbogen*. 2. verbesserte Auflage. Berlin (Sammlung GÖSCHEN, Band 616) 1921. kl. 8. 128 SS. Mark 4,20.
- Brylants**, *Traité élémentaire de Chimie. Tome 1: Chimie organique. Partie 1. Métalloïdes*. Paris 1921. 8. (Fr. 36.)
- Calcagni, L. G.**, *Tratatto di Chimica generale e inorganica*. Torino 1921. 8. (L. 50.)
- Cathcart, P.**, *The Physiology of Protein metabolism*. London 1921. 8. (12 s. 6 d.)
- Cloos, H.**, *Der Mechanismus tiefvulkanischer Vorgänge*. Braunschweig (Sammlung VIEWEG, Heft 57) 1921. 8. IV und 95 SS. mit 1 Karte und 24 Zeichnungen. Mark 18.
- Crook, Th.**, *Economic Mineralogy. A practical guide to the study of useful minerals*. London 1921. 8. w. illustrations a. diagrams.
- Dingler, H.**, *Physik und Hypothese. Versuch einer induktiven Wissenschaftslehre nebst einer kritischen Analyse der Fundamente der Relativitätstheorie*. Berlin 1921. gr. 8. XI u. 200 SS. Mark 30.
- Ehrsam, R.**, *La chimie du Savonnier et le commerce de corps gras*. Paris 1921. 8. (Fr. 48.)
- Faserforschung**. *Zeitschrift für Wissenschaft und Technik der Faserpflanzen und der Bastfaserindustrie*. Herausgegeben vom Forschungsinstitut Sorau N. L. Schriftleitung F. Tobler und E. Schilling. Leipzig. — Jahrgang 1: 1921 (4 Hefte). Inlandspreis Mark 30, Auslandspreis Mark 60.
- Ficker, M.**, *Einfaches Hilfsmittel zur Ausführung bakteriologischer Untersuchungen*. 3., umgearbeitete Auflage. Leipzig 1921. 8. VII u. 102 SS. Mark 9.

- Fischer, F., und Schrader, H.,** Die Entstehung u. chemische Struktur der Kohle. Essen 1921. 8. 35 SS. mit Figg. Mark 5.
Erweiterter Sonderdruck aus der Zeitschrift „Brennstoffchemie“.
- Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie an Hand der Deutschen Reichspatente** dargestellt. Mit Fachgenossen bearbeitet u. herausgegeben von **A. Bräuer** u. **J. D'Ans.** Band I: 1877—1917. Teil 1. Berlin 1921. Lex. 8. VIII u. 1184 SS. mit Figg. Mark 460.
- Georgievics, G.,** Kurzgefaßtes Lehrbuch der Farbenchemie. Wien 1921. gr. 8. Mark 25.
- Graetz, L.,** Die Elektrizität und ihre Anwendungen. 20., umgearbeitete Auflage. Stuttgart 1921. gr. 8 mit 717 Abbildungen. Halbleinenband. Mark 60.
- Grossmann, H., und Wreschner, M.,** Die anomale Rotationsdispersion. Stuttgart (Samml. chem. Vortr.) 1921. gr. 8. 56 SS. mit 11 Figg. Mark 5.
- Groth, H., und Mieleitner, K.,** Mineralogische Tabellen. München 1921. 8. III u. 175 SS. Mark 30,50.
- Haas, P.,** An introduction to the chemistry of Plant products. Volume I: On the nature and significance of the commoner organics compounds of plants. 3. Edition. London 1921. 8. (16 s.)
- Hall, F.,** Lead ores. London (Monographies on mineral resources) 1921. 8. (3 s.)
- Hammarsten, O.,** Lehrbuch der physiologischen Chemie. Unter Mitwirkung von **G. Hedlin** herausgegeben. 9., umgearbeitete Auflage. Band I. München 1921. gr. 8. Mark 48.
- Haselhoff, E.,** Agrikulturechemische Untersuchungsmethoden. 2. Auflage. Berlin (Sammlung GÖSCHEN, Band 470) 1921. kl. 8. 128 SS. Mark 4,20.
- Keilhack, K.,** Lehrbuch der praktischen Geologie, Arbeits- und Untersuchungsmethoden auf dem Gebiete der Geologie, Mineralogie u. Paläontologie. 4., neu bearbeitete Auflage (in 2 Bänden). Band I. Stuttgart 1921. Lex. 8. XII u. 548 SS. mit 221 Abbildungen u. 2 farbigen Doppeltafeln. Mark 70.
- Kirchberger, P.,** Was kann man ohne Mathematik von der Relativitätstheorie verstehen. Mit einem Geleitwort von **M. von Laue.** 2., vermehrte Auflage. Karlsruhe i. B. 1921. 8. VII u. 88 SS. Mark 8.
- Laboratoriumsbücher für die chemische u. verwandte Industrien.** Herausgegeben von **M. Wohlgemuth.** Band II. 2., verbesserte Auflage. Halle 1921. gr. 8. X. u. 93 SS. Mark 15,60.
Nissenson, H., Laboratoriumsbuch für den Metallhüttenchemiker. 2., verbesserte Auflage.
— Dasselbe. Band III. 2. Auflage. Halle 1920. gr. 8. VII u. 79 SS. mit 5 Figg. Mark 16,40.
Simon, O., Laboratoriumsbuch für die Industrie der Riechstoffe.
- Laack- und Farben-Rundschau.** Internationale Monatschrift. Redakteur: **H. Hinrichsen.** Berlin. 4. — Jahrgang 1: 1921—1922 (12 Nr.). Mark 24.
- Lehner, A.,** Tafeln zum Bestimmen von Mineralien mittels äußerer Kennzeichen. 1921. gr. 8. 72 SS. Mark 10.
- Linker, A.,** Das erste Lehrbuch von der Lehre der Elektrizität auf Grundlage der Elektronentheorie. Hagen, Westf., 1921. 8. X u. 200 SS. mit 79 Abbildungen. Gebunden. Mark 36.
- Marshall, A.,** A Dictionary of Explosives. Philadelphia 1921. 8. (Doll 3,75.)
- Mc Dougall, H.,** Thermodynamics and Chemistry. New York 1921. 8. (Doll. 5,50.)