

# Chemisches Zentralblatt.

1921 Band III.

Nr. 16.  
(Wiss. Tell.)

19. Oktober.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

J. H. Beal, John Uri Lloyd, Robert H. Bradley, Henry M. Whelpley, Simon N. Jones und H. V. Arny, *George Beecher Kauffman*. Nachrufe auf Prof. GEO. B. KAUFFMAN. (Midl. Drugg. and Pharm. Rev. 55, 208—11. Juni. Urbana [Ill.]. Cincinnati [Ohio]. Toledo [Ohio]. St. Louis [Mo.]. Louisville [Ky.]. New York.) MANZ.

Ivan D. Margary, *Das periodische System. Eine mit der Atomstruktur besser übereinstimmende Anordnung*. Die Ergebnisse der Atomforschung fordern, daß die Edelgase rechts von den Elementen der VII. Gruppe ihren Platz finden. Dabei kommt gleichzeitig das He in eine Horizontalreihe mit dem oberhalb des Li stehenden H und bildet mit diesem eine nur aus diesen beiden Elementen bestehende Periode. (Philos. Magazine [6] 42, 287—88. August. [16/5.] Oxford, Exeter College.) BÖTTGER.

A. M. Williams, *Die Änderung der Gleichgewichtskonstante in verdünnten Lösungen durch Druck*. Die von PLANCK u. RICE (Trans. Faraday Soc. 12, 318) entwickelten Formeln für die Änderung der Gleichgewichtskonstante einer Rk. in verd. Lsg. mit dem äußeren Druck stimmen nicht überein. Vf. untersucht die Formel von RICE auf ihre Richtigkeit u. kommt zu dem Resultat, daß kein Fehler, sondern eine falsche Interpretation der Formelgrößen vorliegt. RICE betrachtet ein System aus mehreren Gefäßen, die durch semipermeable Membranen getrennt sind, so daß beim Eintreten einer Rk. eine Änderung des Volumens dem hydrostatischen Druck entsprechend in den verschiedenen Gefäßen eintritt, während PLANCK konstanten Druck hat. Vf. entwickelt einen anderen Beweis des Theorems, ausgehend von der Annahme  $pV = RT$ . (Trans. Faraday Soc. 16, II, 458—61. Februar 1921. [14/6.\* 1920.] Edinburgh, Univ., Chem. Dep.) ZAPPNER.

G. Rebonl und R. Luce, *Einfluß der geometrischen Gestalt fester Körper auf die chemischen Veränderungen, die sie erfahren*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156, 1376; C. 1913, II, 202.) Der früher für die Einw. von gasförmigen auf feste Körper gefundene Satz, daß die *Reaktionsgeschwindigkeit* da am größten ist, wo der Krümmungsradius des festen Körpers den kleinsten Wert hat, gilt auch für die Einw. von Fl. auf feste Körper. Das Verf. bei der Unters. war dem zuvor angewandten gleich. Ein Körper von einfacher geometrischer Gestalt (Platte, Prisma, Pyramide, Kegel usw.) taucht in die Fl., auf die er nur langsam und unter B. einer durchsichtigen Salzschiebt einwirkt. Aus den Interferenzfarben wird auf die Dicke der Schicht an den verschiedenen Stellen des festen Körpers geschlossen. Untersucht wurden Ag und Cu in Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>- und J<sub>2</sub>-haltigen Lsgg., sowie in Lsgg. von H<sub>2</sub>S und von Sulfiden, die Fällung von Salzen durch Metalle und ähnliche Vorgänge. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172, 917—18. 11/4.) BÖTTGER.

Felix-Joachim de Wisniewski, *Mechanische Definition des flüssigen und gasförmigen Aggregatzustandes*. Vf. bildet als charakteristischen Ausdruck  $h = H_0 - K$ , wo  $H_0$  die Gesamtenergie eines Systems von  $N$ -Molekülen und  $K$  die in der Formel für die potentielle Energie des Systems auftretende Integrationskonstante ist. Vf. leitet ab: Ist  $h > 0$ , so sucht sich das System unbegrenzt auszudehnen (Gaszustand), ist  $h < 0$ , ist das Volumen des Systems begrenzt (fl. Zustand). Der kritische Zustand ist durch  $h = 0$  gekennzeichnet. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 3, 256—61. Mai-Juni. Warschau.) WOHL.

H. W. Gillett, *Emulsionen und Suspensionen mit geschmolzenen Metallen*. (Journ. Physical Chem. 20. 729—33. Dez. 1916. — C. 1918. I. 310.) RÜHLE.

S. E. Sheppard, *Emulsionierung durch Adsorption an einer Öl-Wasser-Zwischenfläche*. Schüttelt man Nitrobenzol mit verd.  $H_2SO_4$  von gleicher D., so bleibt die Emulsion weit länger beständig, als wenn die DD. beider Fll. voneinander verschieden sind. Man kann die Beständigkeit durch den Zusatz von in W. wl. Salzen ( $CaSO_4$ ,  $PbSO_4$ ), die vermutlich Komplexe mit den Säuren bilden, noch erheblich steigern. Die Emulsion bleibt beim ruhigen Stehen unbegrenzt lange bestehen, trennt sich aber allmählich beim langsamen Schütteln. Wass. HCl von der D. 1,19 verhält sich ebenso. Beim längeren Stehen altert die Emulsion unter B. größerer Teilchen, wobei eine teilweise Entmischung eintritt. Die günstigsten Mischungsverhältnisse bei Anwendung verd.  $H_2SO_4$  liegen in der Nähe gleicher Volumina beider Fll. Die Ergebnisse der Verss. stehen im Einklang mit BANCROFTS Theorie der der Peptisierung, derzufolge die Adsorption an der Berührungsfäche zweier Fll. Emulsionierung zu bewirken vermag. Beim Altern nähert sich der Zustand des untersuchten Systems demjenigen von PICKERINGS Emulsionen mit dem Unterschied jedoch, daß die Dispersität in ihm erheblich geringer ist. (Journ. Physical Chem. 23. 634—39. Dezember. [2/8.] 1919. Rochester, N. Y.) BÖTTGER.

Wilder D. Bancroft, *Adsorption in Vakuumröhren*. Kritische Betrachtung der Versuchsergebnisse, welche SWINTON (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 79. 134 und 81. 453; C. 1909. I. 979) erhalten hat. Vf. stellt die folgenden Sätze auf: In einer CROOKESschen Röhre können die Gasbläschen bis etwa 0,1 mm tief in die Glaswand getrieben werden; sie werden beim Pulverisieren des Glases wieder in Freiheit gesetzt. Es ist indes nicht festgestellt, ob die Glasmasse die Bläschen allseitig umgibt, so daß sie von dem inneren Teil der Röhre vollständig getrennt sind, oder ob sich die von den Gasbläschen erzeugten Löcher in der Glaswand hinter ihnen wieder schließen. Im ersten Fall liegt rein mechanischer Einschluß, im zweiten dagegen Adsorption vor. He- und  $H_2$ -Röhren verhalten sich ähnlich. (Journ. Physical Chem. 22. 345—47. Mai 1918. Boston, CORNELL Univ.) BÖ.

Kei Iokibé und Sukeáki Sakai, *Der Einfluß der Temperatur auf den Torsionsmodul und die Viscosität fester Metalle*. Es werden durch Ausmessung von Torsionsschwingungen der Torsionsmodul und das logarithmische Dekrement der Dämpfung an Drähten, die mit Wärmeschutzvorrichtungen in dem Kanal eines elektrischen Widerstandsofens aufgehängt sind, von gewöhnlicher Temp. bis höchstens  $750^\circ$  gemessen. Zur Unters. kommen Cu, Zn, Al, Au, Ag, Pt, Pt-Rh, W, Ni, Fe rein und 3 Stahlsorten. Alle Drähte wurden vor dem Vers. im Vakuum auf höhere Temp. erhitzt. Der Torsionsmodul aller Metalle nimmt mit steigender Temp. beschleunigt, in einer parabolischen Kurve, ab. Bei Metallen mit niedrigem F. zielt die Kurve auf den Torsionsmodul 0 im F. Um die Dämpfung durch Luft zu eliminieren, wird bei gewöhnlicher Temp. das logarithmische Dekrement  $\lambda$  an variablen Drahtlängen im Vakuum bestimmt. Es nimmt fast linear mit der Amplitude der Schwingung zu; diese Zunahme ist um so größer, je höher die Temp. ist. Diese Veränderlichkeit liegt teils an zu großen Schwingungsweiten, teils an Energieverlusten durch die Aufhängung. Durch Vers. mit langen Drähten läßt sich das logarithmische Dekrement auf die Amplitude 0 extrapolieren, und daraus nach einer Formel von HONDA der Viscositätskoeffizient berechnen.  $\lambda$  nimmt etwa umgekehrt proportional dem an den Draht gehängten Gewichte ab. Bei den meisten Metallen nimmt es mit steigender Temp. zu; bei solchen mit hohem F. nimmt es erst bis zu einem Minimum ab, um dann rasch zu steigen. Vff. führen die Abnahme auf Verringerung der Molekularkräfte durch die Temp. wie bei Fll. zurück, die Zunahme auf ein zunehmendes Ungeordnetwerden des dämpfungsfreien idealen

Krystallgitters. Bei ferromagnetischen Substanzen wurden  $\lambda$  und der Torsionsmodul durch die bei steigender Temp. sich vollziehenden magnetischen Umwandlungen vermindert. Von dem ganzen Gebiet wird eine Literaturübersicht gegeben. (Science reports of the Tôhoku imp. Univ. [1] 10. 1—28. März. Iron and Steel Research Institute.)

WOHL.

Karl Frødenhagen, *Theorie des elektrolytischen Ionenzustandes und die Berechnung der elektrolytischen Lösungskonstanten, sowie damit zusammenhängender Größen aus chemischen Verwandtschaften.* (Vgl. Ann. der Physik 17. 285 und 332; C. 1905. II. 426). Die im Gaszustande allein stattfindende Dissoziation einer Verb. in zwei neutrale Komponenten geht im fl. Zustande durch die VAN DER WAALSschen (elektrischen) Anziehungskräfte nach Maßgabe letzterer in Ionendissoziation über. Das Verhältnis der Ionen- zur Gesamtdissoziation, der Kopplungsfaktor, der auch für den Ionenzustand einer in dem Stoff gel. Verb. maßgebend ist, ist für die Leitfähigkeit entscheidend. Die Abnahme des Kopplungsfaktors mit der Temp. bedingt das experimentell vielfach bestätigte Auftreten eines Maximums der Leitfähigkeit bei einer bestimmten Temp. Der Kopplungsfaktor regelt auch die Größe der DEE, die, wie mehrfach gezeigt, sich parallel den VAN DER WAALSschen Anziehungskräften ändert, wobei die DEE. von Lösungsmittel und verd. Lsg. etwa gleich sind (DRUDE, Ztschr. f. physik. Ch. 23. 267; C. 97. II. 245). Um einen Nullpunkt des elektrolytischen Potentials festzulegen, werden die elektrolytischen Lösungskonstanten  $P_A$  und  $P_K$  beider Ionen des Lösungsmittels, also ihre Potentiale gegen gleiche Konz. ihrer neutralen Form im gasförmigen Zustande, einander gleichgesetzt. Dadurch wird die elektrolytische Lösungskonstante des Lösungsmittels  $P_L = P_A = P_K$ . Eine loc. cit. gegebene Gleichung, die das Verhältnis der Verwandtschaftskonstanten einer Verb. in zwei koexistierenden Phasen gleichsetzt der reziproken Verteilungskonstanten der ungespaltenen Verb. auf beide Phasen, ist von P. WALDEN (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 34; C. 1921. III. 843) verifiziert worden. Nach dieser Gleichung hat das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz nur strenge Gültigkeit, wenn die Lösungskraft des Lösungsmittels durch Auflösen der betreffenden Verb. nicht geändert wird.

Löst man das Element  $E$  in dem Stoff  $AB$  ( $A = \text{Anion}$ ,  $B = \text{Kation}$ ) und läßt es auch an der Dampfphase teilhaben, und nennt man die Verwandtschaftskonstante von  $EA$  im Dampf  $k_1$ , in der Fl.  $k_1'$ , die von  $EB$  im Dampf  $k_2$ , in der Fl.  $k_2'$ , bezeichnet man den Verteilungsfaktor von  $EA$  auf Fl. und Dampf mit  $\alpha$ , den von  $EB$  mit  $\beta$  und versteht unter  $P_{E^+}$  und  $P_{E^-}$  die elektrolytischen Lösungskonstanten der beiden möglichen Ionen von  $E$  in Lsg., multipliziert mit  $P_L$ , so macht Vf. die Annahme, daß im Grenzfall eines vollkommenen elektrolytischen Lösungsmittels, das gar keine neutralen Zerfallsprodd. bildet,  $k_1' = k_2'$  wird, wodurch der Zustand eines dem Lösungsmittel fremden Ions definiert ist. Denu es folgt aus der Annahme mit Hilfe einer von ROTHMUND (Ztschr. f. physik. Ch. 31. 89) abgeleiteten Gleichung:

$$\alpha = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}; \beta = \sqrt{\frac{k_2}{k_1}}; P_{E^+} = \frac{k_1}{k_2}; P_{E^-} = \frac{k_2}{k_1}.$$

Dieses Resultat wird auch auf mehrwertige Ionen, Ionen variabler Wertigkeit (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 29. 432; C. 1902. I. 693) und zwei verschiedene Ionen (Salz) in Lsg. angewandt. Auf den letzten Fall läßt sich die Annahme  $k_1' = k_2'$  nicht erweitern, so daß die Theorie nur rohe Schlüsse zuläßt. Die elektrolytische Spannungsreihe der Elemente ist bestimmt durch die Differenz der chemischen Verwandtschaft zur Hydroxylgruppe und zum Wasserstoff und läßt sich aus diesem Gesichtspunkte heraus richtig anordnen. Danach glaubt Vf., daß Carbide in Schmelzen, zu deren Komponenten  $C$  sehr verschiedene Verwandtschaft

hat, z. B. in LiH, C-Ionen bilden könnten. (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 38—69. 6/5. [25/3.] Leipzig.) WOHL.

**Rudolf Keller**, *Acidität und Basizität*. BEUTNER (vgl. Die Entstehung elektrischer Ströme in lebenden Geweben, Stuttgart, ENKE 1920) hat Konzentrationsketten dargestellt, die jenen von NERNST, HABER u. a. gleichen bis auf eine schlecht leitende, nicht wss. Mittelschicht. Der positive Pol war bei Mittelschichten vom Typus Salicylaldehyd immer auf der konzentrierteren Seite, bei Mittelschichten vom Typus Anilin immer auf der Seite des verdünnteren Elektrolyts. Es wird hier also gezeigt, daß Basen und Säuren nichtdissoziiert nicht bloß neutral sind. Es erscheinen bei BEUTNER — in die herrschende Lehre übertragen — die stärksten Säuren am Basenpol und die stärksten Basen am Säurepol, je nach der Ladung der nicht wss., niedrig dielektrischen Mittelschicht.

Ältere Verss. wieder aufnehmend und ergänzend, kommt Vf. zu folgenden Anschauungen: 1. Für die Ermittlung des elektrischen Ladungssinnes, bezw. der Acidität einer Kombination: Gelöstes — Lösungsmittel ist nicht bloß die innere chemische Konst. des Gelösten in Betracht zu ziehen, sondern ebenso die chemische Konst. des Lösungsmittels, die besonders bei nahezu amphoterem Gelösten ausschlaggebend zu sein scheint. 2. kommt in Betracht die Differenz der DEE. zwischen Gelöstem und Lösungsmittel nach dem Gesetz von COEHN (1898) auch diese tritt am wirkungsvollsten in Erscheinung bei amphoterem oder nicht dissoziiertem oder gar assoziiertem Gelösten. Sie scheint in der Größenordnung von 60—70 Millivolt zu liegen. 3. Die sog. basischen Farbstoffe wandern in W. gewöhnlich zur Anode, sind also nach der herrschenden Terminologie sauer, insbesondere die grobdispersen, nicht dissoziierten Farbkolloide; die sog. saueren Farbstoffe sind größtenteils basisch oder amphoter. Gewisse saure Farbstoffe, z. B. Pikrinsäure, Martiusgelb, Aurantia, sind wirklich sauer, d. h. negativ, zur Anode wandernd. 4. Die Capillarregel von FICHTER-SAHLBOM (Kolloidchem. Beihefte 2. 79; C. 1911. I. 424) ist genau richtig beschrieben, aber falsch definiert, da sich inzwischen die richtige Elektropolarität der Farbstoffe herausgestellt hat. Alle, die experimentell Capillarverss. beschreiben, berichten auenahmslos, daß sie die negativen Stoffe gleich nach dem Eintauchen auf dem Papierstreifen vorfinden, die neutralen oberhalb, die positiven ebenfalls oben, bei stark positiven mit einer Anschoppung ganz oben. In dieser richtigen Form gilt die Regel nicht nur für Kolloide, sondern auch für Ionendispersoide. Tatsächlich hat schon GOPPELSBROEDER die stärksten Säuren unten in der Anodenregion vorgefunden. 5. Selbst die stärksten Säuren und Basen, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, lassen sich im richtigen Dispersionsmittel auf den ihrer Natur entgegengesetzten Wanderungssinn bringen. Man kann Konzentrationsketten nach BEUTNER aufbauen, in denen die stärksten Säuren sich wie Basen verhalten u. umgekehrt. (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 338—51. 27/7. 21/6. [Mai] Prag.) BREHMER.

**Jnanendra Chandra Ghosh**, *Eine allgemeine Theorie der Elektrolytlösungen*. Vf. entwickelt eine neue elektrolytische Lösungstheorie auf Grund des Gedankens, daß in Lsgg. starker Elektrolyte nur Ionen, die elektrischen Anziehungskräften unterliegen, existieren, während man es bei den mittelstarken u. schwachen Elektrolyten mit einem Gleichgewicht zwischen einer nichtpolaren Form, die ein Nichtelektrolyt ist, und einer polaren Form, die sich wie ein starker Elektrolyt verhält, zu tun hat.

Wenn ein Salz in einem Lösungsmittel aufgelöst wird, spaltet es sich vollständig in Ionen auf. Es bestehen zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen elektrische Anziehungskräfte, die ein charakteristisches Potential  $A$  im Innern der Lsg. bewirken. Der Ausdruck  $e^{-\frac{A}{nRT}}$  gibt den Bruchteil der

Gesamtzahl von Ionen an, die eine genügende kinetische Energie besitzen, um dieses elektrische Kraftfeld zu überwinden u. durch den Querschnitt der Lsg. hindurchzugehen imstande sind.

Um die absolute Größe  $A$  bei verschiedenen Verdünnungen zu berechnen, wird angenommen, daß die entgegengesetzt geladenen Ionen eines Moleküls ein elektrisches Dublett bilden. Die Entfernung zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen in einem ein-einwertigen Salz wie KCl ist, unter Voraussetzung ihrer Anordnung in einem kubischen Raumbgitter:

$$r = \sqrt[3]{\frac{V}{2N}},$$

worin  $2N$  die Anzahl der vorhandenen Ionen u.  $V$  die ccm Lsg., die ein Grammolekül enthalten, bedeuten. Die Arbeit, die zur Trennung aller vorhandenen Ionen auf unendliche Entfernung erforderlich ist, ist:

$$A = \frac{NE^2}{D \cdot r} = \frac{NE^2 \sqrt[3]{2N}}{D \sqrt[3]{V}}, \quad (1)$$

wo  $e$  die absol. elektrische Ladung u.  $D$  die DE. des Lösungsmittels bedeutet.

In ein-zweiwertigen Salzen vom Typus  $\text{BaCl}_2$  entsprechen jedem Molekül zwei elektrische Dublette Cl-Ba-Cl. Bei Anordnung der Bariumionen in einem flächenzentrischen kubischen Raumbgitter mit den Chlorionen in den Zentren der Einheitswürfel wäre die zur Trennung aller Ionen auf unendliche Entfernung erforderliche Arbeit:

$$A = \frac{3N \cdot E^2 \cdot 2 \sqrt[3]{2N}}{D \cdot \sqrt[3]{3} \sqrt[3]{V}}. \quad (2)$$

Die molekulare Leitfähigkeit elektrolytischer Lsgg. Mit zunehmender Verdünnung nimmt das Potential  $A$  dauernd ab, u. die Anzahl der freien Ionen zu, bei unendlicher Verdünnung, wo  $A = 0$  ist, leiten alle Ionen, es wird dann der Dissoziationsgrad:

$$\frac{\mu_v}{\mu_\infty} = e^{-\frac{Av}{nRT}} = a. \quad (3)$$

Das Verhältnis  $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$  wird nach ARRHENIUS als Aktivitätskoeffizient bezeichnet. Vf. setzt die oben für ein-einwertige u. ein-zweiwertige Salze abgeleiteten  $A$ -Werte in folgende Gleichung ein:

$$A_v = nRT \ln \frac{\mu_\infty}{\mu_v} \quad (4)$$

und bringt dieselbe in die Form:

$$\frac{NE^2 \sqrt[3]{2N}}{2RTD} \left\{ \frac{1}{\sqrt[3]{V_1}} - \frac{1}{\sqrt[3]{V_2}} \right\} = \ln \frac{\mu_{v2}}{\mu_{v1}}, \quad (5)$$

bezw.

$$\frac{6NE^2 \sqrt[3]{2N}}{3RT \sqrt[3]{3D}} \left\{ \frac{1}{\sqrt[3]{V_1}} - \frac{1}{\sqrt[3]{V_2}} \right\} = \ln \frac{\mu_{v2}}{\mu_{v1}}. \quad (6)$$

Die mittels dieser Gleichungen berechnete Leitfähigkeit mehrerer Salze bei verschiedenen Verdünnungen stimmen mit den beobachteten Werten befriedigend überein.

Der Temperaturkoeffizient des Aktivitätskoeffizienten in wss. Lsgg. Bei zunehmender Temp. nimmt infolge der Abnahme der DE. des W. der Aktivitätskoeffizient schwach ab. Unter der Annahme, daß die DRUDEsche Formel  $D_1 = D_{18} \{1 - 0,00436(t - 18) + 0,0000117(t - 18)^2\}$  bis hinauf zu  $100^\circ$  gilt, be-

rechnet Vf. auf Grund der von ihm definierten  $A$ -Werte die Aktivitätskoeffizienten von  $KCl$ -Lsgg. bei 18 und 100°. Die Übereinstimmung derselben mit den von NOYES u. COOLIDGE (Ztschr. f. physik. Ch. 46. 323; C. 1904. I. 626) beobachteten Werten ist bemerkenswert.

Die elektrische Leitfähigkeit nicht wss. Lsgg. Die einzige Eigenschaft des Lösungsmittels, die in die Gleichungen (5) u. (6) eingeht, ist seine DE. Schon NERNST sprach den Gedanken aus, daß die DE. eines Lösungsmittels sein Dissoziationsvermögen bestimmt. Es folgt eine Berechnung der molekularen Leitfähigkeit von  $NaJ$ ,  $NaBr$ ,  $KJ$ ,  $SrJ_2$  und  $HCl$  in  $A$ . oder  $CH_3OH$ . Die Ergebnisse bestätigen die Richtigkeit der Gleichungen (5) und (6).

Für Tetraäthylammoniumjodid stimmt die Änderung der äquivalenten Leitfähigkeit mit der Verdünnung, wie sie sich nach Gleichung (5) berechnet, nicht mit den beobachteten Werten überein. Nimmt man indessen an, daß das  $N(C_2H_5)_4J$  zuerst Polymerisation erfährt, u. daß dann das Doppelmolekül als ternärer Elektrolyt dissoziiert nach der Gleichung  $[N(C_2H_5)_4J]_2 = 2N(C_2H_5)_4 + J_2''$ , so stimmen die nach Gleichung (6) berechneten Werte mit den praktisch gefundenen überein.

Die von WALDEN gemachte Beobachtung, daß, wenn Lsgg. eines u. desselben Normalelektrolyten (Tetraäthylammoniumjodid) in verschiedenen Lösungsmitteln denselben Dissoziationsgrad besitzen, für alle Lösungsmittel das Prod.  $D\sqrt[3]{V} = K$  ist, legt Vf. auf Grund seiner Theorie dahin aus, daß für den gleichen Wert von  $\alpha$  (Dissoziationsgrad) die Größe  $D\sqrt[3]{V}$  unabhängig von der Natur des Lösungsmittels ist.

Werden zwei Salzlsgg. von der gleichen Äquivalentkonz. vermischt, so ändert sich der Aktivitätskoeffizient nicht. Es folgt eine Erörterung der Löslichkeitssätze von NOYES (Ztschr. f. physik. Ch. 6. 243 [1890] u. NERNST (Ztschr. f. physik. Ch. 4. 379 [1889]), die den Einfluß von Salzen auf die Löslichkeit anderer Salze behandelt. Es wird weiter die Frage der Lichtabsorption durch Salzlsgg. unter Würdigung der Arbeiten von BJERRUM behandelt.

Die Änderung der äquivalenten Leitfähigkeit mit der Verdünnung wird für wss. Lsgg. starker Säuren u. Basen nicht richtig durch die oben wiedergegebenen Gleichungen dargestellt, in alkoh. Lsgg. dagegen wird Gleichung (5) genau erfüllt. Es müssen also die abnorm hohen Leitfähigkeiten der  $H$ - und  $OH$ -Ionen in wss. Lsgg. mit den hohen Werten des Verhältnisses  $\mu_v/\mu_\infty$  für Säuren und Basen in Zusammenhang stehen. Es ist anzunehmen, daß das beobachtete Verhältnis  $\mu_v/\mu_\infty$  nicht der wahre Ausdruck des Aktivitätskoeffizienten ist. Bestimmt man indessen den Aktivitätskoeffizienten  $\alpha$  nach der Methode von ELLIS (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 759; C. 1916. II. 544), bei welcher der störende Faktor, der mit der abnormen Leitfähigkeit verbunden ist, ausgeschaltet wird, so erhält man Werte, die mit den theoretischen übereinstimmen. Es scheint, daß die beobachtete Leitfähigkeit von  $H$ - u.  $OH$ -Ionen in  $W$ . der additive Effekt von zwei getrennten u. unabhängigen Vorgängen ist, nämlich (1) dem Transport von Elektrizität durch geladene Teilchen u. (2) dem Transport elektrischer Ladungen durch Wassermoleküle infolge abwechselnder Dissoziations- und Wiedervereinigungsvorgänge während des Zusammenstoßes mit  $H$ - oder  $OH$ -Ionen. Den Mechanismus des Elektrizitäts-transportes durch Wassermoleküle kann man sich folgendermaßen vorstellen: Das  $H$ -Ion ist in einer verd. Salzlsg. auf allen Seiten von Wassermolekülen umgeben. Es ist wahrscheinlich, daß, wenn ein  $H$ -Ion gegen ein  $H_2O$ -Molekül anprallt, dieses dissoziiert wird, u. das neu entstandene  $H$ -Ion die elektrische Ladung durch Konvektion fortführt, während sich das  $OH$ -Ion des  $H_2O$ -Moleküls mit dem auftreffenden  $H$ -Ion verbindet. Unter der Annahme, daß Dissoziation u. Wieder-

vereinigung momentan verlaufen, wird die elektrische Ladung ( $+E$ ) offenbar auch momentan über eine Strecke transportiert, die dem Durchmesser ( $S$ ), des  $H_2O$ -Moleküls proportional ist. Es wird also bei jedem Zusammenprall eine Entfernung  $K_1 S$  erspart (wo  $K_1$  immer ein Bruch ist), infolgedessen scheint sich das Wasserstoffion mit einer viel größeren als seiner charakteristischen Geschwindigkeit zu bewegen. Für die wahre Geschwindigkeit  $U_H$  des  $H$ -Ions in Lsgg. von  $HCl$  leitet Vf. den Wert ab:  $U_H = \frac{\mu_\infty - \mu_0 - (1-a)U_{Cl}}{1-a}$  und für die von der Verd.

unabhängige Leitfähigkeit:  $C_1 = \mu_\infty - U_H - U_{Cl}$ . Als Mittelwert von  $U_H$  kann bei  $25^\circ$  152 angenommen werden und für  $C_1$  198,5. Die wirkliche Beweglichkeit des  $H$ -Ions ist daher von der gleichen Größenordnung wie die der anderen Ionen. Die mit Hilfe der  $U_H$ - u.  $C_1$ -Werte berechnete molekulare Leitfähigkeit der starken Säuren stimmt mit den praktisch gefundenen Werten überein.

Vf. stellt weiter eine Verdünnungsformel für mittelstarke u. schwache Elektrolyte auf:  $\frac{(ax)^2}{(1-x)V} = K$ , worin  $x$  der Bruchteil des Gelösten ist, der bei der Verdünnung  $V$  in der polaren Form vorliegt, u.  $a$  der Aktivitätskoeffizient der Ionen bei der Konz.  $\frac{x}{V}$ ; für sehr schwache Säuren ist die Gleichung mit dem

OSTWALDSchen Verdünnungsgesetz identisch. Die Anwendbarkeit dieser Gleichung wird für den ganzen Bereich der mittelstarken Elektrolyte bewiesen.

Der osmotische Druck von Salzlsgg. Der Vf. berechnet den VAN'T HOFFSchen Faktor  $i$  nach der auf das CLAUDIUSsche Virialtheorem gegründeten Gleichung:  $i = n \{1 + \frac{1}{3} \ln a\}$  und findet, daß die so erhaltenen Werte besser mit den experimentellen Beobachtungen der verschiedenen Forscher übereinstimmen, als die nach der Formel von ARRHENIUS berechneten Werte. Das empirische Gesetz von NOYES u. FALK (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 101; C. 1910. II. 1433), das den osmotischen Druck mit der Konz. verbindet, kann aus dem Virialtheorem abgeleitet werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 211—38. 27/7. [31/5.] Calcutta, Univ.) BREHMER.

A. Günther-Schulze, *Leitvermögen von Permutitmischungen. III. Orientierende Werte der Leitfähigkeit einer Anzahl verschiedener Permutitmischungen.* (Vgl. II. Zt. chr. f. Elektrochem. 26. 472; C. 1921. III. 843). Veröffentlichung der Leitfähigkeitswerte verschiedener Permutite nach Einführung von Basen. Bei Einführung von Pb, Ba und Rb in Ammoniumpermutit ist die Leitfähigkeit größer als die nach der Mischungsregel berechnete, in allen anderen Fällen ist sie geringer. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 292. 1/7. [14/1.] Physik.-Techn. Reichsanstalt.) BREHMER.

Laporte, *Über die Messung der Geschwindigkeit von Gasionen nach der Zahnradmethode.* Die Apparatur besteht aus einem Gefäß mit zwei vertikalen, parallelen, voneinander isolierten Metallwänden, die an gegenüberliegenden Stellen einen mit Maschendraht bedeckten Schlitz tragen. Vor dem einen Schlitz liegt eine Kammer, in der von einem  $\alpha$ -Strahler Gasionen erzeugt werden, vor dem anderen eine mit einem Quadrantenelektrometer verbundene Auffangelektrode. Zwischen den Metallwänden und den vor ihnen liegenden Apparateilen pendeln zwei Schirme, die an einer Ebonitstange befestigt sind und den Schlitzen der Metallwände entsprechende Öffnungen haben. Jeder Schirm und jede Metallwand sind auf ein besonderes, in der Reihenfolge ihrer Lage ansteigendes Potential aufgeladen. Es wird die Schwingungsdauer des Pendels oder die Potentialdifferenz zwischen den Metallwänden variiert. Der noch verfeinerungsbedürftige App. liefert für die Beweglichkeit von positiven Ionen in Luft von gewöhnlichem Druck 1,2 bis 1,4 cm/sec, für negative Ionen 1,8 bis 2 cm/sec. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1028—30. 25/4.) WOHL.

T. B. Briggs, H. S. Bennett und H. L. Pierson, *Elektrische Endosmose. II.* (I. vgl. Journ. Physical Chem. 21. 198; C. 1921. III. 442.) Mit einem App., der nur wenig von dem von PERRIN (Journ. de Chim. physique 2. 601; C. 1905. I. 578) benutzten abwich — die Elektroden waren in zwei vertikal stehenden Ansatzröhren befestigt, so daß die an ihnen sich entwickelnden Gase entweichen konnten; außerdem konnte die Geschwindigkeit der elektroendosmotischen Strömung durch diejenige gemessen werden, mit der sich eine Luftblase in einer kalibrierten Röhre bewegte —, wurde die Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit von der Spannung bei konstanter Temp. und umgekehrt untersucht. Wie sich ergab, ist die Geschwindigkeit unter sonst gleichen Bedingungen der angelegten Spannungsdifferenz, außer wenn diese sehr groß ist, direkt proportional und nimmt mit steigender Temp. zu; sie ist jedoch der Fluidität der Fl. nicht genau proportional, sondern wächst mit steigender Temp. etwas weniger schnell als diese. Die Verss. bestätigen die Richtigkeit der für ein gegebenes Diaphragma und eine bestimmte Fl. geltenden Gleichung  $V_c = \text{Konst.} \times ED/\eta$ , in der  $V_c$  das Volumen der in 1 Sek. übergeführten Fl.,  $E$  der Spannungsabfall in der Capillaren,  $D$  die DE, und  $\eta$  der Viscositätskoeffizient der betreffenden Fl. ist. Die von PERRIN an verd. Lsgg. von Säuren und Basen gewonnenen Ergebnisse wurden bestätigt. Die bei den zuvor erwähnten Verss. benutzten Diaphragmen waren aus Glaspulver, Alundum, Carborundum, Asbest, Christobal oder Cellulose hergestellt. Die Unters. der Elektroendosmose von Cu-Salzen ergab, daß das Acetat, Nitrat und Chlorid nach der Anode strömen, woraus folgt, daß das Cu<sup>++</sup>-Ion stärker adsorbiert wird, als das C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> oder Cl<sup>-</sup>-Ion. CuSO<sub>4</sub> strömt nur in stark verd. (< 0,1-norm.) Lsgg. nach der Anode, in konzentrierteren strömt es dagegen zur Kathode; in diesen Lsgg. wird also das SO<sub>4</sub><sup>==</sup>-Ion stärker adsorbiert als das Cu<sup>++</sup>-Ion. Einige Verss. mit sauren und basischen Farbstoffen bestätigen die Richtigkeit der Beziehung zwischen dem Farbstoff und dem Vorzeichen der Elektrisierung des Adsorbens. (Journ. Physical Chem. 22. 256–72. April 1918. Boston, CORNELL Univ.) BÖTTGER.

Louis de Broglie, *Über die Absorption von Röntgenstrahlen durch Materie.* Vf. leitet auf Grund der Annahme, daß die Wahrscheinlichkeit des Zurückfallens eines Atoms aus einem energiereicheren Zustande in den Normalzustand proportional der Energiedifferenz  $E_p$  ist, für den atomaren Absorptionskoeffizienten  $\mu$  der Fluoreszenzstrahlung die Formel ab  $\mu = \text{konst.} \lambda^3 \sum_p E_p^2$ . Die Summe wird über alle Zustände von kleinerer als der erreichten Energiestufe erstreckt; die Zahl der Summanden ist gleich der Zahl der Diskontinuitätsstellen der Kurve Absorptionskoeffizient — Wellenlänge für Wellenlängen  $> \lambda$ . Damit läßt sich ein Absorptionsprung, d. h. der Quotient der  $\mu$ -Werte unmittelbar vor und hinter der Diskontinuitätsstelle berechnen. Der der K-Serie zugeordnete Absorptionsprung ist z. B.

gleich  $d_K = \frac{EK^2 + lEL^2 + mEM^2 \dots}{lEL^2 + mEM^2 \dots}$ , wo  $l$  und  $m$  die Zahl der  $L$ - und  $M$ -

Ringe bedeuten. Unter Benutzung der  $E_p$ -Werte nach BOHR stimmen die Rechnungsergebnisse, wie am Pt gezeigt wird, mit der Erfahrung überein. Die Sprünge an der Absorptionsgrenze der  $K$ -Reihe nehmen langsam mit steigender Atomnummer  $N$  ab; das deutet auf eine Abweichung von dem Gesetze  $\mu = \text{konst.} N^4$ , die von der Theorie des Vfs. wenigstens in großen Zügen erfaßt wird.

Für den selektiven Absorptionskoeffizienten einer Linie von der Frequenz  $\nu$

gilt die Formel  $\text{konst.} \nu^{-3} e^{-\frac{h}{kT}(\nu_D - \nu)}$   $\nu_D$  die scharfe Grenze einer Absorptionsbande bedeutet. Das Gebiet  $\nu_D - \nu$ , in dem merkbare Absorption stattfindet, muß danach äußerst klein sein.  $\lambda - \lambda_D$  ist proportional der Temp. und umgekehrt proportional  $N^2$ . Verwendet man Absorptionsschirme kleinen At.-Gew. bei hoher Temp., so scheint sich für  $\lambda - \lambda_D$  die Größenanordnung  $10^{-11}$  cm zu er-



geben. Thermodynamisch läßt sich zeigen, daß diesem kleinen Bereich von Absorptionslinien eine Emissionsbande entsprechen muß. Derartige Erscheinungen sind am Wolfram aufgezeigt worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 1137—39. 6/12. 1920.)

WOHL.

**Harry B. Weiser**, *Bestimmung der Farbe schwacher Luminescenzerscheinungen.*

Die spektroskopische Unters. schwacher Luminescenzerscheinungen ist nicht möglich; ebensowenig läßt sich ihre Farbe mit annähernder Sicherheit mit dem bloßen Auge bestimmen. Vf. hat ein Verf. ausgearbeitet, welches immer anwendbar ist, falls nur die Lichterscheinung gleichmäßig und hinreichend stark ist, um im Abstand von 1 cm einen Eindruck auf den empfindlichsten photographischen Platten hervorzubringen. Das Verf. besteht im wesentlichen in der photographischen Aufnahme der Luminescenzerscheinung auf einer panchromatischen Platte nach Dazwischenschaltung einer Reihe von farbigen Lichtschirmen u. in der darauf folgenden Ermittlung der Farbe desjenigen Schirmes, der die Strahlung hindurchtreten ließ, mittels des durch ihn hindurchtretenden weißen Lichtes, welches ebenfalls auf eine photographische Platte fiel. Ein besonders konstruierter App. ermöglichte die photographische Aufnahme der Luminescenz von Rkk. in wss. Lsgg. Die Brauchbarkeit des Verf. wurde an einer Anzahl von Rkk. (Oxydation von Pyrogallol und von P in Eg. durch  $H_2O_2$ , sowie von Amarin durch  $Cl_2$  und  $Br_2$ , Krystalloluminescenz von NaCl) dargetan. (Journ. Physical Chem. 22. 439—49. Juni 1918. Houston [Texas], The Rice Inst.)

BÖTTGER.

**Harry B. Weiser**, *Krystalloluminescenz.* (Vgl. Journ. Physical Chem. 22. 439; vorst. Ref.) Die Krystalloluminescenz des NaCl wurde systematisch untersucht, wobei als Fällungsmittel zumeist wss. HCl zur Verwendung kam. Dabei zeigte sich, daß die Intensität der Lichterscheinung sich mit der Konz. der Säure änderte (sie war z. B. bei 25° am stärksten bei Anwendung einer Säure von der D. 1,1190). Kräftiges Umrühren während der Ausscheidung der Krystalle schwächt die Lichterscheinung, ebenso der Zusatz von Gelatine zu der Lsg. Diese Wrkg. der Gelatine rührt indes nicht von der durch sie hervorgerufenen Zunahme der Viscosität her, weil keine Schwächung der Luminescenz beim Zusatz von Rohrzucker eintritt, obwohl dieser die Viscosität in der gleichen Weise erhöht. Bei Anwendung von A. als Fällungsmittel für die Krystalle ist die Luminescenz sehr schwach. Bei 0° und unter Anwendung von wss. HCl dauert das Maximum der Luminescenz zwar länger als bei 25°, ist aber schwächer. Bei 50° tritt die Luminescenz bereits vor Beendigung der Mischung auf. Auch bei diesen Temp. ist die Intensität der Lichterscheinung sehr gering, wenn die Ausscheidung der Krystalle durch Zusatz von A. bewirkt wird. Aus der Gesamtheit der Verss. schließt Vf., daß die Ursache der Krystalloluminescenz ein chemischer Vorgang ist, der in dem vorliegenden Fall in der Wiedervereinigung der Na<sup>-</sup>- und Cl<sup>-</sup>-Ionen besteht. Die von TRAUTZ (Ztschr. f. physik. Ch. 53. 1; C. 1905. II. 1007) geäußerte Ansicht, die Krystalloluminescenz sei nur ein besonderer Fall der Triboluminescenz, ist so lange ohne Bedeutung, als kein Versuch gemacht wird, einen Grund für das Entstehen der letzteren anzugeben. Es scheint, daß auch sie ihre Ursache in einem chemischen Vorgang hat, und dies trifft sicher für diejenigen Stoffe zu, welche sowohl Krystallo- als Triboluminescenz zeigen. Nur der Weg, auf welchem die chemische Rk. hervorgebracht wird, ist in den beiden Fällen verschieden. Die Unters. des bei der Chemiluminescenz des NaCl ausgesandten Lichtes nach dem im vorst. Ref. angegebenen Verf. ergab, daß es bläulichweiß u. nicht weiß ist, gleich dem des elektrischen Funkens, wie dies BANDROWSKI (Ztschr. f. physik. Ch. 17. 234) annahm. Die Farbe des Lichtes ähnelt derjenigen, die beim langsamen Verbrennen des Na in Luft auftritt, nur daß das letztere Licht etwas stärker blau ist. Der Unterschied ist auf die spezifische Wrkg. des Anions zurückzuführen. Außer beim NaCl konnten Kry-

stalloluminescenz noch beim  $KCl$ ,  $KBr$  und  $KJ$ , dagegen nicht beim  $NaBr$  und  $NaJ$  nachgewiesen werden. Sie ist bei den 3K-Salzen schwächer als beim  $NaCl$ , erreicht aber wie bei diesem ihr Maximum stets unter Bedingungen, welche die Entstehung der größtmöglichen Konz. der Ionen über die Gleichgewichtskonz. hinaus innerhalb der ganzen Lsg. ermöglichen, und die außerdem eine möglichst rasche Beendigung der Rk., nachdem sie einmal begonnen hat, ermöglichen. (Journ. Physical Chem. 22. 480—509. Okt. 1918. Houston [Texas], The Rice Inst.) BÖTTGER.

**Harry B. Weiser**, *Krystalloluminescenz*. II. (I. vgl. Journ. Physical Chem. 22. 480; vorst. Ref.) Vf. gelangt durch eine kritische Betrachtung der bisherigen Verss. zur Erklärung der Tribo- und Krystalloluminescenz zu dem Ergebnis, daß diese Verss. als nicht befriedigend zu bezeichnen sind. Er erörtert darauf seine eigene Theorie, über deren Grundgedanken im vorst. Ref. berichtet wurde. Alsdann teilt er die Ergebnisse von Verss. mit  $As_4O_6$  u.  $K_2SO_4$  (dem  $\frac{1}{2}$   $Na_2SO_4$  zugefügt wurde) mit, die beide sowohl krystallo- als triboluminescent sind. Die Farbe des Luminescenzlichtes wurde in beiden Fällen nach dem von dem Vf. angegebenen Verf. ermittelt. Sie ergab sich bei den beiden Vorgängen als übereinstimmend für jeden der beiden Stoffe, für jeden einzelnen von ihnen aber als von besonderem Charakter.

Eine große Zahl von Stoffen zeigt die Eigenschaft der Triboluminescenz, aber nur wenige, die sämtlich zu den einfachen anorganischen Salzen gehören, sind krystalloluminescent. Nach der Ansicht des Vfs. entsteht die Krystalloluminescenz durch die rasche Neubildung der infolge der elektrolytischen Dissoziation, die Triboluminescenz durch die rasche Neubildung der durch starke mechanische Einw. zerbrochenen Krystallmolekeln. Während alle krystalloluminescenten Stoffe auch triboluminescent sind, trifft das Umgekehrte nicht zu. Gemäß den bei ihrer Entstehung obwaltenden Bedingungen kann in manchen neu entstandenen Krystallen ein Spannungszustand bestehen, der mit der Zeit verschwindet. Wirkt auf derartige Krystalle ein äußerer Druck, bevor die inneren Kräfte in das Gleichgewicht gekommen sind, so kann durch ihre gemeinsame Wrkg. eine besonders heftige Zertrümmerung des Krystalles erfolgen, die von einer entsprechend ausgeprägten molekularen Zers. und einer starken Triboluminescenz begleitet ist. Da die zum Zertrümmern einer Molekel notwendige Kraft bei den einzelnen Stoffen sehr verschieden ist, und das gleiche auch von dem Umwandlungsfaktor in Lichtenergie gilt, ist die Intensität der Triboluminescenz der einzelnen Stoffe innerhalb sehr weiter Grenzen verschieden. (Journ. Physical Chem. 22. 576—95. Nov. 1918. Houston [Texas], The Rice Inst.)

BÖTTGER.

**G. Ribaud**, *Über die breiten kontinuierlichen Absorptionsgebiete des Lichts*. (Vgl. Ann. de Physique 12. 109; C. 1920. I. 601.) Vf. stellt folgende Sätze auf: 1. Für einen Stoff in verschiedenen Aggregatzuständen oder für ein chemisches Radikal in verschiedenen Verb. ist das Maximum einer kontinuierlichen Absorptionsbande um so mehr zu größeren Wellenlängen hin verschoben, je größer der Absorptionskoeffizient für das Maximum ist. 2. Bei gegebener Temp. hängt die Dämpfung einer Absorptionsbande nur von ihrer Lage im Spektrum ab. 3. Die Breite einer Absorptionsbande wächst etwa proportional der Wellenlänge des Maximums. 4. Für die unters. ultravioletten und sichtbaren Banden ergeben die Bandenbreiten einen Dämpfungskoeffizienten, der sehr genau gleich der Frequenz des Maximums ist. Satz 1. ist hauptsächlich an Legg. von J, und CS, in organischen Fl., Satz 2. und 3. an zahlreichen Körpern mit Absorptionmaxima von 255 bis 3500  $\mu\mu$  bestätigt worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 1134—36. 6/12. 1920.) Wo.

**Megh Nad Saha**, *Über die Probleme der Temperaturstrahlung von Gasen*. Es wird gezeigt, daß das *Linienpektrum* eines Elementes um so schwerer hervorgehoben werden kann, je höher sein Ionisationspotential ist. Das hohe Ionisations-

potential der permanenten Gase erklärt, daß ihr Linienspektrum durch rein thermische Mittel nicht erzeugt werden kann. Der Übergang vom neutralen Atom in das positiv einwertige Ion ist vom Vf. als Gleichgewicht zwischen Ion und Elektron mit Hilfe des NERNSTschen Wärmesatzes behandelt worden, für die Erdalkalien in (Philos. Magazine [6] 40. 472; C. 1921. I. 2), für die Alkalien in (Philos. Magazine [6] 40. 809; C. 1921. III. 149). Es wird nun versucht, die Frage der Intensitätsverteilung im Linienspektrum bei gegebener Temp., also der Häufigkeit aller möglichen stabilen Atomzustände und der Wahrscheinlichkeit des Überganges von einem zum anderen, thermodynamisch anzugreifen. Die Häufigkeit der Bahnen mit den azimutalen Quantenzahlen  $1, 2 \dots m$  möge der Reihe  $(1-f)$  [ $1, f, f^2 \dots$ ] entsprechen, die der Bahnen mit den radialen Quantenzahlen  $0, 1, 2 \dots$  der Reihe  $(1-g)$  [ $1, g, g^2 \dots$ ].  $f$  und  $g$  sind echte Brüche, die mit steigender Temp. und sinkender Konz. zunehmen. Dann ist in jedem Moment die Häufigkeit der Bahn mit der azimutalen Quantenzahl  $n + 1$  und der radialen  $n'$  gleich  $f^n g^{n'}$   $(1-f)$   $(1-g)$ . Z. B. wird beim Ca bei  $2000^\circ$  bzgl. der azimutalen Quantenbedingung das Verteilungsschema  $(1 - \frac{1}{10})$  [ $1, 10^{-1}, 10^{-2} \dots$ ], bei  $4000^\circ$  das Schema  $(1 - \frac{1}{2})$  [ $1, \frac{1}{2}, (\frac{1}{2})^2 \dots$ ] angegeben, so daß die relative Intensität der Linien  $(1, s) - (2, p), (2, p) - (3, d), (3, d) - (4, b)$  sich bei  $2000^\circ$  zu  $1 : 10^{-1} : 10^{-2}$  ergibt, wobei  $50\%$  der Atome inaktiv bleiben, während bei  $4000^\circ$  das Intensitätsverhältnis  $1 : \frac{1}{2} : (\frac{1}{2})^2$  ist, wobei nur  $25\%$  der nicht ionisierten Atome inaktiv bleiben. Dabei wird angenommen, daß die deutliche Emission der Linie  $\nu = (n, f) - (n', f')$  nicht nur um so mehr Anregungsenergie, sondern auch eine um so größere Konz. strahlender Atome erfordert, je größer  $n$  und  $n'$  sind. Eine Tabelle des Leuchtbeginns, des Leuchtmaximums und der Ionisation mehrerer Elemente entspricht qualitativ der Theorie. Schließlich zeigt Vf., daß das Verh. der Resonanzlinien bei der Absorption, besonders die Ergebnisse PASCHENS (Ann. der Physik [4] 45. 625; C. 1914. II. 1378) über die Absorption elektrisch angeregten Heliums, mit seinen Annahmen über die Häufigkeit der einzelnen Elektronenbahnen übereinstimmen. (Philos. Magazine [6] 41. 267-78. Febr. 1921. [25/5. 1920.] Calcutta, University College of Science.)

WOHL.

Nihal Karan Sethi, *Über Talbots Banden und die Farbenfolge im Spektrum.*

Es werden die Methoden zur Beobachtung von TALBOTS Banden im Spektrum, die auftreten, wenn die halbe Öffnung des dispergierenden Systems mit einer das Licht verzögernden Platte bedeckt wird, beschrieben, darunter auch eine neue, und die Erscheinung wird mathematisch behandelt. Bei richtiger Justierung des App. ist die Farbe jeder Bande homogen, springt aber von einer Bande zur anderen plötzlich im Farbton. Die Farbenfolge wird für den Fall von 5 Banden im sichtbaren Spektrum mit Hilfe der Theorie von RAYLEIGH (Scientific Papers 3. 123) und des MAXWELLSchen Farbendreiecks in Übereinstimmung mit dem Experiment berechnet. Für die Beobachtung einer kleinen Anzahl TALBOTScher Banden stellt Vf. die verzögernde Platte in den Weg des unzerstreuten weißen Lichts und analysiert es hinterher mit dem Spektroskop. Mit dieser Anordnung läßt sich durch Verschiebung und Größenänderung des Spektroskopschlitzes und durch abwechselndes Anbringen der verzögernden Platte auf der spitzen und der breiten Seite des zerstreuen Prisma die Entstehung der TALBOTSchen Banden im einzelnen demonstrieren. Die mathematische Theorie gibt diese Verhältnisse gut wieder. (Philos. Magazine [6] 41. 211-24. Febr. 1921. [8/7. 1920.] Calcutta.)

WOHL.

A. Dauvillier, *Über die Arbeitsweise der Lilienfeldröhre.* (Vgl. Ann. de Physique [9] 13. 49; C. 1920. III. 271.) Es wird mit gutem Erfolge versucht, ähnlich wie bei der Coolidge röhre (C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 405; C. 1916. II. 121), die Lilienfeldröhre mit Gleichstrom zu betreiben, der streng homogene Kathodenstrahlen erzeugt. Der Gleichstrom wird von einem einige 1000 Volt gebenden Dynamo geliefert. Es läßt sich so die Spannung exakt messen, und das Röntgen-

spektrum ist extrem reich an kurzwelligen und extrem arm an langwelligen Strahlen. Die Angabe von LILIENTELD (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 71. 113; C. 1920. I. 600), daß bei gleichbleibender Maximalspannung ein sinusförmiger Wechselstrom mit zunehmender Frequenz ein Spektrum liefert, das an kurzwelligen Strahlen reicher wird, wird bestritten, da in einer Coolidgeöhre mit Wolframantikathode bei Wechselstrom von 42 und 600 Perioden identische Spektren erzielt wurden. Vf. vermutet, daß die Maximalspannung des Wechselstroms wegen unbeachteten Auftretens von Resonanz von LILIENTELD zu niedrig gemessen wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1033—36. 25/4.) WOHL.

Pauthenier, *Neue Anwendungen der Methode der sehr kurze Zeit dauernden Ladungen und der momentanen Belichtungen.* (Vgl. Ann. de Physique [9] 14. 239; C. 1921. III. 581.) Mittels des vom Vf. zuletzt angewandten Verf. wurde das Verhältnis der absol. Verzögerungen beim Monochlorbenzol zu  $-2,0$  bestimmt. Das Isolationsvermögen dieser Verb. ist nicht groß genug, um den Eintritt der Elektrostriktion beobachten zu können.

Um die *Doppelbrechung* leitender Fl. zu messen, vergleicht man in demselben Augenblick nach einem Kompensationsverf. die Doppelbrechung der zu untersuchenden Fl. mit derjenigen einer Bezugsfl. ( $CS_2$ ). Darauf entläßt man die beiden Kondensatoren momentan, damit sich die leitende Fl. nicht erhitzt. Die Doppelbrechung des W. und des A. ist positiv. Sind in einem bestimmten Volumen  $V$   $c$  g A. enthalten, und ist  $C$  die Masse reinen A., die das gleiche Volumen erfüllt, so hat die KERRsche Konstante  $B'$ , wenn man diejenige vom  $CS_2 = 100$  setzt, bei  $17^\circ$  die folgenden Werte:

$100 \cdot c/C$	0	24,2	46,3	66,3	85,5	93,5	96,7	100
$B'$	123	94	69,1	45,4	26,8	20,7	20,0	23,8

Die graphische Darst. dieser Ergebnisse legt die Annahme eines Molekülkomplexes zwischen W. und A. nahe, für den auch die beträchtliche Volumverminderung beim Mischen beider Fl. spricht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 583—86. 7/3. [28/2.\*]) BÖTTGER.

W. Herz, *Die Lichtbrechung bei übereinstimmenden Temperaturen.* Nach SMITH (vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 87. 366; C. 1912. II. 1801) besitzen alle Stoffe bei der kritischen Temp. den Brechungskoeffizienten 1,126. Vf. untersucht, wie weit diese Forderung erhalten bleibt, wenn man die LORENZ-LORENTZsche Formel durch die GLADSTONE-DALESche Gleichung ersetzt, und findet, daß die beiden Gleichungen etwa dasselbe leisten. Auch bei anderen vergleichbaren Temp. nähern sich die Brechungsquotienten konstanten Werten an, doch können hier die Unterschiede erheblicher werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 175—80. 27/7. [25/5.] Breslau, Univ.) BREHMER.

F. A. Henglein, *Eine Dampfdruckformel mit allgemeiner Integrationskonstante.* In dem (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 434; C. 1921. I. 480) abgeleiteten Gesetz  $\log T_1 = a \log T_2 + b$ , wobei  $T_1$  und  $T_2$  die Temp. der Stoffe 1 und 2 bei gleichen Dampfdrücken bedeuten, ist  $a$  nahezu gleich dem Quotienten aus den TROUTONschen Koeffizienten der beiden Stoffe. Sind die TROUTONschen Koeffizienten einander gleich, so ergibt sich genaue Gültigkeit der RAMSAYschen Regel. Das obige Gesetz läßt sich herleiten aus einer Dampfdruckformel  $\log p = -R/T^n + I$ , wenn  $I$  für alle Stoffe identisch ist. Mit dem Werte von  $I$  aus der empirischen Dampfdruckformel des Wassers von UNWIN (Philos. Magazine 21. 299 [1886]) [4,6222 für  $p$  in Atm.] u. zwei speziellen Konstanten gibt die Gleichung die Dampfdrucke von Hg,  $NH_3$ ,  $CH_3COOH$ , He,  $N_2$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ , Zn, NaBr, Eis, festem  $N_2$  und die Zersetzungsdrucke über  $AuCl_3$  und  $Pb_2O_3$  über große Temperaturintervalle mit guter Übereinstimmung wieder. Die Konstanten der Gleichung haben die Bedeutung  $k = T_{Kp} \cdot 4,6222$ ,  $n \cdot 4,6222 \cdot \ln 10 = \lambda_{Kp}/p(v-v') = \lambda_{Kp}/RT_{Kp}$ , wobei sich

alle Größen auf den Kp. bei Atmosphärendruck beziehen. Die Dampfdruckformel läßt sich daher außer aus zwei Punkten der Dampfdruckkurve auch aus einem Dampfdruckpunkt und der molekularen Verdampfungswärme beim gleichen Druck bestimmen. (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 1—13. 6/5. [11/2.] Danzig, Techn. Hochsch.) Wo.

## B. Anorganische Chemie.

**Wilder D. Bancroft**, *Einige Eigenschaften des Nebels*. Zusammenstellung einer Anzahl älterer und neuerer Beobachtungen über Eigenschaften und Entstehung des Nebels und anderer meteorologischer Erscheinungen (trockener und unterkühlter Nebel, Regenbogen, Nebelbogen, Brockengespenst, Färbung des Horizontes vor Sonnenauf- und nach Sonnenuntergang, Entstehung und elektrische Ladung der Regentropfen u. a.). (Journ. Physical Chem. 22. 309—36. Mai 1918. Boston, CORNELL Univ.) BÖTTGER.

**Wilder D. Banoroft**, *Hagel und Staub*. Zusammenstellung der Ansichten über die Entstehung und den Bau der Hagelkörner, sowie über die Herkunft und die Zus. des Staubes und dessen Bedeutung für die atmosphärischen Vorgänge und Erscheinungen. (Journ. Physical Chem. 22. 385—429. Juni 1918. Boston, CORNELL Univ.) BÖTTGER.

**Jacob Papish**, *Flammenreaktionen*. Durch die Verss. von SMITHELLS (Philos. Magazine [5] 39. 127), sowie von BANCROFT und WEISER (Journ. Physical Chem. 18. 250; C. 1914. I. 2086) ist der Nachweis erbracht worden, daß Salze u. andere Verbb. in der Flamme dissoziiert oder reduziert werden, und daß diese beiden Vorgänge die Ursache für das Auftreten einer charakteristischen Luminescenz oder eines Spektrums sind. Diesen Stoffen sind auch die Oxyde des Se und des Te beizuzählen, da man aus einer Bunsenflamme, die mit diesen Oxyden beladen wurde, an einem kalten Gegenstand leicht elementares Se und Te abscheiden kann. Se wird in der roten Form abgeschieden, Te liefert einen glänzenden Metallspiegel. (Journ. Physical Chem. 22. 430—32. Juni 1918. Univ. Indiana.) BÖTTGER.

**Jacob Papish**, *Flammenreaktionen: Selen und Tellur in der Wasserstoff-Luftflamme*. (Vgl. Journ. Physical Chem. 22. 430; vorst. Ref.). In die Flamme von reinem  $H_2$  wurde  $SeO_2$ , Se oder  $H_2Se$  und andererseits  $TeO_2$ , Te oder  $H_2Te$  geleitet, entweder indem der  $H_2$  durch eine Röhre geleitet wurde, in der man die Elemente oder ihre Oxyde erhitze, oder indem man in die Entwicklungsflasche für den  $H_2$  die Verbb. der beiden Elemente mit Al brachte. In allen Fällen bestand die Flamme aus drei Zonen, einer inneren dünnen, einer mittleren u. einer äußeren, von denen die letztere im Falle des Se und seiner Verbb. grünlich, im Falle des Te und seiner Verbb. grün war, und in der sich an einem kalten Gegenstand weder Se, noch Te ausschied. Eine Abscheidung der beiden Elemente erfolgte jedoch stets in der mittleren und mit Ausnahme des  $H_2Se$  auch in der inneren Zone, die tiefblau, blaßblau oder blau gefärbt war, je nachdem die Flamme  $SeO_2$ ,  $H_2Se$  oder Se enthielt. War ihr  $TeO_2$ ,  $H_2Te$  oder Te beigemischt, so war die innere Zone im 1. und 3. Fall grün, im 2. blau. Die mittlere Zone war bei Ggw. von  $SeO_2$  blaßblau, von  $H_2Se$  tiefblau, von Se violett, bei Ggw. von Te u. seinen beiden Verbb. lila. (Journ. Physical Chem. 22. 640—45. Dez. 1918. Lafayette [Indiana]. PURDUE Univ.) BÖTTGER.

**A. W. Foster**, *Die Wirkung des Chlors auf die periodische Fällung*. Verwendet man zur Darst. der Gelatinelsg., die zur Hervorrufung des LIESEGANGSchen Phänomens dienen soll, destilliertes W., so bilden sich um den Tropfen der Lsg. von  $AgNO_3$ , den man an eine Stelle der mit  $K_2CrO_4$ -Lsg. versetzten und auf eine Gasplatte ausgegossenen Gelatine bringt, einzelne weite Ringe, deren Abstand größer wird, je weiter sie von der  $AgNO_3$ -Lsg. entfernt sind. Wurde nun Wasserleitungswasser verwendet, welches chlorhaltig war, so bildeten sich statt der

einzelnen Ringe aus je 3 Ringen bestehende Gruppen. Für die Verss. wurde zur Darst. der  $K_2CrO_4$  enthaltenden Gelatine destilliertes W. verwendet, welches mit einem Tropfen der Lsg. von  $Ca(ClO)_2$  versetzt war. Wurde dann der Tropfen der  $AgNO_3$ -Lsg. kurze Zeit, nachdem die Gelatinelsg. auf die Glasplatte ausgegossen war, hinzugefügt, so entstanden schmale, dicht aneinander liegende Ringe, deren Breite und gegenseitiger Abstand mit der Entfernung vom Mittelpunkt zunahm. Erfolgt dagegen der Zusatz der  $AgNO_3$ -Lsg. erst nach  $1\frac{1}{2}$  Stdn., so liegen die Ringe zwar auch noch dicht nebeneinander, jedoch folgen nach einigen schwachen immer zwei dunklere Ringe, die wie die Ringe im vorhergehenden Fall durch zwei Fällungen entstanden sind. Erfolgt endlich der Zusatz der  $AgNO_3$ -Lsg. erst nach 4 Stdn., so entstehen spiralig verlaufende, dunkel erscheinende, Gruppen von je drei bildende Ringe. Die Anordnung der Ringe ändert sich also mit dem größeren oder geringeren Härtegrad der Gelatine. Die Verss. zeigen, daß die Natur des Mediums, in welches die Diffusion erfolgt, von der größten Wichtigkeit für die Erscheinung ist und daher bei der zu ihrer Erklärung aufgestellten Theorie berücksichtigt werden muß. Das ist bisher jedoch weder bei der Übersättigungs-, noch bei der Adsorptionstheorie geschehen. (Journ. Physical Chem. 23. 645—55. Dez. 1919. Univ. of Toronto.)

BÖTTGER.

Irene Curie, *Über das Atomgewicht von Chlor in einigen Mineralien*. Es wird das At.-Gew. von Cl in den Mineralien Sodalith (Canada, Archaicum), Apatit (Norwegen, Devon) und Natriumchlorid (Dar Ouara, Zentralafrika, Archaicum) durch Vergleich mit dem des gewöhnlichen Cl bestimmt. Zwei gleiche Mengen  $AgNO_3$  werden einmal mit  $BaCl_2$ , das gewöhnliches Cl enthält, und einmal mit  $BaCl_2$ , das mit dem Cl des betr. Minerals hergestellt ist, gefällt. Die in beiden Fällen gewogenen Mengen  $AgCl$  sind bei Sodalith und Apatit innerhalb der Versuchsfehler einander gleich. Das At.-Gew. das Cl von Dar Ouara ergibt sich zu 35,60 mit einem möglichen Fehler von 0,03. Die Abweichung vom normalen At.-Gew. 35,46 beruht nicht auf Anwesenheit von Br oder J. Vf. behält sich eine Kontrolle des Wertes vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1025—28. 25/4.)

WOHL.

James Brierley Firth, *Sorption von Jod durch Kohle*. Vf. benutzt  $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. von Jod in Chlf. oder Bzn., von denen er 25 ccm mit 0,5—2 g verschiedener Kohlen in ein Glasrohr einschmilzt u. bei  $25^\circ$  24 Stdn. bis 5 Jahre in Berührung läßt. Die Resultate werden in Tabellen u. Kurven wiedergegeben, sie erlauben folgende Schlüsse: Die Sorption von Jod durch Kohlenstoff besteht aus einer raschen Oberflächenkondensation (Adsorption), die in wenigen Stdn. beendet ist, und einer langsamen Diffusion ins Innere [Absorption], die mehrere Jahre dauert. Die Größe der Sorption hängt von der Natur des Lösungsmittels u. der des sorbierenden Stoffes ab. Blutkohle adsorbiert sehr gut, während bei Cocosnußkohle Absorption vorherrschend ist. Vermehrung der Kohle erreicht nur ein bestimmtes Minimum der Konz. der Lsg., das durch weitere Vermehrung der Kohle nicht unterschritten wird, bezw. es sind die Änderungen der Konz. dann nur noch außerordentlich gering. Die Größe der Adsorption wird durch möglichst geringe Größe der Kohleteilchen günstig beeinflußt. Ggw. von Wasserdampf in der Koble verringert ihre Aktivität. (Trans. Faraday Soc. 16. II. 434—52. Febr. 1921. [14/6.\* 1920.] Nottingham, Univ. Coll.)

ZAPPNER.

H. P. Waran, *Ein zweckmäßiger Apparat zur Darstellung kleiner Mengen von reinem Stickstoff oder Kohlenoxyd*. Zur Darst. von absol. reinem  $N_2$ , wie er für spektroskopische Unterss. verwendet wird, bedient man sich zweckmäßig der Einw. von Bromwasser auf  $NH_3$ . Der dazu dienende App. besteht aus einer vertikal stehenden, weiten Glasröhre, die [am unteren Ende geschlossen, und in die am oberen Ende ein Habntrichter (zur Aufnahme des Bromwassers) eingeschmolzen ist. Unterhalb dieser Einschmelzstelle ist ein schräg aufwärts gerichtetes u. mit einem

Hahn versehenes Ableitungsrohr für den  $N_2$  angeschmolzen. Dicscr gelangt zunächst in einen durch einen zweiten Hahn abgeschlossenen Raum, in dem sich  $P_2O_5$  zum Trocknen und zum Entfernen von ihm beigemischtem  $NH_3$  befindet. Am unteren Ende des Entwicklungsgefäßes endlich ist ein sich oben kugelförmig erweiterndes Steigrohr angeschmolzen, welches das wss.  $NH_3$  aufnimmt. Beschickt man dieses mit konz.  $H_2SO_4$ , u. den Hahntrichter mit  $H-COOH$ , so kann derselbe App. auch zur Darst. von reinem  $CO$  dienen. (Philos. Magazine [6] 42. 246—49. August Cambridge, CHRIST'S College.)

BÖTTGER.

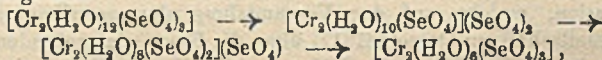
**John Albert Newton Friend**, *Eine Kolloidtheorie des Rostens und der Passivität des Eisens und die Oxydation von Ferrosalzen*. Nach Vf. ist Eisen „edel“ oder „passiv“ gegenüber destilliertem W. bei Abwesenheit eines Katalysators und geht in Lsg. — außerordentlich langsam —, wenn Spuren von Elektrolyten vorhanden sind. Das gel. Fe wird wahrscheinlich in das Sol von  $Fe(OH)_2$  verwandelt u. dieses durch gel.  $O_2$  oxydiert. Dieses höhere Hydroxylsol wirkt nun katalytisch. Mit dieser Theorie steht im Einklang, daß das Fe nicht rostet, wenn das Sol ebenso schnell, wie es gebildet wird, vom Fe entfernt wird, etwa durch fließendes W. oder durch Koagulation mit Hilfe physikalischer oder chemischer Mittel (Elektrolyte, Schutzkolloide, starkes Alkali, Salze organischer Säuren).  $As_2O_3$  und Na-Arsenit wirken als Kontaktgifte. In reinem A. findet kein Rosten statt, sondern erst wenn die Konz., die der B. des Trihydrats,  $C_2H_6O, 3H_2O$ , entspricht, erreicht ist. Bei Ggw. von Elektrolyten wirkt auch Temperatursteigerung dem Rostprozeß entgegen. Auch die Bestrahlung mit Radium- u. Thoriumsalzen verzögert die Rostbildung. — Nach Vf. wird auch die Oxydation von Ferrosalzen durch ein Fe-Sol katalytisch beschleunigt. (Journ. Chem. Soc. London 119. 932—49. Juni. [16/3.] Birmingham, Municipal Technical School.)

SONN.

**Wilder D. Bancroft**, *Das Vorzeichen der Zinkelektrode*. Veranlaßt durch die heftige Diskussion, welche auf der Versammlung der amerikanischen elektrochemischen Gesellschaft zu Detroit (1917) über die Frage stattgefunden hat, ob das Potential einer in die Lsg. eines Zn-Salzes tauchenden Zn-Elektrode mit dem + oder — Vorzeichen zu versehen sei, äußert Vf. seine Ansicht dahin, daß das letztere Vorzeichen anzuwenden sei, wie es in Deutschland und in England üblich ist. Zwar hat das Zn in einem DANIELLSchen Element das höchste chemische Potential, sein elektrisches Potential ist aber niedriger als das des Cu. Bei Elektroden, welche Kationen bilden, ist die elektromotorische Kraft ein Maß für die Differenz der chemischen Potentiale, aber von entgegengesetztem Vorzeichen, bei Anionen bildenden Elektroden haben die beiden Potentiale das gleiche Vorzeichen. (Journ. Physical Chem. 22. 373—79. Mai 1918. Boston, CORNELL Univ.) BÖTTGER.

**Julius Meyer**, *Zur Kenntnis komplexer Selenate*. Die vom Vf. (gemeinsam mit Leonhard Speich) dargestellten komplexen Chromiselenate, die die Selensäure bis auf 2. und 3. in ionisierbarer Form enthalten, entsprechen in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften den in gleicher Weise gebauten Chromisulfaten. Die Selenate haben die Neigung, mit einer geringeren Anzahl von W.-Molekülen auszukristallisieren als die entsprechenden Sulfate. Nur das Monochlorpentaquochromiselenat macht mit 3 Molekülen  $H_2O$  eine Ausnahme, während das Sulfat nur 1 Molekül  $H_2O$  enthält. — Auch bei den komplexen Kobaltiselenaten (gemeinsam mit Hans Moldenhauer) konnte eine weitgehende Ähnlichkeit mit den Sulfaten festgestellt werden. Auch in den komplexen Kobaltisulfaten kann der  $H_2SO_4$ -Rest ohne merkliche Änderung des Charakters der Salze durch Selensäure ersetzt werden. Durch Leitfähigkeitsmessungen der wss. Lsgg. der Kobaltisalze bei 25° und bei verschiedenen Verdünnungen wurde der gute Einklang der erhaltenen Werte mit der angenommenen Konstitution festgestellt. — Wasserhaltige Chromiselenate. Ebenso wie die  $H_2SO_4$  mit Cr mehrere W.-haltige Verbb. zu bilden vermag, existieren

auch verschiedene n., basische und saure W.-haltige Chromiselenate. Neben dem violetten Chromiselenat treten mehrere grüne Chromiselenate auf. Die Unterss. werden dadurch erschwert, daß die grünen, W.-haltigen Chromiselenate nicht kristallisiert zu erhalten sind, sondern als dickfl., ölige Massen, die wahrscheinlich Gemische verschiedener Salze sind. Die grünen wss. Lsgg. sind wahrscheinlich Gleichgewichtszustände zwischen verschiedenen komplexen Bestandteilen. — 1. *Violettes Chromiselenat*,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 3$  (oder 4)  $\text{H}_2\text{O}$ ; B. aus Chrominitrat u. konz. Selensäure unter Ausfällen mit A. oder aus Chrominitrat und Natriumselenat in Ggw. von Eg.; violettes, kristallinisches Pulver, ll. in W. mit saurer Rk.; unl. in A. und Eg.  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  löst sich in der Lsg. des Salzes unter Umschlag der Farbe nach Grün u. B. basischer Salze. Die wss. Lsg. schlägt beim Erhitzen nach Grün um; die Farbe bleibt beim Erkalten bestehen. Mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  kann die gesamte Selensäure in der Kälte gefällt werden. In bezug auf den W.-Gehalt besteht eine Unbestimmtheit, da die vorliegenden Analysen für  $\text{Cr}_2(\text{SeO}_4)_3$  eine Entscheidung zwischen 15 oder 16 Molekülen W. nicht zulassen. — 2. *Grünes Chromiselenat*,  $\text{Cr}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . B. aus violettem Chromiselenat bei  $90^\circ$ ; hellgrün, zunächst wl. in W., allmählich l. unter Einwanderung von W.-Molekülen. Als Konstitutionsformel kommen in Betracht:  $[\text{Cr}(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6]_2\text{SeO}_4$  oder  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2\text{SeO}_4(\text{SeO}_4)_2$ . — 3. *Saures Chromiselenat*,  $[\text{Cr}(\text{SeO}_4)_3]\text{H}_3$ , B. durch Aufkochen der wss. Lsg. des violetten Selenats; durch A. fällt ein dunkelgrünes Öl, das zu einer amorphen Masse eingedampft und mit Eg. behandelt wird. Die Analyse führt nicht zu eindeutigen Ergebnissen. Das Prod., ll. in W., gibt weder mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , noch mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  einen Nd.; die Lsg. reagiert sauer. Es liegt wahrscheinlich eine *Triselenatochromisäure* vor; die Formel  $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SeO}_4)_3]$  ist auch nicht ausgeschlossen. — Der Übergang der einzelnen Chromiselenate ineinander läßt sich durch folgendes Schema wiedergeben:



wobei noch Zwischenglieder möglich sind. — *Komplexe Chloridselenate des Cr.* — *Chloropentaquochromiselenat*,  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , B. aus der kurze Zeit aufgekochten Lsg. des grünen Chromichlorids mit Natriumselenat unter Eiskühlung und Zusatz von Eg., hellgrünes Pulver, ll. in W. und A.; Rk. mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , keine Rk. mit  $\text{AgNO}_3$ . — Die Darst. der den beiden anderen Chloridsulfaten (vgl. WEINLAND und KREBS\*), *Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.* **49**. 160; C. 1906. II. 11) entsprechenden Verbb. mißlang. — *Komplexe Chromidoppelselenate.* Vf. hat versucht, in die von BJERRUM und HANSEN (*Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.* **63**. 151; C. 1909. II. 1201) untersuchten komplexen Doppelsulfate für die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Selensäure einzuführen und als Metall Cr und Al zu verwenden. Die Darst. des Dichlorotetraquochromihexaquochromiselenates gelang leicht; während alle bisher dargestellten komplexen Doppelsulfate mit 2 Molekülen Krystallwasser auftreten, ist solches bei dem Selenat nicht vorhanden. Bei dem *Aluminiumselenat* ist es unentschieden, ob  $\text{Al}_2(\text{SeO}_4)_3$  mit 15, 16 oder 17 Molekülen W. kristallisiert, während der meistens angenommene *Krystallwassergehalt* für das Sulfat von 18  $\text{H}_2\text{O}$  sehr unwahrscheinlich ist. — *Dichlorotetraquochromihexaquochromiselenat*,  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]_2(\text{SeO}_4)_2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]$ , B. aus grünem Dichlorotetraquochromichlorid und violettem Chromiselenat auf Zugabe von konz. Selensäure unter Eiskühlung und A.; hellgrünes, kristallinisches Pulver, ll. in W., wl. in A.; mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  sofort in der Kälte, mit  $\text{AgNO}_3$  keinen Nd.; demnach ist die Selensäure ionogen gebunden, der Salzsäurerest befindet sich im komplexen Kation in nichtionisierbarer Form. Es liegt demnach ein Fall von Isomerie mit dem Chloropentaquochromiselenat vor; während dieses mit 3 Molekülen

\*) Im Original fälschlich BECK.



Krystallwasser auftritt, haben wir es hier mit einem Salz zu tun, welches das W. nur als Konstitutionswasser enthält. Unter Außerachtlassung der  $3\text{H}_2\text{O}$  des Chloropentaquochromiselenats hat man es also mit einem Fall von *Koordinationspolymerie* zu tun, die durch die synthetische Darst. des letzten Salzes bewiesen wird. — *Aluminiumselenat*,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SeO}_4)_2 \cdot 3 \text{ (oder 4) H}_2\text{O}]$ , B. aus  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  durch Zusatz von Eg. zur Lsg., oder durch Ausfällung einer Lsg. von Aluminiumoxydhydrat in  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  mit A.; weißes, krystallinisches Pulver, ll. in W. mit saurer Rk. — Beim Vers., das Dichlorotetraquochromihexaquaaluminiumselenat darzustellen, wurde nur ein mechanisches Gemisch von Aluminiumselenat und Dichlorotetraquochromiselenat erhalten. — *Chromiamminselenate*. *Hexamminchromiselenat*,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{SeO}_4)_3$ , B. aus Hexamminchrominitrat und Selensäure; gelbes, feinkrystallinisches Pulver, in W. zl., unl. in A., mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  Nd; Cr ist mit  $\text{NH}_3$  zu einem beständigen Komplex verbunden; mit KJ gibt die Lsg. einen gelben Nd. {wahrscheinlich  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{JSeO}_4$ }, mit KBr orangegelben analogen Nd.;  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  bildet ein Salz von fast derselben Farbe. Beim Erhitzen der Lsg. geht die Farbe über Rot in Violett über,  $\text{NH}_3$  wird bemerkbar, u. Chromoxydhydrat fällt aus. — Das *Hexamminchrominitrat* wurde nach der Vorschrift von BILTZ (Übungsbeispiele, 3. u. 4. Auflage, [1920] 176) mit der Änderung gewonnen, daß das amorphe  $\text{CrCl}_3$ , nicht das krystallisierte in  $\text{NH}_3$  eingetragen wird; dadurch erhöht sich die Ausbeute an Luteochlorid. — *Chloropentamminchromiselenat*,  $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]\text{SeO}_4$ , B. aus *Chloropentamminchromichlorid*,  $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ , das neben Luteochromichlorid entsteht, u.  $\text{Ag}_2\text{SeO}_4$  in was. Lsg. durch Ausfällen mit A. aus der vom  $\text{AgCl}$  abfiltrierten Lsg., rotes, amorphes Pulver, wl. in W., Rk. mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  in der Kälte, mit  $\text{AgNO}_3$  erst nach Kochen mit  $\text{HNO}_3$ ; Nd. mit  $[\text{PtCl}_6]\text{H}_2$ , mit  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  kein Nd.; beim Kochen mit  $\text{NaOH}$  Entw. von  $\text{NH}_3$ ; Cr-Rkk. treten erst nach Zerstörung des Komplexes durch Kochen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf. — *Chromiselenate mit organischen Basen*. — *Hexaharnstoffchromichlorid*,  $[\text{Cr}(\text{HN}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)_6\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ , B. durch Zusammenschmelzen von W.-freiem, violetterm Chromichlorid mit Harnstoff; der von SELL (Jahresbericht d. Chemie 1882. 382) angegebene Weg zur Herst. erwies sich als schlecht gangbar. — *Hexaharnstoffchromiselenat*,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)_6](\text{SeO}_4)_3$ ; B. aus Hexaharnstoffchlorid und Silberselenat oder  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ; hellgrünes Pulver, zl. in W., unl. in A.; beim Kochen der Lsg. wird die grüne Farbe dunkler und, es tritt Abscheidung von Chromoxydhydrat ein; Nd. mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ; mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird der Komplex zerstört; beim Kochen mit  $\text{NaOH}$  wird Harnstoff abgespalten u. verseift; mit J—KJ Nd. (Selenatperjodid). — *Triäthylendiamminchromiselenat*,  $[\text{Cr}(\text{en})_3](\text{SeO}_4)_3$ , ( $\text{en} = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ ), B. aus Triäthylendiamminchromichlorid (vgl. PFEIFER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 24. 279; C. 1900. II. 421) und Silberselenat; rötlich-gelbes, krystallinisches Pulver, zl. in W., unl. in A.; Zers. beim Kochen der Lsg., beim Kochen mit  $\text{NaOH}$  Abspaltung von Aminen unter Grünfärbung; dunkelgelbe Ndd. mit  $(\text{PtCl}_6)\text{H}_2$ , KJ und  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . — *Komplexe Kobaltiselenate*. — *Hexamminkobaltiselenate*. — *Hexamminkobaltiselenat* (vgl. KLOBB, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 1027; C. 1901. I. 248); B. aus Hexamminkobaltichlorid und  $\text{Ag}_3\text{SeO}_4$ .

Behandelt man das Luteokobaltichlorid mit konz.  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  im Überschuß, so wird Cl entwickelt; es bildet sich wohl ein saures Selenat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{SeO}_4)_2\text{SeO}_4\text{H}$ . Das *Luteokobaltiselenat* weist die Rkk. der Hexamminkobaltisalze auf. Sämtliche Selensäurereste sind leicht ionisierbar. Die  $\text{NH}_3$ -Moleküle bilden mit Co einen festen Komplex. Es zeigt Übereinstimmung mit dem Sulfat im Krystallwassergehalt, in Farbe, Löslichkeit, Fällbarkeit usw. und ist dem Luteochromiselenat ähnlich. — *Aquopentamminkobaltiselenat*,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5](\text{SeO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; B. aus Aquopentamminkobaltichlorid und  $\text{Ag}_3\text{SeO}_4$  und durch Hydratation der Monacidopentamminkobaltisalze, Erwärmen der verd. Mutterlaugen des sauren Selenatopentamminkobaltiselenates auf dem Wasserbade und Fällen mit A.; nach Farbe

und Umsetzungen gleicht das *Rosekobaltiselenat* völlig den Salzen der Aquopentamminkobaltisalzreihe, besonders dem Rosekobaltisulfat. — *Diaquotetramminkobaltiselenat* (Dirosekobaltiselenat),  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2(\text{SeO}_4)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; B. aus Carbonatotetramminkobaltiselenat (siehe weiter unten) und  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ; zll. in W. — *Pentamminkobaltiselenate*. — *Chloropentamminkobaltiselenat*,  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{SeO}_4$ ; B. aus Chloropentamminkobaltchlorid und  $\text{Ag}_2\text{SeO}_4$ ; hellrosa Kristallpulver; swl. in W.;  $\text{SeO}_4$  ist ionisierbar, Cl nichtionogen gebunden; mit k. NaOH keine  $\text{NH}_3$ -Entw., wohl aber beim Kochen. Beim Kochen der Lsg. bildet sich unter Hydratation ein Aquopentamminkobaltisalz. — *Chloroaquotetramminkobaltichloridselenat*,  $\{[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{NH}_3)_4]\text{Cl}\}_2\text{SeO}_4$ ; B. aus Dichlorotetramminkobaltichlorid und  $\text{Ag}_2\text{SeO}_4$  durch Hydratation; zll. in W.;  $\text{SeO}_4$  ist ionogen, Cl teilweise ionogen gebunden; wss. Lsg. gibt mit  $\text{KMnO}_4$  graubraunes Pulver. — *Nitropentamminkobaltiselenat*,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{SeO}_4$ ; B. aus Nitropentamminkobaltchlorid und  $\text{Ag}_2\text{SeO}_4$ , hellgelbe, mkr. Kryställchen; zll. in W.;  $\text{BaCl}_2$  fällt die gesamte  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  aus; J-KJ liefert rubinrotes Perjodid,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{SeO}_4 \cdot \text{J}_4$ . Das Xanthoselenat liefert die Rkk. der Xanthosalze. — *Sulfatopentamminkobaltiselenat*,  $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5](\text{SeO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , B. aus Sulfatobromid und  $\text{Ag}_2\text{SeO}_4$ , rosa mkr. rhombische Tafeln; l. in W.; mit  $\text{BaCl}_2$  Nd. von  $\text{BaSeO}_4$ , Filtrat davon gibt beim Kochen mit  $\text{BaCl}_2$  Nd. von  $\text{BaSO}_4$ ; demnach ist die Selensäure in ionisierbarer Form vorhanden, die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dagegen im komplexen Kation. Das Selenat gibt die Rkk. der Sulfatopentamminalsze. — *Selenatopentamminkobaltisalzreihe*,  $[\text{Co}(\text{SeO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{X}$ ; die Selensäure liegt in nicht ionogener Form, im komplexen Kation, vor und wird von Ba in der Kälte nicht gefällt. Der Reihe liegt die Selenatopurpureokobaltibase zugrunde. Aus den Messungen der Leitfähigkeit der wss. Lsgg. der Sulfato- und Selenatopurpureokobaltisalze geht hervor, daß die Basen einwertig sind. — *Saures Selenatopentamminkobaltiselenat*,  $[\text{Co}(\text{SeO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{SeO}_4\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; B. aus Chloropentamminkobaltchlorid durch Erhitzen mit konz.  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  unter Entw. von Cl; rotviolette Kristalle; dem sauren Sulfatopentamminkobaltisulfat ähnlich. Als Nebenprod. entsteht Aquopentamminkobaltiselenat und kann aus der Mutterlauge mit A. gefällt werden. Mit  $\text{BaCl}_2$  Nd. von  $\text{BaSeO}_4$ , aus dem Filtrat beim Kochen mit  $\text{BaCl}_2$  nochmals Nd. von  $\text{BaSeO}_4$  entsprechend ionogen u. komplex gebundener  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ . — N. *Selenatopentamminkobaltiselenat*,  $[\text{Co}(\text{SeO}_4)(\text{NH}_3)_5]_2 \cdot \text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; B. aus Lsg. des sauren Salzes in W. mit A. oder aus festem sauren Salz unter absol. A.; die Eigenschaften sind identisch. — *Selenatopentamminkobaltisulfat*,  $[\text{Co}(\text{SeO}_4)(\text{NH}_3)_5]_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; B. aus Selenatobromid (weiter unten) mit  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ; es entspricht dem Selenatoselenat. Zwischen dem Sulfatoselenat und dem Selenatosulfat besteht, bis auf den Kristallwassergehalt, eine *Ionisationsmetamerie*. Im Selenatosulfat ist die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als ionisierbares, in der Kälte fällbares Anion vorhanden. — *Selenatopentamminkobaltinitrat*,  $[\text{Co}(\text{SeO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3$ ; B. aus saurem Selenat und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; zwl. in W. — *Selenatopentamminkobaltibromid*,  $[\text{Co}(\text{SeO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ ; B. aus saurem Selenatoselenat und HBr; entspricht dem Sulfatobromid. Durch Nebenrk. bildet sich Bromopentamminkobaltibromid. — *Selenatopentamminkobaltisixachloroplateat*,  $[\text{Co}(\text{SeO}_4)(\text{NH}_3)_5]_2 \cdot \text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; B. aus saurem Selenatoselenat mit  $[\text{PtCl}_6]\text{H}_2$ ; orangefote, glänzende Täfelchen; wl. in W. — *Tetramminkobaltiselenate*. Die Einführung von zwei einwertigen Säureresten führt zu Stereoisomeren. Von zweiwertigen Säuren konnte nur die  $\text{CO}_2$  in den Komplex eingeführt werden; die  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  setzten der Einführung Schwierigkeiten entgegen. — *Carbonatotetramminkobaltiselenat*,  $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]_2\text{SeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; Darst. aus Lsg. von Kobaltcarbonat in  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ , konz.  $\text{NH}_3$  u.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  u. Oxydation durch Durchleiten von Luft; dunkelrote Blättchen; verliert an der Luft Kristallwasser; durch verd. Mineralsäure wird  $\text{CO}_2$  aus dem Komplex ausgetrieben; durch Hydratation wird  $\text{CO}_2$  durch  $2\text{H}_2\text{O}$  ersetzt, und wandert als ionisierbares Anion aus dem Komplex; das entstandene Diaquo-

tetramminkobaltcarbonat spaltet  $\text{CO}_2$  ab. Die Eigenschaften entsprechen durchweg dem Carbonatosulfat. — *Saures Dichlorotetramminkobaltiselenat*,  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{SeO}_4\text{H}$ ; B. aus frischem Dichlortetramminkobaltchlorid mit  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ; dunkelgrüne Nadeln; geht in wss. Lsg. rasch über das violette Chloroquotetramminalz in rotes Diaquotetramminalz über. Da die Cl-Atome im komplexen Kation der Dichlortetramminkobaltsalze sich in 1,6-Stellung befinden, stehen sie bei diesem Selenate in Transstellung. — *Saures Dichlorotetrapyridinkobaltiselenat*,  $[\text{CoCl}_2\text{Py}_4]\cdot\text{SeO}_4\text{H}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; B. aus frischer Lsg. des Chlorids der Tetrapyridinbase und konz.  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ; grüne, schillernde Blättchen; unterliegt der Hydratation nicht so leicht, wie die vorstehende Verb. — *1,2-Dinitrotetramminkobaltiselenat*,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{SeO}_4$ ; B. aus Flavokobaltnitrat und  $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ , dunkelbraune Krystalle; zwl. in W.; beim Kochen mit HCl entsteht ein grüner Nd. in blauer Lsg. von Praseosalz durch Ersatz der beiden Nitrogruppen durch Cl; dadurch unterscheidet sich das Flaveosalz von dem isomeren Croceokobaltiselenate (Nitrogruppen in 1,6 oder Transstellung). — *1,6-Dinitrotetramminkobaltiselenat*,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{SeO}_4$ , B. aus Croceokobaltchlorid mit  $\text{Ag}_2\text{SeO}_4$ , hellgelber, feinkrystallinischer Nd.; beim Kochen mit konz. HCl entsteht ein mattrosa Nd. (wahrscheinlich ein Chloronitrotetramminkobaltiselenat,  $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ); Unterschied vom Flaveosalz. — Die beiden Isomeren stimmen in ihren Eigenschaften mit den entsprechenden Sulfaten überein. —  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  wirkt auf *Halogenwasserstoffsäuren* oder *Halogenide* oxydierend unter Freimachen von Halogen und B. von seleniger Säure ein. Aus der Tatsache, daß in den dargestellten Verb.  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  und Halogenwasserstoffsäuren nebeneinander enthalten sind, ist anzunehmen, daß die *oxydierende Wrkg.* der  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  an bestimmte Bedingungen geknüpft ist. Vf. leitet aus den Beobachtungen ab, daß nur die undissoziierten Säuren aufeinander einzuwirken vermögen. Damit wird die Annahme von MEYER u. MOLDENHAUER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 116. 193; C. 1921. III. 927) als richtig erwiesen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 1—47. 8/8. [10/4.] Breslau, Univ., Anorg. Abt. d. Chem. Inst.) JUNG.

P. Curie, *Über die  $\gamma$ -Strahlung und Wärmeentwicklung von Radium und Mesothorium*. Die Unterscheidung von Ra u. MsTh in geschlossenem Gefäß mittels der Durchdringungsfähigkeit ihrer  $\gamma$ -Strahlen ist schwierig; sicherer gelingt sie durch gleichzeitige Messung der Wärmeentw. des Präparats. Das Verhältnis  $A$  der Wärmeentw. bei Zerfall von einem Atom MsTh u. Ra ist  $= 1,32 h$ , wenn  $h$  das vom Alter des Präparats abhängende Verhältnis der gleichzeitig zerfallenden Atome Radiothorium und MsTh bedeutet. Bei der Berechnung ist die Energie eines  $\alpha$ -Teilchens proportional der (Reichweite)<sup>2</sup> gesetzt worden. Das Verhältnis  $J$  der  $\gamma$ -Strahlenintensität von MsTh u. Ra wird zerlegt in einen Anteil, der vom RdTh und dessen Zerfallsprodd. herrührt, und einen, der vom MsTh unter Ausschluß dieser Derivv. stammt. Die gesuchte charakteristische Größe ist  $R = A/J$ . Im käuflichen MsTh läßt sich der Ra-Gehalt durch Emanationsmessung bestimmen und so die Strahlungs- und Wärmewrkg. des reinen MsTh aus Messungen am Präparat ermitteln. Mehrere ein bis zwei Jahre alte MsTh-Präparate lieferten so  $R = 0,61-0,62$ . Nach dieser Methode kann auch das Verhältnis von Ra u. MsTh in geschlossenem Gefäß u., durch zwei einige Monate auseinanderliegende Messungen von  $R$ , das Alter des Präparats ermittelt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1022—25. 25/4.) WOHL.

Arthur L. Davis, *Atomgewicht des Bleies aus Samarskit*. Aus dem Samarskit, einem komplexen Niobat und Tantalat der seltenen Erden mit einem beträchtlichen Gehalt an U und einem geringem an Th, wurde sorgfältig gereinigtes  $\text{PbCl}_2$  dargestellt. Dieses wurde in W. gel. und die Lsg. durch  $\text{AgNO}_3$  gefällt. Aus dem Verhältnis  $\text{PbCl}_2:\text{AgCl}$  wurde als Mittelwert für das At.-Gew. des radioaktiven Pb die Zahl 206,30 gefunden (Ag = 107,88; Cl = 35,457). Aus gewöhnlichem

Pb (Bleiglanz von Oklahoma) dargestelltes  $\text{PbCl}_2$ , ergab in derselben Weise behandelt für das At.-Gew. des Pb die Zahl 207,27. Ferner wurde der Gehalt des Samarskit an U und Th ermittelt. Die Analyse ergab 12,21%  $\text{U}_3\text{O}_8$  und 1,03%  $\text{ThO}_2$ . Daraus folgt, daß in ihm auf 91,7 Atom-% U 8,3 Atom-% Th enthalten sind. Danach würde sich, da die Zerfallsgeschwindigkeit des Th nur das 0,36-fache von derjenigen des U ist, falls aus beiden Elementen als stabiles Endprod. Pb entsteht, von 100 Atomen nur 3 aus Th bilden. Nimmt man  $\text{Th-Pb} = 208$ ,  $\text{U-Pb} = 206$  an, so würde sich für das At.-Gew. des aus dem Samarskit dargestellten Pb die Zahl 206,06 ergeben. Der experimentell ermittelte Wert entspricht somit einem Gemisch von annähernd 3 Tln. Radioblei mit 97 Tln. gewöhnlichem Pb. Zu einer noch besseren Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert führt die Annahme, daß ein Gemisch von  $\text{Rd-Pb}$  der U-Reihe (At.-Gew. 206) mit dem der Ac-Reihe (At.-Gew. 210) vorliegt. Freilich ergibt sich dann ein Widerspruch mit der von HÖNIGSCHMID für das At.-Gew. des Pb aus kristallisiertem Uraninat ermittelten Zahl 206,6. (Journ. Physical Chem. 22. 631—39. Dez. 1918. Univ. of Missouri.)

BÖTTGER.

W. F. Clarke, C. N. Myers und S. F. Acree, *Untersuchung der Wasserstoff- und der Kalomelektrode, sowie des Kontaktpotentials*. V. (IV. vgl. MYERS und ACREE, Amer. Chem. Journ. 50. 396; C. 1914. I. 2136.) Durch die Unters. sollten bessere Methoden u. Vorrichtungen aufgefunden werden, um die EK. der Kalomel-Normal- und der  $\text{H}_2$ -Elektrode genau zu messen. Die hauptsächlichsten Verbesserungen an den App. waren 1. eine neue Heiz- u. Rührvorrichtung für das Ölbad, die eine schärfere Einstellung der Temp. und der EK. ermöglicht; 2. ein oberhalb des Ölbadess befindliches Luftbad zur Erwärmung der Luft und zur Verhütung der Verdampfung und der dadurch bewirkten Änderungen der Konz. und EK.; 3. eine neue Form der Kalomelnormalelektrode, die sich sehr schnell u. leicht füllen, entleeren und reinigen läßt, ohne daß die Gefahr des Zerbrechens vorliegt, und die eben so genaue Werte gibt wie die von MYERS (l. c.) benutzte; 4. ein Behälter, um die  $\text{H}_2$ -Elektroden in einer Atmosphäre von  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2$  im aktiven Zustand und mit einem bis auf 0,0001 Volt genauen Potential aufzubewahren. Mittels dieser Verbesserungen ist es leichter als bisher möglich, die  $\text{H}_2$ - und Kalomelektroden bis auf 0,01 Millivolt zu reproduzieren. Die Kalomel- $\frac{1}{10}$ -n.-Elektrode scheint konstant und bis auf 0,01 Millivolt genau reproduzierbar zu sein; außerdem ist sie ein vergleichsweise beständiges System. Die  $\text{H}_2$ -Elektrode ist ebenfalls ein leicht reproduzierbares und konstantes, sowie gegen geringe Mengen von Verunreinigungen äußerst empfindliches System, so daß sie sich zur schnellen und genauen Ermittlung kleiner Konz. an  $\text{H}^+$ -Ionen eignet, wie dies z. B. bei der Unters. der katalytischen Wrkg. dieser Ionen vielfach nötig ist. Die Kombination  $\text{Hg} | \text{HgCl} | 0,1\text{-n. KCl} | 0,1\text{-n. HCl} | \text{PtH}_2$  ist ein äußerst genaues und konstantes Element, während die Kombination  $0,1\text{-n. HCl} | \text{HgCl} | \text{Hg}$  nur innerhalb eines kurzen Zeitraumes konstant bleibt, da sich  $\text{HgCl}_2$  u.  $\text{Hg}$ , vielleicht auch noch andere Prodd. bilden. Die Genauigkeit von 0,01 Millivolt wurde bei Beobachtung der folgenden Vorsichtsmaßregeln erreicht: das Hg wird etwa 500 mal mit 3%ig.  $\text{HNO}_3$ , dann mit dest. W. gewaschen und unter konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufbewahrt. Es wird zur Darst. von  $\text{HgCl}_2$ , sowie beim Aufbau der Kalomelektrode gebraucht. Behufs Darst. des  $\text{HgCl}_2$  löst man Hg in so viel  $\frac{1}{5}$ -n.  $\text{HNO}_3$ , daß ein Überschuß von Hg bleibt, fällt das  $\text{HgNO}_3$  mit der Lsg. von dreimal umkristallisiertem KCl, schüttelt wiederholt, mit W., filtriert und entfernt  $\text{HNO}_3$  und KCl durch Auswaschen. Dann schüttelt man es mit der annähernd  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von KCl, um das überschüssige W. zu entfernen, und endlich mit der genau  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. dieses Salzes, zu deren Darst. das dreimal umkristallisierte und bis zur Gewichtskonstanz erhitzte Salz neben Leitfähigkeitswasser verwendet wird. Der  $\text{H}_2$  wird durch Elektrolyse von verd.  $\text{NaOH}$

zwischen Ni-Elektroden dargestellt; er durchstreicht eine Röhre mit Pd-Asbest und einen Waschapparat mit  $\frac{1}{10}$ -n. HCl. (Journ. Physical Chem. 20. 243—65. März 1916. Baltimore. JOHNS HOPKINS Univ.) BÖTTGER.

L. H. Duschak und S. O. Spencer, *Ein verbesserter Apparat für Quecksilberdestillation*. Die Vf. geben eine Beschreibung und eine Abbildung von einem App., welcher nach denselben Prinzipien wie der gebräuchliche WEINHOLDsche konstruiert ist. (Siehe KARSTEN, Instrumentenkunde 1888). Es ist hier jedoch eine Vorrichtung angebracht, welche es erlaubt, das Hg unter geringem Drucke bei Ggw. von Sauerstoff zu destillieren. (Vgl. HULETT, Physical Review 33. 307 [1911].) Wie beim WEINHOLDschen App. erfolgt das Kochen im erweiterten Teile einer umgekehrten Flasche, deren Hals in Höhe des Barometerstandes liegt. Das Hg wird aus einem offenen Reservoir hineingesaugt. Durch dieses führt eine zentral angebrachte Röhre, welche in die Kochflasche bis über den Quecksilberspiegel hineinlangt und mit einer Vakuumpumpe in Verb. steht. In dieser Röhre wird das Hg destilliert. Die Vf. bringen für die Zulassung von Luft eine Capillare an, welche in der zentralen Röhre aufsteigt und dann umbiegt, um in das Hg der Kochflasche einzutauchen. Auf diese Weise werden die das Hg verunreinigenden Metalle oxydiert und so mit größerer Vollständigkeit entfernt, als es bei gewöhnlicher Dest. möglich ist. (Journ. Physical Chem. 21. 311—13. April 1917. Berkeley [Californien].) BREHMER.

Jean Popesco, *Über den Wert der Oberflächenspannung des Quecksilbers in verschiedenen Gasen*. Nach der Methode der flachen Tropfen wurde die Oberflächenspannung  $\alpha$  des Hg in verschiedenen Gasen gemessen. Der Hg-Tropfen ruht auf einem polierten Stahlblock unter einer stählernen Glocke, die mit Luft,  $\text{NH}_3$  oder  $\text{SO}_2$  gefüllt und mit zwei Fenstern versehen war, welche die Messung des Abstandes seiner Äquatorialebene von seinem höchsten Punkt ermöglichten. Befindet sich der Tropfen im Vakuum, so wurde in Übereinstimmung mit den Messungen von STÖCKLE (Ann. der Physik [3] 90. 499 u. 510. [1898])  $\alpha = 44,4 \text{ mg}^*/\text{mm}$  gefunden. Im  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  und in der Luft nimmt  $\alpha$  während der ersten 10 Minuten schnell, alsdann langsam ab und erreicht, wenn das Hg 24 Stunden lang von diesen Gasen umgeben ist, Werte, die niedriger sind als die im Vakuum beobachteten. Die Anfangswerte für  $\alpha$  in Luft,  $\text{NH}_3$  und  $\text{SO}_2$  sind bzw. 51,13, 45,83 und 44,60  $\text{mg}^*/\text{mm}$ , die Werte nach 24 Stunden bzw. 42,55, 39,71 und 34,33  $\text{mg}^*/\text{mm}$ . Wird die Stahlglocke nach 24 Stunden evakuiert, so nimmt in allen drei Fällen  $\alpha$  wieder seinen ursprünglichen Wert (44,4  $\text{mg}^*/\text{mm}$ ) an. Es ist somit sehr wahrscheinlich, daß es sich um eine Adsorptionsercheinung handelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1474—76 [13/6.].) BÖ.

E. Salkowski, *Über die Einwirkung von alkalisiertem Wasserstoffsperoxyd auf Silberlösung und das Verhalten von Silber zu verdünnter Schwefelsäure*. Bei Verss., aus  $\text{AgNO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  + Alkali fein verteiltes Ag herzustellen, fand Vf., daß bei Verwendung von wenig  $\text{H}_2\text{O}_2$  ein schwarzer, bei wachsender  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Menge aber ein mehr grauer Nd. entsteht, der schließlich augenscheinlich aus elementarem Ag besteht. Um diese Verschiedenheit aufzuklären, wurde die Zus. der Ndd. untersucht. Den schwarzen Nd. erhält man aus 500 ccm 0,323—1,2%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 25 ccm 30%ig. NaOH mit 125—150 ccm 3%ig.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. Der Nd. löst sich in feuchtem Zustande teilweise in  $\text{NH}_3$  und geht mit HCl in ein Gemisch von AgCl und Ag über. Es wurde geprüft, ob die schwarze Farbe von  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  herrührt. Beim Erhitzen liefert der Nd. in der Tat  $\text{O}_3$ , doch wurde nachgewiesen, daß dies  $\text{Ag}_2\text{O}$  auch tut. Zum Zweck der quantitativen Unters. wurde zunächst festgestellt, daß  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  bei 107—110°, nicht aber bei 130° getrocknet werden darf. Die quantitative Unters. wurde durch Behandeln mit h. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgeführt. Dazu wurde festgestellt, daß die Löslichkeit von Ag in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  je nach der Art der Verteilung schwankt (0,08—0,54%), aber immer praktisch vernachlässigt werden kann. Die

Unters. läßt erkennen, daß der Nd. um so mehr elementares Ag enthält, je höher der Gehalt an  $H_2O_2$  war. Aus den Verss. kann man nur schließen, daß die Ndd. neben  $Ag_2O$  auch etwas  $Ag_2O_2$  enthalten können. Vf. hält es aber für erwiesen, daß die schwarze Farbe der Ndd. nicht von  $Ag_2O_2$  herrührt. Schwarzes Ag erhält man auch, wenn man 20 ccm 10%ige Traubenzuckerlsg. + 5 ccm NaOH (D. 1,16) auf einmal mit 10 ccm 3%ig.  $AgNO_3$ -Lsg. versetzt. Dies schwarze Ag ist sehr haltbar, enthält kein  $Ag_2O$  und wird nur mit verd.  $H_2SO_4$  grau.  $Ag_2O_2$  kann man noch durch folgende beiden Rkk. erkennen. Beim Erhitzen mit einer wss. Lsg. von Glykokoll oder Alanin entsteht ein Silberspiegel. Beim Übergießen von  $Ag_2O_2$  mit  $HNO_3$  (D. 1,2) entsteht eine tiefbraune Lsg., die beim Erhitzen heller u. schließlich farblos wird, beim Stehenlassen aber tagelang haltbar ist und erst sehr allmählich verblaßt. Die mit  $H_2O_2$  hergestellten Ndd. gaben keine dieser Rkk. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 102. 194—203. Juni. [6/4.] Berlin, Pathol. Inst. d. Univ.) Po.

R. B. Wilsey, *Die Krystallstruktur der Silberhalogenide*. Die  $K\alpha$ -Strahlung von Mo ( $\lambda = 0,712 \text{ \AA}$ .) wurde mittels eines Zr-Filters isoliert und fiel dann auf eine dünne Schicht der pulverisierten Ag-Salze. Die folgende Zusammenstellung enthält die Ergebnisse der Verss.

Substanz	Anordnung d. Atome	Länge der elementaren Würfelkanten in $\text{\AA}$ .	Kleinster Abstand von zwei benachbarten Atomzentren	
			beobachtet	Aus BRAGGS Atomdurchmesser berechnet
AgCl	Einfach würfelförmig	2,78	2,78	2,82
AgBr	„	2,89	2,89	2,96
AgJ	Tetraedrisch	6,53	2,83	3,17

Die Ag-Halogenide wurden durch Fällung von  $AgNO_3$ -Lsg. mittels der entsprechenden K-Salze erhalten. Der flockige Nd. besteht somit, wie durch die Analyse mittels der Röntgenstrahlen zum ersten Male nachgewiesen wurde, tatsächlich aus Krystallen. (Philos. Magazine [6] 42. 262—63. August [11/4.] Rochester [N. Y.], Research Lab. EASTMAN KODAK Co.) BÖTTGER.

F. H. Jeffery, *Die Elektrolyse von Natriumnitritlösungen unter Anwendung einer Kupferanode*. (Vgl. Trans. Faraday Soc. 15. III. 16; C. 1920. IV. 660.) Reine  $NaNO_2$ -Lsgg. von 6,9, 13,8 u. 27,6 g Gehalt auf 100 g W. wurden zwischen Pt-Kathode u. Cu-Anode elektrolysiert. Die übrige Anordnung war dieselbe wie in der vorigen Arbeit. Bei Anwendung von 0,16 Amp. wurde unabhängig von der Anodenoberfläche kein Cu auf der Kathode niedergeschlagen, bei 0,35 Amp. entstand ein Nd. von Cu, bei sonst gleichem Verlauf der Verss. Auf der Anode bildete sich ein Nd. von blaugrüner Farbe, während der Anolyt dunkelgelbgrüne Farbe annahm. Aus dem Anolyten läßt sich durch Zugabe von  $KNO_3$  und  $Pb(NO_3)_2$  ein Salz von schwarzer Farbe,  $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ , kristallisiert erhalten. Mit Hilfe von  $H_2SO_4$  wurde daraus  $K_2[Cu(NO_2)_6]$  erhalten. In dem Anolyten ist also der Komplex  $H_2Cu(NO_2)_6$  vorhanden, eine *cuprisalpetrige Säure*. Das an der Anode entwickelte Gas ist NO. Das auf der Anode erhaltene Salz ist ein basisches Kupfernitrid, wohl von der Zus.  $Cu(NO_2)_2 \cdot CuO$ . Der besonders bei Anwendung konz.  $NaNO_2$ -Lsg. höhere Cu Gehalt erklärt sich durch die Ggw. kleiner Partikel von metallischem Cu. Um eine möglichst große Ausbeute dieser festen Substanz zu erhalten, muß die Wanderung der Hydroxylionen durch das Kathodengefäß möglichst unterdrückt werden. Vf. erreicht dies, indem er die Kathode in einem porösen Gefäß mit geringem Durchmesser anordnet, dieses wieder in ein größeres Gefäß setzt, das mit Anolytlsg. den Cu-Komplex von früheren Verss. enthaltend, gefüllt ist. Dies Gefäß steht erst in dem eigentlichen Anodengefäß, in dem sich

der feste Nd. bilden soll. (Trans. Faraday Soc. 16. II. 453—57. Februar 1921. [14/6.\* 1920.]) ZAPPNER.

Seibel Konno, *Über die Bestimmung des elektrischen Widerstandes von Blei-Zinn- und Blei-Zinklegierungen bei hoher Temperatur.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 40. 542; C. 1921. III. 21.) Es wird der elektrische Widerstand von Pb-Sn- u. Pb-Zn-Legierungen verschiedener Zus. unter und über dem F. beim Erwärmen und Abkühlen gemessen. Aus den erhaltenen Kurven wird das Zustandsdiagramm der Gemische abgeleitet, ähnlich wie es NORTHRUP u. SHERWOOD (Journ. Franklin Inst. 182. 477; C. 1917. I. 1059) am Bi-Sn-Legierungen ausgeführt haben. Es wird der durch die Legierung geschickte Strom u. die Potentialdifferenz zwischen zwei eintauchenden Eisendrähten gemessen. Umkehr der Stromrichtung zeigt, daß thermoelektrische Störungen nicht vorliegen. Eine Widerstandsmessung bei gewöhnlicher Temp. an der in Stabform gebrachten Legierung ermöglicht die Umrechnung auf spezifische Widerstände. Die gefundenen Widerstände bei gewöhnlicher Temp. lassen sich aus denen der reinen Komponenten mit bester Annäherung berechnen, wenn das Mittel aus den Zahlen genommen wird, die sich bei Annahme linearer Änderung des Widerstandes und linearer Änderung der Leitfähigkeit mit der Zus. ergeben. Diese Mittelwertbildung wird auch bei den weiteren Rechnungen angewandt. Aus den spezifischen Widerständen der festen und fl. eutektischen Mischung und dem Widerstandssprunge, der im Temperaturpunkte der Verflüssigung des eutektischen Anteils einer Legierung auftritt, wird der Volumgehalt der Legierung am Eutektikum berechnet. Die erhaltenen Zustandsdiagramme, vor allem die von Pb-Sn, stimmen mit den durch thermische Analyse gewonnenen (GÜRTLER, Metallographie) gut überein. Unregelmäßigkeiten bei Pb-Zn liegen wahrscheinlich an der mangelnden Mischbarkeit der Metalle. In der Zone allmählich mit der Temp. wachsender Verflüssigung der Legierung wird die Änderung des im Gleichgewicht vorhandenen Volumanteils fester Mischkristalle mit der Temp. erstens aus dem Zustandsdiagramm, zweitens aus dem Temperaturverlauf der Widerstandskurven berechnet. Für Pb-Sn liefern beide Methoden nahezu gleiche Resultate. (Science reports of the Tôhoku imp. Univ. [1] 10. 57—74. März. Iron and Steel Research Inst.) WOHL.

Oliver C. M. Davis und Frederick William Rixon, *Die chromogenetischen Eigenschaften des Schwefels und gewisser anderer Elemente.* Vf. stellt die Bildungswärme der Oxyde und der Sulfide einer Reihe von Metallen (außerdem vom B, As und Sb) zusammen und findet, daß die Oxyde, deren Bildungswärme größer ist, als etwa 70 Cal., farblos sind, während bei den Sulfiden die obere Grenze der Färbung anscheinend bereits erreicht wird, wenn die Bildungswärme etwa 40 Cal. beträgt. Ferner ist bemerkenswert, daß Oxyde und Sulfide, deren Bildungswärme in der Nähe der erwähnten Grenzwerte liegt, beim Erhitzen farbig werden (wie  $ZnO$ ,  $ZnS$ ,  $Sb_2O_3$ ). Die Bildungswärme scheint mithin ein maßgebender Faktor für das Auftreten einer bestimmten Färbung und die von anderen Forschern ausgesprochene Ansicht begründet zu sein, daß eine höhere Residualenergie der Molekel die Erzeugung der Farbe bewirkt. (Philos. Magazine [6] 42. 259—62. August. [2/3.] Bristol, Univ.) BÖTTGER.

Rudolf Vogel, *Über Wolfram-Nickellegierungen.* Zu Unterss. über das Zustandsdiagramm der W-Ni-Legierungen schmilzt Vf. Proben von je 20 g in einem Proberrohr im Kohlerohrkurzschlußofen zusammen. Bis 50% W löst sich das W-Pulver bei 1500—1600° sehr leicht zu einer fl. Legierung, die beträchtliche Oberflächenspannung zeigt. Bei höheren Konz. wird die Schmelze teigartig, und nur durch mehrmaliges Umschmelzen des umgedrehten Regulus ist es möglich, eine homogene Legierung zu erreichen, deren untere Schicht nicht W-reicher ist. Besondere Schwierigkeiten entstanden bei der Beobachtung des F. durch sehr be-

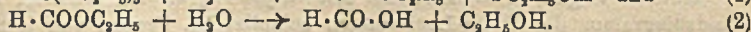
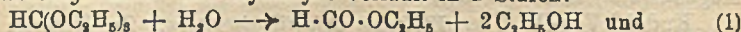
deutende Unterkühlungen, die bis zu 215° gingen, sie ließen sich meist durch Impfen mit einem Körnchen der betreffenden Legierung vermeiden. Aus den W-Ni-Schmelzen kristallisieren von 0—52% W Mischkristalle aus. Die Kurve der beginnenden Kristallisation nimmt ihren Anfang bei 1450°, hat bei 34% W ein flaches Maximum, das dem Atomverhältnis Ni<sub>6</sub>W entspricht, u. sinkt dann auf 1510°, die Temp. einer eutektischen Horizontalen. Die Mischbarkeit von W u. Ni in kristallisiertem Zustande ist von 0—47% W lückenlos. Es entstehen unter sich gleichartige Kristallite, die nur durch feine dunkle Linien voneinander getrennt sind. Von 47% W ab verläuft die Kristallisation in zwei Abschnitten; bis 52% W scheidet sich zuerst der gesättigte Mischkristall, darüber hinaus zuerst W ab, darauf erfolgt die sekundäre Kristallisation der restierenden eutektischen Schmelze. Es zeigt sich weiter, daß bei Schmelzen mit über 55% W bei 1600° ein Teil des W in festem Zustande in der Schmelze suspendiert sein muß. Ein Unterschied zwischen den nicht geschmolzenen u. ausgeschiedenen W-Teilchen in dem erstarrten Reguli besteht nicht.

Die Umwandlungen der W-Ni-Legierungen in festem Zustand sind bei 35% W scharf getrennt. Darunter wurde ein thermischer Effekt der Umwandlung überhaupt nicht oder doch sehr variierend aufgefunden, darüber findet die Umwandlung scharf bei 905° statt. Bei den Legierungen mit über 35% W findet Zerfall der hellen Kristalle in ein dunkles Eutektoid statt. Die Zus. ist nur durch Strukturanalyse festzustellen, der W-ärmere Bestandteil besteht aus Ni<sub>6</sub>W, der andere aus W, das pseudomorph, mit den ehemaligen Mischkristallen auftritt. Bei Legierungen, die weniger als 35% W enthalten, sind die Feststellungen des thermischen Effekts einer Umwandlung sehr unregelmäßig, so daß die Kurve nicht genau festzulegen ist. Ähnlich ist es mit einer zweiten Umwandlung, die sich durch die Wiederkehr u. das Verschwinden des Ferromagnetismus beim Abkühlen, bezw. Erhitzen der Reguli bemerkbar macht. Von sichtbaren Gefügeänderungen sind diese Umwandlungen nicht begleitet. Die Kristallart Ni<sub>6</sub>W ist als Verb. aufzufassen, sie tritt in zwei Formen auf, die ein verschiedenes Lösungsvermögen für überschüssiges W u. Ni haben. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 116. 231—42. 24/5. [12/3.] Göttingen, Univ. Inst. f. physik. Chem.) ZAPPNER.

## D. Organische Chemie.

L. Smith, *Über einige Versuche, β-Chlorhydrine darzustellen. I. β-Glycerinchlorhydrin.* Das aus α<sub>1</sub>-Dibromhydrin (in Bzl.) mit PCl<sub>5</sub> dargestellte α<sub>1</sub>-Dibrom-β-chlorpropan wurde mit AgOOC·CH<sub>3</sub> mehrere Stdn. auf etwa 170° im Rohr erhitzt. Das durch Kochen (1/4 Stde.) mit CH<sub>3</sub>OH + HCl (2 1/2%) erhaltene Prod. lieferte eine Fraktion von 120—130°, die aus Glycerinchlorhydrin neben wenig Glycerin bestand; hauptsächlich (etwa 70%) war es aber α-Glycerinchlorhydrin. — II. Propylen-β-chlorhydrin. Bei der Diazotierung von β-Chlorpropylamin wurde ein Chlorhydrin gewonnen, das nur 10—30% β-Verb. enthielt. (Svensk. Kem. Tidskr. 33. 75—83. April 1921. [24/4.\* 1920.] Lund.) SONN.

Anton Skrabal und Otto Ringer, *Über die Hydrolysegeschwindigkeit des Orthoameisensäureäthyläthers.* Die Hydrolyse verläuft in 2 Stufen:



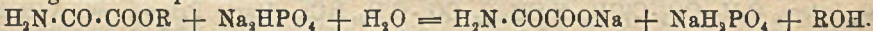
Die Geschwindigkeit der zweiten Rk., der Verseifung des Ameisensäureesters (SKRABAL u. SPECK, Monatshefte f. Chemie 38. 191; G. 1917. II. 674) ist bekannt, hinsichtlich der der ersten ergab sich, daß sie in alkal. Lsg. unmeßbar langsam verläuft, da 0,1-n. NaOH den Äther nicht angreift, in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. erfolgte nur geringe Titerabnahme, die auf saure Verseifung zurückzuführen ist. Diese verläuft in stark saurer Lsg. unmeßbar rasch. Die Messungen ergaben beim Orthoäther



im Mittel  $k_s = 0,193$  (25°). Die Geschwindigkeit kommt der erneut bestimmten beim Ameisensäureester gleich,  $k_s = 0,192$  (25°) für saure Verseifung. Es wurde Ammoniak und p-Nitrophenol, bezw. Alizarin als Indicator benutzt. Zur Messung der raschen Rk. erwies sich als H-Ionpuffer ein Gemisch aus primärem und sekundärem Phosphat bei einem Verhältnis der Puffersalze 1:1 als geeignet. Der gebildete Ameisensäureester wurde zwecks Feststellung des Fortschreitens der Rk. durch Analyse bestimmt. Seine Verseifung ist bei dem Vers. zu vernachlässigen, und es wird eine Rk. der ersten Stufe, sowie Verlauf in einem Medium konstanter Acidität erreicht. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Orthoäthers ist der Konz. des H-Ions proportional. Die Geschwindigkeitskonstante, auf  $[H^+] = 1$  bezogen, hat den außerordentlich hohen Wert  $k = 70000$  (25°). Ob die rasche saure Hydrolyse direkt nach Gleichung 1, oder über Zwischenstufen wie  $HC(OC_2H_5)_2OH$  verläuft, ist fraglich. Das Äthylorthoformiat ist auf Grund seines Verh. nicht als Ester, sondern als Äther aufzufassen, weshalb auch so benannt. Vergleicht man die 3 Stofftypen mit ätherartig gebundenem O, Äther, RO'R', Ester AOR und Anhydride AOA', so sind sie nur als graduell unterschieden aufzufassen (P. E. VERKADE, Chem. Weekblad 15. 203; C. 1918. I. 1006). Hinsichtlich der Hydrolyse ist bei den Carbonsäureestern die Konstante der alkal. Verseifung im allgemeinen sehr groß, die der sauren klein, die der Wasserverseifung im allgemeinen nicht festzustellen, die Hydratisierung der Carbonsäureanhydride ist durch einen hohen Wert der Wasserverseifung gekennzeichnet, daneben ist die saure Verseifung feststehend, alkal. verseifen sie durchschnittlich rascher als die Ester. Die Äther sind häufig reaktionsträge, ihre Hydrolyse ist eine saure Verseifung. Am raschesten verseifen die der tertiären A. (ELTEKOFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 704), besonders rasch die der Enoläther (vgl. FAWORSKI, Journ. f. prakt. Ch. 37. 534), nicht der Phenoläther. Die Hydrolyse der Polysaccharide und Glucoside beruht auf saurer Verseifung. Der Wert von 0,01 für die Rohrzuckerinversion im Vergleich mit dem von 70000 für Orthoameisensäureäther zeigt den großen Bereich für  $k$ , der Ätherverseifung. Mit deren Geschwindigkeit sypmat verläuft die allgemeine Reaktionsfähigkeit der Äther, Ester und Anhydride. — Ameisensäureester zeigt sowohl einen hohen Wert für  $k_s$  (s. o.), als auch für  $k_a$ , erneut gemessen zu 1080 gefunden. Die rasche alkal. Verseifung wird auf seine Esternatur, die auffallend rasche saure auf seine Natur als Äther, RO·CO·H, zurückgeführt. (Monatshefte f. Chemie 42. 9—46. 27/7. [13/1.] Graz, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

**Anton Skrabal und Grete Muhry, Über die Verseifung der Oxamidsäureester.** Die Erwartung, daß die Oxamidsäureester rasch alkal. verseifen, da die Stärke einer Carbonsäure und die Verseifungsgeschwindigkeit sich ziemlich zu entsprechen pflegen, wurde bestätigt. Die Messungen wurden wie beim Oxalsäureester (Monatshefte f. Chemie 39. 765; C. 1919. I. 1001; Monatshefte f. Chemie 40. 363; C. 1920. I. 413) vorgenommen. Die alkal. Verseifung wurde mit sekundärem Na-Phosphat durchgeführt entsprechend:



Für Oxamidsäuremethylester ergab sich bei 25°  $k_a = 48000$ , für Oxamidsäureäthylester  $k_a = 22000$ , der Methylester verseift also alkal. etwa doppelt so rasch, wie der Äthylester. Die saure Verseifung, Maßlg. 0,1-n.  $NH_3$ , Indicator Alizarin, ergab für den Methylester  $k_s = 0,0020$ , für den Äthylester  $k_s = 0,0015$ , ersterer verseift also sauer  $\frac{1}{2}$ -mal rascher als letzterer. — Alsdann wird die Frage erörtert, inwieweit die Reaktionsfähigkeit der einen Gruppe in den sauren Diestern durch Veränderung in der anderen beeinflußt wird. Nach den bisherigen Erfahrungen kann die Regel als annähernd richtig gelten, daß Veränderungen in der einen Gruppe, die die Reaktionsfähigkeit der anderen in bezug auf eine Reaktionsart nicht beeinflussen, auch hinsichtlich der anderen möglichen Reaktionsarten ohne

Einfluß sind. Andererseits bedingt Beeinflussung bezüglich einer Reaktionsart auch Beeinflussung hinsichtlich der übrigen. Sodann wird der Zusammenhang zwischen den Gruppenkonstanten der Ionisation und der alkal. und sauren Verseifungsgeschwindigkeit der Methyl- und Äthylester diskutiert und durch folgende Tabelle veranschaulicht:

Säure	$k$	Methylester			
		$k_a$	$10^{-5} \frac{k_a}{k}$	$k_s$	$\frac{k_s}{k}$
$\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ . . . . .	(0,0281)	850 000	300	0,0096	0,34
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ . . . . .	(0,028)	(850 000)	300	(0,0096)	0,34
$\text{HO}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ . . . . .	0,028	(850 000)	300,5	0,0096	0,34
$\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ . . . . .	0,000 14	90	6,5	—	—
$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ . . . . .	0,008	48 000	60	0,0020	0,25

Säure	$k$	Äthylester			
		$k_a$	$10^{-5} \frac{k_a}{k}$	$k_s$	$\frac{k_s}{k}$
$\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ . . . . .	(0,0281)	(265 000)	95	(0,0053)	0,19
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ . . . . .	(0,028)	265 000	95	0,0053	0,19
$\text{HO}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ . . . . .	0,028	(265 000)	95	0,0053	0,19
$\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ . . . . .	0,000 14	36	2,6	—	—
$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ . . . . .	0,008	22 000	27,5	0,0015	0,19

Die nicht eingeklammerten Werte sind gemessen, die eingeklammerten sind theoretisch berechnet. Hinsichtlich der Berechnung, sowie des übrigen Inhaltes muß auf das Original verwiesen werden. (Monatshefte f. Chemie 42. 47—62. 27/7. [10/3.] Graz, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

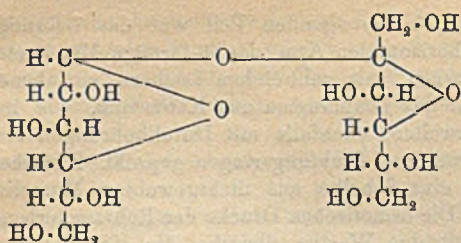
**Ernest Fourneau, Untersuchung über die Lokalanaesthetica. Oxyaminosäuren (III).** *Derivate der Diaminooxyisobuttersäure.* (II. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 229; C. 1909. I. 1318.) Da die Salze der Benzoylderivv. der Dimethylaminooxyisobuttersäureester wegen ihrer sauren Rk. zur Lokalanästhesie unbrauchbar sind, wurden die folgenden Verbb. dargestellt. *Dichloroxyisobuttersäure*,  $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Durch Verseifen des aus Dichloraceton, HCN und  $\text{NH}_3$  erhältlichen Nitrils mit HCl. — *Äthylester*. Krystalle.  $\text{Kp}_{13}$  112°. — *Tetramethyldiaminooxyisobuttersäureäthylester*,  $\text{C}(\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2)_2(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Aus dem Dichlorester und Dimethylamin in Bzl. bei 110°.  $\text{Kp}_{13}$  115°. — *Tetramethyldiaminooxyisobuttersäure*. Nadeln von stark süßem Geschmack aus A. + Aceton, F. 180°. L. in W., A., Chlf., wl. in Aceton, unl. in Ä. — *Chlorhydrat des Benzoyltetramethyldiaminooxyisobuttersäureäthylesters*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , HCl. Harte Prismen aus Aceton, F. 155°. L. in A., weniger in Aceton. Schwach sauer gegen Lackmus. Wirkt auf der Zunge stark anästhesierend; die 1%<sub>ig</sub>. Lsg. reizt die Haut. — *Tetraäthyl-diaminooxyisobuttersäureäthylester*,  $\text{Kp}_{23}$  158°. — *Chlorhydrat der Iminobisaminooxyisobuttersäure*,  $[\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2]_2\text{NH}$ , HCl. Aus Dichloroxyisobuttersäure und  $\text{NH}_3$  bei 100°. Aus mkr. Krystallen bestehende Krusten aus verd. A., F. 214°. Neutral gegen Lackmus. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 413—16. 20/6. [27/4.] Inst. PASTEUR.)

RICHTER.

**Alfred E. Koenig, Die osmotische Wirkung von Rohrzucker, Silbernitrat- und Lithiumchloridlösungen in Pyridin, wenn sie von dem reinen Pyridin durch eine Kautschukmembran getrennt sind.** Die aus Stahl bestehende osmotische Zelle hatte

die Form einer Glocke; im oberen, sich verengenden Teil war das T-förmige Abzweigungsrohr befestigt, an dessen horizontalen Arm das U-förmige Manometer angeschmolzen war. Gegen den stählernen, mit zahlreichen Löchern versehenen auswechselbaren Boden der Glocke war das Diaphragma aus Kautschuk, wie ihn die Zahnärzte benutzen, mittels einer zweiten, ebenfalls mit Durchbohrungen versehenen Stahlplatte unter Anwendung von zwei Dichtungsringen gepreßt. Zwischen ihr und dem Diaphragma befand sich eine Scheibe aus dichtgewebtem Musselin. Folgende Ergebnisse wurden erhalten: Die osmotischen Drucke der Rohrzuckerlsgg. verschiedener Konz. stimmen nahezu mit den Werten überein, die sich bei Anwendung der Gasgesetze ergeben, dagegen sind diejenigen von  $\text{AgNO}_3$  und vom  $\text{LiCl}$  viel kleiner als die der Rohrzuckerlsgg. von der entsprechenden molekularen Konz. Der osmotische Druck nimmt in allen untersuchten Fällen, nachdem er seinen größten Wert erreicht hat, stetig ab, was anscheinend von einer bei längerer Berührung mit dem Pyridin eintretenden Veränderung der Natur des Kautschuks herrührt. Mehrfach benutzte Membranen, die mit frischen Lsgg. angesetzt wurden, gaben niemals so hohe osmotische Drucke wie solche aus frischem Kautschuk, während andererseits dieselbe Lsg., wenn sie jedesmal mit einer frischen Membran zur Messung des Drucks benutzt wurde, praktisch stets denselben Wert des osmotischen Drucks ergab. Dies führt zu der von KAHLBERG (Journ. Physical Chem. 10. 141; C. 1906. I. 1391) gezogenen Schlußfolgerung, daß die Größe des von einer bestimmten Lsg. entwickelten osmotischen Druckes von der Natur der halbdurchlässigen Membran abhängt. (Journ. Physical Chem. 22. 461—79. Oktober 1918. [April]. Madison. Wisconsin, Lab. f. physik. Chemie d. Univ.) BÖTTGER.

J. Böeseken und H. Convert, *Die Konfiguration einiger Zucker*. Vff. haben die Messungen von IRVINE und STEELE (Journ. Chem. Soc. London 107. 1221. 1230; C. 1915. II. 1095. 1096) mit *Tetramethylglucose* und den *Tetramethylmethylglucosiden* wiederholt und ungenau befunden, so daß die daraus gezogenen Folgerungen bezüglich der Brauchbarkeit der Borsäuremethode zur Konfigurationsbest. entfallen. Auch die von IRVINE gegebene Deutung der Mutarotation kann nicht richtig sein. Die früheren Messungen zur Best. der Konfiguration der  $\alpha$ -Glucose und  $\alpha$ -Fructose werden neuerdings bestätigt. Die Beeinflussung der Leitfähigkeit der Borsäure durch Glucose muß an die C-Atome 1 und 2 gebunden sein, da  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylglucosid nahezu wirkungslos sind. Die ungünstige Lagerung der OH-Gruppen an den C-Atomen 5 und 6 folgt auch aus der Unfähigkeit der Methylglucoside, Verbb. mit Aceton einzugehen. Wie  $\alpha$ -d-Glucose u.  $\alpha$ -d-Galaktose verhalten sich gegen Borsäure auch  $\alpha$ -l-Xylose und  $\alpha$ -l-Arabinose. Aus der Abnahme des Leitvermögens folgt, daß die OH-Gruppen 1 u. 2 sich bei diesen Zuckern auf derselben Seite des Ringes befinden. Unterschiede bestehen nur hinsichtlich Gruppierung u. M. der Endglieder des Zuckermoleküls. Hieraus folgt ohne weiteres, daß diese Verbb. stark rechtsdrehend sind, und daß die Geschwindigkeit der Mutarotation für alle von der gleichen Größenordnung ist. Die größere Mutarotation der Pentosen erklärt sich zwanglos aus der geringeren M. des Kettenendes; in Übereinstimmung damit besitzen *Lactose* und *Maltose* bedeutend kleinere Konstanten der Mutarotation. Der  $\alpha$ -Fructose schließen sich  $\alpha$ -l-Rhamnose und  $\alpha$ -l-Mannose an, bei denen die OH-Gruppen 1 und 2 ungünstiger als in den  $\beta$ -Formen gelagert sind. Auch hier ist die Geschwindigkeit größer bei den Pentosen. Fructose ist infolge der umgekehrten Lagerung der OH-Gruppen 2 und 3 linksdrehend. Die Beweglichkeit des Moleküls ist viel größer als bei den Aldosen, die Lagerung der OH-Gruppen einer Komplexbildung mit Borsäure günstig. *Sorbose* wird sich vermutlich genau wie Fructose verhalten. — *Saccharose* hat keinen positiven Einfluß auf die Leitfähigkeit der Borsäure und kann daher nicht die ihr von HAWORTH (Journ. Chem. Soc. London 117. 199; C. 1920. III. 42) zugeschriebene



Konst. besitzen. Die Vf. schlagen nebenstehende Formel vor. Da sich bei der Inversion der Saccharose durch Borsäure Glucose- und Fructoseborsäure bilden, von denen die letztere stärker als Borsäure ist, muß die Inversion autokatalytisch verlaufen, was durch Leitfähigkeitsmessungen erwiesen

wurde. Wie früher gezeigt, läßt sich zur *Best. der Borsäure* an Stelle von Glycerin oder Mannit auch Invertzucker verwenden (vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 26. 3; VAN LIEMPT, Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 359; C. 1921. IV. 226). Hierzu sind auf 1 Mol. Borsäure mindestens 5 Mol. Fructose erforderlich. Man versetzt 0,5—1 g Substanz in 50 ccm W. mit 4—8 g neutralisierter, nach WOHL bereiteter Invertzuckerlag. und titriert mit Phenolphthalein und Barytwasser auf Bläßrot. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 354—80. 15/5. [26/3.] Delft, Techn. Hochsch. Deventer, École moyenne d'agriculture) Rr.

Hartwig Franzen und Erwin Engel, *Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten. VI. Über die Nitrierung von substituierten Acetaniliden.* (V. vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 101. 333; C. 1921. III. 469.) Vf. haben substituierte Acetanilide unter gleichen Bedingungen (Eintragen in Gemisch von rauchender  $\text{HNO}_3$  — D. 1,505 — und Eg. unter  $0^\circ$ ) nitriert und die entstehenden Prodd. möglichst quantitativ getrennt. (Vgl. FRANZEN u. HELWERT, Journ. f. prakt. Ch. [2] 102. 187; C. 1921. III. 1086.) Die zur Trennung benutzten Verff. werden ausführlich beschrieben:

aus	Gesamtausbeute an Mononitroverb.	Verhältnis der Nitroverb.		
		o-	p-	m-
Acetanilid . . . . .	75%	30	70	—
o-Methylacetanilid . . . . .	81 „	60	40	—
o-Chloracetanilid . . . . .	75 „	62	38	—
o-Bromacetanilid . . . . .	67 „	52	48	—
o-Äthoxyacetanilid . . . . .	90 „	—	40	60
m-Chloracetanilid . . . . .	95 „	42	58	—

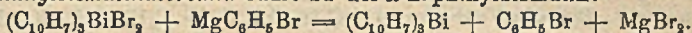
Daraus ergibt sich folgendes: Durch Eintritt von  $\text{CH}_3$ , Cl und Br in 2-Stellung und von Cl in 3-Stellung wird die Umsetzungsfähigkeit des H-Atoms in 6-Stellung gegen  $\text{HNO}_3$  vergrößert, in 4-Stellung verkleinert.  $\text{CH}_3$  und Cl wirken annähernd gleich, Br schwächer. Eintritt von  $\text{OC}_2\text{H}_5$  in 2-Stellung schwächt die Umsetzungsfähigkeit des H-Atoms in 6-Stellung so weit, daß gar keine o-Nitroverb. entsteht; auch die des H-Atoms in 4-Stellung wird geschwächt, in 3-Stellung dagegen ganz erheblich gesteigert. Durch Zusatz von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zum Nitrierungsgemisch wird das Verhältnis der Isomeren verschoben. Durch Zusatz von Essigsäureanhydrid zum Gemisch von  $\text{HNO}_3$  und Eg. tritt eine Verschiebung in der Weise ein, daß die richtende Kraft der  $\text{NHCO}\cdot\text{CH}_3$ -Gruppe stärker hervortritt.

Experimentelles. Die Löslichkeit der einzelnen Nitroverb. in W., W. + Eg., W +  $\text{HNO}_3$  und W. + Eg. +  $\text{HNO}_3$  wird bei gewöhnlicher Temp. bestimmt. — 1-Acetylamino 2 chlor-4-nitrobenzol,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ . Rötlichgelbe Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 140—141°, 1 g l. in 5 ccm sd.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . — 1-Acetylamino-2-chlor-6-nitrobenzol,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ , gelbe Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 130—132°, 1 g l. in 3,4 ccm sd.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . — 1-Amino-2-chlor-6-nitrobenzol. Gelbe Nadeln, F. 76°. — 1-Acetylamino-2-brom-4-nitrobenzol. Gelbe Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 128°, 1 g l. in 6 ccm sd.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . — 1-Acetylamino-2 brom-6 nitrobenzol,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ , gelbe Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 190°.

1 g l. in 4 ccm sd.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . (Journ. f. prakt. Ch. [2] 102. 156—86. Juni. [26/3.] Karlsruhe, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Alphonse Mailhe, *Katalytische Hydrierung der Phenylhydrazone*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 416—21. 20/6. [24/4.] — C. 1921. III. 306.) RICHTER.

Frederick Challenger und Charles Frederick Allpress, *Organische Derivate des Wismuts. Teil IV. Die Reaktion zwischen Halogenderivaten von tertiären aromatischen Wismutverbindungen und organischen Derivaten von Magnesium und Quecksilber*. (Teil III vgl. CHALLENGER u. GODDARD, Journ. Chem. Soc. London 117. 762; C. 1920. III. 507.) Es wurde die GRIGNARDSche Rk. auf Halogenderiv. vom Typus  $\text{BiR}_2\text{X}$ ,  $\text{BiRX}_2$  und  $\text{BiR}_3\text{X}$  untersucht. — Die Anwendung von  $\text{SO}_2\text{Cl}$  in Chlf. bei gewöhnlicher Temp. scheint eine allgemeine Methode für die Darst. von Dichlorbismutinen zu sein. — Die Einw. von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  u. von  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  auf Tri- $\alpha$ -naphthylbismutindibromid führt zu Tri- $\alpha$ -naphthylbismutin:



Ebenso entsteht Triphenylarsin aus seinem Dichlorid durch Einw. von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  oder  $\text{CH}_3\text{MgJ}$ , u. Triphenylstibindichlorid wird durch  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  zum Triphenylstibin reduziert. — Im Gegensatz zu  $\alpha$ -Naphthylidibrombismutin reagiert Tri- $\alpha$ -naphthylbismutindibromid nicht mit  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  bei Zimmertemp.

Experimentelles. *Diphenyl- $\alpha$ -naphthylchlorjodbismutin*. Aus Diphenyl- $\alpha$ -naphthylbismutin u.  $\text{ClJ}$  in Chlf.-Ä.-Lsg. F. 182°. — Aus der Mutterlauge wurde  $\alpha$ -Jodnaphthalindichlorid isoliert. — *Di-p-tolylchlorobismutin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClBi}$ . Man vermischt die trockene äth. Lsg. von  $\text{BiCl}_3$  u. Tri-p-tolylbismutin. Aus Chlf.-Ä. Nadeln, F. 181°. Mäßig l. in h. Bzl. u. Chlf., fast unl. in Ä. u. Pae. — *p-Tolyläichlorobismutin*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_2\text{Bi}$ . Beim Umkrystallisieren vorstehender Verb. als unl. Rückstand erhalten. Aus trockenem Bzl. gelbe Nadeln, F. 206—207°, schwierig l. in h. Bzl. u. fast unl. in anderen Lösungsmitteln. Beide Verb. wurden durch A. und feuchte Lösungsmittel zers. — *Di- $\alpha$ -naphthylchlorobismutin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ClBi}$ . Aus Tri- $\alpha$ -naphthylbismutin in wenig k. trockenem Chlf. u.  $\text{BiCl}_3$  in Ä.-Chlf.-Lsg. Aus Chlf.-Ä. feine, gelbe Nadeln, F. 168°. Mäßig l. in trockenem Bzl. u. Chlf., weniger in Ä. u. Pae. Gegen Spuren Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich. —  *$\alpha$ -Naphthyläidibrombismutin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}_2\text{Bi}$ . Man fügt  $\text{BiBr}_3$  in trockenem Ä. zu Tri- $\alpha$ -naphthylbismutin in trockenem Chlf. Aus Bzl. eine tieforangefarbene, krystallinische Substanz, F. 208° unter Zers. Wl. in Bzl. u. fast unl. in anderen Lösungsmitteln. — *Phenyläidibrombismutin*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2\text{Bi}$ . Aus Triphenylbismutin u.  $\text{BiBr}_3$  in äth. Lsg. Aus trockenem Bzl. gelbe Krystalle, F. 202°. — *Tri-m-tolylbismutin*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Bi}$ . Aus m- $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  u.  $\text{BiCl}_3$ . Aus Aceton u. dann aus A. weiße Krystalle, F. 65°. — *Triphenylbismutin*. Durch Vermischen von  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{BiBr}_3$  u. trockenem Ä. — Zur Best. von Halogen in Deriv. vom Typus  $\text{BiRX}_2$  und  $\text{BiR}_3\text{X}$  erwärmt man 0,2—0,3 g der Substanz  $\frac{1}{2}$  Stde. mit alkoh.  $\text{NH}_3$  u. fällt mit  $\text{AgNO}_3$ . (Journ. Chem. Soc. London 119. 913 bis 926. Juni. [21/4.] Birmingham, Edgbaston, Univ., u. Manchester, Univ.) SONN.

Theodor Curtius und Friedrich Wilhelm Haas, *Das Hydrasid und Azid der Benzylsulfonsäure*. Da bei der hydrolytischen Zers. von Benzolsulfonhydrasid,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ , nach der Annahme von RASCHIG als Zwischenprod. *Dümid*,  $\text{NH}:\text{NH}$ , entstehen soll, haben Vf. versucht, diesen Stoff bei der Zers. von Benzylsulfonhydrasid,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ , zu isolieren, und zwar in Form eines Ag-Salzes. Dies gelang nicht, doch wurde bei dieser Gelegenheit ein Salz,  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2)_3\text{AgNO}_3$ , beobachtet. Ferner wurde die Zers. des Benzylsulfonsäureazids,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}_3$ , in KW-stoffen untersucht. Wie schon früher beim Benzolsulfonsäureazid beobachtet worden war, findet dabei keine CURTIUSsche Umlagerung statt, und an Stelle der erwarteten Verb.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{SO}_2$  entsteht gewissermaßen der starre Rest  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}$ ., der sich glatt in den KW-stoff addiert. So entsteht aus Benzylsulfonazid in sd. p-Xylol unter Entw. von

1 Mol.  $N_2$  Benzylsulfon-p-xylylid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ , das bei der Hydrolyse Toluol,  $SO_2$  und p-Xylydin liefert. Analog reagiert Benzolsulfonazid mit Naphthalin, u. zwar entsteht ausschließlich Benzylsulfon- $\alpha$ -naphthalid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ , und daraus  $\alpha$ -Naphthylamin, daneben aber kein Toluol, sondern harzige Prodd. Bei der Einw. von Anilin auf Benzylsulfonazid verlaufen zwei Rkk. nebeneinander; die B. von Benzylsulfonanilid und die B. von Benzylsulfonamid. Die B. eines Benzidins als Nebenprod. konnte nur einmal in geringen Mengen beobachtet werden, dagegen entstand in beträchtlichen Mengen p,p-Diaminotriphenylmethan,  $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$ . Eine analoge Rk., wie bei den KW-stoffen, die zu Phenylendiamin hätte führen müssen, fand nicht statt. Dagegen lieferte Benzylsulfonazid mit Dimethylanilin Benzylsulfonaminodimethylanilin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$  (vermutlich die p-Verb.) und daneben Tetramethyl-p,p-diaminotriphenylmethan,  $C_6H_5 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ , und Benzolsulfonamid.

Versuche. Benzylsulfonhydrazid,  $C_7H_{10}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH_2$ . Aus Benzylsulfonchlorid und Hydrazinhydrat in absol. A. Schuppen aus A., F. 131–132° unter Zers., wl. in k. W., unl. in Ä. Reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. in der Kälte. —  $C_7H_{10}O_2N_2S, HCl$ . Nadelchen, F. 148° unter Zers., sl. in A., unl. in Ä. —  $(C_7H_{10}O_2N_2S)_2 AgNO_3$ , Blättchen, schwärzt sich beim Lösen in W. — Benzalbenzylsulfonhydrazid,  $C_{14}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Nadeln aus A., F. 139,5° unter Zers. — Benzylsulfonsaures Diammonium,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3H, N_2H_4$ . Aus Benzylsulfonhydrazid beim Erhitzen mit A. Nadeln, Zers. gegen 150°, sl. in W. — Benzylsulfonazid,  $C_7H_7O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot N_2$ . Aus Benzylsulfonhydrazid und  $HNO_2$  oder aus Benzolsulfonchlorid und Natriumazid. Nadeln, F. 54°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., mit Wasserdampf flüchtig, unl. in k. W. — Benzylsulfon-p-xylylid,  $C_{15}H_{17}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . Gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 124°, zwl. in h. W., l. in A., Chlf., Bzl. — Benzylsulfon- $\alpha$ -naphthalid,  $C_{17}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . Gelbliche Nadeln aus A., F. 146°, ll. in A., Ä., Chlf. und verd. Alkali. — Benzylsulfon- $\beta$ -naphthalid, Nadeln, F. 148,5° von ähnlicher Löslichkeit. — Benzylsulfonanilid,  $C_{13}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Nadeln aus verd. A., F. 102°, ll. in A., Ä., Chlf. und h. W. — Benzylsulfonamid,  $C_7H_9O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . Nadeln aus A., F. 102,5°. — p,p-Diaminotriphenylmethan,  $C_{19}H_{15}N_2 + C_6H_6 = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot NH_2)_2 + C_6H_6$ . Prismen mit 1 Mol.  $C_6H_6$  aus Bzl., F. 106°, F. benzolfrei 139° (kugelige Aggregate aus Ä.). —  $C_{19}H_{15}N_2, 2HCl$ . Nadeln aus verd. HCl. — Benzylsulfonaminodimethylanilin,  $C_{15}H_{15}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . Krystalle aus Ä., F. 127°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 102. 85–112. Juni [12/3.] Heidelberg, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

A. Korczyński und W. Mrozinski, Über die Katalysatoren bei der Reaktion zwischen Kohlenoxyd, Chlorwasserstoff und aromatischen Kohlenwasserstoffen. (Vgl. KORCZYŃSKI, Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 283; C. 1921. III. 590.) Es wurde die Darst. von p-Toluylaldehyd aus Toluol mit Hilfe anderer Katalysatoren als dem von GATTERMANN angegebenen  $CuCl$  untersucht. Die Ausbeuten werden in % der mit  $CuCl$  erhältlichen Menge angegeben. 30 g Toluol lieferten mit 45 g  $AlCl_3 + 2,6$  g  $NiCl_2$  bei 6-stdg. Einw. von HCl und 30 l CO bei 30° 54%. Thiosemicarbazon,  $C_6H_{11}N_3S$ .  $\alpha$ -Modifikation. Krystalle vom Aussehen des  $MgNH_4PO_4$ , F. 199°.  $\beta$ -Modifikation. Nadeln, F. 165°. Ll. in A. u. Aceton. — Die Ausbeute betrug ferner mit  $CoCl_2$  50%,  $FeCl_3$  14%,  $WCl_6$  5%. — Aus Mesitylen mit  $NiCl_2$  wurde Mesitylaldehyd gewonnen. Azin. Gelbgrüne Blättchen, F. 155°. In Aceton leichter l. als in A. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 459–62. 20/6. [4/4.] Poznan, Univ.) Rl.

H. L. Buning, Die Umlagerung von Hofmann und von Curtius in ihren Beziehungen zur sterischen Hinderung. Die Hypothese von VIKTOR MEYER vermag den hindernden Einfluß zweier o-Substituenten auf die Rkk. aromatischer Verb. b.

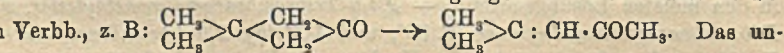
nicht restlos zu erklären. Bei der vom Vf. untersuchten Umlagerung der *Amide* und *Hydrazide* der 2,4,6-Tribrombenzoesäure, 2,6-Dibrombenzoesäure und 4-Methyl-2,6-dibrombenzoesäure nach HOFMANN bzw. CURTIUS erweisen sich die Substituenten nicht hinderlich. Die Hydrazide sind wie die entsprechenden Amide gegen Säuren und Alkalien sehr beständig, dagegen zersetzen sich die daraus hervorgehenden Azide bereits bei 0°. Die Regel, daß die sterische Hinderung durch Verlängerung der Seitenkette aufgehoben wird, trifft für die untersuchten Hydrazide nicht zu: es reagieren Benzhydrazid und Benzoylchlorid schon bei Zimmertemp. sofort unter B. von Dibenzhydrazid; die B. von N-Benzoyl-N'-2,4,6-tribrombenzoylhydrazin aus Benzhydrazid und 2,4,6-Tribrombenzoylchlorid oder aus 2,4,6-Tribrombenzhydrazid und Benzoylchlorid verläuft schon langsamer, und 2,4,6-Tribrombenzoylchlorid wirkt nur sehr langsam auf 2,4,6-Tribrombenzhydrazid ein. Aus diesen Beobachtungen und zahlreichen, in der Literatur beschriebenen Fällen folgert Vf., daß die Bindungen der Seitenkette durch Einführung zweier o-Substituenten abwechselnd geschwächt und verstärkt werden; die Erscheinungen der sterischen Hinderung müssen daher mit der Affinitätsverteilung im Molekül zusammenhängen. Die Amine, welche sich bei den Umlagerungen nach HOFMANN und CURTIUS bilden, enthalten die Substituenten an denselben Stellen wie die Verb., aus denen sie hervorgegangen sind, wie es von der MONTAGNESchen Regel (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1479; C. 1918. II. 807) gefordert wird. Es wird gezeigt, daß es für den Mechanismus dieser Umlagerungen keiner besonderen Erklärung bedarf, sondern daß völlige Analogie zwischen den intramolekularen und intermolekularen Rkk. besteht.

Experimentelles. 2,6-Dibrombenzonitril. Aus 2,6-Dibromanilin nach SANDMEYER; als Nebenprodd. entstehen 1,3-Dibrombenzol und eine Verb. vom F. 72°. — 4-Methyl-2,6-dibrombenzonitril. Durch Zusatz einer vorher verd. Lsg. von 53 g 4-Methyl-2,6-dibromanilin und 22,2 g  $K_2S_2O_8$  in  $HNO_3$  (D. 1,40) zu einer h. Lsg. von 70 g  $CuSO_4$  und 80 g KCN in 1 l W. Krystalle aus Bzl., F. 154°. Liefert beim Kochen mit starker  $H_2SO_4$  4-Methyl-2,6-dibrombenzamid. Blättchen aus PAe., F. 149°. Krystallisiert aus Bzl. mit 5  $C_6H_6$ . — 2,4,6-Tribromanilin, F. 120°. — 2,6-Dibromanilin, F. 83°. — 4-Methyl-2,6-dibromanilin, F. 74°. — 4-Methyl-2,6-dibrombenzoesäure. Aus dem Amid mit  $H_2SO_4$  und  $NaNO_2$ . Krystalle aus Bzl., F. 186°. — Chlorid. Krystalle aus PAe., F. 46°. Liefert in Ä. mit wss. Hydrazinhydrat 4-Methyl-2,6-dibrombenzhydrazid. Nadeln aus Bzl., F. 173°. Ll. in A. — 2,4,6-Tribrombenzhydrazid. Nadeln aus A., F. 234° (Zers.). L. in A. u. Bzl., unl. in W. — 2,6-Dibrombenzhydrazid. — F. 204°. Unl. in Bzl., PAe. u. Essigester. — N-Benzoyl-N'-2,4,6-tribrombenzoylhydrazin,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2Br_3$ . Nadeln aus A., F. 290–295° (Zers.). L. in A., unl. in W. u. Bzl. — Bis-2,4,6-tribrombenzoylhydrazin,  $C_{14}H_8O_2N_2Br_6$ . Pulver aus Benzylacetat. Zers. sich bei 365–370°. Unl. in den meisten Lösungsmitteln. — 2,4,6-Tribrombenzoesäuremethylester, F. 69°, 2,6-Dibrombenzoesäuremethylester, F. 83°, und 4-Methyl-2,6-dibrombenzoesäuremethylester, F. 48°, werden durch mehrstdg. Kochen mit Hydrazinhydratlsg. verseift. — Anhangsweise werden einige Derivv. der Hydrazide beschrieben. Äthyliden-2,4,6-tribrombenzhydrazid,  $C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_3$ . Nadeln, F. 221°. — Benzal-2,4,6-tribrombenzhydrazid,  $C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Nadeln, F. 224°. — Isopropyliden-2,4,6-tribrombenzhydrazid,  $C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . Nadeln, F. 221°. —  $\alpha$ -Phenyläthyliden-2,4,6-tribrombenzhydrazid,  $C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$ . Nadeln, F. 189°. — Äthyliden-2,6-dibrombenzhydrazid,  $C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_3$ . Blättchen, F. 190°. — Benzal-2,6-dibrombenzhydrazid,  $C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Körner, F. 201°. — Isopropyliden-2,6-dibrombenzhydrazid,  $C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . Körner, F. 230°. —  $\alpha$ -Phenyläthyliden-2,6-dibrombenzhydrazid,  $C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$ . Körner, F. 192°. — Isopropyliden-[4-methyl-2,6-dibrom]benzhydrazid,  $CH_3 \cdot C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . Blättchen, F. 239°. —  $\alpha$ -Phenyl-

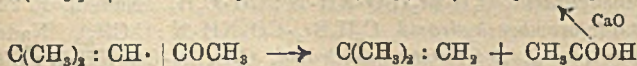
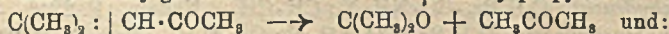
äthyliden-[4-methyl-2,6-dibrom]-benzhydrazid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Blättchen, F. 192°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 327—53. 15/5. [18/3.] Leyden, Univ.) RICHTER.

Ernst Philippi und Gertrud Rie, *Über eine neue Darstellungsmethode der Mellitsäure*. Die Darst. der Säure nach READ HOLLIDAY u. O. SILBERRAD (D. R. P. 214 252; C. 1919. II. 1510) gelang nicht, die nach HANS MEYER (Monatshefte f. Chemie 35. 475; C. 1914. II. 623) ist verlustreich, die aus hexasubstituierten Benzolderiv. wird durch deren schwere Beschaffbarkeit behindert. Die Arbeiten von M. FREUND und K. FLEISCHER über Indandione, die zur Darst. der Pyromellitsäure führten (LIEBIGS Ann. 414. 37; C. 1917. II. 377), regten zu Verss. an, aus Diacetylmesitylen über hexasubstituierte Benzole zu Mellitsäure zu gelangen. Die Einführung einer dritten Acetylgruppe gelingt nicht (V. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1413; C. 96. II. 93). Vff. reduzierten daher Diacetylmesitylen nach CLEMENSEN zum Diäthylmesitylen, führten mit Acetylchlorid u.  $\text{AlCl}_3$  noch eine Acetylgruppe ein, und oxydierten das Prod. mit  $\text{HNO}_3$ . Dabei resultierte Mellitsäure in befriedigender Ausbeute und Reinheit. Durch Red. der Acetylgruppe nach CLEMENSEN entstand s. Trimethyltriäthylbenzol. — 1,3,5-Trimethyl-2,4-diäthylbenzol,  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$ , aus Diacetylmesitylen mit amalgamiertem Zink und  $\text{HCl}$  (1,19) in 10 Stdn. Bei der Dest. mit Dampf gelbgefärbtes Öl, über Na destilliert, Kp. 220—247°. Fraktion 229—236° analysiert. — 1,3,5-Trimethyl-2,4-diäthyl-6-acetylbenzol,  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ , mit Acetylchlorid u.  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$ , Rk. von selbst, 1 Stde. erwärmt. Gelbgefärbtes Öl, Kp. 286 bis 304°; riecht intensiv, ähnlich Veilchenwurzel. — 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-triäthylbenzol,  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ , bei der Red. nach CLEMENSEN in 10 Stdn. Mit Dampf schwach gelbliches Öl, nach Dest. über Na farblos; Kp. 238—247°, riecht wie Diäthyltrimethylbenzol terpeninölig. Zur Darst. von Mellitsäure wurden 2 g Acetyldiäthylmesitylen im Rohr mit 7 ccm  $\text{HNO}_3$  (1,5) und 2,5 ccm W. versetzt; sofort Rk., dann 3 Stdn. auf 130° erhitzt, nach Zugabe von noch 2 ccm  $\text{HNO}_3$  6 Stdn. auf 160 bis 170°; 2 g fast farblose Mellitsäure nach dem Absaugen u. Abpressen, für präparative Zwecke genügend rein, F. unscharf; rein über das Ba-Salz. (Monatshefte f. Chemie 42. 5—8. 27/7. [26/1.] Wien, II. Chem. Lab. d. Univ.) BENARY.

George Armand Robert Kon, *Bildung und Beständigkeit von Spiroverbindungen. Teil IV. Ketone aus Glutarsäuren mit offener Kette und cyclischen Glutarsäuren*. (Vgl. Teil III.: BECKER u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 117. 1579; C. 1921. I. 730.) Bei der Dest. der Ca-Salze von Glutarsäure und  $\beta$ -Methylglutarsäure hat man kein Anzeichen dafür, daß viergliedriges, cyclisches Keton gebildet wird; bei  $\beta,\beta$ -Dimethyl- und  $\beta,\beta$ -Diäthylglutarsäure, bei Cyclopentan-, Cyclohexan- und Cycloheptandiessigsäure ist die B. von Ringketonen die primäre Rk. Die ringförmigen Ketone isomerisieren sich unter den Bedingungen der Dest. dann zu ungesättigten Verb., z. B:



Das ungesättigte Keton kann durch hydrolytische Spaltung weiter verändert werden; so erhält man aus Dimethylglutarsäure Aceton und  $\beta$ -Methylpropylen:

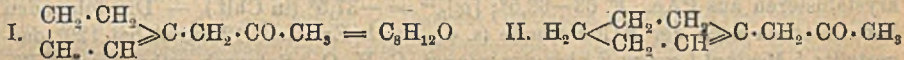


Aceton und ein KW-stoff der allgemeinen Formel  $\text{CR}_2 : \text{CH}_2$  wurden in jedem Falle isoliert, bei Cyclopentandiessigsäure und  $\beta,\beta$ -Diäthylglutarsäure auch Cyclopentanon, bezw. Diäthylketon.

Experimentelles. Die substituierten Glutarsäuren wurden nach GUARESCHI'S Methode (vgl. KON und THORPE, Journ. Chem. Soc. London 115. 686; C. 1919. I. 257) dargestellt. Es erwies sich als vorteilhaft,  $1\frac{1}{2}$  g-Moleküle Keton auf einmal



zu verarbeiten und die Kondensation in der Kälte (erst Kältemischung, dann Zimmertemp.) vorzunehmen. — Das  $\text{NH}_4$ -Salz der Säure wird mit einem beträchtlichen Überschuß von gelöschtem Kalk vermischt. Nach dem Eindampfen auf dem Dampfbad u. dem Trocknen bei  $100^\circ$  unterwirft man kleine Anteile der trockenen Dest. im  $\text{N}_2$ -Strom. — Das Destillat von  $\beta, \beta$ -Dimethylglutarsäure enthielt: Aceton (30%), Mesityloxyd (5%), Isophoron (33%) u. eine ungesättigte Verb., aus der durch Anlagerung von  $\text{Br}_2$  eine schwere Fl. erhalten wurde; der Anteil mit Kp. 148 bis  $150^\circ$  war Isobutylendibromid. —  $\beta, \beta$ -Diäthylglutarsäure lieferte: Aceton (16% des Destillats). —  $\beta$ -Äthyl- $\Delta^2$ -butylen,  $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 : \text{CH}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}$ . Farblose, leicht bewegliche Fl. mit schwachem Geruch nach Knoblauch, Kp.  $67-68^\circ$ ,  $D_{20}^{25}$  0,69403,  $n_D^{20,5} = 1,40276$ . — Dibromid. Kp.<sub>50</sub>  $108-110^\circ$ . Von angenehmem, campherähnlichem Geruch. — Diäthylketon (5%). — Keton,  $\text{CH}_3\text{CH} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCH}_3 = \text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ , aus der Fraktion von  $160-190^\circ$  (25%). Aus dem Semicarbazon regeneriert, Kp.<sub>750</sub>  $164-166^\circ$ ;  $D_{18,9}$  0,85444;  $n_D^{18,9} = 1,44241$ . — Semicarbazon,  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}_3$ . Aus Essigester + PAe. (Kp.  $60-70^\circ$ ) seidige, abgeflachte Nadeln, F.  $145-146^\circ$  Sll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Oxim,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$ . Kp.<sub>19</sub>  $118$  bis  $119^\circ$ . — Keton,  $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCH}_3 = \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ . Die Red. bei Ggw. von kolloidalem Pd verlief langsam; unverändertes Keton wurde durch  $\text{KMnO}_4$  entfernt. — Semicarbazon,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}_3$ . Aus Essigester + PAe. (Kp.  $60-70^\circ$ ) silberglänzende Tafeln oder aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  lange, abgeflachte Nadeln, F.  $141-142^\circ$ . — Das Destillat (90 g) aus Cyclopentandiessigsäure bestand aus: Aceton (12 g = 20%), Methylencyclopentan (4 g), wenig Cyclopentanon, Cyclopentenylaceton (I). Aus dem Semicarb-



azon mit Oxalsäure wieder freigemacht: Farblose Fl., Kp.<sub>780</sub>  $181-184^\circ$ . Der Geruch ist streng und erinnert etwas an Amylacetat.  $D_{21,3}$  0,9294;  $D_{19,4}$  0,9332;  $n_D^{21,3} = 1,46500$ ;  $n_D^{19,4} = 1,46728$ . — Die beiden isomeren Semicarbazone,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}_3$ , ließen sich durch Krystallisation aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  trennen. Die weniger l. Form bildet Nadeln, F.  $189^\circ$  unter Zers. — Die löslichere Form krystallisiert aus A. oder Bzl. in Rosetten kleiner Nadeln, F.  $138^\circ$ . — Cyclopentenylaceton,  $\text{C}_6\text{H}_9 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 = \text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ . Durch Red. bei Ggw. von kolloidalem Pd. Über das Semicarbazon gereinigt, farblose Fl., Kp.<sub>768</sub>  $179^\circ$ , von angenehmem Geruch, ähnlich wie Amylacetat.  $D_{20}$  0,9022;  $n_D^{20} = 1,44452$ . — Semicarbazon,  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}_3$ . Aus Essigester glänzende Tafeln, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  lange, abgeflachte Nadeln, F.  $171-171,5^\circ$ . — Das Destillat (96 g) aus Cyclohexandiessigsäure enthielt: Aceton (12–15%), Methylencyclohexan (11%). — Daraus durch Oxydation mit 1%ig.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. das Glykol  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Aus Ä. + PAe. lange, dünne Nadeln oder aus Ä. + wenig  $\text{CH}_3\text{OH}$  große, durchsichtige Tafeln. — Cyclohexenylaceton (II). Aus der Fraktion von  $180-230^\circ$  (42 g) als Semicarbazon isoliert. Farblose Fl., Kp.<sub>754</sub>  $202^\circ$ , von angenehmem Geruch, ähnlich wie Amylacetat und Acetessigester. — Die beiden isomeren Semicarbazone trennt man durch Verreiben des Gemisches mit Ä. Die unl. Form krystallisiert aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  und schließlich aus Bzl. in langen, abgeplatteten Nadeln, F.  $145^\circ$ ; sie verlieren ihren Seidenglanz an der Luft. Das in Ä. l. Semicarbazon erhält man aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  und aus Bzl. in flachen Nadeln, F.  $136-137^\circ$ . — Das Destillat (24 g) aus Cycloheptandiessigsäure lieferte: Aceton (wenig), Methylencycloheptan (4 g, unrein), Cycloheptenylaceton,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ . Farblose Fl., Kp.<sub>778</sub>  $223-225^\circ$ .  $D_{23,3}$  0,9396;  $n_D^{23,3} = 1,47917$ . — Semicarbazon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ON}_3$ . Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Nadeln, F.  $166,5-167^\circ$ . — Eine kleine Menge einer löslicheren Form schmolz bei  $96^\circ$  unter plötzlicher Zers. — Glutarsäure (26 g Destillat) lieferte neben Aceton (3 g) in geringer Menge (wahrscheinlich) Cyclohexanon — als Semicarbazon isoliert. Das Destillat (42 g) aus  $\beta$ -Methylglutarsäure enthielt: Aceton (15%), Methylpropylketon (2 g), 3-Methylcyclo-

hexanon, ein Keton  $C_6H_{12}O$ . — Semicarbazon,  $C_6H_{12}ON_2$ . Aus verd. A. undeutliche Krystalle, F. 156—158°, *m*-Kresol. (Journ. Chem. Soc. London 119. 810—30. Juni. [8/4.] South Kensington, S. W. 7. Imperial College of Science and Technology.)

SONN.

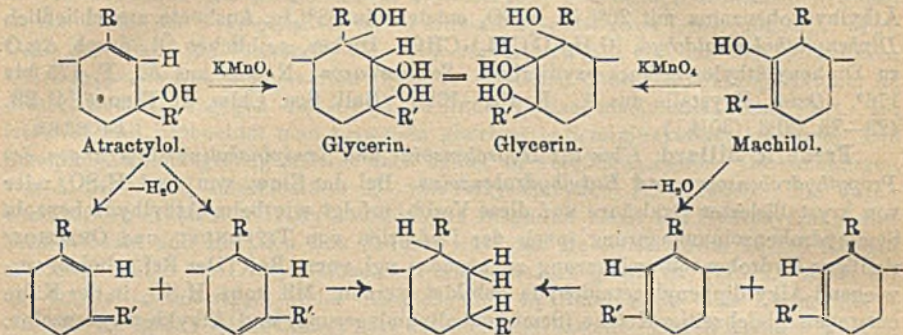
Henry Wren und Edward Wright, *Untersuchungen über die Spaltung racemischer Säuren durch optisch-aktive Alkohole. Teil II. Die Spaltung der Atrolactinsäure und der  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenylpropionsäure durch l-Menthol.* (Teil I vgl. WREN, WILLIAMS u. MYDDLETON, Journ. Chem. Soc. London 117. 191; C. 1920. III. 48.) Die Spaltung konnte bei der Atrolactinsäure durch Aufstreichen des halbfesten Menthylosters auf Ton und durch Krystallisation aus PAe., bei  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenylpropionsäure durch Krystallisation aus PAe. und aus 96%ig. A. bewerkstelligt werden.

Experimentelles. *l*-Menthyl-*l*-atrolactinat,  $C_{19}H_{28}O_3$ . Eine Lsg. von 43 g *l*-Menthyl-*dl*-atrolactinat in 50 g PAe. (Kp. 40—60°) kühlt man auf  $-18^\circ$  ab. Nach mehrmaligem Krystallisieren, F. 54—55,5°;  $[\alpha]_D = -100,9^\circ$ . — *l*-Atrolactinsäure, F. 116°;  $[\alpha]_D = -37,2^\circ$  in A. — *l*-Menthyl-*d*-atrolactinat. Durch 20-stdg. Erhitzen der beiden Komponenten bei Ggw. von wenig konz.  $H_2SO_4$ . Farblose, viscosa Fl., Kp.<sub>0,03</sub> 154—155°.  $[\alpha]_D^{14} = -41,3^\circ$  (in Chlf.);  $[\alpha]_D^{13,5} = -58,8^\circ$  (in A.). — *l*-Menthyl-*d*- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenylpropionat. 10 g *r*- $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenylpropionsäure werden mit 23 g *l*-Menthol während 16 Stdn. auf 120° erhitzt unter Durchleiten von trockenem HCl. Den rohen Ester — nach der Entfernung des überschüssigen Menthols öldurchtränkte Nadeln — löst man in sd. PAe. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus PAe. F. 63—63,5°;  $[\alpha]_D^{15} = -37,5^\circ$  (in Chlf.). — Die folgenden Ester wurden nach der HCl-Methode (s. o.) durch Erhitzen (12 Stdn.) bei 120° dargestellt: *l*-Menthyl-*l*- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenylpropionat,  $C_{19}H_{28}O_3$ . Schwach gelbe, viscosa Fl., Kp.<sub>12</sub> 212—214°;  $[\alpha]_D^{17} = -80,5^\circ$  (in Chlf.);  $[\alpha]_D^{16} = -47,4^\circ$  (in A.). — *l*-Bornyl-*d*- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenylpropionat,  $C_{19}H_{28}O_3$ . Hellgelbe, viscosa Fl., Kp.<sub>11</sub> 209°;  $[\alpha]_D^{17} = -36,7^\circ$  (in A.) u.  $[\alpha]_D^{15} = -4,8^\circ$  (in Chlf.). — *l*-Bornyl-*l*- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenylpropionat. Schwach gelbe, viscosa Fl., Kp.<sub>9</sub> 203,5°.  $[\alpha]_D^{17} = -16,5^\circ$  (in A.);  $[\alpha]_D^{17} = -49,9^\circ$  (in Chlf.). — *l*-Bornyl-*r*- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenylpropionat,  $C_{19}H_{28}O_3$ . Fast farblose, viscosa Fl., Kp.<sub>14</sub> 213—214°.  $[\alpha]_D^{12} = -26,1^\circ$  (in A.). (Journ. Chem. Soc. London 119. 798—803. Juni [3/5.] Belfast, Municipal Technical Institute.)

SONN.

Seisi Takagi, *Beiträge zur Kenntnis der Sesquiterpengruppe. II. Über Machilol und Atractylol.* Die Holzspäne des in Formosa einheimischen Lauracee *Machilus Kusanoi* Hayata liefern bei Dest. hellgelbes, dickes *Machilusöl*,  $D_4^{27}$  0,9815,  $[\alpha]_D^{27} = +18,20^\circ$ , SZ. 0, VZ. 0, VZ. nach Acetylieren 50,21. 120 g gaben bei fraktionierter Dest. unter 5 mm Druck bei 125—140° 6 g Öl, bei 140—149° 42 g, bei 149—159° 25 g und bei 156—170° 9 g krystallinisch erstarrende Substanz, bei 170—185° 10 g dickes Öl. Durch wiederholte Krystallisation der Fraktionen 2—4 und schließlich Sublimieren im Vakuum wurde das *Machilol*,  $C_{15}H_{24}O$ , gewonnen, Nadeln, F. 79—80°, Kp.<sub>14</sub> 160°,  $[\alpha]_D^{23} = -30,08^\circ$ . Entfärbt (in Aceton oder Eg.)  $KMnO_4$ . Lsg. in Essigsäureanhydrid wird durch konz.  $H_2SO_4$  violett, dann blau u. grün. Mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat tritt nur unvollständige Acetylierung ein, mit Phenylisocyanat keine B. von Urethan, nach SCHOTTEN-BAUMANN keine Benzoylierung. — *Dihydromachilol*,  $C_{15}H_{22}O$ , aus dem vorigen durch  $H_2$  u. Pt-Schwarz, F. 82—83°, Kp.<sub>14</sub> 157—158°,  $[\alpha]_D^{18} = +16,43^\circ$ . — *Machilen*,  $C_{15}H_{24}$ , aus *Machilol*, bei Erhitzen mit Ameisensäure, fl., Kp.<sub>12</sub> 120°,  $D_4^{23}$  0,9109,  $[\alpha]_D^{23} = +58,73^\circ$ ,  $n_D^{23} = 1,51257$ . LIEBERMANNsche Rk. blau, dann grün, nach langem Stehen dunkelblau. Dss Prod. ist ein Gemisch von Isomeren, bei milderer Art der Abspaltung von W. ist  $[\alpha]_D$  des Prod. höher, gegen 100°. — *Tetrahydromachilen*,  $C_{15}H_{18}$ , aus dem vorigen (in Eg.) durch  $H_2$  u. Pt, bewegliche Fl., Kp.<sub>11</sub> 132°,  $D_4^{10}$  0,8964,  $[\alpha]_D^{10} = +37,04^\circ$ ,  $n_D^{10} =$

1,48645. Gibt mit HCl kein krystallisierbares Additionsprod. — *Dihydroxymachilol* (*Machilenglycerin*),  $C_{15}H_{18}O(OH)_2 \cdot H_2O$ , aus Machilol (in Bzl.) durch  $KMnO_4$  bei Zimmertemp., Nadeln, F.  $110^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{15} = -25,91^\circ$ , wird bei  $80^\circ$  im Vakuum wasserfrei, liefert nach SCHOTTEN-BAUMANN ein *Monobenzoat*, viereckige Blättchen, F.  $142^\circ$ . Es ist identisch mit  $\alpha$ -Dihydroxyatractylol (vgl. unten).



*Atractylol* (vgl. GADAMER u. AMENOMIYA, Arch. der Pharm. 241. 22; C. 1903. I. 711) liefert mit  $H_2$  u. Pt in Eg. *Dihydroatractylol*,  $C_{15}H_{18}O$ , dickes Öl,  $[\alpha]_D^{12} = +14,9^\circ$ , bei Erhitzen mit Ameisensäure *Atractylen*,  $C_{15}H_{14}$ , Kp.<sub>2</sub> 108–109°,  $D_4^{13}$  0,9189,  $[\alpha]_D^{13} = +78,35^\circ$ ,  $n_D^{13} = 1,51795$ , dieses mit  $H_2$  und Pt *Tetrahydroatractylen*, bewegliche, schwach angenehm riechende Fl., Kp.<sub>10</sub> 129–130°,  $D_4^{11}$  0,9030,  $[\alpha]_D^{12} = +36,99^\circ$ ,  $n_D^{13} = 1,49589$ . — Das bei Oxydation von Atractylol mit  $KMnO_4$  entstehende *Dihydroxyatractylol* (*Atractylenglycerin*), ließ sich durch wiederholte Krystallisation aus verd. A. in 2 Fraktionen von entgegengesetztem Drehungsvermögen zerlegen. Die  $\alpha$ -Verb. ist identisch mit Dihydroxymachilol (vgl. oben), die  $\beta$ -Verb., anscheinend nicht ganz rein, hatte F. unscharf gegen  $78^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{13} = +24,68^\circ$ , lieferte nur eine Spur krystallinisches Benzoat vom F.  $142^\circ$  (sowohl aus beigemengter  $\alpha$ -Verb.) neben amorphem Prod. — Die Beziehungen zwischen Machilol und Atractylol werden durch obige Formeln erläutert. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1921. Nr. 473. 1–10. Juli.)

SPIEGEL.

M. Tiffeneau und A. Orehow, *Über die Hydrobenzoin-, Semihydrobenzoin- und Semipinakolinumlagerungen. Untersuchung über die Wasserabspaltung aus Alkylhydrobenzoinen*. Die Umlagerung des Hydrobenzoins und seiner Alkylhomologen,  $C_6H_5 \cdot CR(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ , zu Diphenylacetaldehyd und seinen Homologen ist nicht auf beiderseits aromatische Verbb. beschränkt, sondern tritt auch bei Verbb. der Konst.  $R_1R_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$  ein, wo  $R_1$  u.  $R_2$  aliphatische Radikale sind. Umlagerungen dieser Art bezeichnen Vff. als Semihydrobenzoinumlagerungen. Von der Pinakolinumlagerung unterscheiden sich diese Umlagerungen, wie früher gezeigt wurde (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 387; C. 1921. I. 667), nur dadurch, daß Phenyl an Stelle von H wandert. Einen abweichenden, anomal erscheinenden Verlauf nehmen nun diese Umlagerungen, wenn man zur Wasserabspaltung an Stelle verd.  $H_2SO_4$  konz. Säure nimmt. Es entsteht dann aus Äthylhydrobenzoin einerseits ohne Phenylwanderung Äthyldeoxybenzoin, andererseits unter Austritt der sekundären OH-Gruppe Diphenylbutanon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2$ . Umlagerungen der letzten Art können als Semipinakolinumlagerungen bezeichnet werden und verlaufen vermutlich über Zwischenprodd. Welcher der geschilderten Prozesse im speziellen Fall eintritt, hängt jedoch außer von der Natur des Reagenses auch vom Charakter der Substituenten selbst ab, wie die Unters. anderer Alkylhydrobenzoinen ergeben hat (vgl. BILLARD, Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 429; folgendes Ref.). — *Methylhydrobenzoin*,  $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ , liefert mit konz.

$H_2SO_4$  bei  $0^\circ$  in 78%ig. Ausbeute *Methyl-desoxybenzoin*, F. 58—59°. *Oxim*, F. 124 bis 125°. *Semicarbazon*, Nadelchen aus A., F. 214—215°. — *Äthylhydrobenzoin*,  $C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ , (vgl. ORECHOW und ZIVE, Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 183; C. 1919. III. 605). Die Konst. des daraus erhaltenen Diphenylbutanon folgt aus der Oxydation mit  $CrO_3$  zu Benzophenon. Beim Kochen des Äthylhydrobenzoin mit 20%ig.  $H_2SO_4$  entsteht in 88%ig. Ausbeute ausschließlich *Diphenyläthylacetaldehyd*,  $(C_6H_5)_2C(C_2H_5) \cdot CHO$ . Dickes, gelbliches Öl, durch  $Ag_2O$  zu Diphenyläthyllessigsäure oxydierbar. *Semicarbazon*, Nadeln aus A., F. 175 bis 176°. *Oxim*, Krystalle aus A., F. 131—132°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 422—29. 20/6. [30/4.])

RICHTER.

**Frédéric Billard**, *Über die Hydrobenzoin- und Semipinakolinumlagerungen des Propylhydrobenzoin und Butylhydrobenzoin*. Bei der Einw. von verd.  $H_2SO_4$  oder von kristallisierter Oxalsäure auf diese Verbb. erfolgt wie beim Äthylhydrobenzoin Semihydrobenzoinumlagerung (nach der Definition von TIFFENEAU und ORECHOW richtiger Hydrobenzoinumlagerung zu nennen; vgl. vorst. Ref. Der Ref.), indem vorwiegend Alkyldiphenylacetaldehyde gebildet werden. Mit konz.  $H_2SO_4$  in der Kälte entstehen gleichzeitig Ketone (Semipinakolinumlagerung) und Alkyldesoxybenzoine. Worauf das abweichende Verh. von Methyl- u. Isobutylhydrobenzoin zurückzuführen ist, bleibt einstweilen unaufgeklärt. — *n-Propylhydrobenzoin*,  $C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . Aus Benzoin u. Propylmagnesiumjodid. Nadeln aus A., F. 119°. Ll. in A., Ä. und Bzl. in der Wärme, swl. in k. A. und in PAe. Bei der Einw. von k. konz.  $H_2SO_4$  entstehen Propyl-desoxybenzoin u. Diphenylpentanon. — *Propyl-desoxybenzoin*,  $C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Identisch mit dem synthetischen Prod. vom F. 33—34°. Liefert mit Phenylmagnesiumbromid *1,1,2-Triphenylpentanol-1*,  $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Krystalle aus A., F. 106°. — *Semicarbazon des Propyl-desoxybenzoin*. Krystalle aus PAe., F. 125°. Ll. in 80%ig. A. — *Diphenylpentanol*,  $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Aus Diphenylacetaldehyd und Propylmagnesiumjodid. Gelbliches, bei  $-15^\circ$  nicht erstarrendes Öl, Kp.<sub>15</sub> 188—190°; D.<sup>0</sup> 1,05. Durch Oxydation mit  $CrO_3$  in Essigsäure entsteht *Diphenylpentanon*,  $(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Öl, Kp.<sub>15</sub> 187—188°; D.<sup>0</sup> 1,055. *Semicarbazon*. Krystalle aus A., F. 191—192°. Ll. in 32 Tln. 80%ig. A. — Beim Kochen von Propylhydrobenzoin mit kristallisierter Oxalsäure entsteht neben wenig Diphenylpentanon *Diphenylpropylacetaldehyd*,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CHO$ . Öl, Kp.<sub>15</sub> 189—191°. *Oxim*, Krystalle aus A., F. 116—117°. *Semicarbazon*. Krystalle aus A., F. 139°. Mit verd.  $H_2SO_4$  entsteht ebenfalls Diphenylpropylacetaldehyd. — *n-Butylhydrobenzoin*,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . Aus Benzoin und Butylmagnesiumjodid. Nadeln aus A., F. 125°. Ll. in h. A. und h. Bzl., wl. in k. A. und PAe.; l. in Ä. 1:18. Mit k. konz.  $H_2SO_4$  entstehen  $\frac{2}{3}$  Butyl-desoxybenzoin und  $\frac{1}{3}$  1,1-Diphenylhexanon-2. — *Butyl-desoxybenzoin*,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Aus Natriumdesoxybenzoin und Butylbromid. Krystalle aus A., F. 64°, Kp.<sub>20</sub> 208—212°. Wl. in k. A. (20 Tle.), ll. in der Wärme in  $CH_3OH$ , A., Bzl. u. PAe. Darstellung eines Semicarbazons u. Oxims gelang nicht. Liefert mit Phenylmagnesiumbromid *1,1,2-Triphenylhexanol-1*,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ . Nadeln aus A., F. 115°. — *1,1-Diphenylhexanon-2*,  $(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Durch Oxydation von *1,1-Diphenylhexanol-2*, erhalten aus Diphenylacetaldehyd u. Butylmagnesiumjodid (Krystalle aus  $CH_3OH$ , F. 59° im  $H_2SO_4$ -Bad, 60—61° im Hg-Bad, ll. in A. und Bzl. in der Wärme, zll. in der Kälte), mit  $CrO_3$  und Essigsäure. Krystalle, F. 37—38° (Hg-Bad). Sll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. *Semicarbazon*. Krystalle aus A., F. 159°. — Bei der Einw. von 25%ig. und 33%ig.  $H_2SO_4$  auf Butylhydrobenzoin wurden nur geringe Ausbeuten erhalten. Beim Kochen mit kristallisierter Oxalsäure entstehen *Butyl-desoxybenzoin* (F. 64°) und *Diphenylbutylacetaldehyd*,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CHO$ . Dickes

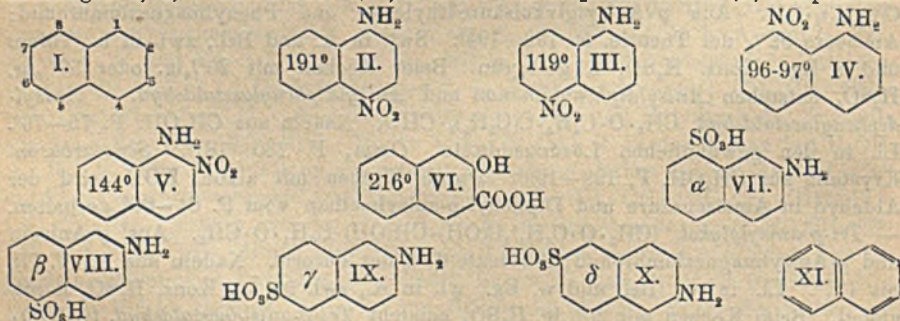
Öl, Kp.<sub>13</sub> 194—196°. Zwl. in 95%ig. A. — *Oxim*. Feine Krystalle aus A., F. 110°. Wl. in k. A. — *Semicarbazon*. Krystalle aus A., F. 153°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 429—45. 20/6. [30/4.] Hôpital Boucicaut, Lab. von TIFFENEAU.) RI.

A. Orechow und M. Tiffeneau, *Hydrobenzoin- und Semipinakolinumlagerungen in der Reihe der Triarylglykole mit Paramethoxysubstitution (Anisylglykole)*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 422; vorvorst. Ref.). Ist das der sekundären OH-Gruppe benachbarte Radikal C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, so entstehen ohne Umlagerung Ketone, ist dieses Radikal dagegen ein Anisyl, so findet Hydrobenzoinumlagerung statt. Im letzteren Fall beobachtet man bisweilen gleichzeitig Semipinakolinumlagerung. Die Semipinakolinumlagerung scheint nach später zu veröffentlichenden Beobachtungen von J. LÉVY auf intermediärer B. von Äthylenoxyden zu beruhen. Die durch Umlagerung erhaltenen Triarylacetaldehyde reagieren leicht mit Hydroxylamin und Semicarbazid und zeichnen sich dadurch aus, daß sie schon durch kurzes Kochen mit alkoh. KOH in Triarylmethan und Ameisensäure gespalten werden. Auch bei der Oxydation mit Ag<sub>2</sub>O findet hauptsächlich Spaltung statt. Die Ketone (Ar)<sub>2</sub>CH·CO·Ar bilden leicht Oxime, aber keine Semicarbazone. Durch Alkalien werden sie leicht in Diarylmethan und aromatische Säuren zerlegt. — *p-Anisyl-1-diphenyl-1,2-äthandiol-1,2*, CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OH)·CH(OH)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Aus p-Anisylmagnesiumbromid und Benzoin; Ausbeute 72% der Theorie. Krystalle, F. 197—198°. Swl. in A. u. Bzl., l. in h. Toluol und h. Eg., swl. in Ä. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> l. mit bräunlichgelber Farbe. Beim Kochen mit 20%ig. oder besser 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht *Anisyldeoxybenzoin*, CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Krystalle aus A., F. 88 bis 89°. *Oxim*, Krystalle aus A., F. 139—140°. Beim Kochen des Ketons mit alkoh. KOH entstehen Benzoesäure und *Phenylanisylmethan*, nachgewiesen als Phenylanisylketon vom F. 62—63°. — *1,1-Di-p-anisyl-2-phenyläthandiol*, (CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C(OH)·CH(OH)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Aus p-Anisylmagnesiumbromid u. Phenylglykolsäuremethylester; Ausbeute 70% der Theorie. Seidige Nadeln aus h. Toluol, F. 197 bis 198°. Ll. in h. Xylol und h. Eg., wl. in Bzl., Toluol, A., swl. in Ä. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> l. rotviolett. Beim Kochen mit 20%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht in 89%ig. Ausbeute *1,1-Di-p-anisyl-2-phenyläthanon*, (CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH, F. 57—58°. Ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, l. in k. CH<sub>3</sub>OH und P.Ae. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> l. rotviolett. *Oxim*, Nadeln aus A., F. 164—165°. Spaltung des Ketons mit alkoh. KOH liefert Benzoesäure und *Di-p-anisylmethan*. Krystalle aus CH<sub>3</sub>OH, F. 47—48°. — *1-p-Anisyl-2,2-diphenyläthandiol-1,2*, CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH(OH)·C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·OH. Aus p-Anisylglykolsäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid; Ausbeute 92% der Theorie, F. 192—194°. Swl. in A. und Bzl., zwl. in h. Toluol und h. Eg. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> l. gelbgrün. Beim Kochen mit 20%ig. oder 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstehen *Anisyl-diphenyläthanon* und *Anisyl-diphenylacetaldehyd*. — *Anisyl-diphenylacetaldehyd*, CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·CHO. Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH, F. 75—76°. Ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. *Oxim*, F. 180—181°. *Semicarbazon*. Krystalle aus CH<sub>3</sub>OH, F. 198—199°. Durch Kochen mit alkoh. KOH wird der Aldehyd in Ameisensäure und Diphenyl-p-anisylmethan vom F. 64—65° gespalten. — *Tri-p-anisylglykol*, (CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>C(OH)·CH(OH)·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·CH<sub>3</sub>. Aus p-Anisoin und p-Anisylmagnesiumbromid; Ausbeute 65% der Theorie. Nadeln aus A., F. 176 bis 177°. Ll. in w. Bzl. und w. Eg., wl. in A., swl. in Ä. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> l. rotviolett. Beim Kochen mit 20%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht *Tri-p-anisylacetaldehyd*, (CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>C·CHO. Nadeln aus A., F. 125—126°. Ll. in Ä. und Bzl., zwl. in k. CH<sub>3</sub>OH. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> l. rotviolett. Reduziert in der Wärme ammoniakalische Ag-Lsg., nicht FEHLINGSche Lsg. *Oxim*. Seidenartige Nadeln aus A., F. 166 bis 167°. *Semicarbazon*. Prismatische Krystalle aus A., F. 175—176°. Durch Spaltung des Aldehyds mit KOH entstehen Ameisensäure und *Trianisylmethan*,

F. 45—46°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 445—59. 20/6. [3/5.] Hôpital Bouicaut.) RICHTER.

Hartwig Franzen und Fritz Helwert, *Über die Witt-Utermannsche Methode zur Trennung von o- und p-Nitroacetanilid*. Die von WITT u. UTERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3903; C. 1907. I. 153) zur Trennung von o- und p-Nitroacetanilid benutzte Methode beruht darauf, daß erstere Verb. in einem Gemisch von 1 Volumen 50%ig. Kalilauge, 4 Volumen W. und 1 Volumen A. bei 0° l. ist, die zweite nicht. Die Vf. haben geprüft, wie weit die Methode zur Trennung anderer analoger Nitroverbb. benutzbar ist, und haben dieselbe in einer ganzen Reihe von Fällen (vgl. FRANZEN u. ENGEL, Journ. f. prakt. Ch. [2] 102. 156; C. 1921. III. 1076) verwendet. Zu diesem Zweck wurde die Löslichkeit verschiedener o-Nitroverbb. in der WITT-UTERMANNschen Lauge bestimmt. Zur Legbraucht je 1,0 g 1-Acetylamino-2-nitrobenzol 20, 1-Acetylamino-2-methyl-6-nitrobenzol 40, 1-Acetylamino-4-methyl-2-nitrobenzol 83, 1-Acetylamino-2-chlor-6-nitrobenzol 6, 1-Acetylamino-2-brom-6-nitrobenzol 8, 1-Acetylamino-2-nitronaphthalin 150 und 2-Acetylamino-1-nitronaphthalin 52 ccm Lauge. Aus den rotbraunen Lsgg. lassen sich die Acetylverbb. durch vorsichtiges Ansäuern mit Essigsäure in guter Ausbeute wiedergewinnen. In zwei Fällen wurde auch nachgewiesen, daß sich KOH durch NaOH, nicht aber durch NH<sub>3</sub> ersetzen läßt. Einige p-Nitroverbb. zeigten jedoch auch beträchtliche Löslichkeit. Allgemein werden sich m-Nitroacetanilide von o-Nitroacetaniliden trennen lassen, ein Fall, der aber praktisch seltener in Betracht kommt. In den meisten Fällen werden sich auch p-Nitroacetanilide von den o-Verbb. trennen lassen, doch sind Ausnahmen bei den halogenierten o-Nitroacetaniliden zu erwarten. In der Naphthalinreihe werden sich 2- und 4-Nitroacetanilide kaum trennen lassen, jedoch 2-Acetylamino-1-nitronaphthaline von den anderen 2-Acetylamino-nitronaphthalinen. Möglich ist, daß einige o-Nitroacetylamino-Verbb. in der Lauge zu schwer l. sind. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 102. 187—93. Juni [26/3.] Karlsruhe, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

E. Noelting, *Das Naphthalin in seiner wissenschaftlichen und technischen Bedeutung*. Zusammenfassende Darst. bei Gelegenheit eines Vortrages der wissenschaftlichen Unterr. über das Naphthalin und seiner Derivv. und über deren Verwendung in der Farbenindustrie. Zugleich gibt Vf. einen neuen Beweis für die Gleichwertigkeit der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellungen im Naphthalin und für dessen symmetrische Konst. Es stand von vornherein nicht fest, ob die  $\alpha$ -Stellungen den Stellungen 1, 4, 5 und 8 oder 2, 3, 6 und 7 des Naphthalinkerns (I.) entsprechen.



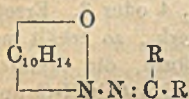
Den Beweis, daß erstere Annahme zutrifft, haben REYERDIN und Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 360) erbracht, wobei die Formel des Naphthalins als gegeben angesehen wurde. Der neue Beweis ist unabhängig von jeder Annahme über die Konst. des Naphthalins; er gründet sich auf Verss. des Vfs. und anderer. Das  $\alpha$ -Naphthylamin, in dem die NH<sub>2</sub>-Gruppe die Stellung 1 einnimmt, gibt beim

Nitrieren 4 isomere *Mononitronaphthylamine*, F. 191° (II.), 119° (III.), 96—97° (IV.) und 144° (V.). Formel II.—IV. geben bei Elimination der  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch die Diazork. ein und dasselbe Nitronaphthalin, das durch Red. wieder das  $\alpha$ -Naphthylamin gibt; die  $\alpha$ -Stellungen 1, 4, 5 und 8 sind also gleichwertig. Es ist ferner leicht zu beweisen, daß in der Verb. mit F. 191° die Stellungen 1, 4, F. 119° 1,5 und F. 96—97° 1,8 besetzt sind. Die Verb. mit F. 144° gibt beim Oxydieren *Phthalsäure*, es müssen in ihr also die Stellungen 1, 2 oder 1, 3 besetzt sein; es ist ersteres der Fall, denn das Reduktionsprod. der Verb. zeigt die Eigenschaften eines o-Diamins. Das aus der Verb. mit F. 144° durch die Diazork. erhaltene Nitronaphthalin ist also  $\beta$ -Nitronaphthalin; dieses gibt durch Red.  $\beta$ -Naphthylamin, das sich vom  $\beta$ -Naphthol ableitet. Wird  $\beta$ -Naphthol bei höherer Temp. carboxyliert, so erhält man die  $\beta$ -Oxynaphthoesäure, F. 216° (VI.), die beim Oxydieren Phthalsäure gibt; die  $\text{COOH}$ -Gruppe kann also nur stehen in 1, 4 oder 3. Ersetzt man darin OH durch  $\text{NH}_2$  und entfernt dieses durch die Diazork., so erhält man nach MÖHLAU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 3096)  $\beta$ -Naphthoesäure, die identisch ist mit der aus der  $\beta$ - oder 2-Naphthalinsulfosäure erhaltenen. Die  $\text{COOH}$ -Gruppe in der  $\beta$ -Oxynaphthoesäure, F. 216°, muß sich sonach in Stellung 3 befinden, und es müssen sonach die Stellungen 2 und 3 gleichwertig sein. Ferner erhält man durch Sulfonieren des  $\beta$ -Naphthylamins je nach den Versuchsbedingungen 4 isomere  $\beta$ -Naphthylaminsulfosäuren  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  u.  $\delta$  (Formel VII.—X.).  $\alpha$  u.  $\beta$  (VII. u. VIII.) geben durch Eliminieren der  $\text{NH}_2$ -Gruppe  $\alpha$ -Naphthalinsulfosäure;  $\alpha$  u.  $\beta$  (VII. u. VIII.) entsprechen also den Stellungen 2, 8, bzgl. 2, 5.  $\gamma$  und  $\delta$  (IX. u. X.) geben auf gleiche Weise  $\beta$ -Naphthalinsäure, entsprechen also den Stellungen 2, 6, bzgl. 2, 7. Da diese beiden  $\beta$ -Naphthalinsulfosäuren sowohl unter sich identisch sind, als auch mit den beiden Sulfosäuren, in denen sich die Sulfogruppe in den Stellungen 2 und 3 befinden, so müssen auch die  $\beta$ -Stellungen 2, 3, 6 und 7 einander gleichwertig sein.

Ein anderer Beweis der Gleichwertigkeit der vier  $\alpha$ -Stellungen wird durch die Synthese des  $\alpha$ -Naphthols nach FITTIG und ERDMANN (Dest. der Phenylisocrotonsäure) erbracht. Aus allem muß auf eine durchaus symmetrische Formel für das Naphthalin entsprechend dem Schema XI. geschlossen werden. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 32. 400—5. 15/7. [10/3.\*]) RÜHLE.

Otto Gerhardt, *Zur Kenntnis der Hydrazone und Azine*. II. Teil. *Kondensationsprodukte von aromatischen Keto-hydrazonen mit Orthochinonen*. (Vgl. I. Teil, Monatshefte f. Chemie 41. 205; C. 1921. I. 24.) Während beim Fluorenonketazin die Einführung einer auxochromen Gruppe in das schon tief gefärbte Molekül des Chromogens unbedeutende Farbvertiefung, keine B. von Farbstoff bewirkte, war dies bei der Kombination der Azomethylengruppe mit chinoiden Kernen zu erwarten; daher wurde die Einw. von Chinonen auf Hydrazone untersucht Neben oxydierender Wrkg., die nach WIELAND (LIEBIGS Ann. 381. 231; C. 1911. II. 142) bei der Einw. von p-Benzochinon auf Fluorenonhydrazon unter B. von Ketazin stattfand, war Kondensation zu  $(\text{R})_2\text{C} : \text{N}_2 : \text{R} : \text{O}$  (1) oder  $(\text{R})_2\text{C} : \text{N}_2 : \text{R} : \text{N}_2 : \text{C}(\text{R})_2$  (2) vorauszusehen. Beim p-Benzo- und  $\alpha$ -Naphthochinon überwog die Oxydationswrkg., da bei der Rk. mit Benzophenon, bezw. Fluorenonhydrazon neben viel Harzen hauptsächlich die entsprechenden Ketazine und nur wenig eines Gemenges zum Teil farbloser Verb. entstand. Von o-Chinonen verschmierten o-Benzochinon und  $\beta$ -Naphthochinon mit aromatischen Keto-hydrazonen, dagegen gab Phenanthrenchinon mit Benzophenon- und Fluorenonhydrazon zwei tiefgefärbte Verb. vom Typus 1; die Darst. solcher vom Typus 2 gelang in keinem Falle, was auf sterische Hinderung zurückgeführt wird. Analoge Prodd. wurden aus *Acenaphthenchinon*, *Isatin*, *Thionaphthenchinon* u. *Campherchinon* mit Benzo-, bezw. Fluorenonhydrazon hergestellt. Ihre Darst. erfolgt durch Erwärmen molekularer Mengen der Kompo-

menten in trockenen Bzl.-KW-stoffen zum Sieden, nur Campherchinon erfordert Erhitzen unter Druck. Für die Verb. wird die Bezeichnung „Chinoketazine“ vorgeschlagen. Die des Acenaphthenchinons verhalten sich analog den Phenanthrenchinonketazinen, reagieren nicht mit Hydroxylamin, mit Phenylhydrazin unter N-Entw. und B. N-haltiger leicht zers. Reduktionsprodd. Auch zwischen Hydrazonen u. Phenanthren-, bezw. Acenaphthenchinonmonoxim erfolgt keine Rk. — Die Derivv. des Isatins sind in Analogie mit dem  $\beta$ -Isatinanil als  $\beta$ -Derivv. u. wegen der leichten Benzoylier- und Acetylierbarkeit als solche der Lactam, nicht der Lactimform aufzufassen, bei der Spaltung des Acetyl-, bezw. Benzoylprod. mit 50 bis 60% Eg. wurde außerdem nie Benzoyl- oder Acetylisatin, sondern nur Isatin isoliert. — Die Ketazine des Thionaphthenchinons sind auch als  $\beta$ -Derivv. anzusehen. Die des Campherchinons sind entgegen den anderen Verb. farblos. Zur



Erklärung wird Rk. als Superoxyd zu der nebenst. Verb. angenommen, denn schon Dazocampher, dem weitere chinonide Gruppen fehlen (BREDT u. HOLZ, Journ. f. prakt. Ch. 95. 133; C. 1917. II. 615) ist gelb gefärbt. Die erhaltenen Verb. sind tabellarisch zusammengestellt. —

*Phenanthrenchinobenzophenonketazin*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ , beim Kochen der Komponenten in Bzl. 1 Std., Eindampfen, Anreiben mit Ä. Aus Bzl. +  $\text{CH}_3\text{OH}$  tiefrote Kryställchen. F. 158 bis 159°. — *Phenanthrenchinofluorenketazin*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ , Darst. analog. Tief braunviolette Kryställchen, F. 215—216°. — *Acenaphthenchinobenzophenonketazin*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ , beim Kochen 2 Stdn. in Xylol, darauf gelbe, krümelige Krystallwarzen, F. 185 bis 186°. — *Isatobenzophenonketazin*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ON}_2$ , beim Kochen in Xylol 1 Stde. Kanariengelbe Nadelchen, F. 214—215°. — *Acenaphthenchinofluorenketazin*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ , analog. Braungelbe, krümelige Warzen, F. 193,5—195°. — *Isatofluorenketazin*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{ON}_2$ , ebenso zinnoberrote Nadelchen, F. 185—186°. — *Thionaphthenchinobenzophenonketazin*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{OSN}_2$ , aus den Komponenten in w. Bzl. u. 3 Tage Stehen, Eindunsten und Anreiben mit Ä. + PAe. Aus Ä. zinnoberrot, F. 107—108,5°. — *Thionaphthochinofluorenketazin*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{OSN}_2$ , beim Kochen in Bzl. 6 Stdn. Dunkelrote Nadeln, aus Bzl., F. 221—223°. — *Campherchinobenzophenonketazin*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{ON}_2$ , aus 2 g Chinon, 2,28 g Hydrazon, 3 ccm Bzl. 6 Stdn. im Rohr auf 100°. Aus PAe. fast farbloses Krystallpulver, F. 106,5—108°. — *Campherchinofluorenketazin*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{ON}_2$ , analog, fast farbloses Krystallpulver, F. 156—157°. (Monatshefte f. Chemie 42. 63—72. 27/7. [21/4.] Wien, Chem. Lab. d. Hochschule f. Bodenkultur.)

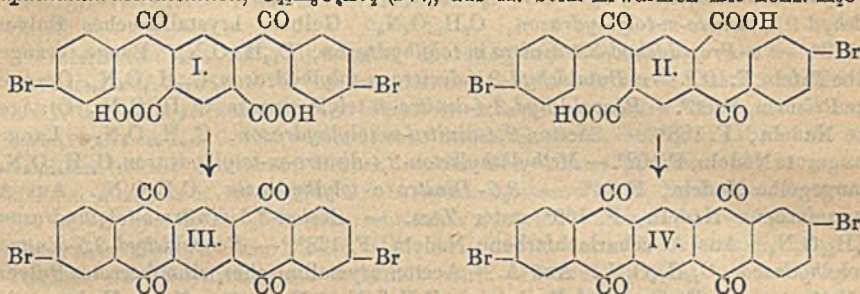
BENARY.

Ernst Philippi und Fedora Auslaender, *Zur Kenntnis der Dinaphthanthracenreihe*. (IV. Mitteilung.) *Bromderivate*. (III. Mitt. vgl. Monatshefte f. Chemie 35. 375; C. 1914. II. 402.) Der Ausbau der Körperklasse erforderte die Darst. von substituierten Derivv. Verss. zur Darst. von methylierten Dinaphthanthracendichinonen aus Pyromellithsäureanhydrid und Toluol scheiterten, weil Ringschluß der erhaltenen Ditolylbenzoldicarbonsäuren nicht glückte. Dagegen gelang die Rk. bei der Einw. von Brombenzol in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  auf das Anhydrid, entsprechend der auf Phthalsäureanhydrid, wobei 2-Bromanthrachinon erhältlich (KAUFFLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 62; C. 1904. I. 519. ULLMANN, LIEBIGS Ann. 380. 317; C. 1911. I. 1637) Es wurden 2 isomere Brombenzoylbenzoldicarbonsäuren isoliert, die sich durch die Bindung der p-Brombenzoylreste in m-, bezw. p-Stellung am mittleren Benzolkern unterscheiden. Da im analogen Falle bei den beiden Dibenzoylbenzoldicarbonsäuren das Isomere vom höheren F. die beiden Benzoylreste in p-Stellung enthält, so ist hier für das höher schm. Formel II. anzunehmen. Die Kondensation zu den beiden entsprechenden Dibromdinaphthanthracendichinonen (III. und IV.) verlief glatt.

*p-Di-p-brombenzoylbenzoldicarbonsäure*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Br}_2$  (II.), aus Pyromellithsäure-



anhydrid, Brombenzol und  $\text{AlCl}_3$  auf dem Wasserbade in 2 Std. Mit wenig Eiswasser zers., Prod. aus verd. Sodalg. umgefällt. Aus ca. 20-facher Menge sd. Eg. krystallisiert die Säure; aus Nitrobenzol, F. 306–309° (Zers.); ll. in A., Ä., Aceton, unl. in Bzl., Xylol, Lg., PAe.,  $\text{CS}_2$ . — *m*-Di-*p*-brombenzoylbenzoldicarbonsäure,  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Br}_2$  (I.), in den Eg.-Mutterlaugen von II. Aus Nitrobenzol, F. 256–260° (vorher Erweichen), im allgemeinen leichter l. wie II. — 2,9-Dibrom-5,7,12,14-dinaphthantracendichinon,  $\text{C}_{22}\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2$  (IV.), aus II. beim Erwärmen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$



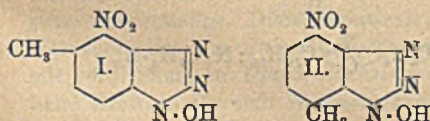
6 Std., Gießen in Eiswasser, Waschen mit Soda, bis Filtrat mit alkal. Hydrosulfit keine Küpe mehr gibt. Aus Nitrobenzol grünelbe bis gelbbraune Nadeln, wl. in Eg., sonst unl. Zers. sich von 250° an (Dunkelfärbung). Küpe und Anfärben ähnlich dem Dinaphthantracendichinon. — 2,10-Dibrom-5,7,12,14-dinaphthantracendichinon,  $\text{C}_{22}\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2$  (III.), Kondensation erst bei 140–150°. Küpe, Farbe, Löslichkeit wie bei IV. (Monatshefte f. Chemie 42. 1–4. 27/7. [20/1.] Wien, II. Chem. Lab. d. Univ.)

BENARY.

Oscar Lisle Brady und John Herbert Bowman, *Dinitrotolylhydrazine* (Vgl. BRADY und GIBSON, Journ. Chem. Soc. London 119. 98; C. 1921. III. 158.) Durch Einw. von Hydrazinhydrat auf 2,3,4-, 2,3,5- und 3,4,5-Trinitrotoluole in sd. A. entstehen die entsprechenden *Dinitrotolylhydrazine*, und zwar wird die Nitrogruppe ersetzt, die auch durch  $\text{NH}_2$  oder ein anderes Amin verdrängt wird. Mit 2,3,6-Trinitrotoluol verlief die Rk. nicht in dieser Weise. Bei Anwendung von 1,5 Mol. Hydrazinhydrat, anstatt von 2 Molekülen nach der Gleichung:

$$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)_3 + 2\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2 + \text{HN}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$$

erhält man aus 2,3,4-Trinitrotoluol ein Gemisch von *Dinitrotolylhydrazin* und dem *Hydrazinsalz* des *Nitrooxymethylbenzotriazols* der Formel I. oder II.

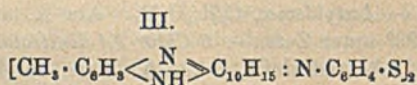
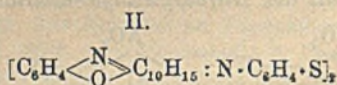
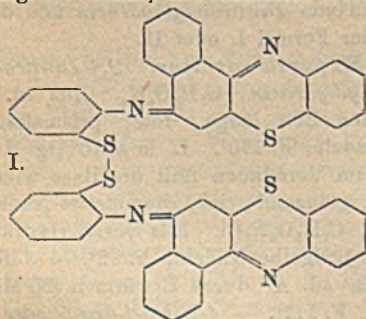


Experimentelles. 2,4-Dinitro-*m*-tolylhydrazin,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4$ . Aus sd. A. oder Bzl. lange, rote, prismatische Nadeln, F. 170°. L. in h. 10%ig. HCl; beim Verdünnen fällt die Base wieder

aus. — *Acetylderiv.*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4$ . Aus A. lange, glänzend gelbe, rhombische Nadeln, F. 193° unter Zers. — 3-Chlor-2,4-dinitrotoluol,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$ . Aus vorst. Hydrazin in sd. A. und  $\text{CuCl}_2$ . Aus A. lange, seidige, hellgelbe Nadeln, F. 92°. — 3-Iod-2,4-dinitrotoluol,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{J}$ . Aus Hydrazin in sd. A. durch Erwärmen (30 Min.) und überschüssigem J. Aus A. gelbe Blättchen, F. 117°. — 4-Nitro-1-oxo-5 (oder 7)-methyl-1,2,3-benzotriazol,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Man kocht eine h. alkoh. Lsg. von 2 g 2,4-Dinitro-*m*-tolylhydrazin 5 Min. mit 2 cem 50%ig. Hydrazinhydrat oder 10%ig. alkoh. Lsg. und säuert nach dem Auflösen in W. mit HCl an. Aus h. A. sehr schwach gelbe, hexagonale Prismen. F. der wasserfreien, citronengelben Verb. 205° unter Zers. — Etwas l. in W. mit leuchtend gelber Farbe, weniger l. in verd. HCl, ll. in Alkalien und h.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. mit tieforangefarbener Farbe. Explodiert beim raschen Erhitzen. Das Hydrazinsalz krystallisiert in orangefarbenen Nadeln, wl.

in k. A., ll. in W. Explodiert heftig beim Erhitzen. — *2,4-Dinitro-m-tolylazoimid*,  $C_7H_5O_4N_5$ . Man kocht eine alkoh. Lsg. von 2 g 2,3,4-Trinitrotoluol mit 0,6 g  $NaN_3$  in A. einige Min. und kühlt nach dem Verd. ab. Aus A. silberglänzende Blättchen, die am Licht schwach grün werden, F. 89°; beim weiteren Erhitzen zers. sie sich ruhig. — *2,4-Dinitro-m-tolylhydrazone*. B. durch Erhitzen einer alkoh. Lsg. des Hydrazins mit dem Aldehyd. Man kristallisiert aus A. um. — *Formaldehyd-2,4-dinitro-m-tolylhydrazon*,  $C_8H_9O_4N_4$ . Feine, gelbe Nadeln, F. 132°. — *Acetaldehyd-2,4-dinitro-m-tolylhydrazon*,  $C_9H_{10}O_4N_4$ . Gelbes, krystallinisches Pulver, F. 112°. — *n-Propaldehyd-2,4-dinitro-m-tolylhydrazon*,  $C_{10}H_{12}O_4N_4$ . Lange, orangefarbene Tafeln, F. 100°. — *n-Butaldehyd-2,4-dinitro-m-tolylhydrazon*,  $C_{11}H_{14}O_4N_4$ . Orangefarbene Prismen, F. 86°. — *Benzaldehyd-2,4-dinitro-m-tolylhydrazon*,  $C_{14}H_{12}O_4N_4$ . Orangefarbene Nadeln, F. 188°. — *Aceton-2,4-dinitro-m-tolylhydrazon*,  $C_{10}H_{12}O_4N_4$ . Lange, orangefarbene Nadeln, F. 102°. — *Methyläthylketon-2,4-dinitro-m-tolylhydrazon*,  $C_{11}H_{14}O_4N_4$ . Orangefarbene Nadeln, F. 94°. — *3,5-Dinitro-o-tolylhydrazin*,  $C_7H_5O_4N_4$ . Aus A. orangefarbene Nadeln, F. 169° unter Zers. — *Aceton-3,5-dinitro-o-tolylhydrazon*,  $C_{10}H_{12}O_4N_4$ . Aus A. scharlachfarbene Nadeln, F. 128°. — *Benzaldehyd-3,5-dinitro-o-tolylhydrazon*,  $C_{14}H_{12}O_4N_4$ . Aus A. + Aceton krystallinisches, zinnoberrotes Pulver, F. 194°. — *3,5-Dinitro-p-tolylhydrazin*,  $C_7H_5O_4N_4$ . Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus A. glänzende, kupferfarbene Tafeln, die verrieben, ein braunes Pulver darstellen. Es wird bei 130° hellrot und schm. bei 139°. — *Benzaldehyd-3,5-dinitro-p-tolylhydrazon*,  $C_{14}H_{12}O_4N_4$ . Aus Aceton scharlachfarbene Blättchen, F. 214°. — *4-Nitro-1-oxo-6-methyl-1,2,3-benzotriazol*,  $C_7H_6O_3N_4$ . Aus verd. A. hellgelbe, seidige Nadeln, die sich oberhalb 200° zu zers. beginnen, aber bei 250° noch nicht schm., wl. in k., ll. in h. W. (Journ. Chem. Soc. London 119. 894—900. Juni. [10/5.] London, University College.)  
SONN.

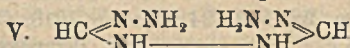
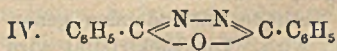
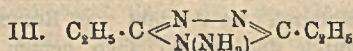
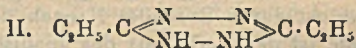
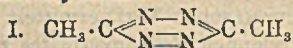
**Knut Stahr**foss, *Über die Einwirkung von o-Aminothiophenol auf die Orthochinone*. II. (I. vgl. Helv. chim. Acta 3. 134; C. 1920. I. 650.) Beim Kochen von salzsaurem o-Aminothiophenol mit 4-Amino-1,2-naphthochinon in 80%ig. Essigsäure entsteht neben dem früher beschriebenen Naphthophenothiazin und einer alkalilöslichen Verb. das *Disulfid des o-Mercaptophenyl-naphthophenothiazims-6* (vgl. I.). Braunrote Nadeln aus Bzl., F. 285°. L. in h., wl. in k. Bzl., sonst wl. Die dunkelroten Lsgg. fluorescieren stark rot. Die dunkelrote Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  wird durch wenig W. braun, bei stärkerer Verdünnung grün und scheidet dann ein grünes,



nur in Ggw. von überschüssiger Säure beständiges Sulfat aus. Die Basizität des Naphthophenothiazims ist demnach durch Einführung der Phenyldisulfidgruppierung stark herabgesetzt. Die Konst. der Verb. folgt aus der Synthese aus 2 Mol. *Naphthophenothiazin* und 1 Mol. *o,o'-Diaminophenyl-disulfid* in h. Eg. bei Ggw. von HCl. Analog entsteht mit *Naphthophenoxazin* das *Disulfid des Phenyl-naphthophenoxazims* (II.), dessen rosa Lsgg. in Bzl. hellrot fluorescieren, und mit *Naphthotolazin* das *Disulfid des Phenyl-naphthotolazims* (III.), dessen gelbe Lsg. in Bzl. grün fluores-

ciert. Berücksichtigt man, daß das Disulfid des Phenylnaphthophenothiazins in  $\text{Na}_2\text{S}$  völlig unl. ist u. durch Hydrosulfit auch in der Wärme nicht reduziert wird, daß dagegen der analog konstituierte Farbstoff von FRIEDLÄNDER und MAUTNER (Ztschr. f. Farben u. Textilchemie 3. 333; C. 1904. II. 1175) bereits in  $\text{Na}_2\text{S}$  l. ist, obwohl er nur eine Disulfidgruppe mehr enthält, so erscheint es nicht ausgeschlossen, daß schon Thiazinkörper mit 3 oder 4 Disulfidgruppen sich wie echte Schwefel-farbstoffe verhalten. (Helv. chim. Acta 4. 273—81. 2/5. [3/3.] Lausanne u. Genf, Univ.) RICHTER.

Ernst Müller und Leonhard Herrdegen, *Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf Nitrile*. Vff. haben untersucht, wie weit durch Einw. von Hydrazin auf Nitrile Dihydotetrazine und Tetrazine erhalten werden können (vgl. CURTIUS, DARAPSKY und MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1633; C. 1915. II. 1144). Zunächst wurde das schon früher beschriebene Dimethyltetrazin (I.) in größeren Mengen hergestellt und dessen Absorptionsspektrum und Hydrolyse untersucht. Bei der Hydrolyse entsteht wahrscheinlich zunächst durch teilweise Spaltung entweder Acetaldehyd oder Diimin,  $\text{HN}:\text{NH}$ , durch deren Reduktionswirkung dann Tetrazin zu Dihydotetrazin reduziert wird. Hierbei entsteht neben Essigsäure und Hydrazin  $\text{N}_2$ , während Dihydotetrazin ohne  $\text{N}_2$ -Entw. Essigsäure u. Hydrazin liefert. Propionitril lieferte mit Hydrazin neben geringen Mengen Diäthyl-dihydotetrazin (II.) größere Mengen von Diäthyl-N-aminotriazol (III.). Das Dihydotetrazin wird durch  $\text{HNO}_3$  zum Tetrazin oxydiert, und dieses durch  $\text{H}_2\text{S}$  wieder in Dihydotetrazin übergeführt. Die Hydrolyse des Tetrazins verläuft analog der der Methylverb. n. Butyronitril gab nur noch Spuren von Dihydotetrazin, Isovaleronitril gar kein Dihydotetrazin mehr. Aus Benzonitril entstand ausschließlich Diphenyldihydotetrazin, das schon durch Luftsauerstoff zu Diphenyltetrazin oxydiert wird. Bei der Hydrolyse des letzteren entstanden neben  $\text{N}_2$  und Hydrazin geringe Mengen von Benzoesäure und Benzaldehyd und außerdem Diphenylfurodiazol (Diphenyldiazoxol) (IV.). Aus Benzylcyanid entstanden Dibenzylaminotriazol (analog III.) und gewisse Mengen eines Tetrazins, das aber nicht isoliert werden konnte. o-Tolunitril reagierte nicht mit Hydrazin, p-Tolunitril gab Di-p-tolyldihydotetrazin, m-Tolunitril lieferte bei mehrstündigem Erhitzen Di-m-tolyldihydotetrazin, bei eintägigem Erhitzen aber nur Di-m-tolylaminotriazol. Durch Kochen des letztgenannten Dihydotetrazins mit konz.  $\text{HCl}$  entstand Di-m-tolylfurodiazol (analog IV.), beim Erhitzen unter Druck dagegen Hydrazin u. Toluylsäure.  $\beta$ -Naphthonitril reagierte wie p-Tolunitril. Wasserfreie Blausäure gab mit Hydrazin das sehr unbeständige Diammoniumsalz,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCN}$ , das beim Erwärmen auf  $55^\circ$  wahrscheinlich das Dimethinhydrazodihydrason (V.) liefert. Letztere Verb. zerfällt mit verd. Säure in Dihydotetrazin und Hydrazin, liefert mit  $\text{HNO}_3$  Tetrazin und beim Erhitzen für sich N-Aminotriazol und  $\text{NH}_3$ . Dies bestätigt die spätere Auffassung PINNERS (LIEBIGS Ann. 297. 230; C. 97. II. 944) über die Rk. der Imidoäther mit Hydrazin.



Versuche. Dimethyltetrazin (I.). Absorptionsspektrum in Ä.: 4 Absorptionstreifen 530—540, 542—552, 560—570 und 574—584  $\mu\text{m}$ . — Diäthylaminotetrazol,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  (III.), Nadelchen aus Bzl., F.  $160^\circ$ , ll. in W. u. A., wl. in Ä. — Diäthyltetrazin. Rotes, zähfl. Öl. In Ä. 2 Absorptionstreifen 525—570 u. 575—585  $\mu\text{m}$ . — Diphenyldihydotetrazin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4$ . Gelbe Nadelchen aus absol. A., F.  $191^\circ$ , wl. in W. u. A., ll. in Ä. u. Bzl. — Diphenyltetrazin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4$ . Blaustichigrote Prismen

aus A., F. 195°, ll. in Ä. u. Bzl., wl. in A., unl. in W. In A. verschwommenes Absorptionsband, zwei etwas deutlichere Streifen 575—585 und 570—400  $\mu\mu$ . — *Dibenzyl-N-aminotriazol*,  $C_{16}H_{16}N_4$ . Krystalle aus W., F. 166,5°. — *Di-p-tolyldihydro-tetrazin*,  $C_{16}H_{16}N_4$ . Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 235,5°, wl. in A. und Bzl., swl. in W. und Ä. — *Di-p-tolyltetrazin*,  $C_{16}H_{14}N_4$ . Rote Prismen, F. 232°, ll. in Ä. u. Bzl. In A. ein Absorptionsband 518—585  $\mu\mu$ . — *Di-m-tolyldihydro-tetrazin*,  $C_{16}H_{16}N_4$ . Goldgelbe Nadelchen aus absol. A., F. 194—195° (über 159° allmähliche Rotfärbung), ll. in Ä., zll. in A. und Bzl. — *Di-m-tolyl-N-aminotriazol*,  $C_{16}H_{16}N_4$ . Krystalle aus W., F. 176—177° unter Schrumpfung und Gasentw., l. in h. A., unl. in Ä. — *Di-m-tolyltetrazin*,  $C_{16}H_{14}N_4$ , rote Nadeln aus Ä., sl. in Ä., wl. in k. A., unl. in W., F. 150—152°. In A. verschwommenes Absorptionsband 520—580  $\mu\mu$ . — *Di- $\beta$ -naphthylidihydro-tetrazin*,  $C_{22}H_{18}N_4$ . Gelbe Nadelchen aus Eg., F. 239—240°. — *Di- $\beta$ -naphthyltetrazin*,  $C_{22}H_{14}N_4$ . Blaustichigrote Krystalle aus Ä., F. 249°. — *Di- $\beta$ -naphthylfuro-diazol*,  $C_{22}H_{14}ON_2$ . Krystalle aus W., F. 210—211°. — *Diammonium-salz der Blausäure*,  $N_2H_4 \cdot HCN$ . Sehr unbeständige Krystalle, F. 17°. — *Dimethin-hydradzodihydrason*,  $C_2H_6N_6$  (V.). Hellgelbes Pulver, F. 122—124°, zers. sich am Licht u. an der Luft, ll. in W., unl. in den übrigen Lösungsmitteln. — *Dibenzal-dimethinhydradzodihydrason*,  $C_{16}H_{18}N_6$ . Gelbes Pulver, erweicht über 94°, F. 99°. — *N-Aminotriazol*. Nadelbüschel, F. 83°. — *Dihydro-tetrazin*,  $C_4H_4N_4$ . Krystalle aus Bzl., F. 117—119°. — *Tetrazin*. In Ä. drei Absorptionsbanden 510—520, 530 bis 543 und 553—568  $\mu\mu$ . (Journ. f. prakt. Ch. [2] 102. 113—55. Juni. [12/3.] Heidelberg, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

D. B. Bott, *Apomorphinhydrochlorid*. Vf. stellt fest, daß im Gegensatz zu der in der Britischen Pharmakopöe u. in der U. S. Pharmakopöe mit  $\frac{1}{2}$  Mol. W. angegebenen Formel das Apomorphin die Zus.  $(C_{17}H_{17}NO_2HCl)_4 \cdot 3H_2O$  hat. Apomorphinhydrochlorid verliert sein W. allmählich über  $H_2SO_4$ , schnell bei 100°; bei allzulangem Trocknen bei 100° tritt gerade merkbarer HCl-Verlust ein, der bei höherer Temp. noch zunimmt. (Pharmaceutical Journ. [4] 107. 102. 8/8.)

BACHSTEZ.

A. R. C. Haas, *Die relativen Massen der Proteinanionen und -kationen*. Nach den Unterss. von ROBERTSON (Journ. Physiol. Chem. 15. 521; C. 1911. II. 766) und von PAULI (Biochem. Ztschr. 62. 245; C. 1914. II. 49) entstehen bei der Dissoziation der Verb. eines Proteins mit einer anorganischen Säure oder Base zwei oder mehr Proteinionen, von denen eines (oder auch mehrere) das anorganische Radikal in in einer nicht dissoziierbaren Form enthält. Trotzdem scheidet sich nach den Verss. von ROBERTSON (l. c.) bei der Elektrolyse des K-Caseinats das Casein nur an der Anode, und zwar in einer der durchströmenden Elektrizitätsmenge proportionalen Menge aus. Die zur Erklärung dieser Erscheinung von ROBERTSON gemachte Annahme führt zu der Forderung, daß an der Anode ein doppelt so großer Verlust an Protein eintreten muß als an der Kathode. Die Verss. von ROBERTSON konnten dies jedoch infolge großer Versuchsfehler nur annähernd bestätigen. Vf. hat sie deshalb mit sorgfältiger gereinigtem Casein wiederholt und den eintretenden Proteinverlust durch Best. des N nach dem KJELDAHL'schen Verf. ermittelt. Wie sich ergab, ist das Verhältnis des anodischen eintretenden Proteinverlustes zu dem an der Kathode stattfindenden genau 2:1, wodurch die Ansicht von ROBERTSON bestätigt wird. Die Elektrizität wird also durch das Protein nach beiden Richtungen hin transportiert. (Journ. Physical Chem. 22. 520—24. Oktober 1918. California, RUDOLPH SPRECKELS Physiological Lab.)

BÖTTGER.

## E. Biochemie.

### 2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Marguerite Henricl, *Einfluß der Leitfähigkeit der Luft auf die Photosynthese*.

*Vorläufige Mitteilung.* Es wird an reinen Alpenpflanzen und solchen, die auch in der Ebene wachsen, der Einfluß der Leitfähigkeit der Luft auf die Assimilation von  $\text{CO}_2$  bei verschiedenen Beleuchtungsstärken und  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken untersucht. Über methodische Einzelheiten vgl. Verh. der Naturforschenden Ges. Basel 32. 107. [1921.]. Die Leitfähigkeit der Luft wurde vermehrt mit Hilfe von Thoriumoxyd, beseitigt durch Leiten der Luft durch Glaswolle. Um die Luftionen nicht abzufangen, erhielt der Rezipient für die Pflanzen eine sehr weite Öffnung. Trotzdem war Rückdiffusion der Luft zu vernachlässigen. Für Pflanzen der Ebene ist Leitfähigkeit der Luft bei schwacher Beleuchtung (bis 400 Lux) der Assimilation günstig, bei mittlerer indifferent, bei starker (2000 Lux) ungünstig. Für Alpenpflanzen ist die Leitfähigkeit bis 2000 Lux der Assimilation günstig, bei sehr starker Beleuchtung wird sie einflußlos oder ungünstig, wenn letzteres nicht auf Ermüdung zurückzuführen ist. Die Leitfähigkeit bewirkt, ebenso wie erhöhter  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Luft, noch Assimilation bei einer Belichtung, die in ionenfreier Luft nicht mehr dazu ausreicht. Läßt man den  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Luft auf mehr als 4,0 mg/Liter steigen, hört jeder Einfluß der Leitfähigkeit auf die Assimilation auf. Eine Variation der Temp. von 5–25° war ohne Wrkg. für das untersuchte Phänomen. Die Assimilation in Luft von n. Leitfähigkeit ist 1,5–4 mal größer, als in ionenfreier Luft. Eine weitere Steigerung der Leitfähigkeit ist ohne Einfluß auf die Assimilation. Vf. vermutet als Ursache dieses Einflusses eine Wrkg. der Luftleitfähigkeit auf die schwachen elektrischen Ströme der lebenden Pflanze. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 3. 276–90. Mai-Juni. Basel.) WOHL.

Nicolaus N. Iwanoff, *Über die Verwandlung stickstoffhaltiger Substanzen bei den Endphasen der Hefeautolyse.* Wenn der Eiweißerfall bei der Hefeautolyse ca. 50% erreicht hat, so kann man nach der Alkalisierung der Lsg. und darauf folgender weiterer Autolyse eine Anreicherung von Eiweißstickstoff (nach der STUTZERSCHEN Methode bestimmt) beobachten. Sie findet auf Kosten der Fraktion der ursprünglichen Eiweißerfallsprodd. statt, die durch Phosphorwolframsäure und durch essigsäures Pb niedergeschlagen werden. Sie wird nur von einer unbedeutenden Stickstoffbindung (nach VAN SLYKE bestimmt) begleitet. Läßt man die Hefeautolyse bei höherer Temp. über die erwähnte Grenze (ca. 50%) fortschreiten, so beobachtet man nach der Autolyse in alkal. Lsg. eine Verminderung des nach VAN SLYKE bestimmten N, der aber keine Anreicherung des nach der STUTZERSCHEN Methode bestimmten N entspricht. Die Verminderung der  $\text{NH}_2$ -Gruppen ist also unter diesen Bedingungen nicht das Resultat einer Desaminierung, und ist ebensowenig von einer Abnahme von  $\text{COOH}$ -Gruppen begleitet. Sie hängt vielmehr mit der B. von huminösen Verbb. zusammen, die aus den Aminosäuren des Autolysats und den kleinen Zuckermengen, die nach der Autolyse übrig geblieben sind, von statten geht. Diese Rk. von Aminosäuren mit Zucker (vgl. MAILLARD, C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 66; C. 1912. I. 717) vollzieht sich nämlich schon bei viel schwächeren Konz., als der genannte Verf. angibt. (Biochem. Ztschr. 120. 1–24. 3/8. [23/4.] Petersburg, Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) OHL.

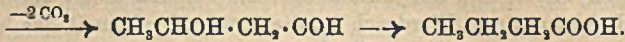
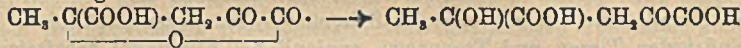
Nicolaus N. Iwanoff, *Über die Eiweißspaltung in Hefen während der Gärung.* (Vgl. auch vorst. Ref.) Bei der Gärung von Hefen in Zuckerlsg. findet Eiweißerfall statt, entgegen den früheren Angaben, die auf die Unvollkommenheit der Eiweißbestimmungsmethoden nach STUTZER zurückzuführen sind. Während der Gärung, aber unabhängig von derselben, findet eine Anreicherung N-haltiger Prodd. statt, welche keinen Eiweißcharakter besitzen, jedoch durch Kupferhydroxyd niedergeschlagen werden. Dadurch wird der Eiweißerfall maskiert, wenn man ihn nach der STUTZERSCHEN Methode bestimmt. Die während der Gärung gebildeten N-haltigen Substanzen sind ihren Eigenschaften und ihrer B. nach den huminösen Verbb. nahe verwandt. Huminartige Substanzen werden durch die

proteolytischen Hefefermente nicht gespalten und können daher auch nicht als N-Quelle bei der Hefeentw. dienen. MAYERS Gärungsexkremete (vgl. AD. MAYER, Agrikulturchemie und Gärungschemie, Heidelberg 1902) sind Verbb. von huminösem Typus, die durch Vereinigung der N-baltigen Hefesubstanzen mit Zucker entstehen. Ihre B. ist mit der Gärung nicht ursächlich verknüpft. (Biochem. Ztschr. 120. 25—61. 3/8. [23/4.] Petersburg, Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) OHLE.

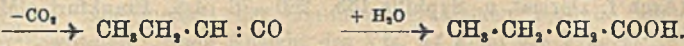
Nicolaus N. Iwanoff, *Über den Einfluß der Gärungsprodukte auf den Zerfall der Eiweißstoffe in den Hefen* (vgl. auch vorst. Ref.) Der Vf. gelangt zu folgenden Ergebnissen. 1. In der gärenden Fl. befinden sich in Übereinstimmung mit den früheren Literaturangaben Substanzen, welche sich während der Gärung der Hefe bilden und den Eiweißzerfall hemmen. — 2. Der Zusatz von saurem Phosphat zur gärenden Fl. unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen beschleunigt den Hefe-eiweißzerfall nicht. Wenn die Hefe zuvor getötet und autolysiert war. — 3. Tötet man lebende Hefe und läßt in einem Falle Gärungsprodd. im anderen A., dessen Konz. der Alkoholkonz. der Gärungsprodd. gleich ist, auf die Hefe einwirken, so stellt sich heraus, daß die Gärungsprodd. wegen ihrer sauren Rk. den Eiweißzerfall stärker hemmen als der A. — 4. Die Gärungsprodd. hemmen stark den Eiweißzerfall in Hefanol. Verwendet man aber neutralisierte Prodd. oder deren Destillat, oder A. derjenigen Konz., welche die Gärungsprodd. aufweisen, so ist die Hemmung gleich stark, doch bedeutend schwächer, als bei den sauren Prodd. — 5. Auf Trockenhefe üben die Gärungsprodd. keine Wrkg. aus. Die Hemmung des Eiweißzerfalls fand statt, wenn die Prodd. destilliert waren, oder wenn man eine äquimol. Alkoholkonz. benutzte. — 6. Das verschiedene Verh. der Hefepreparate den Gärungsprodd. gegenüber ist durch ihren verschiedenen physiologischen Zustand und durch den verschiedenen Einfluß der H-Ionenkonz. bedingt. — 7. 7%ig. A. hemmt den Eiweißzerfall in trockenen Hefen stark. Der Einfluß von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  hebt diese Wrkg. des A. wieder auf. — 8. Von den Gärungsprodd. erscheint der A. als der Haupthemmungsfaktor des Eiweißzerfalls. Seine schwach hemmende Kraft in geringen Konz. ist darauf zurückzuführen, daß frühere Vf. ihn einer sauren Lsg. zusetzten, wodurch seine hemmende Wrkg. verringert wird. (Biochem. Ztschr. 120. 62—80. 3/8. [23/4.] Petersburg, Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) OHLE.

Carl Neuberg und Bernhard Arinstein, *Vom Wesen der Buttersäure- und Butylalkoholgärung. Abfangung von Acetaldehyd als Umsetzungsprodukt, Übergang von Brenztraubensäurealdol in Buttersäure, Entstehung höherer Fettsäuren aus Zucker*. Die in der Natur vorkommende Buttersäure entstammt drei verschiedenen Quellen: 1. aus Fetten, 2. aus Eiweißverbb. durch bakterielle Zers., 3. aus Kohlenhydraten. In den beiden ersten Fällen ist der Reaktionsmechanismus ihrer B. dank der Arbeiten CHEVREULS einerseits und NEUBERGS andererseits geklärt, dagegen war man in bezug auf den Verlauf der Buttersäuregärung bisher auf Vermutungen angewiesen. Die Vf. studierten daher das Verh. des Bacillus butylicus Fitzianus in Ggw. von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und fanden, daß in diesem Falle weder Butylalkohol, noch Buttersäure entstand; dagegen konnte Acetaldehyd in einer Ausbeute von 9,8% vom Gewicht des angewandten Zuckers gefaßt werden. Damit war bewiesen, daß auch bei der Buttersäuregärung der Zuckerabbau über die Stufe des Acetaldehyds, bzw. der Brenztraubensäure verläuft. Der Übergang von dieser Stufe zu Verbb. der 4-C-Reihe ist nur durch Aldolkondensation des Acetaldehyds, bzw. der Brenztraubensäure zu verstehen. Es wurde daher untersucht, ob der genannte Mikroorganismus Acetaldehyd oder Acetaldol in Buttersäure überzuführen vermag. Die Verss. ergaben jedoch ein negatives Resultat, da der Bacillus unter den Versuchsbedingungen nicht gedieh. Dagegen erzeugt er aus  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -valerolacton- $\gamma$ -carbon-säure, dem Lacton des Brenztraubensäurealdols,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}$ , reich-

liche Menge von Buttersäure. Der Prozeß verläuft augenscheinlich im Sinne folgender Gleichungen:



Denkbar wäre auch nach Ansicht der Vff. ein zweiter Weg:



Der Mikroorganismus wächst auch auf einer Lsg. von Brenztraubensäurem Ca, bildet jedoch unter diesen Bedingungen keine Buttersäure. — Auf Grund dieser Tatsachen kann man sich also folgendes Bild von dem Verlauf der Buttersäuregärung machen. Als erstes Zuckerabbauprod. tritt Brenztraubensäure auf. Der Teilvorgang, der Essigsäure u. A. liefert, führt über die Brenztraubensäure hinaus und hat die Dismutation des durch die Carboxylase erzeugten Acetaldehyds zur Folge. Die Verketung scheint schon auf der Brenztraubensäurestufe einzusetzen, die Ketosäure kondensiert sich zu ihrem Aldol, und eine Saccharinumlagerung am Prod. einer einmaligen und zweimaligen Decarboxylierung ergibt die Buttersäure. Diese Substanz stellt keinen funktionstüchtigen Acceptor für den Gärungs-H mehr dar, so daß er nicht fixiert, sondern als solcher in Freiheit gesetzt wird. — Es gelang den Vff., weiterhin festzustellen, daß bei der Vergärung von 3990 g Traubensäure in 2—3%ig. Lsg. mit einer Reinzucht des *Bacillus butylicus* Fitz. Capronsäure, sowie höhere Fettsäuren von den Eigenschaften der Capryl- u. Caprinsäuren gebildet werden, u. zwar betrug die Gesamtausbeute an höheren Fettsäuren 34,9 g; sie wurden als Ag-Salze identifiziert. — Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß auch die Buttersäuregärung des Glycerins und der Milchsäure in analoger Weise über die Zwischenstufe der Brenztraubensäure verläuft.

Experimentelles. Um die Entstehung von Buttersäure, bezw. Acetaldehyd aus anderen organischen Substanzen, z. B. Fetten oder Eiweißkörpern auszuschließen, arbeitet man in einer nur aus mineralischen Bestandteilen gebildeten Nährlsg. folgender Zus.: 1000 ccm Leitungswasser, 1,00 g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 0,30 g  $\text{MgSO}_4$  kryst., 0,02 g  $\text{NaCl}$ , 0,01 g  $\text{FeSO}_4$  kryst., 0,01 g  $\text{MnSO}_4$  kryst. und 0,50 g  $(\text{NH}_4)_2$ . Zu den Verss. wurden Reinkulturen des FITZschen *Bacillus* verwendet, die nach einer Unters. von FICKER dem *Bacterium coli* nahe standen. Auch mit einer anderen Kultur, die dem *Amylobacter* verwandt war, wurden einige Verss. unternommen, jedoch stieß man dabei auf erhebliche Schwierigkeiten, da dieser Mikroorganismus gegen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  beträchtlich empfindlicher war als der erstgenannte und bei der Verwendung von  $\text{CaSO}_4$  als Abfangmittel erhebliche Mengen  $\text{H}_2\text{S}$  entwickelte. Im Prinzip verhält sich jedoch der *Amylobacter* ebenso wie der *Bacillus butylicus* Fitz. Bei fortgesetzter Überimpfung desselben aus gärender Glucoselsg. nimmt die Gärkraft des *Bacillus* sehr bald erheblich ab. Bei den meisten Verss. wurde der Erreger aus einer fl. Reinkultur in 2%ig. Maltoselsg., die außer der notwendigen Kreide 1% Pepton enthielt, auf die Lsg. von Traubenzucker in der mineralischen Nährlsg. ausgef. Die Identifizierung und quantitative Best. des Acetaldehyds erfolgte nach den von NEUBERG und REINFURTH ausgearbeiteten Methoden. (Biochem. Ztschr. 89. 390; 106. 281; C. 1918. II. 915; 1920. III. 519.) (Biochem. Ztschr. 117. 269—314. 10/6. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie.) OHLE.

W. Kolle, F. Ruppert und Th. Möbus, *Untersuchung über das Verhalten von Spirochaeta cuniculi und Spirochaeta pallida im Kaninchen*. Es wurde festgestellt, daß mit menschlicher Syphilis infizierte Kaninchen durch *Treponema cuniculi* und mit *Treponema cuniculi* infizierte Kaninchen durch *Treponema pallidum* unter

Hervorrufung von den für jede Treponemenart charakteristischen Primäraffekten in 80—85%, infiziert werden konnten. Bei korrespondierenden Kontrollverss. mit dem gleichen Material bei den homologen Stämmen — *Treponema pallidum* bei den damit infizierten Tieren und *Treponema cuniculi* bei den damit behafteten Tieren — blieb die Infektion aus. Hierdurch ist die Artverschiedenheit der beiden Treponemenarten sicher bewiesen. Die in Züchtereien vorkommende spontane Kaninchensyphilis kann also nicht durch früher mit menschlichem Material beimpfte Tiere eingeschleppt worden sein, sondern muß als Krankheit sui generis aufgefaßt werden. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 135. 260—76. 4/8. Frankfurt a/M., GEORG SPEYER-Haus.)

BORINSKI.

#### 4. Tierphysiologie.

Br. Bloch, *Über die Entwicklung des Haut- und Haarpigmentes beim menschlichen Embryo und über das Erlöschen der Pigmentbildung im ergrauenden Haar (Ursache der Canities)*. Die Färbung des n. Haares wird verursacht durch die Funktion der in den Haarmatrixzellen vorhandenen pigmentbildenden Dopaoxydase. Das physiologische Ergrauen (Canities) der Kopf- und Barthaare beruht auf dem im Alter eintretenden Schwund dieser Dopaoxydase. Es wird also nicht das früher pigmentierte Haar sekundär im Alter pigmentlos, sondern das pigmentierte Haar wird durch ein weißes ersetzt. (Arch. f. Dermat. und Syphilis 135. 77—108. 4/8. Zürich, Dermatol. Klin.)

BORINSKI.

Jakob K. Parnas und Zofia Krasinska, *Über den Stoffwechsel der Amphibienlarven*. Die Entw. der Eier ist in den ersten Furchungsstadien bis zur Ausbildung der Blastula anaerob; dann beginnt ein schwacher  $O_2$ -Verbrauch, der plötzlich eine starke Zunahme erfährt, sobald die Anlage des Medullarrohres bemerkbar wird. Eine nochmalige erhebliche Steigerung des  $O_2$ -Verbrauchs tritt im Stadium der Kiemenbildung ein. Bei Ausschluß von  $O_2$  bleibt die Entw. des Eies im Blastulastadium stehen. Ist der Partialdruck des  $O_2$  geringer als in Luft, so wird die Entw. gehemmt, und zwar umso mehr, je geringer der  $O_2$ -Gehalt des Atmungsgases ist. Die Anwendung reinen  $O_2$  statt Luft bewirkt keine merkliche Änderung in der Entwicklungsgeschwindigkeit. — Die Empfindlichkeit gegen Zellnarkotica (Äthylurethan und Chloralhydrat) hat zu Beginn der Gastrulab. ein Maximum. — Die Fettmenge bleibt während der Entw. des Eies bis zum Ausschlüpfen der Kaulquappen unverändert. Für die Fettsäuren, die bei Zimmertemp. eine gelbe, kristallinische M. darstellt, wurde ein Mol.-Gew. von 364 und die Jodzahlen 106,4, bezw. 104 gefunden. Die Fettsäuren enthielten 13,6%, bezw. 16,7% Cholesterin. — Die Kaulquappen enthalten weniger Lipoid-P als die Eier. (Biochem. Ztschr. 116. 108—37. 2/5. [4/1.] Warschau, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

OHLE.

H. Staub, *Über Fermentbildung*. Während die B. spezifischer Fermente bisher nur in jenen Fällen nachgewiesen war, bei denen dem Blut normalerweise dort nicht kreisende Stoffe zugeführt wurden, ist es dem Vf. gelungen, an Menschen Fermentb. nach peroraler Zufuhr von Kohlenhydraten nachzuweisen. Es zeigte sich nämlich, daß die durch die Blutzuckerkurve gemessene Assimilationsfähigkeit für Traubenzucker 10 Stdn. nach Einnahme einer Kohlenhydratmahlzeit am besten ist und bei längerer Karenz bis zu 48 Stdn. sich immer mehr vermindert. Nach Eiweiß-Fettdiät ist die Assimilationsfähigkeit erheblich geringer als nach Kohlenhydratdiät. Die bei Glucosezufuhr zunächst auftretende Hyperglykämie verschwindet bei weiteren Gaben von Glucose schließlich gänzlich. Hierdurch ist bewiesen, daß die Assimilationsfermente erst nach Maßgabe ihres Gebrauchs gebildet werden. Die Zucker assimilierenden Fermente sind zweckmäßig nicht als „Abwehrfermente“, sondern als „Gleichgewichtsfermente“ zu bezeichnen. (Helv. chim. Acta 4. 281—87. 2/5. [3/3.] Basel, Med. Klin. d. Univ.)

RICHTER.



**H. F. O. Haberland und Karl Klein**, *Die Wirkung der Röntgenstrahlen auf Tuberkelbacillen (Typ. humanus, „Chelonin“, Friedmann-Stamm)*. Die günstigen Erfolge der therapeutischen Bestrahlungen von tuberkulösen Prozessen können nur auf einer durch die Röntgenstrahlen hervorgerufenen Einw. des lebenden Gewebes auf die Tuberkelbacillen beruhen. (Münch. med. Wehschr. 68. 1049—50. 19/8. Köln, Chirurg. Klin. „AUGUSTA-Hospital“; Hyg. Inst. d. Univ.) **BORINSKI.**

**H. Pässler**, *Balneo-therapie und Klimato-therapie bei Erkrankungen der Kreislauforgane*. Kritische Abhandlung über natürliche und künstliche CO<sub>2</sub>-Bäder, Abschätzung der experimentell am Gesunden erhobenen Befunde gegenüber den klinischen Resultaten. Nach Ansicht des Vfs. ist nicht die Fragestellung: „Herz-übung oder Herzschonung“ von Bedeutung, sondern ob eine durch kurzdauernde therapeutische Einfüsse hervorgerufene Besserung der Zirkulation, vor allem in den Kranzgefäßen des Herzens selbst, eine Dauerwirkung hervorzurufen imstande ist, etwa wie Aderlaß bei rechtsseitiger Herzinsuffizienz oder der Dauereffekt weniger Digitalisgaben. — Vf. schließt sich der Empfehlung GROEDEL'S an, daß man nur solche Fälle von Angina pectoris mit CO<sub>2</sub>-Bädern behandeln soll, bei denen sich die Anfälle mit den üblichen Medikamenten leicht beseitigen lassen. Bei vielen Herzkrankheiten ist der Vers. entscheidend, ob ein CO<sub>2</sub>-Bad bekömmlich ist oder nicht. Nutzlos erscheinen sie bei konstitutionell schwachem Herzen, bei kompensierten Hypertonien, rein nervöser Tachykardie, Lebereirrhose. (Wien. med. Wehschr. 71. 1001—7. 11/6. 1114—19. 18/6. Dresden.) **MÜLLER.**

**Cesare Sereno**, *25 Jahre Lecithintherapie*. Vf. nimmt bzgl. der Einführung des Lecithins in die Therapie die Priorität für sich in Anspruch. Er betont, daß ausschließlich dem Lecithin, bezw. seinen Verbb. mit Cholesterin und dessen Äthern jene hervorragende bioplastische Wirksamkeit innewohnt. Sie ist an die kolloide Natur dieser Substanzen gebunden und hat katalytischen Charakter. Präparate, die außer Lecithin noch Fe, As, Alkaloide und andere Stoffe enthalten, die als Katalysatorgifte bekannt sind, sind daher nicht höher zu werten als die Salze der Glycerophosphorsäure oder der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> selbst. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 20. 97—101. Mai-Juni. [20/4.] Rom.) **OHLE.**

**O. Wuth**, *Über biologische Wirkungen proteinogener Amine. Zugleich ein Beitrag zur Frage der Acetonitrilreaktion*. Bekanntlich wird die Empfindlichkeit von Mäusen gegen Acetonitril durch Vorbehandlung mit Thyreoidin herabgesetzt. Vf. zeigt, daß auch Tyramin und Dijodtyramin in gleichem Sinne wirken wie Schilddrüsensubstanz.  $\beta$ -Imidazolyläthylamin erwies sich dagegen wirkungslos. (Biochem. Ztschr. 116. 237—45. 2/5. [29/1.] Dtsch. Forschungsanst. f. Psychiatrie.) **OHLE.**

**J. Abelin**, *Über den Einfluß spezifisch gebauter Jodverbindungen auf die Metamorphose von Froschlarven und vom Axolotl*. Eine typische Schilddrüsenwrkg. konnte nach Fütterung mit Dijodtyrosin, Dijodtyramin und Jodalbacid beobachtet werden. Bei den übrigen untersuchten Substanzen trat wohl eine Entwicklungsbeschleunigung auf, die jedoch nicht von den Anomalien der Schilddrüsenbehandlung begleitet war. (Biochem. Ztschr. 116. 138—64. 2/5. [11/1.] Bern, Physiol. Inst. d. Univ.) **OHLE.**

**Walter Fisher**, *Die Wirkung des Chinins auf den tragenden und nichttragenden Uterus in den Tropen*. Die Eingabe von 0,3 g Chinin in einer Dosis erzeugt zuweilen Kontraktionen des tragenden Uterus und Blutmengen. Diese Wrkkg. bleiben aus, wenn dieselbe Menge auf 2 Dosen verteilt wird, die morgens und abends verabfolgt werden. Nach der Geburt 0,6 g pro Tag in sehr kleinen Dosen. Aborte wurden bei dieser Behandlung nicht beobachtet. Bei nicht schwangeren Frauen bewirkt Chinin nur in sehr seltenen Fällen zu häufige Perioden mit sehr starkem Blutverlust. Dieser Übelstand läßt sich vermeiden, wenn man die Dosis auf 0,15 g herabsetzt, oder aber die übliche tägliche Menge von 0,3 g in 2 Portionen

von je 0,15 g darreicht. (Brit. Medical Journal 1921. I. 891—92. 18/6. Kalene Hill, Northern Rhodesia.) OHLE.

**Max Bürger**, *Über Verwandtenbluttransfusion.* 72 Transfusionen vorsichtig defibrinierten Verwandtenblutes intravenös. Nur einmal Hämaturie mit Kollaps, Drucksenkung, Fieber, Schüttelfrost, sonst keine Blutdrucksenkungen beobachtet. Das Eiweiß des transfundierten Blutes wird größtenteils im Körper zurückgehalten und resorbiert. Man kann die Transfusion daher beim Menschen benutzen zur parenteralen Zufuhr der Abnutzungsquote des Eiweißes in Fällen, in denen eine Eiweißaufnahme sonst unmöglich ist. (Therap. Halbmonatsh. 35. 386—92. 1/7. 425—30. 15/7. Kiel, Medizin. Klin.) MÜLLER.

**J. Husler**, *Anwuchsbefördernde Hilfsmittel beim atrophischen Säugling.* Die von PUTZIG empfohlene Einverleibung von artfremdem oder artgleichem Serum oder Blut ist ein Mittel, um den Anwuchs bei anergischen Säuglingen zu fördern. Der Erfolg ist jedoch unsicher. Bei Behandlung mit Pferdeserum reagierten ca.  $\frac{1}{4}$  der Fälle mehr oder minder günstig, bei Injektion von Menschenblut oder -serum ca.  $\frac{1}{3}$ . (Berl. klin. Wchschr. 58. 1031—32. 29/8. München, Univ.-Kinderklinik.) BORINSKI.

**Tommaso Tozzi**, *Einige therapeutische Anwendungen von Ovarasi Serono.* Empfehlung eines Ovarialpräparates nach SERONO zur Behandlung von Störungen der Ovarienfunktion. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 20. 117—21. Mai-Juni.) OHLE.

**Giuseppe dal Fabbro**, *Über Surrenasi Serono.* Empfehlung eines von dem Istituto nazionale medico farmacologico nach einem Verf. von SERONO dargestellten Nebennierenpräparates zur Behandlung von Atonie des Magens und Darmkanals und neuro-muskulären Asthenie. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 20. 122—27. Mai-Juni. Montecatini, Hospital.) OHLE.

**Oskar Kleß**, *Beiträge zur Kenntnis der Salicylsäurevergiftung nach cutaner Applikation.* Die Verwendung einer Salicylteertinktur mit 6% Salicylsäure bei zwei Knaben und einem 22jährigen Mädchen wegen Krätze führte zweimal zu Todesfällen durch Salicylsäure. Sie wird bei ausgedehnter Anwendung auf der Haut und gleichzeitigen häufigeren Bädern in zu großer Menge resorbiert. Man soll nicht über 2% gehen. (Therap. Halbmonatsh. 35. 433—40. 15/7. Leipzig, Dermatol. Klin.) MÜLLER.

**John A. Kolmer** und **Joseph R. Sands**, *Chemotherapeutische Studien mit Äthylhydrocupreinhydrochlorid bei experimenteller Pneumokokkenpleuritis.* Optochin vernichtet im Eiter von Pleuraexsudaten die Pneumokokken in Verdünnung von 1:2000 nach 30 Minuten bei 37°. Leider ist Optochin für Meerschweinchen bei intrapleuraler Injektion nicht über 0,02—0,03 g pro kg Körpergewicht ertragbar. 1 cem einer 2%ig. Lag., in jede Pleurahöhle injiziert, wirkt weder giftig, noch schädlich. Diese Menge schützt aber bis 24 Stdn. nach sonst tödlicher pleuraler Infektion mit Pneumokokkenaufschwemmung. Das gleiche sahen Vff. bei Hunden. Mischungen von Optochin, ölsäurem Na und Borsäure haben auch deutliche Heilwrkg. bei akuter eitriger Gonokokkenpleuritis des Meerschweinchens. Die Verhältnisse sind bei Injektion in die großen Körperhöhlen viel günstiger als bei Behandlung der Meningitis. (Journ. exp. Med. 33. 693—711. 1/6. [17/2.] Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) MÜLLER.

**Karl Rencker**, *Zur Frage der Neosalvarsanbehandlung fieberhafter Pyelitiden.* Bestätigung der auch von anderen Autoren gemachten günstigen Erfahrungen bei der Behandlung von fieberhafter Pyelitis mit Neosalvarsan. (Arch. f. Dermat. und Syphilis 135. 319—27. 4/8. Frankfurt a/M., Dermatol. Univ.-Klin.) BORINSKI.

**Heinrich Loeb**, *Abortiv- und Präventivbehandlung der Gonorrhöe bei der Frau.* Bericht über sehr günstige Erfahrungen in der Abortiv- und Präventivbehandlung

der Gonorrhöe bei der Frau durch Kombination der lokalen Behandlung mit Injektionen von *Arthigon* extrastark. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 135. 294—300. 4/8. Mannheim.) BORINSKI.

L. Hanok, *Über die gegenwärtig gebräuchlichen Quecksilberpräparate*. Kritische Besprechung von Hg-Präparaten für externen und internen Gebrauch. Auf Grund der Arbeiten der Arzneimittelkommission der deutschen Gesellschaft für innere Medizin. (Münch. med. Wchschr. 68. 1051—52. 19/8. Erlangen.) BORINSKI.

Gerhard Abmann, *Ist das nach den ersten Quecksilber-, bzw. Salvarsangaben auftretende Fieber als rein spezifisch anzusehen?* Da nach Hg auch bei Nichtluetikern Fieber auftritt, kann dieses nicht als spezifisch angesehen werden. Für seine Entstehung kommen folgende Ursachen in Frage: Pyrogene Wrkg. des Hg; allgemeine Unstimmung des Organismus; Infiltrationsfieber; Infektionsfieber durch verunreinigte Präparate. — Nach Salvarsaninjektionen zeigt der größte Teil aller Nichtluetiker gleichfalls Temperatursteigerungen, meist gleiche Temperatursteigerung nach der ersten, wie nach der zweiten Injektion. Bei Luetikern erreicht ein größerer Teil jedoch höhere Temp. Es müssen also, abgesehen von der pyrogenen Wrkg. des Salvarsans, die sich bei Nichtluetikern zeigt, auch noch spezifische pyrogene Momente mitsprechen. Es werden ferner Unterss. über die Wirkungsweise des Salvarsans auf die zelligen Elemente des Blutes u. die Beziehung einer Blutbildungsänderung zum Temperaturanstieg nach der Einspritzung mitgeteilt. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 135. 20—30. 4/8. Kiel, Univ.-Hautklin.) BORINSKI.

Eugen Bernstein, *Vergleichende Untersuchungen über die Ausscheidung von Neosalvarsan, Sulfoxylatsalvarsan und Silbersalvarsan durch die Niere und die Beziehungen zur „Depotwirkung“*. Während die Ausscheidungskurve des Neosalvarsans, abgesehen von kleinen Schwankungen, eine anfänglich schwach u. dann nur allmählich fallende Tendenz aufweist, wird das Hg-Salvarsan zunächst in größerer Menge, hiernach aber in Form von Schüben ausgeschieden. Die Ausscheidung des Sulfoxylats erfolgt derart, daß während der ersten 3—9 Stdn. nach der intravenösen Injektion erhebliche Mengen des As den Körper verlassen, daß dann aber längere Zeit hindurch eine gleichmäßige Ausscheidung kleiner Quantitäten stattfindet. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 135. 55—64. 4/8. Frankfurt a. M., Univ.-Hautklin.) BORINSKI.

Guido Poggi, *Virosan Scrono, ein neues Antisymphiliticum*. Das Präparat kommt in Form von Pillen in den Handel, die aus 0,03 g einer Hg-Verb. des Cholesterinölsäureesters (Coleol) mit einem Gehalt von 0,00246 g Hg und 0,1 g Tannin bestehen. Er hat sich besser als alle anderen Hg-Präparate zum oralen Gebrauche bewährt. Es wurden täglich 4—6 Pillen, in einigen Fällen sogar 8 gegeben, ohne daß bei 2—3 Monate dauernder Kur irgendwelche Beschwerden auftraten. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 20. 112—16. Mai-Juni. Mailand, Poliklin.) OHLE.

O. Loewl, *Über die Beziehungen zwischen Herzmittel- und physiologischer Kationenwirkung*. VI. *Über die Kaliumkontraktur*. (V. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 187. 123; C. 1921. III. 63) Während der Digitalis- oder starker Ca-Wrkg. wirkt Ca kontrakturerregend oder die Wrkg. steigend. Diese Ca-Kontraktur sieht man auch am isolierten Frochventrikel. Sie entwickelt sich nur im Anschluß an mindestens einen starken Reiz und fehlt an nicht gereizten Herzen. Sie hat auch sonst mit der Veratrinwrkg. viele Ähnlichkeit. — K steigert die Erregbarkeit des Herzens für Erregungen, die bei Ca-reichem Milieu tonisieren. Es steigert weiter die Erregbarkeit für unterschwellige Reize. Somit ist die K-Wrkg. eigentlich eine Ca-Kontraktur, die durch die Erregbarkeitssteigerung hervorgerufen oder gefördert wird. Quellung durch hypotonische Lsgg. fördert diese K-Wrkg. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 188. 87—97. 28/4. [22,1] Graz, Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

Eugenio Terrile, *Über den Gebrauch von Jodcoleol Scrono bei gewissen Fällen von Malaria*. Empfehlung des Präparates zur Behandlung von chronischer Malaria.

Es wirkt nicht nur als Roborans, sondern auch heilend auf die durch die Parasiten erzeugten Organschädigungen. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 20. 105—11. Mai-Juni. Genua, Civilhospital.) OHLE.

**Julius Löwy**, *Das Verhalten des Blutzuckers bei Vergiftungen*. Nicht jede Asphyxie braucht wie diejenige durch CO eine Sympathicusreizung und dadurch Hyperglykämie hervorzurufen. So war dies bei einem Selbstmordvers. durch Erhängen nicht der Fall. Vergiftungen mit Morphin, Veronal, Chlf. verliefen gleichfalls mit n. Blutzuckerwerten. Bei Vergiftungen durch Säuren oder Laugen, die mit Verätzungen einhergehen, tritt Hyperglykämie infolge Resorption des veränderten Zelleiweißes ein. Metallsalze u. Metalloide führen im Gegensatz zur Wrkg. parenteral einverleibter Eiweißkörper nur dann eine Hyperglykämie herbei, wenn durch die Vergiftung Erkrankungen von Organen (Leber, Niere) erfolgen. Zentralblatt f. inn. Med. 42. 713—19. 10/9. Prag, Medizin. Univ.-Klin. JAKSCH-WARTENHORST.) SPIEGEL.

### 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

**Jakob K. Parnas**, *Über den mechanischen Wirkungsgrad der in isolierten Amphibienmuskeln stattfindenden Verbrennungsprozesse*. Der Muskel arbeitete in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre, deren Druckabnahme ein Maß für die verbrauchte O<sub>2</sub>-Menge u. damit für den gesamten Energieumsatz darstellt. Der mechanische Wirkungsgrad (Quotient aus gemessener Arbeitsleistung durch Gesamtenergieumsatz, berechnet unter der Voraussetzung, daß nur Zucker verbrannt wird) betrug durchschnittlich 44%. Da der auf Grund der Kohlenhydratzers. berechnete Wirkungsgrad in keinem Fall größer ist als der sich aus dem O<sub>2</sub>-Verbrauch ableitende Wert, kommt nach Ansicht des Vfs. als Energiequelle für den Muskel nur die Kohlenhydratverbrennung in Betracht. (Biochem. Ztschr. 116. 102—7. 2/5. 1921. [30/12. 1920.] Warschau, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) OHLE.

**Jakob K. Parnas und Emilia Laska-Mintz**, *Beeinflussen subminimale Reize den Ablauf chemischer Umsetzungen im isolierten Muskel?* Bei Nery-Muskelpreparaten von Rana esculenta, welche indirekt durch subminimale Einzelreize oder tetanisch gereizt wurden, konnte im Gegensatz zu der Lehre von HEIDENHAIN und GOTTSCHLICH keine Änderung der allgemeinen Acidität, insbesondere des Milchsäuregehaltes, festgestellt werden. Der Muskel arbeitete in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre. (Biochem. Ztschr. 116. 59—79. 2/5. 1921. [30/12. 1920.] Warschau, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) OHLE.

**R. Gauvin**, *Einige Betrachtungen über die Nierensekretion*. (Vgl. Bull. Sciences Pharmacol. 27. 171; C. 1920. IV. 357.) Bestimmt man in Urinproben, die von 10 zu 10 Minuten nacheinander entnommen wurden, die gel. Substanzen, so zeigen sich bei gut funktionierenden Nieren erhebliche Unterschiede der Konz., die fast immer für die verschiedenen Stoffe in gleicher Richtung verlaufen. Es geht daraus hervor, daß die verschiedenen Stoffe ohne gegenseitige Beeinflussung, auch wenn die Summe ihrer Molekeln die für die Niere zulässige Grenze nicht erreicht, ausgeschieden werden. Danach ist auch anzunehmen, daß die verschiedenen Stoffe am gleichen Orte (Tubuli contorti) zur Ausscheidung gelangen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 24. 58—67. 16/7.) SPIEGEL.

**S. G. Zondek**, *Die Bedeutung kolloidaler Nährlösungen für die Funktion des normalen, erschöpften und vergifteten Herzens*. Der kolloidale Charakter der Nährfl. hat für die Funktion des Froschherzens keine Bedeutung. Zwar können Kolloide wie Gelatine und vor allem Gummi arabicum den Tonus des erschöpften Herzens wiederherstellen und auch bestimmte Giftwrkgg. aufheben. Die Einw. wird aber nicht durch das Kolloid selbst, sondern durch seinen Gehalt an anorganischen Beimengungen, vor allem Ca erzielt. Pharmakologisch indifferente Kolloide, die in

der angewandten Konz. keine oder nur wenig anorganische Salze enthalten (z. B. Tragant), sind wirkungslos. L. Stärke wirkt als organisches Nährmaterial. Serum nimmt eine besondere Stellung ein. Vf. schlägt vor, die BAYLISSsche Gummilsg. durch eine Ca-reiche RINGERSche Lsg. zu ersetzen, deren Ca-Gehalt von 0,1 auf 0,8 g wasserfreies  $\text{CaCl}_2$  auf 1000 ccm W. zu erhöhen wäre. (Biochem. Ztschr. 116. 246—61. 2/5. [29/1.] Berlin, Pharmak. Inst. d. Univ.) OHLE.

E. R. O. Finckh, *Sind die Chlorionen der Ringerschen Lösung im schlagenden Froschherzen durch andere Anionen ersetzbar?* Das isolierte arbeitende Froschherz kann längere Zeit mit einer Nährlsg. arbeiten, in der sämtliches Cl durch Br ersetzt ist. Dagegen ist der Ersatz des Cl durch J nicht ohne Schädigung des Herzens ausführbar, die wahrscheinlich auf der B. von elementarem J beruht. Der entgegengesetzte Befund von STOKVIS (Ned. Tijdschr. v. Geneesk. 1. 1428) ist dadurch zu erklären, daß er eine Rinderblutmischung verwendete. Der Ersatz des NaCl durch  $\text{NaNO}_3$  hat gleichfalls eine Schädigung der Herzstätigkeit zur Folge, die wahrscheinlich durch B. von Nitrit bewirkt wird. (Biochem. Ztschr. 116. 262 bis 265. 2/5. [29/1.] Berlin, Pharmak. Inst. d. Univ.) OHLE.

U. Ebbecke, *Die Regulierung der Blutverteilung in den Capillaren.* Zusammenfassende Darst. der neueren Forschungsergebnisse von EBBECKE, DALE u. KROGH auf diesem Gebiet. (Naturwissenschaften 9. 629—37. 12/8. Göttingen.) OHLE.

André Gratia, *Untersuchungen über den Mechanismus der antikoagulierenden Wirkungen.* Zusammenfassende Darst. von Unterss., über die im wesentlichen schon früher (vgl. C. r. soc. de biologie 83. 1009. 1221; C. 1920. III. 362. 605) berichtet wurde. Sie führen zu dem Schlusse, daß das Antithrombin die Wrkg. des Thrombins auf das Fibrinogen dadurch hindert, daß es infolge seiner Affinität zu jenem sich an Stelle des Fibrinogens zu setzen sucht. (Ann. Inst. Pasteur 35. 513—57. August.) SPIEGEL.

Gengou, *Die bakteriolytischen Stoffe der Leukocyten und ihre Beziehungen zu dem Alexin.* Die Stoffe, die im Innern der Leukocyten den Cholera vibrio in Körnchen verwandeln und abtöten, lassen sich aus den Leukocyten durch verd. Säure (z. B. bei Kaninchenleukocyten 2—2,5 Volumina  $\frac{1}{100}$ -n. HCl, oder Milchsäure  $1\frac{1}{100}$ — $1\frac{1}{10}$  auf 1 Volumen Emulsion gewaschener Leukocyten mit ca. 40000 Zellen in 1 cmm, bei Meerschweinchenleukocyten  $\frac{1}{10}$ -n. Säure) ausziehen. Nach Abzentrifugieren der Zellkörper wird die Fl. möglichst genau mit  $\frac{1}{100}$ -n. NaOH neutralisiert u. vom dabei entstehenden Nd. durch Zentrifugieren befreit. Die Einw. der Säure muß mindestens 1 Stde. dauern, die Temp. dabei soll  $20^\circ$  nicht wesentlich überschreiten. Es müssen junge, aus polynucleären Leukocyten bestehende Exsudate verwendet werden. Rote Blutkörperchen, Blutplättchen oder Milzzellen liefern keine wirksamen Extrakte. Die wirksamen Extrakte bringen nicht nur den Cholera vibrio zum körnigen Zerfall, sondern auch V. METSCHNIKOFF, Bac. pyocyaneus, Typhus- u. Paratyphus A-Bacillen u. weniger ausgesprochen B. coli. Durch Behandlung mit einem Überschuß einer Bakterienart wird die Wirksamkeit auch für die anderen aufgehoben. Es handelt sich also wahrscheinlich um Stoffe, die unterschiedslos auf verschiedene Mikrobenarten einzuwirken vermögen. Ihre Wrkg. wird durch inaktiviertes Blutsrum oder Ascitesfl. behindert. Sie erfolgt nicht bei niedriger Temp., aber leicht bei  $25^\circ$ , noch besser bei  $37^\circ$  u. noch sehr deutlich bei  $60^\circ$ . Die aktiven Stoffe sind recht beständig in neutraler oder saurer Lsg., sowie gegen Erhitzen. Sie besitzen keinerlei hämolytische Wrkg., selbst nicht gegenüber sensibilisierten Blutkörperchen und auch nicht auf Zusatz von Zwischen- oder Endkörper des Komplements, werden aber von sensibilisierten Blutkörperchen besser absorbiert als von normalen und werden auch von den spezifischen Ndd. absorbiert. Im Laufe einer Schutzimpfung nehmen die extrahierbaren Leukocytenstoffe weder an Menge, noch an Wirksamkeit zu. Sie können nach alledem nicht als identisch mit

dem Alexin oder einem seiner Teile betrachtet werden. (Ann. Inst. Pasteur 35. 497—512. August, Brüssel, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

**Almroth E. Wright**, *Über die Interfusion („Intertraktion“) von Albumin-Substanzen und Salzlösungen*. Überechichtet man eine hypertonische Salzlsg. mit Blutserum, so beobachtet man, daß die Trennungsfäche alsbald eine wellenförmige Form annimmt, bald darauf wachsen gleichsam Pseudopodien von dem Serum in die spezifisch schwerere Kochsalzlsg. hinein, schließlich hat sich das gesamte Serum am Boden des Gefäßes abgesetzt, während die spezifisch schwerere Salzlsg. nach oben gestiegen ist, ohne daß eine Mischung der beiden Komponenten eingetreten ist. Durch Anfärbung des Serums lassen sich diese Erscheinungen sehr anschaulich machen. Andererseits beobachtet man ein Aufsteigen des Serums, wenn man es mit einer hypotonischen Lsg. überschichtet. Das Phänomen hängt in bedeutendem Maße von der Temp. ab, u. zwar verläuft die Wanderung des Serums bei höherer Temp. schneller als bei niederer. Ferner hängt sie von dem Verdünnungsgrad des Serums ab. Bei 32facher Verd. desselben ist sie nicht mehr bemerkbar. Auch die Konz. der Salzlsg. übt einen Einfluß darauf aus; am besten eignen sich 5 bis 8%ig. NaCl-Lsgg. Zu konz. Lsgg. geben weniger anschauliche Resultate. An Stelle von NaCl kann man auch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , KCl,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{MgSO}_4$  verwenden. Mit Zuckerlsgg. kann man denselben Effekt erzielen, jedoch bedeutend schwächer. Eialbumin reagiert mit der Salzlsg. genau in derselben Weise wie Serum. Das im Handel erhältliche Pepton gibt sehr undeutliche Resultate. Impft man das Serum mit einer Staphylokokkenkultur, so werden die Bakterien mit dem Serum bis auf den Boden des Versuchgefäßes gezogen. Auf dieser Erscheinung beruht die Anwendung hypertonischer Salzlsgg. bei der Behandlung infizierter Wunden. Der ganze Erscheinungskomplex ist vermutlich auf Capillarkräfte zurückzuführen. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 92. 118—24. 2/5. 1921. [30/11. 1920].) OHLE.

**Margot Rothenberger-Nathan**, *Über den Cholesteringehalt des Blutserums von Luetikern*. Die Cholesterinwerte bei der unbehandelten seronegativen Primärsyphilis entsprachen der von STEFF angegebenen Norm zwischen 0,13 u. 0,17% mit einem Mittel von 0,14%. Die Cholesterinwerte bei der unbehandelten seropositiven Sekundärsyphilis waren in 11 von 16 Fällen unternormal mit einem Durchschnittswert von 0,124%. Die Cholesterinwerte nach antiluetischer Behandlung aller Stadien zeigten in 8 von 18 Fällen eine wesentliche Steigerung über die Norm (44%), 6 Fälle lagen in den Grenzen des Normalen, 4 Fälle unter der Norm. Diese Steigerung ist unabhängig vom Ausfall der WASSERMANNsche Rk. Eine besondere Steigerung auf 0,2% u. darüber zeigten 3 von 4 Fällen von Lues latens. Von 6 vor und während der Behandlung auf ihren Cholesteringehalt untersuchten Fällen zeigten 5 eine Steigerung des Cholesterinspiegels im Blutserum unter der Behandlung und nur 1 Fall ein Absinken. Der Vergleich zwischen WASSERMANNscher Rk. und Höhe des Cholesteringehalts ergibt für die positive WASSERMANNsche Rk. einen niederen Cholesterinwert, für die negative WASSERMANNsche Rk. nach antiluetischer Behandlung eine Steigerung des Cholesterinspiegels im Blutserum. Der Durchschnittscholesteringehalt von 26 seropositiven Fällen beträgt 0,128%, von 22 seronegativen Fällen 0,149%. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 135. 328—37. 4/8. Frankfurt a. M., Univ. Hautklin.; Physiol.-chem. Inst.) BOBINSKI.

**Marta Schultz**, *Steigerung der Amboceptorbildung im Kaninchenserum durch intravenöse Deuteroalbumoseinjektion*. Durch intravenöse Injektionen von Deuteroalbumose wird die B. von hämolytischem Amboceptor im Kaninchenkörper gesteigert. Diese Ergebnisse sprechen für die Richtigkeit der WEICHHARDTSCHE Theorie der Protoplasmaaktivierung. Die Beobachtung bedeutet insofern einen Fortschritt, als hierdurch Tierverluste vermieden und durch den hohen Titerwert der Verbrauch

des Amboceptormaterials verringert werden können. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 135. 350—54. 4/8. Königsberg, Univ.-Klin. f. Haut- u. Geschlechtskrankh.) BORINSKI.

Zachaa, *Unsere Erfahrungen mit Masernrekonvaleszentenserum*. Das von DEGWITZ empfohlene Verf., die Erkrankung an Masern nach der Infektion durch Einspritzung von Masernrekonvaleszentenserum zu verhindern, hat sich bei 37 Kindern bewährt. (Münch. med. Wchschr. 68. 1049. 19/8. Nürnberg, CNOFF'sches Kinderhospital.)

BORINSKI.

John Auer und William D. Witherbee, *Studien über Verminderung der Reaktion der normalen Haut auf zerstörende Dosen von Röntgenstrahlen durch pharmakologische Mittel und über den Mechanismus dieser Wirkung*. Beim Kaninchen erzeugen Röntgenstrahlen in schädigender Dosis eine schwache akute Entzündung der Haut des Ohres mit innerhalb 15 Tagen vollendeter perforierender Gangrän. Wenn man aber die bestrahlten Tiere 14 Tage später mit Pferdeserum spritzt, entsteht nur eine schwache akute Entzündung, die abheilt. Dann kommt es innerhalb 32 Tagen zu einer zweiten subakuten Entzündung, an die sich die perforierende Gangrän anschließt. Wenn die Kaninchen mit Pferdeserum sensibilisiert sind und 10 Tage später bestrahlt werden, so ist die Rk. jetzt sofort so, wie sonst als zweite Rk. geschildert, nur dauert es bis zu 110 Tagen bis zur Perforation, oder die Entzündung geht in Heilung über. — Werden sensibilisierte Kaninchen 10 Tage darauf bestrahlt und 13 Tage später reinjiziert, so entspricht die Rk. der zweiten Rk. und verläuft innerhalb 42 Tagen. — Die Erscheinungen lassen sich durch die Anwesenheit *anaphylaktischer Antikörper* in dem bestrahlten Bezirk erklären. Vorherige Bestrahlung macht den betreffenden Bezirk unfähig zur lokalen Antikörperb. Das gleiche zeigt sich, wenn die lokal angehäuften Antikörper durch allgemeine Anaphylaxie unwirksam gemacht werden. Möglicherweise wird man durch vorherige Sensibilisierung mit Eiweißkörpern den Widerstand gegen zerstörende Dosen von Röntgenstrahlen erhöhen und so die Behandlung inoperabler Krankheiten mit großen Dosen Röntgenstrahlen fördern können. Aus den Verss. folgt weiter, daß man sensibilisierte Tiere niemals als Kontrollen für eine Unters. mit Eiweißkörpern oder ähnlichem benutzen darf. (Journ. exp. Med. 33. 791—813. 1/6. [18/3.] New York, ROCKEFELLER Inst.)

MÜLLER.

## 6. Agrikulturchemie.

F. Löhnis, *Ergebnisse amerikanischer, britischer und französischer Arbeiten auf dem Gebiete der landwirtschaftlichen Bakteriologie aus den Jahren 1915—1920*. Um die Lücken in der Berichterstattung über die ausländische Literatur in den genannten Jahren auszufüllen, gibt Vf. eine Übersicht der seiner Meinung nach beachtenswerten Arbeiten aus den Zeitschriften der genannten Länder bzgl. *Mikroorganismen in Futtermitteln, in Milch- und Molkerceiprodukten, in Stalldüngern, im Boden*. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 54. 273—307. 2/9.)

SPIEGEL.

C. O. Townsend, *Bemerkungen über das Wachstum der Zuckerrübe*. Im vorliegenden Teile (vgl. Sugar 23. 317; C. 1921. IV. 974) wird die Aufbereitung des Bodens, seine höhere oder geringere Eignung zum Anbau der Zuckerrübe und die Anpassung dieses an jene erörtert. (Sugar 23. 377—79. Juli. U. S. Dept. of Agric.)

RÜHLE.

Fritz Merckenschlager, *Zur Frage der Kalkempfindlichkeit der Lupine*. II. (Landw. Ztg. 70. 232; C. 1921. III. 683.) Weitere Unterss. bestätigen die vom Vf. ausgesprochene Vermutung, daß die kümmerliche Entw. chlorotischer Lupinen auf ernährungsphysiologische Störungen infolge des ungemein raschen Eiweißzerfalles des Lupinensamens bei dem geringen Gehalt an Kohlenhydraten desselben zurückzuführen sei. Der Eiweißzerfall geht besonders in dem Samen der kalkempfindlichen Lupinen sehr rasch vor sich. Um die Regeneration einzelner Eiweißspaltprod. zu

Eiweiß zu beschleunigen u. den Stoffwechsel von Nebenprod. zu fördern, wurden Lupinen beim Beginnen der Krankheit aus dem Kalkboden genommen und in eine 0,2%ig. Glycerinlg. versetzt. Nach 5—6 Tagen zeigte sich, daß die jüngsten 2 bis 3 Blätter eine völlig grüne Farbe gewannen. Sobald die Blätter ein gewisses Alter erreicht haben, haben sie die Fähigkeit der Ergrünung in der Glycerinlg. verloren. Ähnliche Verss. mit Methylalkohol führten dagegen zu keinem sicheren Ergebnis. Unterss. über die enzymatischen Eigenschaften chlorotischer Lupinen zeigten eine geringere Peroxydase der Säfte kranker Lupinen u. dgl. eine geringere Katalase der Blätter derselben. (Landw. Ztg. 70. 271—80. 1/7. u. 15/7. Weihenstephan. München, Biochem. Abt. d. Bot. Inst. d. Univ.)  
BERJU.

**E. Haselhoff**, *Versuche mit einem Gemisch von Thomasmehl und schwefelsaurem Ammoniak (Thomasammoniakphosphatkalk)*. Ein im Jahre 1906 von dem Deutschen Thomas-Ammoniak-Phosphatkalkwerk hergestelltes Düngergemisch zeigte nach der Unters. des Vfs. bei der Lagerung größere N-Verluste. Dagegen hatte ein anderes von der Gewerkschaft „Deutscher Kaiser“ im Jahre 1914 eingesandtes Düngergemisch mit 8,55% N, davon 7,85% in Form von  $\text{NH}_3$ , 7,05%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , von der 6,45% also 91,5% der gesamt- $\text{P}_2\text{O}_5$ -citronensäurel. waren u. 12,14% CaO nach einjähriger Lagerung keine N-Verluste erlitten, u. die Citronensäurelöslichkeit war, wenn auch nicht erheblich, so doch etwas gestiegen. In seiner Wrkg. steht das Düngergemisch zum mindesten nicht der getrennten Gabe von Thomasmehl u. schwefelsaurem Ammoniak nach. (Landw. Ztg. 69. 401—9. 1/11. u. 15/11. 1920. Harleshausen, Landw. Vers.-Stat.; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 50. 286—88. August. Ref. RICHTER.)  
BERJU.

**E. Blanck** und **F. Preiß**, *Ein Stickstoffdüngungsversuch mit Tabak*. Die Unters. der Düngerwrkg. von schwefelsaurem Ammoniak, Harnstoff und von Harnstoff mit überschüssiger Gabe von Stallmist ergab für ersteres die beste Wrkg. und, daß der Harnstoff dasselbe nur in seiner Wrkg. bei Ggw. einer überschüssigen N-Gabe durch Stallmist zu ersetzen vermag. Im Geruch u. Geschmack erwiesen sich von den unfermentierten Tabakblättern die mit Harnstoff und Ammonsulfat gedüngten am wohlriechendsten und mildesten, während der mit Stallmist behandelte Tabak etwas stehend roch u. etwas beißend schmeckte. (Landw. Ztg. 69. 416—27. 1/11. u. 15/11. 1920. Tetschen-Liebwerd; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 50. 288. Aug. Ref. RICHTER.)  
BERJU.

**A. Gehring**, *Bewirkt Kalkdüngung auch eine Kohlensäuredüngung?* (Vgl. Landw. Ztg. 70. 137; C. 1921. III. 386.) Gefäßverss. mit Gurken zeigten, daß bzgl. der  $\text{CO}_2$ -Wrkg. des CaO selbst noch nach 8 Wochen darauf gerechnet werden muß, daß noch ein großer Teil der entstehenden  $\text{CO}_2$  zur B. von  $\text{CaCO}_3$  zurückgehalten wird. Gleiche Verss. zeigten die Steigerung der  $\text{CO}_2$ -Entbindung durch Guanol bei Zusatz von  $\text{CaCO}_3$ . (D. Landw. Presse 47. 709; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 50. 284—85. August. Hannover. Ref. METGE.)  
BERJU.

**A. Kölliker**, *Die Schädlingsbekämpfung im Wein-, Obst- und Gartenbau*. Besprechung der Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenschädlinge. (Umschau 25. 507 bis 511. 27/8.)  
MANZ.

## F. Bibliographie.

- Meyer, L.**, Grundzüge der theoretischen Chemie. Für Studierende der Chemie und der Naturwissenschaften. 5. Auflage. Neu bearbeitet von **E. Rimbach**. Bonn 1921. gr. 8. XIII u. 372 SS. mit 1 Tafel u. 21 Textfigg. Mark 60.
- Molisch, H.**, Mikrochemie der Pflanze. 2., umgearbeitete Auflage. Jena 1921. gr. 8. XI u. 434 SS. mit 135 Abbildungen. Gebunden. Mark 68.