

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Lenze, Emil Bergmann †. 17. September 1857 bis 5. August 1922. Nachruf auf den Direktor der Chem.-Techn. Reichsanstalt. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 461—62.) JUNG.

Swante A. Arrhenius, Ostwalds Arbeit in der chemischen Verwandtschaftslehre. Kurzer Überblick (Naturwissenschaften 11. 729—31.) BEHRLE.

James Kendall, Alexander Smith. 1865—1922. Nachruf für den Abteilungs-
vorsteher für Chemie an der Columbia Universität, 1911 Präsident der Amerikan.
Chem. Gesellschaft. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. A. 113—17. 1922.) BEHRLE.

Herbert Henstock, Eine Erklärung der Theorie der Rotation des Atomkerns.
Teil II. (I. vgl. Chem. News 126. 262; C. 1923. III. 114.) Vf. wendet seine
Theorie (vgl. auch Chem. News 126. 129; C. 1923. I. 1307) auf die Struktur von
Hydriden, Halogenverbb. u. Hydroxyden an insbesondere auf Verbb. des B (Bor-
hydride), N u. P. (Chem. News 126. 321—25. 337—40. Shrewsbury.) BEHRLE.

Herbert Henstock, Eine Erklärung der Theorie der Rotation des Atomkerns
Teil III. (II. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Anwendung der Theorie des Vfs. auf
Oxyde gegeben, bei denen die Schwierigkeiten sowohl im Auftreten der Doppel-
bindung als auch in der Verzerrung der Oktetts liegen. (Chem. News 127. 18—21.
Shrewsbury.) BEHRLE.

T. M. Lowry, Ein plausibler Irrtum in der Theorie der Koordination. Vf.
wendet sich dagegen, daß SPIERS (Chimistry and Ind. 42. 534; C. 1923. III. 877)
die Hypothese von EASTMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 438; C. 1922. III.
122) zur Erklärung der Stabilität von Komplexverbb. heranzieht. An Hand von
Zahlenbeispielen am C- bzw. Ni-Atom wird gezeigt, daß man bei der Annahme
des Eintretens von Elektronen aus der K-Schale in ein mit einem anderen Atom
gemeinsames Oktett zu ganz unmöglich hohen Energiebeträgen kommt, die dabei
aufgewendet werden müßten. — Obige Einwände des Vfs. werden gestützt durch
Anführung einiger Befunde der Röntgenstrahlenanalyse der Krystalle. (Chemistry
and Ind. 42. 623—24.) BEHRLE.

T. Martin Lowry, Stabilität von Koordinationsverbindungen. (Vgl. Chemistry
and Ind. 42. 316; C. 1923. III. 278.) Vf. unterscheidet 2 Typen von Koordination
nämlich zentrische Koordination, bei der das ausschlaggebende Moment durch
die B. einer Elektronenschale um ein Metallatom dargestellt wird, u. cyclische
Koordination, bei der die Hauptsache die Entw. oder Vervollständigung eines
konjugierten Ringsystems durch Einfügen eines Metallatoms ist. — Die Stabilität
zentrischer Koordinationskomplexe hängt vom Metallzentralatom ab u. scheint beim
Co (III) ein Maximum zu haben, während bei den cycl. Komplexen ebenso wie das
Metallion auch das konjugierte Ringsystem von Einfluß ist. Ein Stabilitätsmaximum
wird erreicht in konjugierten 6-Atom-Ringen (z. B. metall. Acetylaceton-, Malonester-
oder Na-Cyanessigesterderiv.), deren Polaritäten identisch sind mit denen aromat.
Verbb. — Konjugierte Vierringe sind weniger stabil, u. das koordinierte Metall ist
in Lsg. meist ionisiert (z. B. Li-Acetat). — In den stabileren cycl. Systemen kann
ein Proton den Platz des Metallions einnehmen u. Koordinationsverbb. liefern.
(Chemistry and Ind. 42. 711—14.) BEHRLE.

S. Boguslawski, *Über das Problem von zwei bewegten Ladungen im Zusammenhang mit der Atomtheorie*. Vf. behandelt zunächst die Bewegung von zwei Ladungen mit MM., die entsprechend dem Lorentz-Einsteinschen Gesetz sich ändern. Es wird gezeigt, daß die Hamilton-Jacobische Gleichung für zwei unter gegenseitiger Anziehung oder Abstoßung bewegten Ladungen mit veränderlichen MM. leicht gelöst werden kann, wenn das Gesamtmoment des Systems gleich Null ist. Die exakte Lsg. der Gleichung ergibt für den Fall der Anziehung, daß die relative Trajektorie, für kleine Werte des relativen Winkelmoments eine Spirale ist. Für prakt. Zwecke genügt die angenäherte Lsg., die man unter der Voraussetzung erhält, daß die kinet. Energie des Systems klein ist im Vergleich zu der in den MM. aufgespeicherten Energie. Unter dieser Voraussetzung sind die expliziten Gleichungen der Trajektorien die gleichen wie für ein festes Zentrum. Nur die Konstanten in diesen Gleichungen sind modifiziert. Der durch diese Modifizierung im H- oder He-Spektrum hervorgerufene Effekt ist jedoch so gering, daß er nicht beobachtet werden konnte. — In gleicher Weise wie oben werden die Berechnungen für die gegenseitige magnet. Beeinflussung von zwei bewegten Ladungen durchgeführt. In Zusammenfassung ergibt sich eine Bestätigung der Ergebnisse von DARWIN u. SOMMERFELD (vgl. SOMMERFELD, *Atombau u. Spektrallinien* 324 [1921]) dahingehend, daß unter Berücksichtigung der Bewegung des Zentralkerns, Spiraltrajektorien bei Relativbewegung zweier Ladungen erhalten werden, wenn das relative Winkelmoment hinreichend klein ist. (*Philos. Magazine* [6] 45. 145—60. Moskau.) K. WOLF.

K. Fajans und W. Frankenburger, *Über die Besetzungsdichte bei der Adsorption von Silberionen durch Bromsilber*. (Vgl. FAJANS, *Ztschr. f. Elektrochem.* 28. 499; C. 1923. I. 811). Vf. bestimmen an durch Adsorption von Ag-Ionen positiv aufgeladenen Bromsilber-Solen die Besetzungsdichte der Oberfläche der Einzelteilchen mit Ag^+ -Ionen mittels Messung einerseits der Gesamtoberfläche des Sols (ultramkr. Zählungen), andererseits der Menge der adsorbierten Ionen (aus den Abweichungen der Ergebnisse des MOHRschen vom GAY-LUSSACschen Titrationsverfahren). Im Adsorptionsgleichgewicht mit einer AgNO_3 -Lsg. von der Konz. $1,8 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter lagert durchschnittlich jedes vierte bis zehnte Bromion der AgBr-Oberfläche ein Ag-Ion an. Aus diesem Ergebnis werden Rückschlüsse auf den Mechanismus des Lösungsvorgangs binärer Salze gezogen. (*Ztschr. f. physik. Ch.* 105. 255—72. München, Chem. Lab. d. bayr. Ak. d. Wiss.) FRANKENBURGER.

W. Frankenburger, *Über die spektrale Empfindlichkeit des Bromsilbers und ihre Beeinflussung durch adsorbierte Stoffe*. (Vgl. K. FAJANS, *Ztschr. f. Elektrochem.* 28. 499; C. 1923. I. 811.) Vf. studiert mittels Best. der spektralen Empfindlichkeit reinen u. mit adsorbierten Stoffen bedeckten Bromsilbers den photochem. Primärprozess bei der Silberhaloidzers. u. deutet die erhaltenen Resultate mittels einer, von FAJANS (*Chem.-Ztg.* 45. 666. [1921]) begründeten, auf neueren Anschauungen über Krystallstruktur u. auf der Einsteinschen photochem. Quantenbeziehung fußenden Theorie.

Anfängliche Verss., den Einfluß einer Bedeckung mit Ag^+ -Ionen auf die photochem. Empfindlichkeit des AgBr unabhängig von der sekundären, brombindenden Wrkg. der umgebenden AgNO_3 -Lsg. festzustellen, scheitern, da ein völliges Befreien der schwammigen Ndd. von der Lsg. bei gleichzeitiger Erhaltung der Ionenadsorption nicht möglich ist. Es werden dann auf Grund theoret. Betrachtungen die langwelligen Grenzwerte der spektralen Empfindlichkeiten durch Belichtung sowohl des reinen, im Hochvakuum von Feuchtigkeit u. Gasen befreiten als auch des mit adsorbierten Stoffen bedeckten Bromsilbers mit Licht verschiedener Spektralbezirke ermittelt, wobei durch Zusatz eines chem. Acceptors für das photochem. abgespaltene Brom das Auftreten einer sichtbaren Verfärbung bewirkt wird; statt-

findende Zers. wird sowohl durch Feststellung dieser Verfärbung als auch durch nephelometr. Nachweis des freiwerdenden Halogens nachgewiesen. Es zeigt sich gemäß den theoret., auf Grund elektrost. u. thermodynam. Betrachtungen entwickelten Anschauungen die spektrale Empfindlichkeit des mit Ag^+ - u. OH^- -Ionen bedeckten Bromsilbers gegenüber der des reinen AgBr nach längeren Wellen zu verschoben u. zwar für ersteres deshalb, weil der photochem. Primärprozeß, welcher im Übertritt eines Elektrons von einem Br- zu einem Ag-Ion des Krystallgitters besteht, ein kleineres $h\nu$ erfordert als beim reinen AgBr , für letzteres, weil der Primärvorgang in der Zers. der gebildeten Adsorptionsschicht von AgOH besteht. Ferner wird der spektral sensibilisierende Einfluß von Silberkeimen, also auch einer vorausgegangenen wirksamen Belichtung, auf die weitere Zers. des Bromsilbers experimentell nachgewiesen u. theoret. gedeutet. Die Feststellungen werden mit einschlägigen Angaben der Literatur verglichen u. mit zahlreichen empir. Verf. des photograph. Prozesses in Zusammenhang gebracht. (Ztschr. f. physik. Ch. 105. 273—328. München, Lab. bayr. Ak. d. Wiss.)

FRANKENBURGER.

K. F. Herzfeld, *Eine elektrostatische Überschlagsrechnung zur obigen Arbeit*. Vf. berechnet die im photochem. Primärprozeß, d. h. bei der Verschiebung des Elektrons von einem Br- zu einem Ag-Ion des Krystalls von der Strahlung zu leistende Arbeit 1. für das Innere des AgBr -Raumgitters, 2. für dessen Oberfläche, 3. das mit Ag-Ionen bedeckte Präparat auf Grund elektrost. Betrachtungen; die sich ergebenden Werte sind ihrer Abstufung u. Größenordnung nach mit den Überlegungen der vorst. Arbeit gut vereinbar. (Ztschr. f. physik. Ch. 105. 329 bis 332. Bayr. Akad. d. Wiss.)

FRANKENBURGER.

Léon Brillouin, *Einfluß der thermischen Bewegung auf die Viscosität der Flüssigkeiten*. Fortpflanzungen elastischer Wellen in einem in Bewegung befindlichen Medium. (Vgl. Journ. de Physique et le Radium [6] 3. 326; C. 1923. III. 332.) Vf. leitet zu

oberer Beeinflussung die Formel ab: $\zeta\mu = -\frac{1}{5V} l E(T) d$, worin bedeutet V

die Schnelligkeit der Wellen, l die mittlere freie Weglänge der Wellen $l = 1/\alpha$; $E(T)$ die totale Energie der therm. Energie pro g des betreffenden Körpers; d die Dichte u. $\zeta\mu$ die transversale Viscosität. Die Formel ergibt im Einklang mit dem experimentellen Befund, daß der Einfluß der Temp. auf die Viscosität von Fl. sehr gering ist, wenn man die Resultate bei konstantem Vol. vergleicht. (Journ. de Physique et le Radium [6] 3. 362—83. 1922.)

BEHRLE.

M. Centnerszwer, *Über einige Folgerungen der Gleichung von van der Waals*. Vf. fragt, wie groß das Vol. eines gegebenen Stoffes wird, wenn der äußere Druck auf 0° sinkt, u. zeigt — was an drei Beispielen: CO_2 , SO_2 , HCl genau untersucht wird — daß jedem Stoff beim Nulldruck drei Voll. eigen sind, von denen eines gleich ∞ u. die andern entweder beide reell oder beide imaginär sind. Es besteht eine Grenztemp., oberhalb welcher jeder Stoff beim Nulldruck nur ein reelles Vol. besitzt, unterhalb deren 3.—Voll., welche kleiner sind als die Konstante b von VAN DER WAALS, sind nur bei negativen Drucken denkbar. Zum Schluß bringt Vf. eine Zusammenstellung einiger charakterist. Grenzwerte für C_2H_2 , C_2H_6 , Essigester, Aceton, Acetonitril, Acetanhydrid, Ä, A., Äthylamin u. Äthylbenzol. (Acta universitatis latviensis 6. 254—72. Riga. Sep. vom Vf.)

ULMANN.

J. P. Kuenen, T. Verschoyle und A. Th. van Urk, *Isothermen von zweiatomigen Substanzen und deren binären Gemischen*. XX. Die kritische Kurve von Gemischen von O_2 und N_2 , die kritischen Erscheinungen und einige Isothermen in der Nähe des kritischen Punktes der zwei Gemische mit dem Gehalt $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{4}$ an O_2 . Die vorliegenden Versuchsergebnisse bilden die Fortsetzung einer Arbeit von KUENEN u. CLARK (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk.

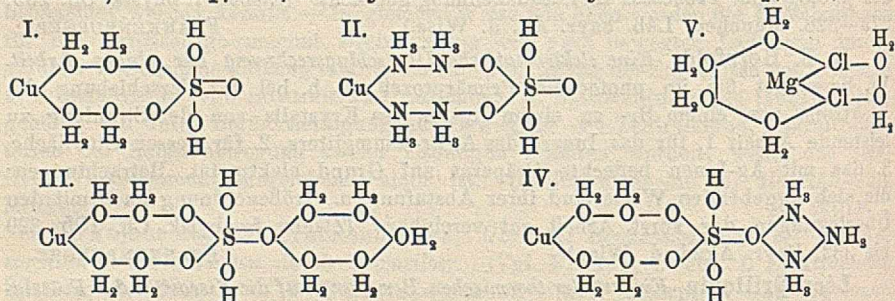
Afd. Mitteilung 150b [1917]). Durch eine kleine Abänderung der magnet. Rührvorrichtung eignet sich das früher benutzte Piezometer zugleich für die Best. von Isothermen. Die benutzten Gemische enthielten 50 u. 75 Vol.-% O_2 ; es ergaben sich damit ausreichende Daten, um die krit. Kurve aufzuzeichnen. Letztere bildet fast eine Gerade, während beide krit. Konstt. eine fast lineare Funktion der Zus. darstellen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 511–26. Leiden.)

K. WOLF.

H. T. F. Rhodes, *Die heterocyclische Valenztheorie und das Krystallwasser*. (Vgl. Chem. News 123. 249; C. 1922. I. 232.) Vf. führt auf der Theorie von FRIEND (Journ. Chem. Soc. London 109. 715; C. 1916. II. 1001) u. auf der Annahme, daß



ein Sechsring von $-O-$ besonders stabil ist. Dem *Kupfersulfatpentahydrat* u. dem *Tetraamminomonohydratkupfersulfat* werden die analogen Formeln I. u. II. zugeschrieben, dem *Kupfersulfatdekahydrat* u. dem *Pentahydrotriamminokupfersulfat* die



Formeln III. u. IV. Die Hydrate kann man in 4 Gruppen einteilen: 1. stabile, die ihr W. erst oberhalb 100° verlieren, 2. normale, die sich etwa bei 100° zers., 3. instabile, die ausblühen, 4. Salze, die sich unter Wasserverlust zers. Zwischen diesen Gruppen müssen Unterschiede in der Konst. vorhanden sein. Beispiel für 1.: Die Vitriole, deren Metallatom der Vf. in das Zentrum des Sechswasserringes verlegt; für 2.: Die Hexahydrate vom Typus $Me^{III}X_3$, wo das Metall ebenfalls im Kern jenes Sechsrings liegt. — Die Zers.-Erscheinungen beim Kupfervitriol, die Vf. untersucht, sprechen für Formel I., nicht für eine Formel mit vierwertigem Cu. Für das leicht hydrolysierende $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ schlägt der Vf. die Formel V. vor, ähnlich für $AlCl_3 \cdot 6aq$, während den 3 nichthydrolysierenden Chromichloriden andere Konst.-Formeln zugeschrieben werden. Durch Addition von HCl ist Vf. erst zu einer zers. Verb. $CuSO_4 \cdot 3HCl$ gekommen; die Konst. der bas. Kupfersulfate wie $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ ist noch nicht sicher anzugeben; eine vom Vf. vorgeschlagene Formel stellt erst einen Vers. dar. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 21. 149–61; 200 [Verbesserung von Formel IV.])

W. A. ROHF.

Felix Michaud, *Deformationen von Gallerten durch die Wirkung eines elektrischen Stroms*. (Vgl. Ann. de Physique [9] 19. 63; C. 1923. I. 1610.) Vf. stellt fest, daß eine *Gelose-* oder *Gelatinegallert* beim Durchgang eines elektr. Stroms sich an der Anode zusammenzieht u. an der Kathode anschwillt. Die Natur des Elektrodenmetalls spielt keine Rolle, die Erscheinung scheint aber mit Elektrosmose zusammenzuhängen, da die Gallerte an der Anode festhaftet u. austrocknet, während an der Kathode Fl. erscheint. Mit Gelose ist die Erscheinung stärker als mit Gelatine. Entsprechende Verss. ergaben, daß auch das Anschwellen z. B. der Gelose-Gallerten beeinflußt wurde — am schnellsten beim Einbringen eines Metallfadens in die Gallerte — wenn eine Potentialdifferenz zwischen der Gallerte u. der umgebenden Fl. aufrechterhalten wird. — Vf. erklärt dies damit, daß, wenn der Durchmesser der mit Fl. gefüllten Kanälchen (aus deren Netz die Gallerten be-

stehen sollen) kleiner ist als die Dicke der elektr. Doppelschicht, nur die an der Wand befindlichen in diesem Fall negativen Ladungen ins Innere der Gallerte dringen können; die anderen Ladungen bleiben an den Ausgängen u. können die sie anziehenden entgegengesetzten Ladungen erst bei Vergrößerung des Kanaldurchmessers erreichen. Dies bietet auch Erklärungen für die Beeinflussung des Anschwellens durch die $[H^+]$, durch Säuren u. Basen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1217—19.)

BEHRLE.

A. Rius y Miró, *Über den Einfluß des Fluors bei elektrolytischen Oxydationen.* Die Wirkungsweise des F (Erhöhung des Anodenpotentials oder chem. Wrkg.?) ist unerklärt. Der Vf. arbeitet mit Chromalaun u. mit Kaliumphosphat (Helv. chim. acta 2. 3; C. 1919. I. 986). Bei ersterem wird auf strikte Abwesenheit von Spuren Bleisalz Gewicht gelegt, da solches Oxydation bewirkt. Elektrolyse bei 15—17° zwischen Platinelektroden, mit relativ großer Anodenfläche in neutraler oder schwefelsaurer Lsg., in ersteren ist die Ausbeute größer. — Die prozentuale Ausbeute an Chromat ist bei höheren Konz. von der Menge Chromalaun in der Vol.-Einheit unabhängig, sie steigt mit dem Fluoridzusatz, ist von der Stromdichte ziemlich unabhängig, falls man in neutraler Lsg. arbeitet; in schwefelsaurer Lsg. steigt die prozentuale Chromatausbeute mit der Stromdichte an wegen der oxydierenden Wrkg. der Perschwefelsäure. — Bei der Elektrolyse von K_2HPO_4 wird den Lsgg. KF u. wenig $K_2Cr_2O_7$ zugesetzt. Die gebildeten Salze der Perphosphorsäure u. der Phosphormonopersäure werden einzeln bestimmt. Selbst bei den größten Fluoridzusätzen kommt Vf. nicht über 50% Oxydationsausbeute heraus, während bei der Elektrolyse von Chromalaun 70% erreicht werden. Die Perphosphate werden wahrscheinlich an der Anode wieder reduziert unter O_2 -Entw. Um das festzustellen, wird ein Gemisch von Phosphat, Perphosphat u. Monoperphosphat unter Anwendung eines Diaphragmas elektrolysiert. Ohne Fluorzusatz tritt kaum anod. Red. ein, wohl aber mit Fluorzusatz. Die Red. benötigt also ein so hohes Oxydationspotential, wie es nur durch Fluoridzusatz erreichbar ist. Bei gleicher anod. Stromdichte benötigt die Elektrolyse von reinem KF ein höheres Potential, als wenn man Phosphat oder Chromalaun zufügt; letztere spielen also die Rolle von Depolarisatoren.

Vf. erklärt die Wrkg. des F folgendermaßen: F' wird primär entladen, dabei wirkt es direkt oder auf dem Umweg über ein Platinperoxyd auf die oxydierbaren Stoffe in der Lsg. u. das W. ein; daneben können Perverb. durch das F anod. reduziert werden. Daß die Zersetzungsspannung des F hoch ist, stört nicht, da die Anode durch die oxydierbaren Stoffe depolarisiert wird; Phosphat u. Salze des Cr(III) sind bessere Depolarisatoren als W., das zur B. des stark endothermen Ozons führt. Mit seiner Hypothese kann der Vf. alle Einzelheiten seiner Versuchsreihen erklären, z. B. den verschiedenen Einfluß der Stromdichte bei geringen u. bei größeren F'-Mengen, den Einfluß des Verhältnisses F: Cr, der größer ist als derjenige der Cr(III) Konz. Wird bei der Elektrolyse des Phosphats die Stromdichte oder die F'-Konz., also das Oxydationspotential der Anode vermindert, so wird relativ mehr Monoperphosphat als Perphosphat gebildet. Bei steigendem Anodenpotential wird relativ mehr Monoperphosphat reduziert. Bei den Phosphaten liegen also kompliziertere Verhältnisse vor als beim Chromalaun. — Sicher bei Ggw., u. wahrscheinlich auch bei Abwesenheit von F', kommen die Oxydationen mindestens der Kationen, wahrscheinlich aber auch der Anionen durch eine sekundäre Rk. zustande (durch O_2 , O_3 , Peroxyde des Anodenmaterials). (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 644 bis 661. 1922. Zaragoza.)

W. A. ROTH.

M. Centnerszwer und J. Krustinson, *Über einige elektrolytische Versuche mit freien Elektroden.* An einer Reihe von Verss. in verd. H_2SO_4 u. $CuSO_4$ -Lsg. mit „freien“ Elektroden, welche ohne Verb. mit einer äußeren Stromquelle zur Ausscheidung von Ionen, d. h. zu elektrolyt. Erscheinungen Anlaß geben, zeigen Vf.,

daß das Grundgesetz der Elektrolyse von FARADAY auch für die B. u. Ausscheidung der Ionen an diesen Elektroden seine Gültigkeit beibehält. (Acta universitatis latviensis 5. 193—201. Riga, Univ. Sep. vom Vf.) ULMANN.

Alfred Schulze, *Die elektrische Leitfähigkeit von Metallen*. (Vgl. Ztschr. f. Metallkunde 15. 33; C. 1923. I. 1559.) Fortsetzung der Unterss. beim Al, Mg, Zn, Cd, Ga, In, Tl, Pb, Sn, Bi, Sb, As, Te, Se, Cr, Mn, W, Mo, Ta, Al, U. (Ztschr. f. Metallkunde 15. 155—60.) WILKE.

George Baborovský, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Hydratation von Ionen*. — *Die Hydratation des Lithiumions*. Vf. gibt einen neuen App. von der Form eines U-Rohrs mit durch Pergamentmembran getrennten seitlichen Ansatzgefäßen an. Die Ansatzgefäße dienen als Kathoden- bzw. Anodenraum, sie sind oben durch Glasstopfen mit 2 Öffnungen geschlossen, von denen die eine zur Aufnahme der Elektrode, die andere zum Druckausgleich gegen die Atmosphäre dient. Als Kathode dient eine elektrolyt. mit AgCl überzogene Ag-Drahtspirale, als Anode reiner Ag-Draht, wodurch bei der Elektrolyse von LiCl jede störende Gasentw. vermieden wird. Ist n die wahre Überführungszahl des Anions (Cl'), so werden beim Durchgang der elektr. Äquivalentladung durch den App. $1 - n$ Mole des Elektrolyten (LiCl) vom Anodenraum zum Kathodenraum überführt, während die gleichzeitig transportierte Wassermenge $\xi = (1 - n)x - ny$ ist, wenn x u. y die Zahlen der von einem Grammion Li' bzw. Cl' addierten Mole H₂O bedeuten. Menge u. Konz. des Elektrolyten im Mittelteil des App. bleiben dabei ungeändert. Über diese elektrolyt. Überführung überlagert sich ein Transport durch Elektro-omose, der bei Verwendung von 2 gleichen Membranen die Fl. im Verbindungsstück ebenfalls ungeändert läßt, bei Verwendung nur einer Membran zwischen Kathode u. Zwischenstück aber im letzteren eine Konz.-Änderung hervorruft, die zur Elimination verwendet wird. — Die vom Anoden- zum Kathodenraum transportierte Gesamtmenge wird durch Auswägen bestimmt, der Inhalt der 3 Gefäße gravimetr. analysiert. In dem App. wird durch 2-std. Elektrolyse von 0,1-n. LiCl-Lsg. bei 20—25° u. 10 Milliampère die wahre Überführungszahl des Li-Ions zu $0,3128 \pm 0,0048$ bestimmt. Setzt man die Hydratation des Cl-Ions gleich Null, so ergibt sich, daß ein Li-Ion $1,08 \pm 0,06$ Moleküle H₂O addiert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 229—39. Brno, Czech Techn. Univ.) REGLIN.

Arthur A. Noyes und H. A. Wilson, *Die thermische Ionisation von gasförmigen Elementen bei hohen Temperaturen*. Vf. wollen zeigen, daß die von SAHA (Philos. Magazine [6] 41. 267; C. 1921. III. 1058) benutzte thermodynam. Gleichung zur Errechnung der therm. Ionisation (der neutralen Atome von Elementen in gasförmigem Zustand) in positive Ionen u. Elektronen mittels der Ionisationspotentiale allgemeine Gültigkeit besitzt. — Die Messungen über die Leitfähigkeit von Flammen, in die hinein Salzlgg. zerstäubt sind, legen klar, daß hier ein Fall obiger Ionisation vorliegt, u. gestatten daher eine Ermittlung der relativen Größen der Ionisationskonstanten. Letztere bilden für die 5 Alkalielemente Cs, Rb, K, Na, Li — errechnet einmal aus den Leitfähigkeiten in der Flamme u. dann aus den Ionisationspotentialen — 2 Reihen von Werten, die einander parallel gehen. Obwohl von Li zu Cs die Ionisationskonstante auf das 5700fache ansteigt, weicht das Verhältnis der nach beiden Methoden errechneten Konstanten nicht um mehr als 40% von dem Mittelwert des betreffenden Verhältnisses für die 5 Elemente ab. — Aus den Leitfähigkeiten in der Flamme werden mittels vorläufiger Bestst. der Beweglichkeit der Elektronen u. ihrer Anzahl pro ccm in ähnlichen Flammen absol. Werte der Ionisationskonstanten abgeleitet. Diese stimmen, wenn sie auch nur einen Anhalt über die Größenordnung der Konstanten geben sollen, doch gut mit den aus der thermodynam. Gleichung errechneten Zahlen überein (1,1 bis 2,3 mal größer). Es ergaben sich die Zahlen, geltend für 2000° für die Ionisationskon-

stante $\times 10^{12}$ (1. Zahl aus der Flammenleitfähigkeit, 2. Zahl aus der thermodynam. Gleichung): Cs 3500, 8200, Rb 780, 1601, K 630, 420, Na 5,6, 6,2, Li 0,8, 1,4. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2806—15. 1922. Pasadena [Cal.], Houston [Texas].)

BEHRLE.

J. S. Townsend, *Die Bewegung von Elektronen in Argon und in Wasserstoff*. (Vgl. TOWNSEND u. BAILEY, Philos. Magazine [6] 43. 1127; C. 1923. I. 147.) Die mittlere freie Weglänge der Elektronen beträgt bei 1 mm Druck u. einer Geschwindigkeit von $12,6 \times 10^7$ cm/Sek. 0,147 cm in Ar, 0,029 in N_2 u. 0,035 in H_2 . Die Diskussion der Formel, mit der diese Werte gefunden wurden, ergibt, daß der Wert für Ar etwa 20—30% zu hoch ist. Es wurde daher die freie Weglänge der Elektronen in Ar dadurch ermittelt, daß die freie Weglänge erst in H_2 u. dann in einer Mischung von H_2 u. Ar bestimmt wurde. Die Verdünnung des H_2 durch Ar wirkt hauptsächlich vermindern auf die freie Weglänge, da die Kollision mit Ar-Moll. kaum Energieverlust verursacht, u. die Verss. ergaben, daß der nach letzterem Verf. ermittelte wahre Wert kleiner ist als der in reinem Ar erhaltene. (Philos. Magazine [6] 44. 1033—52. 1922. Oxford.)

BEHRLE.

Henry A. Erikson, *Über die Natur der negativen und positiven Ionen in Luft, Sauerstoff und Stickstoff*. Vf. bestimmt die Beweglichkeiten frischgebildeter Gasionen mittels der ZELENYschen (Philosophical Transactions 195. 193. [1900]), etwas modifizierten Methode: die durch Poloniumstrahlen erzeugten Ionen werden in einem Luftstrom fortbewegt u. durch ein senkrecht dazu angeordnetes elektr. Feld seitlich auf einen Kollektor hin abgelenkt. Aus Messungen des bis zum Auftreffen auf den Kollektor in der Luftstromrichtung von den Ionen zurückgelegten Wegs ergeben sich ihre Beweglichkeiten. Für positive u. für negative Ionen von einem „mittleren Alter“ (durch Strömungsgeschwindigkeit regulierbar) von 0,03 sec. fand Vf. die gleiche Beweglichkeit von etwa 1,98 cm/sec pro Volt/cm entsprechend dem für normale negative Ionen gültigen Wert. Bei einer Steigerung des „Alters“ der Ionen auf 0,55 sec fiel die Beweglichkeit der positiven Ionen auf ihren normalen Wert der etwa $\frac{1}{1,4}$ des der negativen Ionen beträgt; dasselbe gilt für Bestst. in O_2 u. N_2 , in ersterem trat Abfall der Beweglichkeit der positiven Ionen rascher als in letzterem ein. Vf. deutet diesen Einfluß des „Alters“ der positiven Ionen auf ihre Beweglichkeit so, daß die anfänglich durch Abstoßung bzw. Aufnahme eines Elektrons gebildeten positiven bzw. negativen Ionen beide die Größe eines Mcl. haben u. erst nach einer gewissen Zeit die B. „beständiger“ positiver Ionen durch Anlagerung eines positiv geladenen an ein neutrales Mol. erfolgt. Das auf Grund dieser Hypothese resultierende gegenseitige Verhältnis der Beweglichkeit der negativen, ein-molekularen zu den positiven, zwei-molekularen Ionen läßt sich mittels der Theorie von WELLISCH (Philos. Trans. A. 209. 249) berechnen u. entspricht dem experimentell ermittelten Wert. (Physical Review [2]. 20. 117—26. 1922. Univ. of Minnesota.)

FRANKENBURGER.

F. Waibel, *Über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Schwefelkohlenstoff, Benzol, Hexan und Luft*. Vf. zeigt, daß sich für CS_2 , Bzl. u. Hexan (zwischen 1 u. 120 bzw. 130 kg Gew./qcm Druck untersucht) ein schwach ausgeprägter quadrat. Verlauf der Druckabhängigkeit der DE. ergibt. Die Meßanordnung nach einer besonders ausgearbeiteten Resonanzmethode wird ausführlich beschrieben. Angeschlossene Kontrollmessungen mit Luft ergaben die Konstanz der Clausius-Mosottischen Formel. (Ann. der Physik [4] 72. 161—92. Freiburg, Univ.)

ULMANN.

Jakob Dorfmann, *Einige Bemerkungen zur Kenntnis des Mechanismus magnetischer Erscheinungen*. Es wurden die grammatomaren Suszeptibilitäten der Metalle mit denen ihrer Ionen verglichen u. gefunden, daß alle (abgesehen von Bi u. Sb, vielleicht auch von B, Te u. Hg) Metalle „paramagnetischer“ als die Ionen sind.

Eine schwache Bindung der Elektronen geht also mit dem Paramagnetismus Hand in Hand, was man auch an organ. Verbb. bemerkt, wo Chromophore den molekularen Diamagnetismus erniedrigen. Der Paramagnetismus der äußersten Elektronenschale sollte sich auch in der Asymmetrie des Faradayeffekts äußern — u. dieselbe wurde bei farbigen Körpern tatsächlich beobachtet. — Für die Hypothese von EINSTEIN u. EHRENFEST (Ztschr. f. Physik 11. 31), daß der Einstellungsprozeß im magnet. Felde mit Emission bezw. Absorption monochromat. Strahlung verknüpft ist, findet Vf. eine Bestätigung in der von ARKADIEW (vgl. WJEDENSKY u. THEODORTSCHIK, Ann. der Physik [4] 68. 463; C. 1923. I. 716) entdeckten selektiven Absorption ferromagnet. Metalle. Die Orientierung erleiden aber nicht die Moleküle oder Krystalle, sondern nur einige Elektronenbahnen. Ist die beim Einstellungsvorgang ausgeschiedene Energiemenge aus der Wärmeenergie der Atome sofort zurückerstattet, so ist keine spontane Magnetisierung möglich; das ist der Curiepunkt. Die dieser Vorstellung gemäß berechneten Größen des inneren Feldes stimmen mit den Resultaten von WEISZ gut überein, sollen aber als Stoffkonstanten betrachtet werden. (Ztschr. f. Physik 17. 98—111. Petrograd, Phys.-techn. Röntgeninst.)

BIKERMAN.

E. Röchardt, *Über die Umladungen von Wasserstoffkanalstrahlen*. Die Arbeit enthält eine genaue Unters. der Umladungsweglängen homogener H-Kanal-Strahlen in H_2 , O_2 und N_2 . Dabei erwiesen sich alle Abweichungen von den Gesetzen der kinet. Gastheorie als scheinbare, verursacht teils durch ungenügende Beachtung der Ausdehnung der ablenkenden Felder, teils durch den Dampfdruck von Kitt und Fett. Die Verss. ergaben im einzelnen folgendes. Die mittlere freie Weglänge der positiven Strahlen ist viel kleiner als die der neutralen Strahlen. Die positive freie Weglänge wächst mit steigender Spannung stark u. ist in allen drei Gasen annähernd gleich. Die neutrale freie Weglänge wächst ein wenig mit abnehmender Spannung; sie ist in H_2 größer als in O_2 und N_2 . Die Druckabhängigkeit ist für neutrale u. positive Weglängen linear. Bezüglich der Berechnung der Umladungswirkungssphären sowie der Ausführungen über den Zusammenhang zwischen Umladungen u. Lichterregung sei auf das Original verwiesen. (Ann. der Physik [4] 71. 377—423. München, Univ.)

RICHTER.

K. Philipp, *Bremung der α -Strahlen in Flüssigkeiten und Dämpfen*. Das Bragg'sche Gesetz der Additivität der Bremsvermögen von Verbb. besitzt Gültigkeit für Dämpfe u. normale Fll. *Assoziierte Fll.*, wie W. u. A., besitzen ein größeres Bremsvermögen. Das Bremsvermögen von Lsgg. wurde in Abhängigkeit von der Konz. unters., und es wurden unter Annahme des additiven Gesetzes Formeln zur Berechnung des Bremsvermögens aufgestellt. Messungen mit KOH u. NaOH ergaben für K u. Na ein anormal hohes Bremsvermögen. (Ztschr. f. Physik 17. 23—41. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Ch.)

RICHTER.

Antonio Carrelli und Peter Pringsheim, *Über polarisierte Phosphoreszenz*. Die Phosphoreszenzstrahlung einer festen Eosin-Gelatinelsg. ist bei Erregung durch linear polarisiertes Licht teilweise polarisiert. Der Polarisationsgrad von rund 21% ist von der Tourenzahl des Phosphoroskops unabhängig u. für Phosphoreszenz u. Fluoreszenz gleich groß. Phosphoreszenz u. Fluoreszenz der *Borsäurephosphore* sind bei polarisierter Erregung nicht nachweisbar polarisiert, wie schon früher (vgl. PRINGSHEIM, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz, 2. Aufl., S. 121) gefunden wurde. (Ztschr. f. Physik. 17. 287—91. Berlin, Univ.)

RICHTER.

L. Dunoyer, *Induktionsspektren und Funkenspektren*. Aufrechterhaltung des Prioritätsanspruchs gegenüber L. u. E. BLOCH (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1062; C. 1923. III. 978). (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1213—14.)

BEHLE.

F. H. Newman, *Relative Sichtbarkeit der Spektren, wenn eine elektrische Entladung durch die Dämpfe von Alkali amalgam stattfindet*. Einer kurzen Beschrei-

bung der Versuchsanordnung folgen Angaben über die Verss. mit Na-, K-, Li-, Rb-, Cs-Amalgam. Bei 100° überwiegen die Hg-Linien, bei 200° sind die Spektren der Alkalimetalle leuchtender als das Hg-Spektrum. Die D-Linien von Na maskieren die Hg-Linien bei der höheren Temp. Das K-Spektrum ist unter allen diesen Bedingungen sehr schwach. Eine Erklärung des Effektes ergibt sich auf Grund der niedrigen Dampfspannungen der Alkalimetalle bei diesen Temp. u. der niedrigen Ionisationspotentiale, die die Dämpfe von Na, K, Li, Rb u. Cs besitzen. (Philos. Magazine [6] 45. 181—89. Exeter, Univ.) K. WOLF.

W. A. Bone, *Gasförmige Verbrennung bei hohen Drucken; neue Untersuchungen.* (Fortsetzung von Gas Journ. 163. 363; C. 1923. III. 1060.) Mechanismus der CO-Verbrennung. Da die Verbrennung von CO im absol. trockenen Raum äußerst träge verläuft, bei Ggw. von W. auch in Spuren dagegen sehr schnell, so nimmt Vf. die intermediäre B. von H_2O_2 unter Zerfall in $2H_2O + 2O + 2H_2$ an zur B. des zur Verbrennung nötigen atomaren O, da in der Flamme nur langsam $O_2 \rightarrow 2O$ dissoziiert; daneben auch $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ u. $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$. Energieabsorption u. Aktivierung von N_2 bei der Verbrennung von CO. Vf. hat Druck-Zeitbilder von Mischungen der allgemeinen Formel $2CO + O_2 + 4r$, wo $r = N_2, O_2, CO$, Ar ist, aufgenommen. Während die Druckbilder von O_2, CO u. Ar Verbrennungen mit Explosionscharakter zeigen [Maximaldruck 460—510 Atm. nach 0,5/100 (O_2) — 4/100 Sek. (Ar), u. etwa 100 Atm. Druckabfall (Abkühlung) in 45/100 Sek.], ist die Mischung $2CO + O_2 + 4N_2$ charakterisiert durch 1. langsamen Druckanstieg (Höchstdruck erst nach 18/100 Sek.), 2. geringeren Maximaldruck (409 Atm.) u. 3. Verzögerung der Abkühlung (bis 0,1 Sek. überhaupt keine, erst bei 0,6 Sek. n. Abkühlungskurve, d. h. wie bei CO- u. Ar-Mischungen). Diese Erscheinung ist nicht mit Verd. erklärbar, da sie sonst auch bei CO u. Ar auftreten müßte. Vf. nimmt an, daß N_2 Strahlungsenergie aufnimmt u. in der Kühlperiode langsam wieder abgibt. N_2 wird aktiviert (Nachweis von NO-Verbb. mit Diphenylamin), daher tritt auch erst nach Umwandlung von $2N \rightarrow N_2$ n. Abkühlung ein. Da die Abkühlungskurve der Mischung $2H_2 + O_2 + 4N_2$ ebenfalls n. verläuft, so schließt Vf., daß infolge der gleichen D. von CO u. N_2 molekulare Resonanzerscheinungen der Grund für die „Spannfeder“-artigen Wirkungen des Stickstoffs sind.

Verss. mit isotherm. Mischungen $2CO + O_2 + nr$ ($n = 0, 2, 4$ u. 6 ; $r = Ar, CO, O_2$ u. N_2). Vf. hält den Energieinhalt der Mischungen möglichst konstant ($\sum K.C.U. =$ etwa 10), indem er den Anfangsdruck erniedrigt bzw. erhöht [Anfangsdruck P_a für $n = 0$ (2, 4, 6) ist gleich 21,4 (35,7, 50, 64,3) Atm.]. Tabellen u. Kurven zeigen, daß t_m (Zeit bis zur Erreichung des Höchstdrucks in Sek.) bei der Verd. mit Ar stärker zunimmt (für $n = 2, 4, 6$ von 0,010—0,025—0,140 Sek.) als bei CO u. O_2 ($O_2/CO: 0,005—0,010—0,130$ Sek.), wo eine Vergrößerung der chem. Masse die Wrkg. der Verd. überdeckt, während bei N_2 (0,04—0,19—1,10 die Energieabsorption stark hervortritt. P_m (Höchstdruck): P_a fällt in der Richtung $Ar-O_2-CO-N_2$ u. mit zunehmender Verd. [$n = 0: 11,5$, $n = 2: 11,4—10,3—10,01—9,55$; $n = 4: 10,20—9,20—9,00—8,30$; $n = 6: 9,7$ (Ar)—7,9 (CO)—6,4 (N_2)]. Vf. deutet diese Erscheinungen dahin, daß bei Ar nur Trans-lation, bei CO u. O_2 in geringem Maße auch Strahlung, bei N_2 nur Strahlung vorliegt. — Vf. weist darauf hin, daß das stark CO-haltige Hochofengas bei Verbrennung unter Druck ein gutes Ausgangsmaterial zur Aktivierung des N_2 für die HNO_2 -Gewinnung sei. (Gas Journ. 163. 415—16. 475—77.) RASZFELD.

Kōtarō Honda, *Über die Theorien der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten.* Vf. hebt hervor, daß die zuerst von EINSTEIN entwickelte, später von NERNST, DEBYE u. a. verbesserte Theorie der spezif. Wärme fester Körper mit den Beobachtungen übereinstimmt, falls die Temp. nicht sehr hoch ist. In diesem Falle

sind die Atomwärmen vieler Metalle etwas größer als der theoret. Wert 5,96. Bezüglich der fl. Phase steht eine befriedigende Theorie noch aus; Vf. versucht diese Lücke auszufüllen. Es wird für die Atomwärme bei konst. Vol. in der fl. Phase die Gleichung abgeleitet: $C_v = dW/dT = 3R(1 - \epsilon) + \frac{1}{2}nR$. Für $n = 2$ wird $C_v = 4,95 - 7,92$; für $n = 3$ wird $C_v = 5,94 - 8,91$. Bezeichnet man mit C'_v die Atomwärme in der festen Phase beim Schmelzpunkt, so ist $C_v - C'_v = R(n/2 - 3\epsilon)$. Letzterer Ausdruck stellt die Änderung der Atomwärme während des Schmelzens dar. Diese Differenz hat einen posit. oder negat. Wert, je nach der Natur der betr. Substanz. (Philos. Magazine [6] 45. 189-92.) K. WOLF.

Sasi Bhusan Mali, *Eine kritische Prüfung der Troutonschen Regel und deren Anwendungsmöglichkeit im Tripelpunkt*. Vf. berechnet mit Hilfe der Planckschen Gleichung die latente Wärme beim F. aus derjenigen beim Kp. für N_2 , H_2 , A , O_2 , H_2O , Br u. schließt aus den erhaltenen Werten, daß ein besonderer Temperaturpunkt, für den die Troutonsche Regel stichhaltig ist, nicht existiert. Die Tatsache, daß die Regel für einige ausgewählte Substanzen angenähert zutrifft, wenn man die Verdampfung bei Atmosphärendruck vornimmt, ist eher Zufall als Regel. (Philos. Magazine [6] 45. 94-97. Calcutta, Univ.) K. WOLF.

J. J. van Laar, *Einiges über Mischungswärmen normaler und associierender Flüssigkeiten*. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 363; C. 1923. III. 812.) Daß beim Mischen n. Fl. die Mischungswärme = 0 oder sehr gering (+ oder -) ist, wenn die krit. Drucke ungefähr gleich sind, ist aus den mitgeteilten Beispielen ersichtlich. Von den vielen untersuchten Gemischen, deren krit. Drucke mehr oder weniger verschieden sind, berechnet Vf. auf Grund seiner Formeln für 6 Gemische, $C_7H_8 - C_6H_6$, $C_6H_4(CH_3)_2 - C_6H_6$, $C_2H_5Ac - CCl_4$, $C_6H_6 - C_2H_5OH$, $C_2H_5OH - CH_3OH$, $C_2H_5OH - H_2O$, die Mischungswärme; die berechneten Werte werden mit den experimentell gefundenen verglichen u. im Zusammenhang mit der vom Vf. 1916 aufgestellten Theorie für \sqrt{a} u. b diskutiert. (Koninkl. Acad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 527-41. Tavel zur Clarens.) K. WOLF.

B. Anorganische Chemie.

Hans Heller, *Nomenklaturfragen in der anorganischen Chemie*. Vf. verlangt von einer übersichtlichen deutschen Nomenklatur: Deutsche Namen der Elemente auch in ihren Verb.; in den Verb. der elektropositivere Bestandteil stets voran; Bezeichnung der Wertigkeit dieses Bestandteiles durch in Klammern dahintergesetzte Ziffern u. Ausschaltung aller histor., Vulgär- u. Trivialnamen, zunächst mit Ausnahme der pharmazeut. latein. Namen; Vorschläge, die teilweise auch von A. STOCK stammen. (Metallbörse 13. 1421-22. 1467-68.) WILKE.

E. Grünelsen und E. Goens, *Schallgeschwindigkeit in Stickstofftetroxyd. Eine untere Grenze seiner Dissoziationsgeschwindigkeit*. Die Schallgeschwindigkeit in N_2O_4 wird bei verschiedenen Drucken u. Temp. nach der Thiesenschen Methode des geschlossenen Zylinderresonators gemessen. Vf. glauben behaupten zu können, daß die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls K (bei 25°, 760 mm) sicher größer als 10000 ist, oder daß in rund 10^{-4} Sec. jedes N_2O_4 -Mol. durchschnittlich mindestens einmal zerfällt. Weiter wird gezeigt, daß die Schallgeschwindigkeit nicht von der Frequenz abhängt, u. daß die Dauer der Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes klein ist gegen die Schwingungsdauer. (Ann. der Physik [4] 72. 193-220. Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) ULMANN.

Hermann Selle, *Über Schallgeschwindigkeit in Stickstoffdioxyd*. Es wird die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Frequenz untersucht (vgl. KEUTEL, Dissertation, Berlin 1910) u. daraus die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ berechnet (EINSTEIN, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 18.

381; C. 1920. III. 29). Für die Schwingungszahlen 1685 bis 3640 diente die (modifizierte) Kundtsche Anordnung, für die sehr langsamen Schwingungen wurde nach CLÉMENT-DESORMES die Dichteabhängigkeit des Druckes bei adiab. Ausdehnung gemessen, die das Quadrat der Schallgeschwindigkeit gibt. Diese Geschwindigkeit beträgt für kleine Frequenzen 185,1—185,4 m/sec, für 3640 Schwingungen/sec 189,3 m/sec (21°). Daraus ergibt sich, daß von 1 Mol. reinen NO_2 in 10^{-8} sec 4,6% sich zu N_2O_4 vereinigen. Die Verss. von GRÜNEISEN u. GÖNS (vorst. Ref.) zeigen indes keine Schalldispersion. (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 1—9. Berlin, Univ.)

Moritz Kohn, *Reduzierende Wirkungen der arsenigen Säure*. (Monatshefte f. Chemie 43. 367—71. — C. 1923. III. 289.)

Alfred Stock und Ernst Kuß, *Reindarstellung von Borchlorid und Borbromid für eine Atomgewichtsbestimmung des Bors*. BCl_3 , gewonnen aus B u. Cl, wird zur Entfernung des Cl in zugeschmolzenen Röhren mit Hg geschüttelt u. dest. Diese Operation wird wiederholt. Zur Beseitigung der Verunreinigungen, SiCl_4 u. HCl , wird das Präparat in der Vakuumglasapparatur fraktioniert, indem die zu destillierende Substanz auf -100 bis -80° die erste Vorlage auf -90 bis -85° , eine zweite auf -120 bis -115° u. eine dritte auf der Temp. der fl. Luft gehalten wurde. Zur Prüfung auf Reinheit wurden die 0° -Tensionen gemessen, die beim reinen BCl_3 477 mm beträgt. Die zweite Vorlage, deren Inhalt wiederholt dest. wurde, enthält die Hauptausbeute an reinem BCl_3 . — BBr_3 , aus B u. „At.-Gew.-Brom“ dargestellt, wurde in entsprechender Weise bis zum konstanten F. $-46,0^\circ$ gereinigt, da die 0° -Tension infolge ihres geringen Wertes keine genügend scharfe Beurteilung des Reinheitsgrades erlaubte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1463—66. Kaiser-WILHELM-Inst. für Chemie.)

O. Hönigschmid und L. Birckenbach, *Revision des Atomgewichtes des Bors*. *Analyse des Bortrichlorids*. Das At.-Gew. des B ist von VAN HAAGEN u. SMITH (CARNEGIE-Inst. Publ. [1918] Nr. 267) zu 10,90 bestimmt worden. Vf. ermitteln nunmehr das Verhältnis $\text{BCl}_3 : 3\text{Ag}$ ($\text{BCl}_3 : 3\text{AgCl}$). Das Chlorid war von STOCK (vgl. vorst. Ref.) dargestellt worden. Die Glaskugeln mit BCl_3 wurden in Luft u. zur Best. des Auftriebes unter W. gewogen u. im evakuierten Kolben in W. unter starker Kühlung zertrümmert. Die Scherben wurden nach Filtration durch einen Neubauertiegel gewogen. Die zur Ag-Fällung benötigten Reagenzien, wie W., NH_3 , Ag waren nach den zuverlässigsten Methoden gereinigt. Die Fällungen selbst wurden nach der üblichen Harvard-Arbeitsweise vorgenommen u. nephelometr. zu Ende geführt. Das Ergebnis war folgendes: Probe I: $\text{BCl}_3 : 3\text{AgCl}$, Vorläufige Reihe, 2 Bestst. 10,841, endgültige Reihe, $\text{BCl}_3 : 3\text{Ag}$, 3 Bestst. $10,838 \pm 0,002$. — $\text{BCl}_3 : 3\text{AgCl}$, 3 Bestst. $10,842 \pm 0,003$. Probe II: $\text{BCl}_3 : 3\text{Ag}$, 6 Bestst. $10,817 \pm 0,003$, $\text{BCl}_3 : 3\text{AgCl}$, 6 Bestst. $10,818 \pm 0,001$. — Probe III, $\text{BCl}_3 : 3\text{Ag}$, 4 Bestst. $10,822 \pm 0,004$, $\text{BCl}_3 : 3\text{AgCl}$, 4 Bestst. $10,827 \pm 0,007$. — Mittelwerte: I. 10,840, II. 10,818, III. 10,825. — Die nicht unerheblich höhere Zahl der Probe I möchten Vf. auf das höhere Alter dieses Präparates u. hiermit verbundenen Angriff des Glases zurückführen. Sie halten den Wert 10,82 für den genauesten. Er entspricht der auf Grundlage des Massenspektrums von ASTON gemachten Voraussage, nach der das At.-Gew. des B zu $10,75 \pm 0,07$ berechnet wird. Als Bestätigung dient auch die Neubest. von STOCK u. KUß (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 128. 49; C. 1923. III. 350), die durch Hydrolyse des Hydrids B_2H_6 u. Messung des frei werdenden H den Wert 10,806 ergab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1467—72. München, Lab. d. Bayr. Akad.)

M. Centnerszwer, *Die Lösungsgeschwindigkeit des Magnesiums*. Vf. untersucht die Auflösungsgeschwindigkeit des Mg verschiedener Vorbehandlung (was aber keinen wesentlichen Einfluß ausübt) in starken anorgan. Säuren: HCl , HBr , HJ ,

H_2SO_4 bei 25° , wobei die Diffusion nicht durch Rühren beschleunigt wird, u. zeigt an Tabellen, daß die Reaktionskonstante I. Ordnung im Laufe der Rk. abnimmt, die II. Ordnung aber zunimmt. Erklärt wird dieses Verh. durch Beschleunigung des Diffusionsvorganges infolge der aufsteigenden Gasblasen. Die Rk. in verd. Säuren ($\frac{1}{8}$ - u. $\frac{1}{16}$ -n.) fügt sich dem Schema I. Ordnung gut ein u. die Reaktionskonstante strebt mit steigender Verd. einem konstanten Minimalwert zu, welcher bei den untersuchten Säuren annähernd derselbe ist: 1800–2500 ccm H_2 -Gas pro Min. u. pro qcm der Oberfläche des Mg. Im Anfangsstadium des Auflösungsprozesses macht sich eine Periode der Induktion geltend, am deutlichsten in verd. Säuren. (Acta universitatis latviensis 6. 239–53. Riga. Sep. vom Vf.) ULMANN.

Bohuslav Brauner, Hafnium oder Keltium? Vf. schließt sich — unter Anführung weiterer Gründe — der schon in Chemistry and Ind. 42. 784 (C. 1923. III. 992) vertretenen Ansicht an, daß URBAIN der Entdecker des Keltiums ist, u. daß es ein Hafnium nicht gibt, zumal da es auch als chem. Element bisher erst sehr unvollkommen charakterisiert wurde. (Chemistry and Ind. 42. 884–85. Prag, Univ.) BEHRLE.

G. von Hevesy, Über die Chemie des Hafniums. Zu den früheren Angaben (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1503; C. 1923. III. 354) wird zugefügt: Die praktischste Methode der Trennung von Hf u. Zr ist die fraktionierte Krystallisation der Doppelfluoride mit K oder NH_4 . Da K_2ZrF_6 weniger l. ist (2,6% bei 20°) als das Hafniumdoppelfluorid (ca. 3% bei 20°), so reichert sich letzteres in der Mutterlauge an. Besser noch ist die Krystallisation von $(NH_4)_2ZrF_6$ (zu 26% l. bei 20°); das $(NH_4)_2HfF_6$ krystallisiert prismat. (pseudohexagonal). Ebenso kann das Verf. mit NH_4 -Doppeloxalaten durchgeführt werden. — Um Fe u. andere Verunreinigungen aus Zr zu entfernen, wird es öfter in das Oxychlorid übergeführt u. dieses aus HCl umkrystallisiert. Da das Hafniumoxychlorid schwerer l. ist als das entsprechende Zr-Salz, so wird dabei der Hafniumgehalt erhöht, z. B. aus 100 g $ZrOCl_2$, die 1% Hf enthielten, resultierten nach 10maliger Krystallisation 30 g $ZrOCl_2$ mit etwas über 20% Hf. Da Hf basischer ist als Zr, ist beim Versetzen der Lsg. eines Zr-Salzes mit NH_4OH der erste Nd. hafniumärmer als die folgenden, welche Erscheinung sich bei Zugabe von viel NH_4Cl zur Lsg. noch stärker ausprägt. Eine Lsg. von Hf- u. Zr-Salzen, die mit $Na_2S_2O_8$ gekocht wird, zeigt stärkere Hydrolyse des Zr-Salzes. — Während bei $Zr(SO_4)_2$ über 400° die Zers. beginnt, liegt die Zers.-Temp. bei $Hf(SO_4)_2$ noch 100° höher. — Vf. u. V. THAL JANTZEN benutzten zur Reinigung konzentrierter Hf-Präparate von Zr die Tatsache, daß beim Fällen des in A. gel. Oxychlorids mit Ä. die Verb. $Zr_2O_3Cl_2 \cdot 5H_2O$ gebildet wird, die weniger l. als die entsprechende Hf-Verb. — Hf-Phosphat, -Salicylat usw. sind umgekehrt weniger l. als die betreffenden Zr-Verbb. — Wie $ZrCl_4$ verflüchtigt sich $HfCl_4$ bei ca. 250° , u. das erste Destillat enthält etwas mehr Zr als Hf. — Obwohl Hf im period. System zwischen Zr u. Th steht, sind doch seine chem. Eigenschaften viel näher dem ersteren Element. In einigen Fällen sind auch Hf-Verbb. löslicher als die entsprechenden Zr- u. Th-Verbb. (z. B. beim Hafniumdoppelfluorid). (Chemistry and Ind. 42. 929–30.) BEHRLE.

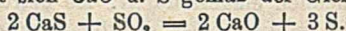
O. Hönigschmid, L. Birckenbach und R. Zeiß, Revision des Atomgewichtes des Eisens. Analyse des Ferrichlorids. Vf. geben zunächst eine krit. Besprechung der im Harvard-Laboratorium ausgeführten Bestst.: I. RICHARDS u. BAXTER (1900) Reduktion von Fe_2O_3 , 55,883; II. BAXTER (1903), Analyse von $FeBr_3$, 55,845; III. BAXTER, THORVALDSON u. COBB (1911), ebenso 55,838, IV. BAXTER u. HOOVER (1912) Reduktion von Fe_2O_3 , 55,847. — Vf. beabsichtigten zunächst, das $FeBr_3$ zu analysieren, gaben diesen Vers. aber auf, weil es sich zeigte, daß beim Erhitzen von Fe im Br-Strome nach gewohnter Methode das gebildete Bromid bei der hohen Temp. schon merklich dissoziiert. Dagegen gelingt es auf analoge Weise ein völlig

neutrales Chlorid darzustellen. Als Ausgangsmaterial diente „Ferrum reductum pro analysi“, das durch Fällung mit H_2S in salzsaurer Lsg. von Cu u. durch mehrfache Umfällung der mit HNO_3 oxydierten Lsg. mit NH_3 von Ni u. Co befreit wurde, worauf durch Elektrolyse der Ferrisulfatlsg. anodisch Spuren von Mn abgetrennt wurden. Das durch Krystallisation erhaltene $FeSO_4$ wurde zum Teil über das Hydroxyd durch Red. mit H in Fe übergeführt, zum Teil aus Oxalatlsg. elektrolysiert u. das so erhaltene metall. Fe durch Umkrystallisieren des Nitrats weiter gereinigt. — Das Chlorid wurde durch Erhitzen des Fe-Pulvers im trockenen Chlorstrom im Quarzapp. dargestellt, sublimiert, durch eine zweite Sublimation gereinigt u. schließlich im trockenen Luftstrom in das Wägglas übergeführt. Die Temp. darf nicht über 350° gesteigert werden, weil sonst leicht etwas $FeCl_2$ entsteht. Aus demselben Grunde muß man auf eine Schmelzung verzichten. Zur Best. der Verhältnisse $FeCl_3 : 3 Ag$ u. $FeCl_2 : 3 AgCl$ wurde die Lsg. des Chlorids in üblicher Weise mit Ag in salpetersaurer Lsg. gefällt. Hierbei ist auf starke Kühlung u. schnelle Ausführung der Operationen Gewicht zu legen, um das Fortschreiten der Hydrolyse der Ferrillsg. u. eine Adsorption von $Fe(OH)_3$ an das gefällte $AgCl$ zu vermeiden. — Die endgültigen Serien ergaben: I. $FeCl_3 : 3 Ag$ (13 Bestst.) im Mittel $55,853 \pm 0,005$; II. $FeCl_2 : 3 AgCl$ (12 Bestst.) $55,854 \pm 0,006$. Die verschiedenen Präparate ergaben keinen Unterschied. Vff. sehen den Wert 55,85 als den zur Zeit genauesten an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1473—81. München, Lab. d. Bayer. Akad.) MEYER.

Lothar Wöhler, F. Martin und E. Schmidt, *Über die Bildung von Schwefel bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Calciumsulfid, Zinksulfid und die Eisensulfide.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 49; C. 1922. I. 527.) Die Rk. zwischen SO_2 u. CaS verläuft bis 1000° nach der Gleichung:



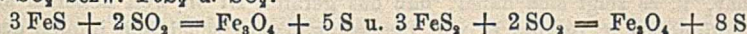
Oberhalb 1000° bildet sich CaO u. S gemäß der Gleichung:



Während die erste Rk. durch eine dichte Umhüllung des CaS durch $CaSO_4$ sehr bald zum Stillstand kommt, kann die zweite Rk. bis zu völligem Umsatz durchgeführt werden, wobei ein Zusatz von CaO oder $CaCO_3$ die Rk.-Geschwindigkeit zu steigern vermag. — Die Rk. zwischen ZnS u. SO_2 verläuft nach:



Die Rk.-Geschwindigkeit ist sehr gering, da infolge der B. eines bas. Sulfides eine dichte Umhüllung des unveränderten Sulfides eintritt. — Die Rk. zwischen FeS u. SO_2 bzw. FeS_2 u. SO_2 :



führt bei beiden in kurzer Rk.-Zeit zu einem völligen Umsatz. Hierbei wird die Rk.-Zeit für FeS durch Zusatz von Fe_3O_4 stark verkürzt. Dieser katalyt. Einfluß beruht jedenfalls auf Verhinderung des bei reinem FeS eintretenden Sinterns. Bei der Einw. von SO_2 auf Fe_3S_4 findet ohne jeglichen Zusatz u. selbst bei Anwendung größeren Pyrits ein völliger Umsatz praktisch rasch statt. — Auch die Oxydation von CaS zu $CaSO_4$ läßt sich durch Fe_3O_4 katalyt. beschleunigen. Die Katalyse beruht offenbar auf einer Zwischenbildung von CaO u. FeS , welches letzteres mit SO_2 dann verhältnismäßig rasch reagiert. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 273 bis 294. Darmstadt, Techn. Hochschule.) REGLIN.

L. Tieri, *Über die Umwandlung des Nickels im Curiepunkt.* Um die Ursachen der magnet. Umwandlung festzustellen, hat Vf. den Magnetismus eines Nickelfadens von 580 mm Länge u. ca. 1 qmm Querschnitt bei verschiedenen Temp. elektr. gemessen u. festgestellt, daß er bei 355° seine magnet. Eigenschaften verliert; wird er dagegen durch ein 7 kg-Gewicht gespannt, so entspricht die Verlängerung der durch eine Temp.-Zunahme von 21° hervorgebrachten Streckung, u. die jetzt den

Magnetismus anzeigende Kurve verläuft bedeutend niedriger u. nähert sich schon bei 334° dem Nullwert. Die Entfernung der Elementarmagnete voneinander kann nicht die alleinige Ursache dieser Veränderungen sein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 280—82.)

DEHN.

Clara di Capua, *Löslichkeit von Cadmium und Thallium im festen Zustande*. (Vgl. KURNAKOW u. PUSCHIN, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 30. 86; C. 1902. I. 850.) Aus der Tabelle u. dem graph. Bild der FF. von Cd-Tl ergibt sich für ca. 82% Tl das Eutekticum 203°. Die zugehörigen Haltewerte zeigen, daß eine Lsg. von Tl in festem Cd nicht stattfindet, Cd dagegen sich in festem Tl in geringerer Menge löst. Die spezif. Leitfähigkeit bei 10° zeigt dagegen weder Löslichkeit von Cd in Tl, noch umgekehrt an; auch die Depressionswerte von Tl-Prod. mit geringen Cd-Mengen waren geringer als berechnet u. bestätigten die Trennung des Cd in fester Lsg. in Tl. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 282 bis 285.)

DEHN.

Robert Kremann, Franz Angelberger, Franz Bakalarz, Rudolf Böhrich und Camillo Stöger, *Die Fällungsreaktionen von Nickel und Kobaltsulfatlösungen durch Zink, bezw. Cadmium bei 100°*. Es werden eingehend die Fällungsreakk., speziell der Nachweis der B. von Fällungslegierungen von Ni- u. CoSO_4 -Lsgg. durch reines Zn, bezw. Cd studiert. Zum Umsatz wurden je 10 ccm einer Ni-, bezw. CoSO_4 -Lsg. verwendet, die $138,5 \cdot 10^{-4}$ oder $141 \cdot 10^{-4}$ Mol. Ni, bezw. $88,5 \cdot 10^{-4}$ oder $91 \cdot 10^{-4}$ Mol. Co enthielten. Diese Lsgg. wurden 5, 8 u. 16 Tage lang der Einw. von metall. Zn, bezw. Cd, teils in Form von Drehspänen, teils in Form von kleinen Zylinderchen ausgesetzt, wobei das atomare Verhältnis von Ni, bezw. Co in Lsg. zum fällenden Zn, bezw. Cd in einzelnen Versuchsreihen zwischen 1:10 u. 1:1 variierte. Bei Zimmertemp. bildet sich hierbei vornehmlich Hydroxyd, sowohl des fällenden, als des gefällten Metalls. Bei den Parallelverss. bei 100° ist die B. von Hydroxyd erheblich eingeschränkt, sie betrug höchstens 10% des ursprünglich vorhandenen Ni in Lsg. Bei sämtlichen untersuchten 4 Fällungsreakk. nimmt die Menge des gebildeten Hydroxyds deutlich ab mit steigendem Verhältnis des zu fällenden edleren Metalls (Ni, Co) zum unedleren Fällungsmetall (Zn, Cd). Es handelt sich hauptsächlich um ein Rk.-Geschwindigkeitsphänomen der wirksamen Oberflächen. Je größer der Überschuß an fällendem Metall, desto größer ist die wirksame Oberfläche desselben u. desto größer ist zu gleichen Zeiten der Umsatz, der hier nur selten zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes führt. — Die Fällungsprod. u. die Zus. der Metallphase nach der Rk. werden eingehend untersucht, u. es zeigt sich dabei, daß das gefällte Ni in weit höherem Maße in das Cd diffundiert u. für die B. von Legierungen wahrscheinlich infolge des langsameren Fällungsvorganges günstigere Bedingungen gegeben sind, was auch durch die Unters. des Kleingefüges bestätigt wird. Auch bezüglich der galvan. Spannungen verhalten sich die Fällungsprod. aus Ni- u. CoSO_4 -Lsg. durch Zn untereinander grundsätzlich gleich u. verschieden von den Fällungsprod. aus Ni-, bezw. CoSO_4 -Lsg. durch Cd, die wieder untereinander ein analoges Verh. zeigen. — Im Gegensatz zu den Ni-Zn-, bezw. Co-Zn-Fällungen, die bei gleicher analyt. Zus. schwankende Spannungen aufweisen, fällt auf, daß bei den Ni-Cd-Fällungen die Spannungen der einzelnen Stücke u. Späne gleicher Zus. nahezu gleiche Werte aufweisen. Sämtliche ungetemperten Späne u. Stücke bis über 40 Atom-% Ni weisen prakt. die Cd-Spannung auf; nur die Späne mit etwa 65 Atom-% Ni zeigen, ungetempert, erheblich edlere Spannungen, die sich der Ni-Spannung nähern. Die getemperten Späne zeigen bis zu 20% Ni die Cd-Spannung; der dann folgende Potentialabfall fällt zusammen mit der Verb. NiCd_4 . Die Späne mit 65% Ni zeigen die Spannung, die Ni 0,2-n. CdSO_4 -Lsg. gegen Cd zeigte. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 316—42. Graz, Univ.)

REGLIN.

H. Mark und K. Weissenberg, *Röntgenographische Bestimmung der Struktur gewalzter Metallfolien*. 2. Mitteilung. (1. vgl. Ztschr. f. Physik 14. 328; C. 1923. III. 16.) In gewalzten Folien aus *Ag*, *Al*, *Au*, *Cu* u. *Pt* konnten 2 nicht zusammenhängende Gruppen von Gitterlagen festgestellt werden. Die erste ist dadurch charakterisiert, daß mit der oben beschriebenen Abweichung parallel der Walzrichtung mit einer Streuung von etwa $\pm 8^\circ$ eine [112]-Richtung u. parallel der Walzebene eine $\langle 110 \rangle$ -Ebene mit einer Streuung von $\pm 35^\circ$ liegt. — Bei der zweiten Krystallgruppe ist eine [100]-Richtung mit einer Streuung von etwa 8° parallel der Walzrichtung u. eine $\langle 100 \rangle$ -Ebene mit einer Streuung von etwa 40° parallel der Walzebene eingestellt. — Bei *Au*, *Pt* sind diese beiden Krystallitlagen etwa gleich stark vertreten, bei *Ag*, *Cu* u. *Al* herrscht die erste Lage stark vor. (Ztschr. f. Physik 16. 314—18. Berlin-Dahlem, Kais. WILH.-Inst. f. Faserstoffchemie.) REGLIN.

Robert Kremann, Hermann Prammer und Ludwig Helly, *Der Verlauf der Potentialfläche der ternären Legierungen von Cadmium, Quecksilber und Zinn, bzw. Blei*. Die Konst. u. das mit derselben zusammenhängende elektromotor. Verh. der binären Teilsysteme: *Cd-Sn*, *Sn-Hg* u. *Cd-Hg* werden untersucht, ebenso die binären Teilsysteme der zweitbehandelten ternären Legierungen. Den beiden ternären Systemen gemeinsam ist das binäre Legierungspaar *Hg-Cd*; es ist das komplizierteste der 5 binären Teilsysteme, u. das elektromotor. Verh. dieses Systems bestimmt die ternäre Potentialfläche in ihrem Charakter. Der Verlauf der Kurve für die gemessenen EKK. der Kette $\text{Hg} | 1\text{-n. CdSO}_4 | \text{Hg}_x\text{Cd}_{(1-x)}$ ergibt eine gute Übereinstimmung mit den Bijlischen Daten. Die Werte entsprechen durchgängig um wenige Millivolt edleren Werten, was auf eine etwas andere Kettenanordnung zurückzuführen ist.

Bei der Unters. der ternären Legierungen wird als Elektrolyt 1-n. CdSO_4 -Lsg. u. *Hg* als Bezugs elektrode gewählt. Gemessen wurden die Ketten: $\text{Hg} | 1\text{-n. CdSO}_4 | x[(1-y)\text{Hg} + y\text{Cd}](1-x)\text{Sn}$, bzw. $\text{Hg} | 1\text{-n. CdSO}_4 | x[(1-y)\text{Hg} + y\text{Cd}](1-x)\text{Pb}$ bei konstanter Temp. (25°). Die Legierungselektroden, die durch Zusammenschmelzen der 3 Metalle hergestellt wurden, wurden jeweils längere Zeit einige Grade unter ihrem F. zwecks Einstellung der inneren Gleichgewichte getempert; sie wurden so montiert, daß in die bei der Vers.-Temp. festen Legierungen als Zuleitungsdraht ein *Cu*-Draht eingeschmolzen wurde, während die bei der Vers.-Temp. vollständig oder teilweise fl. Amalgame in glasschälchenartige Gefäße, die einen isolierten *Pt*-Draht als Zuleitungsdraht eingeschmolzen hatten, gefüllt wurden, um als Elektroden zu dienen. Als Legierungselektroden kamen einzelne Reihen solcher ternärer quasibinärer Legierungen in Verwendung, in denen jeweils das Atomverhältnis *Cd/Hg* konstant war u. der Reihe nach: 90/10, 82/18, 75/25, 68/32, 62/38, 55/45, 45/55, 35/65, 28/72, 22/78, 15/85, 10/90, 5/95, 2/98 betrug u. das Verhältnis dieser konstant zusammengesetzten Mischungen gegenüber *Sn*, bzw. *Pb* jeweils von 100—0 variierte. Die Versuchsergebnisse werden in Tabellenform u. die Spannungskurven graph. wiedergegeben. Hauptergebnis der Verss. ist, daß *Sn* wahrscheinlich in die *Hg-Cd*-Mischkrystalle einzutreten vermag, u. zwar bis zu Maximalgehalten von 9 At.-%. Ebenso ergibt sich aus dem Verlauf der Potentialfläche des ternären Systems *Hg-Cd-Pb*, daß — ausgehend von der Kurve der *Cd-Amalgame* — bei steigendem *Pb*-Gehalt zunächst ein rascher u. stetiger Abfall stattfindet, woraus auf den Eintritt von etwa 9% *Pb* in die binären *Cd*-Mischkrystalle zu schließen ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 295—315. Graz, Univ.) REG.

D. Organische Chemie.

J. J. Thomson, *Studien in der Elektronentheorie der Chemie. Über die durch die Substitution eines Elements oder Radikals durch ein anderes herbeigeführten*

Änderungen der chemischen Eigenschaften, mit Anwendung auf Benzolsubstitutionen. Vf. untersucht die Natur der Änderung des elektr. Felds um ein Molekül, die dadurch entsteht, daß ein Atom H durch ein einwertiges Radikal ersetzt wird, wodurch die Anzahl der Elektronen vermehrt wird. Wird H durch Halogene substituiert, so werden, da jedes Halogenatom 7 Elektronen in der Außenschale hat, 6 verfügbare Elektronen mehr eingeführt. An Hand von kurzen mathemath. bzw. geometr. Überlegungen legt Vf. dar, daß dieser Substitution die Wrkg. eines elektrostat. Dubletts entspricht, dessen Moment $= es$ ist (e = Ladung eines Elektrons, s = Summe der Radien des H- u. Hlg.-Atoms). Die Orientierung dieses Dubletts ist dieselbe wie die eines mit negativer Elektrizität am Hlg.-Atom u. positiver an dem Atom, mit dem es verbunden ist. — Der Ersatz von H durch OH übt dieselbe Wrkg. aus wie die Halogensubstitution, da beim Radikal OH auch anzunehmen ist, daß 7 Elektronen um die positiven Kerne von O u. H angeordnet sind auf Grund der Tatsache, daß H_2O ein beträchtliches elektrostat. Moment besitzt. Wird in CH_3 ein H durch OH ersetzt, so muß durch Überlegungen des Vfs. das elektrostat. Moment des $CH_3 \cdot OH$ ungefähr dasselbe sein wie das von $H \cdot OH$. Da die Ggw. von elektrostat. Momenten Veranlassung zu abnorm hohen spezif. induktiven Kapazitäten gibt, ist die Messung der Kapazität eine Messung des Moments u. es dürfen also die spezif. induktiven Kapazitäten von W. u. CH_3OH — für dieselbe Zahl von Molen gerechnet — nicht sehr verschieden sein. Dies wird durch die Vers.-Ergebnisse bestätigt, denn die spezif. induktiven Kapazitäten im fl. Zustand sind für W., CH_3OH , C_2H_5OH , $CH_3CH_2CH_2OH$ im Verhältnis 80 : 79 : 84 : 85.

Zum selben Resultat kommt Vf. auch mit anderen Überlegungen, die davon ausgehen, daß ein elektr. Effekt, der von einer Anzahl beweglicher elektr. Ladungen verursacht wird, bei Beeinflussung durch ein elektr. Feld sich ungefähr so verhält, wie wenn ein Leiter z. B. ein Metall das Vol. ausfüllte, das diese Ladungen einnehmen. — Wie die Halogene verhalten sich die Radikale OH , NH_2 u. CH_3 (Typus I). Bei letzterem liegen die Verhältnisse etwas verwickelter, da dessen Substitution für H bald eine Änderung im Moment hervorzurufen scheint, bald nicht vgl. $H \cdot OH \rightarrow CH_3 \cdot OH$ geringe Änderung, $H \cdot COOH \rightarrow CH_3 \cdot COOH$ starke Verminderung der spezif. induktiven Kapazität.

Eine andere Gattung (Typus II) von Substituenten hat nach Art von H ein einzelnes Elektron u. in einiger Entfernung davon eine einheitliche positive Ladung. Hierher gehört NO_2 mit 17 Elektronen, die 2 Oktetts bilden können u. ein Elektron übrig lassen von der Form $O \overset{+}{\underset{e}{\parallel}} N = O$. Es ist hier also der N an das übrige Mol gebunden. Denselben Effekt wie OH oder Cl übt NO_2 aber aus, wenn es mit dem O wie in Methylnitrit gebunden ist, da diese Form ein unvollständiges Oktett enthält. Beide Formen geben also elektr. Momente von entgegengesetztem Vorzeichen. Dieselben Wrkgg. wie O_2N- haben $OH-C=O$, $H-C=O$, CN. An einer Reihe von Anlagerungsrrk. zeigt Vff. die Richtigkeit seiner Ausführungen u. geht auch auf die Erklärung der Tatsache nochmals ein, daß Essigsäure schwächer ist als Ameisensäure. — Weiterhin bespricht Vf. die Polarität der Doppelbindungen u. kommt zum Schluß, daß bei Substituenten vom Typus I die aktiven C-Atome diejenigen mit den Nummern 1, 3, 5 — vom substituierten Atom an gerechnet — sind, während Substituenten vom Typus II die C-Atome 2, 4, 6 reaktionsfähig werden lassen. — Bei Substitutionen im Benzolkern (vgl. HOFFERT, Chemistry and Ind. 42. 348; C. 1923. III. 1007) dirigiert Typus I in ortho u. para, während Typus II neue eintretende Gruppen oder Atome in meta zum schon vorhandenen Substituenten lenkt, was sich mit den Tatsachen deckt. — Das nicht polare Bzl. erhält durch Substitution ein großes elektr. Moment, das bei einzelnen Monosubstitutionsprodd. gemessen ist, aber von keinen disubstituierten Derivv. vorliegt. Nach obigen Über-

legungen müßte das elektrostat. Moment des Mol. davon abhängen, ob der zweite Substituent in o-, m- oder p-Stellung steht. In para müßte die dielekt. Kapazität normal u. das resultierende Moment = 0 sein, in ortho wäre es $\sqrt{3I}$ u. in meta = I, in letzterem Falle bliebe also die Größe des Moments unverändert, während bei o-Substitution die spezif. induktive Kapazität erhöht sein würde. — Vf. gibt dann noch die entsprechenden Überlegungen für die Trisubstitutionsprodd. (Philos. Magazine [6] 46. 497—514. Cambridge.)

BEHRLE.

O. Fernández und C. Torres, *Acetylierungsversuche mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure*. Einige acetylierte Körper werden mittels Essigsäureanhydrid u. einigen Tropfen H_2SO_4 dargestellt, um die Vorteile dieser Methode gegenüber der Verwendung von Acetylchlorid zu zeigen, auch wenn die Phenylgruppe so elektronegative Gruppen wie $COOH$ u. NO_2 enthält. Hergestellt werden *Acetylsalicylsäure* (Aspirin), (F. 133°), *Monoacetylresorcin* (Eurisol), *Triacetylpyrogallol* (F. 165°), *Acetyl-o-nitrophenol* (F. 70—71°), *Acetyl-p-nitrophenol* (F. 79—80°), *Biacetylmorphin* (F. 169°), *Acetylchimin* (F. 115—116°). Die eingeführten Acetylgruppen werden nach verschiedenen Verf. analyt. bestimmt. Beim Aspirin ist die Methode von DE ASTRUC (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 5; C. 1913. II. 622) die bequemste. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 21. 22—32.)

W. A. ROTH.

T. G. Levi, *Über die Dithioameisensäure*. Vf. stellte durch Einw. von K_2S in alkoh. Lsg. auf CHl_f bei 40° zunächst das K-Salz der Dithioameisensäure dar, das durch Eindampfen der Lsg. im Vakuum und Wegwaschen des überschüssigen K_2S mit A. gewonnen wurde. Die letzten Reste von H_2S werden an der Luft zu Thio-sulfat oxydiert und dann die Säure als Ag- oder Pb-Salz abgeschieden; orangegelbe kristallin. Ndd., von denen sich das Ag-Salz, HCS_2Ag , zwischen 95 und 100° unter Schwärzung zers., das Pb-Salz, $Pb(HCS_2)_2$, bei 130—135°; Zn-Salz, gelblich weiß, Co-Salz, dunkelrotbraun. Die Isolierung der freien Säure gelang nicht. — Das *Disulfid der Thioameisensäure* entsteht bei der Oxydation des K-Salzes mit alkoh. J-Lsg. als rötlich gelber Nd., durchweg unl., der sich oberhalb 200° in CS_2 , H_2S , C u. S. zers. Es ist augenscheinlich ein Polymeres der Formel $(HCS_2)_x$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 569—72.)

OHLE.

Julian Lewis Maynard und Henry C. Howard, jun., *Eine elektrolytische Methode zur Darstellung von Quecksilberdimethyl*. (Vgl. KRAUS, Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1740; C. 1914. I. 840.) *Methylquecksilberhydroxyd* erwies sich entgegen den bisherigen Ansichten als eine sehr schwache Base, worauf auch die beträchtliche Hydrolyse ihrer Salze in wss. Lsg. zurückzuführen ist: Äquivalent-Leitfähigkeit bei 25°, Konz. $\frac{1}{10}$ -n.

Verb.	$CH_3 \cdot Hg \cdot OH$	$CH_3 \cdot Hg \cdot OAc$	$(CH_3 \cdot Hg)_2 SO_4$	$CH_3 \cdot Hg \cdot NO_3$
Äqu. Leitf.	0,71	4,92	57,40	101,00

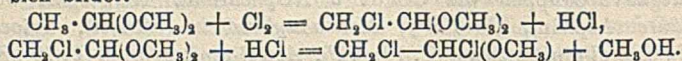
Eine weitere Tabelle gibt die Äquivalent-Leitfähigkeiten des *Methylquecksilber-nitrats* bei 25°. Der Zusatz von Pyridin bewirkt bedeutende Erhöhung der Leitfähigkeit von *Methylquecksilberacetat* (Tabelle im Original). Das zur Darst. von $CH_3HgOCOCH_3$ (SNEED u. MAYNARD, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2942; C. 1922. III. 364) dienende *Methylquecksilberjodid* wurde aus Methyljodid u. Mercurjodid bei 75° im Licht der elektr. Bogenlampe bereitet.

Experimentelles. Zur Darst. von *Quecksilberdimethyl* wurde eine 25%ig. wss. Lsg. von $CH_3HgOCOCH_3$, zu der auf 1 Mol. Acetat 2 Mol. Pyridin hinzugefügt wurden, elektrolysiert. Kathode aus Pt, Anode aus Graphit. Anfangsspannung 30—35 Volt, Stromstärke 2,5 Amp. Stromdichte an der Kathode 1,8 Amp./qdm. Ausbeute 92%; Stromausbeute 90%. (Journ. Chem. Soc. London 123. 960—64. Princeton [New Jersey].)

NITSCHÉ.

Joseph S. Reichert, James H. Bailey und J. A. Nieuwland, *Die katalytische Synthese von Acetalen und ihre Halogenierung*. (Vgl. VOGT u. NIEUWLAND, Journ. Americ.

Chem. Soc. 43. 2071; C. 1922. I. 1067.) *Dimethylacetal* u. *Diäthylacetal* werden dargestellt, indem in CH_3OH , bezw. A. bei Ggw. von konz. H_2SO_4 u. HgSO_4 (z. B. 500 ccm CH_3OH , 50 ccm H_2SO_4 , 5 g HgSO_4) *Acetylen* eingeleitet wird. Bei Ggw. von höheren Alkoholen wird das C_2H_2 zum großen Teil in Kondensationsprodd. das CH_3CHO übergeführt. Die Absorptionsgeschwindigkeit nimmt mit steigendem Mol.-Gew. des Alkohols ab; sie ist größer bei n., als bei sek. Alkoholen; sie ist ferner der Menge des Katalysators proportional. — Beim Chlorieren des Dimethylacetals bei einer Temp. unter 60° entstehen folgende Prodd.: CH_2O , Monochlordimethyläther, kleine Mengen des s. Dichlordimethyläthers, HCl , Trioxymethylen u. als Hauptbestandteil eine Fl., die schwerer ist, als W. u. zwischen $127\text{--}138^\circ$ übergeht. Dieses Hauptprod. ist α,β -Dichloräthylmethyläther, der nach folgenden Gleichungen sich bildet:



Die Nebenprodd. entstehen sekundär aus dem freiwerdenden CH_3OH . — Bei der Bromierung des *Dimethylacetals* wird der zuerst gebildete α,β -Dibromäthylmethyläther leicht weiter bromiert zum α -Monobrom- β -tribromäthylmethyläther. — Durch Chlorieren von *Diäthylacetal* kann man *Chloral* in guter Ausbeute darstellen. Man neutralisiert das Rohacetal aus C_2H_2 u. chloriert bei $60\text{--}70^\circ$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1552—57. Notre Dame [Indiana])

SONN.

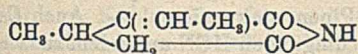
René Locquin, *Über die Darstellung des Mesityloxyds*. Mesityloxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, als Ausgangsmaterial für Darst. anderer Verbb. u. als Lösungsm. wertvoll, kann entweder direkt aus Aceton erhalten werden oder indem zunächst Aldol hergestellt u. dann daraus H_2O abgespalten wird. Die verschiedenen bisherigen Ausführungsformen beider Prozesse werden krit. besprochen. Die direkten Verf. werden als unbefriedigend bezeichnet. Für *Darst. des Aldols* sind die bisherigen Vorschriften unnötig kompliziert. Es genügt, gleiche Mengen Aceton u. Natronlauge von 37° BAUMÉ mindestens 30 Stdn. bei möglichst niedriger Temp. unter mechan. Bewegung zu belassen, dann schnell die Lauge, die für den gleichen Zweck weiter benutzt werden kann, abzugießen u. vor der Dest. zu neutralisieren. Dabei sind H_2SO_4 u. HCl zu vermeiden, deren kleinste Spuren zur Abspaltung von W. führen, Essigsäure ebenfalls wegen der Löslichkeit ihres Na-Salzes im Aceton u. der dadurch bedingten Störung bei der Dest. Am besten neutralisiert man, um reines Aldol zu gewinnen, durch CO_2 -Gas, dest. dann das Aceton im Wasserbade ab, schließlich das Aldol (Kp.₁₄ 67°) im Vakuum. Die Mengen Mesityloxyd, Phoron usw., die bei diesem Verf. entstehen, können vernachlässigt werden, so daß die Acetonlsg. auch direkt auf Mesityloxyd verarbeitet werden kann.

Die Abspaltung von W. aus dem Aldol kann außer durch die bisher vorgeschlagenen Mittel auch durch Ameisensäure oder HCl bewirkt werden, die letztere bedingt aber einen leichten Cl-Gehalt des destillierenden Mesityloxyds, das sich dann am Lichte schwärzt), am besten aber durch Oxalsäure, die keine B. von Teer verursacht, die Verwendung metall. Gefäße gestattet u. bei der Dest. größtenteils unverändert zurückbleibt. — Verzichtet man auf die Reingewinnung des Aldols, so wird man zweckmäßig Oxalsäure auch zur Neutralisation (genau gegen Lackmus) der von der Lauge getrennten Acetonlsg. des Mesityloxyds verwenden. Man filtriert dann vom ausgeschiedenen Na-Salz ab, dest. im Wasserbade das Aceton ab u. fügt zu dem noch warmen Rückstande neuerdings ca. 4% gepulverte Oxalsäure, worauf man auf direktem Feuer oder im Ölbade so erhitzt, daß das rohe Mesityloxyd langsam übergeht. Dieses wird durch Rektifizierung nach Trocknen über Na_2SO_4 oder K_2CO_3 (nicht CaCl_2) gereinigt. In Operationen, bei denen während des Kondensationsvorganges die Temp. niemals 8° überschritt, wurden im Mittel von 1 kg Aceton wiedergewonnen als solches 0,8 kg, als Mesityloxyd (Kp. $125\text{--}135^\circ$) 0,125 kg. —

Mesityloxyd ist nicht, wie in der Literatur angegeben, unl. in W., sondern l. zu 30 g in Liter bei gewöhnlicher Temp. (Ann. de Chimie [9] 19. 32–44. Lyon, Fac. des sciences.)

SPIEGEL.

P. Bruylants und J. Gevaert, *Beitrag zum Studium der Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf die Nitrile. Vinyl-essigsäurenitril.* (Vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 8. 7–23; C. 1923. I. 85). Die Einw. von Äthylbromid auf Vinylacetonitril, aus $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ u. Allylbromid dargestellt, führt durch Isomerisation zu Crotonsäurenitrilen, die weiterhin zum Teil polymerisiert werden u. außerdem unter dem Einfluß der Mg-Verb. Dipropenyl bilden. Es konnten nach der Zers. mit W. durch fraktionierte Dest. des äth. Extrakts folgende Prodd. isoliert werden: *KW-stoff* C_6H_{10} , Kp. 80–82°. Addiert Br. Da das Bromadditionsprod. zum Teil Krystalle, F. 179–180°, bildet, besteht der KW-stoff vermutlich teilweise aus *Dipropenyl*. — *Crotonsäurenitril*, das durch Fraktionieren in seine Isomeren zerlegt werden konnte. *Isomeres I*, Kp. 108–109,5 u. *Isomeres II*, Kp. 120–121,5° wurden zur Identifizierung in die dibromierten Amide übergeführt (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 178; C. 1923. I. 37): *Dibromcrotonsäureamid*, F. 152° u. *Isodibromcrotonsäureamid*, F. 108°. — *Polymerisationsprod. des Vinyl-essigsäure- oder Crotonsäurenitrils* ($\text{C}_3\text{H}_5\text{CN}$)₂, farblose Fl., Kp.₂₀ 145–146°, Kp.₁₁ 131–132°; bei gewöhnlichem Druck ohne merkbare Zers., aber unter Gelbfärbung Kp. 267–270°. F. 13–14°, D.₂₀ 0,9465. $n_D^{20} = 1,4594$. Bildet kein Semicarbazid, Oxim oder Phenylhydrazon, reagiert sehr langsam mit Bromwasser, leichter mit Br₂. Rauchende HCl wirkt heftig ein; neben NH_4Cl konnte durch

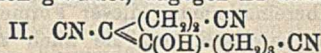


Extraktion mit Ä. ein *Deriv. des Glutar-säureimids*, wahrscheinlich nebenst. Formel, gewonnen werden; lange Nadeln, F. 144°

die durch Alkalien Zers. erleiden unter B. von NH_3 u. dem Salz der *Dicroton-säure*, F. 127–128°, Kp.₁₅ 203–205°, zl. in Bzn. — *Polymerisationsprod. des Vinyl-essigsäure- oder Crotonsäurenitrils*, feine Nadeln aus Bzn., F. gegen 150°. Aus der Fraktion Kp.₁₅ 215–225° durch wochenlanges Stehen mit trockenem Ä. — Die gleichen Prodd. wurden bei der Einw. von NaOC_2H_5 oder Na auf Vinylacetonitril erhalten. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 9. 27–37. Louvain, Univ.)

NITSCHKE.

P. Bruylants, *Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf Glutar-säurenitril.* (Vgl. vorst. Ref. u. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 7. 252; C. 1921. III. 1349.) Bei der Einw. von Organomagnesiumverb. auf *Glutar-säurenitril* bleibt ein wesentlicher Teil des Nitrils unverändert. Mit einer Ausbeute von 5% bildet sich das *Dimere* dieses Nitrils, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4$, das identifiziert werden konnte zum Teil in Form seines Spaltungsprod. durch unvollständige Hydrolyse, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$, zum Teil in Form seines Verseifungsprod. aus den Destillationsrückständen, der *5-Nonanon-1,9-disäure* $\text{CO}[(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}]_2$. Da die Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ bei der Verseifung mit konz. HCl 3 Mol. NH_4Cl auf 1 Mol. Verb., sowie *5-Nonanon-1,9-disäure* liefert, F. 110–111° (*Semicarbazon*, F. 178° [unter leichter Zers.]), schreibt Vf. der Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ die Konst. (I) oder wahrscheinlicher die Enolform (II) zu, da kein Semicarbazon oder Phenylhydrazon gebildet, dagegen Br addiert wird.



Als Prod. der unvollständigen Synthese konnte in 1%ig. Ausbeute das *Propionyl-buttersäurenitril* $\text{CN} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, *Semicarbazon*, F. 196°, erhalten werden, während sich nur sehr kleine Mengen des normalen Prod. der Synthese, des δ -*Diketons*, bildeten. Das δ -Diketon selbst konnte nicht isoliert werden, sondern nur sein cycl. Prod., das *Methyläthylcyclohexanon*, *Semicarbazon*, F. 241–243° (BLAISE, C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 313; C. 1921. III. 1355). Es bildeten

sich ferner bas. Prodd., die nicht rein erhalten werden konnten. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 9. 37—45. Louvain, Univ.) NITSCHÉ.

Max Bergmann, *Über die Struktur des Rohrzuckers*. Im Anschluß an eine Arbeit von HAWORTH u. LINNELL (Journ. Chem. Soc. London 123. 294; C. 1923. III. 1002) weist Vf. auf eine mit MIEKELEY veröffentlichte Arbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1390; C. 1922. III. 247) über das *Methyleycloacetal des δ -Acetobutylalkohols* hin, der mit dem Rohrzucker die leichte Spaltbarkeit teilt; auch wird der Acetobutylalkohol wie die Derivv. der Rohrzuckerfructose vom Permanganat leicht oxydiert. Auf Grund dieser Befunde hielten Vf. schon damals die Existenz eines Äthylenoxydringes in der Rohrzuckerfructose für sehr zweifelhaft. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1227. Dresden.) OHLE.

Luigi Francesconi und Adolfo Ciurlo, *Neue Synthesen der Blausäure mittels dunkler elektrischer Entladungen*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 478—81. — C. 1923. III. 1007.) OHLE.

Luigi Francesconi und Adolfo Ciurlo, *Neue Synthesen mittels Blausäure durch dunkle elektrische Entladungen. Das Verhalten des Pinens*. (Vgl. vorst. Ref.) Auch an die Doppelbindung des *Pinens* lagert sich die HCN unter dem Einfluß dunkler elektr. Entladungen an, u. zwar unter B. eines Nitrils und eines Isonitrils. Das HCN-Gas wurde bei 100° mit Pinen gesätt. und dann in den Ozonisorator eingeführt. Versuchstemp. 120°, 90°, 50° u. Zimmertemp. Die besten Ausbeuten wurden bei 50° erhalten, wobei vorwiegend das Isonitril entstand, bei 120° ließ sich kein Isonitrilgeruch wahrnehmen. Bei Zimmertemp. kondensierte sich die HCN im Ozonisorator, ohne mit dem Pinen zu reagieren. — Auch Carbonylverb. z. B. *Aceton*, lagern unter diesen Bedingungen HCN an, indem zunächst die entsprechenden Cyanhydrine entstehen, die sich weiterhin zu Isonitrilen der Formel: R—CH(CN)(NC) kondensieren und zu den entsprechenden Aminosäuren verseift werden können. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 566—69. Genua, Univ.) OHLE.

Moritz Kohn, *Über die Löslichkeit des Berlinerblaus*. (Monatshefte f. Chemie 43. 373—76. — C. 1923. III. 299.) BEHRLE.

Jean Barbaudy, *Über die Flüchtigkeit von Toluol mit Wasserdampf*. Im System Toluol-W. beginnt ein Dampf, dessen molarer Prozentgehalt m_A an W. höher ist als 55,73, sich bei einer Temp. über 84,34° unter Abscheidung von reinem W. zu kondensieren. Erst bei 84,34° erscheint Toluol in der fl. Phase u. die Temp. bleibt konstant. In einem Gemisch von weniger als 55,73 Mol.-% W. liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Die Gleichgewichtsisobare besteht also aus 2 Taupunktskurven, der von W. und der von Toluol, u. einer Siedepunktslinie, die durch den Schnittpunkt der beiden Taupunktskurven geht: letzterer Punkt ist also ein wirklicher eutektischer Punkt. Unter Benutzung der Formel von DUPRÉ schreibt sich seine Gleichung: $m_A = 100 P_A / P = 100 (T_A / T)^N \exp. M [1/T_A - 1/T]$, worin bedeuten M u. N von der Natur des Bestandteils A der binären Mischung abhängige Zahlen, T u. T_A die absol. Kpp. unter den entsprechenden Drucken P u. P_A . An Mischungen von W. mit $C_6H_5NO_2$, C_7H_8 , C_6H_5Cl , C_6H_6 u. CS_2 zeigt Vf. die Übereinstimmung dieser Formel mit dem Experiment, u. Verss. am Gemisch W.-Toluol bewiesen, daß sie auch zu Recht besteht, wenn der Dampf nur in bezug auf eine der beiden Fl., z. B. auf W., gesätt. ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1616—18.) BEHRLE.

Maria de Angelis, *Über die Krystallform des Nitrochlorbromacetanilids*, $C_6H_3NO_2 \cdot Cl^2 \cdot Br^6 \cdot NH(C_2H_5O)^5$. Durch Bromieren von 1-Nitro-2-chlor-5-anilin mit NaOBr wurde ein Gemisch von 1-Nitro-2-chlor-4- u. -6-brom-5-anilin erhalten, das durch Überführung in die entsprechenden Acetylderivv. u. fraktionierte Krystalli-

sation aus A. getrennt werden konnte. 1-Nitro-2-chlor-6-brom-5-acetanilid ist dimorph: KÖRNER erhielt eine wenig stabile, monokline Modifikation, die Vf. nicht erhalten konnte; die von letzterem gefundene Modifikation besteht vielmehr aus nadelförmigen triklinen Krystallen; die dem 1-Nitro-2,6-dibrom-5-acetanilid (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. II. 47; C. 1921. III. 1003) isomorph sind. — α -Modifikation: Metastabil. Monoklin prismat.: $a:b:c = 1,2985:1:0,5728$. Krystallfarbe: rötlich unrein. D. 1,857. Mol.-Gew. 293,448. Die Krystalle werden, sich selbst überlassen, dunkel u. erhalten das spezif. Gew. D. 1,868. In gesätt. Lsg. gehen sie schnell in Nadeln der triklinen Phase über. — β -Modifikation: Stabil. Triklin. Krystallform meist undeutlich, am besten aus Ä. durch langsame Verdunstung. Lange, zarte Prismen, D. 1,891. Der Isomorphismus mit dem Dibromderiv. ergibt sich auch aus der geglückten Darst. von Mischkrystallen aus äquimolekularen Mengen von Nitrochlorbromacetanilid u. Nitrodibromacetanilid durch Krystallisation aus Ä. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 450—53. 1922. Mailand.) DEHN.

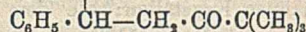
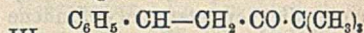
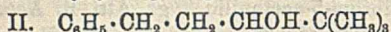
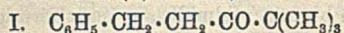
A. García Banús, *Über die Darstellung von Dibenzylquecksilber*. Bei der Einw. von Benzyl-MgCl auf Sublimat erhielt Vf. keine reine Verb., sondern ein Gemisch von Dibenzylquecksilber u. Chlorbenzylquecksilber, das durch fraktionierte Krystallisation nicht zu trennen ist; doch kann man es mittels Behandlung mit überschüssigem Benzyl-MgCl in w. Ä. in reines $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ überführen. — Das *Dibenzylquecksilber* ist ganz lichtunempfindlich, während sich das *Chlorbenzylquecksilber* schon in diffusem Lichte schwärzt. — 40 g Benzylchlorid, 15 g Mg-Pulver u. 500 g Ä. werden zusammengebracht u. nach dem Entfernen des überschüssigen Mg unter Rühren u. Kühlen 35 g feines, trockenes HgCl_2 zugegeben; 5 Stdn. erwärmt man unter Schütteln am Rückflußkühler, zers. die überschüssige Mg-Verb. mit schwacher Essigsäure, dekantiert ohne Waschen u. konz. bis zur Krystallisation. F. des reinen $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Hg}$ 110—111°. — Konz. man die Mutterlaugen, so erhält man aus dem Öl noch unreines Prod., das wie oben angegeben zu behandeln ist. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 667—68. 1922. Barcelona.) W. A. ROTH.

Max Phillips, *Eine Synthese von Thymol aus p-Cymol*. II. (I. vgl. PHILLIPS u. GIBBS, Journ. Ind. and Engin. Chem. 12. 733; C. 1921. I. 212; vgl. auch Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1775; C. 1923. I. 81.) Die 2-Aminocymolsulfosäure wird in Cymylhydrazin-p-sulfonsäure verwandelt u. daraus die Hydrazingruppe durch Kochen mit CuSO_4 -Lsg. entfernt. — Cymylhydrazin-p-sulfonsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$. F. 260° (Zers.), unl. in A. u. Ä. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1489—93. Washington.) SONN.

Chaumell und V. Thomas, *Untersuchungen über das Pikrylsulfid*. *Studium des binären Systems Trinitroanisol-Pikrylsulfid*. Die eutekt. Temp. des Gemisches liegt etwa bei 62,5° u. die eutekt. Zus. etwa bei 13% Pikrylsulfid. Auch hier zeigt sich wie beim System Tolit-Pikrylsulfid (vgl. ROCHE u. THOMAS, C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 586; C. 1923. III. 914) ein anormaler Gang des Thermometers, wie wenn sich eine doppelte Unterkühlung vollzöge. Vf. nehmen für beide Fälle die B. eines instabilen Systems an, das bei einer unterhalb der eutekt. Temp. liegenden Temp. sich in festes Trinitroanisol bzw. Tolit u. Eutekticum spaltet. Trifft diese Erklärung zu, so liegt für *Tolit-Pikrylsulfid* das Eutekticum bei einem Gehalt an Pikrylsulfid von etwas unter 13,5%. Bei sulfidreichen Mischungen sinkt die eutekt. Temp. zunehmend mit wachsendem Gehalt an Pikrylsulfid, was wohl dessen therm. Zers. zuzuschreiben ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1323—25.) BEHRLE.

G. A. Hill, C. S. Spear und J. S. Lachowicz, *Reduktionsprodukte des Benzalpinacolin*. Vf. haben *Benzalpinacoline* mit Hilfe folgender Mittel reduziert: Al-, Mg-, Na-Amalgam, Na + A., Na + feuchter Ä., Zn + CH_3COOH u. Pd + H_2 . In fast allen Fällen erhielten sie wechselnde Mengen von ω -Benzalpinacolin (I), β -Phenyläthyl-tert.-butylcarbinol (II) (wahrscheinlich) u. 2,2,9,9-Tetramethyl-5,6-di-

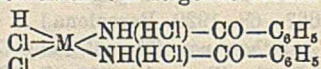
phenyldecandion-3,8 (III.); bei der katalyt. Red. entstand nur Verb. I. — Die Struktur von (I.) u. (III.) konnte durch Synthese sichergestellt werden.



Experimentelles. *Benzalpinacolin*. Man schüttelt ein Gemisch von 100 g Pinacolin, 120 g Benzaldehyd, 380 ccm 95%ig. A., 130 ccm W. u. 100 ccm 10%ig. NaOH-Lsg. 3 Tage lang, verd. mit dem gleichen Vol. W. u. zieht mit Bzl. aus. Kp.₁₀ 144—145°. Aus A., F. 43°. — *ω-Benzylpinacolin*, C₁₃H₁₈O (I.). Synthet. aus Pinacolin, Na-Amid u. Benzylchlorid. Fast farbloses, stark lichtbrechendes Öl. Kp. 247°; Kp.₄₀₋₄₂ 153°. — *Oxim*, C₁₃H₁₈ON. Aus A., F. 95°. — *β-Phenyläthyl-tert.-butylcarbinol*, C₁₈H₂₆O (II.). Schwerer l. in Ä., Ä. u. Bzl., F. 142°. — *2,2,9,9-Tetramethyl-5,6-diphenyldecandion-3,8*, C₂₈H₃₄O₂ (III.). Unl. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm., F. 208,5°. Synthet. aus 1-Chlor-1-phenyl-4,4-dimethylpentanon-3 — aus Benzalpinacolin + HCl — u. Na. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1557 bis 1562. Middletown [Connect.])

SONN.

L. Belladen und R. Astengo, *Komplexsalze des Benzamids*. Die Verbb. wurden durch Zusammengießen der alkoh. Lsgg. der Komponenten dargestellt. *Benzamidcadmiumchlorid*, Cd·(C₆H₅CONH₂)Cl₂, aus A. Nadelchen vom F. oberhalb 450°, löst sich in h. W. unter Zers. — *Benzamidcadmiumbromid*, Cd(C₆H₅CONH₂)Br₂, aus A. Nadelchen vom F. über 450°, wird durch W. zers. — *Benzamidcadmiumnitrat*, Cd(C₆H₅CONH₂)₄(NO₃)₂, aus A. oktaedr. Krystalle vom F. 194°. — *Benzamidcupricchlorid*, Cu(C₆H₅CONH₂)₂Cl₂, aus A. Prismen, hellgrün, vom F. 230°. — *Benzamidantimontrichloridchlorhydrat*, Sb(C₆H₅CONH₂)₃HCl₄, aus HCl-haltigem A. Prismen, die bei raschem Erhitzen bei 138° schmelzen, bei langsamem sich gegen 70° zers. — *Benzamidwismuttrichloridchlorhydrat*, Bi(C₆H₅CONH₂)₂HCl₄, große Prismen ll. in A. Den beiden letzten Verbb. schreiben Vff. folgende Konst. zu:



(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 491—93. Genua, Univ.) OHLE.

Oscar Lisle Brady und Gerald Patrick Mc. Hugh, *Die Isomerie der Oxime*. XI. Teil. *Carbäthoxyderivate*. (X. vgl. BRADY u. THOMAS, Journ. Chem. Soc. London 121. 2098; C. 1923. I. 1430). Das Studium der Einw. von Chlorkohlensäureester auf Derivv. des Benzaldoxims zeitigte zum Teil überraschende Resultate, deren Erklärung sehr schwierig ist. So bildeten sich in einigen Fällen aus anti-Oximen nur syn-Derivv. u. aus p-Methoxy-, 3,4-Methylendioxy- u. p-Nitro-benzantialdoxim in Gegenwart von überschüssigem Alkali Carbäthoxy-syn-derivv., obgleich unter denselben Bedingungen die entsprechenden syn-Oxime Nitrile liefern.

Verss. *Carbäthoxybenzantialdoxim* C₆H₅O₂C·O·N:CHC₆H₅. Aus 5 g Benzantialdoxim in 30 ccm 2-n. NaOH mit 4,5 g Chlorkohlensäureester durch Schütteln u. Kühlung u. Krystallisation aus W. u. Aceton. Weiße Nadeln, F. 34—35°. Durch NaOH Hydrolyse unter B. von Benzantialdoxim. — *Carbäthoxy-o-chlorbenzantialdoxim* C₆H₄O₂C·O·N:CH·C₆H₄Cl. Nadeln (aus PAe.), F. 47°. — *Carbäthoxy-m-chlorbenzantialdoxim*. Nadeln (aus Aceton u. W.), F. 37°. — *Carbäthoxy-p-chlorbenzantialdoxim*. Weiße Prismen (aus Aceton u. W.), F. 83°. Verss., das Carbäthoxy-p-chlorbenzantialdoxim aus dem Ag-Salz des p-Chlorbenzantialdoxims zu gewinnen, schlugen fehl. — Alle 3 Carbäthoxychlorverbb., wie auch die folgende Verb., gaben bei der Hydrolyse mit NaOH die ursprünglichen Oxime. — *Carbäthoxy-o-methoxybenzantialdoxim* CH₃O·C₆H₄·CH:N·O·CO₂C₆H₅. Farblose Prismen (aus PAe.), F. 52°. — *Carbäthoxy-p-methoxybenzantialdoxim* CH₃O·C₆H₄·CH:N·O·CO₂C₆H₅. Aus p-Methoxybenzantialdoxim in NaOH mit ClCO₂C₆H₅. Weiße, glänzende Blättchen, F. 74°.

Durch Hydrolyse mittels NaOH B. des Nitrils u. weiterhin der Anissäure. Durch Kochen mit A. konnte keine Isomerisation erzielt werden. — *Carbäthoxy-3,4-methylen-dioxybenzsynaldoxim* $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Aus dem Benzantialdoxim in NaOH u. $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Weiße Krystalle (aus W. u. Aceton), F. 78°. Hydrolyse lieferte nicht das ursprüngliche Oxim, sondern 3,4-Methylenedioxybenzoesäure. Beim Kochen mit A. blieb das Oxim unverändert. Durch 5 std. Schmelzen wurde das Nitril erhalten. Auch aus dem Ag-Salz des 3,4-Methylenedioxybenzantialdoxims mit $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ wurde die Carbäthoxyverb. erhalten, F. 77°. — *Carbäthoxy-o-nitrobenzsynaldoxim* $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Aus dem Ag-Salz des o-Nitrobenzantialdoxims in Ae. mit $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (48 Std.), weiße, prismat. Nadeln, F. 42°. Aus dem Oxim in NaOH mit $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ konnte nur in einem Falle eine Verb., F. 42°, erhalten werden; in allen übrigen Fällen wurde stets das Nitril erhalten, das auch aus der Carbäthoxyverb. bei mehrtägigem Stehenlassen mit NaOH erhalten wurde. Kochen mit A. wandelte die Carbäthoxysynverb. nicht in das anti-Isomere um. — *Carbäthoxy-m-nitrobenzsynaldoxim*. Aus dem Ag-Salz des m-Nitrobenzsynaldoxims. Weißes, krystallines Pulver, F. 138°. Hydrolyse mit NaOH gab beim Ansäuern mit HCl m-Nitrobenzoesäure. — *Carbäthoxyderiv. des p-Nitrobenzaldoxims*, (vgl. BRADY u. DUNN, Journ. Chem. Soc. London 109. 678; C. 1916. II. 1134). — *Carbäthoxy-3-nitro-4-dimethylaminobenzantialdoxim* $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Aus dem anti-Aldoxim in 2-n. NaOH beim Schütteln mit $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Orangefarbene Platten (aus Aceton u. W.), F. 135°. Hydrolyse mit 2-n. NaOH u. Ausfällen mit CO_2 liefert das Oxim zurück, während aus der Lsg. durch HCl sehr geringe Mengen der entsprechenden Benzoesäure erhalten wurden. — *Carbäthoxy-6-nitro-3,4-methylenedioxybenzantialdoxim*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{O})_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Darst. analog der vorigen Verb. Schwach gelbe Nadeln, F. 120°. Beim mehrtägigen Stehen mit 2-n. NaOH bei Zimmertemp. wird durch Ausfällen mit CO_2 das ursprüngliche Oxim zurückgebildet. — Benzsynaldoxim, p-Chlor-, o-, m-, p-Nitro-, 3,4-Methylenedioxy- u. p-Methoxybenzsynaldoxim in 2-n. NaOH gaben beim Schütteln mit $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ unter Kühlung Prodd., die sich als die betreffenden Nitrile erwiesen. Beim Schütteln der alk. Lsg. der syn-Oxime mit einer äth. Lsg. von $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ lieferten 3,4-Methylenedioxy- u. p-Methoxybenzsynaldoxim die entsprechenden Carbäthoxyverbb., m- u. p-Nitrobenzsynaldoxim die entsprechenden Nitrile. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1190—98. London, Univ. Coll.) NITSCHÉ.

Gilbert T. Morgan und J. D. Main Smith, *Untersuchungen über Restaffinität und Koordination*. Teil XVI. *Normale und saure Salicylatotetramminkobaltisalze*. (XV., vgl. MORGAN u. REEVES, Journ. Chem. Soc. London 123. 444; C. 1923. III. 227 u. X., MORGAN u. SMITH, Journ. Chem. Soc. London 121. 1956; C. 1923. I. 1277.) Die bemerkenswerte Analogie des Salicylatotetramminkobaltikompleses mit dem Na-Ion in bezug auf die Löslichkeit der Salze in W. wurde weiterhin erwiesen durch Darst. des Pyroantimonats, Dihydroxytartrats, sauren Oxalats u. Mesoxalats. — Während auf Grund der früheren Unterss. (l. c.) das saure Bisulfit infolge seines Gehalts an 1 Mol W. zu den normalen Salzen gerechnet wurde, wobei die tautomere Natur der schwefligen Säure $\text{H}_2(\text{SO}_3) \rightleftharpoons \text{H}(\text{HSO}_3)$ zur Erklärung herangezogen wurde, rechnen Vff. es jetzt ebenfalls zu den sauren Salzen, da auch das saure Sulfat u. saure Dithionat sich als wasserhaltig erwiesen. Das W. wird nunmehr am Anion gebunden betrachtet, z. B. $[\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}]\text{SO}_3$, H_2O , im Gegensatz zur früheren Auffassung, $[\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \cdots \text{H}_2\text{O}]\text{HSO}_3$. Auch das saure Dibromid enthält 1 Mol W., das saure Dichlorid 2 Mol W.; doch wird dieses W. nicht wie bei den n. Salzen erst bei 135° unter Zers., sondern schon bei weit tieferer Temp. abgegeben. — Bemerkenswerterweise ist der Salicylatotetramminkobaltikomples imstande, auch mit unbeständigen Säuren, wie H_2SiF_6 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{10}$, beständige saure Salze zu bilden. Die von Vff. als Oxoniumsalze be-

trachteten Verb. verdanken ihre Beständigkeit der Verkettung des H⁺-Ions mit dem 2-kernigen Komplex.

Versuche. Wenig lösliche Salze. *Saures Salicylatotetramminkobaltipyroantimonat*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H]_3Sb_2O_7 \cdot xH_2O$ ($x = 9$ oder 12). Aus 7,22 g n. Salicylatotetramminkobaltibromid mit 20 ccm W. u. 7 g Silberpyroantimonat. Ausbeute 62%. Das Dodekahydrat bildet glänzende, rosa Krystalle, wl. in W. Geht beim Trocknen über $CaCl_2$ unter vermindertem Druck in das Enneahydrat über. — *Dihydroxytartrat*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H_2O]_2C_4H_4O_6$. Aus 1 g Dihydroxyweinsäure in 5 ccm W. u. 3,5 g n. Tetrammincarboxat in 11 ccm W. Rote Platten, wl. in W. Reduziert k. ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. u. h. Hg_2Cl_2 - u. $HgCl_2$ -Lsgg. — *Mesoaxalat*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H_2O]_2C_3H_2O_6 \cdot 2H_2O$. Aus 4,4 g Tetramminchlorid u. 2,5 g Silbermesoaxalat in 15 ccm W. (40°) durch Zugabe von Aceton-A. (1:1) zum Filtrat. Ausbeute 86%. Rotviolette, rhomb. Platten.

N. Hydratsalze. *Salicylatotetramminkobaltinitrit*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H_2O]NO_2$. Aus 14,4 g n. Tetramminbromid, 7 g $AgNO_2$ u. 15 ccm W. durch Zugabe von A.-Ac.-Aceton zum Filtrat. Ausbeute 50%. Glänzende, purpurrote Blättchen, sl. in W. Diazotiert schnell Anilinhydrochlorid. — *Phosphit*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H_2O]_2HPO_3 \cdot 2H_2O$. Aus dem Bicarbonat mit H_3PO_3 durch Fällung mit A.-Ac. Ausbeute 51%. Rote Platten, sl. in W. Reduziert ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. u. $HgCl_2$ zu Hg_2Cl_2 . — *Pyrophosphat*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H_2O]_4P_2O_7 \cdot 14H_2O$. Aus dem n. Chlorid, Silberpyrophosphat im 50% ig. Überschuß u. W. durch Fällung mit A.-Ac.-Aceton. Ausbeute 66%. Rote, rhomb. Platten, zwl. in W. — *Thiosulfat*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H_2O]_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$. Rotviolette, rhomb. Platten (aus A.), zl. in W. — *Dithionat*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H_2O]_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$. Glänzende, violette, rhomb. Platten, wl. in W. — *Tetrathionat*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H_2O]_2S_4O_6$. Rotviolette, rhomb. Platten, zl. in k. W. — *Kobalticyanid*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H_2O]_3[Co(CN)_6]$, $1\frac{1}{2}H_2O$. Aus dem Bicarbonat u. $H_3Co(CN)_6$ bei Zugabe von A.-Ac.-Aceton. Ausbeute 40%. Rotviolette Platten, sl. in W. — *Diamminkobaltinitrit*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H_2O]_3[(NH_3)_2Co(NO_2)_2]$, H_2O . Aus dem Bromid mit Silberdiamminkobaltinitrit. Ausbeute 45%. Goldbraune, rhomb. Platten, zl. in W. — *Chloroplatinat*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H_2O]_3[PtCl_6]$, $2H_2O$. Rotbraune Platten, zl. in W.

Saure Salze. *Saures Salicylatotetramminkobaltioaxalat*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H]C_2O_4$. Aus 4,86 g Bicarbonat u. 1,9 g Oxalsäure in 15 ccm W. bei Zugabe von A.-Ac.-Aceton. Ausbeute 57%. Scharlachrote Platten, wl. in W. — *Saures Phosphit*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H]HPO_3 \cdot 2H_2O$. Mit H_3PO_3 dunkelrote Platten, sl. in W. Sauer gegen Phenolphthalein, nicht gegen Methylorange. — *Saures Phosphat*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H]HPO_4$. Rosa, rhomb. Platten u. flache Nadeln, zl. in W. Neutral gegen Methylorange, sauer gegen Lackmus. — *Saures Pyrophosphat*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H]_2P_2O_7 \cdot 4H_2O$. Aus dem Bicarbonat mit $H_4P_2O_7$. Blaßrosa, unregelmäßige Platten, ll. in W. mit stark saurer Rk. — *Saures Wismutjodid*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H][BiJ_5 \cdot H_2O]$. Aus dem Carbonat in wss. HJ mit Kaliumwismutjodid in wss. KJ, HJ-Lsg. Ausbeute 90%. Schokoladenbraune Nadeln, durch W. Zers. zu einer orangefarbenen, sauren Lsg. u. BiJ_3 . — *Saures Sulfat*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H][SO_4 \cdot 2H_2O]$. Ziegelrote, glimmerähnliche Platten. Die rote Farbe der wss. Lsg. schlägt auf Zusatz von Alkalien in rotviolett um. — *Saures Dithionat*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H][S_2O_4 \cdot H_2O]$. Ausbeute 88%. Rote, rechteckige Platten aus W., bronzeviolette Prismen aus h. A. — *Saures Tetrathionat*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H][S_4O_6]$. Rote, rhomb. Platten, wl. in W. — *Saures Dichlorid*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H]Cl_2 \cdot 2H_2O$. Rote, rhomb., sehr leicht zerfließliche Platten. — *Saures Dibromid*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H]Br_2 \cdot H_2O$. Ausbeute 78%. Dunkelrote, rhomb. Platten, sl. in W. Pyridin fällt n. Bromid. — *Saure Mercurihaloide*, $[C_7H_4O_5Co(NH_3)_4H][HgX_2]$ ($X = Cl, Br$ oder J). Wasserfreie Verb. Chlorid. Dunkelrote, rhomb. Platten (aus HCl), zl. in W. — *Bromid*. Rotbraune Platten

(aus HBr) wl. in W. — *Jodid*. Purpurschwarze Platten, swl. in W. — *Saures Kobaltcyanid*, $[C_7H_4O_3Co(NH_3)_4H][Co(CN)_6]_2, 4H_2O$. Rosenrote, rhomb. Platten, ll. in W. — *Saures Chloroplatinat*, $[C_7H_4O_3Co(NH_3)_4H][PtCl_6], H_2O$. Braunrote Tafeln, fast unl. in k. W. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1096—1103. Birmingham, Univ.) NITSCHÉ.

F. F. Blicke, *Polymerisation des Cinnamylidenessigsäureallylesters*. Vf. beschreibt den *Cinnamylidenessigsäureallylester* u. sein *Hexabromid*. Beim Erhitzen geht der Ester allmählich in ein amorphes Polymerisationsprod. über, das sich leicht zu einer amorphen Säure hydrolysieren läßt. Beim Erhitzen der Cinnamylacrylsäure oder der polymeren Säure mit wasserfreiem $Ba(OH)_2$ entsteht ein Gemisch von mehreren fl., polymeren Modifikationen des *Phenylbutadiens*.

Experimentelles. *Cinnamylidenessigsäureallylester*, $C_{14}H_{14}O_2$. 1 Teil konz. $H_2SO_4 + 3,5$ Teilen Allylalkohol erwärmt man nach Zusatz von 2 Teilen Cinnamylacrylsäure 15 Stdn. auf 90—95°. Hellgelbes, stark lichtbrechendes Öl, Kp_{20} 210°. Sll. in A., Ä. u. Aceton. — *Hexabromid*, $C_{14}H_{14}O_2Br_6$. Man gibt eine Lsg. von Br in CS_2 zu der Lsg. des Esters in Lg. Krystallisiert aus A. mit Krystallalkohol, F. 111—112°, l. in Ä. u. Bzl. Die alkoholfreie Verb. scheidet sich aus Aceton oder Ä. in seidenglänzenden Krystallen aus, F. 126°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1562—66. Ann Arbor [Michig.]) SONN.

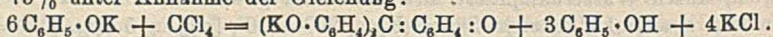
W. F. Seyer und V. Dunbar, *Löslichkeit von Cyclohexan in flüssigem Schwefeldioxyd*. Bei Zimmertemp. sind beide Fl. in allen Verhältnissen mischbar, bei Abkühlung scheiden sie sich in 2 Schichten. Die Temp., bei denen diese eben wieder verschwinden, sind für Gemische mit 18—94% SO_2 ermittelt. Bei stärkerer Abkühlung scheidet sich Cyclohexan in Krystallen aus. Die Punkte, bei denen die Krystalle eben wieder verschwanden, wurden als Gefrierpunkte festgelegt. Aus beiden Bestimmungsergebnissen wird ein Diagramm entworfen u. erläutert. Es zeigt sich darin kein Anzeichen für die von MOORE, MORRELL u. EGLOFF (1918) angenommene Verb. (Trans. Proc. Roy. Soc. Canada [3] 16. III. 307—10. 1922. Vancouver [B. C.], Univ. of British Columbia.) SPIEGEL.

L. Ruzicka und H. Schinz, *Höhere Terpenverbindungen X. Isomerisierungen bei den Fichtenharzsäuren der Abietinsäuregruppe*. (IX. vgl. Ruzicka, Helv. chim. Acta 6. 492; C. 1923. III. 844.) Hauptbestandteil der durch direktes Erhitzen von Terpentinöl befreiten dunklen amerikan. Kolophoniumsorten ist die von Ruzicka u. MEYER (Helv. chim. Acta 5. 315. 581; C. 1922. III. 363. 671) durch Hochvakuumdest. u. Umkrystallisieren aus Aceton gewonnene Abietinsäure vom F. ca. 158° u. $[\alpha]_D = ca. -70^\circ$. Aus rechtsdrehenden helleren amerikan. Kolophoniumarten, durch Wasserdampfdest. des Rohharzes gewonnen, wurde durch Hochvakuumdest. eine linksdrehende Säure ($Kp_{0,1}$ 200—210°, $[\alpha]_D$ in 5%ig. alkoh. Lsg. — 13°) dargestellt, die, aus Aceton umkrystallisiert, die Säure vom F. 158° lieferte. Durch direktes Umkrystallisieren des rechtsdrehenden Kolophoniums aus 80%ig. A. u. dann aus Aceton wurden dagegen in wesentlich schlechterer Ausbeute rechtsdrehende Säuren vom F. zwischen 137° u. 166° gewonnen, von denen ein Präparat (F. 137—142°, $[\alpha]_D = +11^\circ$) im Hochvakuum destilliert wurde u. dann eine Säure vom F. 154—156° u. $[\alpha]_D = -20^\circ$ (in 1%ig. alkoh. Lsg.) gab. Demnach werden die ursprünglich in dem bei tieferer Temp. gewonnenen Kolophonium enthaltenen rechtsdrehenden Säuren durch Erhitzen (250°) oder Einw. von Mineralsäuren (F. SCHULZ, Chem.-Ztg. 41. 666; C. 1917. II. 523) in linksdrehende Säuren übergeführt. Auch die Abietinsäure vom F. 161—165° u. $[\alpha]_D = -80^\circ$, die STEELE (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1333; C. 1922. III. 1379) durch Krystallisation von Kolophonium aus sd. Eg. erhielt, ist durch Säureisomerisation entstanden u. dürfte, wie der direkte Vergleich ergab, mit der Hochvakuumssäure der Vf. nahezu vollständig identisch sein. Die Vf. untersuchten ferner verschiedene französ. Kolo-

phoniumsorten, die schwach, teils rechts, teils links drehen, was z. T. auf Isomerisierung der stark linksdrehenden Lävopimarsäure des Galipots bei der Darst. des Kolophoniums zurückzuführen ist. Die Hauptmenge besteht gleichfalls aus isomeren Harzsäuren $C_{20}H_{30}O_2$. Bei der Dest. eines $+6^\circ$ drehenden Kolophoniums unter 0,3 mm oder (abweichend vom amerikan. Kolophonium) auch unter 12 mm entsteht eine Säure vom $Kp_{0.3}$ 200—215°, die nach Umkrystallisieren aus Aceton F. 159—161° u. $[\alpha]_D = -63^\circ$ bezw. -59° zeigt. In der Hauptsache liegt also die gleiche Säure wie aus amerikan. Kolophonium vor. Beim Erhitzen auf 300° verhält sich das franz. Harz wie das amerikan.; als Hauptprod. entsteht eine Säure vom F. 180—183° u. $[\alpha]_D = +55^\circ$ (in 3%ig. alkoh. Lsg.). Aus einheimischem, am Zürichberg gesammelten Fichtenharz wurde schließlich eine *Abietinsäure*, $C_{20}H_{30}O_2$, in Form rektangulärer Täfelchen vom F. 142—144° und $[\alpha]_D = -133^\circ$ (in 5%ig. alkoh. Lsg.) isoliert, die, in Essigester mit Pt hydriert, in eine *Tetrahydroabietinsäure*, $C_{20}H_{34}O_2$, vom F. 168—170° u. $[\alpha]_D = +19^\circ$ (in 4,5%ig. alkoh. Lsg.) überging. Durch Kochen mit Eg. ließ sich die Zürichbergharzsäure zu einer Abietinsäure vom F. 162—164° und $[\alpha]_D = -92^\circ$ (in 3%ig. alkoh. Lsg.) isomerisieren, die monoklin-hemimorph kristallisiert u., wie Unterr. von E. WIDMER zeigten, kristallographisch mit der oben genannten Säure vom F. 158° fast identisch ist. Somit lassen sich alle bisher untersuchten Fichtenharzsäuren mit Ausnahme der Dextropimarsäure durch Säuren oder hohe Temp. in Vertreter der Abietinsäuregruppe überführen, für die das Retenskelett u. hauptsächlich die Krystallform charakteristisch ist. Wahrscheinlich besteht die Abietinsäuregruppe aus zweifach ungesätt. tricycl. Verb. (Helv. chim. Acta 6. 662—73. Zürich, Techn. Hochsch.) R.

Harry Baines und John Edmund Driver, *Farben vom Aurintypus*. I. Teil. Zur Erklärung des Mechanismus der Reimer-Tiemannrk., bei der Vff. das Auftreten von *o*-Chloranisolen als Zwischenprodd. vermuteten, wurde zwecks Isolierung dieser Prodd. trockenes Na-Phenolat der Einw. von $CHCl_3$ u. CCl_4 unterworfen. Dabei wurde in geringen Mengen *Aurin* erhalten. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse wurde zunächst die Einw. von CCl_4 auf verschiedene Metallderiv. von Phenolen n. Naphtholen studiert. Dabei wurden aus *o*- u. *m*-Kresol die dem *Aurin* selbst sehr ähnlichen 2,2',2''- u. 3,3',3''-Trimethylaurin erhalten.

Versuche. Während *K*-, *Na*-, *Ca*-Phenolat durch Vermischen äquimolarer wss. Lsgg. u. Trocknen bei 170° rein erhalten wurden, wurden die *K*-Kresolate nur aus den alkoh. Lsgg. u. Trocknen bei 110° (unter vermindertem Druck) rein dargestellt. — Beim 4-std. Erhitzen von C_6H_5OK bei 170° in einem Strom von CCl_4 -Dampf wurde neben KCl u. größeren Mengen Phenol *Aurin* gebildet. Ausbeute 75% unter Annahme der Gleichung:



Vers., die Ausbeute durch Zusatz von KOH zu erhöhen, lieferten nur Spuren *Aurin*. *Na*- u. *Ca*-Phenolat ergaben auch bei Zusatz von Pyridin oder *Cu*-Pulver nur schlechte Ausbeuten an *Aurin*. — 3,3',3''-Trimethylaurin. Aus *o*-Kresolkalium bei 110° im CCl_4 -Strom. Rote Nadeln (aus 10%ig. HCl), wl. in *W*. mit gelber Farbe, ll. in Alkalien, Eg., *A*. — 2,2',2''-Trimethylaurin. Analog. Rote Nadeln, wl. in *W*. mit rosa Farbe, ll. in Alkalien, Eg., *A*. Physikal. u. chem. Eigenschaften sehr ähnlich denen des *Aurins*. — *N,N',N''*-Triphenyl-2,2',2''-trimethylpararosanilin. Durch 48-std. Kochen von 1 g 2,2',2''-Trimethylaurin mit 5 g Anilin u. 2 g Eg. u. Eingießen in $NaOH$. Dunkelblaue Krystalle (aus *A*), unl. in *W*, ll. in *A*, zl. in HCl u. H_2SO_4 , mit ihnen dunkelblaue Salze bildend. — Beim Erhitzen von *p*-Kresolkalium bei 110° in CCl_4 -Strom wurde ein schwachgraues, amorphes Pulver erhalten, in $NaOH$ mit schwachbrauner Farbe l. — Ein gleiches Prod. wurde erhalten bei dem Vers., das von NENCKI (Journ. f. prakt. Ch. 25. 275) beschriebene „*Kresolaurin*“ aus reinem *p*-Kresol, Ameisensäure u. $ZnCl_2$ bei

105–110° (1 Stde.) darzustellen. Vf. nimmt an, daß das „Kresolaurin“ von NENCKI ident. mit seinem Prod. u. die rote Farbe des Kresolaurins Aurinen zuzuschreiben sei, die sich aus unreinem p-Kresol, andere Kresole u. Phenol enthaltend, gebildet haben. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1214–18. Nottingham, Univ.) NITSCHÉ.

Henry Bassett und Philip Halton, *Die Natriumsalze des Phenolphthaleins*. Vf. fassen die bisherigen Ansichten über die Ursachen der Farbenänderung bei Indicatoren, speziell bei Phenolphthalein, u. die bisherigen Kenntnisse der Alkalisalze des Phenolphthaleins kurz zusammen u. stellen bei einer Nachprüfung der Unters. von ODDO u. VASSALLO (Gazz. chim. ital. 42. 204; C. 1912. II. 1557) fest, daß das von diesen erhaltene rote *Monokaliumsalz des Phenolphthaleins* farblos ist. — Um die Ursachen des Farbumschlags bei Phenolphthalein weiter zu erforschen, wurde das Phasensystem aus den 3 Komponenten Phenolphthalein—NaOH—W. bei 25° untersucht. Es wurde eine Anzahl kristallisierter, durchweg farbloser Na-Salze erhalten, u. zwar 2 Mononatriumsalze mit 4 u. 8 Mol. W., 3 Dinatriumsalze mit 4 u. 8 Mol. W., sowie ein wasserfreies, 4 Trinatriumsalze mit 6, 12, 13, 14 Mol. W. Die Natur der festen Salze u. der Lsgg. wird erörtert. Die beobachteten Tatsachen stehen nicht im Widerspruch mit der Theorie, die den Farbumschlag des Phenolphthaleins auf Tautomerie zwischen einer farblosen Lactonform u. einer roten Chinonform zurückführt.

Versuche. NaOH-Lsgg. verschiedener Konz. mit Phenolphthalein in solcher Menge, daß stets eine feste u. eine fl. Phase erhalten wurde, wurden im Thermostaten bei 25° 3 Tage lang geschüttelt, worauf die Fl. mit einer besonderen Filtrier- v. unterhalb des Wasserspiegels im Thermostaten von der festen Phase getrennt wurde u. beide Phasen analysiert wurden. Die mkr. Prüfung der feuchten festen Phasen zeigte deutlich, daß die erhaltenen festen Körper farblos waren. Mononatriumsalz + 4H₂O, kurze, rhomb. Prismen; Oktahydrat, lange, rhomb. Prismen. — Dinatriumsalz (wasserfrei), farbloser Körper; Tetrahydrat, kurze, rhomb. Prismen; Oktahydrat, lange, nadelförmige Krystalle. — Trinatriumsalze (+12, +13, +14 H₂O), dicke, rhomb. Prismen. Hexahydrat, lange, nadelförmige Krystalle.

Die Versuchsergebnisse werden an Hand von 2 Diagrammen erläutert u. die prozentualen Zuss. der fl. u. der feuchten, festen Phasen in dem System Phenolphthalein—NaOH—W. in einer Tabelle zusammengestellt. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1291–1304. Univ. Coll., Reading.) NITSCHÉ.

Arthur Lachman, *Die Benzilumlagerung*. II. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 330; C. 1922. III. 363.) *Benzil* bildet mit 1 Mol. C₂H₅ONa ein Additionsprod., das durch W. wieder zerlegt wird. Beim Stehen mit absol. A. zerfällt das Additionsprod. in Benzaldehyd und Benzoesäureäthylester, während von Benzilsäure nur Spuren entstehen. Fügt man zu der alkoh. Lsg. etwas W. hinzu, so steigt die Menge der gebildeten Benzilsäure rasch an. — Für die Umlagerung ist das Vorhandensein einer OH-Gruppe Bedingung, da die Gruppen —ONa u. —OC₂H₅ nicht wandern können. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1509–14. San Francisco [Calif.]) SONN.

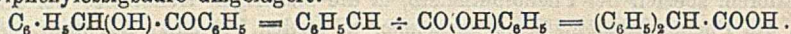
Arthur Lachman, *Die Benzilumlagerung*. III. (II. vgl. vorst. Ref.). Bei der Einw. von HCN oder KCN auf eine alkoh. Lsg. von *Benzil* entstehen Äthylbenzoat u. Benzaldehyd, u. zwar über das Benzilocyhydrin, das in Benzaldehyd u. Benzoylcyanid zerfällt; aus letzterem bildet sich das Äthylbenzoat. Da keine Benzilsäure entsteht, nimmt Vf. an, daß das Cyanhydrin ionisiert ist. Er sieht die Umlagerung des Benzils in Benzilsäure als eine „intra-Ionenreaktion“ an:



Die OH-Gruppe des Anlagerungsprod. ist nach Vf. eine „notwendige“, aber

noch nicht „zureichende“ Bedingung für die Umlagerung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1522—29. San Francisco [Calif.] SONN.

Arthur Lachman, *Die Benzilumlagerung*. IV. *Benzoin*. (III. vgl. vorst. Ref.) Vf. hat die Umlagerungsfähigkeit von *Benzil*, *Benzoin* u. *Hydrobenzoin* unter dem katalyt. Einfluß von H^+ , OH^- , OR^- u. W. (allein), sowie die Einw. von CN^- — (wasserfreies HCN , $H\dot{C}N$ in A., KCN in verschiedener Konz.) — auf *Benzil*, *Benzoin* u. *Benzaldehyd* untersucht. — *Benzoin* wird unter dem katalyt. Einfluß von Säuren in Diphenyllessigsäure umgelagert:



Bei der Behandlung mit Alkali wird *Benzoin* in Benzylalkohol u. Benzoesäure gespalten. Beim Erhitzen auf 200° geht es unter Abspaltung von H_2 in *Benzil* über; daneben entsteht *Benzaldehyd*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1529—35. San Francisco [Calif.] SONN.

Harold Burton und James Kenner, *Die Molekülkonfigurationen mehrkerniger aromatischer Verbindungen*. III. Teil. *Diphenyl-3,5,3',5'-tetracarbonsäure*. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 779; C. 1923. III. 136.) Zur endgültigen Festlegung der Konst. u. Molekülkonfiguration der *Diphenyl-3,3'-dicarbonsäure* (Vgl. KENNER, Journ. Chem. Soc. London 103. 618; C. 1913. II. 247) untersuchten Vf. vorläufig das Verh. der *Diphenyl-3,5,3',5'-tetracarbonsäure*, die beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ebenfalls kein Anhydrid bildet.

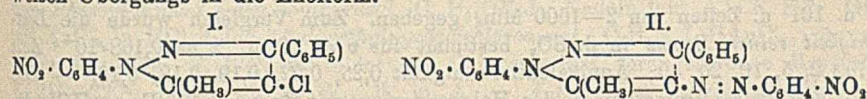
Experimentelles. *m*-Jodisophthalsäuremethylester, kleine Nadeln, F. 104 bis 105°. *Äthylester*, $C_{12}H_{18}O_4$, Prismen, F. 76°. — *Diphenyl-3,3',5,5'-tetracarbonsäure*, $C_{18}H_6(CO_2H)_4$. Aus *m*-Jodisophthalsäureester u. Cu (220—250°). Prismen, F. über 300°, unl. in gewöhnlichen Lösungsm. *Methylester*, Prismen, F. 209°. *Äthylester*, $C_{24}H_{26}O_8$, Prismen, F. 146—147°. *Chlorid*, Prismen (aus Bzl.), F. 128°. *Amid*, $C_{16}H_{14}O_4N_4$. Sehr kleine Nadeln, wl. in gewöhnlichen Lösungsm., F. über 300°. *Anilid*, $C_{40}H_{30}O_4N_4$. Prismen, bei 280° Schwarzfärbung ohne zu schmelzen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1043—45. Sheffield, Univ.) NITSCHÉ.

C. S. Schoepfle, *Die Nitrierung von 1,1'-Dinaphthyl*. Bei der Dest. von β -Naphthol über Zinkstaub entsteht β -Dinaphthylenoxyd u. nicht, wie JULIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2550; C. 86. 819) angegeben hat, 1,1'-Dinaphthyl; die von JULIUS beschriebenen Nitro- u. Aminoverbb. leiten sich auch von β -Dinaphthylenoxyd ab. — Vf. stellt zum Vergleich 1,1'-Dinaphthyl aus 1-Bromnaphthalin u. 4,4'-Dinitro-1,1'-dinaphthyl aus 4-Nitro-1-jodnaphthalin (bei 220—230°) u. Cu-Pulver dar.

Experimentelles. β -Dinaphthylenoxyd, $C_{20}H_{12}O$. Man dest. β -Dinaphthol mit 15 Teilen Zn-Staub. Aus Essigsäure Nadeln oder Blättchen, F. 156°. Pikrat. Aus h. Bzl. tiefrote Nadeln, F. 159°. — 1,1'-Dinaphthyl, $C_{20}H_{14}$. 200 g Bromnaphthalin, 75 g Cu u. 5 g J werden 4—5 Stdn. im Metallbad auf 280—285° erhitzt. Aus Essigsäure Blättchen, F. 157°. In der Mutterlauge bleibt ein Gemisch von 1,1' bis 1,2- u. wenig 2,2'-Dinaphthyl, das sich durch fraktionierte Krystallisation aus PAe. zerlegen läßt. — 4-Nitro-1,1'-dinaphthyl, $C_{20}H_{13}O_2N$. Man erhitzt eine Suspension von 10 g Dinaphthyl in 100 ccm Eg. nach Zusatz von 5 g HNO_3 (D. 1,42) 30 Min. auf dem Dampfbad (90—95°). Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 104°. Ll. in Bzl. u. Ä., weniger l. in Eg., wl. in A. u. PAe. — 4,4'-Dinitro-1,1'-dinaphthyl, $C_{20}H_{12}O_4N_2$. Man erwärmt das Nitrierungsgemisch (vgl. vorst.) auf dem Dampfbad, bis klare Lsg. eingetreten ist, fügt noch 15 g HNO_3 hinzu u. setzt das Erhitzen fort. (2 Stdn.) Aus Bzl. F. 246°. Wl. in k. Bzl., swl. in Eg., A., Ä. u. PAe. — Aus der Mutterlauge des Nitrierungsgemisches 2 isomere Dinitro-1,1'-dinaphthylen mit den FF. 228° (unl. in k. Bzl.; aus h. Bzl. hellgelbe Krystalle) u. 144° (aus k. Bzl. auf Zusatz von PAe. Hellgelbe Krystalle). (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1566—71. Ann Arbor [Michig.]) SONN.

J. Missenden und F. E. Liechti, *Die Aminonaphthole. Notizen zu ihren Synthesen und Reaktionen.* Kurze Beschreibung der besten Darstellungsmethoden u. der wichtigsten Umsetzungen aller 14 Aminonaphthole. (Chem. Trade Journ. 73. 35—36.) NITSCHÉ.

Alexander Killen Macbeth, *Die labile Natur des Halogenatoms in organischen Verbindungen.* Teil VIII. *Die Wirkung von Hydrazin auf die Halogenderivate von Acetessig- und Benzyllessigestern und von Benzoylacetone.* (VII. vgl. GRAHAM u. MACBETH, Journ. Chem. Soc. London 121. 2601; C. 1923. I. 677.) p-Nitrophenylhydrazin wandelt γ -Chlorbenzoylacetone um in 4-Chlor-3-(oder 5-)phenyl-1-p-nitrophenyl-5 (oder 3-)methylpyrazol (I.) u. γ , γ -Dichlorbenzoylacetone in 4-p-Nitrobenzolazo-3-(oder 5-)phenyl-1-p-nitrophenyl-5-(oder 3-)methylpyrazol (II.). — Da die γ -Bromverb. der Acetessigesterreihe mit Hydrazinhydrat nicht reagieren im Gegensatz zu den α -Bromverb., die quantitativ reduziert werden, läßt sich bequem mittels Hydrazin die Menge der α -Verb. in einem Gemisch von α - u. γ -Verb. bestimmen u. somit auch der Übergang der α - in die γ -Verb., der besonders leicht bei Ggw. von HBr erfolgt, verfolgen. Auffälligerweise werden die Halogenderiv. des Äthylacetacetats durch Hydrazin nicht quantitativ reduziert, wahrscheinlich infolge teilweisen Übergangs in die Enolform.



Experimentelles. Die Unters. wurden mittels 50%ig. Hydrazinhydratlsg. im Van Slyke-Nitrometer ausgeführt. — Äthyl- α -chloracetacetat (Kp.₇₆₀ 193°, Kp.₁₁ 88—89°, $n_D^{17} = 1,4420$) reagierte zu 63,3% mit Hydrazin, Äthyl- α , α -dichloracetacetat (Kp.₇₆₆ 205—207°, Kp.₁₁ 91°, $n_D^{17} = 1,4492$) zu 97%; Äthyl- α -chlor-methylacetacetat (Kp.₁₈ 81°), Äthyl- α -chloräthylacetacetat (Kp.₇₇₀ 203—204°, Kp.₁₀ 90,5°, $n_D^{17} = 1,4372$), u. Äthyl- α -chlorpropylacetacetat (Kp.₁₀ 108—110°, $n_D^{18} = 1,4420$) reagierten vollständig. — Äthyl- γ -bromacetacetat (Kp.₁₅ 115—120°) entwickelt aus Hydrazin kein N₂, während von Äthyl- α -bromacetacetat (Kp.₁₈ 99—102°) nur 82,6% mit Hydrazin reagieren; desgleichen ist die N₂-Entw. mit Äthyl- α , α -äthylacetacetat (Kp.₁₈ 120—124°) nicht quantitativ. — Äthyl- α -brommethylacetacetat (aus Äthylmethylacetacetat u. Brom; Kp.₁₀ 93°, $n_D^{17} = 1,4560$), Äthyl- α -bromäthylacetacetat (Kp.₁₁ 106°, $n_D^{17} = 1,4586$), Äthyl- α -brompropylacetacetat, C₉H₁₅O₂Br (Kp.₁₀ 130°, $n_D^{18} = 1,4610$), Äthyl- α -brombenzylacetacetat, C₁₃H₁₅O₂Br (Kp.₁₄ 180°, $n_D^{18} = 1,5280$), Äthyl- α -chloräthylbenzoylacetat, C₁₃H₁₅O₂Cl (aus Äthyläthylbenzoylacetat u. SO₂Cl₂; Kp.₁₄ 156°, $n_D^{18} = 1,5108$) u. Äthyl- α -bromäthylbenzoylacetat, C₁₃H₁₅O₂Br (Kp.₁₆ 181°, $n_D^{18} = 1,5350$) werden sämtlich von Hydrazin quantitativ reduziert unter Freiwerden der theoret. Menge N₂.

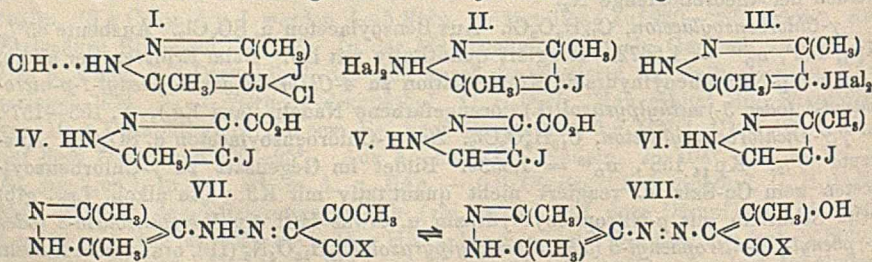
γ -Chlorbenzoylacetone, C₁₀H₉O₂Cl. Aus Benzoylacetone u. SO₂Cl₂. Ausbeute 85%. Kp.₁₁ 142°, $n_D^{18} = 1,5672$. Reagiert quantitativ mit KJ. Beim Erhitzen der alkoh. Lsg. mit p-Nitrophenylhydrazin Kondensation zu 4-Chlor-3-(oder 5-)phenyl-1-p-nitrophenyl-5 (oder 3-)methylpyrazol (I.), orangefarbene Nadeln (aus Eg.), F. 155—157°. — γ , γ -Dichlorbenzoylacetone, C₁₀H₈O₂Cl₂. Aus γ -Chlorbenzoylacetone u. SO₂Cl₂. Ausbeute 80%. Kp.₁₄ 158°, $n_D^{18} = 1,5530$. Bildet im Gegensatz zu γ -Chlorbenzoylacetone kein Cu-Salz u. reagiert nicht quantitativ mit KJ. Die alkoh. Lsg. gibt beim Schütteln mit p-Nitrophenylhydrazin u. etwas HCl 4-p-Nitrobenzolazo-3 (oder 5-)phenyl-1-p-nitrophenyl-5 (oder 3-)methylpyrazol, C₂₂H₁₆O₄N₆ (II.), orangefarbene Nadeln (aus Aceton), F. 295—297°, zl. in Ä., Aceton, weniger l. in A., wl. in Eg. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1122—30. St. Andrews, Univ.) NITSCHÉ.

Thomas Henderson, Edmund Langley Hirst und Alexander Killen Macbeth, *Die labile Natur des Halogenatoms in organischen Verbindungen.* IX. Teil.

Die elektrischen Leitfähigkeiten und die Reduktion von Derivaten der Nitroform. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Da außer Tetranitromethan auch Chlortrinitromethan, Äthylmonobrommalonat u. Äthyl dibrommalonat sehr geringe Leitfähigkeiten in fl. SO₂ zeigen, ist die Labilität des Halogenatoms in diesen Verbb. nicht von Ionisation begleitet. Andererseits besitzt BrC(NO₂)₃ eine bemerkenswerte molekulare Leitfähigkeit in fl. SO₂, die nach Durchschreiten eines Maximums langsam bis zu einem geringen, konstanten Wert abnimmt, wobei die Fl. sich rot färbt, wahrscheinlich durch freies Brom. Es liegt also keine einfache Ionisation in Br u. C(NO₂)₃ vor, sondern es ist die B. neuer, ionisierter Verbb., wie Hexanitroäthan, durch die Einw. der fl. SO₂ anzunehmen. Eine Isolierung dieser Verbb. gelang jedoch nicht. — Die Leitfähigkeitsbest. wurden in Zellen (vgl. die Beschreibung von GOMBERG u. CONE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2044) mit nichtplatinieren Elektroden bei 0° ausgeführt: 1. Zahl = $\kappa \cdot 10^{-5}$; 2. Zahl = v ; 3. Zahl = μ . Äthylbromid 0,123; 17,4; 0,0057; Äthylendibromid 0,123; 27; 0,035; Äthylmonobrommalonat 0,123; 39,3; 0,074; Äthyl dibrommalonat 0,114; 25; 0,009; Tetranitromethan 0,148; 8; 0,000; Chlortrinitromethan 0,173; 17; 0,009 (κ = spezif. Leitfähigkeit des gebrauchten SO₂; v = Vol. in l, 1 g-Mol enthaltend; μ = Molekularleitfähigkeit der Subst.). — Ferner ist in Tabellen die Leitfähigkeit von Bromtrinitromethan für $v = 4,8; 9,8; 32$ u. 161 u. Zeiten von 2—1000 Min. gegeben. Zum Vergleich wurde die Leitfähigkeit reinen Broms in fl. SO₂ bestimmt für $v = 10$ u. $\kappa = 0,168 \cdot 10^{-5}$ Zeit (Min.) 2, 5, 10, 20, 40; Äquivalentleitfähigkeit 0,25, 0,22, 0,19, 0,18, 0,16. — Die Red. von Tetranitromethan u. der Halogenderiv. mit Zn u. HCl, Fe u. HCl, Fe u. SO₂ führte in allen Fällen zu Guanidin. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1130 bis 1137. St. Andrews, Univ.)

NITSCHÉ.

Gilbert T. Morgan und Isidore Ackerman, Substitution in den Pyrazolreihen. Halogenderivate des 3,5-Dimethylpyrazols. Verss., das Diazoniumsalz des 4-Amino-3,5-dimethylpyrazols zur Darst. von Halogenderiv. zu benutzen, lieferten schlechtere Ausbeuten als die direkte Einführung des Halogens in 3,5-Dimethylpyrazol. So gelingt leicht die Jodierung mit JCl, HCl unter B. des Jodchloridhydrochlorids (I). Die 4-Halogen-3,5-dimethylpyrazole haben bas. Eigenschaften, liefern daher mit Ausnahme der Chlorverb. Acetyl- u. Benzoylderiv. sowie Chloraurate. Die Jodverb. bildet leicht ein Dibromid u. Dichlorid (II. oder III.); Oxydation führt zu den Oxydationsprodd. IV., V., VI. Die Bromverb. addiert Brom unter B. eines Perbromids (Konst. wahrscheinlich analog II.). — Die Tatsache, daß 3,5-Dimethylpyrazol-4-diazoniumchlorid nur β -Diketone u. β -Diketoester mit der Gruppe CO·CH₂·CO u. nicht solche mit der Gruppe CO·CHX·CO kuppelt, läßt vermuten, daß die Kondensationsprodd. (VII., VIII.) tautomer sind; sie bilden in alkal. Lsg. rote Na-Salze u. geben mit FeCl₃ tiefrote Färbungen.



Verss. 4-Amino-3,5-dimethylpyrazol. Aus 3,5-Dimethylpyrazol durch Nitrieren u. Red. mit Sn u. HCl in Ausbeute von 77%. Bessere Ausbeuten wurden durch Red. mit amalgamierter Al-Folie erhalten. Die Base wurde charakterisiert durch ihre Kondensationsprodd.: Benzyliden-4-amino-3,5-dimethylpyrazol, farblose Nadeln,

F. 139—140°; *o*-Nitrobenzyliden-4-amino-3,5-dimethylpyrazol, grüngelbe Nadeln, an der Luft u. im Licht rotbraun werdend, F. 101°; *m*-Nitrobenzyliden-4-amino-3,5-dimethylpyrazol, gelbe Nadeln, F. 236°; *p*-Nitrobenzyliden-4-amino-3,5-dimethylpyrazol, goldgelbe Nadeln, F. 198°, sämtlich in organ. Lösungsmm. außer PAe. l. Kondensation mit wss. Formaldehyd führte zu einem weißen Pulver, unl. in allen organ. Lösungsmm. — 3,5-Dimethylpyrazol-4-diazoniumchlorid. Keine Kondensation mit 4-Amino-3,5-dimethylpyrazol. Mit β -Diketonen u. β -Diketoestern bei Ggw. von Na-Acetat wurden folgende Prodd. erhalten: 3,5-Dimethylpyrazol-4-azoacetylaceton, goldgelbe Nadeln, F. 184° (Zers.); 3,5-Dimethylpyrazol-4-azobenzoyleceton, gelbe Nadeln, F. 169—170° (Zers.); Äthyl-3,5-dimethylpyrazol-4-azoacetoacetat, orangegelbe Krystalle, F. 157°.

4-Jod-3,5-dimethylpyrazol, $C_6H_7N_3J$. Aus 3,5-Dimethylpyrazol-4-diazoniumchlorid u. sd. wss. KJ-Lsg. Ausbeute 60%. In quantitativer Ausbeute durch Zugabe von 15 g J in konz. KJ-Lsg. zu einer sd. Mischung von 3 g 3,5-Dimethylpyrazol, 5 g Na-Acetat u. 20 cm W. Nadeln, F. 137°, unl. in k. W., wl. in h. W., l. in organ. Lösungsmm., etwas flüchtig mit Wasserdampf. Mit k. Essigsäureanhydrid B. von Acetyl-4-jod-3,5-dimethylpyrazol, $C_7H_9ON_3J$, farblose Krystalle (aus A.), F. 62,5—63,5°; unl. in W., l. in organ. Lösungsmm. Mit Benzoylchlorid B. von Benzoyl-4-jod-3,5-dimethylpyrazol, $C_{12}H_{11}ON_3J$, Nadeln (aus A.), F. 82°. Gibt mit $AuCl_3$ in HCl 4-Jod-3,5-dimethylpyrazolchloroaurat, $C_6H_7N_3J, HAuCl_4$, orangegelbe Krystalle, F. 174°, u. bildet ein Chloroplatinat, orangefarbene Krystalle, F. 215—220°; beide wl. in W., ll. in A. — 4-Jod-3,5-dimethylpyrazoldichlorid, $C_6H_7N_3JCl_2$ (II. oder III.). Durch Einleiten von Cl_2 in das Jodpyrazol in $CHCl_3$. Gelbe Nadeln, F. 85—88°; sehr flüchtig bei gewöhnlicher Temp. u. zu Tränen reizend. Darst. von Jodosoderivv. mißlang. — 4-Jod-3,5-dimethylpyrazoldibromid, $C_6H_7N_3JBr_2$ (II. oder III.). Aus der J-Verb. in $CHCl_3$ mit Br u. PAe. Ziegelrote Nadeln, F. 78—81°; flüchtig u. zu Tränen reizend. Wird durch Feuchtigkeit u. k. A. zersetzt. — 4-Jod-3,5-dimethylpyrazoljodchloridhydrochlorid, $C_6H_7N_3J_2Cl$ (I.). Durch Hinzufügen von JCl, HCl (aus $NaNO_2$, KJ u. konz. HCl) zu 3,5-Dimethylpyrazol in konz. HCl. Gelbe Platten, F. 111°. Unbeständige, sehr reaktionsfähige Verb., durch W. zersetzt. Macht aus JK J u. aus $Na_2S_2O_3$ S frei. Blaufärbung mit Stärke. 10%ig. NaOH wandelt es in 4-Jod-3,5-dimethylpyrazol um. Durch k., wasserhaltigen A. Umwandlung in 4-Jod-3,5-dimethylpyrazolhydrochlorid, $C_6H_7N_3J, HCl$, farblose Nadeln, F. 196°.

Oxydation des 4-Jod-3,5-dimethylpyrazols durch alkal. $KMnO_4$ führte zu 4-Jodpyrazolcarbonsäure, $C_4H_3O_2N_3J$ (V.). Grauweißer, amorpher, geruchloser Körper, F. 70° (Zers.), unl. in W., A., ll. in Alkalien. Silbersalz, $C_{11}H_3O_2N_3JAg$, weiß. — 4-Jod-3-(oder 5-)methylpyrazol, $C_4H_5N_2J$ (VI.). Aus dem MnO-Nd. durch Extraktion mit A. Farblose Nadeln (aus A.), F. 185—187°. Chloraurat u. Chloroplatinat, orangegelbe krystalline Ndd. — 4-Jod-3-(oder 5-)methylpyrazolcarbonsäure, $C_6H_5O_2N_3J$ (IV.). Durch Oxydation der Jodverb. mit neutraler $KMnO_4$ -Lsg. Weiße, amorphe Verb., F. 237°; unl. in W., A. Weißes Silbersalz. — 4-Brom-3,5-dimethylpyrazol, $C_6H_7N_3Br$. Durch Addition von Br zu 3,5-Dimethylpyrazol u. Na-Acetat. Farblose Nadeln (aus A.), F. 118°, l. in h. W. u. organ. Lösungsmm. Liefert Salze u. Acylderivv.: Chloraurat, orangefarbene Krystalle, Erweichungspunkt 105°, F. 126—128°. 1-Acetyl-3,5-dimethylpyrazol, $C_7H_9ON_2Br$, farblose Krystalle, F. 38°. Benzoylderiv., $C_{12}H_{11}ON_2Br$, Nadeln, F. 48—49°. — Perbromid, $C_6H_7N_3Br_3$. Durch Addition von Br zu 3,5-Dimethylpyrazol in konz. HCl. Orangerote, hygroskop. Nadeln (aus $CHCl_3$, PAe.), F. 142—144°. Geht beim Erwärmen mit A. oder Bzl. über in 4-Brom-3,5-dimethylpyrazolhydrobromid, $C_6H_7N_3Br, HBr$, farblose Nadeln, F. 174°. Mit warmem W. oder NaOH B. des Bromdimethylpyrazols.

4-Chlor-3,5-dimethylpyrazol, $C_6H_7N_3Cl$. Durch Einleiten von Cl_2 in das Pyrazol

in W. u. Extraktion mit CHCl_3 . Krystalle, F. 95° . Bildet keine Acylderiv., Chloraurate u. Chloroplatinate. — 3,5-Dimethylpyrazol-4-sulfonsäure, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{SO}_3\text{H}$, $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Aus dem Pyrazol mit 20%ig. Oleum. Hygroskop. Nadeln, F. $287\text{--}288^\circ$ (bei 200° Braunfärbung), sill. in W., wl. in h. A. — 3,5-Dimethylpyrazol-4-sulfonylchlorid, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$. Nadeln (aus Ä.), F. 100° . (Journ. Chem. Soc. London 123. 1308 bis 1318. Univ. of Birmingham.)

NITSCHÉ.

Mario Betti und Natalia Viansino, Über die Oxydation des Methylbenzalisoxazolons. (Vgl. Gazz. chim. ital. 51. II. 229; C. 1922. I. 276.) Während bei

I. $\text{N}-\text{O}-\text{CO}$ der Oxydation des Methylbenzalisoxazolons (I.) in
 $\text{CH}_3-\overset{\text{N}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ alkoh. NH_3 u. in Ggw. von Benzaldehyd durch
 Luft- O_2 die Amide zweier isomerer Säuren der Zus.

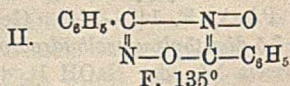
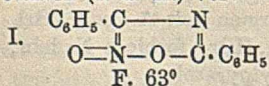
$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ entstehen, liefert die Oxydation mittels H_2O_2 in alkoh. NH_3 ohne Benzaldehyd das NH_4 -Salz einer Säure der Zus. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, ebenso verhält sich das Methyl-p chlorbenzalisoxazon. — NH_4 -Salz der Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{NH}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus A. Krystallkrusten vom F. 157° (Zers.), sill. in W. Die wss. Lsg. gibt mit AgNO_3 flockigen Nd., mit BaCl_2 Krystallnadeln, l. in sd. W., mit HgCl_2 in der Wärme einen pulvrigen Nd., in der Kälte keinen, mit Pb -Acetat einen flockigen Nd., l. in h. W. Die freie Säure bildet einen voluminösen Nd. vom F. 131° (Zers.), unl. in Ä., aus A. + W. winzige Kryställchen; beim Kochen mit W. Zers. unter Abspaltung von Benzaldehyd. — Läßt man H_2O_2 auf Methylbenzalisoxazon in wss. NH_3 einwirken, so erhält man ein von dem obigen verschiedenes Prod. vom F. 120° . — Von alkoh. NH_3 + W. wird das Methylbenzalisoxazon allmählich in Hydrobenzamid übergeführt. — NH_4 -Salz des Chlorderiv., $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{NCl}\cdot\text{NH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, aus W. Kryställchen vom F. 165° , unl. in A. u. Ä. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 494—98. Genua, Univ.)

OHLE.

Mario Betti und Natalia Viansino, Über die Oxydation von Isooxazolverbindungen. (Vgl. vorst. Ref.) Das Phenylbenzalisoxazon wird durch H_2O_2 in alkoh. NH_3 in gleicher Weise oxydiert wie das entsprechende Methylderiv., jedoch mit dem Unterschied, daß statt des NH_4 -Salzes das Amid der Säure $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ entsteht. Vf. nehmen an, daß diesem Amid die Konst. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{C}(\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{CONH}_2$ zukommt, wengleich auch andere Deutungsweisen nicht ausgeschlossen werden. — Das Amid, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$, aus A. Nadeln vom F. 232° , wl. in Essigester u. Eg., unl. in Bzl. u. Chlf., swl. in W. Es kann mit verd. HCl gekocht werden, ohne daß eine Änderung eintritt. Die freie Säure krystallisiert aus A. in Nadeln vom F. 118° . (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 563—65. Genua, Univ.)

OHLE.

E. Parisi, Über ein neues Isomeres des Dibenzylloxazoxims von Wieland. Bei der Oxydation des Benzaloxims mit J u. Alkali nach ROBIN (Ann. de Chimie [9] 16. 77; C. 1921. III. 1165) erhielt Vf. neben dem Wielandschen Dibenzylloxazoxim, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, vom F. 135° (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1667; C. 1907. I. 1677) ein Isomeres vom F. 63° , das im diffusen Tageslicht beständig ist u. bei der Red. mit Zn -Staub u. Eg. in A. das gleiche Dibenzylloxim liefert wie die Wielandsche Verb. — Es gibt ebenfalls ein Jodadditionsprod., über welches die Reinigung erfolgt. Nach der Zers. des Gemisches der Jodadditionsprodd. der beiden Isomeren mit Thiosulfat trennt man sie durch Krystallisation aus Ä. + PAe. Die Verb. vom F. 63° krystallisiert in sternförmig angeordneten Blättchen. Sie ist durchweg ll. in organ. Lösungsmm. Für die beiden Isomeren schlägt Vf. die Konst.-Formeln (I. u. II.) vor:



(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 572—75. Bologna, Univ.) OHLE.

Marcel Delépine, *Untersuchungen über einige Dipyridinderivate des Iridiums*. Der wesentliche Inhalt ist bereits in mehreren kürzeren Mitteilungen enthalten (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1075. 1211. 1408. 176. 445; C. 1923. I. 937. III. 307. 832. 385). Zu ergänzen ist, daß sowohl die roten wie die orangefarbenen *Iridodipyridinotetrachloride* auch Salze von Pb u. Hg^f fällen. (Ann. de Chimie [9] 19. 5—31.) SPIEGEL.

J. Howard Mathews und **Philip A. Ritter**, *Gleichgewicht in dem System Mercurijodid-Pyridin*. Die Vf. bestimmen die Löslichkeit von HgJ₂ in Pyridin bei Temp. zwischen -50° u. 98,5° in einem Löslichkeitsapp. nach MEYERHOFFER u. SAUNDERS (Ztschr. f. physik. Ch. 28. 464; C. 99. I. 1012.) u. geben eine graph. Darst. ihrer Versuchsergebnisse. Aus Proben, die bei 50° entnommen wurden, kristallisierten beim Abkühlen lange monokline Nadeln aus, aus der bei 30° gesätt. Lsg., schieden sich kürzere monokline Prismen ab. Beide Formen sind bereits von GROOS (Arch. der Pharm. 228. 73. [1890.] beschrieben worden. Die Analyse ergab, daß beide Krystallarten einen Prozentgehalt von 44,15 HgJ₂ enthalten, was beinahe dem theoret. Wert einer Verb. HgJ₂·2C₅H₅N entspricht. (Journ. Physical Chem. 21. 269—74. 1917. Wisconsin, Univ.) BREHMER.

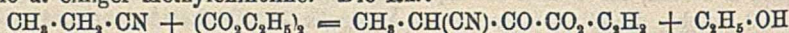
J. Howard Mathews und **Alfred J. Johnson**, *Die elektische Leitfähigkeit verschiedener Salze in Pyridin*. Die Vf. veröffentlichen die Leitfähigkeitswerte des Pb(NO₃)₂; Cu₂(C₂H₃O₂)₂; Ag₂SO₄; AgCl; AgSCN u. AgCN in Pyridin bei 25°, in 2 Füllen auch bei 0°. Nach den erhaltenen Ergebnissen lassen sich diese Elektrolyten in 4 Klassen teilen, 1. solche, für welche die Kurven des Äquivalentleitvermögens in konz. Lsgg. schnell ansteigen u. in verd. Lsgg. asymptot. zu werden scheinen, 2. solche, für welche die Äquivalentleitfähigkeit in verd. Lsgg. schneller wächst, 3. solche, die Minimumwerte für Äquivalentleitfähigkeit haben, u. 4. solche, deren Leitfähigkeitskurven Unregelmäßigkeiten aufweisen. — Es wird eine Übersicht über die Anschauungen einiger Forscher gegeben, welche die Anomalien der elektr. Leitfähigkeit von Salzen in Pyridin in Einklang mit der Arrheniusschen Theorie der elektrolyt. Dissoziation zu bringen suchen. (Journ. Physical Chem. 21. 294—316. 1917. Wisconsin, Univ.) BREHMER.

J. Howard Mathews und **Samuel Spero**, *Gleichgewicht in dem System Cuprichlorid-Pyridin*. Die Gleichgewichtskurven für das System CuCl₂-Pyridin sind bei Temp. vom -17° bis 95° bestimmt worden u. aus ihrem Verlauf auf die Existenz dreier Verb. geschlossen. Die feste Phase, die in Kontakt mit einer bei -10° bis 58° gesättigten Lsg. war, bestand aus der Verb. CuCl₂·2C₅H₅N. Aus einer bei höheren Temp. gesätt. Lsg. schied sich 2CuCl₂·3C₅H₅N ab. (Vgl. LACHOWITZ, Monatshefte f. Chemie 10. 884 [1889], ferner SCHRÖDER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 44. 1; C. 1905. I. 883.) Im Gleichgewicht mit einer unter -10° gesätt. Lsg. ist die bisher noch nicht beschriebene Verb. CuCl₂·6C₅H₅N, welche kleine tiefblaue Krystalle bildet. (Journ. Physical Chem. 21. 402—406. 1917. Wisconsin, Univ.) BREHMER.

A. Angeli, *Über die Reaktionen einiger aromatischen Verbindungen*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 481; C. 1923. III. 834.) Die früher aufgestellte Regel, daß o- oder p-Deriv. des Bzl. vom Typus A.—C₆H₄—B dieselben Rkk. zeigen wie diejenigen Verb., die der Formel A—B entsprechen, wird an weiteren Beispielen aus der Literatur erörtert. Während Dibromzimtsäure von sd. A. nicht verändert wird, tauscht die p-Methoxydibromzimtsäure unter diesen Bedingungen das β-ständige Br gegen OC₂H₅ aus. Ebenso verhalten sich das 4-Chlor-1,3,4-triphenyl-2-butanon, bezw. die 4-p-Methoxyphenyl-, bezw. die 4-Methylenedioxyphenyl-verb. Das gleiche Verh. zeigt der Chlormethyläther, CH₃·O·CH₂·Cl, gegenüber sd. A. Die beiden Gruppen (CH₃O)·C₆H₄·CH₂Cl u. (CH₃O)·CH₂Cl reagieren also in gleicher Weise. — Das p-Nitrobenzylchlorid geht durch Einw. von Alkalien

leicht in das K-Salz der entsprechenden Pseudosäure, $\text{ClCH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NOOK}$, über, ebenso wie Nitromethan. — Die erhöhte Reaktionsfähigkeit der CH_2 -Gruppe in dem Dehydroglutarsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, die man als substituierte Essigsäure auffassen kann, in der der negative Charakter des Substituenten die große Beweglichkeit der H-Atome der CH_2 -Gruppe bedingt, findet man wieder im o-, bzw. p-Nitrophenyllessigester, während die m-Verb. oder Phenyllessigester ebenso wie Essigester kein derartiges Verh. zeigen. — Ebenso wie Nitroäthan liefern auch o- u. p-Nitrotoluol Hg-Verbb. vom Typus $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{HgCl}$, bzw. $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgCl}$. — Auch die Wanderung des O von N zu C bei Benzol- u. Naphthalinderiv. findet in solcher Weise statt, als ob der Benzol- oder Naphthalinkern nicht vorhanden wäre. Beispiele: $\text{CHO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \rightarrow \text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. — $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CN} \rightarrow \text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} + \text{HCN}$. — $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{OCH}_3) \cdot \text{NO}_2 \rightarrow \text{CHO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 (\text{OCH}_3) \cdot \text{NH}_2$.

Auch im Verh. gegenüber Oxydations- u. Reduktionsmitteln findet man eine Bestätigung der obigen Regel. Diazobenzolsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{NO} \cdot \text{OH}$, u. β -Azoxyphenol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, sind gegen KMnO_4 beständig, Nitrosophenylhydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO} = \text{N} \cdot \text{OH}$, u. α -Azoxyphenol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, werden dagegen sofort oxydiert. — Ebenso wie die Nitrite gegen KMnO_4 beständig sind, aber von $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ oxydiert werden, verhält sich p-Nitrosophenol. — Als Beispiel für Redd. wird folgende Parallele angeführt: $\text{O} : \text{O} \rightarrow \text{HO} \cdot \text{OH}$; $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O} \rightarrow \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$. — $2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} + \text{O} : \text{O} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{O} - \text{O} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. — $2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} + \text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. — Ferner findet man eine überraschende Übereinstimmung zwischen den Rkk. der Nitrile u. denen der Indole u. einiger Methylchinoline. Die Rk.:



kann man auch auf Benzyleyanid u. die Indole übertragen, welche in diesem Falle nach der tautomeren Formel reagieren. Auch α - u. γ -Methylchinolin reagieren in gleicher Weise, während β -Methylchinolin von Oxalsäureester nicht verändert wird. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 443–49. Florenz, Ist. di Studi Sup.) OHLÉ.

A. Angeli, *Über Diazoäther*. Auf Grund der früher vom Vf. u. seinen Mitarbeitern ausgeführten u. zum Teil noch laufenden Unterss. kommt Vf. zu dem Schluß, daß die von HANTZSCH u. REDDELIEN vorgeschlagene Formulierung den Tatsachen nicht entspricht. Die Verb. der Formel $\text{R} \cdot \text{N}_2\text{OH}$ teilt Vf. in folgende 4 Gruppen ein: $\text{R} \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{OH}$, $\text{R} \cdot \text{NO}=\text{NH}$, $\text{R} \cdot \text{N}=\text{NH}=\text{O}$, $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$, von denen sich in entsprechender Weise die 4 Äthergruppen $\text{RN}_2\text{OR}'$ ableiten. Vertreter aller dieser 4 Gruppen sind bereits bekannt, speziell vom $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 539–43.) OHLÉ.

A. Jung, *Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Löslichkeit der Harnsäure (2. Mitteilung)*. (I. vgl. Helv. chim. Acta 5. 688; C. 1923. I. 167.) Harnsäure u. Mononatriumurat l. sich in Salzlsgg. (Konz. ≤ 1 Mol/l) bei 18° und 37° gemäß dem Massenwirkungsgesetz u. insbesondere gemäß der H⁺- bzw. Kationen-Konz. Die Löslichkeit der leicht hydrolysierten harnsauren Salze in W. ist identisch mit der Löslichkeit der Harnsäure in Puffergemischen der $[\text{H}^+]$, die eine Uratlg. infolge von Dissoziation u. Hydrolyse annimmt. Harnsäure u. Urate können entsprechend ihrer Löslichkeit nebeneinander gel. sein, ohne sich auszufällen, wenn das Löslichkeitsprod. des am wenigsten l. Urats nicht überschritten wird; darunter gilt das Massenwirkungsgesetz. Na⁺ und Ca⁺⁺ erniedrigen die Löslichkeit von Natriumurat, K⁺ u. Mg⁺⁺ üben nur geringen Einfluß aus; das Verhältnis von K⁺ zu Na⁺ spielt eine große Rolle. Dissoziierte Harnsäure u. ihre Salze wandeln sich in Salzlsgg. allmählich in undissoziierte Harnsäure um. Natriumurat wird in Na-Phosphatlgg. u. wss. Lsg. leicht bakteriell zers. (Helv. chim. Acta 6. 562–93. Basel, Univ.) RICHTER.

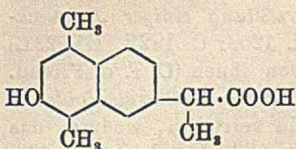
Maurice François und Louis Gaston Blanc, Darstellung einiger Jodquecksilberalkaloide. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 1208; C. 1923. III. 231.) Vff. geben ausführliche Anweisung für die Darst. der von ihnen (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 169; C. 1922. III. 1300) gefundenen *Jodquecksilberalkaloide* u. deren Analyse: Die Substanz wird mit h. wss. Na-Sulfid verrieben, wodurch das Hg in Sulfid, das J in NaJ umgewandelt wird, das Alkaloid als solches ungelöst bleibt. Nach Behandlung mit H_2SO_4 ist das Hg im Nd., das Jod im Filtrat. Das HgJ wird mit einer Lsg. von J-KJ in HgJ verwandelt u. die Best. des Hg mit Zn-Spänen nach FRANÇOIS (Ann. de Chimie 10. 84) durchgeführt. Fällung des J aus dem Filtrat erfolgt mit $AgNO_3$, dabei Beseitigung des Ag_2S mit HNO_3 . Zur Best. der Alkaloide Verreiben mit Hydrosulfid u. Trennung vom Hg durch Lösen in HCl.

Experimentelles. *Jodquecksilbercoffein*, $AgJ_2 \cdot C_8H_{10}N_4O_2 \cdot HJ$. Aus einer Lsg. von HgJ + KJ in W. sowie Coffein in HCl unter Zugabe von wasserfreiem Na_2SO_3 bei 95°, hellgelbe Krystalle. — *Theobrominverb.*, $HgJ_2 \cdot C_7H_8N_4O_2 \cdot HJ$, Darst. wie vorher. Durchscheinende Krystalle. — *Pilocarpinverb.*, $(HgJ_2) \cdot (C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HJ)_2$, zur Darst. wird Pilocarpinchlorhydrat angewandt. Gelbe Tafeln. — *Sparteinvert.* $HgJ_2 \cdot C_{15}H_{22}N_2 \cdot 2HJ$. Zur Darst. Sparteinsulfat. Farblose Krystalle. — *Cocainverb.*, $(HgJ_2) \cdot (C_{17}H_{21}NO \cdot HJ)$, Darst. unter Vermeidung von alkal. Rk. mit Sulfit sowie Anwendung von A. anstatt HCl, durch welches Cocain zers. wird. Orangefarbene Nadeln. — *Chininverb.* $HgJ_2 \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HJ$. Zur Darst. bas. Chlorhydrat, hellgelbe zerbrechliche Nadeln. *Cinchoninverb.*, $HgJ_2 \cdot C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HJ$. Darst. wie bei Chinin, hellgelbe Krystalle. — *Strychninverb.*, $HgJ_2 \cdot C_{21}H_{23}N_2O_3 \cdot HJ$. Darst. unter Anwendung von viel konz. HCl u. Cinchoninsulfat. — *Codeinverb.* $HgJ_2 \cdot (C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HJ)_2$ aus reinem Codein, gelbe Nadeln. — *Morphinverb.*, $HgJ_2 \cdot C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HJ$, Darst. mit Chlorhydrat in alkoh. HCl. Krystallisation durch Gallertebildung erschwert, erst innerhalb von 4 Wochen vollständig unter Anwendung von Impfkristallen. — *Chinolinverb.*, $HgJ_2 \cdot C_9H_7N \cdot HJ$, aus reinem Chinolin. Feine goldgelbe Nadeln. (Bull. soc. chim. de France [4] 31. 1304—14. 1922.) BOCK.

Percy Brigl, Zur katalytischen Spaltung von Eiweißstoffen nach Ssadikow und Zelinsky. Das Auftreten von *Diktopiperazinen* unter den Prodd. der Eiweißspaltung nach SSADIKOW u. ZELINSKY (Biochem. Ztschr. 136. 241. 138. 156; C. 1923. III. 784. 1087) beweist nicht deren Annahme, daß die Aminosäuren primär in dieser Form im Eiweiß vorhanden seien u. erst sekundär Peptide liefern. Das einfachste Dipeptid, *Glycylglycin*, $H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, liefert unter analogen Bedingungen *Diketopiperazin*, z. B. 2 g, mit 10 ccm 0,5%ig. HCl auf 180° erhitzt, ca. 0,7 g des Anhydrids. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1887—89. Tübingen, Univ.) SPIEGEL.

Howard B. Lewis und Helen Updegraff, Die Reaktion zwischen Eiweißkörpern und salpetriger Säure. Der Tyrosingehalt von desaminiertem Casein. *Desaminocasein*, mit Eg. u. $NaNO_2$ bei 0—3° dargestellt, enthält 5% Tyrosin, während Casein nach der gleichen Methode 5,8% Tyrosin liefert. — Anders hergestelltes *Desaminocasein* enthält weniger der Tyrosin liefernden Gruppen, proportional der Zeitdauer der Wrkg. u. der Temp. bei der Rk. Sie werden dann anscheinend zerstört. (Journ. Biol. Chem. 56. 405—14. Ann. Arbor.) MÜLLER.

Hubert Bradford Vickery, Ein Produkt milder Säurehydrolyse von Weizengliadin. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 53. 495; C. 1923. I. 853.) Durch Säurehydrolyse gelang es nicht, die Abspaltung der Peptidgruppen von der der NH_2 -Gruppen zu trennen. Beide verlaufen immer gleichzeitig. Die alte Kühnesche Auffassung von dem Vorhandensein von Hemi- und Antigruppen im Eiweißmol. ist danach nicht haltbar. (Journ. Biol. Chem. 56. 415—28. New Haven.) MÜLLER.



gestellt wird. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 486—89. Catania, Univ.)

P. Bertolo, *Die Konstitution der Artemisiasäure*. Auf Grund der früher vom Vf. mitgeteilten Ergebnisse, die noch einmal zusammenfassend dargestellt werden, schlägt Vf. für die Artemisiasäure, die sich vom Artemisin durch Einw. von HCl ableitet, nebenst. Konst. vor, wonach sie der Santinsäure an die Seite

E. Biochemie.

L. Karozag, *Über Elektropie*. I. Elektropie nennt Vf. diejenige Naturerscheinung, die sich in chem. Umwandlungen bzw. stofflichen Veränderungen von Substanzen unter dem Einfluß von elektrost. Energie offenbart. Die elektropie Umlagerung führt entweder zu tautomeren Verb., aus denen die Ursubstanzen durch intramolekulare Prozesse auch in umgekehrter Richtung zurückgebildet werden können, oder sie verläuft irreversibel, wobei jedoch die Mol. nicht zerfallen. Schließlich kann der elektropie Vorgang auch zu einem Zerfall des Mol. führen. — Die elektrost. Energie bewirkt im Inneren der Moleküle dynam. Vorgänge, welche, da sie im eigenen elektr. Felde des Mol. ablaufen, als elektrodynam. aufgefaßt werden. Bei der intramolekularen Umlagerung (Entfärbung) der *Triphenylmethanfarbstoffe* bewegt sich die OH-Gruppe im eigenen elektr. Felde, indem sie vom N-Atom zum C-Atom bzw. in umgekehrter Richtung wandert. Die negative elektrost. Ladung bewirkt die Umlagerung des Farbstoffmol. in Richtung des Carbinols, die positive dagegen in Richtung des Farbstoffes. Die negative elektrost. Energie fungiert also wie auch das Licht, Wärme u. radioaktive Strahlung als stabilisierende Energieart, da sie die labile tautomere Form (Farbstoff) in die stabile (Carbinol) überführt, während die positive elektrost. Energie labilisierend wirkt.

An Hand von vielen Verss. zeigt Vf., daß man die Farbstoffe auf Grund der durch das Vorzeichen u. Größe der Ladung bedingten Empfindlichkeit in eine Ladungsreihe (Tabellen im Original) eingliedern kann. Andererseits lassen sich auch die zum Vers. verwendeten negativ geladenen Ladungsstoffe kolloidaler Natur (wie *Kaolin, S., Casein, Nuclein, Filtrierpapier, Kohle*) ebenso in eine Ladungsreihe einordnen. Befinden sich nun in einem System 2 Glieder von 2 verschiedenen relativ geladenen Ladungsgruppen, so ist das Glied der niedriger stehenden Gruppe negativ, dasjenige der höher stehenden Gruppe positiv gegen niedrigstehende geladen, in Analogie mit der Voltaschen Reihe. Ferner wurde festgestellt, daß eine Adsorption der Sulfosäurefarbstoffe nur durch die höherstehenden Glieder, also durch diejenigen, welche sich gegen sie positiv verhalten, stattfindet. Da demnach zwischen elektrost. Ladungen u. Tautomerisationsvorgängen ein ursächlicher Zusammenhang bestehen muß, untersuchte Vf. in einer zweiten Versuchsserie die Vorgänge der Elektropie mit Metallen u. Metalloiden gegenüber *Fuchsin-S* u. *Fuchsin* u. konnte auch hier eine Ladungsreihenfolge erkennen.

An Hand weiterer Verss. konnte Vf. 3 Prinzipien entwickeln: Überall, wo elektropie Substanzen mit Ladungsstoffen zusammentreffen, verläuft der elektropie Vorgang zu allererst: Prinzip der präkurrierenden Elektropie. Auf Grund dieses Prinzips erlangen die Substanzen eine Empfindlichkeit gegenüber sekundär einsetzenden Vorgängen chem., physikal.-chem. oder biol. Art. Das Prinzip der präkurrierenden Elektropie wird aber dadurch, daß die umgelagerte Verb. in den verschiedensten Systemen auswählend bevorzugt wird, zu einem Prinzip der prädisponierenden Elektropie. Beide elektropie Prinzipien verdanken ihre Existenz einem dritten, dem Prinzip der elektrost. Ladungsdominanz, welches besagt, daß das Schicksal eines Naturprozesses von der Ladungsstärke u. dem Ladungssinn der

geladenen Körper abhängt, welche sie im Moment ihres Zusammentreffens besitzen, u. daß zuerst der Ausgleich der elektrostat. Ladungsprozesse erfolgt u. erst nachher das Einsetzen der chem. u. anderen Rkk. beginnt.

Elektropie u. Adsorption. Verf. unterscheidet 3 Arten von Adsorption: 1. Die direkte elektrostat. Adsorption, bei der die Adsorption direkt erfolgt; 2. die elektropie Adsorption, bei der die Ladung des Adsorbens nicht nur die Bedeutung eines elektrostat. Anziehungsmittels, sondern gleichzeitig die Bedeutung einer Energie besitzt, welche befähigt ist, das Substrat chem. primär umzuwandeln; 3. die elektropie Regenerationsadsorption, bei der die elektrostat. Ladung ebenfalls die Bedeutung einer Energie besitzt, welche primär die chem. Umwandlung des Substrats zu bewirken vermag, u. bei der sich der entgegengesetzte Vorgang wie bei der elektropen Adsorption vollzieht. — **Chemoskopie.** Da die elektropen Substanzen elektrostat. Ladungen anzuzeigen befähigt sind, wirken sie als Elektroskope. Vf. bezeichnet sie als Chemoskope. Ein jedes Chemoskop ist auf ein bestimmtes Potential eingestellt, u. es gibt solche, welche auf positive, u. solche, welche auf negative Ladungen eingestellt sind. Diese Eigenschaften der Chemoskope ermöglichen ihre Anwendung zur Ladungsqualimetrie u. Ladungsquantimetrie. Es werden mit den Chemoskopen direkt diejenigen Potentiale gemessen, welche durch die Ladungsstoffe in W. erzeugt werden. Auf das absol. Vorzeichen der elektr. Ladung kann somit aus den Maßresultaten auf indirektem Wege durch Rückschluß gefolgert werden. (Biochem. Ztschr. 138. 344—396. Budapest, Univ.)

LINHARDT.

L. Karczag und F. Sternberg, Über Elektropie. II. *Elektropie durch Zellladungen, Chemoskopie der Zellen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. suchen durch eine Reihe von Verss. darüber Aufschluß, ob Zellen u. Zell- bzw. Körpersäfte imstande sind, die elektropie Umlagerung der Farbstoffe u. Carbinole zu bewirken, u. in welcher Richtung die elektropie Umlagerung innerhalb des tier. Organismus erfolgt. Die Ladungsqualimetr. u. quantimetr. Verss. sollten dann über den elektr. Zustand der Zellen Aufschluß geben. *Rote Blutkörperchen* besitzen eine negative elektrostat. Ladung, welche in W. ein stärker negativ geladenes Feld als *Fuchsin-S* u. *Wasserblau* u. ein gleich starkes als *Lichtgrün* erzeugen. Weiße Blutzellen besitzen ebenfalls eine negative elektrostat. Ladung, deren Stärke oberhalb des *Fuchsin-S* u. allem Anscheine nach unterhalb des *Wasserblaus* liegt. — Verss. mit Haut u. Ovarien von Fröschen sprechen für die stark negative Ladung dieser Organe. (Biochem. Ztschr. 138. 397—403. Budapest)

LINHARDT.

L. Karczag und J. Vándorfy, Über Elektropie. III. *Die Chemoskopie von Körperflüssigkeiten.* (II. vgl. vorst. Ref.) Vff. berichten über die elektropie Wrkg. des *Blutserums* sowie anderer Körperflüssigkeiten. Die Farbstoffe werden durch Serumzusätze entfärbt u. aus dem farblosen Zustand durch HCl regeneriert. Verss. mit dem Ultrafiltrate zeigten, daß in dem Alkaligehalt des Blutserums ein Faktor zu erblicken ist, welcher sich in den Entfärbungen der Farbstoffe neben den Serumkolloiden in eminenter Weise betätigt. (Biochem. Ztschr. 138. 404—407.)

LINHARDT.

L. Karczag und K. Hajós, Über Elektropie. IV. *Chemoskopie der Bakterien.* (III. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben die Anwendung der Chemoskopie auf bakteriolog. u. serolog. Gebiete untersucht u. eine Ladungsreihenfolge der Bakterien aufgestellt. (Biochem. Ztschr. 138. 408—11.)

LINHARDT.

L. Karczag und L. Paunz, Über Elektropie. V. *Die Vitalchemoskopie.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Farbstoffe wurden im allgemeinen durch keine lebende Zelle aufgenommen, u. die umgelagerten Carbinole wurden von gewissen histolog. Elementen durch Adsorption abgefangen. Auf Grund der beobachteten Adsorption der Carbinole wurden Vff. in die Lage gesetzt, die negative Ladungsstärke der Zellen bzw. Zellkolloide des tier. Organismus abzuschätzen. Sie wandten die Reagens-

glaschemoskopie method. auf vitale Verhältnisse an u. arbeiteten somit die Methode der *Vitalchemoskopie* aus, welche die Bedeutung einer neuen indirekten *Vitalfärbungsmethode* besitzt. Auf Grund der Ergebnisse halten sich Vff. zu der Annahme berechtigt, daß die Gesetze der Kontaktpotentiale das Leben der Zelle eher richtend beeinflussen als die chem. Gesetze. Das Vitalpotential der schwächst negativ geladenen Elemente des Tierorganismus entspricht ungefähr dem der Gelatine in W. Beim Tode der Zelle findet ein Potentialsturz statt, so daß die negative elektr. Ladung der stärkst negativ geladenen Zellen unterhalb der Ladungsstärke der Sulfosäuren fällt. (Biochem. Ztschr. 138. 412—428.) LINHARDT.

L. Karczag, *Über Elektropie. VI. Zusammenfassung u. kurzer Ausblick.* (V. vgl. vorst. Ref.) Übersichtliche Zusammenfassung der vorhergehenden 5 Arbeiten. Zwischen den Ladungsstoffen bestehen aus elektrostat. Gründen keine absol. qualitativen Differenzen, sondern nur quantitative, welche nicht von der chem. u. physik. Beschaffenheit der Ladungskörper, sondern ausschließlich vom Sinn u. der Größe der anwesenden elektrostat. Ladung abhängen. Ladungsäquivalente der verschiedensten Stoffe müssen daher in einem bestimmten System durcheinander substituierbar sein. — Die Histotropie ist eine Erscheinung der elektrostat. Elektrizität. Sie besitzt zwei Hauptbedingungen: 1. Die Umwandlung aus dem Farbstoffzustand in die Carbinolform durch den Konditionalfaktor; 2. die elektrostat. Adsorption der Carbinole durch die schwächst negativ geladenen Bindegewebszellen durch den sog. Korrespondenzfaktor. (Biochem. Ztschr. 138. 429—40. Budapest, Univ.) LIN.

I. Pflanzenchemie.

H. Colin und H. Belval, *Die löslichen Kohlenhydrate des Getreidekorns während der Entwicklung.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1447; C. 1923. I. 1191.) Die kaum gebildeten Weizenkörner enthalten 1% freien reduzierenden Zucker, 6% eines nicht vergärenden Lävulusans (= „Lévosine“ von TANRET, (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 5. 724 [1891]), Rohrzucker u. eine links drehende Verb. Dextrine fehlen. — Mit zunehmender B. von Stärke nehmen die niederen Kohlenhydrate ab. Im reifen Korn ist nur noch 0,15% freier Zucker, 0,4% krystallis. Zucker u. 0,4% Lävulusan. Dextrine fehlen dauernd. Man kann die Zwischenstufen zwischen Zucker u. Stärke nicht isolieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 343—46. Paris.) MÜLLER.

A. Policard und G. Manganot, *Über den Zustand des Öles in der Reservazelle der Ölfrüchte. Das keimende Korn.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1841; C. 1923. III. 630.) Im sich entwickelnden Ricinussamen ist das Öl anfangs noch fast homogen, aber an dem Rand des Tropfens schon in kleinste Tröpfchen verteilt. Bei der Reifung sieht man alle Übergänge von homogenen Tröpfchen über zerteilte kleinste Kügelchen zu einem reichlicheren Cytoplasma („Ölplasma“), in dem verschieden große Öltropfen diffus verteilt sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 346—48. Paris.) MÜLLER.

St. Jonesco, *Über das Vorkommen von Anthocyanidinen in freiem Zustand in den Früchten von Ruscus aculeatus und von Solanum Dulcamara.* Vff. weist in obigen Beeren freie Anthocyanidine nach, die sich neben den Anthocyanen im roten, die Frucht färbenden Pigment finden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 168—71. 1921.) BEHLE.

Marc Bridel und Camille Charaux, *Das Centaurein, ein neues Glucosid, isoliert aus den Wurzeln von Centaurea jacea L.* Das neue Glucosid, für das Verf. den Namen *Centaurein* vorschlagen, wird aus der Wurzel, am besten aus deren Rinde, mit sd. 90% ig. A. ausgezogen. Es wird durch kein bekanntes Ferment hydrolysiert, bildet ein krystallin. blaßgelbes Pulver. Mol.-Gew. zwischen 500 u. 550. Es verliert bei 50% im Vakuum 9,96% W. u. besitzt keinen scharfen F., Erweichen

bei 150–160°, anscheinendes Schmelzen bei 190–200°. Das wasserfreie Centaurein hat $\alpha_D - 85^\circ$ in CH_3OH , schm. auf dem bloc Maquenne sichtlich bei 175°. Fast unl. in W., Ä., Chlf., goldgelb l. in 5%ig. NaOH . Ll. in 30 Teilen sd. W. (Umwandlung), sd. 95%ig. A., sd. Aceton u. k. CH_3OH . Wird durch 5%ig. H_2SO_4 hydrolysiert zu *Centaureidin* u. *Glucose*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 833–35. 1922. Journ. Pharm. et Chim. [7] 27. 409–19.)

BEHRLE.

M. Bridel und C. Charaux, *Das Centaureidin, Spaltungsprodukt des Centaureins, Glucosids der Wurzeln von Centaurea jacea L.* (Vgl. vorst. Ref.) Das *Centaureidin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8 = \text{C}_{15}\text{H}_7\text{O}_6(\text{OCH}_2)_3$, entsteht aus Centaurein neben Glucose nach der Gleichung: $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_{18} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$. Krystallin. gelbes Pulver, u. Mk. Nadelchen. Verliert im Vakuum (50°) 7,98% W. in 18 Stdn., F. 197–198° (nicht kor.). wasserfrei (bloc maquenne) F. 203°. Unl. in W., l. in CH_3OH , A., Eg., Phenol, swl. in Ä., Chlf., Bzl., l. in NH_3 u. Carbonaten. Die gelbe Farbe u. andere Eigenschaften lassen auf ein Flavonderiv. schließen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1168–70. 1922. Journ. Pharm. et Chim. [7] 28. 5–13.)

BEHRLE.

J. Banedo, *Über die Lupinenalkaloide.* (Vgl. DAVIS, Arch. der Pharm. 235. 199.) Vf. gibt eine neue Extraktionsmethode an. 3½ kg Lupinenmehl werden in einem großen Glasgefäß mit 95%ig. A., dem 1% konz. HCl zugesetzt ist, extrahiert. Die alkoh. Fl. werden am Wasserbade abdest. u. der ölige Rückstand in W. gel., mit Ä. extrahiert, bis sich der Ä. nur noch schwach färbt. Dadurch werden Fettstoffe u. Phytosterine abgetrennt u. nur der alkal. Teil bleibt übrig. Zu dieser Fl. gibt man Soda im Überschuß, schüttelt mit Chlf. bis zur Lsg., trocknet die Lsg. mit entwäss. Glaubersalz, filtriert u. dest. das Lösungsm. ab. Der Rückstand wird am Wasserbad bis zur Entfernung des Chlf. erhitzt. Es verbleiben 36–40 g einer festen M., die, mehrmals aus PÄe. umkrystallisiert, Krystalle, F. 92–95°, liefert. Das Prod. ist inaktives *Lupinin*. Die Zers. beim Schmelzen, die DAVIS bemerkt hat, ist nur geringfügig, das Prod. sd. bei 360–365°, Kp_{18} 233–234°. Durch Erhitzen auf 180° mit H_2SO_4 u. Eg. wird das *Lupinin* nicht verändert. Ist gegen CrO_3 beständig u. wird von Permanganat unter Verbrauch von 2 Mol. oxydiert. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 527–30. 1922. Madrid.)

SCHMELKES.

D. Ackermann, F. Holtz und H. Reinwein, *Reindarstellung und Konstitutionsermittlung des Tetramins, eines Giftes aus Aktinia equina.* Die Aktinien wurden erschöpfend ausgekocht, das sirupöse Extrakt nach Verd. mit W. bei schwach phosphorsaurer Rk. mit Gerbsäure gereinigt u. die Phosphorwolframsäurefällung in drei Ag-Fractionen u. die Lysinfraktion aufgeteilt; letztere enthält das gesuchte Aktiniengift. Es wird über das Pikrat gereinigt, das reichlich vorhandene K-Salz als K_2CO_3 abgeschieden, dann das Gift mit n-HCl aus alkoh. Lsg. beim Eindampfen als Chlorid gewonnen, aus h. absol. A. umkrystallisiert. *Chloraurat*, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}\cdot\text{AuCl}_4$; gelbe Nadeln. *Chloroplatinat*, $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\cdot\text{PtCl}_6$; orangegelbe Oktaeder; wl. in W., unl. in absol. A. *Pikrat*, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\cdot\text{O}$; lange Nadeln. *Chlorid*, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NCl}$; ll. in h. A., wll. in k. absol. A.; äußerst hygroskop. — Das Chlorid ist opt.-inakt. u. läßt sich mit Dimethylsulfat nicht weiter methylieren. Es kann sich nur um *Tetramethylammoniumhydroxyd* handeln. — Die Base verursacht typ. Curarewrkg., in höheren Dosen schnellen Tod durch Lähmung. (Ztschr. f. Biologie 79. 113–20. Würzburg, Univ.)

WOLFF.

Charles E. Sando, *Bestandteile des wachsähnlichen Überzuges auf der Oberfläche des Apfels.* Aus den Schalen zweier einander sehr nahestehender Apfelvegetarietäten, Ben Davis u. Black Ben Davis, wurde nach schnellem Trocknen durch Extraktion mit Ä. u. Entfernung des Farbstoffs aus dem Rückstand der äth. Lsg. mittels k. 80%ig. Acetons eine fast farblose M. gewonnen, die zunächst durch PÄe. in 2 Bestandteile getrennt werden konnte. Der l. Anteil wurde nach Verjagen des Lösungsm. durch wiederholtes Ausziehen mit kleinen Mengen k., dann

w. PAe. weiter zerlegt in Fraktionen von verschiedenem F. Die Hauptmenge, F. 63°, erwies sich als das bereits von POWER u. CHESNUT (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1509; C. 1920. III. 554) wahrscheinlich gemachte *Triacontan*, $C_{30}H_{62}$, das durch Erhitzen mit alkoh. KOH bis zum F. 63,5–64° gereinigt werden konnte. An Menge am nächsten kam ihm eine Fraktion vom F. 80–81,5°, die ebenfalls mit alkoh. KOH behandelt u. schließlich aus absol. A. kristallisiert wurde, F. 81,5 bis 82°, die hierdurch, durch die Analyse u. die Acetylverb. vom F. 44–46° als *Dimyristylcarbinol*, $(C_{13}H_{27})_2CH\cdot OH$, (vgl. KIPPING, Journ. Chem. Soc. London 63. 452) sich erwies. Die zwischenliegenden 6 Fraktionen (FF. 70°, 70–71,5°, 75–76°, 75–77°, 77–78°, 79–79,5°) wurden bisher nur in zu näherer Unters. unzureichender Menge gewonnen.

Aus dem in PAe. unl. Anteil wurde in Form eines Na-Salzes (bei Lösen in 95%ig. A. mit etwas NaOH) ein bisher unbekannter Alkohol, *Malol*, $C_{30}H_{48}O_3$, isoliert, der, aus der alkoh. Lsg. durch h. verd. HCl abgeschieden, aus verd. A. in haarfeinen Nadeln, aus absol. A. in glänzenden Prismen kristallisiert. F. 280–282° bei langsamem, 284–285° bei schnellem Erhitzen, rechtsdrehend mit Mutarotation, ll. in sd. 95%ig. u. absol. A., wl. in Ä., Chlf., Essigester, Aceton, Eg., fast unl. in W. u. PAe.; gibt die Liebermann-Salkowskische Cholesterinrk. *Na-Salz*, $C_{30}H_{47}O_3Na$, wl. in W. — *Diacetylmalol*, $C_{30}H_{46}O_3(C_2H_5O)_2$, feine Nadeln (aus PAe.), F. 199–200°, dann wieder fest u. bis 300° nicht geschm., rechtsdrehend. — *Monoacetylmalol*, $C_{30}H_{47}(C_2H_5O)$, aus dem vorigen durch Kochen in 70%ig. A., kleine Nadeln, F. unscharf 279–281° (Zers.). — *Monomethylmalol*, $C_{30}H_{47}O_3(CH_3)$, mit CH_3J u. C_2H_5ONa , F. 170,5–171,5°. — *Acetylmethylmalol*, $C_{30}H_{46}O_3(CH_3)(C_2H_5O)$, F. 243–244°. — Das Malol erscheint als niedrigeres Homologe der aus Oliven-, bezw. Prunusblättern isolierten Alkohole $C_{31}H_{50}O_3$, des Oleanols (vgl. POWER u. TUTIN, Journ. Chem. Soc. London 93. 891; C. 1908. II. 255) u. des Prunols (vgl. POWER u. MOORE, Journ. Chem. Soc. London 97. 1099; C. 1910. II. 399.) (Journ. Biol. Chem. 56. 457–68. Washington, U. S. Dep. of agric.) SPIEGEL.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

N. Cholodnyj, *Zur Frage über die Beeinflussung des Protoplasmas durch mono- und bivalente Metallionen*. Verss. mit Chloriden der Alkali- u. Erdalkalimetalle an der Protoplasmabewegung der Wurzelhaare von *Trianea bogotensis*. Alkaliionen wirken giftig (K u. $NH_4 > Na$) durch Änderung der Plasmakonsistenz, B. von Klümpchen, Verlangsamung bis völlige Aufhebung der Strömung, zuletzt auch Absterben des Protoplasmas. Diese Veränderungen sind eine Zeit lang umkehrbar u. durch gleichzeitige oder nachherige Einw. bivalenter Ionen aufhebbar. Erdalkalimetallionen sind, außer vielleicht Ca , gleichfalls giftig, aber den Alkaliionen antagonist. (Beih. z. botan. Zentralbl. 39. 231–38; Ber. ges. Physiol. 19. 173–74. Ref. WALTER.) SPIEGEL.

N. Cholodnyj, *Über den Einfluß der Metallionen auf den Geotropismus der Wurzeln*. (Vgl. vorst. Ref.). Alkaliionen (K u. $NH_4 > Na$) hemmen die geotrop. Krümmung oder lähmen die Krümmungsfähigkeit sogar für beträchtliche Zeit ganz, Ca u. Mg nicht. Auf das Wachstum wirkt K eher fördernd, Ca stark hemmend. (Beih. z. botan. Zentralbl. 39. 239–56 Kiew, Univ.; Ber. ges. Physiol. 19. 174. Ref. WALTER.) SPIEGEL.

E. und G. Nicolas, *Einfluß des Formaldehyds auf die höheren Pflanzen und die Chlorophyllsynthese*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 836; C. 1923. III. 1030.) An Bohnenkulturen stellen Verf. fest, daß bis zu 321 mg Formol (= ca. 125 mg CH_2O) pro Liter der Lsg. ein Nahrungsmittel bilden, da in Ggw. von Formol gezogene Pflanzen am Ende der Verss. ein höheres Gewicht aufwiesen als ohne CH_2O gelassene. Bis zu 803 mg/l beobachtet man noch eine gewisse

Entw. der Pflanze; 1,605 g unterbinden jedes Wachstum. Ebenso ist aus den Verss. zu ersehen, daß der *Formaldehyd* eine Giftwrg. ausübt, solange kein oder ungenügend Chlorophyll vorhanden ist; sobald das Chlorophyll seine photokatalyt. Rolle spielen kann, wird der Einfluß förderlich (für die angegebene Dosis von 321 mg Formol). Letztere Tatsache scheint geeignet, das Verh. von CH_2O bei der Kohlenstoffassimilation in Pflanzen zu erklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1437—39. C. r. soc. de biologie 87. 1315—18. 1922.)

BEHRLE.

George G. de Bord, *Gewisse Phasen des Stickstoffstoffwechsels in Bakterienkulturen.*

Bei *Bac. pyocyaneus*, *subtilis*, *botulinus* u. *sporogenes* wurde in Ggw. von Glucose in Peptonnährboden erhöhte B. von Amino-N festgestellt, dem als Zeichen gesteigerter Proteolyse höhere Bedeutung als dem $\text{NH}_3\text{-N}$ zukommt. Da einige Bakterien Glucose ohne nennenswerten Anstieg der $[\text{H}^+]$ zersetzen, ist diese kein Maßstab für solche Zers. in beliebigen Kulturen. (Journ. of bacteriol. 8. 7—45. Boston [Mass.], HARVARD med. school; Ber. ges. Physiol. 20. 144. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

H. J. Sears und John J. Putnam, *Gasbildung durch Bakterien in Symbiose.*

Durch das Zusammenwirken zweier an sich gegen Lactose, Saccharose u. Mannit unwirksamer Bakterienarten kann es zu B. von Gas kommen, wenn von den Symbionten einer ein Säurebildner ist, der das Kohlenhydrat angreift, der andere ein Gasbildner, der zwar dem Kohlenhydrat u. den Endprodd. der durch jenen verursachten Gärung gegenüber unwirksam ist, daher auch allein auf Kulturen, in denen jener gewachsen war, kein Gas erzeugt, aber aus Zwischenprodd. der durch den Säurebildner bewirkten Spaltung Gas bildet. Der Nachweis von Gas in Nahrungsmitteln, W. usw. beweist daher nicht ohne weiteres die Ggw. von *B. coli*. (Journ. of infect. dis. 32. 270—79. Portland, Univ. of Oregon med. school; Ber. ges. Physiol. 20. 144—45. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

F. W. Tilley, *Variationen in der Schwefelwasserstoffbildung durch Bakterien.*

Wie für *B. von Indol* sind auch für *B. von H_2S* verschiedene Peptonarten ungleichwertig, sogar verschiedene Proben desselben Präparats zeigten Unterschiede. Vor Prüfung neuen Kulturmaterials mit unbekanntem Bakterien muß daher jenes erst mit bekannten u. erprobten Bakterienstämmen kontrolliert werden. — Bei Verss. mit einheitlichem Peptonmaterial ließen sich *Schweinepestbacillen* u. *Typhusbacillen* in 2 Gruppen teilen, von denen eine H_2S entwickelt, die andere nicht. (Journ. of bacteriol. 8. 115—20. Washington, U. S. Dep. of agricult.; Ber. ges. Physiol. 20. 144. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

Margaret Hotchkiss, *Studien über Salzwirkung. VI. Die fördernde und hemmende Wirkung gewisser Kationen auf das Bakterienwachstum.* (V. vgl. WINSLOW u. HOTCHKISS, Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 314 [1922].)

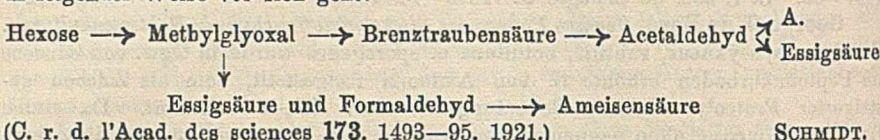
Relativ unschädlich (für Wachstum von *B. coli* in 1%ig. Lsg. von „Bactopecton“) sind Salze der Alkali- u. alkal. Erdmetalle, die in molaren Konz. von 2—0,05 das Wachstum nicht unterdrücken, dabei teilweise in optimalen Konzentrationszonen es fördern. Als giftig, in 0,01—0,00001 molarer Konz. das Wachstum hemmend, zeigten sich Salze von Schwermetallen. Einige von diesen (Ce, Ni, Pb, Hg, Sn, Ti, Zn als Chloride) zeigten in niederen Konz. Förderung, bei wenig höheren starke Giftigkeit. Diese beruht meist auf dem Kation selbst, nicht auf der $[\text{H}^+]$. Letztere nimmt sowohl in der ersten wie in der zweiten Gruppe bei Wachstum im allgemeinen ab. (Journ. of bacteriol. 8. 141—62. New Haven, YALE school of med.; Ber. ges. Physiol. 20. 143—44. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

E. Anbel, *Wirkung des Bacillus pyocyaneus auf Asparagin.* Bei der Einw. des *Bacillus pyocyaneus* auf *Asparagin* wurden *Äpfel-, Fumar-, Propion-* u. *Ameisensäure* nachgewiesen. Bernsteinsäure konnte nicht gefunden werden, sie kommt bei der Aufspaltung aber wahrscheinlich als Zwischenprod. vor, da mit

NH_4 -Succinat als N-Quelle genährte Bakterien Propion- u. Ameisensäure bildeten (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 179—181. 1921.) BEHRLE.

E. Aubel, *Abbau der Glucose und Fructose durch den Bacillus pyocyaneus*. (Vgl. vorst. Ref.) Züchtet man den Bacillus pyocyaneus in einem Medium, das 5% Hexose enthält, so findet man konstant als Abbauprod. A., Essigsäure u. Ameisensäure, bei der Fructose auch Milchsäure. Vf. nimmt an, daß der Abbau in folgender Weise vor sich geht:



R. Cambier und E. Aubel, *Kultur von Bakterien auf einem chemisch bekannten Nährboden, dessen Grundlage die Brenztraubensäure ist. Abbau der Brenztraubensäure*. Als Nährboden diente folgende Mischung: Brenztraubensaures Na 20 g NH_4Cl 5 g, K_2HPO_4 1 g, MgSO_4 1 g, W. ad 1000 g. Bac. pyocyaneus, fluorescens (FLÜGGE) u. Bact. coli sind darauf gewachsen; ersetzt man die Brenztraubensäure durch Milchsäure, so wuchs Bac. pyocyaneus gar nicht, Bac. fluorescens nicht regelmäßig. — Neben Bact. coli auf dem künstlichen Nährboden haben Vf. Bac. proteus vulg. auf Peptonwasser, das 20% brenztraubensaures Na enthält, gezüchtet u. in den Kulturen Essig-, Milch- u. Glykolsäure als Abbauprod. der Brenztraubensäure isolieren können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 71—73. 1922.) SCHMIDT.

3. Tierchemie.

Hans Fischer, *Über Porphyrinurie und natürliche Porphyrine*. Zusammenfassende Übersicht über die teils früher publizierten (vgl. H. FISCHER u. HILGER, Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 167; C. 1923. III. 1037), teils im Druck befindlichen Arbeiten. Das von KÄMMERER (Klin. Wchschr. 2. 1153; C. 1923. IV. 317) bei der Fäulnis von Blut gefundene u. von Uro- u. Koproporphyrin verschiedene Porphyrin konnte kristallisiert u. nach Eingabe von Blut aus n. Kot erhalten werden. Trotzdem es für sich sensibilisierend auf Paramazien wirkt, verursacht Blutzufuhr an n. Personen keine abnorme Lichtempfindlichkeit. Die exogene Porphyrinbildung ist daher ohne Bedeutung für die Hämatorporphyrinurie, bei welcher Uro- u. Koproporphyrin ausgeschieden werden. Koproporphyrin läßt sich auch im n. Harn u. Kot animal. u. vegetabil. ernährter Menschen feststellen. Der mißlungene Nachweis von SCHUMM (Ztschr. f. physiol. Ch. 126. 170; C. 1923. III. 155) ist auf einen method. Fehler zurückzuführen, indem beim Trocknen der äth. Lsg. mit Na_2SO_4 geringe Porphyrinmengen ausfallen u. dem Nachweis entzogen werden, Koproporphyrin läßt sich auch im Fleisch nachweisen, wenn man dieses vorher faulen läßt. Da dieses Porphyrin sich aber auch bei fleischfreier Kost im Kot u. im Harn findet, muß es als ein n. Stoffwechselprod. angesprochen werden. Es entstammt offenbar dem Farbstoff des Muskels, dem *Myohämatin* von MAC MUNN (Journ. of. Physiol. 8. 60. [1887]), welches durch konz. H_2SO_4 u. durch Fäulnis in Koproporphyrin umgewandelt wird. Das Myohämatin findet sich im Muskel als Myohämoglobin, vereinigt mit einer Eiweißkomponente, welche beim Abbau in einen braunen Farbstoff umgewandelt wird, der zusammen mit dem Kotporphyrin ausgeschieden wird u. mit dem n. gelben Harnfarbstoff nahe verwandt, vielleicht sogar mit ihm identisch ist. Das gewöhnliche Hämoglobin wird in Bilirubin verwandelt u. liefert kein Porphyrin. Die normalerweise geringe B. von Koproporphyrin aus Myohämoglobin steigert sich in patholog. Fällen u. unter dem Einfluß bestimmter Gifte (Sulfonal, Pb), gleichzeitig zeigt sich dann auch ein vermehrter Eiweißabbau. Das in vermehrtem Maße auftretende Kotporphyrin wird durch Eintritt 4 weiterer Carb-

oxyle in das leichter ausscheidbare lichtgiftige Urinporphyrin verwandelt. Die Carboxylierung erfolgt voraussichtlich in der Niere, da sich im Blute Urinporphyrin spektroskop. nicht nachweisen läßt. Auch im Harn von Kaninchen konnte Koproporphyrin u. Urinporphyrin nachgewiesen werden. Der Fe-freie Farbstoff des Myohämoglobins besitzt eine COOH-Gruppe u. 2 O-Atome (vielleicht auch 2 Carboxylgruppen) mehr als das gewöhnliche Hämoglobin. Es besteht also bei den Säugetieren ein ähnlicher Dualismus wie bei den Pflanzen, wo neben dem Chlorophyll *a* das um ein O reichere Chlorophyll *b* nachgewiesen wurde. Aus Möveneierschalen konnte ein krystallisiertes Porphyrin erhalten werden, das dem Hämin näher steht als dem Uro- u. Koproporphyrin. Das aus Regenwürmern dargestellte Porphyrin ist von Hämato-, Urin- u. Koproporphyrin verschieden. Die Ähnlichkeit des Spektrum der Fe-haltigen Komplexsalze dieser Porphyrine deutet jedoch auf eine ähnliche Grundform, die vielleicht auch im Phylloporphyrin, dem Ätiohämin u. Ätioporphyrin enthalten ist. (Münch. med. Wchschr. 70. 1143—44. München, Techn. Hochsch.)

GUGGENHEIM.

H. Kämmerer, *Über Porphyrinbildung bei Lungengangrän und putrider Bronchiektasie*. Wie durch Fäulnis mit Mischkulturen aus Faeces so entsteht auch durch Einw. eines Gemisches aus dem fauligen Inhalt von Gangränen u. bronchiektatischen Höhlen auf Blutbouillonkulturen in reichlicher Menge Porphyrin aus dem Hämoglobin. Die bakteriolog. Unters. ergab die Anwesenheit von aeroben u. anaeroben Arten. Vf. hält es nicht für ausgeschlossen, daß durch den Zerfall des Blutfarbstoffs in dem gangränösen Gewebe u. die B. der tox. Porphyrine die Möglichkeit zu einer allgemeinen Vergiftung gegeben wird. — Zur Isolierung des Porphyrins aus der während 4—5 Tagen mit der Mischkultur bebrüteten Blutbouillonkultur wird die Fl. mit 30%ig. Essigsäure versetzt u. mit Ä. ausgeschüttelt. Das Porphyrin läßt sich der äth. Lsg. mit 20%ig. HCl entziehen. (Münch. med. Wchschr. 70. 1144—45. München, II. Med. Klinik.)

GUGGENHEIM.

Emil F. Terroine und **H. Berthélémy**, *Die Zusammensetzung des Körpers im Verlauf der Eireife beim roten Frosch (Rana fusca)*. Im Sommer nimmt die Gesamtmenge von Fett u. Lipoiden im Froschkörper zu u. bleibt vom September ab konstant bis zum Februar. Die Eier im Ovarium nehmen vom November ab stark an Fett u. Lipoiden zu. — Fett entsteht also nicht aus Eiweiß, sondern wandert im Körper. — Bei der Eiablage ist der Körper sonst fast fettfrei geworden, wie im äußersten Hungerstadium. (C. r. d. Acad. des sciences 177. 358—60. Paris.) MÜ.

4. Tierphysiologie.

Hans Simmel, *Die osmotische Resistenz der Erythrocyten*. (Vgl. SIMMEL u. EINSTEIN, Klin. Wchschr. 2. 1646; C. 1923. III. 1100.) Vf. betont die Notwendigkeit, bei derartigen Unterss. als hypoton. Fl. äquilibrierte Salzlsgg. zu verwenden. Er benutzt als Ausgangslsg. eine der Tyrodeschen Normal-lsg. angenäherte Lsg. von 8,2 g NaCl, 0,2 g KCl, 0,2 g MgCl₂, 0,2 g CaCl₂, 0,1 g NaH₂PO₄ u. 0,05 g NaHCO₃ in 1 Liter, $\Delta = 0,56-0,57$, mit W. weiter auf 0,7; 0,6; 0,5; 0,4; 0,3 u. unter Umständen noch auf 0,2 verd., u. zählt für n. Blut u. Blut von verschiedenen pathol. Zuständen die bei den betr. Konz. nach 1—2 Stdn. (Zimmertemp.) noch erhaltenen Erythrocyten aus. Die wenigen früher mit Sicherheit festgestellten Resistenzänderungen bei gewissen Krankheiten (Stauungsikterus, hämolyt. Ikterus, z. T. Magen-Darmcarcinom) werden auch nach dem neuen Verf. bestätigt. Dabei zeigte sich die Resistenzsteigerung des Stauungsikterus nicht durch Ausfall wenig resistenter Gruppen, sondern durch Zustandsänderung aller Erythrocyten bedingt; beim familiären hämolyt. Ikterus können für einzelne Familien charakterist. Resistenzbilder gefunden werden; Röntgenbestrahlung der Milz bei hämolyt. Ikterus bewirkt noch weiteren Abfall der Resistenz. — Bei perniziöser Anämie kann n.,

wenn auch stark verkleinertes Resistenzbild gefunden werden oder mäßige Änderung in beiden Richtungen. Chlorosen zeigen Zunahme der sehr hoch u. der sehr niedrig resistenten Erythrocyten auf Kosten der mittleren, Erschöpfungszustände mit leichter Anämie mehrfach Verminderung der resistenten. Genuine Polycythämie kann einfach vergrößertes, sonst n. Bild zeigen, Polyglobulie durch Stauung läßt die resistenten Erythrocyten stärker hervortreten. Frische Blutungsanämien zeigen verkleinertes, sonst n. Bild, subacute Blutungen verstärkte Resistenz, am stärksten ganz chron. Blutungen. Junge Erythrocyten sind nicht immer resistenter als alte. Ein zuverlässiges Unterscheidungsmerkmal zwischen gutartigen Magen-Darm-erkrankungen u. malignen Tumoren gibt die Resistenzprüfung nicht. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 142. 252—65. Jena, Med. Poliklin.) SPIEGEL.

Erich Möllenhoff, *Untersuchungen über Hämoglobinkristalle von Säugetieren*. Krystallograph. Unterrs. über Serumalbuminkristalle sowie Hämoglobinkristalle vom Pferd, Hund, Eichhörnchen, Hamster, Schwein. (Ztschr. f. Biologie 79. 93 bis 112. Münster i. W., Univ.) WOLFF.

L. Jean Bogert und E. D. Plass, *Placentaraustausch*. I. *Der Calcium- und Magnesiumgehalt des fötalen und mütterlichen Blutserums*. Der Vergleich von Nabelschnurblut mit dem gleichzeitig entnommenen mütterlichen Blut ergab auf 100 ccm 10,9 mg Ca im ersten, 9,1 mg Ca im zweiten. — Am Ende der Schwangerschaft hat die Mutter meist unternormalen Ca-Blutgehalt, während der des Neugeborenen übernormal ist. — Mg ist im fötalen u. mütterlichen Blut etwa gleich. (Journ. Biol. Chem. 56. 297—307. Detroit.) MÜLLER.

E. D. Plass und Edna H. Tompkins, *Placentaraustausch*. II. *Die verschiedenen Phosphorsäureverbindungen im mütterlichen und fötalen Blut*. (I. vgl. vorst. Ref.) Im fötalen Blut ist wenig, im Schwangerenblut eine übernormale Menge von Lipidphosphorsäure enthalten. Der anorgan. P ist am Ende der Schwangerschaft vermindert, beim Fötus ebenso hoch wie beim Kinde. — Der gesamte P ist bei der Mutter höher als beim Fötus. — Der organ. P ist im fötalen Serum höher als bei der Mutter. (Journ. Biol. Chem. 56. 309—17. Baltimore.) MÜLLER.

H. C. Gram und A. Norgaard, *Chloride und Leitfähigkeitsbestimmungen im Plasma*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 49. 263; C. 1922. III. 81.) Mit dem Ionometer von CHRISTIANSEN (Wien. klin. Wchschr. 35. 461; C. 1922. IV. 298) gemachte Analysen der Leitfähigkeit des Plasmas geben n. im Durchschnitt 0,653% NaCl. Schwankungen im Plasma lassen sich leicht nachweisen. Direkte Cl-Analyse ergab 0,613%. — Die Schwankungen bei Krankheiten verlaufen nach beiden Methoden genau parallel, sind also durch Elektrolytenverschiebungen, nicht durch Änderungen in der Konz. der Eiweißkörper bedingt. (Journ. Biol. Chem. 56. 429—38. Kopenhagen.) MÜLLER.

H. C. Gram, *Beobachtungen über Regulation des osmotischen Drucks*. (Leitfähigkeit, Chloride, Gefrierpunkt und Serumweißgehalt.) (Vgl. vorst. Ref.) Die Abnahme der Leitfähigkeit des Serums ist vom Salzgehalt abhängig. Er nimmt ab bei niedrigem Salzgehalt der Nahrung u. Vorhandensein von Exsudaten oder Transsudaten (Pneumonie, Ödeme) oder hohem Gehalt an Nichtelektrolyten (Diabetes. Urämie). — Nur in sehr seltenen Nephritisfällen ist Cl u. Leitfähigkeit erhöht. (Journ. Biol. Chem. 56. 593—624. Philadelphia.) MÜLLER.

Paul Spiro, *Über den Quellungs Zustand der Blutserumeiweißkörper*. Der Organismus hält den Kolloidzustand der Blutserumeiweißkörper unter n. Bedingungen auf einem Minimum der Quellung u. einem Maximum der Entquellung; dadurch erzielt er ein Minimum der spezif. Viscosität des Blutserums, somit ein Maximum der Erleichterung für sich selbst. (Klin. Wchschr. 2. 1744—47. Frankfurt a. M., Med. Klin.) WOLFF.

E. F. Terroine, P. Fleuret und Th. Stricker, *Die Rolle der mangelhaften*

Eiweißstoffe in der Deckung des Minimalstickstoffbedarfs. Hält man ein wachsendes Schwein bei einer Nahrung, die reichlich den energet. Bedarf deckt, den Bedarf an Mineralsubstanzen u. Vitaminen gleichfalls deckt, aber infolge Mangels an Eiweiß die N-Abgabe auf ein Minimum reduziert, so zeigt sich bei Zugabe von Gelatine oder NH_4 -Citrat zur Nahrung eine stets beträchtliche, aber individuell schwankende Besserung des N-Haushaltes. Dabei zeigt sich stets Gelatine dem NH_4 -Salz überlegen. Ihre Bedeutung kann also nicht lediglich in der Gewährung von Amino-N erblickt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 496—98.) SF.

Agnes Fay Morgan und Helen D. Stephenson, Biologische Nahrungsbestimmungen. III. Wechselnder Gehalt der Kugelartischocke an Vitamin A und B bei verschiedenen Preß- und Trocknungsverfahren. (II. vgl. Amer. Journ. Physiol. 64. 538; C. 1923. III. 505.) Der eßbare Teil französ. Artischocken ist, frisch gekocht, reich an Vitamin A, so daß 0,36 g des trockenen Materials täglich zur Erhaltung des n. Rattenwachstums genügen; der Gehalt an Vitamin B ist geringer, so daß zur gleichen Wrkg. mindestens 0,72 g nötig sind. Bei Einw. von 7,5 kg Druck 60 Min. lang sinkt der Wert für Vitamin A auf ca. 50%, ebenso wenn man 3 Tage lang je 1 Stde. die Artischocke einem Wasserbad bei atmosphär. Druck aussetzt. Für Vitamin B sind die entsprechenden Resultate nicht genau zu bestimmen gewesen, da die Tiere nicht die notwendigen größeren Mengen fraßen. Trocknet man den eßbaren Teil bei 70°, so sind 0,47 g als ausreichende Quelle für Vitamin A u. 2 g für Vitamin B erforderlich. (Amer. Journ. Physiol. 65. 491 bis 502. Berkeley, Univ. v. Californien.) WOLFF.

Randoin, Studie über die Vitamine bei den Mollusken. Über das Vorhandensein des antiskorbutischen Faktors in der Auster. Selbst in der ungünstigen Laichzeit zeigten Austern in Menge von 15 g täglich genügend Faktor C, um den Ausbruch von Skorbut bei Meerschweinchen, die sonst skorbutmachende Nahrung erhielten, zu verhindern. Im Winter ist sicherlich noch besseres Ergebnis zu erwarten. Die Ggw. von C in der Auster dürfte mit ihrer Ernährung (mkr. Planktonorganismen, besonders Diatomeen) in Verb. stehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 498 bis 501.) SPIEGEL.

E. Poulsson, Über das fettlösliche Vitamin und Dorschlebertran. Bestätigung der Bedeutung des fettlöslichen Vitamins u. der bei seinem Fehlen auftretenden Krankheitserscheinungen. Die unbedingt nötigen Mengen zur Beseitigung avitaminöser Zustände sind von Milch 2 ccm täglich, von Butter 20—30 cg, von Lebertran aber nur 1—2 mg. Falls die Muttermilch vitaminarm ist, kann man durch Lebertranfütterung der Mutter diesen Mangel beseitigen. Das Vitamin A findet sich in den nichtverseifbaren Bestandteilen des Tranes. Von einem von Vf. angegebenen Präparat, das bei Ratten schon in Mengen von $\frac{1}{100}$ mg täglich wirkt, waren ca. 80% unwirksame Stearine. (Norsk magaz. f. laegevidenskaben 84. 35—48. Kristiania, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 107—8. Ref. SCHOLZ.) SPIEGEL.

C. H. Werkman, Immunologische Bedeutung der Vitamine. I. Einfluß des Vitaminmangels auf die Produktion spezifischer Agglutinine, Präcipitine, Hämolytine und Bakteriolytine bei Ratte, Kaninchen und Taube. — II. Einfluß des Vitaminmangels auf die Widerstandsfähigkeit von Ratte, Kaninchen und Taube gegen Bakterieninfektionen. Tiere, die nach Fütterung mit von Vitamin A u. B freier Kost ausgebildete Ausfallerscheinungen zeigten, reagierten auf Behandlung mit Antigenen mit n. Produktion von Antikörpern. Ihre verminderte Resistenz gegen Bakterieninfektion kann also nicht auf Hemmung der B. von Abwehrstoffen beruhen. — Diese Resistenzverminderung zeigte sich bei allen 3 Tierarten gegenüber Infektion mit Milzbrandbacillen oder Pneumokokken sowohl bei Fehlen von A wie bei dem von B. (Journ. of infect. dis. 32. 247—54. 255—62. Ames, Iowa State coll.; Ber. ges. Physiol. 20. 108—9. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

P. M. Suski, *Beschleunigt Salzzufuhr bei avitaminösen Tieren den Ausbruch nervöser Störungen?* (Vgl. Biochem. Ztschr. 137. 405; C. 1923. III. 1045.) Die nach verstärkten Kohlenhydratzufuhren auftretenden Störungen bei avitaminösen Tauben stellen eine spezif. Wrkg. des gestörten Kohlenhydratstoffwechsels dar. Salze oder andere Verbb., z. B. *Harnstoff*, können diese Erscheinungen nicht auslösen. (Biochem. Ztschr. 139. 253—57. Berlin, Pathol. Inst. d. Univ.) WOLFF.

P. M. Suski, *Kann ultraviolettes Licht die Ausbildung der avitaminösen hypochromen Anämie verhindern.* (Vgl. vorst. Ref.) Bestrahlungen mit ultraviolettem Licht verzögern die Ausbildung der avitaminösen Anämie oder verhindern sie ganz. (Biochem. Ztschr. 139. 258—60. Berlin.) WOLFF.

Emil Aberhalden und Ernst Wertheimer, *Weitere Studien über Autoxydationen bzw. Oxydoreduktionsvorgänge.* V. Mitteilung. (IV. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 199. 336; C. 1923. III. 952.) Das Reduktionsvermögen des wärme-starren Muskels nimmt sehr stark zu, es beträgt ca. das 3—4fache des n. Muskels. Das gleiche ist bei dem totenstarren u. dem chem.-starren Muskel (z. B. durch Chlf., Chinin, Coffein, Rhodansalze usw.) der Fall. Auch bei der gewöhnlichen Kontraktion bzw. der tetan. Reizung besitzt der gereizte Muskel stets ein mindestens doppelt so großes Reduktionsvermögen wie der n. Diese Zunahme an Reduktionsvermögen wird verursacht durch das Auftreten neuer Sulfhydrylgruppen, die fest an die Muskelfaser gebunden sind. Ihre Vermehrung ist zweifellos schon nach kurzer tetan. Reizung nachweisbar (bei der Starre sind sie mindestens um das dreifache vermehrt), ist aber unabhängig von Veränderungen der Rk. *Cystin* dient als H-Überträger u. -Acceptor. Es wird ein Modell für ein thermostabiles Oxydoreduktionssystem angegeben. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 200. 176—93. Halle a. S., Univ.) WOLFF.

Otto Warburg und Seishi Sakuma, *Über die sogenannte Autoxydation des Cysteins.* (Vgl. ABDERHALDEN u. WERTHEIMER, vorst. Ref.) Die bisher als Autoxydation des Cysteins beschriebene Erscheinung ist eine Metallkatalyse, beruhend auf Oxydation u. Red. einer komplexen Cystein-Metallverb. Dieses Ergebnis befestigt die Theorie der Atmung noch weiter. Denn der einzige Fall, in dem HCN die Oxydation eines schwermetallfreien Systems antikatalyt. zu hemmen schien, ist nunmehr als Schwermetallkatalyse erkannt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 200. 203—6.) WOLFF.

Emile F. Terroine und St. J. Przylecki, *Die Rolle des Pankreassaftes bei der Verdauung der Eiweißstoffe. Relative Wichtigkeit des Trypsins und des Erepsins.* Nicht durch Kinase aktivierter Pankreassaft greift die n. Prodd. der Magenverdauung an, bei Zusatz von Kinase beschleunigt. Das Pankreaserepsin erscheint mindestens ebenso wichtig wie das Pankreastrypsin, doch hängt ihre relative Wichtigkeit von dem Grade der vorherigen Magenverdauung ab; war diese schwach, so spielt Trypsin die vorwiegende Rolle, sonst nur eine geringe. Diese tritt bei fortschreitender Pankreasverdauung gegen die des Erepsins immer weiter zurück. Arch. internat. de physiol. 20. 377—96. Straßburg, Fac. des sciences; Ber. ges. Physiol. 20. 64. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

M. Aiazzi Mancini und P. Pieraccini, *Experimentaluntersuchungen über die Speichelverdaubarkeit des sogenannten altbackenen Brotes.* Bei gleich langem (1 Min.) Kauen wurde in künstlich getrocknetem u. spontan altbacken gewordenem Brote weniger Zucker gebildet als in frischem. Wurde das Kauen aber bis zum Eintritt des Deglutitionsreizes fortgesetzt, so erforderte das Brot um so mehr Zeit u. Kaubewegungen, je älter es war, wobei zugleich die B. von Zucker wuchs mit einem Maximum bei 4—5 Tage altem Brote. Die Speichelverdaulichkeit wächst also mit dem Altbackenwerden. (Ann. d'ig. 32. 735—51. Florenz, Ist. di studi sup.; Ber. ges. Physiol. 20. 41—42. Ref. GÜNTHER.) SPIEGEL.

E. O. Folkmar, *Untersuchungen über das Schicksal einiger Kohlenhydrate im Organismus, mit besonderer Berücksichtigung permanenter intravenöser Injektion.* Bei permanenter Injektion durch die Vena jugularis oder lienalis, wobei der Körper in der Zeiteinheit nur mit kleinen Mengen belastet, die Zufuhr also der natürlichen Resorption aus dem Darmkanal vergleichbar wird, wurde von *Pentosen* durch den Harn ca. $\frac{1}{3}$, mit dem Stuhl nichts ausgeschieden; Darmbakterien können jene spalten. — Von *Galaktose* wurden 1–2 g pro kg in 24 Stdn. leicht aufgenommen ohne Zuckerausscheidung u. nennenswerte Vermehrung des Blutzuckers. *Lactose* wurde quantitativ bei kleinen wie bei großen Mengen mit dem Harn ausgeschieden. — Für *Maltose* wurde Spaltung durch Maltase bestätigt, sie wurde bei der erwähnten Darreichungsart besonders gut ausgenutzt. — *Saccharose* wird unter Umständen nicht unbedeutend retiniert, B. von Saccharase im Blute ist aber nicht anzunehmen; Ausscheidung durch Speichel oder den Magendarmkanal erfolgt nicht. Bei großer Zufuhr dieses Zuckers entstanden Nierenschäden, bei sehr großer erfolgte der Tod, wobei große Mengen unverändert in verschiedene Organe u. in Ascitesfl. abgelagert waren. — *Raffinose* wurde vollständig ausgeschieden.

Bei Prüfung der Frage, ob *A.* zu den intermediären Stoffwechselprod. der Kohlenhydrate gehört, wurden nach gleichzeitiger Injektion von Glucose u. Zymase ins Blut oder subcutan keine nachweisbaren Mengen *A.* gefunden, bei erhöhter Zufuhr leicht spaltbarer Zucker, noch mehr bei gleichzeitiger Zugabe von Preßhefe aber größere Mengen im Blute. Es wird daraus gefolgert, daß die kleinen „n.“ Mengen *A.* im Blute auf zufälligen Zerss. von Kohlenhydraten beruhen, nicht auf Wrkg. einer Alkoholase. (Bibliotek f. laeger 115. 120–25; Ber. ges. Physiol. 20. 47–48. Ref. SCHOLZ.)

SPIEGEL.

Ralph H. Major, *Studien über Zuckertoleranz.* Nach Darreichung von Traubenzucker (100 g oder 1,5 g pro kg) steigt die Blutzuckerkurve bei Diabetes am höchsten u. fällt, besonders bei alten Leuten, nur langsam ab, ähnlich bei akuter Nephritis, wo aber kein Zucker in den Harn übergeht. Thyreoidea- u. Hypophysenerkrankungen zeigten verschiedenes Verh. je nach Vorliegen oder Fehlen von Störungen des Zuckerhaushalts. (Bull. of the JOHNS HOPKINS hosp. 34. 21–26. Kansas City, Univ. of Kansas med. school; Ber. ges. Physiol. 20. 110. Ref. GRAFE.)

SPIEGEL.

Harald A. Salvesen, *Die Funktion der Nebenschilddrüsen.* Hunde verlieren nach Entfernung der Parathyreoideae mehr Ca durch den Darm als n. Das Blut-Ca ist niedriger als n. (etwa 8 mg %), auch ohne Tetanie. — Je schwerer die Tetanie, um so tiefer das Blut-Ca. Der anorgan. P nimmt im Serum zu. — Durch Ca-Fütterung kann man Hunde ohne Nebenschilddrüsen dauernd am Leben erhalten. Sie müssen viel Ca-reiche Milch bekommen. — Die Zuckertoleranz schwankt entsprechend dem Ca-Gehalt. — Auch die Funktion von Muskeln u. Nerven entspricht ihm. (Journ. Biol. Chem. 56. 443–56. Christiania.)

MÜLLER.

G. O. E. Lignac, *Über den Chemismus und die Biologie des menschlichen Hautpigments.* Zur Klärung der Frage, ob die in toter u. selbst in lange in Fixierungsmitteln aufbewahrte Haut entstehende Dunkelfärbung richtiges Pigment ist, wurden Unterss. angestellt. Vf. teilt die in der Haut auffindbaren Auf- u. Abbaustufen des Pigments in 4 Grade: 1. Farblose Pigmentvorstufe, Präpigment, gleich dem durch Oxydation daraus hervorgehenden 2., dem Melamin, in der Stachel- u. Keimschicht der Epidermis (Melanin auch in den von der Epidermis her mit Pigment beladenen Chromatophoren der Cutis), beide AgNO_3 zu Ag reduzierend. — 3. Durch weitere Oxydation aus 2., AgNO_3 nicht mehr reduzierend, in den Pigmentzellen der Lymphdrüsen, kann durch weitere Oxydation in farbloses 4. (auch in Lymphdrüsen nachweisbar) übergehen. Die Oxydation von 1. zu 2. kann durch alle möglichen Oxydasen, nicht nur durch Dopaoxydase erfolgen; die Oxydation durch diese geht mit

Zerstörung von Eiweißstoffen einher, die auch in höheren Epidermisschichten Dunkelfärbung hervorbringt. — Bei B. von Melanin kommt es wie bei der anderer Farbstoffe aus ungesätt. Oxybenzolen auch zu Polymerisations- oder Kondensationsvorgängen. Vf. ist geneigt, die Präpigmente als arom. Verbb. mit 2OH in o- u. p-Stellung anzusehen.

Bei toter u. gehärteter Haut zeigte sich Dunkelfärbung bei 56° stets bei Ggw. von O₂, nicht in N₂- oder CO₂-Atmosphäre, auch bei schwacher Belichtung mit der Quarzlampe, während stärkere infolge Überführung von 2. in 3. u. 4. zu Bleichung führte. Bei dieser postmortalen Pigmentierung handelt es sich nicht um einen Lebensvorgang, auch nicht um Fermentwrkg., sondern um chem. Umsetzung von Präpigment u. fertigem Melanin. Ob Fermentwrkgg. bei intravitaler B. von Melanin mitwirken, bleibt unentschieden, ein zwingender Grund für ihre Annahme liegt nicht vor. — Melanin schützt vor der Wrkg. ultravioletter Strahlen. (VIRCHOWS Arch. f. Anat. u. Phys. 240. 383—416. Leiden, Reichsuniv.; Ber. ges. Physiol. 20. 18—19. Ref. PINKUS.) SPIEGEL.

Meyer Bodansky, *Fructose-, Glucose- und Galactose-Toleranz bei Hunden*. Glykosurie tritt nach Galaktosefütterung leichter ein, als nach Fructose. Der Blutzucker steigt am stärksten nach Galaktose u. bleibt am längsten erhöht. Die gleiche Menge Glucose bewirkt ein viel schnelleres Abklingen der Hyperglykämie, immerhin ist der Blutzuckergehalt noch nach 1½ Stdn. erhöht, während er nach Fructose dann wieder n. ist. — Im Harn sind nach Fructose u. Galaktose andre reduzierende Stoffe als Monosaccharide zu finden. — Die starke Hyperglykämie nach Milchezucker wird durch Anwesenheit größerer Traubenzuckermengen im Blut herabgedrückt. (Journ. Biol. Chem. 56. 387—93. CORNELL Univ. Ithaka.) MÜLLER.

F. G. Banting, C. H. Best, J. B. Collip, J. J. R. Macleod und E. C. Noble, *Die Wirkung von Insulin auf normale Kaninchen und auf durch verschiedene Methoden hyperglykämisch gemachte Kaninchen*. Der Inhalt ist bereits an anderen Stellen (Amer. Journ. Physiol. 62. 162. 559; C. 1922. III. 1271. 1923. I. 553) wiedergegeben. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. V. 31—33. 1922.) SPIEGEL.

F. G. Banting, C. H. Best, J. B. Collip, J. Hepburn und J. J. R. Macleod, *Die durch Injektionen von Insulin auf den Atmungsquotienten hervorgebrachte Wirkung*. (Vgl. vorst. Ref.) Bericht über Verss., deren wesentliches Ergebnis bereits (vgl. MACLEOD, Brit. Medical Journal 1922. II. 833; C. 1923. I. 264) mitgeteilt wurde. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. V. 35—37. 1922.) SPIEGEL.

F. G. Banting, C. H. Best, J. B. Collip, J. J. R. Macleod und E. C. Noble, *Die Wirkung von Insulin auf den Prozentgehalt von Fett und Glykogen in der Leber und in anderen Organen diabetischer Tiere*. (Vgl. vorst. Ref.) Mitteilung von Einzelbeobachtungen über Gehalt an Glykogen u. Fett in Leber, Herz u. Blut bei pankreaslosen Hunden an sich u. nach Zufuhr von Zucker u. Insulin, deren Hauptergebnisse bereits (vgl. MACLEOD, Brit. Medical Journal 1922. II. 833; C. 1923. I. 264) berichtet sind. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. V. 39—41. 1922.) SP.

F. G. Banting, C. H. Best, J. B. Collip und J. J. R. Macleod, *Die Wirkung von Insulin auf die Ausscheidung von Ketonkörpern durch den diabetischen Hund*. (Vgl. vorst. Ref.) Auch das Ergebnis dieser, noch mit rohem alkoh. Extrakt von Rinderpankreas angestellten Verss. ist bereits nach MACLEOD (l. c.) mitgeteilt. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. V. 43—44. 1922.) SPIEGEL.

E. Grafe, *Über die Behandlung Zuckerkranker mit gerösteten Stärkearten*. I. Mitteilung. *Klinische Beobachtungen*. Geröstete Stärkearten sind den gleichen Kohlenhydraten bei gewöhnlicher Zubereitung überlegen. Zu empfehlen ist u. a. das fertige Haferpräparat *Satrose* von SCHERING. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 143. 1—19. Heidelberg, Med. Klin.; Rostock, Med. Polikl.) WOLFF.