

# Chemisches Zentralblatt.

1923 Band III.

Nr. 19.

7. November.

(Wiss. Teil.)

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

E. J. Holmyard, *Thomas Norton, ein Alchemist aus Bristol*. Beschreibung des Lebens u. der Tätigkeit des THOMAS NORTON (15. Jahrh.), besonders seines Hauptwerks *Ordinall of Alkimy*. (Chemistry and Ind. 42. 574—77.) RÜHLE.

F. A. H. Schreinemakers, *In-, mono- und divariante Gleichgewichte*. XXIII. (XXII. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 432; C. 1923. I. 805.) Fortsetzung der Berechnungen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 225—37. Leiden, Anorg.-Chem. Lab.) K. WOLF.

Gilbert N. Lewis, *Physikalische Konstanten und urreationale Einheiten*. Vf. vertritt die Ansicht, daß jede physikal. Konstante eine Lücke in unserem wissenschaftlichen System anzeigt, u. es ebenso nützlich ist, diese Konstanten zu eliminieren wie sie zu entdecken. Eine derartige Elimination ist des öfteren durch einfache Änderung in den Maßeinheiten herbeigeführt worden; durch den zweifachen Vorgang der Entdeckung neuer Konstanten u. deren Zurückführung auf einfache Zahlen mittels Systemwechsels gelangen wir zu einer mehr natürlichen oder „rationalen“ Reihe physikal. Einheiten. Vf. führt alle physikal. Größen auf die Dimensionen einer Längenpotenz zurück. Mit Rücksicht auf TOLMANS (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1185; C. 1920. III. 693) Ähnlichkeitsprinzip ergibt sich, daß jede neue Fundamentalkonstante in urreationalen Einheiten dimensionslos ist (Philos. Magazine [6] 45. 266—75. California, Univ.) K. WOLF.

Arthur W. Conway, *Über die Orientierung der Bohr-Sommerfeldschen Bahnen*. Vf. weist auf eine Schwierigkeit in der Bohr-Sommerfeldschen Theorie der ellipt. Bahnen u. zeigt, daß durch passende Wahl der Koordinaten, die Bahnen mit gegebenen azimutalen Zahlen eine Schar konfocaler quadrat. Kegel berühren. (Philos. Magazine [6] 45. 324—26. Dublin, Univ.) K. WOLF.

F. T. Peirce, *Magnetische Valenz und die Strahlungshypothese*. Allgemeine Betrachtungen im Anschluß an die von OXLEY (Proc. Royal Soc. London Serie A. 98. 264; C. 1922. III. 319) über die paramagnet. u. diamagnet. Koppelung zweier Atome entwickelten Vorstellungen. (Philos. Magazine [6] 45. 317—23.) K. WOLF.

M. Centnerszwer, *Radion, Vorschlag einer kleinen Masseneinheit*. Zur Verwendung in der modernen „Ultrachemie“ schlägt Vf. für  $10^{-21} \text{ g} = \text{M. eines } \mu\mu^3 \text{ W. bei } 4^\circ$  die Bezeichnung *Radion*, abgekürzt  $\rho$  (von  $\acute{\alpha}\acute{\alpha}\acute{\delta}\acute{\iota}\acute{o}\varsigma$  leicht) vor. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 580. 1922. Riga.) BEHRLE.

Theodore W. Richards, *Kompressibilität, innerer Druck und Atomgröße*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 422—37. — C. 1923. III. 516.) ULMANN.

N. K. Adam, *Die Struktur dünner Schichten*. Teil IV. *Benzolderivate. Eine Stabilitätsbedingung monomolekularer Schichten*. (III. vgl. Proc. Roy. Soc. London Serie A 101. 516; C. 1923. I. 271.) Vf. knüpft an die Unterss. des zweiten Teils (Proc. Roy. Soc. London Serie A 101 452; C. 1923. I. 270) an u. untersucht Benzolderivate mit langer Kette u. einer polaren Gruppe in Parastellung mit Hilfe der dort beschriebenen Methoden. Es werden wieder die „Kompressionskurven“ aufgenommen. Die Verb. orientieren sich auf einer Wasseroberfläche wie Fettsäuren. Die Phenolgruppe bildet z. B. hierbei das in Berührung mit dem W. befindliche Ende des Mol. Die Messungen des Querschnittes dieser Enden stimmen gut mit den abgeleiteten Querschnitten für die Kerne arom. Verb. aus BRAGGS (Phys. Soc. Proc. 34. 33.

[1921] Messungen an Krystallen überein. Vf. weist auf die engen Beziehungen hin, die zwischen den auf W. ausgebreiteten dünnen Schichten u. den durch wiederholte Spaltung von Krystallen erhaltenen monomolekularen Lagern bestehen. Von Benzolderivv. beschriebener Art untersucht Vf. *p*-Hexadecylphenol, *p*-Octadecylphenol, Hexadecylanilin, Hexadecylanilinchlorid u. Hexadecylacetanilid gegen W. u.  $\frac{1}{50}$ -n. HCl. Die letzte Verb. zeigt ähnlich wie Hepta- und Octadecylharnstoff zwei Typen „kondensierter Häutchen“, von denen die eine unter 24°, die andere unter 29° beständig ist. Die entsprechenden Endenquerschnitte betragen 28,2 bzw. 25,8 Å. Die Ggw. der größeren polaren Gruppe  $\text{NHCOCH}_3$  (Acetanilid) bedingt ein erhebliches Anwachsen des Benzolkerns gegenüber den übrigen Verb., deren Endenquerschnitte etwa 24 Å betragen. Die Häutchen der Verb. zeigen gegen zweidimensionalen Dampf die bereits (Teil III) beschriebenen Expansionserscheinungen. Die Querschnitte der gedehnten (expanded) Häutchen für 1,44 dyn/cm Druck liegen zwischen 30 u. 38 Å. Octadecylphenolmethyläther u. Hexadecylphenolmethyläther geben ganz ähnliche Resultate, doch sind die entsprechenden Häutchen nicht recht beständig u. zerfallen oberhalb 40° sehr schnell.

Weiter untersucht Vf. Verb., welche eine polare Gruppe zwischen 2 Ketten oder zwischen Ring u. Kette enthalten. Verb. dieser Art bilden nur unbeständige kondensierte Häutchen, so daß nur Näherungsmessungen des Querschnittes möglich waren. Die gedehnten Häutchen sind etwas beständiger. Vf. untersucht Cetylpalmitat, Palmitinanilid, Heptadecylanilin, Benzylpalmitat u. Cyclohexylpalmitat gegen W. Die Verb. geben oberhalb 15° Querschnitte der gedehnten Häutchen zwischen 60 u. 70 Å. Die Ursache für die Unbeständigkeit der Häutchen ist die Lage der polaren Gruppen, die ein festes Haften auf der W.-Oberfläche u. infolge B. von Aggregaten exakte Messungen verhindert.

Die Palmitate werden durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit Palmitylchlorid erhalten. Cetylpalmitat, F. 51° bis 52°; Benzylpalmitat, F. 35°; Cyclohexylpalmitat, F. 35–36°. Palmitinanilid entsteht aus Anilin und Palmitylchlorid; F. 90–90,5°. Die Derivv. des Hexadecyl- ( $\text{R} = \text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ) u. Octadecylbenzols ( $\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{35}$ ) werden nachfolgend gewonnen. —  $\text{R}\cdot\text{COCl} + \text{Bzl} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{R}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$ . Pentadecylphenylketon; F. 59°. Heptadecylphenylketon; F. 63–63,5°. —  $\text{R}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5 + \text{amalgamiertes Zn} + \text{HCl} \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . Hexadecylbenzol; F. 22°. Octadecylbenzol; F. 29°. Hieraus entsteht mit rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (7%  $\text{SO}_3$ ) die Sulfosäure  $\text{RCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ .  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  u.  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  geben in W. schäumende Seifenlsgg. Die Na-Salze sind swl., die K-Salze ll. Diese Verb. liefern durch KOH-Schmelze die Phenole  $\text{R}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ . Hexadecylphenol; F. 79°. Octadecylphenol; F. 83,5–84°. Mit Methylsulfat entsteht aus den Phenolen der Methyläther  $\text{R}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ , welcher auch erhalten wird, wenn das gemäß  $\text{R}\cdot\text{COCl} + \text{Anisol} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{R}\cdot\text{COC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  erhaltene Anisylketon mit amalgamiertem Zn + HCl reduziert wird. Hexadecylphenolmethyläther aus A. F. 43°, HJ führt beim Kochen in das Phenol über. Octadecylphenolmethyläther; F. 51 bis 52°. Pentadecylanisylketon aus A. F. 71–71,5°. — Die durch Nitrierung von  $\text{R}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  mit  $\text{HNO}_3$  (1,42) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhaltene Nitroverb. (unrein) gibt mit Sn + alkoh. HCl  $\text{R}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ . Aus dem Hexadecylanilinchlorhydrat +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. entsteht das Anilin, welches mit Bzl. ausgeschüttelt u. im Vakuum dest. wird.  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ; strohfarben aus Bzl. F. 53,5–54°. Hieraus entsteht mit Acetylchlorid das Acetanilid.  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$ ; aus A. F. 104 bis 104,5°. (Proc. Royal Soc. London Serie A 103. 676–87. Sheffield. Univ.) Ll.

N. K. Adam, Die Struktur dünner Schichten. Teil V. (IV. vgl. vorst. Ref.) Vf. dehnt seine Unterss. auf eine Reihe neuer Substanzen aus u. bestätigt die in den Teilen II u. III gemachten Ergebnisse. Er untersucht zunächst die  $\alpha$ -Bromfettsäuren vom Typ  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COOH}$  mit 14–18 u. 21 C-Atomen in der

Kette. Ferner untersucht er einige *Methyl-, Äthyl- u. Allylester* derselben Säuren sowie *Äthylisooleat*. Das Br-Atom in der  $\alpha$ -Stellung vergrößert den Querschnitt der Moll. in den Häutchen. Während die kondensierten Häutchen deutlich den Einfluß des Br-Atoms erkennen lassen, sind die gedehnten Häutchen denen der nicht substituierten Fettsäuren sehr ähnlich. Vf. stellt fest, daß die Enden der Säuremoll. mehrere verschiedene Anordnungen aufweisen. Die Querschnitte liegen zwischen 32,8 u. 26 Å. Das Br-Atom erhöht die Löslichkeit der Häutchen in W. gegenüber denen der höheren Fettsäuren u. erniedrigt die Übergangstemp. der kondensierten zu den gedehnten Häutchen. Bei den Estern ist besonders der große Querschnitt des Molekülandes beim Äthylisooleat (28,7 Å.) gegenüber den übrigen Bromfettsäureestern (21–23 Å.) auffällig. Vf. führt das Phänomen auf die doppelte Bindung zwischen den  $\alpha$ - u.  $\beta$ -C-Atomen zurück. Der bei substituierten Harnstoffen beobachtete Übergang zwischen 2 Formen kondensierter Häutchen scheint völlig dem Übergang von 2 polymorphen oder allotropen Modifikationen fester Substanzen zu entsprechen. Vf. fügt seinen früheren Unters. der Fettsäurereihe die Unters. an 7 weiteren homologen Reihen: *Bromfettsäuren, Methylester, Äthylester, Amide, Nitrile, Harnstoffe u. Aldoxime* hinzu, die durchweg die gleiche Gesetzmäßigkeit zeigen, daß die Expansionstemp. mit zunehmender C-H-Kette steigen. (Proc. Royal Soc. London Serie A 103. 687–95. Sheffield, Univ.) LINDNER.

Clemens Schaefer, *Bemerkungen zu einer Arbeit von A. Mallock, Über den Einfluß der Temperatur auf die Elastizität von Metallen.* (Vgl. MALLOCK, Proc. Royal Soc. London Serie A 95. 429; C. 1919. III. 300.) Ein Prioritätsanspruch auf Grund von früheren Veröffentlichungen des Vfs. (Vgl. Ann. der Physik [4] 9. 665; C. 1902. II. 1289.) (Ztschr. f. Physik 17. 152–54. Marburg.) BIKERMAN.

Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld, *Zwei neue Methoden zur experimentellen Bestimmung der fiktiven Volumenänderung im Lösungsgleichgewicht.* Unter fiktiver Volumenänderung (f. V.) einer bei  $T^0$  u. 1 Atm. Druck gesätt. Lsg. einer Substanz in irgend einem Medium wird die Volumenänderung verstanden, die erfolgt, wenn man in einer unbegrenzten großen Menge einer solchen gesätt. Lsg. ein Mol. (bezw. 1 g) der betr. Substanz löst. Diese f. V. spielt in der Piezochemie der Lsgg. eine große Rolle. Vf. beschreiben zwei neue Methoden zur Best. der f. V. im Lösungsgleichgewicht. Auf einige Fälle angewandt, ergab sich Übereinstimmung mit den von Vf. auf anderem Wege erhaltenen Ergebnissen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 337–44. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.) K. WOLF.

E. A. Fisher, *Einige Feuchtigkeitsverhältnisse bei Kolloiden. II. Einige Beobachtungen der Wasserverdampfung bei Ton und Wolle.* (I. vgl. Proc. Royal Soc. London [A.] 103. 139; C. 1923. III. 5.) Vf. dehnt seine früheren Unters. über die Verdampfung des W. verschiedener kolloidaler Substanzen auf weitere Materialien, insbesondere *Kaolin u. Ton (Ball-Clay)* aus. Die Krümmung in den Verdampfungskurven von Tonböden, die früher auf Schrumpfung zurückgeführt wurde, fehlt in den entsprechenden BALL-CLAY-Kurven, obwohl dieser Ton auch schrumpft. Gekrümmte Verdampfungskurven treten nur bei Materialien auf, die wie z. B. Böden Gemische kolloidaler u. nicht kolloidaler Substanzen sind. Vf. nimmt als Ursache die gleichzeitige Verdampfung des von den Kolloiden aufgesaugten W. u. des zwischen den einzelnen Partikeln des Bodens gleichsam eingekleiteten W. an. Die erste Art des W. verdampft in ziemlich konstanten Anteilen. Vf. weist dies an den reinen Kolloidsubstanzen Kaolin u. Ball-Clay nach. Die Verdampfungskurven nehmen nach kurzem Ansteigen einen nahezu geradlinigen Verlauf, der erst zum Schluß in eine Parallele zur Abszisse übergeht. Die zweite Art des W. verdampft in schnell abnehmenden Anteilen. Aus diesem Grunde steigen die Verdampfungskurven von tonhaltigen Böden erst stark an, um dann unter Krümmung in die Parallele zur Abszisse überzugehen. Hierbei lassen sich deutlich verschiedene

Kurvenabschnitte feststellen. Die Verdampfungskurven erster Art lassen sich mathemat. durch die allgemeine Gleichung  $-dw/dt - A = kw$  ( $A$  u.  $k$  sind für jedes Material charakterist. Konstanten) wiedergeben, während die Kurven zweiter Art nur in den einzelnen Abschnitten durch verschiedene komplizierte mathemat. Formeln auszudrücken sind.

Vf. überträgt die Ergebnisse auf die bei der Wollverarbeitung vorliegenden Verdampfungsverhältnisse. Er hält die linearen Verdampfungskurven der Wolle mit einer Schrumpfung für vereinbar. Obwohl eine solche bisher experimentell nicht beobachtet wurde, glaubt Vf. doch, daß Wolle wie auch Baumwolle im W. quillt bzw. beim Entwässern schrumpft. (Proc. Royal Soc. London [A.] 103. 664—75. Leeds, Univ.)

LINDNER.

A. Gyemant, *Kugelflächenförmige Doppelschichten in ionenhaltigen Flüssigkeiten*. Die Verteilung des Potentials um ein kugelförmiges kolloides Teilchen in ionenhaltigen Lsgg. kann nicht streng mathemat. ermittelt werden, wohl aber angenähert. Die so gewonnene Gleichung wird an fingierten Beispielen verifiziert. Sie liefert für die „Dicke“ der Doppelschicht eine Abhängigkeit vom Potential u. Ionenkonz., die qualitativ mit der in kataphoret. Messungen beobachteten übereinstimmt. (Ztschr. f. Physik 17. 190—201. Berlin.)

BIKERMAN.

Jaroslav Heyrovský, *Elektrolyse mit einer Quecksilbertropfkathode. I. Abscheidung der Alkalimetalle und Alkalierdmetalle*. Es werden zunächst die Vorteile der Hg-Tropfelektrodenmethode u. die benutzte Versuchsanordnung beschrieben. Die Meßmethode besteht in der Best. der Stromzunahme, hervorgerufen durch die Zunahme der Polarisationsspannung. Die tabellar. mitgeteilten Versuchsergebnisse zeigen, daß die Polarisation bei der Elektrolyse anfängt, nur von der Konz. des Kations abhängt u. gegeben wird durch die Differenz zwischen dem Potential des ruhenden Hg u. dem Abscheidungspotential (A. P.) des Kations. Die Atome der Alkalimetalle sind in der Oberfläche des Hg zwei entgegengesetzten Kräften unterworfen; die Affinität zum Hg zieht sie in die Oberfläche, ihre Lösungstension schiebt sie in die Lsg. Das A. P. hängt also ab von der Affinität des Metalls zum Hg u. seinem elektrolyt. Potential (E. P.). Das A. P. zeigt thermodynam. den sehr kleinen Partialdruck des Alkalimetalls in der Tropfenoberfläche an; die Bindung an Hg hat das E. P. des Alkalimetalls auf den charakterist. Wert  $\pi_n$  herabgesetzt. Somit ist die Affinität (A.) des Metalls zum Hg gleich  $\pi_n - E. P.$  Folgende Tabelle zeigt die diesbezüglichen Größen:

Metall	E. P.	$\pi_n$	A. = $\pi_n - E. P.$	Metall	E. P.	$\pi_n$	A.
Li	-3,304	-2,033	1,281	Rb	-3,205	-1,796	1,409
Na	-2,998	-1,860	1,138	Cs	(-3,3)	-1,837	(1,5)
K	-3,208	-1,883	1,325				

Die Affinität zum Hg nimmt demnach mit zunehmendem At.-Gew. zu. Na hat eine anormale Stellung in obiger Reihe u. verhält sich wie ein edles Metall; sein Amalgam ist sehr stabil, H<sub>2</sub>-Entw. wurde bei der Elektrolyse von Na-haltigen Lsgg. an den Hg-Tropfen niemals beobachtet. (Philos. Magazine [6] 45. 303—15. Prag, Univ.)

K. WOLF.

Henry J. S. Sand, *Über die Anomalie starker Elektrolyten unter besonderer Berücksichtigung der Theorien von J. C. Ghosh*. Teil II. *Ghoshs Theorie der elektrolytischen Leitfähigkeit*. (I. vgl. Philos. Magazine [6] 45. 129; C. 1923. III. 710). Es werden die Hilfsypothesen so abgeändert, daß aus ihnen die Ghoshsche Leitfähigkeitsformel folgt. Die Konstanz der Leitfähigkeit unter variierenden elektr. Bedingungen wird in ihrem Zusammenhang mit einer Theorie der vollständigen Dissoziation mit einer gleichbleibenden DE. des Mediums diskutiert. Die Hypothese eines gleichförmigen Dielektrikums wird im Anschluß an MILNER (Philos. Magazine [6] 35. 363; C. 1918. II. 503) abgelehnt. Die Ghoshschen Formeln für osmot.

Druck u. Leitfähigkeit von Lsgg. müssen als empir. Formeln aufgefaßt werden. Die Natur der dielektr. Eigenschaften des Lösungsm., dessen Einfluß darüber bestimmt, ob ein Ion in einem gegebenen Augenblick frei oder gebunden ist, wird besprochen u. die Bedeutung der Rotations- u. Schwingungsenergie der Moll. des Lösungsm. u. der gel. Ionen hervorgehoben. Schließlich teilt Vf. Versuchsergebnisse zwecks Prüfung der Ghoshschen Leitfähigkeitsformel mit. Werden Milners Virialwerte in die Ghoshsche Formel an Stelle der G-Werte eingesetzt, so ergibt sich keine bessere Übereinstimmung mit dem Versuchsergebnis. (Philos. Magazine [6] 45. 281—92. London.) K. WOLF.

O. W. Richardson und Rabindranath Chaudhuri, *Der Einfluß von Gasen, die den Stromdurchgang von einer elektronenliefernden Quelle in gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern erleichtern*. Der Durchgang eines Elektronenstromes in Vakuumröhren wird durch Anwendung schwacher magnet. Felder senkrecht zur elektr. Intensität gehemmt. Läßt man eine Spur Gas einströmen, so setzt wieder ein Stromdurchgang, allerdings ein schwächerer als der bei Abwesenheit eines magnet. Feldes erhaltene, ein. Dieser Effekt erfolgt unterhalb des Ionisationspotentials des zugelassenen Gases u. hat demnach nichts mit dem ähnlichen bei höherem Potential, infolge der durch Stoßionisationen gebildeten Ionen, stattfindenden Effekt zu tun. Dieser Effekt wird der Vereinigung der Elektronen mit neutralen Gasmoll. zu schweren negativen Ionen (Atomionen), die zur Anode wandern, zugeschrieben. Es scheint, daß alles, was bei einem Zusammenstoß passiert, das Elektron an der Rückkehr zur emittierenden Oberfläche hindert, so daß der Stromdurchgang in einem magnet. Felde wahrscheinlich über jedes mit einem Gasmol. zusammengestoßene Elektron aussagt, dagegen nicht notwendigerweise über ein solches, das sich zu einem negativen Ion vereinigt hat. Vf. untersuchen die Bedingungen, die den Elektronendurchgang zwischen den Elektroden in Abwesenheit von Gas beherrschen, u. betrachten anschließend den Fall, daß der App. Gas von sehr geringem Druck enthält. Versuchsanordnung, Vers. mit Spuren von Luft, N, werden eingehend beschrieben u. an Hand von Tabellen u. Kurven diskutiert. Vf. heben als Resultat ihrer Unterss. die verhältnismäßig große Stromstärke im magnet. Feld, die Proportionalität dieser Ströme mit dem Gasdruck u. die relative Größe dieses Effekts in Luft u. N. hervor. (Philos. Magazine [6] 45. 337—52. London, Kings Coll.) K. WOLF.

S. J. Gunningham, *Das Feld eines Elektrons nach Einsteins Theorie*. Es wird die Lsg. der Feldgleichungen für das Feld eines Elektrons unter der Annahme, daß  $\lambda = \mu$ , gegeben. (Philos. Magazine [6] 45. 276—80.) K. WOLF.

J. H. Smith, *Die Berechnung des magnetischen Momentes eines Atomes in Lösung*. Eine krit. Studie, zu der Vf. eigne u. andere experimentelle Daten heranzieht, zeigt, daß für die zwei paramagnet. Gase (O, u. NO), für Lsgg. u. für Krystalle die theoret. Annahmen über das magnet. Moment weder von WEISS noch von BOHR mit den experimentellen Ergebnissen im Einklang sind. Alle Atome besitzen ein diamagnet. Moment. (Philos. Magazine [6] 45. 375—78. London, Univ.) K. WOLF.

C. W. van der Merwe, *Die Reichweite von  $\alpha$ -Teilchen von Polonium in verschiedenen Gasen*. Es wurde die Reichweite von  $\alpha$ -Teilchen von Polonium in Luft H<sub>2</sub>, Wasserdampf, Methan, N, CO, O<sub>2</sub>, NO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Br mit WILSONS photograph. Methode bestimmt. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Bremskräfte dieser Gase sich nach dem Bragg'schen Gesetz (die Bremskraft eines Atoms ist der Quadratwurzel aus dem At.-Gew. proportional) berechnen lassen. (Philos. Magazine [6] 45. 379—81. Cape Town, Univ.) K. WOLF.

Ralph W. G. Wyckoff, *Die Zerstreuung von X-Strahlen durch Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemische*. Vf. sucht die Frage zu entscheiden, ob der Beugungsring, der bei dem Durchgang eines monochromat. Röntgenstrahls durch eine Fl.

oder durch einen amorphen Körper entsteht, seine Ursache innerhalb oder außerhalb des Mol. hat. Zu diesem Zweck werden die Interferenzbilder von reinen Fl. u. von Gemischen verglichen. Rühren diese Interferenzen davon her, daß die Atomabstände innerhalb des Mol. als Gitterabstände wirken, so muß bei einem Gemisch das Interferenzbild die Summe der Beugungsbilder der einzelnen Komponenten sein. Liegt die Ursache jedoch außerhalb des Mol. u. ist durch das molekulare Feld bedingt (Molekülabstände, Abstände assoziierter Moleküle), so muß sich das Beugungsbild des Gemisches additiv zu den einzelnen Komponenten verhalten. Vf. führt die Verss. mit Mo-Strahlung an folgenden Fl., bezw. deren Gemischen durch: *Bsl.*,  $CCl_4$ ,  $CH_2J_2$ , *Glycerin*, *W.*, *gesättigte Lsgg. von KCl u.  $NH_4Fe(SO_4)_2$  in W.* Die ausphotometrierten Röntgenogramme zeigten, daß das Interferenzbild eines Gemisches eine Superposition der Beugungserscheinungen der einzelnen Komponenten darstellt. Die Erscheinung muß also nach Ansicht des Vfs. eine intramolekulare Ursache haben. Um zu prüfen, ob einatomige Stoffe ebenfalls derartige Beugungsringe im fl. Aggregatzustand geben, wurde eine Emulsion von Hg-Tröpfchen durchleuchtet. Ein Effekt, außer einer allgemeinen Schwärzung des Films, wurde nicht beobachtet. Dies Fehlen einer jeden Interferenzerscheinung wurde bisher nur bei festem *K* bei Zimmertemp. (vgl. nachst. Ref.) nachgewiesen. Die frühere Literatur ist vollständig zitiert u. besprochen. (*Amer. Journ. Science*, SILLIMAN [5] 5. 455—64. Washington, CARNEGIE Inst.) BECKER.

L. W. Mc Keehan, *Die Krystallstruktur des Kaliums*. (Vgl. vorst. Ref.) Gleich HULL erhielt Vf. mittels der Röntgenstrahlenanalyse von K bei Zimmertemp. kein Krystallbild. Wenn hingegen das K im dünnwandigen Glasrohr geschmolzen, auf  $-150^\circ$  abgekühlt wurde, so bildeten sich große Krystalle, die die K-Strahlung von Mo gut reflektierten. Die besten Röntgenstrahlenreflexionsbilder wurden bei langsamer Bewegung der Proben um kleine Winkel erhalten, so daß einzelne größere Krystallindividuen genügend Zeit hatten, auf den Film zu wirken. Die Krystallstruktur entzog sich wieder dem Nachweis bei Erwärmung der Proben auf Zimmertemp. Die beste Übereinstimmung mit den Röntgenbildern ergab sich unter der Annahme eines raumzentrierten kub. Gitters mit  $a = 5,20 \times 10^{-8}$  cm, woraus sich eine D. =  $0,92$  gr/cm<sup>3</sup> ergibt. (*Proc. National Acad. Sc. Washington* 8. 254 bis 255. 1922. Res. Lab. Americ. Teleph. and Telegr. Co. and West. Electr. Co.)

KYROPOULOS.

Svein Rosseland, *Über die Theorie der Ionisation durch schnell bewegte elektrische Teilchen und die Erzeugung charakteristischer X-Strahlen*. (Vgl. COSTER, *Philos. Magazine* [6] 44. 546; C. 1923. I. 1250.) Vf. diskutiert die Theorien der Ionisation durch schnell bewegte elektr. Teilchen in ihrem Zusammenhang mit den Verss. von MILLIKAN u. WILKINS über die Erzeugung divalenter Ionen in He durch  $\alpha$ -Strahlen, der Intensitätszunahme charakterist. X-Strahlen bei wachsender Spannung u. dem Auftreten einiger Linien in den X-Strahlenserien, die von der multiplen Ionisation der inneren Elektronengruppen herrühren. Es wird darauf hingewiesen, daß die durch die Wrkg. eines einzelnen Teilchens hervorgerufene multiple Ionisation eines Atomes in direktem Zusammenhang mit den Dimensionen der verschiedenen Elektronengruppen steht. Die entsprechende Berechnung der Dimensionen der Elektronenbahnen in He aus MILLIKANS Vers. führt zu der von der BOHRschen Theorie vorausgesagten Größenordnung. Vf. zeigt, daß die Verss. über die Abhängigkeit der Intensität charakterist. X-Strahlen von der Spannung ein direktes Hilfsmittel zur Best. der Elektronenzahl in den inneren Elektronengruppen der schwereren Atome u. der Dimensionen dieser Gruppen bilden. In diesem Zusammenhange wird das Auftreten von X-Strahlen, herrührend von doppelt ionisierten Atomen, diskutiert u. gefolgert, daß diese Linien nicht durch sukzessive

Zusammenstöße, sondern durch einen einzelnen Elektronenstoß entstehen. (Philos. Magazine [6] 45. 65—83.)

K. WOLF.

F. H. Newman, *Die Sichtbarkeit besonderer Spektren*. Nach COMPTON (Philos. Magazine [6] 43. 531; C. 1922. I. 1260) ist es wahrscheinlich, daß Ionisation bei niedrigeren Potentialen als das  $n$ . Ionisationspotential nur im Falle einatomiger Gase u. Dämpfe erfolgt. Diese „verstärkte Ionisation“ spielt in der Ionisation eine um so bedeutendere Rolle, je mehr die Fähigkeit irgend eines Atomes, die Resonanzstrahlung v. Atome zu absorbieren, wächst. In einem Dampfgemisch, dessen 2 Komponenten in gleicher Atomanzahl vorhanden sind, wird diejenige Komponente mit dem kleineren Ionisationspotential ihr Spektrum immer in höherem Maße emittieren als die andere. Wenn jedoch das Ionisationspotential durch „verstärkte Ionisation“ erhalten wird, wird das Spektrum bei einem niedrigeren Potential als das normalerweise erforderliche entstehen u. ist es auf diese Weise für das Gas oder den Dampf mit der höheren Ionisierungsenergie möglich, das leuchtendere Spektrum zu emittieren. Da dieser Effekt bei hohen Stromdichten am größten ist, wenn die Zahl der vorhandenen Atome dieselbe bleibt u. das Spektrum der Komponente mit dem höheren Ionisationspotential bei abnehmender Stromdichte leuchtender wird, ist hierfür die „verstärkte Wrkg.“ als Erklärung heranzuziehen. Vf. beschreibt Verss., bei denen eine elektr. Entladung durch ein Gemisch von Dämpfen eines Alkalimetalls u.  $Hg$  erfolgte u. während Temp. u. somit die Partialdrucke konstant gehalten, die Art der Entladung variiert wurde. Es zeigte sich, daß das relative Leuchten der entstehenden Spektren mit der Änderung der Entladungsenergie beträchtlich wechselte. Die Energie der kollidierenden Atome nimmt mit der höheren Stromdichte zu, woraus sich die Entwicklung des Spektrums derjenigen Atome, die das höhere Ionisationspotential besitzen, erklärt. (Philos. Magazine [6] 45. 293—99. Exeter, Univ.)

K. WOLF.

Albert C. Crehore, *Über den Vorgang der Lichtausstrahlung von einem Atom eines Gases, der zu einer möglichen elektrodynamischen Deutung des Planckschen Quantums führt*. IV. (Vgl. Philos. Magazine [6.] 42. 588; C. 1922. I. 162 u. III. Philos. Magazine [6.] 43. 1025; C. 1923. I. 148.) Ausgehend von seinem H-Modell, betrachtet Vf. den Fall, daß eine in einer Vakuumröhre befindliche Menge H-Gas kein Licht emittiert, u. daß dieses Gas plötzlich mit negativen Elektronen bombardiert wird. Es wird der Einfluß, den eines dieser negat. Elektronen auf ein H-Atom ausübt, untersucht, u. zwar für den Fall, daß das Elektron kurz an dem Atom vorbeifliegt, jedoch ohne damit zusammenzustoßen. Vf. entwickelt die Auffassung einer Hochfrequenzschwingung der Elementarladungen, die als quasi feste Körper angenommen werden, und die einer gequantelten Strahlungsenergie. Die bisherigen Ausführungen des Vf. deuten auf die Wahrscheinlichkeit hin, daß der Gesamtenergiebetrag der positiven u. negativen Elementarladungen als Schlüssel für die atomaren Vorgänge von größter Wichtigkeit ist. Sein Wert  $mc^2$  ist, verglichen mit allen beobachteten Energieumwandlungen, so groß, daß vorübergehende Änderungen in demselben sich der Beobachtung entziehen. (Philos. Magazine [6.] 45. 34—64.)

K. WOLF.

C. V. Raman und K. R. Ramanathan, *Über die molekulare Zerstreuung von Licht in dichten Dämpfen und Gasen*. Das von Vf. behandelte Problem der Lichtzerstreuung in dichten Medien, wie Dämpfe u. Gase unter hohem Druck, führt zu folgendem Ergebnis: das auf der Annahme einer beliebigen Mol.-Verteilung im Raume fußende Rayleighsche Zerstreuungsgesetz ist in diesen Fällen nicht anwendbar. Unter der Annahme einer nicht-beliebigen Verteilung der Moll. im Raume nach BOLTZMANN, wird der zerstreute Einfluß des Mediums berechnet. Der zerstreute Einfluß pro Vol.-Einheit ist proportional der absol. Temp., dem Quadrate der D. der Substanz, u. deren Kompressibilität. Gehorcht das Gas dem

Boyleschen Gesetz, so reduziert sich der erhaltene Ausdruck auf das Rayleighsche Gesetz. Dies Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der von EINSTEIN u. SMOLUCHOWSKI aus der thermodynam. Theorie der Dichteschwankungen abgeleiteten allgemeinen Formel. Verss. mit Ä. (dampfförmigem u. fl.) unter u. über dem krit. Punkt bestätigen die Einstein-Smoluchowskische Formel für diese Substanz. Nachträgliche Verss. über Lichtstreuung in den Dämpfen von *Bzl.* u. *Pentan* bei verschiedenen Temp. u. auch in  $CO_2$  bei hohem Druck bestätigen die Einstein-Smoluchowskische Formel u. zeigen, daß das Rayleighsche Gesetz nicht gültig ist, ausgenommen für Gase, die dem Boyleschen Gesetz gehorchen. (Philos. Magazine [6.] 45. 113—128. Calcutta, Univ.) K. WOLF.

C. V. Raman und K. R. Ramanathan, *Die molekulare Lichtstreuung in Flüssigkeitsgemischen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. revidieren EINSTEINS Untersuchung über Lichtstreuung in Flüssigkeitsgemischen, unter Berücksichtigung der Compressibilität der Fl. Die thermodynam. Überlegungen zeigen, daß die Lichtstreuung 1. von den spontanen lokalen Schwankungen in der Zus. des Gemisches u. 2. von den lokalen Dichteschwankungen herrührt. Letzterer Einfluß — den EINSTEIN nicht berücksichtigt — ist von großem Einflusse, wenn bei Temp., die nicht in der Nähe des krit. Lösungspunktes liegen, oder im Falle von Fl., die bei gewöhnlichen Temp. vollständig mischbar sind, beobachtet wird. Es wird ferner der Einfluß der molekularen Anisotropie diskutiert. Zwischen den beobachteten u. theoret. Daten besteht Übereinstimmung. (Philos. Magazine [6.] 45. 213—24. Calcutta.) K. WOLF.

R. H. Fowler, *Dissoziationsgleichgewichte mit Hilfe der Verteilungsmethode.* Es wird die spezielle Berechnungsmethode (vgl. DARWIN u. FOWLER, Philos. Magazine [6] 44. 450; C. 1923. I. 1249) auf eine solche Gesamtheit von Systemen ausgedehnt, in der Dissoziation stattfindet. Vf. entwickelt seine Berechnungsmethode an der Reaktion  $X_2 \rightleftharpoons 2X$  u. wendet sodann die Resultate an auf SAHAS Ionisationstheorie (vgl. Physical Review [2] 13. 34; C. 1920. III. 298). Im Anschluß hieran wird das allgemeine Dissoziationsproblem behandelt. Nach derselben Rechnungsmethode zieht Vf. die allgemeine Dampfdruckgleichung (vgl. EHRENFEST u. TRKAL, Proc. Sect. Sciences Amsterdam 23. 162. [1920]) in Betracht. Dies führt zu einer allgemeinen Gleichung für die chem. Konstanten u. deren Abhängigkeit von den Gewichten der geringsten zulässigen Quantenzustände der Moll. Es ist nunmehr möglich, die chem. Konst. von  $H_2$  in seinem Verh. als einatomiges Gas zu diskutieren. Die Übereinstimmung seiner chem. Konstanten sowohl mit der Theorie wie mit dem Vers. für wirklich einatomige Gase macht es durchaus wahrscheinlich, daß die Gewichte den ersten 2 Quantenzuständen der rotierenden Bewegung zuzuschreiben sind. Insbesondere wird dadurch die Abwesenheit des Nichtrotationszustands, wie es die Bandenspektren u. die Kurve seiner spezif. Wärme verlangen, bestätigt. — Schließlich werden die Konstanten in den Dissoziationsgleichungen durch die in die Dampfdruckgleichungen eingeführten chem. Konstanten ausgedrückt. Die dargelegten Beziehungen sind Theoreme der Thermodynamik, die sich auf die allgemeinen Prinzipien der Quantentheorie stützen. (Philos. Magazine [6] 45. 1—33. Cambridge.) K. WOLF.

## B. Anorganische Chemie.

A. Smits, *Das System Schwefeltrioxyd.* I. Eine vorläufige Mitteilung, in der Vf. sich einerseits gegen LE BLANC u. RÜHLE (vgl. Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 74. 106; C. 1923. III. 522) wendet u. der Ansicht ist, daß es nicht möglich ist, aus dem gefundenen Mol.-Gew. einer Substanz in einem Lösungsm. auf die molekulare Größe dieser Substanz im festen Zustand zu schließen, andererseits hervorhebt, daß die Unters. mit Röntgenstrahlen in ihrer heutigen Entw. noch

nicht zum weiteren Aufbau der Theorie der Allotropie geeignet ist. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 349—52. Amsterdam, Univ.)

K. WOLF.

Alan W. C. Menzies, *Die normale Siedetemperatur von nicht getrocknetem Schwefel, gemessen nach dynamischen und statischen Methoden*. Vf. erhält bei Verss. mit sorgfältig gereinigtem, aber nicht besonders getrocknetem S nach beiden Meßmethoden für den Kp. das gleiche Resultat, was nicht hätte sein können, wenn der Schwefel, zufällig oder absichtlich, getrocknet wäre. Die Annahme, daß eine Verzögerung bei der B. einer neuen Phase vorkommen könne, wird untersucht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 327—31. Princeton [New Jersey].) ULMANN.

A. Damlens, *Die Halogensalze des Tellurs*. 2. Mitteilung. (I. vgl. Ann. de Chimie [9] 18. 282; C. 1923. III. 9.) Die jetzt ausführlich behandelten Verss. über das System Te-J sind bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 1140. 172. 447; C. 1921. III. 927. 1390) mitgeteilt. Mittels der dabei benutzten Methoden wurden auch die Systeme Te-Br u. Te-Cl untersucht. Im Gegensatz zu der Nichtexistenz von  $TeJ_2$  (l. c.) fand sich, daß  $TeBr_2$  u.  $TeCl_2$  bestehen, allerdings nur gasförmig oder gel. in Ggw. von Te u.  $TeBr_4$  bzw. von Te u.  $TeCl_4$ , in welche sie in festem Zustande zerfallen, u. mit ganz anderen als den in der Literatur angegebenen Eigenschaften. Isoliert u. analysiert wurde ferner ein *Tellurbromojodid*, durch Anlagerung von J an  $TeBr_2$  gewonnen, während *Chlorobromid* u. *Chlorojodid* nur wahrscheinlich gemacht werden konnten.

*Tellurtetrajodid*,  $TeJ_4$ , konnte auf zwei neuen Wegen hergestellt werden, a) durch Schmelzen von fein gepulvertem Te mit überschüssigem J, sehr langsames Erkaltenlassen der Schmelze, gröbliches Zerstoßen u. Erschöpfen mit  $CCl_4$  im Extraktionsapp. von KUMAGAWA u. SUTO (Biochem. Ztschr. 8. 220; C. 1908. I. 1494), b) durch Sublimation des vorigen bei Temp. oberhalb  $100^\circ$ , am besten durch Erhitzen im verschlossenen Rohr auf  $150$ — $160^\circ$ . Das nach a) erhaltene bildet kleine, glänzende, schwarze Krystalle, das nach b) graphitähnliche Blättchen, unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zers. schmelzbar, im zugeschmolzenen Rohr F.  $280^\circ$ .  $D_{15}$  (in  $CCl_4$ ) im Mittel 5,056, etwas oberhalb  $100^\circ$  flüchtig u. zers., wl. in A., Aceton, Amylacetat, unl. oder swl. in Ä., Essigsäure, Chlf.,  $CS_2$  u.  $CCl_4$ .  $H_2$  ist bis  $150^\circ$  ohne merkliche Einw.;  $Cl_2$  u.  $Br_2$  greifen bei gewöhnlicher Temp. unter Verdrängung des J an, k. W. langsam, h. W. schneller unter B. von HJ, die bald unter Freiwerden von J dissoziiert (feuchte Luft ohne Einfluß). KOH, NaOH,  $NH_3$  geben Tellurite u. Jodide, bei Ansäuern entsteht dann Nd. von mehr oder weniger verbundenem Te u. J. Alkalisulfide lösen schnell unter B. von Jodalkali u. l. S-Verb., die durch Säuren unter Fällung von schwarzem Tellursulfid zers. wird.  $H_2SO_4$ , HCl u.  $HNO_3$  greifen in der Kälte sehr langsam, bei Erhitzen schneller unter Entbindung von J an, rauchende  $HNO_3$  schnell u. vollständig, wobei sich Te als Nitrat löst. HJ löst unter B. eines Jodhydrats, Alkalijodide unter B. entsprechender Doppelsalze. Trockenes  $NH_3$ -Gas greift selbst bei  $-80^\circ$  in stark exothermer Rk. lebhaft an; es entstehen  $NH_4J$  u. eine explosive gelbe, durch Alkalien unter Entbindung von  $NH_3$  veränderliche Verb., die das gesamte Te u. noch J enthält. Natriumammonium reduziert energ. unter Entw. von  $H_2$ , B. von Alkalijodiden u. Te oder Na-Tellurid.  $PH_3$  u.  $AsH_3$  greifen erst oberhalb der Dissoziationstemp. ( $100^\circ$ ) an, liefern dann dieselben Prodd. wie mit freiem J.

*Tellurhypobromid*,  $TeBr_2$ . Die therm. u. metallograph. Unters. des Systems Te-Br läßt die Existenz dieser Verb. nicht erkennen. Aus der Schmelze von entsprechender Zus. krystallisieren bei Erkalten zunächst feste Legg. von Te in  $TeBr_4$ , dann, bei  $200^\circ$ , ein Eutekticum. Dagegen liefert die Verdampfungsmethode neben einem Rückstande von Te oder  $TeBr_4$  stets 2 Sublimate, ein gelbes ( $TeBr_2$ ) u. ein schwarzes, erst an den kältesten Stellen abgesetztes von obiger Zus., dessen Ver-

dampfungscurve in der Nähe des entsprechenden Punktes ein Geschwindigkeitsmaximum besitzt; es verdampft stets auch etwas  $\text{TeBr}_4$ , während etwas  $\text{Te}$  zurückbleibt. Das im Gaszustande existenzfähige  $\text{TeBr}_3$ , das schon bei niedriger Temp. endotherm aus  $\text{Te}$  u.  $\text{TeBr}_4$  entsteht, zerfällt in festem Zustande wieder in diese. Man kann es aber auch in festem Zustande gewinnen, wenn man den Dampf schnell abkühlt (Aceton + festem  $\text{CO}_2$ ,  $-80^\circ$ ), das Kondensat mit Ä. bei  $-80^\circ$  behandelt, dann auf gewöhnliche Temp. kommen läßt u. wieder auf  $-80^\circ$  abkühlt, worauf aus der grüngelben Lsg.  $\text{TeBr}_3$  sich abscheidet, oder indem man äth. Lsg. von  $\text{TeBr}_4$  unter Abschluß von Luft u. Feuchtigkeit am Licht oder längere Zeit mit sehr reinem u. fein verteiltem  $\text{Te}$  im Dunkeln stehen läßt, dann auf  $-80^\circ$  abkühlt. Es ist braun, amorph, sehr hygroskop., l. in Ä. u. Chlf. Die äth. Lsg. wird bei Stehen teilweise unter B. von  $\text{TeBr}_4$  u.  $\text{Te}$  zers. (Gleichgewichtsrk.), schnell u. vollständig bei Erwärmen oder bei Ggw. einer Spur W.; mit Überschuß von W. tritt dann Hydrolyse des  $\text{TeBr}_4$  zu  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  u.  $\text{HBr}$  ein, entsprechend mit Alkalien. Gibt man zur äth. Lsg. eine solche von J, so fällt  $\text{TeBr}_3\text{J}_2$ , rubinrote Krystalle, zl. in Ä.

*Tellursubchlorid,  $\text{TeCl}_3$* , gibt sich gleichfalls bei der therm. Unters. nicht zu erkennen. Die Kurven gleichen denen der Systeme  $\text{Te-J}$  u.  $\text{Te-Br}$ . Dagegen machte die Verdampfungsmethode auch hier die Existenz des Subhalogenids deutlich, das flüchtiger ist als  $\text{TeCl}_4$  u.  $\text{Te}$ . Nach den gleichen Methoden wie  $\text{TeBr}$ , kann auch  $\text{TeCl}_3$  als brauner, in absol. Ä. bei gewöhnlicher Temp. völlig l. Körper gewonnen werden, der sich bei Ggw. einer Spur W. in ein Gemenge von  $\text{Te}$  u.  $\text{TeCl}_4$  verwandelt,  $\text{Br}$  u.  $\text{J}$  absorbiert; die dabei entstehenden, in Ä. zl. Verb. konnten noch nicht frei von begleitendem  $\text{TeCl}_4$  gewonnen werden. (Ann. de Chimie [9] 19. 44—119.)

SPIEGEL.

**W. B. Rimmer**, *Das Spektrum des Ammoniaks*. Vf. untersucht das Emissionsspektrum des  $\text{NH}_3$  in der Vakuumröhre. Es werden Röhren von 22 cm Länge u. 6 mm Weite unter Verwendung von Al-Elektroden benutzt. Bei regulärem Gasstrom u. einem Druck von 11 cm Hg (Wasserstrahlpumpe) wird ein Gemisch von roter u. gelbgrüner Farbe emittiert. Die von SCHUSTER (Report Brit. Assoc. 1872. 38) beobachtete Bande im Gelbgrün erscheint im Littrow-Quarzspektrographen photographiert kräftig,  $\text{H}_\alpha$  ist sehr stark,  $\text{H}_\beta$  u.  $\text{H}_\gamma$  schwächer, die N-Bande schwach u. die ultraviolette Bande mittelstark. Bei schwächerem  $\text{NH}_3$ -Strom unter 5 cm Hg-Druck wird die Farbe der Emission grüngelb. SCHUSTERS Bande ist sehr stark, die H-Linien sind schwach, die N-Bande ist stärker u. die ultraviolette Bande am stärksten. Bei 3,5 cm Hg-Druck tritt am äußeren Ende lila Färbung auf, während innen die Farbe unverändert bleibt. SCHUSTERS Bande wird sehr schwach, die H-Linien verschwinden, die N-Bande wird stärker u. die ultraviolette Bande schwächer. Bei 2 cm Hg-Druck wird die Farbe der Emission rosa. Die N-Bande erscheint sehr kräftig, die ultraviolette Bande sehr schwach. SCHUSTERS Bande tritt in Form von zwei verschwommenen Banden mit Centren bei  $\lambda$  5635 u.  $\lambda$  5670 auf, deren schwächere gegen rot liegt. Weiter untersucht Vf. die  $\text{NH}_3$ - $\text{O}_2$ -Flamme. Beim  $\text{O}_2$ -Minimum brennt die Flamme mit matt gelbgrüner Emission. Die Farbe geht bei steigendem  $\text{O}_2$ -Überschuß über gelb in weiß über u. wird entsprechend heißer. Die Photographien zeigen im größten Teil des sichtbaren Spektrums die von EDER u. VALENTA (Atlas typ. Spektren S. 10. Wien 1911.) angegebene  $\alpha$ -Bande. Bei geringem  $\text{O}_2$ -Überschuß ist die  $\alpha$ -Bande im Verhältnis zur N-Bande stärker als bei großem Überschuß. Die  $\alpha$ -Bande ist äußerst komplex. Sie besteht aus etwa 3000 Linien, von denen Vf. die 300 kräftigsten zwischen  $\lambda$  4248 u.  $\lambda$  6437 mißt.

Während sich die ultraviolette Bande nach den Unters. von FOWLER u. GREGORY (Philos. Trans. [A.] 218. 351. [1919]) im Sonnenspektrum findet, tritt SCHUSTERS Bande im Sonnenspektrum nicht auf. Auch das Auftreten der  $\alpha$ -Bande

im Spektrum der Sonne u. der Sonnenflecke hält Vf. für nicht erwiesen. SCHUSTER'S Bande dürfte ihren Ursprung im  $\text{NH}_3$ -Mol. haben, während die ultraviolette Bande ihre Ursache in der Emission einer beständigen  $\text{N}_2\text{-O}_2$ -Kombination hat. Hierdurch erklärt sich auch das alleinige Vorkommen dieser Bande im Sonnenspektrum. Im Gegensatz dazu verdankt die  $\alpha$ -Bande ihre Entstehung einer  $\text{N}_2\text{-O}_2$ -Kombination von nur zeitweiliger Beständigkeit. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 103. 696 bis 705.)

LINDNER.

A. Smits, *Über den Einfluß intensiver Trocknung auf innere Umsetzungen*. I. Vf. ergänzt seine Arbeit (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 100. 477; C. 1922. III. 850) durch eine vorläufige Mitteilung im Anschluß an BALY u. DUNCAN (Journ. Chem. Soc. London 121. 1008; C. 1922. III. 655). Es zeigt sich, daß intensives Trocknen den F. von  $\text{NH}_3$  beträchtlich erhöht, das also eine Änderung in gleicher Richtung ist, wie BAKER (Journ. Chem. Soc. London 51. 2339 [1903]) bei der Schmelzpunktbest. folgender intensiv getrockneter Substanzen: S, J, Br,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , fand. Außerdem wurde gefunden, daß dieser Zustand des  $\text{NH}_3$  sich wie eine Mischung verhält. Da nun  $\text{NH}_3$  als Gas einer intensiven Trocknung unterworfen u. zu einer Fl. kondensiert wurde, besagt dieses Resultat, daß die intensive Trocknung hier tatsächlich eine Verschiebung des inneren Gleichgewichts u. vermutlich schließlich einen völligen Stillstand der inneren Umsetzungen bewirkt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32, 345—48. Amsterdam.) K. WOLF.

Worth H. Rodebush und Theodore O. Yntema, *Ein Elektrolyt bei tiefer Temperatur*. (Vgl. BRINER u. WORCZYNSKI, C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1518; C. 1909. II. 255.) Vf. zeigen, daß Stickstoffoxyd u. HCl bei niederer Temp. einen Komplex bilden, wahrscheinlich  $[\text{NOH}]^+\text{Cl}^-$ . Die tiefpurpurne Fl. der Zus. 1 Mol  $\text{H}_2$  u. 3 Mol NO bilden sich am besten durch Kondensation der Gase in Ggw. von PAe. Die Lsg. hat zwischen 120 u. 130° Kelvin ein Maximum der spezif. Leitfähigkeit, welches größer als  $10^{-3} \frac{1}{\Omega}$  ist. Ein App. zum bequemen Arbeiten mit Gasen bei tiefen Temp. wird beschrieben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 332—37. Urbana [Ill.])

ULMANN.

K. A. Hofmann und Curt Röchling, *Die Glanzkohle, eine besondere Form des kristallinen Kohlenstoffs*. (Vgl. LUZI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 214. [1892].) Typ. Glanzkohle bildet sich nur an glatten Oberflächen, glasiertem Porzellan u. Quarzglas. Vf. stellen diese Form des kristallin. C durch Erhitzen von glasierten Hartporzellantiegeln mit mäßig leuchtendem Teclubrenner im Hempelofen dar. Der Vorgang ist topochem. im Sinne von KOHLSCHÜTTER (Helv. chim. Acta 4. 45; C. 1921. I. 806), aber es findet keine Rk. zwischen den Bestandteilen der Flamme u. der glatten Fläche statt. Zur B. von Glanzkohle ist eine Temp. zwischen 650 u. 900° nötig. Von Einfluß ist auch die Natur des den C abscheidenden Gases. Leuchtgas, verd. Gemische von Leuchtgas oder  $\text{H}_2$  mit Bzn., PAe., Chlf.,  $\text{CCl}_4$  liefern unter den geeigneten Bedingungen Glanzkohle, Gemische mit Acetylen-tetrachlorid oder Bzl. geben graphit. Ruß. Demnach entsteht Glanzkohle durch aus  $\text{CH}_4$  stammenden C oberhalb 650°, wenn die Abscheidungsgeschwindigkeit die von der Oberfläche bestimmte Ordnungsgeschwindigkeit nicht übertrifft. — Glanzkohle zeichnet sich hauptsächlich neben völliger Undurchsichtigkeit u. spröder Elastizität durch große Widerstandsfähigkeit gegen chem. Agenzien aus. 10std. Kochen mit der 100fachen Menge konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Ggw. von  $\text{HgSO}_4$  bewirkt keine Veränderung, ebensowenig  $\frac{1}{4}$ std. Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Abrauchen mit  $\text{NH}_4\text{F}$  oder Behandeln mit Brom.  $D_4 = 2,07$ ; elektr. Leitvermögen =  $\frac{1}{8} - \frac{1}{16}$  von der des bestleitenden Ceylongraphits oder =  $\frac{1}{3} - \frac{1}{8}$  der des Achesongraphits. Die Härte der Glanzkohle ändert sich mit der Darst.-Temp., bei 900° ist sie wie die von Quarz, bei 1100° etwa wie die des Topas, bei 1300° gleich der oder höher als die des Korunds. Daraus folgt, daß die 4. C-Valenz sich stärker betätigt als beim

Graphit, was durch röntgenspektrograph. Unterss. von H. E. Schiebold bestätigt wird. Die Struktur ähnelt der des Graphits, was die starke Reflexion an der Spaltebene beweist. Im Spektrum finden sich auch typ. Diamantlinien. Glanzkohle stellt einen Übergang vom Graphit zum Diamanten dar. Sie bildet einen Bestandteil des Retortengraphits. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2071—76. Berlin, Techn. Hochschule.) JOSEPHY.

T. L. R. Ayres, *Die Stoßionisation von Wasserstoff, Stickstoff und Argon.* (Vgl. TOWNSEND u. BAILEY, Philos. Magazine [6] 43. 1127; C. 1923. I. 147.) Vf. stellte sich die Aufgabe, experimentell die Stoßionisation von  $H_2$ ,  $N_2$  u.  $Ar$  für kleine Werte des Verhältnisses zwischen elektr. Kraft  $X$  u. Gasdruck  $p$  im Anschluß an die Arbeiten von TOWNSEND u. seinen Mitarbeitern zu bestimmen. Der untersuchte Bereich liegt zwischen  $X/p = 5$  u.  $X/p = 60$ . Bzgl. der Versuchsanordnung u. der Darst. der untersuchten Gase sei auf das Original verwiesen.  $\alpha/p$  u.  $\beta/p$ , entsprechend den verschiedenen Werten von  $X/p$  sind in 3 Tabellen zusammengestellt. Für  $H_2$  u.  $N_2$  zeigte sich, daß die Werte für  $\alpha/p$  u.  $\beta/p$  in guter Übereinstimmung sind mit den von TOWNSEND u. HURST ermittelten. Für  $N_2$  sind jedoch die Werte für  $\alpha/p$  etwas höher im Bereich  $(X/p) = 100—350$ , während im selben Bereich die  $\beta/p$ -Werte niedriger sind, als die von HURST. Bzgl. irgend einer merklichen Ionisationsänderung infolge geringer Gasverunreinigung konnte nichts Genaueres festgestellt werden. Da die früheren Verss. mit Messing- u. Zn-Elektroden, die vorliegenden mit Ag-Elektroden durchgeführt wurden, scheint die Natur des benutzten Metalles keinen Einfluß auf Vorgänge auszuüben, bei denen die Ströme mit wachsendem Plattenabstand zunehmen. — Für  $Ar$  besteht zwischen den Werten für  $\alpha/p$  u.  $\beta/p$ , die den höheren Werten von  $X/p$  entsprechen, gute Übereinstimmung mit den bereits ermittelten Daten, während die den niedrigeren Werten von  $X/p$  entsprechenden Werte von  $\alpha/p$  u.  $\beta/p$  größer sind als die früher erhaltenen. Der Effekt der positiven Ionen war mit reinem Gas meßbar bis  $X/p = 10$ , konnte aber bei geringer Gasverunreinigung unterhalb  $X/p = 20$  nicht festgestellt werden. In dem Bereich  $(X/p) = 2—10$  ist der Elektroneneffekt leicht durch Verunreinigungen bis auf  $1/5$  seines Wertes in reinem  $A$  zu reduzieren. (Philos. Magazine [6] 45. 353—68. Oxford, Exeter Coll.) K. WOLF.

M. Polanyi, *Über die Strukturänderungen in Metallen durch Kaltbearbeitung.* Zur Erklärung der Deformationsstruktur wird, außer den drei früheren Annahmen (die Umorientierung des Krystalldrahtes u. die Umorientierung der Krystallite in einem Polykrystall verlaufen wesentlich analog; der Krystallit verhält sich bei der Deformation des Haufwerkes so, als würde man ihn für sich allein der gleichen Deformation unterwerfen; die Gleitrichtung stellt sich bei fortschreitender Dehnung unter immer spitzerem Winkel zur Dehnungsachse ein) noch die Vorstellung über einen Wettstreit gleichwertiger Gleitrichtungen herangezogen. Sind die Gleitrichtungen in Metallen mit raumzentriert-kub. Gitter u. mit flächenzentriert-kub. Gitter [111] bzw. [101], so lehren die beobachteten Faserstrukturen, daß die Gleitung am leichtesten vor sich geht, wenn der Winkel zwischen Kraftachse u. Gleitrichtung  $45—54^\circ$  beträgt. Die Folienstrukturen ergeben sich unter folgenden Annahmen: der Walzenvorgang ist zusammengesetzt aus einer Druckwrkg. n. zur Walzebene u. einer Schubwrkg. in der Walzrichtung; eine Gleitfläche betätigt sich am besten, wenn ihr Winkel zur Walzebene  $45^\circ$  beträgt; eine Gleitebene wirkt um so besser, je kleiner der Winkel ist, den sie mit der Ebene größter Schubspannung einschließt. (Ztschr. f. Physik 17. 42—53. Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.) BIKERMAN.

B. C. Williamson, *Vorläufige Mitteilung über die Ionisation von Kaliumdampf durch Licht.* Vf. hat versucht, K-Dampf durch Licht von opt. Frequenz zu ionisieren u. die Ionisierungsfähigkeit des Lichtes in Abhängigkeit von seiner Frequenz

zu untersuchen. Die leichte Emission von Thermoelektronen durch Glas u. Metalle bereits bei Temp. von ungefähr  $150^{\circ}$  in Ggw. festen oder dampfförmigen K sowie merklicher photoelektr. Effekt durch Zerstreuung des einfallenden Lichtes erschweren die Unterscheidung solcher Nebeneffekte vom gesuchten Licht-Ionisationsstrom. Dieselbe Wrkg. übt die Stoßionisation aus, die ein angelegtes beschleunigendes Feld bewirken kann. Zur Einschränkung dieser Fehlerquellen bediente sich Vf. folgender Methodik: Ein heißer K-Dampfstrahl wurde in eine kalte Vakuumkammer gerichtet u. an einer mittels fl. Luft gekühlten Wandstelle kondensiert. Ein ausgeblendeter Lichtstrahl durchsetzte den Dampfstrahl kurz hinter der Düse u. trat hierauf in ein kon. Glasrohr ein, welches als Lichtfalle wirkte. Als Lichtquelle diente eine Hg-Quarzlampe, vor der verschiedene Lichtfilter angebracht werden konnten. Elektroden waren so angebracht, daß die im Strahl gebildeten positiven Ionen so beschleunigt werden konnten, daß sie gegen ein verzögerndes Feld auf eine mit einem Elektrometer verbundene Elektrode auftrafen. Der Dampfstrahl konnte mittels eines Verschlusses unterbrochen werden. Die Beobachtungen wurden bei konstantem verzögerndem u. variiertem beschleunigendem Feld gemacht, einmal mit unfiltriertem Licht, ein andermal mit einem Filter, welches Wellenlängen unter  $3100 \text{ \AA}$ . absorbierte. Die Versuchsergebnisse wurden als Abhängigkeit des Elektronenstromes vom beschleunigenden Potential dargestellt. Ihre ausführliche Diskussion führt Vf. zum Schluß, daß der von ihm gesuchte Lichteffect in der Tat existiert u. von den oben erwähnten Effekten zu trennen ist, daß es eine obere Grenzwellenlänge gibt, welche aus der bekannten Beziehung  $V \cdot e = h \cdot \nu$  mittels des Ionisationspotentials berechnet werden kann u. daß die ionisierende Kraft der Strahlung unterhalb dieser Grenze eine kontinuierliche Funktion der Wellenlänge ist u. mit abnehmender Wellenlänge zunimmt. (Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 255—60. 1922. Univ. of Wisconsin.) KYROPOULOS.

George R. Harrison, *Die Lichtabsorption durch Natrium- und Kaliumdampf*. Vf. untersuchte die Banden-, Linien- u. kontinuierliche Absorption von Na- u. K-Dampf in Abhängigkeit von der Temp., dem  $H_2$ -Druck u. dem Sättigungsdruck des Metaldampfes. Der Metaldampf wurde in eisernen, mit Quarzplatten verschlossenen Röhren durch Erhitzen eines seitlichen Rohransatzes erzeugt, der das Metall enthielt, durch Auspumpen wurde der Druck des zuvor eingebrachten  $H_2$  reguliert. Das durchgelassene Licht wurde mittels eines Fery-Spektrographen zerlegt u. photographiert; die Temp. variierte zwischen  $390$  u.  $540^{\circ}$ , der  $H_2$ -Druck zwischen  $1$  u.  $400$  mm. Der untersuchte Spektralbereich erstreckte sich zwischen  $2000$  u.  $5000 \text{ \AA}$ . Während sich kein Einfluß des  $H_2$ -Drucks zeigte, ist der Sättigungsgrad des Metaldampfdrucks von ausschlaggebender Bedeutung. Die kontinuierliche Absorption erstreckt sich nicht unvermindert bis ins äußerste Ultraviolett, sondern nimmt rasch ab mit abnehmender Wellenlänge. Die Abfallsfunktion konnte noch nicht bestimmt werden. Bei ungesättigtem Metaldampf ist die Bandenabsorption sehr stark geschwächt im Vergleich zur kontinuierlichen u. Linienabsorption, was darauf hindeutet, daß die Banden loseren Molekularaggregaten entstammen, welche mit wachsender freier Weglänge u. steigender Temp. zerstört werden. Die im gesätt. Dampf sehr ausgeprägte Fluorescenz verschwindet beim Überhitzen des Na-Dampfes. (Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 260—63. 1922. STANFORD Univ.) KYROPOULOS.

A. Smits, *Über das elektromotorische Verhalten von Magnesium*. II. (I. Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 819; C. 1921. III. 1109.) Verss. haben ergeben, daß, wenn ein geätzter oder polierter Al-Stab in Hg gebracht wird, worüber eine wss. Al-Salzlsg. sich befindet, der Al-Stab sofort das Hg-Potential angibt, ohne daß dafür ein Oxydhäutchen durchgeschlagen zu werden braucht. Hieraus ergibt sich, daß das Oxydhäutchen nicht vor-

handen ist oder die Elektronenbewegung nicht verhindert. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 28. 543; C. 1923. I. 1068.) Würde die Oxydschicht nur Elektronen durchlassen, so würde die Elektrode sich wie eine Gaselektrode verhalten, was jedoch nicht der Fall ist. Vf. wendet sich gegen die von KISTIAKOWSKY berechneten n. Potentiale. BECK (Rec. trav. chim. Pays.-Bas 41. 353; C. 1923. I. 494) fand, daß die Mg-Elektrode sich nicht wie eine  $H_2$ -Elektrode, aber auch nicht wie eine n. Metallelektrode verhält, da die Mg-Elektrode stärker negativ wird, wenn die  $MgSO_4$ -Konz. zunimmt. Vf. geht näher auf die Beckschen Verss. ein u. schreibt die Schwierigkeiten, die das elektromotor. Verh. von Mg bislang zeigte, den besonderen Umständen zu, die auftreten, wenn man zwecks Best. der Gleichgewichtspotentiale die Messungen bis zu den stark unedlen Metallen wie Al u. Mg fortsetzt. Diesbezüglich wird die Frage erörtert, ob das Mg-Potential  $-1,86$  Volt ein Potential sein kann von Mg u. von  $H_2$  im inneren Gleichgewichtszustand, bezogen auf dieselbe Grenzflüssigkeit, die z. B. 1 g-Ion Mg pro Liter enthält. 2 Grenzfälle werden an Kurvenbildern erläutert; zwischen beiden liegen die prakt. beobachteten.

$O_2$ ,  $HNO_3$ , Nitrate usw. wirken verzögernd auf die inneren Gleichgewichtseinstellungen im Metall; das elektromotor. Verh. von Mg u. A weist darauf hin, daß das Hydroxyd oder Oxyd dieser Metalle gleichfalls einen verzögernden Einfluß ausübt. Schließlich wird folgende Erscheinung besprochen: Setzt man einer wss. Lsg. von  $MgSO_4$  oder  $MgCl_2$ , worin eine Mg-Elektrode eintaucht, etwas  $HgCl_2$  zu, scheidet sich sofort Hg in feinverteiltem Zustand an der Mg-Elektrode ab u. das Mg-Potential wird weniger negativ. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 353—66. Amsterdam, Univ.) K. WOLF.

G. G. Urasow, *Über Antimonide des Aluminiums*. Wie TAMMANN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 48. 53; C. 1906. I. 128) festgestellt hat, bildet sich das Antimonat des Al sehr langsam, daher muß das von GAUTHIER beobachtete zweite Maximum des Schmelzdiagramms Al + Sb bei  $68^\circ$  Al verschwinden, falls die Legierung genügende Zeit einer hohen Temp. ausgesetzt wird. Diese Annahme des Vfs. ist experimentell bestätigt. Bei mindestens  $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen einer Al + Sb Legierung auf  $1100^\circ$  findet vollständige Rk. statt unter B. von AlSb. Nochmaliges Erhitzen dieser Legierung nach Abkühlung ändert an der Schmelzkurve nichts. Die Schmelzkurve ist sehr einfach u. entspricht einem Diagrammtypus für den Fall, wo beide Komponenten eine chem. Verb. eingehen, ohne mit dem Überschuß der Komponenten feste Lsgg. zu bilden. Das Erstarrungsdiagramm zeigt 2 Haltepunkte. Der erste entspricht dem Krystallisationsbeginn der Verb. AlSb, der zweite der Krystallisation von Al oder Sb. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 461—71. 1919. Petrograd.) OEHRN.

H. E. Farnsworth, *Elektronenbombardement von Nickel*. Vf. hat die Reflexion u. sekundäre Elektronenemission an gashaltigem u. weitgehend entgastem Ni untersucht. Insbesondere wurde das Verhältnis zwischen primärem u. sekundärem Elektronenstrom studiert u. zwar in Abhängigkeit vom Gasgehalt, von der Beschaffenheit der Oberfläche u. von der Natur des anwesenden Gases. Außerdem wurde die Geschwindigkeit der Primärelektronen variiert. Die Apparatur war so beschaffen, daß ein primärer Elektronenstrom von homogener Geschwindigkeit u. gleichmäßigem Querschnitt entweder eine Ni-Scheibe traf oder in einem absorbierenden Faradaycylinder aufgefangen werden konnte. Auf magnet. Wege konnte hierbei die Ni-Scheibe in den Strahlengang u. auch an den Rand der Röhre zwecks Ausglühen durch Wirbelströme gebracht werden. Mit wachsender Erhitzungsdauer nimmt das Verhältnis von sekundärem zu primärem Elektronenstrom bis zu bestimmten durch die Primärgeschwindigkeit gegebenen Werten ab u. zu Beträgen, die unabhängig davon sind, ob zuvor Luft oder  $H_2$  anwesend waren. Die Zahl der

Sekundärelektronen wurde unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit des Ni gefunden. Für weitgehend entgastetes Metall wurde mit wachsender Primärvoltzahl ein rascher Anstieg des Verhältnisses  $S/P$  auf 0,15 bei ca. 4 Volt, hierauf Konstanz bis ca. 9 Volt u. dann allmählicher Anstieg gegen 1 bei 260 Volt gefunden. Bis zu 0,2 Volt primär herab konnten Sekundärelektronen nachgewiesen werden. Messungen der Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärelektronen zeigten, daß unterhalb ca. 9 Volt primär ein großer Teil der Sekundärelektronen eine Geschwindigkeit nahe der der Primärelektronen hat; ein sehr kleiner Bruchteil hatte Geschwindigkeiten unter 1 Volt. Bei höheren Primärgeschwindigkeiten ändert sich die sekundäre Geschwindigkeitsverteilung: die Sekundärelektronen geringerer Geschwindigkeit häufen sich immer mehr. Der Vf. interpretiert diese Erscheinung im Verein mit dem plötzlichen Richtungswechsel der Abhängigkeit des Verhältnisses  $S/P$  von der Primärvoltzahl bei 9 Volt dahin, daß Reflexion der Elektronen für alle angewandten Primärvoltzahlen auftritt, daß diese zwischen 0 u. 4 Volt primär ansteigt, hierauf bis 9 Volt konstant bleibt, woselbst die sekundäre Elektronen-Emission beginnt u. mit wachsender Primärvoltzahl steigend, sich der Reflexion überlagert. Demnach würden den reflektierten Elektronen etwa die gleichen Geschwindigkeiten eigen sein wie den Primärelektronen, d. h. der Energieverlust würde bei der Reflexion nur sehr gering sein. Diese Auffassung wird gestützt durch die Beobachtung des Vfs., daß unterhalb u. bis 9 Volt alle Primärelektronen Geschwindigkeiten sehr nahe der primär aufprägten hatten, während mit wachsender Primärvoltzahl sich in steigendem Maße langsamere Elektronen beigesellten. Vf. schreibt diesen Umstand der Beimischung emittierter Elektronen vom Diaphragmenrand des Bündels zu. (Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 251—54. 1922. Univ. of Wisconsin.) KYROPOULOS.

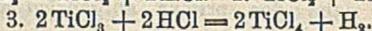
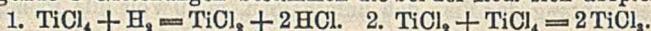
Otto Hahn und Lise Meitner, *Die  $\gamma$ -Strahlen von Uran X und ihre Zuordnung zu Uran  $X_1$  und Uran  $X_2$* . (Vgl. MEITNER, Ztschr. f. Physik 17. 54; C. 1923. III. 1144.) Die Absorption der  $\gamma$ -Strahlen von UX durch 0,5—40 mm dicke Bleifolien wurde gemessen u. daraus die Absorptionskurven für einzelne Strahlungen ermittelt. Die gefundenen Halbwertsdicken sind: 9,6 mm, 3,0 mm u. 0,36 mm; die Absorptionskoeffizienten (pro Dichteeinheit)  $\mu/\rho$ , betragen 0,06; 0,2; 1,7. Nach der WINGARDHschen (Lund 1923) Formel berechnet sich daraus die Wellenlänge der weichsten Strahlung zu  $1,2\text{--}1,5 \cdot 10^{-9}$  cm, sie dürfte mit der K-Strahlung des  $UX_1$  identisch sein. Die von RICHARDSON (Philos. Magazine [6]. 27. 252; C. 1914. I. 1158) beobachtete noch weichere Strahlung, die außerhalb des Messungsbereiches der referierten Arbeit liegt, fällt mit der L-Strahlung des  $UX_1$  zusammen. Die beiden härteren Strahlengruppen sollen dem  $UX_2$  gehören. Zum Beweise dieser Meinung wurde  $UX_2$  mit Tantalsäure bei Ggw. von einem Thorsalz, um die Adsorption des mit Th isotopen  $UX_1$  herabzudrücken, gefällt, möglichst rasch filtriert, gewaschen u. getrocknet u. nach ca.  $1\frac{1}{2}$  Min. nach erfolgter Abtrennung mit Hilfe von 0,85 mm bis 2,0 mm dicken Bleifolien untersucht. Die Ergebnisse sind nur qualitativ, lassen die härteren Strahlen erkennen.  $UX_1$  emittiert also keine Kern- $\gamma$ -Strahlung. (Ztschr. f. Physik 17. 157—67. Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.) BIK.

David F. Smith, *Der Zustand von Wismutsalzen in wässrigen Lösungen und das molekulare Elektrodenpotential des Wismuts*. Vom Vf. angestellte Leitfähigkeitsmessungen u. Löslichkeitsbest. von Wismutnitrat in verschiedene Mengen  $HNO_3$  enthaltenden Lsgg. zeigen, daß das Bi hauptsächlich in der Form des teilweise dissoziierten Salzes  $Bi^{+++}(NO_3)_3$  existiert. Leitfähigkeitsmessungen in Wismutperchloratlg. führen zum Schluß, daß das vollständig auflösbare bas. Salz  $Bi(OH)_2^+ ClO_4^-$  sich wie ein einfaches Salz, wie  $KNO_3$ , verhält u. daß es bei einem Überschuß von Säure u. langsam in Salze wie  $BiOH^{++}(ClO_4^-)_2$  u.  $Bi^{+++}(ClO_4^-)_3$  verwandelt wird. Für das molekulare Elektrodenpotential des Bi wird, unter der An-

nahme, daß das Bi in der Form der Ionen  $\text{BiO}^+$  u.  $\text{BiOH}^{++}$  vorliegt, gefunden:  $\text{BiO}^+ + \text{H}^+ : 0,314$  Volt u.  $\text{BiOH}^{++} + \text{H}^+ : 0,298$  Volt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 360—70. Pasadena [Cal.]) ULMANN.

Ernest H. Swift, *Das Elektrodenpotential des Wismuts bestimmt durch Gleichgewichtsmessungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. benutzt zu seinen Messungen die Rk.  $3\text{Cu} + 2\text{Bi}(\text{ClO}_4)_2 = 2\text{Bi} + 3\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  in Perchloratlg. bei  $25^\circ$  u. erhält, unter der Annahme, daß das Bi in Form der Ionen  $\text{BiO}^+$  u.  $\text{Bi}(\text{OH})^{++}$  zugegen sei u. daß die freie  $\text{HClO}_4$  vollständig dissoziiert ist, für das Elektrodenpotential des Bi folgende Werte:  $\text{BiO}^+ + \text{H}^+ : -0,318$  Volt u.  $\text{Bi}(\text{OH})^{++} + \text{H}^+ : -0,310$  Volt. Betrachtet man das Kupfersalz als vollkommen dissoziiert, wodurch die möglichen Fehler in obiger Dissoziationsannahme teilweise ausgeglichen werden, so resultieren Werte, die sich von den ersten um 5 Millivolt unterscheiden:  $-0,323$  Volt u.  $-0,314$  Volt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 371—77. Pasadena [Cal.]) ULMANN.

Friedrich Meyer, Alfred Bauer und Richard Schmidt, *Über die Darstellung von großkristallisiertem wasserfreiem Titantrichlorid und der Reaktionsmechanismus bei der Reduktion des Titan-tetrachlorids mit Wasserstoff.* (Vgl. RUFF u. NEUMANN, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 128. 81. C. 1923. III. 478.) Bei der Red. von  $\text{TiCl}_4$  mit  $\text{H}_2$  tritt  $\text{TiCl}_3$  erst als Sekundärprod. auf, primär entsteht  $\text{TiCl}_2$ . Folgende 3 Gleichungen bestimmen die bei der Red. sich abspielenden Rkk.



In 1. u. 3. tritt das Quadrat der  $\text{HCl}$ -Konz. auf, diese läßt sich durch einen Überschuß an  $\text{H}_2$  u.  $\text{TiCl}_4$  herabdrücken. Prakt. ergab sich, daß ein  $\text{TiCl}_4 - \text{H}_2$ -Gemisch im molekularen Verhältnis 1:6 für die B. von  $\text{TiCl}_3$  am günstigsten ist, ferner ist das Temp.-Gefälle hinter dem Reaktionsraum u. die Größe der dem Reaktionsprod. zur Abscheidung gebotenen Fläche von Einfluß. Zur Vergrößerung der Ausbeute wenden Vf. eine Luftkühlung u. ein Bindemittel für  $\text{HCl}$  an, wofür sich techn. metall. Ti am geeignetsten erwies, welches oberhalb  $300^\circ$  mit  $\text{HCl}$  ausschließlich  $\text{TiCl}_4$  bildet. Bei  $1000^\circ$  u. 3—4std. Dauer der Verss. erhielten Vf. ca. 30% der theoret. Ausbeute neben einem großen Teile  $\text{TiCl}_2$ , das sich mit  $\text{TiCl}_4$  im  $\text{H}_2$ -Strom bei  $300^\circ$  in reines  $\text{TiCl}_3$  überführen ließ.  $\text{TiCl}_3$  sublimiert unter Spaltung des Mol im  $\text{TiCl}_4 - \text{H}_2$ -Gemisch bei  $600^\circ$ , wonach also  $\text{TiCl}_3$  bimolekulare Struktur hat. Die so erhaltenen Krystalle waren groß, wl. in W., ziemlich beständig gegen Einw. von Luft. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1908—14. Berlin, Univ.) JOSEPHY.

W. Sander und K. L. Meissner, *Gleichgewichtsstudien im Vierstoffsystem Aluminium-Magnesium-Silicium-Zink.* Nach Besprechung der Dreistoffsysteme Al-Si-Zn, Al-Mg-Si, Al-Mg-Zn u. Mg-Si-Zn u. Festsetzung der quasibinären Schnitte wird das Gesamt-Raumiagramm (Tetraeder) des Vierstoffsystems mit Hilfe des Klärkreuzverf. (HOMMEL, Ztschr. f. Metallkunde 13. 456; C. 1922. I. 625) in 7 Vierstoffsysteme aufgeteilt. Dies Verf. ist für die Technik insofern von Bedeutung, als es gestattet, sich diejenigen Systeme auszuwählen, die von prakt. Wert sind. (Ztschr. f. Metallkunde 15. 180—83.) WILKE.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

L. Parlati, *Analytische Untersuchung von zwei Tonerden von Quarto di Asti (Gegend von Alessandria) und des Sandes des Tanaroflusses.* Vf. hat an Hand ausführlicher Analysen folgendes festgestellt: 1. Rote Erde: D.: 2,40—2,56. Rotbraun. Wenig fettig u. plastisch, dagegen klebrig u. auf der Zunge das W. zusammenziehend. Enthält neben sehr wenig organ. Substanz ca. 25% Al-Silicat, 5% Fe-Hydrat, 1,8% Al-Hydrat u. 60% Quarz-Feldspat-Sand. Die pyrometr. Formel führt zu dem Ausdruck  $1,4(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,7\text{SiO}_2)\text{MeO}$  bei dem Widerstandsquotienten  $2(1,4 : 0,7)$ ;

es handelt sich also um einen harten Quarz-Feldspat-Tonerde-Sand. — 2. Graue Erde: D: 2,49—2,51. Hellgrau, sandig, sehr wenig fettig u. nicht klebrig u. auch nicht im Munde das W. zusammenziehend. Enthält ca. 2%  $\text{CaCO}_3$ , 16% Al-Silicat, 15% Si-Hydrat, 4 Fe-Hydrat u. 60% Quarz-Feldspat-Sand. Es handelt sich um einen nicht harten Quarz-Feldspat-Tonerde-Sand von der Zus.  $0,7(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,3\text{SiO}_2) \cdot \text{MeO}$  u. dem Widerstand  $0,2(0,7:3,3)$ . — 3. Sand vom Tanarofluß: Er ist von grauer Farbe u. sehr feinem Korn. D: 2,67—2,68. Enthält ca. 6%  $\text{CaCO}_3$ , 2% Fe-hydrat, 2% Al-silicat, 30% Feldspat (Albit) u. 58% Quarz, ist also ein kalkhaltiger, durch Tonerde verunreinigter Quarz-Feldspat-Sand. (Annali Chim. Appl. 13. 204—8. Asti.)

DEHN.

E. Grill, *Über den Idokras der Sattelalpe (Germanascatal)*. Das Mineral bildet eine ca. 1 cm dicke Kruste aus verfilzten Stäbchen u. Nadeln auf Granitit. Die rotbraune Farbe wird auf den hohen Gehalt an Ti zurückgeführt. Der Gehalt an  $\text{B}_2\text{O}_3$  ist mäßig, der an F nachweisbar. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 509—12. 1922. Florenz, Hochsch.)

BISTER.

Francesco Ranfaldi, *Über den Cölestin des Sternkorallenkalksteins der Provinz Messina*. III. (II. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 430. 468; C. 1922. III. 818.) Vf. nimmt an, daß der vorliegende Cölestin aus Si-haltigen Skeletteilen von Organismen entstanden sei. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 506—8. 1922. Messina, Univ.)

BISTER.

Yalohirô Wakabayashi und Kikuo Komada, *Arakawait, ein neues japanisches Mineral*. Das schon seit 20 Jahren bekannte, aber für Libethenit gehaltene Mineral wird als neues Mineral nach dem Fundort in der Hisaichi Mine, Provinz Ugo, einem Abzweig der Arakawa Mine, benannt. Monoklin, prismat.  $a:b:c = 0,74972:1:1,02447$ . Tief blaugrün, halbdurchsichtig bis durchsichtig. Härte =  $3\frac{1}{2}$ . D. 3,09. Nicht pleochroit. Chem. Zus.:  $4\text{CuO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . (Journ. Geol. soc. Tokyo 28. 191—211; N. Jahrb. f. Mineral. 1923. 1. 188. Ref. BRAUNS.) ZICK.

J. Morozewicz, *Staszicit, ein neues Mineral des Kupfererzvorkommens Miedzianka*. In einer Verwitterungszone mit Karstcharakter finden sich neben Kupfer- u. Bleiglanz mannigfache Oxydationsprodd., unter diesen das neue Mineral Staszicit. Dicht, gelbgrün, mkr. radialfaserig. Härte =  $5\frac{1}{2}$ —6. D. 4,227. Die Analyse ergab die Formel  $\text{H}_4\text{R}_6\text{As}_2\text{O}_{13}$ , worin R = Ca, Cu, Zn, also ein zweibas. Orthoarsenat von Ca, Cu, Zn. Bedeutende  $\text{H}_2\text{O}$ -Abgabe beginnt erst bei 500—600° C, F. der entwässerten Substanz 880° C. (Bull. de l'Acad. des Sci. de Cracovie 1918. 1—16; N. Jahrb. f. Mineral. 1923. 1. 188. Ref. BRAUNS.)

ZICKERMANN.

J. Morozewicz, *Über Lubeckit, ein kobaltführendes Mineral Miedziankas*. Das Mineral findet sich mit Malachit u. anderen Oxydationsprodd. in dem durch Karstgewässer umgewandelten Teile des Kupfererzlagers Miedzianka. Es bildet schwarze Kügelchen von schalig oolith. Bau; ursprünglich kolloidal. Härte = 2—3. D. etwa 4,8. Die Analyse führt zu der Formel  $4\text{CuO} \cdot \frac{1}{2}\text{Co}_3\text{O}_8 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Dieses l. kobaltführende Mineral Polens erhielt seinen Namen nach einem Finanzminister, der sich vor 100 Jahren um den poln. Bergbau verdient gemacht hat. (Bull. de l'Acad. des Sci. de Cracovie 1918. 185—90; N. Jahrb. f. Mineral. 1923. 1. 188—89. Ref. BRAUNS.)

ZICKERMANN.

Georg O. Wild und R. E. Liesegang, *Die Färbung einiger Quarze und ihre Veränderlichkeit*. Eingangs beschreiben Vf. einige Vers. über Farbänderung von Amethysten durch Erhitzen. Manche rötliche Amethyste werden beim Erhitzen auf 500—600° farblos. Bei der Abkühlung nehmen sie dann ganz plötzlich bei etwa 275° eine gelbe Färbung an. Die sog. „Brennsteine“ werden bei 500—600° gelb. Eine Verbesserung des Farbtons von Amethysten durch vielstd. Bestrahlung mit sehr intensiven Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge konnte nicht erzielt werden. Zur Deutung der Erscheinung bevorzugen Vf. chem. Erklärungsversuche

sowie diejenigen, welche mit Modifikationsänderungen rechnen. (Zentralbl. f. Min. u. Geol. 1922. 481—83.) HEIDE.

K. H. Scheumann, *Zur Genese alkalisch-lamprophyrischer Ganggesteine*. Vf. behandelt ausführlich von chem., mineralog., strukturellen u. geolog. Gesichtspunkten aus die genet. Zusammenhänge einer lamprophyr. Gesteinsreihe, der *Polzenit-Bergalithserie*, des Polzengebietes im nordöstlichen Böhmen.

Die Polzenite u. die räumlich mit ihnen verknüpften Basalte zeigen, daß ihre Schmelze Kalk aufgenommen hat. Die Kalkzufuhr in diesen niedrig gekieselten Gesteinen führte im Verlaufe der Krystallisation durch molekulare Rk. in der Schmelze u. durch Rk. auf schon gebildete Mineralien zur B. von unterkieselten Ca-Silicaten. In Vertretung des Pyroxenmol. bildet sich Melilith. Dieser krystallisiert in nephelinreicher Schmelze „im Überschuß“, d. h. auch aus einer sauereren Schmelze. Auch reiner Diopsid reagiert mit vorhandenen Nephelinmol. unter Melilithbildung. Aber der so gebildete Melilith ist nur fixierbar, wenn die Schmelze abgequetscht wird. Bleibt so ausgeschiedener Melilith in Berührung mit der Schmelze, so bildet sich Pyroxen zurück.

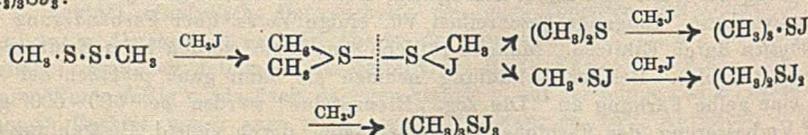
Die Voraussetzung zur Entstehung unterkieselter Ca-Silicate bei Kalkzufuhr ist die teilweise Dissoziation des aufgenommenen  $\text{CaCO}_3$ . Ist diese gering, so bildet sich allein Melilith mit oder ohne Augit (tieferer Region der Gänge). Ist sie stärker, so tritt nach Verbrauch des Pyroxenmol. die Umbildung des Olivins zu Monticallit ein (höhere Region). Das ungespaltene  $\text{CaCO}_3$  krystallisiert zusammen mit Nephelin u. nach diesem aus. Die letzte wss. Na-Al-Silicatschmelze mischt sich bei den niederen Temp. ihrer Krystallisation nicht mit der Carbonatschmelze.

Die Polzenite bilden mit dem Bergalith, in dem der Verbrauch des Augits zugunsten von Melilith, der des Olivins zugunsten von Biotit vollkommen ist, eine geschlossene Reihe. Die Polzenite haben keinen beträchtlichen Verlust an alkal. Restschmelze erlitten. Bergalith ist das an alkal. Schmelze reichste Endglied u. olivinfrei. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1922. 495—520. 521—45.) HEIDE.

## D. Organische Chemie.

Heinrich Wieland, *Zur Frage nach dem Verlauf organischer Reaktionen*. Der Zerfall der gemischten Azokörper wurde dahin aufgeklärt, daß er in erster Phase zu freien Radikalen führt, worüber Ausführlicheres in der Arbeit von WIELAND, POPPER u. SEEFRIED (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1816; C. 1922. III. 547) enthalten ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 576—79. 1922. Freiburg.) BEHRLE.

Wilhelm Steinkopf und Siegfried Müller, *Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Disulfide*. Zur Entscheidung der Frage, ob Disulfide wie ihre Formalanaloge, die Hexaaryläthane u. Tetraarylhädrazine, zur Dissoziation in Radikale R·S— befähigt sind (vgl. LECHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 577; C. 1920. III. 45 u. v. KONEK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1666; C. 1920. III. 837) haben Vf. im Anschluß an die gleichartigen Unterss. über Kakodyle (vgl. STEINKOPF u. SCHWEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1437; C. 1921. III. 529)  $\text{CH}_3\text{J}$  auf Disulfide einwirken lassen. — Dimethyldisulfid liefert — den Kakodylen analog — über ein hypothet. Zwischenprod. mit dreiwertigem S als Endprodd. je 1 Mol.  $(\text{CH}_3)_2\text{SJ}_2$  u.  $(\text{CH}_3)_3\text{SJ}_2$ :



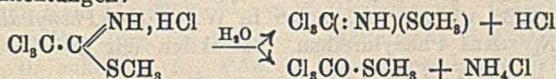
$(\text{CH}_3)_2\text{SJ}_2$  geht in der Tat mit  $\text{CH}_3\text{J}$  in  $(\text{CH}_3)_3\text{SJ}_2$  über. — Diphenyldisulfid reagiert ähnlich, doch weit schwieriger, was gegen eine Spaltung in freie Radikale

spricht. Vielmehr läßt sich die Aufspaltung der Disulfide auch unter dem Einfluß anderer Reagenzien —  $C(C_6H_5)_3$ ,  $Hg_2$  usw. — nach obigem Schema erklären.

Versuche. 1 Mol.  $(CH_3)_2S_2$  u. 4 Mol.  $CH_3J$  im Rohr ( $100^\circ$ , 2—4 Stdn.). Trennung mit Essigester. Ungel. bleibt *Trimethylsulfoniumjodid*,  $C_3H_7JS$ . Aus A., Zers. bei  $203-207^\circ$ . Die Lsg. hinterläßt *Trimethylsulfoniumtrijodid*. Aus Essigester + Ä., F.  $39^\circ$ . Die Rk. vollzieht sich auch bei Zimmertemp. in mehreren Tagen. — *Dimethylsulfäddijodid*,  $(CH_3)_2SJ_2$ , wird aus  $(CH_3)_2SO$  u. konz. HJ erhalten. Jodfarbene Krystalle, F.  $58-64^\circ$ , ll. in A., Essigester, Aceton, sehr zersetzlich. Wird von W. nur teilweise in  $(CH_3)_2SO$  zurückverwandelt. Mit 1 Mol.  $CH_3J$  ( $100^\circ$ , 1 Stde.) liefert es obiges Trijodid. —  $(CH_3)_2S_2$  gibt mit 3 Mol.  $CH_3Br$  ( $100^\circ$ , 4 Stdn.) *Trimethylsulfoniumbromid*,  $C_3H_7BrS$ . Zers. sich bei  $172^\circ$ . Die Verb.  $(CH_3)_3SBr_2$  konnte nicht sicher nachgewiesen werden. —  $(C_6H_5)_2S_2$  wird bequem durch Einleiten von Luft in eine ammoniakal. Lsg. von  $C_6H_5SH$  in verd. A. dargestellt. Es wird mit 4 Mol.  $CH_3J$  30 Stdn. erhitzt. Der mit PAe. verriebene Rückstand gibt aus Essigester + Ä. stahlblaue Krystalle von *Dimethylphenylsulfoniumtrijodid*,  $C_6H_{11}J_3S$ . F.  $53,5^\circ$ . Die PAe.-Mutterlauge enthält etwas  $C_6H_5 \cdot S \cdot CH_3$ , das sich unter obigen Bedingungen nicht mit  $CH_3J$  verbindet. Dieses Sulfid wird übrigens vorteilhaft aus Thiophenolblei u.  $CH_3Br$  ( $135^\circ$ , 5 Stdn.) dargestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1926—30. Dresden.)

LINDENBAUM.

Wilhelm Steinkopf und Siegfried Müller, *Über Trichloracetiminothiomethyläther*. (Vgl. STEINKOPF u. SEMMIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1149; C. 1920. III. 913). Beim Erhitzen von  $Cl_3C \cdot CN$  mit  $CH_3SH$  bis auf  $90^\circ$  bildet sich auch unter Zusatz von Aceton kein Iminothioäther, oberhalb dieser Temp. erfolgt Zers. Dagegen entsteht mit HCl in n. Rk. das Chlorhydrat des Iminothioäthers, während selbst bei höherer Temp. kein Thioamid gebildet wird. Mit W. zerfällt das Chlorhydrat nach 2 Richtungen:



Der zum Teil (ca.  $\frac{1}{3}$ ) eintretende hydrolyt. Zerfall ist begründet durch den infolge der 3 Cl-Atome abgeschwächten bas. Charakter. Die beiden Rkk. verlaufen neben-, nicht nacheinander, da der freie Iminothioäther gegen W. beständig ist.

Versuche. *Trichloracetiminothiomethylätherchlorhydrat*,  $C_2H_5NCl_4S$ . Die mit HCl-Gas gesätt. Lsg. des  $Cl_3C \cdot CN$  in überschüssigem  $CH_3SH$  wird im zugeschmolzenen Rohr 24 Stdn. sich selbst überlassen. Glasklare Krystalle, F.  $126-129^\circ$ , wenig haltbar. — Schütteln mit W. u. Ä., Trocknen der äth. Lsg. u. Dest. ergibt ein unter 16 mm bei  $81-82^\circ$  konstant sd. Prod., der Analyse nach ein Gemisch von freiem Thioäther u. *Trichlorthioessigsäure-S-methylester*. Ersterer wird aus der äth. Lsg. durch HCl-Gas als Chlorhydrat gefällt, letzterer wird im Filtrat einmal durch Überführung in  $Cl_3C \cdot CONH_2$  mit  $NH_3$ -Gas, ferner durch die B. von  $CH_3SH$  mit KOH nachgewiesen. — *Trichloracetiminothiomethyläther*,  $C_6H_4NCl_2S$ . Das Chlorhydrat wird unter Kühlung in mit Ä. überschichtete gesätt.  $K_2CO_3$ -Lsg. eingerührt. Gelbliche Fl. von terpenartigem Geruch,  $Kp_{30}$   $93,5^\circ$ . Zers. sich in Wochen. Gibt mit Anilin das bekannte *Trichloracetphenylamidin*, F.  $101^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1930—32. Dresden.)

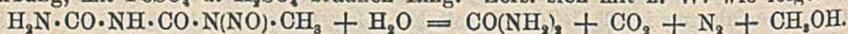
LINDENBAUM.

Heinrich Biltz und Arnold Jeltsch, *Substituierte Biurete und Allophansäureester*. Alkylierte Biurete werden erhalten: 1. Aus Allophansäureestern — die Methylester eignen sich am besten — u.  $NH_3$  oder Aminen, 2. aus Isocyansäureestern u. Harnstoffen. (Im Folgenden werden die endständigen N-Atome des Biurets u. Allophansäureesters mit  $\omega$  u.  $\omega'$ , die mittelständigen mit  $m$   $s$  bezeichnet.) — *N $\omega$ -Alkylallophansäureester* werden aus Harnstoffen u.  $ClCO_2R$  (vgl. DAINS u. WERTHEIM, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2303; C. 1921. I. 327), die noch unbekannt

*Nms-Alkylalophansäureester* aus Carbaminsäureestern u.  $\text{NH}_2\text{COCl}$  dargestellt. Nur  $\omega, m, s$ -Diakylbiurete konnten bisher nicht gewonnen werden. Die neuen Biurete schließen sich den bekannten an. In den NO-Derivv. steht NO immer an endständigem sekundären N. Es wird nur  $1\text{CH}_3\text{CO}$  aufgenommen, dessen Stellung teilweise ungewiß ist. Die Biuretrk. wird durch Substitution in *ms* kaum geschwächt, durch einfache Substitution in  $\omega$  beinahe oder ganz, durch doppelte in  $\omega$  u.  $\omega'$  völlig aufgehoben.

Versuche. *Allophansäureäthylester*. Aus 2 Mol. Harnstoff u. 1 Mol.  $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , F. 190—191°. — *Methylester*, F. 208°. — *N $\omega$ -Methylalophansäuremethylester*. Aus Methylharnstoff. Bad nicht über 110—115°, 2 Stdn. Aus Essigester, F. 163°. — Dieser Ester wurde auch nach MAUGUIN (Ann. Chim. et Phys. [8] 22. 297; C. 1911. I. 1503) aus Na-Bromacetamid u.  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$  sowie nach DIELS u. JACOBY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2392; C. 1908. II. 498) aus  $\text{CO:N}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$  u.  $\text{CH}_2\text{NH}_2$  erhalten. Das erstere Verf. wurde trotz guter Ausbeute wegen unerwarteter Explosivität des Na-Bromacetamids, das letztere wegen geringer Ausbeute aufgegeben. Aus beiden Synthesen ergibt sich die Stellung des  $\text{CH}_3$  in *N $\omega$* . — Verss. mit s. u. a. Dimethylharnstoff waren negativ. — *Nms-Methylalophansäuremethylester*,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$ . Der erforderliche  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$  wird durch Eintropfen von  $\text{ClCO}_2\text{CH}_3$  in konz. wss.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ -Lsg., Zugabe von KOH u. Ausäthern bereitet (Kp. 155—156°) u. mit frisch dargestelltem  $\text{NH}_2\text{COCl}$  durch schwaches Erwärmen umgesetzt. Undeutliche Blättchen aus Bzl., F. 146°, meist ll. Wird von Laugen zers., von  $\text{HNO}_3$  nicht angegriffen. — *Nms-Äthylalophansäuremethylester*,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$ . Aus analog bereitetem  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$  (Kp. 165°). Säulen aus A., Nadeln aus W., F. 160 bis 161°. — *Nms-äthylalophansäures  $\text{NH}_4$* ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\cdot\text{NH}_4$ . Aus dem Ester mit 10% ig. alkoh.  $\text{NH}_3$  im Rohr (Wasserbad, 2 Stdn.). Aus A., F. 226—228°, meist wl. —  *$\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5$ -Salz*,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\cdot\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5$ . Mit 33% ig. wss.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ -Lsg. bei 25° (24 Stdn.). Aus A., F. 222—223°, wl. oder unl. außer in W. — *Nms-Phenylalophansäureäthylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$ . Aus Phenylurethan. Extraktion mit Chlf. Prismen, aus W. Tafeln, F. 184°, ll. außer in Ä, PAe.

*$\omega$ -Methylbiuret*,  $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$ . 1. Aus Allophansäuremethyl- oder -äthylester u. 33% ig. wss.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ -Lsg. im Rohr (Wasserbad, 2—3 Stdn.). — 2. Ebenso aus *N $\omega$ -Methylalophansäuremethylester* u.  $\text{NH}_3$ . — 3. Ebenso aus Harnstoff u.  $\text{CH}_3\text{N}\cdot\text{CO}$  (geringer Überschub, 1 Stde.). — Aus W., dann A., Prismen, F. 167 bis 168°, ll. in h. W., A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , zl. in Essigester, Bzl., Aceton, swl. in Chlf., Ä., PAe. Biuretrk. sehr schwach. Identisch mit der aus Theobromin erhaltenen Verb. —  *$\omega$ -Nitrosoverb.*,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_4$ . Durch Einleiten von  $\text{N}_2\text{O}_5$  in die 2—2½% ig. wss. gekühlte Lsg. Gelbe, gekrümmte Nadelchen. Aus viel Essigester Mikrokrystalle, Zers. bei 139—140°. Macht  $\text{J}_2$  aus KJ frei, gibt mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Blaufärbung, mit  $\text{FeSO}_4$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  braunen Ring. Zers. sich mit h. W. wie folgt:



*Acetylverb.*,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$ . Aus Eg., F. 212°. —  *$\omega$ -Äthylbiuret*,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$ . Analog mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ , jedoch nur aus Allophansäuremethylester, während der Äthylester bei energ. Einw. Äthylharnstoff gibt (vgl. v. HOFMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 4. 265). Nadeln aus W. oder A., F. 154°, der Methylverb. ähnlich. Keine Biuretrk. Aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}\cdot\text{CO}$  nicht erhältlich. —  *$\omega$ -Nitrosoverb.*,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_4$ . Prismen, F. 119 bis 120° (Zers.). — *Acetylverb.*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$ . Prismen, F. 160—162°. —  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  gibt mit Allophansäuremethylester nicht das erwartete  $\omega, \omega'$ -Dimethylbiuret, sondern nur a. Dimethylharnstoff (vgl. oben). —  *$\omega, \omega'$ -Dimethylbiuret*,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$ . 1. Aus *N $\omega$ -Methylalophansäuremethylester* u.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . 2. Aus entwässertem Methylharnstoff u.  $\text{CH}_3\text{N}\cdot\text{CO}$  (2—3 Stdn.). Prismen aus A., F. 162—163°, ll. in W., A., Aceton, Chlf., sonst wl. bis unl. Keine Biuretrk. —  *$\omega$ -Nitrosoverb.*,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_4$ . Mit  $\text{NaNH}_2$  u. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Prismen, Zers. bei ca. 108°, sl. —  *$\omega, \omega'$ -Dinitrosoverb.*,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_5$ .

Mit  $N_2O_3$ . Gelbe Prismen aus viel  $\ddot{A}$ ., Zers. bei  $94^\circ$ , weniger l. Die w. wss. u. alkoh. Lsgg. werden zers. —  $\omega$ -Acetylverb.,  $C_6H_{11}O_3N_3$ . Aus Eg. +  $\ddot{A}$ ., mikrokristallin., F. 216—217° (Zers.), ll. in h. W., A., Eg., sonst fast unl. —  $(CH_3)_2NH$  gibt mit  $N\omega$ -Methylallopansäuremethylester nur a. Dimethyl- u. Methylharnstoff. — Aus Äthylharnstoff u.  $C_2H_5N \cdot CO$  bildet sich nicht Diäthylbiuret, sondern eine um  $1H_2O$  ärmere Verb.  $C_8H_{11}ON_3$ , Blättchen aus W., dann Bzl., F. 191°, ll. in W.,  $CH_3OH$ , Chlf., sonst wl.

*ms*-Methylbiuret,  $C_6H_7O_2N_3$ . Aus  $N^{ms}$ -Methylallopansäuremethylester u. konz.  $NH_3$ . Prismen aus A., F. 189°, sl. in W., zl. in A.,  $CH_3OH$ , sonst wl. bis unl. Starke Biuretrk. Gibt keine NO-Verb. —  $\omega$ -Acetylverb.,  $C_6H_9O_3N_3$ . Aus viel Essigester, F. 280°, ll. in w. W., A., Eg., sonst wl. — Verschiedentliche Veress., ein  $\omega,ms$ -Dimethylbiuret zu gewinnen, waren erfolglos. Aus s. Dimethylharnstoff u. frisch entwickelter CONH in Chlf. entsteht eine Verb.  $C_4H_5O_2N_2$ . Reinigung durch Sublimation. Tafeln aus Chlf. oder  $CH_3OH$ , F. 189—190°, ll. in W., A., Chlf., sonst swl. — *ms*-Äthylbiuret,  $C_8H_9O_2N_3$ . Aus  $N^{ms}$ -Äthylallopansäuremethylester u. konz.  $NH_3$  bei 25—30° (2 Tage). Platten aus A., F. 178—179°, ll. in Eg., W., A., Aceton, sonst wl. Starke Biuretrk. —  $\omega$ -Acetylverb.,  $C_6H_{11}O_3N_3$ . Täfelchen, F. 228—230°. — *ms*-Phenylbiuret entsteht glatt aus  $N^{ms}$ -Phenylallopansäureäthylester u. konz.  $NH_3$ . Blättchen aus W., F. 192°. Starke Biuretrk. Über ein drittes (?) Phenylbiuret vgl. GATEWOOD (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 146; C. 1923. I. 948). — Es ist auffallend, daß Substitution in *ms* den F. des Biurets viel weniger verändert als solche in  $\omega$ . —  $\omega$ -Methyl- $\omega'$ -phenylbiuret,  $C_9H_{11}O_2N_3$ . Aus Methylharnstoff u. übersättigtem  $C_6H_5N \cdot CO$  (120—130°, 1 Stde.). Nadeln aus  $CH_3OH$ , F. 172—173°, ll. außer in  $\ddot{A}$ ., PAe. Keine Biuretrk. —  $\omega,ms,\omega'$ -Trimethylbiuret,  $C_8H_{11}O_2N_3$ . Aus s. Dimethylharnstoff u.  $CH_3N \cdot CO$ . Nadeln aus Bzl., F. 125—126°, ll. außer in k. Bzl.,  $\ddot{A}$ ., PAe. Keine Biuretrk. (vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 3273). —  $\omega,\omega'$ -Dinitroverb.,  $C_6H_5O_4N_2$ . Mit  $N_2O_3$ . Aus  $\ddot{A}$ . mikrokristallin., Zers. bei  $102^\circ$ . —  $\omega$ -Acetylverb.,  $C_7H_{13}O_3N_3$ . F. ca.  $165^\circ$ , zerfließt mit W., ll. außer in  $\ddot{A}$ ., PAe. — Das entsprechende Triäthylbiuret war nicht erhältlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1914—26. Breslau.) LINDENBAUM.

W. Borsche, Über  $\beta$ -Nitroarylhydroxylamine. II. Pikrylhydroxylamin. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1494; C. 1923. III. 550.) Die über Pikrylhydroxylamin in der Literatur enthaltenen Angaben sind unrichtig. Aus Pikrylchlorid u.  $NH_2OH$ , HCl nach NIETZKI u. DIETSCHY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 55 [1901] bildet sich statt ihrer Pikramid.

Versuche. Wird Pikrylchlorid mit 1,2 Mol.  $NH_2OH$ , HCl in A. einen Tag gekocht, so fällt ein dunkelgelbes Krystallmehl aus, während Pikrinsäure in Lsg. bleibt. Ersteres besteht wesentlich aus Pikramid u. wird am besten mit wenig  $CrO_3$  in h. Eg. gereinigt. Gelbe Prismen aus Eg., F. 190—191°. — Da Pikrylchlorid auch mit sd. alkoh. HCl allein Pikrinsäure liefert, so verdankt das Pikramid seine Entstehung wahrscheinlich der Red. von zuerst gebildetem Pikrylhydroxylamin durch  $NH_2OH$ . — 2,4,6-Trinitrophenylhydroxylamin (Pikrylhydroxylamin),  $C_6H_4O_4N_4$ . Aus Trinitrophenetol mit 1,25 Mol.  $NH_2OH$ , HCl u. 1,25 Atomen Na in A. (Wasserbad, 2—3 Stdn.). Aus 70° w. W. (+ wenig  $NH_2OH$ , HCl) rotbraune Prismen, F. 113° (Zers.), ll. in A., Aceton, wl. in  $\ddot{A}$ ., fast unl. in Bzl. Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  orangegeb., in verd.  $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$ , Na-Acetat,  $NH_3$  rotbraun. Wird von sd. W., aber nicht von sd. A. zers. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. Bildet mit sd. A. u. Na-Acetat entgegen NIETZKI u. DIETSCHY (l. c.) kein „Dinitrosodinitrobenzol“, das auch nach deren Angaben nicht erhältlich, sondern — mit anderen Eigenschaften — von ZINCKE u. DROST (LIEBIGS Annalen 307. 55) beschrieben worden ist. — Na-Salz. Mit  $C_2H_5ONa$ . Schwarze krystallin. Krusten beim Verdunsten. — Die Anilinverb. ist für die Abscheidung zu ll. — *p*-Toluidin-

verb.,  $C_{18}H_{18}O_7N_6$ . Dunkelrote Nadeln, F. 122° (Zers.). — *O-Acetylverb.*,  $C_8H_8O_8N_4$ . Dunkelgelbe Nadeln aus A., F. 130° Lsg. in k. verd.  $Na_2CO_3$  blutrot. — *O-Benzoylverb.*,  $C_{18}H_8O_8N_4$ . Orangerote Blätter aus Aceton + A., F. 167° (Zers.). Lsg. in verd.  $Na_2CO_3$  orangerot. — *1,2,3,5-Tetraaminobenzol*. Durch Red. des Pikrylhydroxylamins. Nadelchen aus W. + konz. HCl. Identifiziert durch die *Tetraacetylverb.*, Nadelchen aus W., F. 245°. — Bei der Oxydation mit  $CrO_3$  wurde Pikrinsäure erhalten. — *1,2,3,5-Tetranitrobenzol*,  $C_6H_2O_8N_4$ . Aus Pikrylhydroxylamin u.  $HNO_3$ , D. 1,54 (Wasserbad, 4 Stdn.). Gelbliche Nadeln aus Chlf., F. 125 bis 126°, ll. in Aceton, Eg., A., sonst wl. bis unl. Geht mit w. verd. NaOH oder  $HNO_3$ , D. 1,395, in Pikrinsäure, mit wss. oder alkoh.  $NH_3$  in Pikramid, mit alkoh. Anilin in 2,4,6-Trinitrodiphenylamin, F. 179°, über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1939—43. Göttingen.)

LINDENBAUM.

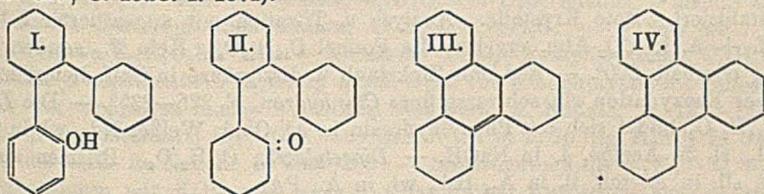
Walther Schrauth und Kurt Görig, *Über hydrierte polycyclische Ringsysteme.*

II. Mitteilung: *Über die Stereoisomerie des Bicyclohexans.* (I. vgl. SCHRAUTH, WEGE u. DANNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 260; C. 1923. I. 656.) Die Theorie von SACHSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1363; Ztschr. f. physik. Ch. 10. 203; ll. 185), nach welcher mehrere spannungsfreie, stabile Formen des Cyclohexans möglich sind, bei denen die Schwerpunkte der C-Atome nicht in einer Ebene liegen, ist wegen Nichtbeobachtung entsprechender Isomeriefälle zugunsten der BAEYERSchen Spannungstheorie abgelehnt worden. Neuerdings ist jedoch MOHR (Journ. f. prakt. Ch. [2] 98. 315; C. 1919. III. 38) rein theoret. zur Annahme der SACHSESchen Anschauungen gelangt, die andererseits durch die Arbeiten von MEERWEIN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 104. 161; C. 1923. I. 751) u. HÜCKEL (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1923. 43; C. 1923. III. 766) wie auch durch die folgenden Verss. der Vf. prakt. gestützt werden. — Da erfahrungsgemäß wenig Aussicht besteht, das Cyclohexan selbst oder seine einfacheren Monoderivv. in isomeren Formen zu gewinnen, haben sich Vf. dem Fall der Substitution eines Cyclohexanringes durch einen anderen zugewandt, denn 2 verschiedene Cyclohexane würden wenigstens 3 *Bicyclohexane* erwarten lassen, deren Umwandlung in eine einzige Form selbst bei Annahme größter Beweglichkeit in den SACHSESchen Modellen (MOHR) sehr unwahrscheinlich ist. — Folgender Weg wurde in Aussicht genommen: Entstehenlassen des KW-stoffs aus 2 ortsisomeren (möglichst kristallin.) Derivv. bei gleichzeitiger Unters. des Einflusses der cis-trans-Isomerie der Ausgangssubstanzen. Als solche wurden *o*- u. *p*-Cyclohexylcyclohexanol gewählt. Die *p*-Verb. ist glatt in die kristallisierten Stereoisomeren trennbar, welche durch Anhydrierung das gleiche Cyclohexyl- $\Delta^3$ -cyclohexen (Kp.<sub>755</sub> 236—237,5°) liefern. Dieses gibt durch Hydrieren bei 140—180° ein einziges Bicyclohexan (Kp. 227—228°) (WALLACH). — Die *o*-Verb. dagegen ist nicht in kristallin. Formen trennbar, bleibt dauernd ölig u. gibt ein Cyclohexyl- $\Delta^1$ -cyclohexen, das zwischen 231 u. 238° bald den einen, bald den anderen Kp. aufweist. Läge dies nur an einer fluktuierenden Verschiebung der Doppelbindung, so müßte ein einziges Bicyclohexan daraus hervorgehen. Das Hydrierungsprod. sd. jedoch ebenfalls in weiten, von der Hydrierungstemp. abhängigen Grenzen. — Im ganzen sind 3 scharf zu unterscheidende Formen des Bicyclohexans,  $C_{12}H_{22}$ , isoliert worden: Kp.<sub>755</sub> 219,5—221,5°; 227—228°; 235—237°; D.D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8809; 0,8797; 0,8818;  $n_D^{20}$  = 1,47758; 1,47736; 1,47795. Die Form Kp. 235—237° ist die stabile, in die sich die beiden anderen mit  $AlCl_3$  oder durch mehrwöchiges Belichten teilweise umlagern. — Das zu diesen Verss. benutzte *o*-Cyclohexylcyclohexanol ist offenbar bereits räumlich verschieden gebaut von dem in der Literatur beschriebenen, aus dem entsprechenden Keton gewonnenen Prod. (F. 42°). Dieses ergibt, obigen Rkk. unterworfen, das Bicyclohexan Kp. 235—237° über ein bei 231,5—232,5° sd. labiles Hezen, das nach 6 Wochen in das bekannte Isomere (Kp. 237°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9010,  $n_D$  = 1,4910, Mol.-Refr. = 52,72) übergegangen war.

Versuche. *p*-Cyclohexylphenol,  $C_{12}H_{16}O$ . Je 3 Teile Cyclohexanol u. Phenol werden bei  $-5^{\circ}$  mit 1 Teil  $P_2O_5$  versetzt, dann langsam auf  $110^{\circ}$  erhitzt. Heftige Rk. Mit h. verd. Soda waschen, im Vakuum dest., gelbliches, teilweise erstarrendes Prod. (75% Ausbeute) mit k. Hexahydrotoluol behandeln. Die *p*-Verb. bleibt ungel. Nadeln, F.  $130^{\circ}$ , Kp.<sub>15</sub>  $165^{\circ}$ , ll. in Ä., A., Bzl., wl. in k. Bzn.,  $CCl_4$ , Tetralin, Hexahydrotoluol. — *o*-Cyclohexylphenol. Aus der Hexahydrotoluol-Mutterlage. Kp.<sub>17</sub>  $147^{\circ}$ . Nadeln aus Hexahydrotoluol, F.  $57^{\circ}$ . — *cis*-*p*-Cyclohexylcyclohexanol,  $C_{18}H_{26}O$ . Durch Hydrieren des *p*-Cyclohexylphenols in der gleichen Menge Dekalin (+ Ni) bei  $180$ – $220^{\circ}$ . Nadeln aus Bzn. (Kp.  $120$ – $150^{\circ}$ ), F.  $105^{\circ}$ , Kp.<sub>20</sub>  $159^{\circ}$ , von unveränderter Löslichkeit. Ausbeute 60%. — *trans*-*p*-Cyclohexylcyclohexanol. Aus der Bzn.-Mutterlage. Aus Bzn. (Kp.  $90$ – $120^{\circ}$ ), F.  $83$ – $84^{\circ}$ , Kp.<sub>20</sub>  $157$ – $158^{\circ}$ . Ausbeute 30%. — Beide Formen werden von  $CrO_3$  zu *p*-Cyclohexylcyclohexanon oxydiert. Rhomben aus Bzn., F.  $28$ – $29^{\circ}$ , Kp.  $281$ – $283^{\circ}$  (Semicarbazon, Blättchen aus A., F.  $204$ – $205^{\circ}$ ). — *o*-Cyclohexylcyclohexanol. Darst. analog. Viscose, limonenartig riechende, nicht kristallisierbare Fl., Kp.<sub>750</sub>  $273$ – $274,5^{\circ}$  (abweichend von den Literaturangaben), D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9835, ll. Gegen k.  $KMnO_4$  beständig. Oxydation liefert *o*-Cyclohexylcyclohexanon, Kp.<sub>12</sub>  $136$ – $138^{\circ}$  (Semicarbazon, aus A., F.  $203^{\circ}$ ). — Die Cyclohexene werden mit 0,4 Teilen  $ZnCl_2$  ( $180$ – $190^{\circ}$ ), aus ihnen das Bicyclohexan durch Hydrieren (+ Ni, vgl. I. Mitt.) erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1900–6.)

LINDENBAUM.

Walther Schrauth und Kurt Görig, Über hydrierte polycyclische Ringsysteme. III. Mitteilung: Über das Perhydro-9,10-benzophenanthren. (II. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Die kürzlich von SCHRAUTH (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 149; C. 1923. I. 1353) entwickelte Ansicht, daß bei der Umwandlung von Kohlenhydraten in Kohlesubstanz als Zwischenprod. ein Benzophenanthrederiv. auftreten könnte, sowie die Wahrscheinlichkeit, daß sich unter den von WILLSTÄTTER u. KALB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2637; C. 1922. III. 1288) erhaltenen Reduktionsprodd. aus Lignin u. Kohlenhydraten ein Perhydrobenzophenanthren befindet, ließen die Synthese eines solchen wünschenswert erscheinen. Trotz der in der 2. Mitt. (vorst. Ref.) begründeten Schwierigkeiten wurde das Ziel auf dem durch die folgenden Formelbilder veranschaulichten Wege erreicht (kurzer Bericht vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 35. 617; C. 1923. I. 1371):

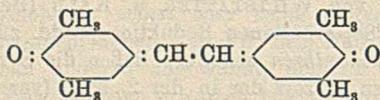


Versuche. 1-*o*-Bicyclohexyl-2-phenol,  $C_{18}H_{26}O$  (I.). Durch Kondensation von 3 Tln. *o*-Cyclohexylcyclohexanol (F.  $42^{\circ}$ , Kp.<sub>75</sub>  $274$ – $275^{\circ}$ ) u. 1,5 Tln. Phenol mit 2 Tln.  $P_2O_5$  ( $130$ – $140^{\circ}$ ). Das ölige Rohprod., Kp.<sub>14</sub>  $220$ – $224^{\circ}$ , erstarrt durch Umlösen aus h. Dekalin. Verfilzte Nadeln aus Hexahydrotoluol, F.  $112$ – $115^{\circ}$ , ll. in A., Ä., w. Bzl., Bzn., Tetralin, Dekalin. Ausbeute 19%. Der beträchtliche hochsd. Rückstand ist kolophonumartig; F.  $86$ – $87^{\circ}$ , Mol.-Gew. 512, ll. — 1-*o*-Bicyclohexyl-2-cyclohexanon,  $C_{18}H_{26}O$  (II.). Entsteht statt des erwarteten Alkohols durch Hydrieren von I. (+ Ni) in Hexahydrotoluol bei  $180$ – $200^{\circ}$ . Viscoses Öl, Kp.<sub>14</sub>  $212$  bis  $214^{\circ}$ , D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9874, stark lichtbrechend, in der Kälte glasig erstarrend, ll. —  $\Delta^{9(14)}$ -Hexadecahydro-9,10-benzophenanthren,  $C_{18}H_{26}$  (III.). Aus II. mit  $ZnCl_2$  ( $180^{\circ}$ , 2 Stdn.). Fl., Kp.<sub>12</sub>  $186$ – $188,5^{\circ}$ , D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9518, ll. in Ä., Bzn., Bzl., wl. in Ä. Entfärbt  $KMnO_4$ . — Perhydro 9,10-benzophenanthren,  $C_{18}H_{26}$  (IV.). Dickes Öl, Kp.<sub>7</sub>  $175$  bis  $176^{\circ}$ , D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9425,  $n_D^{20} = 1,51959$ , Mol.-Gew. 246,3. Ll. in Ä., Bzn., Bzl., Chlf.,

Hexahydrotoluol, wl. in A., fast unl. in Aceton, wird jedoch auch in diesem sl. auf Zusatz von Spuren Cyclohexanol oder -on. Beständig gegen  $\text{KMnO}_4$ . Die Konstanten lassen eine Identität mit dem Prod. von WILLSTÄTTER u. KALB (l. c.) als möglich erscheinen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2024—27.) LINDENBAUM.

Maitland C. Boswell, *Die Konstitution des Kautschuks*. Kurzes Ref. nach India Rubber Journ. vgl. C. 1923. I. 310. Nachzutragen ist folgendes über die Oxydationsprodd., die in Verss. von A. Hambleton, R. B. Mc Laughlin u. R. B. Parker gewonnen wurden. Mit  $\text{KMnO}_4$  in W. (Kautschuk in  $\text{CCl}_4$  gel.) neben  $\text{CO}_2$  (ca. 5% des Kautschuks) u. etwas in W. l. Substanz Verb.  $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}$ , teigige M., ll. in Ä., PAe.,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Bzl.,  $\text{CS}_2$ , unl. in A.,  $\text{CH}_4\text{O}$ , Aceton, durch k. Säuren u. Basen anscheinend nicht angegriffen; nimmt an Luft in der Wärme schnell, bei Zimmer-temp. langsam 1 At. O auf. — Mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in 3%ig. wss. Lsg. (Kautschuk in  $\text{CCl}_4$  gel.) neben in W. l. Substanz Verb.  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}$ , l. in Ä., Verb.  $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_2$ , l. in Ä., wahrscheinlich ident. mit der aus  $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}$  an der Luft entstehenden, u. eine Verb. gleicher Zus., aber unl. in Ä. — Durch Luft ( $\text{O}_2$ ) 3 Monate in direktem Sonnenlicht Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , brüchige, durchsichtige M., l. in  $\text{CS}_2$ , u. Verb.  $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_9$ , unl. in  $\text{CS}_2$ . — Mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  + J Verb.  $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_5\text{J}$ , bräunlichgelbes Pulver, l. in Essigester, unl. in  $\text{CCl}_4$ , u. eine auch in Essigester unl. Verb. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. III. 27—47. 1922. Univ. of Toronto.) SPIEGEL.

Stefan Goldschmidt und Hanns Bernard, *Über die Dehydrierung des Mesitols*. Vff. zeigen, daß die von PORTER u. THURBER (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1194; C. 1921. III. 626) durch Oxydation des Mesitols mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  in Bzl. erhaltene Verb. von diesen Autoren unrichtig formuliert worden ist. Die Zus. ist nicht  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$ , sondern  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ; auch besitzt die Verb. einen anderen Oxydationswert als nach P. u. TH. Sie bildet bei der Red. nicht Mesitol zurück, sondern eine *Leukoverb.*  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Diese Feststellungen führen für das Oxydationsprod. zu der nebenstehenden Formel eines 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-stilbenchinons, deren Richtigkeit durch Synthese bewiesen wird.



Versuche. Die Oxydation des Mesitols wurde nach P. u. TH. vorgenommen, der Rückstand jedoch 100 Stdn. mit Aceton extrahiert u. das Prod. aus Chlf. + Ä. umkrystallisiert. Rote Krystalle. Analyse u. Titration mit angesäuertem KJ-Lsg. in Chlf. + A. in  $\text{CO}_2$ -Atm. ergeben die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Kein F., sondern Verkohlung oberhalb  $200^\circ$ . — Red. mit Zinkstaub u. Essigsäure in Chlf. liefert infolge teilweiser Reoxydation ein schwarzgrünes *Chinhydrone*, F.  $225\text{--}235^\circ$ . — Die *Leukoverb.*  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$  bildet sich mit Phenylhydrazin in sd. Chlf. Weißer Nd., wl. in Chlf., Ä., Bzl., zl. in Aceton, l. in NaOH. — *Diacetylverb.*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4$ . Prismen aus A., F.  $237^\circ$ , sl. in Aceton, ll. in A., Bzl., wl. in Ä., PAe.

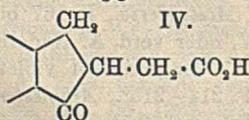
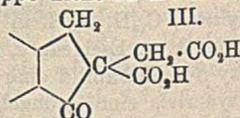
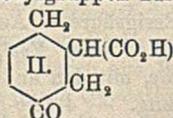
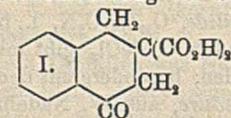
Synthese. 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dioxydiphenyltrichloräthan,  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Cl}_3 = [(\text{OH})(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{CH} \cdot \text{CCl}_3$ . vic.-Formyl-m-xylylidin wird mit sd. 20%ig. HCl verseift u. durch Diazork. in vic.-m-Xylenol übergeführt. Letzteres wird mit überschüssigem Chloralhydrat u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Eg. kondensiert. Temp. nicht über  $5^\circ$ . Aus verd. A., F.  $202\text{--}207^\circ$  (korr.). — 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dioxystilben, ident. mit obiger *Leukoverb.*  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Aus der vorigen Verb. mit Zinkstaub in sd. A. Reinigung durch Umfällen aus NaOH, Krystallisieren aus Bzl. Gibt ein mit obiger *Diacetylverb.* ident. Acetylierungsprod. u. durch Oxydation mit  $\text{PbO}_2$  in Bzl. 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-stilbenchinon, ident. mit dem Oxydationsprod. des Mesitols. — 2,5,2',5'-Tetramethyl-4,4'-stilbenchinon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Durch Oxydation des entsprechenden Dioxystilbenderiv. mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  in sd. Aceton ( $\frac{1}{4}$  Stde.). Gelbrote Nadeln aus Chlf. + Ä., Zers. bei  $200^\circ$  ohne F., meist wl. Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tiefrot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1963—67. Würzburg.) LINDENBAUM.

Carlton Butler und Frank Albert Royle, *Oxynaphthoesäuren*. Teil II. (I. vgl. ROYLE u. SCHEDLER, Journ. Chem. Soc. London 123. 1641; C. 1923. III. 767.) Vff. stellten die bisher noch unbekanntenen 4-, 5-, 6- u. 8-Oxy- $\beta$ -naphthoesäuren dar, die erstere nach der von FRIEDLÄNDER, HELPERN u. SPIELFÖGEL (Journ. Soc. Chem. Ind. 17. 836; C. 99. I. 288) für die Darst. der 7-Oxy- $\beta$ -naphthoesäure angegebenen Methode, die 3 letzteren aus den  $\beta$ -Naphthylamin-5,6 u. 8-sulfosäuren. (Vgl. Teil I.) Es wurde außerdem Identität festgestellt zwischen der von BATTERSHALL (LIEBIGS Ann. 168. 144) u. STUMPF (LIEBIGS Ann. 188. 1) aus dem Sulfurierungsprod. der  $\beta$ -Naphthoesäure dargestellten  $\alpha$ -Oxyisonaphthoesäure u. 5-Oxy- $\beta$ -naphthoesäure. Aus  $\beta$ -Naphthoesäure wird bei 100° mit 98%ig.  $H_2SO_4$  vorwiegend 5-Sulfo- $\beta$ -naphthoesäure neben 7- u. 8-Sulfosäuren gebildet, bei 160° entsteht 7-Sulfo- $\beta$ -naphthoesäure neben geringeren Mengen 5- u. 8-Sulfo- $\beta$ -naphthoesäuren.

Experimentelles. *Diazotierung der  $\beta$ -Naphthylamin-5- und 8-sulfosäuren*, durch Zusatz einer Lsg. von 245 g Na-Salz u. 70 g  $NaNO_2$  in 2100 ccm W. zu einer unter 15° gehaltenen Mischung von 900 ccm konz. HCl u. 2000 ccm W. Bei der 6- u. 7-Sulfosäure wurden 200 g Na-Salz u. 650 ccm konz. HCl durch Zusatz von 60 g  $NaNO_2$  in 500 ccm W. diazotiert. Das *Diazoniumchlorid der 7-Sulfosäure* war leichter l. in W. als die der 5- u. 8-Sulfosäuren. — *2-Cyanonaphthalin 5-, 6-, 7-, u. 8-sulfosäuren*, wie die  $\alpha$  Deriv. (Teil I. l. c.). Ihre K- u. Na-Salze sind weniger l. in W. als die der  $\alpha$ -Deriv. — *K-Salz der 2-Cyanonaphthalin-5-sulfosäure*,  $C_{11}H_6O_3NSK \cdot 4H_2O$ , aus W. Stäbe vom Quadrat Querschnitt. *Na-Salz*,  $C_{11}H_6O_3NSNa \cdot 4H_2O$ , aus W. dicke, an den Enden spitz zulaufende Prismen, die zunächst durchsichtig sind, beim Stehen an der Luft undurchsichtig werden u. sich der Länge nach in rautenförmige Platten aufspalten. Leichter l. in W. als das K-Salz. — *K-Salz der 2-Cyanonaphthalin-6-sulfosäure*,  $C_{11}H_6O_3NSK \cdot H_2O$ , aus W. Nadeln, zll. in W. *Na-Salz*,  $C_{11}H_6O_3NSNa \cdot 3H_2O$ , aus W. glitzernde Platten; weniger l. in W. als das K-Salz. — *K-Salz der 2-Cyanonaphthalin-8-sulfosäure*,  $C_{11}H_6O_3NSK \cdot 3H_2O$ , aus W. Nadeln, ll. in k. u. h. W. — 5-, 6-, 7- u. 8-Sulfo- $\beta$ -naphthoesäuren, aus den Nitrilen mit h. wss. KOH oder NaOH u. Eindampfen der schwach sauren Lsg., wobei die sauren Salze in Nadeln auskrystallisieren. *K-Salz der 5-Sulfo- $\beta$ -naphthoesäure*,  $C_{11}H_7O_3SK \cdot H_2O$ . — *Na Salz*,  $C_{11}H_7O_3SNa \cdot H_2O$ , leichter l. als das K-Salz. — *K-Salz der 6-Sulfo- $\beta$ -naphthoesäure*,  $C_{11}H_7O_3SK \cdot 2H_2O$ . — *K-Salz der 7-Sulfo- $\beta$ -naphthoesäure*,  $C_{11}H_7O_3SK \cdot H_2O$ . — *K-Salz der 8-Sulfo- $\beta$ -naphthoesäure*,  $C_{11}H_7O_3SK$ . — *4-Amino- $\beta$ -naphthonitril*,  $C_{11}H_8N_2$ , durch Dest. von  $\alpha$ -naphthylamin-3-sulfosäurem Na mit der doppelten Menge  $K_2Fe(CN)_6$ , aus verd. A. Nadeln, F. 123—124°. — *4-Amino- $\beta$ -naphthoesäure*,  $C_{11}H_8O_3N$ , aus dem Nitril u. h. 70%ig.  $H_2SO_4$  in 6-facher Menge, aus verd. A. Nadeln, F. 204—206°. — *Schmelzprozeß der 5-, 6-, 7- u. 8-Sulfo- $\beta$ -naphthoesäuren* mit KOH wie früher. Quantitative Ausbeuten wurden erhalten bei Anwendung einer 25%ig. KOH-Lsg. im Autoklaven bei 260° u. 30 Atm. 4-, 5-, 6-, 7- u. 8-Oxy- $\beta$ -naphthoesäuren,  $C_{11}H_8O_3$ , ll. in A., Ä., Essigsäure u. Aceton, fast unl. in Chlf., Bzl. u. k. W., mäßig l. in h. W. *Acetylderiv.*,  $C_{13}H_{10}O_4$ , durch Acetanhydrid, l. in A., Essigsäure, Ä. u. h. W., ll. in Bzl. u. mäßig l. in h. Toluol. *Äthylester*,  $C_{13}H_{12}O_3$ , l. in A., Ä., Essigsäure u. Aceton. *Anilide*,  $C_{17}H_{13}O_3N$ , l. in Aceton, A. u. Essigsäure, aus verd. A. oder Essigsäure Nadeln.  $FeCl_3$  gibt mit 7-Oxy- $\beta$ -naphthanilid eine rotgoldene, mit den anderen Aniliden, besonders mit dem 8-Oxyderiv., eine grüngelbe Färbung. — *4-Oxy- $\beta$ -naphthoesäure*, aus W. Nadeln, F. 182—183°. Gibt mit  $FeCl_3$  eine goldenfarbene Trübung. *Acetylderiv.*, F. 167 bis 168°, aus verd. A. Nadeln. — *5-Oxy- $\beta$ -naphthoesäure*, aus W. oder verd. A. Nadeln, F. 210—211°. Gibt in wss. Lsg. mit  $FeCl_3$  einen roten Nd., der zunächst violett u. dann schwarz wird. *Acetylderiv.*, aus verd. A. Nadeln, F. 214—215°. *Äthylester*, aus verd. A. oder Essigsäure Nadeln, F. 150—151°. Gibt in wss.-alkoh. Lsg. mit

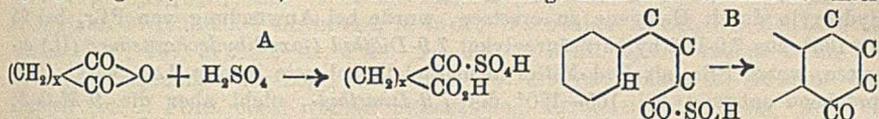
$\text{FeCl}_3$  eine gelbe Färbung. *Anilid*, F. 163—164°. — 6-Oxy- $\beta$ -naphthoesäure, aus W. Nadeln, F. 240—241°. Gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine orange Färbung. Das Na-Salz gibt in wss. Lsg. in Ggw. von  $\text{NH}_4\text{OH}$  oder  $\text{KOH}$  eine purpurfarbene Fluorescenz. *Acetylderiv.*, aus W. Nadeln, F. 221—223°. *Äthylester*, aus verd. A. oder verd. Essigsäure Nadeln, F. 111—112°. Gibt in wss. alkoh. Lsg. mit  $\text{FeCl}_3$  eine gelbe Färbung. *Anilid*, F. 197—198°. — 7-Oxy- $\beta$ -naphthoesäure, aus verd. A. Nadeln, F. 269—270°. Gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine orange Färbung. *Acetylderiv.*, aus verd. A. Nadeln, F. 209—210°. *Anilid*, F. 219—220°. — 8-Oxy- $\beta$ -naphthoesäure, aus W. Nadeln, F. 228—229°. Die Alkalisalze erzeugen in Ggw. eines Überschusses von Alkali eine dunkelgrüne Fluorescenz.  $\text{FeCl}_3$  gibt einen roten Nd., der erst violett u. dann schwarz wird. *Acetylderiv.*, aus verd. A. oder Essigsäure Nadeln, F. 176—177°. *Äthylester*, aus verd. A. Nadeln, F. 135—137°.  $\text{FeCl}_3$  gibt eine gelbe Färbung, die orange u. dann grün wird, schließlich entsteht ein blauschwarzer Nd. *Anilid*, F. 239—240°, weniger l. in A. oder Essigsäure als die anderen Anilide. — *Sulfurierung der  $\beta$ -Naphthoesäure* wie früher bei  $\alpha$ -Naphthoesäure. Trennung der Sulfosäuren durch fraktionierte Krystallisation der Ba-Salze. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1649—57. Manchester, Univ.) Bock.

Arthur John Attwood, Arnold Stevenson und Jocelyn Field Thorpe, *Die Bildung von Tetrahydronaphthalinderivaten aus  $\gamma$ -Phenylfettsäuren*. Teil III. *Der Einfluß von Substituenten auf den Ringschluß*. (II. vgl. STEVENSON u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 121. 1717; C. 1923. I. 427.) Vff. untersuchten den Einfluß von  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Substituenten in  $\gamma$ -Phenylbuttersäuren auf die Ringbildung in Ggw. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Zimmertemp. Die im Falle des Ringschlusses sich bildenden Tetrahydronaphthalinderiv. wurden entweder durch Überführung in ihre Semicarbazone oder durch Oxydation zu Phthalsäure nachgewiesen. —  $\gamma$ -Phenylbuttersäure führte unter den angegebenen Bedingungen nicht zum Tetrahydronaphthalinderiv. Ebenso wenig konnte Ringschluß bei der  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -phenylbuttersäure u. bei der  $\beta$ -Benzoylpropionsäure beobachtet werden. Die erstere wurde zers., die letztere blieb unverändert. —  $\beta$ -Keto- $\gamma$ -phenylbuttersäureäthylester, hergestellt durch Kondensation von Phenylessigsäureäthylester u. Essigester in Ggw. von Na, ging nur in die freie Säure über, die sich unter B. von Benzylmethylketon leicht zers. — Die Hydratform der Benzoylbrentraubensäure (vgl. BRÖMME u. CLAISEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1132 [1888]), die als Beispiel einer Diketosäure untersucht wurde, geht bei 95—100° in die wasserfreie Säure über. In Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tritt bei der Hydratform ebenfalls Abspaltung von W. ein, während die wasserfreie Säure unverändert blieb. — Von carboxylsubstituierten Säuren gibt *prim.-Phenetylmalonsäure* kein Tetrahydronaphthalinderiv., wohl aber  $\alpha$ -Phenylpropan- $\beta,\beta,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , die in Verb. I. überging, u. Benzylbernsteinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , aus der Verb. II. entstand. II. wird aus I. auch durch Erhitzen erhalten. Anstatt dieser Formulierungen wäre für die beiden Verbb. auch III. u. IV. denkbar, doch halten Vff. I. u. II. für wahrscheinlicher, da die beiden Verbb. leicht Semicarbazone bilden, was bei III. infolge der Nachbarstellung der beiden Carboxylgruppen zur Ketogruppe nicht zu erwarten ist.

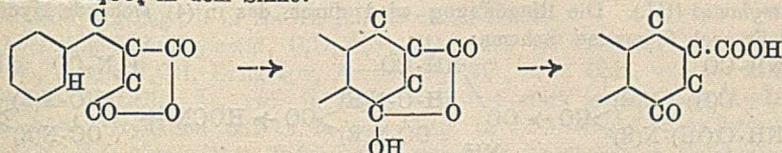


Den Unterschied zwischen der  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Substitution in ihrer Einw. auf die Ringbildung zeigt das Verb. der *Phenylacetylmalonsäure*, deren Diäthylester nach UETZNER (LIEBIGS Ann. 298. 374; C. 98. I. 194) in Ggw. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur B. eines Tetrahydronaphthalinderiv. be-

fähig ist, u. der  $\beta$ -Benzoylisobornsteinsäure,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CO_2H)_2$ , die bei dieser Behandlung zers. wird. — In  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung durch (OH) u.  $(CH_3)$  substituierte Säuren,  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -methylbuttersäure,  $C_6H_5(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(OH)CO_2H$ , u.  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -phenyl- $\beta$ -methylbuttersäure gaben keinen Ringschluß. — Aus diesen Unters. zusammen mit denen von Teil I. u. II. geht hervor, daß nur  $\beta$ -substituierte Säuren unter B. eines 2. Ringes reagieren. Außerdem ist die gleichzeitige Anwesenheit einer 2. Carboxylgruppe erforderlich, welche letztere nicht unbedingt in  $\beta$ -Stellung zu stehen braucht. Vff. stellen sich den Mechanismus der Rk. derart vor, daß  $H_2SO_4$  zunächst B. des Anhydrids verursacht, an das sich  $H_2SO_4$  anlagert (Schema A). Die weitere Rk. erfolgt dann nach Schema B. Hier-



mit steht im Einklang, daß Tetrahydronaphthalinderiv. nur aus den zur Anhydridbildung befähigten Säuren gebildet werden. — Benzylbornsteinsäureanhydrid geht wie die Säure in ein Tetrahydronaphthalinderiv. über. — Der Diäthylester der Phenylacetylmalonsäure würde in der ersten Phase mit  $H_2SO_4$  unter B. von  $C_6H_5O_2C(CH_2)_xCO_2H$  reagieren u. dann analog wie oben. — Eine andere Erklärung der Rk. wäre die Wanderung des Kernwasserstoffatoms unter dem katalyt. Einfluß der  $H_2SO_4$  in dem Sinne:



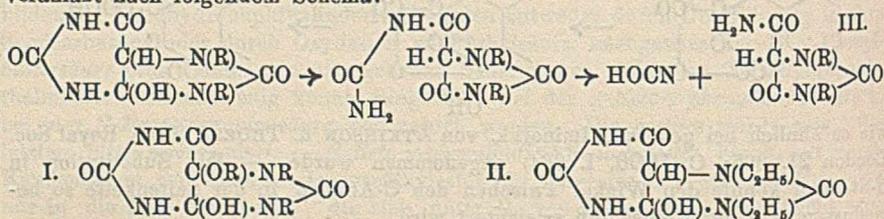
wie es ähnlich bei gewissen Iminorkk. von ATKINSON u. THORPE (Proc. Royal Soc. London 21. 305; C. 1906. I. 364) angenommen wurde. — Die Substitution in  $\beta$ -Stellung könnte den Winkel zwischen den C-Atomen in der Seitenkette so beeinflussen, daß der Ringschluß erleichtert wird.

Experimentelles. Semicarbazon der  $\beta$ -Benzylpropionsäure,  $C_{11}H_{13}O_3N_3$ , aus A. Nadeln, F. 206° (Zers.). —  $\beta$ -Keto- $\gamma$ -phenylbuttersäureäthylester,  $C_{13}H_{14}O_3$ , Kp.<sub>22</sub> 156°, von knoblauchartigem Geruch; wird mit  $FeCl_3$  pflaumenfarben. Freie Säure,  $C_{10}H_{10}O_3$ , aus Bzl. u. PAe. Nadeln, F. 95° (Zers.). — 1-Ketotetrahydronaphthalin-3:3-dicarbonsäure,  $C_{12}H_{10}O_5$  (I.), aus W. Nadeln, F. 170° (Zers.). Ag-, Pb- u. Ferrisalz aus dem  $NH_4$ -Salz in der Kälte, Ba- u. Ca-Salz in der Wärme, wl.; l. Cu- u. Al-Salz, Semicarbazon,  $C_{11}H_{13}O_3N_3$ , F. 250° (Zers., ab 240° Dunkelfärbung). — 1-Ketotetrahydronaphthalin-3-carbonsäure,  $C_{11}H_{10}O_4$  (II.), aus W. flockiger Nd., F. 149°. Ll. Ba- u. Ca-Salz. Semicarbazon,  $C_{12}H_{13}O_3N_3$ , aus A. krystallin. Pulver, F. 261° (Zers., ab 255° Sintern), wl. in A. —  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -methylbuttersäure,  $C_{11}H_{14}O_3$ , aus Benzylaceton in äth. Lsg., KCN u. konz. HCl in der Kälte u. Verseifen des Cyanhydrins durch h. HCl, aus W. glitzernde Platten von unscharfem F., aus Bzl. Nadeln, F. 102°. Geringe Ausbeute. Ba-, Ca- u. Schwermetallsalze aus dem  $NH_4$ -Salz in der Kälte. Acetylderiv.,  $C_{15}H_{16}O_4$ , aus PAe. Prismen, F. 83°. —  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -phenyl- $\beta$ -methylbuttersäureäthylester,  $C_{12}H_{16}O_3$ , aus Benzylmethylketon, Bromessigester in Bzl. u. Zn-Spänen in der Hitze, Kp.<sub>22</sub> 175°. Geht durch alkoh. KOH in die freie Säure,  $C_{11}H_{14}O_3$ , über, Öl, das auf keine Weise fest wurde. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1755—66. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.)

BOCK.

Heinrich Biltz und Rudolf Lemberg, Reduktion der Harnsäureglykole. — Zugleich ein Beitrag zur Charakterisierung ihrer Hydrozyle. Vff. suchen von Harn-

säureglykolen aus durch Ersatz von Hydroxyl durch Halogen u. nachfolgende Red. zu Harnsäuren zu gelangen. Entsprechende Verss. zur Darst. von 7,9-Dimethylharnsäure aus dem Glykol durch Verwendung von  $\text{POCl}_3$  u. Red. mit Zn-Staub u. Eg. führten nur zu geringer Ausbeute, 7,9-Diäthylharnsäureglykol ließ sich überhaupt nicht analog umsetzen. Die B. geringer Mengen von 7,9-Diäthyl-4-oxidihydroharnsäure bei letzterer Rk. ließ vermuten, daß hauptsächlich das OH in (5) chloriert war, das in (4) nur teilweise, eine Annahme, die durch Darst. der Halbäther aus den Glykolen in Ggw. von  $\text{POCl}_3$  (I.) bestätigt wurde. Vf. zeigen an zahlreichen Beispielen von Harnsäurederivv. u. Pseudoharnsäuren die Rk.-Fähigkeit der Stellung (5), wenn in (6) CO, in (4) OH oder CO steht. Bei dem Vers., beide Hydroxyle durch Halogene zu ersetzen, wurde bei Anwendung von  $\text{PBr}_3$  bei 95 bis 105° aus 7,9-Diäthylharnsäureglykol 7,9-Diäthyl-4-oxidihydroharnsäure (II.) erhalten, wobei  $\text{PBr}_3$  als Red.-Mittel in methylalkohol. wie in wss. Lsg. wirkt. Entsprechend entstand bei 165—170° die 7,9-Dimethyl-, nicht aber die 9-Methyl-, 9-Äthyl- u. 3,7-Dimethyl-Verb. aus den Glykolen. Dies erklärt sich wohl daher, daß die Red. einige Grade unter der Schmelztemp. der Glykole erfolgt, die Zers.-Punkte der nicht umgesetzten Glykole aber oberhalb des Kp. des  $\text{PBr}_3$  (71°) liegen. Die Konst. der neuen Verb. wurde erwiesen durch Überführung in die entsprechenden Halbäther. Während die Eigenschaften der 7,9-Diäthyl-oxidihydroharnsäuren im allgemeinen denen der bisher bekannten Oxydihydroharnsäuren entsprechen, bilden die neuen Verb. bei 230—250° 1,3-Dimethyl-, bezw. 1,3-Diäthylhydantoylamid (III.). Die Ringöffnung wird durch das in (4) stehende Hydroxyl veranlaßt nach folgendem Schema:



Vf. konnten diesen therm. Abbau bei den 3,7-Dimethyloxydihydroharnsäuren nicht erreichen u. führen dies auf das die Rk. hindernde Methyl in (3) zurück. Vf. ziehen aus dieser Rk. Rückschlüsse auf die Red. von Harnsäureglykolen mit HJ zu Hydantoinen, wobei zunächst Red. in (5), dann Ringöffnung in (3, 4) u. schließlich Abbau der Kette erfolgt. Im Einklang damit steht die B. von 1,3-Dialkylhydantoinen aus 7,9-Dialkyl-oxidihydroharnsäuren mit konz. HCl. Auf Hydroxyl in (4) ist auch zurückzuführen, daß 7,9-Dimethylharnsäureglykol mit A. u. Pyridin in 1,3-Dimethyl-5-oxihydantoylharnstoff übergeht, was auch bei der Diäthylverb. erfolgt. Die Methylierung des Hydroxyls (4) gelang bei allen 3 Oxydihydroharnsäuren mit Diazomethan in Ggw. von wenig W., wobei die Bindung des  $\text{CH}_3$  an O durch Best. nach ZEISEL sowie durch Überführung der Methoxyverb. durch Cl u.  $\text{CH}_3\text{OH}$  in die Halbäther bewiesen wurde. Die reduzierende Wrkg. von  $\text{PCl}_3$  u.  $\text{PBr}_3$  wird an Hand früherer Beispiele (vgl. GEISENHEIMER u. ANSCHÜTZ, LIEBIGS Ann. 306. 56; C. 99. II. 36) erläutert in dem Sinne, daß diese Verb. den Ersatz von bereits vorhandenem oder durch Enolisierung gebildetem Hydroxyl durch H veranlassen (über Halogen). Bei Glykolen kann eine 2. (OH)-Gruppe erhalten bleiben, oder als W. austreten. Für die von BILTZ u. DAMM (LIEBIGS Ann. 406. 56; s. oben) gefundene 3,7-Dimethyl-4-oxidihydroharnsäure wurde ein neues Red.-Verf. ohne Anwendung von HJ ausgearbeitet u. durch Methylierung mit Diazomethan die 3,7-Dimethyl-4-methoxydihydroharnsäure dargestellt.

Versuche. 7,9-Dimethylharnsäure,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ , Nadeln, F. 380° (Zers.). —

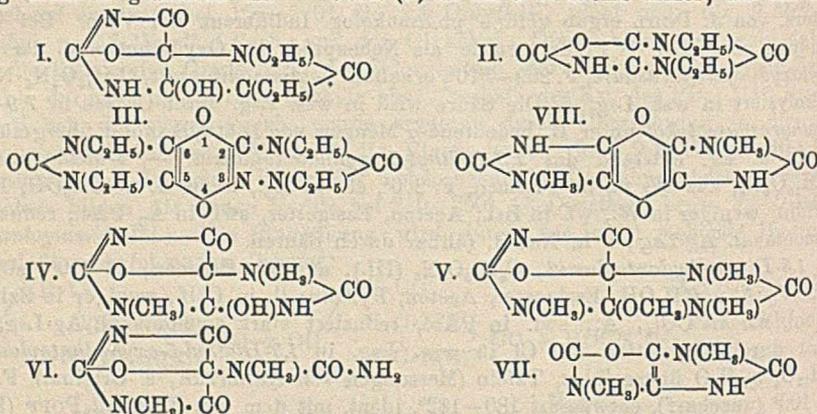
7,9-Dimethylharnsäure-4,5-glykoläthylhalbäther,  $C_9H_{14}O_6N_4$ , aus dem rohen 7,9-Dimethylharnsäureglykol,  $POCl_3$  u. absol. A. unter Kühlung, flache Prismen, F. 185°. Der Volläther ließ sich auf keine Weise erhalten, so daß die Zwischenstufe eines Dichlorids unwahrscheinlich ist. — *Methylhalbäther*, F. 184°. — 7,9-Diäthylharnsäure-4,5-glykoläthylhalbäther,  $C_{11}H_{18}O_6N_4$ , aus W. glänzende rhomb. Blättchen, aus A. Würfel oder Tafeln, aus Essigester Prismen, F. 179°, ll. in Eg., Aceton, l. in A. u.  $CH_3OH$ , weniger l. in W., Bzl. Chf.,  $CCl_4$ ; wl. in Ä., swl. in PAe. — *Methylhalbäther*,  $C_{10}H_{16}O_6N_4$ , aus W. Tafeln oder Prismen, F. 130—131°, ll. in W., A. u.  $CH_3OH$ , weniger in Essigester, wl. in Ä., PAe. — 7,9-Diäthyl-4-oxy-4,5-dihydroharnsäure,  $C_9H_{14}O_4N_4$ , aus W. flache Prismen (Krystallmessungen von ARBEITER, s. Original), F. 199—200°, sll. in Eg., ll. in A, W., weniger in  $CH_3OH$ , Eg., Aceton, wl. in Chf., swl. in Bzl., Ä., PAe. Auch l. in konz.  $H_2SO_4$ , fällbar durch W., reduziert ammoniakal. Ag-Lsg.; l. in konz. HCl erst nach längerem Kochen. Die Unters. von J. POHL ergab völlige pharmakolog. Indifferenz der Verb. Bei Verwendung von  $PBr_5 + POBr_3$  wurde als Nebenprod. das Oxydationsprod. der Diäthyl-4,5-dihydroharnsäure, F. 209—210°, erhalten. — *Ammoniumsalz*,  $C_9H_{12}O_4N_4 \cdot NH_4$ , hydrolysiert in wss. Lsg. — Die Säure wird in wss. Lsg. durch Cl-Gas in 7,9-Diäthylharnsäureglykol unter B. bedeutender Mengen von Diäthylkaffolid übergeführt. Mit Cl u. Eg. entstand das 1,3-Diäthyl-5-oxyhydantoylamid. — 4-Methoxyverb.,  $C_{10}H_{16}O_4N_4$ , aus W. flache Prismen, F. 200°, sll. in Eg., ll. in A. u.  $CH_3OH$ , Bzl., Pyridin, weniger in W., wl. in Bzl., Aceton, Essigester, swl. in Ä., PAe., reduziert ammoniakal. Ag-Lsg., l. in NaOH, fällbar durch Säuren.

1,3-Diäthylhydantoylamid,  $C_8H_{16}O_3N_3$  (III), aus W. Prismen, F. 110°, sll. in Eg., W., A. u.  $CH_3OH$ , Essigester, Aceton, Pyridin; ll. in Chf., weniger in Bzl. u. Toluol, wl. in  $CCl_4$ , Ä., swl. in PAe., reduziert stark ammoniakal. Ag-Lsg. — Wird durch Oxydation mit Cl in wss. Lsg. in 1,3-Diäthyl-5-oxyhydantoylamid,  $C_9H_{16}O_4N_3$ ,  $H_2O$  übergeführt, Tafeln (Messungen von ARBEITER, s. Original), F. 90 bis 100° (unscharf), entwässert 180—182°, ident. mit dem von BILTZ u. POPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1517; C. 1911. II. 540) gefundenen: 5-Äthoxyverb., F. 130°. — 1,3-Dimethyl-5-oxyhydantoylharnstoff, aus 7,9-Diäthylharnsäureglykol mit Pyridin u.  $CH_3OH$ , aus Essigester Prismen, F. 144—146°. — 7,9-Dimethyl-4-oxy-4,5-dihydroharnsäure,  $C_7H_{10}O_4N_4$ , nach beendeter Rk. wird stark gekühlt, aus W. Blättchen oder Prismen (Messungen von ARBEITER, s. Original), F. 200—201°, sll. in Eg., ll. in W., A., Aceton, weniger in  $CH_3OH$ , zwl. in Essigester, wl. in Bzl., Chf., Ä. — *Ammoniumsalz*,  $C_7H_8O_4N_4 \cdot NH_4$ , Nadeln, ll. in W., wl. in A., swl. in Ä. — *Äthylhalbäther*, aus W. Rhomboeder, F. 185°. — *Methylhalbäther*, F. 184°. — 1,3-Dimethylhydantoin, F. 44—45°. — 7,9-Dimethyl-4-methoxy-4,5-dihydroharnsäure,  $C_9H_{14}O_4N_4 \cdot H_2O$ , Prismen, F. 190—195° (unter Aufschäumen), nach Entwässern gleicher F. (ohne Schäumen). Sll. in Eg., W., ll. in A.,  $CH_3OH$ , Aceton, zl. in Chf., wl. in Essigester, Bzl., swl. in Ä., PAe. Wird durch entwässerten  $CH_3OH$  u. Cl in 7,9-Dimethylharnsäureglykolmethylhalbäther, F. 184°, umgewandelt. — 1,3-Dimethylhydantoylamid,  $C_8H_9O_3N_3$ ; aus A. Blättchen, F. 181°, sll. in W., ll. in A., wl. in Ä., reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. in der Kälte. — 1,3-Dimethyl-5-oxyhydantoylamid, F. 185°, aus der wss. Lsg. wurde das Hydrat,  $C_8H_9O_4N_3 \cdot H_2O$ , 6-seitige Krystalle, F. 180—182°, erhalten. Ammoniakal. Ag-Lsg. wird nicht reduziert. — 1,3-Dimethyl-5-oxyhydantoylharnstoff, F. 216°. — Bei Verss. mit andern Harnsäureglykolen wurde aus Harnsäureglykol u.  $PBr_5$  spiro-Dihydantoin (Krystalle von ARBEITER gemessen) erhalten. — 3,7-Dimethyl-4-oxy-4,5-dihydroharnsäure, durch Verreiben der 5-Chlorverb. mit Zn-Staub u. 2 Min. langes Kochen mit Eg. Mit äth. Diazomethanleg. entstand 4-Methoxyverb.,  $C_8H_{12}O_4N_4$ , aus W. oder  $CH_3OH$  Prismen, F. 193—194°. — Verb.  $C_8H_9O_3N_3$ , aus der 3,7-Dimethyl-4-oxysäure durch therm. Abbau. Aus W. Prismen, F. 210°, reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. —

1-Methyl-5-oxhydantoyl-9-methylharnstoff, wurde aus 3,7-Dimethylharnsäureglykol mit Pyridin u.  $\text{CH}_3\text{OH}$  in sehr geringer Ausbeute erhalten. (LIEBIGS Ann. 432. 137—176. Breslau, Univ.)

BOCK.

Heinrich Biltz und Rudolf Lemberg, *Dioxinabbau der 4-Oxy-4,5-dihydroharnsäuren* (vgl. vorst. Ref.). Die Oxydation der 7,9-Diäthylverb. mit ammoniakal. Ag-Lsg.,  $\text{FeCl}_3$  oder Luftsauerstoff in Ggw. von Pyridin führt zu einer sauer reagierenden Verb.  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$  (I), deren Hydroxyl in (4) mit Diazomethan in Methoxyl überführbar ist. In sd. wss. Lsg. geht sie in eine leichter l. Verb.  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$  (II), über, die durch Diazomethan an N methylierbar ist. Beim Kochen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  geht (II) unter weiterer Aufnahme von W. u. Abspaltung von  $\text{NH}_3$  u.  $\text{CO}_2$  in die Verb.  $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2)_2$  (III) über, deren Oxydation mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zu Diäthylparabansäure beweist, daß der 2-fach äthylierte Glyoxaloring erhalten geblieben ist. — Verb. (I) ist um 2 H-Atome ärmer, als das Aus-



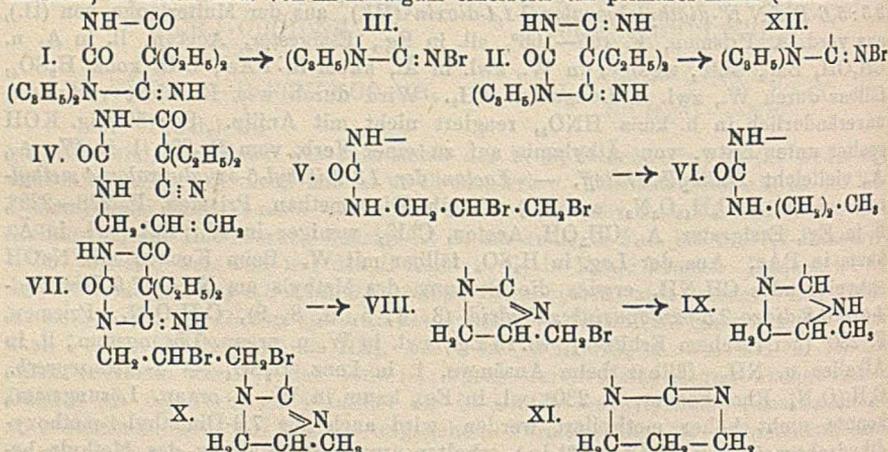
gangsmaterial, von denen das eine sicher das in (5) stehende ist, da (I.) weder mit ammoniakal. Ag-Lsg. noch mit A. u. Cl reagiert u. ähnliche Beispiele in der 3,7-Dimethylreihe bekannt sind. Das andre H-Atom ist wahrscheinlich das in (1), weil Stellung (2) zur Enolisierung geneigt ist u. ein analoger Fall bei der 3,7-Dimethylreihe vorliegt, bei dem nur das H-Atom in (1) in Frage kommt. Danach ist (I.) als 7,9-Diäthyl-4-oxy-6,8-dioxo-2,5-oxidopurinhexahydrid aufzufassen. Die Verb. ist isomer dem 1,3-Diäthyl-spiro-5,5-dihydantoin. — Verb. (II.) geht aus (I.) hervor nach Verlust des N in (1) als  $\text{NH}_3$ , das C in (6) als  $\text{CO}_2$  u. des OH in (4) mit einem H-Atome als W.; das Imid (3) wurde durch Methylierung nachgewiesen. Danach ist die Verb. als  $\gamma$ -Lacton der 1,3-Diäthyl-5-oxyglyoxalon-4-carbaminsäure zu bezeichnen. Für (III.) ist die angegebene Formulierung die wahrscheinlichste, einmal wegen der sehr großen Beständigkeit der Verb., dann weil bei der Abspaltung von  $\text{NH}_3$  u.  $\text{CO}_2$  aus dem Lacton an (4) u. (5) je eine Bindung frei wird, so daß die B. des 2,3:5,6-Bis[ $\text{N,N}$ -diäthylglyoxalon]-1,4-dioxins gegeben ist. — Die Abbauprodd. der 7,9-Dimethylreihe sind analog der Äthylreihe bis auf das Analogon von (II.), das nicht isoliert werden konnte. — Schwieriger war der Abbau in der 3,7-Dimethylreihe, wo als 1. Oxydationsprod. mit Luftsauerstoff in Ggw. von Pyridin u.  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder 10%ig.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. nicht Verb. (IV.), sondern 3,7-Dimethylharnsäureglykol entstand. Die schließlich mit 5%ig.  $\text{FeCl}_3$  erhaltene Verb. (IV.) wird durch Diazomethan in Verb. (V.) übergeführt, in welche das Oxydationsprod. von 3,7-Dimethyl-4-methoxydihydroharnsäure mittels  $\text{FeCl}_3$ , das (IV.) gegenüber am Hydroxyl (4) methyliert ist, bei Methylierung mit Diazomethan überging. In sd. W. wird (IV.) in ein Isomeres (VI.) umgewandelt, das durch sd.  $\text{NaOH}$  u. Ansäuern wieder in (IV.) überging. Vff. nehmen beim Übergang von (IV.) in

(VI.) eine Ringaufspaltung unter dem Einfluß des Hydroxyls in (4) an, wofür die Tatsache spricht, daß aus (IV.) wie aus (VI.) mit Diazomethan, das nach Feststellung der Vff. Ringschluß veranlassen kann, die gleiche Verb. (V.) entsteht. Durch längere Behandlung mit sd. W. wurde (IV.) in das Lacton (VII.) umgewandelt, das noch den Glyoxalinring enthalten muß, da es zu *Methylparabansäure* oxydiert wird. Durch Diazomethan wird es in (8) methyliert. *Bis-[methylglyoxalono]-dioxin* (VIII.), das erst durch längeres Kochen in 20%ig. KOH bezw. konz. HCl erhalten wurde, ist l. in Laugen u. nimmt durch Diazomethan 2 Methylene auf, wobei ein Dioxin entsteht, das analog wie (III.) aufgebaut ist u. auch aus dem Methylierungsprod. von (VII.) zu erhalten ist.

Versuche: *7,9-Diäthyl-4-oxy-6,8-dioxo-2,5-oxidopurinhexahydrid* (3, 4, 5, 6, 8, 9) (I.), aus Eg. u. W. Blättchen oder Parallelogramme (Krystallmessungen von ARBEITER). F. 209—210°, unter Aufschäumen, zwl. in W. u. organ. Lösungsm., ll. in Eg., Laugen u. Alkalicarbonatlg., wird aus der Lsg. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit W. als Blättchen gefällt. Bei Ausföhrung der Oxydation mit ammoniakal. Ag-Lsg. u. Zusatz von HNO<sub>3</sub> wurden als Nebenprodd. Verbb. (II.) u. (III.) erhalten, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oxydiert zum *7,9-Diäthylharnsäureglykol-4-Methoxyverb.*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, Prismen, F. 198°, ll. in A., weniger in CH<sub>3</sub>OH, wl. in W., kaum in Ä. u. PAe. Kann auch aus 7,9-Diäthyl-4-methoxy-4,5-dihydroharnsäure u. 10%ig. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. direkt erhalten werden, woraus die Stellung des Methyls hervorgeht. — *Lacton der 1,3-Diäthyl-5-oxyglyoxalono-4-carbaminsäure* (II), aus W. Rhomboeder (Krystallmessungen von ARBEITER), F. 146—148°, sll. in A. u. CH<sub>3</sub>OH, Essigester, Chlf., wl. in W., Bzl., zwl. in Ä., PAe., ll. in Laugen u. NH<sub>3</sub>, wl. in Alkalicarbonatlg., l. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — *2,3:5,6-Bis[*N,N'*-diäthylglyoxalono]-1,4-dioxin* (III.), aus der Mutterlauge von (II.), aus verd. A. Prismen, F. 165—166°, sll. in Eg., Essigester, Aceton, ll. in A. u. CH<sub>3</sub>OH, Bzl., Chlf., weniger in W., zwl. in Ä., kaum in PAe., l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, fällbar durch W., zwl. in Laugen u. NH<sub>3</sub>. Wird durch wss. Br nicht verändert, unveränderlich in h. konz. HNO<sub>3</sub>, reagiert nicht mit Anilin. Sd. 50%ig. KOH spaltet unter Entw. von Äthylamin auf zu einer Verb. vom F. 80°, l. in W., A., Ä., vielleicht *Diäthylharnstoff*. — *Lacton der 1,3-Diäthyl-5-oxyglyoxalono-4-methyl-carbaminsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus (II.) mit äth. Diazomethan, Prismen, F. 228—229°, ll. in Eg., Essigester, A., CH<sub>3</sub>OH, Aceton, Chlf., weniger in W., Bzl., wl. in Ä., kaum in PAe. Aus der Lsg. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fällbar mit W. Beim Kochen mit NaOH entweichendes CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> erwies die Stellung des Methyls am N. — *7,9-Dimethyl-4-oxy-6,8-dioxo-2,5-oxidopurinhexahydrid* (3, 4, 5, 6, 8, 9), C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, Prismen, F. 230° (bei raschem Erhitzen); wl. in Eg., swl. in W. u. organ. Lösungsm., ll. in Alkalien u. NH<sub>3</sub>, fällbar beim Ansäuern, l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — *4-Methoxyverb.*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, Rhomboeder, F. 230°, wl. in Eg., kaum in W. u. organ. Lösungsm., konnte nicht höher methyliert werden, wird auch aus 7,9-Dimethyl-4-methoxydihydroharnsäure u. FeCl<sub>3</sub> (10%ig.) erhalten, wodurch Stellung des Methyls bewiesen ist. Beim Kochen der *Oxidoverb.*, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, mit sehr verd. HCl wurde eine Verb., aus A. Rhomboeder, F. 317°, erhalten, sll. in Eg., wl. in W., zl. in A., Essigester, wl. in Chlf., noch weniger in Bzl., Ä., PAe. — *2,3:5,6-Bis[*N,N'*-dimethylglyoxalono]-1,4-dioxin*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, Prismen, F. 228°, (Krystallform näher untersucht von ARBEITER), sll. in Eg., W., Chlf., weniger in Aceton, A. u. CH<sub>3</sub>OH, Essigester, wl. in Ä., swl. in Bzl., PAe., l. in Laugen. — *3,7-Dimethyl-4-oxy-6,8-dioxo-2,5-oxidopurinhexahydrid* (3, 4, 5, 6, 8, 9), C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>·1½H<sub>2</sub>O, (IV.), Rhomboeder, F. 186° (Zers.), ll. in Laugen, Eg., konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, weniger in Aceton, l. in W. unter Umsetzung, wl. in A. u. CH<sub>3</sub>OH, Eg., zwl. in Chlf., Bzl., Ä., PAe. — *3-Methyl-4,6-dioxo-2,5-oxido-5-[α-methylureido]-pyrimidintetrahydrid* (3, 4, 5, 6), C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (VI.), Rhomboeder, wl. in W. u. A., swl. in Ä. u. PAe. — *3,7,9-Trimethyl-4-methoxy-6,8-dioxo-2,5-oxidopurinhexahydrid* (3, 4, 5, 6, 8, 9), C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (V.),

Prismen, F. 178-179° (Zers.), sl. in Eg., Aceton, ll. in A. u. CH<sub>3</sub>OH, Eg., Chlf., Bzl., NaOH, wl. in W., Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, swl. in Ä., PAe. 3,7-Dimethyl-4-methoxy-6,8-dioxo-2,5-oxidopurinhexahydrat, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus A. Prismen, F. 205-206° (Zers.), ll. in A., wl. in W., swl. in Ä. — Lacton der 1-Methyl-5-oxylglyoxalon-4-methylcarbamid-säure, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (VII), Prismen, F. 263-264° (Zers.), ll. in W., zwl. in Eg., wl. in organ. Lösungsm., ll. in Laugen u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Lacton der 1,3-Dimethyl-5-oxylglyoxalon-4-methylcarbamidsäure, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, (Methylierungsprod. von (VII)), aus W. Prismen, F. 172-173°, sl. in A., ll. in W. u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, wl. in NaOH. — 2,3 : 5,6-Bis[N-methylglyoxalono]-1,4-dioxin, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, (VIII), Prismen, F. 327°, ll. in Eg., W., NaOH u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, hieraus mit HCl bezw. W. fällbar; kann auch durch mehrfaches Eindampfen mit konz. HCl erhalten werden u. läßt sich durch K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> zu Methylparabansäure oxydieren. (LIEBIGS Ann. 432. 177-207. Breslau, Univ.) BOCK.

Otto Diels, Über den Verlauf der Bromierung bei allylsubstituierten Iminobarbitursäuren. (Nach Verss. von Kurt Werner, Hugo Bernhardt, Rudolph Röhrich.) Vf. erhielt durch Kondensation von Monoallylharnstoff mit Diäthylcyanessigester in Ggw. von NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> C,C-Diäthyl-3-allyl-4-monoimino- (I) mit Diäthylmalonitril C,C-Diäthyl-3-allyl-4,6-diiminobarbitursäure (II). Die Bromierung von I. in Eg. führte vorwiegend zum Hydrobromid des Monobromids (III), was daraus hervorgeht, daß III. 1. die n. Imidgruppe nicht mehr enthalten kann, weil verd. Säuren nicht unter Abspaltung von NH<sub>3</sub> hydrolysieren, 2. die Allylgruppe intakt sein muß, weil durch Einw. von Zn-Staub in alkoh. Lsg. N-Allylveronal entsteht, 3. durch Red. von Al-Amalgam einerseits ein primäres Amin (durch Über-



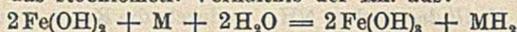
gang der Gruppe C:NBr in C:NH u. CH·NH<sub>2</sub> u. andererseits das diesem entsprechende Carbinol entsteht. Letzteres wird auch aus dem Amin durch HNO<sub>3</sub> oder mit h. Essigsäure unter Abspaltung von NH<sub>3</sub> erhalten; geht durch Oxydation in N-Allylveronal über. — Neben III. entsteht in obiger Rk. ein Dibromid, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, wahrscheinlich V., das kein Hydrobromid ist, mit verd. Säuren nicht hydrolysiert wird, bei Einw. von Zn-Staub in sd. A. eine gegen verd. Säuren beständige Verb. C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, wahrscheinlich s-n-Propyl-(C,C-diäthylcyanacetyl)-harnstoff (VI.) gibt. Zur Deutung dieser Vorgänge nimmt Vf. an, daß V. u. VI. sich nicht von einer Iminobarbitursäure, sondern von dem damit isomeren, offenen Allyl-(C,C-diäthylcyanacetyl)-harnstoff (IV.) ableiten. — Wird das Rohprod. von I. mit Essigsäure behandelt, entsteht teilweise das Acetat einer Base, nicht identisch mit Verb. I., in die es jedoch nach kurzer Zeit übergeht. Demnach scheinen

2 Isomere vorzuliegen, von denen eins durch Essigsäure abgefangen u. getrennt werden kann. Vf. hält eine räumliche Isomerie für möglich, bei der in der stabilen Form die Allyl- u. :NH-Gruppe voneinander entfernt, in der labilen Form einander genähert sind. Dafür spricht, daß durch Bromierung des Acetats eine von V. verschiedene Verb., ein Salz  $C_{11}H_{16}O_2N_3Br \cdot HBr \cdot 2H_2O$ , wahrscheinlich des *Bromids* (VII.) erhalten wurde. Enthält nicht die Imidgruppe; geht durch Zn-Staub in alkoh. Lsg. in eine Base  $C_{11}H_{19}O_2N_3$ , wahrscheinlich IX. über, von gleicher Zus. wie VI., aber von viel höherem F. Von I. ausgehend, verläuft die Bromierung unter Nichtberücksichtigung der räumlichen Verhältnisse nach Ansicht des Vfs. über VII. nach VIII. unter neuem Ringschluß. — Eine bromfreie Verb.  $C_{11}H_{17}O_2N_3$  dieses bicycl. Typus, wahrscheinlich X. oder XI., wird auch aus I. bei Einw. von h. konz. HBr erhalten. — II. erleidet durch verd. Säuren Hydrolyse unter B. von *N-Allylveronal* u.  $NH_3$ , wodurch die Konst. bewiesen ist. Durch Bromierung von II. entsteht analog wie bei I. das Hydrobromid eines *Monobromids*,  $C_{11}H_{17}ON_4Br$ , der wahrscheinlichen Formel XII. Verwandelt sich in k., wss.  $NH_3$  in II. zurück. — Die durch diese Unterss. bewiesene Indifferenz der Allylgruppe gegen Br in den Iminobarbitursäuren ist auffallend. Demgemäß ist die Darst. von C,C-Diäthyl-5-dibrompropyl-6-imino- bzw. -4,6-diiminobarbitursäuren nicht gelungen. Diese konnten auch aus Dibrompropylharnstoff in analoger Weise wie bei I. u. II. nicht erhalten werden, da in Ggw. von  $NaOC_2H_5$  aus Dibrompropylharnstoff durch HBr-Abspaltung eine Verb.  $C_4H_7ON_3Br$  entsteht.

Versuche. C,C-Diäthyl-3-allyl-4-iminobarbitursäure,  $C_{11}H_{17}O_2N_3$  (I.), Reaktionstemp. 102–105°, aus A. Krystalle, F. 109°, zl. in A.,  $CH_3OH$ , Eg. u. Bzl., fast unl. in W. HBr-Salz, F. 205°. — Salz des *Bromids*,  $C_{11}H_{16}O_2N_3Br \cdot HBr$  (III.), aus 50%ig. A. Krystalle, F. 250° (Zers.). Freie Base,  $C_{11}H_{16}O_2N_3$  (III.), aus 50%ig. A. Täfelchen, F. 184°. — *Dibromid* (V.), aus essigsaurer Mutterlauge von III. durch Zusatz von viel W., aus 50%ig. A. Krystalle, F. 120°. — *N-Allylveronal*,  $C_{11}H_{16}O_2N_2$ , aus der Zn-Verb. durch 50%ig. Essigsäure, aus 50%ig. A. Nadeln, F. 79–80°. — *Primäres Amin*,  $C_{11}H_{16}O_2N_3$ , aus V. durch Red. mit Zn-Staub in h. A. (2 Stdn.) u. Behandlung der Zn-Verb. mit 50%ig. Essigsäure, aus verd. A. schuppige Krystalle, F. 120°, ll. mit Ausnahme von W. Bei Verwendung von feuchtem Al-Amalgam in äth. Lsg. entsteht Verb.  $C_{11}H_{16}O_2N_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , aus verd. A. oder Acetonitril Krystalle, F. 131°. Verliert Krystallwasser im Vakuum nicht, sublimiert in der Wärme. — *Oxalat*,  $C_2H_4O_8N_6 \cdot 2H_2O$ , mit k. gesätt. Oxalsäurelsg. Krystalle. Verliert das W. vollständig im Vakuum bei 100°. — *Phenylisocyanat*,  $C_{11}H_{19}O_2N_3 \cdot C_6H_5 \cdot NCO \cdot H_2O$ , aus Acetonitril Krystalle, F. 220°. — *Carbinol*,  $C_{11}H_{18}O_3N_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , aus Acetonitril Krystalle, F. 162°. Die durch  $HNO_2$  erhaltene Verb. war von gleicher Zus., doch vom F. 174°. — *Acetat von I.*,  $C_{11}H_{17}O_2N_3 \cdot CH_3 \cdot CO_2H \cdot 2H_2O$ , aus Eg. Täfelchen, F. 245°, ll. in W. Gibt beim Erhitzen Essigsäure ab. Geht bei Zusatz von  $NH_3$  zur wss. Lsg. in die unl. Base über, die bei schnellem Trocknen den F. 90°, nach einigen Stdn. jedoch den F. 108° zeigt. — *Salz der Bromverb.* (VIII.), aus Eg. + wenig W. Krystalle, F. 265° (Zers.). Freie *Bromverb.*,  $C_{11}H_{16}O_2N_3Br$ , aus 50%ig. A. Krystalle, F. 151–152°. — *Base*  $C_{11}H_{19}O_2N_3$  (IX.), aus der Zn-Verb. durch h. Essigsäure, aus  $CH_3OH$  Krystalle, F. 246°. — *Base*  $C_{11}H_{17}O_2N_3$  (X. oder XI.), aus I. durch mit HBr gesätt. Eg. im Einschlußrohr bei 100° (5 Stdn.), aus Acetonitril Krystalle, F. 165°. — C,C-Diäthyl-3-allyl-4,6-diiminobarbitursäure,  $C_{11}H_{18}ON_4$  (II.), in der Druckflasche bei 102–105°, Reinigung durch Erhitzen der Verb. mit 5–6-facher Menge Urethan zum Sd. u. Zusatz der Mischung zu gleichem Volumen A., Krystalle, F. 257°. *Salz*,  $C_{11}H_{18}ON_4 \cdot HBr$ , aus W. Krystalle, die oberhalb 255° zers. werden. — *Salz der Verb.* XII.,  $C_{11}H_{17}ON_4Br \cdot HBr$ , aus 30 g der Verb. II. in wss. Suspension mit 21 g Br in 600 ccm W., zers. sich oberhalb 210°, ll. in W., A. u. Eg., unl. in Ä., Aceton, Essigester, Acetonitril, Chlf.,  $CCl_4$

u. Bzl. — Verb.  $C_4H_7ON_2Br$ , aus 50%ig. A. Krystalle, F. 146°. (LIEBIGS Ann. 432. 115—36. Kiel, Univ.) Bock.

Edward James Morgan und Juda Hirsch Quastel, *Die Reduktion von Methylenblau durch Eisenverbindungen*. Vff. stellen fest, daß die Red.-Wrkg. des  $FeSO_4$  auf Formaldehyd-Methylenblau (Reagens von SCHARDINGER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 5. 1113; C. 1903. I. 96) in Milch auf deren anorgan. Bestandteilen beruht, im Gegensatz zu RÖMER u. SAMES (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 20. 1; C. 1910. III. 689), welche Enzymwrkg. annehmen. Kocht man mit Ferroammoniumsulfat u. Methylenblau versetztes Milch, so tritt keine Entfärbung ein, sofort aber nach Zusatz von  $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ ,  $Na_2HPO_4$  u. Alkalisalzen verschiedener organ. Säuren (Essig-, Wein- u. Citronensäure). Folgende Gleichung drückt das stöchiometr. Verhältnis der Rk. aus:



(M = Methylenblau). Die entfärbte Lsg. wird auf Zusatz von  $HCl$  wieder blau infolge Oxydationswrkg. des Ferriions. Die Red. wird beschleunigt durch höhere Temp. oder in alkal. Lsg. — Vff. stellen völlige Analogie zwischen dieser durch Beteiligung von W. zustandekommenden Rk. u. der enzymat., hydrolyt. Oxydation u. Red. fest. Die Richtung der Rk. geht von den stärker dissoziierten Verb. ( $Fe(OH)_2$ , Methylenblau) zu weniger dissoziierten ( $Fe(OH)_3$ , Leukomethylenblau), wobei  $Fe(OH)_2$  als O- bzw.  $OH^-$ , Methylenblau als H-Acceptor wirkt. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 95. 61—71. Cambridge, Trinity Coll.) Bock.

Albert Eric Cashmore, *Hydrolyse des Sulfoxyds und des Sulfons von  $\beta, \beta'$ -Dichlordiäthylsulfid*. Vf. erhielt durch Einw. von  $NaOH$  auf diese Verb. bei Anwendung verschiedener Lösungsm. auch verschiedene Prodd. Aus  $\beta, \beta'$ -Dichlordiäthylsulfoxyd entstand in sd. 25%ig. A. (16 Stdn.)  $\beta, \beta'$ -Diäthoxydiäthylsulfoxyd,  $[C_2H_5O \cdot (CH_2)_2]_2SO$ , in sd. W. (2 Stdn.) das Sulfoxyd des 1,4-Thioxans,  $O \cdot (CH_2)_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2$ , u. in 50%ig. A.  $\beta, \beta'$ -Diäthoxydiäthylsulfoxyd u.  $\beta, \beta'$ -Diäthoxydiäthylsulfon (II), das in h. verd. Alkali in das Sulfoxyd des 1,4-Thioxans übergeht. — Aus  $\beta, \beta'$ -Dichlordiäthylsulfon entstand unter denselben Bedingungen wie beim Sulfoxyd in 95%ig. A.  $\beta, \beta'$ -Diäthoxydiäthylsulfon,  $[C_2H_5O \cdot (CH_2)_2]_2SO_2$ , in sd. W. (6 Stdn.) das Sulfon des 1,4-Thioxans,  $O \cdot (CH_2)_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ , u. in sd. 50%ig. A. (3 Stdn.)  $\beta, \beta'$ -Diäthoxydiäthylsulfon u. ein nicht isoliertes Öl, das durch h. verd. Alkali in das Sulfon des 1,4-Thioxans übergeht. — Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den Angaben von HELFRICH u. REID (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1208; C. 1920. III. 742), wonach bei Verwendung von alkoh. Lsg. aus dem Sulfoxyd u. Sulfon die entsprechenden Dioxyderiv. entstehen. Vf. bringt die unerwartete B. von Thioxanderiv. in wss. Lsg., die beim  $\beta, \beta'$ -Dichlordiäthylsulfid (I) kein Analogon hat, in Zusammenhang mit der teilweisen oder völligen Sättigung des S-Atoms in (II) u. (III) mit O-Atomen, wodurch der Winkel zwischen

I.  $\begin{array}{l} HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array} > S$     II.  $\begin{array}{l} HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array} > S : O$     III.  $\begin{array}{l} HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array} > S \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$

den beiden Valenzen des S-Atoms, an denen die C-Ketten sitzen, verkleinert u. damit die Abspaltung von W. erleichtert wird (BAEYERS Spannungstheorie!). Aus diesem Grunde werden auch aus den o-Sulfoxyden von p-Kresol u. p-Chlorphenol durch h.  $H_2SO_4$  Phenothioxoderiv. erhalten (vgl. HILDITSCH u. SMILES, Journ. Chem. Soc. London 99. 408. 973; C. 1911. I. 1593. II. 463) während die Sulfide dieses Verh. auch in Ggw. von h.  $H_2SO_4$  u. anderer wasserabspaltender Mittel nicht zeigen.

Experimentelles.  $\beta, \beta'$ -Diäthoxydiäthylsulfoxyd,  $C_8H_{18}O_4S$ , schwach gelbes Öl,  $Kp_{25}$  177—179°, l. in A., Ä., Chlf., unl. in W., von an Mercaptan erinnerndem Geruch. — Sulfoxyd des 1,4-Thioxans,  $C_4H_8O_2S$ , Nadeln, F. 25°,  $Kp_{15}$  147°, l. in

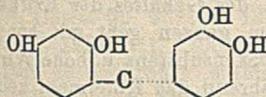
A., W. u. Chlf., wenig l. in PAe. —  $\beta, \beta'$ -Dioxydiäthylsulfoxyd,  $C_4H_{10}O_3S$ , dunkelgelbes Öl, Kp.<sub>20</sub> 205–210° (Zers.), unl. außer in W. oder A., von ähnlichem Geruch wie Thiodiglykol. Bildet kein Benzoylderiv. —  $\beta, \beta'$ -Diäthoxydiäthylsulfon,  $C_8H_{18}O_4S$ , schwach gelbes Öl, Kp.<sub>20</sub> 242–244°, l. außer in W., von ähnlichem Geruch wie das Sulfoxyd. —  $\beta, \beta'$ -Dimethoxydiäthylsulfon,  $C_8H_{14}O_4S$ , aus Dichlordiäthylsulfon u. einer methylalkoh. Lsg. von NaOH in der Kälte, Öl, Kp.<sub>25</sub> 192°. —  $\beta, \beta'$ -Diisoamyloxydiäthylsulfon,  $C_{14}H_{30}O_4S$ , durch Na-Amyloxyd, schwach gelbes Öl, Kp.<sub>15</sub> 222° (leichte Zers.). — Sulfon des 1,4-Thioxans, Nadeln, F. 129°, l. in W., A., Chlf. u. Aceton, fast unl. in Ä. Sehr stabile Verb., die keine bas. Eigenschaften hat. — Thiodiglykol wurde durch sd. 10%ig. wss. NaOH-Lsg. nicht verändert. — Die pharmakolog. Unters. dieser Verb. wurde von W. E. DIXON ausgeführt u. ergab, daß  $\beta, \beta'$ -Diäthoxydiäthylsulfoxyd,  $\beta, \beta'$ -Diäthoxydiäthylsulfon u.  $\beta, \beta'$ -Dimethoxydiäthylsulfon weder erregend noch giftig auf den tierischen Körper wirken.  $\beta, \beta'$ -Diisoamyloxydiäthylsulfon wirkt auf Säugetiere in Dosen von 100 mg/ auf kg ähnlich wie Nicotin lähmend auf das autonome Nervensystem, aber ohne vorherige Reizung. Durch Lähmung des Atmungszentrums tritt Tod ein. Das Sulfon des 1,4-Thioxans (100–200 mg) bewirkte eine leichte Reizung des Rückenmarks beim Hund u. bei der Katze, was sich an einer leichten Blutdruckerhöhung u. Atmung zeigte. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1738–45. Cambridge, Univ.)

BOCK.

Georges Tanret, *Über einige Basen vom Typus des Tropicocains, Derivate des Pseudopelletierins.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1109–16. — C. 1923. III. 1166.)

DIETZE.

Hans Einbeck und Ludwig Jablonski, *Über die Entstehung von 3,5-Dinitro- $\beta$ -resorcyllsäure bei der Einwirkung von konz. Salpetersäure auf Auszüge von Quebrachoholz und Mimosarinde.* Bei der Einw. von konz.  $HNO_3$  auf Auszüge von Quebrachoholz u. Mimosarinde bildet sich außer Styphninsäure (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1084; C. 1921. III. 161) auch etwas 3,5-Dinitro- $\beta$ -resorcyllsäure. Da sie von h.  $HNO_3$  in Styphninsäure übergeführt wird, ist sie als das primäre Reaktionsprod. anzusehen. Vf. sind der Ansicht, daß der Resorcinkern als m-Dioxybenzylrest an dem Mol. des Quebrachogerbstoffs haftet, vielleicht



gemäß nebenstehender chalkonartiger Formulierung. Dafür spricht auch der positive Ausfall der Fluoresceinrk. bei obigen Auszügen, die bei Verb. der Flavonolreihe ausbleibt. — Herst. der

Gerbextrakte mit sd. Essigester, dann A. Die gewonnenen Rückstände werden mit W. aufgenommen, ausgeäthert u. wieder verdampft. Oxydation mit  $HNO_3$ , D. 1,4, wie früher. Nach Beseitigung von Oxal- u. Styphninsäure wird durch Ausäthern ein rotgelbes glasiges Prod. gewonnen, aus dem über das K-Salz 3,5-Dinitro- $\beta$ -resorcyllsäure,  $C_7H_4O_8N_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$  erhalten wird. Nadeln aus HCl (1 : 40) oder Chlf., F. 193–208°. Ausbeute 1–2%. — Mono-K-Salz. Hellgelbe Nadeln aus W. — Di-K-Salz. Orangefarbene Nadelchen aus W. — Die Salze enthalten kein Krystallw. u. sind explosiv. — Monomethyläther,  $C_8H_8O_8N_2$ . Aus dem Mono-K-Salz mit  $(CH_3)_2SO_4$  (150–160°, 30 Min.). Stäbchen aus verd. A., F. 196°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1906–8. Berlin.)

LINDENBAUM.

## E. Biochemie.

### 4. Tierphysiologie.

B. S. Neuhausen und J. B. Pincus, *Eine Untersuchung über den Zustand einiger anorganischer Serumbestandteile mittels der Ultrafiltration.* (Vgl. NEUHAUSEN u. MARSHALL, Journ. Biol. Chem. 53. 365; C. 1923. I. 1605.) Die Ultrafiltration wurde

nach einem Verf. von MARSHALL u. VICKERS (Bull. JOHNS HOPKINS Hosp. 34. 1) in Säckchen unter 120—180 mm Druck bewirkt. Dabei ging aus Schweineserum kein Eiweiß in das Filtrat, wohl aber, wie die Analysen der Seren, der Filtrate u. der Rückstände zeigten, die Chloride, Phosphate, Na u. K (letzteres anscheinend auch bei menschlichem Serum) vollständig, während vom Ca 30—50% in nicht diffundierbarer Form vorhanden zu sein scheinen. (Journ. Biol. Chem. 57. 99—105. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) SPIEGEL.

Barnett Sure und R. E. O'Kelly, *Die Verteilung des Schwefels in eiweißfreier Milch*. Wie SURE schon früher (Journ. Biol. Chem. 43. 457; C. 1921. I. 41) angab, enthält eiweißfreie Milch den größten Teil ihres S in organ. Bindung. Die jetzige Abhandlung enthält mit analyt. Einzelheiten die Unterss., die zu jenem Schlusse führten. Es fanden sich bei 3 Mustern aus Milch verschiedener Kuhrassen in %:

	Gesamt-S	Gesamt-sulfat	Anorgan. Sulfat	Äther-schwefelsäuren	Organ. S	Organ. S %
I.	0,141	0,41	0,021	0,020	0,100	71,5
II.	0,110	0,26	0,017	0,009	0,084	76,4
III.	0,135	0,46	0,019	0,027	0,089	65,9

Hiernach u. nach den Ermittlungen von SURE über den Wert des Cystins in der Nahrung als Ergänzung gewisser Eiweißstoffe (vgl. l. c. u. Amer. Journ. Physiol. 61. 1; C. 1923. I. 855) könnten die Beobachtungen von OSBORNE u. MENDEL über den Ergänzungswert eiweißfreier Milch mit deren S-Gehalt in Zusammenhang gebracht werden. (Journ. Metabol. Res. 3. 365—71. Fayetteville, Univ. of Arkansas) SPIEGEL.

Casmir Funk, Benjamin Harrow und Julia B. Paton, *Ausziehen von Vitaminen aus Hefe und Reisschliff mit verschiedenen mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln*. An Hefe wurden A. (50, 60, 70 u. 80% ig.), Methylalkohol (60 u. 70% ig.), Propyl-, Butyl- u. Isobutylalkohol (je 70% ig.), je 70% ig. Aceton, Methyläthylketon u. Essigsäure als Lösungsm. für die Vitamine untersucht. Extrakte u. Rückstände wurden an Tauben u. Ratten geprüft, die Extrakte auch auf Gehalt an Vitamin D, Koferment, Gesamt-N u. Gesamttrockensubstanz. Bzgl. völliger Erschöpfung an Vitamin zeigte sich 70% ig. A. am geeignetsten, bzgl. des Gehaltes der Extrakte an N-haltigen u. anderen Verunreinigungen Aceton. Im ganzen geht mit hohem N-Gehalt des Extraktes auch hoher Gehalt an Gesamttrockensubstanz u. hohe Wirksamkeit einher u. laufen Vitamin B u. D parallel, während das Koferment keine Beziehung zu einem von ihnen zeigt. — An Reisschliff zeigte sich 60% ig. A. als geeigneteres Lösungsm. als 70% ig. Die Extrakte hieraus scheinen bei Ratten besonders wirksam, bei Tauben viel weniger. (Journ. Biol. Chem. 57. 153—62. New York, Columbia-Univ.) SPIEGEL.

G. Issoglio, *Neue Ausblicke zur Frage der Avitaminosen*. Von der Anschauung ausgehend, daß den Avitaminosen das Fehlen von Co-Enzymen zugrunde liege, fand Vf. bei Tauben, die mit geschältem Reis ernährt wurden, besonders hohe Verluste an Ca u. P. Letzteres ist als Co-Enzym der Blutgerinnung, Ca als Co-Enzym der Trypsin-Erepsinverdauung aufzufassen. Die Ergebnisse sollen ein Beleg dafür sein, daß die Co-Enzyme eine wichtige Rolle in der Entstehung der Avitaminosen spielen. (Giorn. Farm. Chim. 72. 77—82. Turin.) LEWIN.

B. Sjollem, *Studien über anorganischen Stoffwechsel*. I. *Der Einfluß von Lebertran auf den Calcium- und Phosphorstoffwechsel*. Verss. an Kaninchen ergaben als Resultat der Darreichung von Lebertran Verminderung des Verlustes an Ca u. P bei negativer, vermehrte Retention bei positiver Bilanz. Im ersten Falle wird die Ca-Ausscheidung hauptsächlich im Kot, im zweiten im Harn vermindert. Die Kotmenge wird vermindert, wenn die Ca-Ausscheidung die Einnahme bedeutend überschreitet, die Harnmenge bei Ca-reicher Nahrung. Es kann angenommen werden,

daß Vitamin A oder das spezif. Vitamin des Lebertrans die Folgen einer daran mangelhaften Kost durch seinen Einfluß auf den Mineralstoffwechsel hindert. — Die Gesamtbasen des Kotes vermindern sich mit seinem Ca-Gehalt. — Die Gesamtausscheidung von P ist unabhängig von der Ca-Menge der Nahrung. Stark negative Ca-Bilanz kann mit positiver P-Bilanz einhergehen. Das Verhältnis von Ca:P war im Kote außerhalb der Lebertranperioden stets annähernd gleich. — Kaninchen können dreimal soviel Ca ausscheiden, als sie einnehmen, u. dabei Kot mit gleichem % ig. Ca-Gehalt wie bei positiver Bilanz geben. Der Organismus scheidet also leichter Ca aus den Knochen aus als Kot mit niedrigem Ca-Gehalt. Dies weist auf eine bedeutsame physiol. Wrkg. des Ca auf die Darmfunktion, besonders in Verb. mit der B. des Kotes hin. (Journ. Biol. Chem. 57. 255—70. Utrecht [Holland], Tierärztl. Univ.) SPIEGEL.

B. Sjollem, *Studien über anorganischen Stoffwechsel. II. Der Einfluß von Rohfaser und Eiweiß auf den Calcium- und Phosphorstoffwechsel.* (I. vgl. vorst. Ref.) Durch Rohfasergehalt der Nahrung wird bei Kaninchen die Ca-Ausscheidung im Kot gesteigert (vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 507; C. 1923. III. 869), bei Ca-armer Nahrung kann dieser Verlust teilweise durch verminderte Ausscheidung im Harn ausgeglichen werden. Eiweißreiche Nahrung vermindert den Ca-Verlust, ebenso die P-Ausscheidung, die durch Rohfaser nur in geringem Maße gesteigert ist, wie diese auch die N-Ausscheidung, besonders im Kote, nur sehr wenig beeinflußt. Die B. sowohl von Kot als auch von Harn wird bei eiweißreicher Nahrung, ähnlich wie bei Lebertran, verringert. — Befunde an einem männlichen Tiere lassen Verlust der Zeugungsfähigkeit u. Veränderungen der Hoden als mögliche Folge längerer Ca-armer Ernährung erscheinen. (Journ. Biol. Chem. 57. 271—84. Utrecht [Holland], Tierärztl. Univ.) SPIEGEL.

Henry Jackson jr., *Untersuchungen über Nucleinstoffwechsel. I. Adeninucleotid in menschlichem Blute.* (Journ. Biol. Chem. 57. 121—28. Boston, Boston City Hosp.; HARVARD med. School. — C. 1923. III. 1099.) SPIEGEL.

Roger S. Hubbard und Floyd R. Wright, *Nahrung und die Grenzlinie der Acetonurie.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. 50. 361; C. 1922. I. 985. HUBBARD, Journ. Biol. Chem. 55. 357; C. 1923. I. 1602. Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 189; C. 1923. III. 1106.) Bei einer Kost, die 1—2 Mol. ketogenes Material für je 1 Mol. antiketogenes enthielt, wurden von Arthritikern zwar Acetonkörper ausgeschieden, aber nur in geringer Menge. (Journ. Biol. Chem. 57. 115—20. Clifton Springs [New York].) SPIEGEL.

Wendell H. Griffith und Howard B. Lewis, *Untersuchungen über die Synthese der Hippursäure im tierischen Organismus. V. Der Einfluß von Aminosäuren und verwandten Stoffen auf die Synthese und Ausscheidungsmenge der Hippursäure nach Darreichung von Benzoesäure.* (IV. vgl. LEWIS, Journ. Biol. Chem. 46. 73; C. 1921. III. 187. III. [bei IV falsch zitiert] vgl. LEWIS u. KARR, Journ. Biol. Chem. 25. 13; C. 1922. I. 588.) Bei Kaninchen, die ca. 1 g Na-Benzoesäure pro kg erhielten, wurde die Ausscheidung von Hippursäure durch gleichzeitige Gabe von Glycin erheblich gesteigert. Auf einer Anregung der sekretor. Nierenfunktion kann dies nicht beruhen, da äquivalente Mengen Na-Hippurat, intravenös gereicht, in der Versuchszeit vollständig ausgeschieden wurden. Auch eine schnellere Absorption des Benzoesäures vom Darm aus durch einen vom Glycin geübten Absorptionsreiz kann nicht die Ursache sein, denn die Zunahme trat ebenso ein, wenn das Benzoesäure intravenös, das Glycin per os oder subcutan gegeben wurde. Auch die Anregung des allgemeinen Stoffwechsels kommt nicht in Betracht, denn das in dieser Richtung gleichfalls wirksame Alanin steigert die Hippursäureausscheidung nicht. Die Erscheinung kann also wohl nur auf Steigerung der Hippursäuresynthese infolge

des reichlich im Organismus vorhandenen Glycins zurückgeführt werden. — Eben-  
sowenig wie Alanin steigerten *Cystin*, *Leucin*, *Norleucin*, *Isovalin*, *Asparaginsäure*,  
*Glykolsäure*, *Glykolaldehyd*, *Glucose*, *Harnstoff* u. *Na-Acetat* die Ausscheidung von  
Hippursäure. Es ist daher nicht wahrscheinlich, daß einer dieser Stoffe für die  
Hippursäuresynthese leicht verwertet werden kann. (Journ. Biol. Chem. 57. 1—24.  
Urbana, Univ. of Illinois. Ann. Arbor, Univ. of Michigan.) SPIEGEL.

**R. Brinkman** und **E. van Dam**, *Humorale Übertragung von Erregung durch  
Reizung des Herzvagus u. Sympathicus beim Frosch*. Nach Herznerverreizung ist die  
im Froschherzen enthaltene Fl. anders als zuvor zusammengesetzt. Die Ursache  
kann B. organ. Verb. oder ional sein. Durch Messung der Oberflächenspannung  
mittels Torsionswaage in  $\frac{1}{2}$  ccm Fl. fanden Vf. Abnahme nach Vagus-, Zunahme  
nach Sympathicusreizung. Der funktionelle Antagonismus ist also von einem physik-  
chem. begleitet. Ferner bildet sich bei Vagusreiz eine neue capillaraktive organ.  
Verb. Durch Sympathicusreiz wird sie capillar-inaktiv gemacht. (Journ. of Physiol.  
57. 379—85. Groningen.) MÜLLER.

**Auguste van Lint** und **Robert Wodon**, *Untersuchungen über das Eindringen  
von Quecksilberchlorid, -cyanid und -salicylarsinat in das Augeninnere nach sub-  
konjunktivaler Injektion*. Der Nachweis erfolgt 1 Stde. nach der Injektion durch  
Zersetzen der etwa gebildeten Hg-Albuminate mit HCl, B. von Kupferamalgam,  
das dann mit J zu HgJ<sub>2</sub> umgesetzt wird. Die Methode ist noch für 0,00001 g  
empfindlich. Die Best. erfolgt getrennt in Kammerwasser u. den Rest des Auges  
von Kaninchen. Im Kammerwasser ist Hg nur nach Injektion des Cyanids  
1 ccm 1 : 100 nachzuweisen. Gleiche Lsg. u. ebenso schwächere Konz. der anderen  
Salze versagen. Chlorid u. Cyanid 1 ccm 1 : 100 verursachen Nekrose. Im Rest  
des Auges konnte Hg nie nachgewiesen werden. Bei salicylarsinsaurem Hg  
(„Enesol“ CLIN) war nur nach Injektion von 1 ccm der 3%ig. Lsg. einmal Hg in  
Kammerwasser nachzuweisen. (C. r. soc. de biologie 88. 634—36. Brüssel,  
Univ.) WOLFF.

**M. Duyster**, *Phytochemische und pharmakologische Untersuchung des Samens von  
Chydenanthus excelsus Miers*. Außer *Gallussäure* findet sich in den Samen das  
krystallin. Glucosid *Chydenanthin* mit der empir. Formel  $C_{21}H_{34}O_{10}$ . Das Chyden-  
anthegein enthält 2 OH- u. eine Aldehydgruppe. Durch starke Säuren wird das  
Glucosid in ein amorphes Prod. mit drei OH-Gruppen verwandelt. Unter der Einw.  
von starker  $HNO_3$  wird aus dem Chydenanthin *Pikrinsäure* gebildet, unter der  
Einw. von *KOH* *Valerian-* u. *Oxalsäure*.

Chydenanthin wirkt stark hämolyt., befördert die Blutgerinnung u. ist ein  
Herzgift; es verengert die Gefäße u. senkt den Blutdruck. Letale Dosen führen  
zum Tod unter Atemstillstand. Auf die Muskelfaser wirkt das Glucosid zerstörend.  
Lokal wirkt es entzündungserregend. Auf den überlebenden Uterus wirkt es er-  
regend, ebenso auf den Darm. Letztere Wrkg. wird durch Atropin oder Adrenalin  
nur unvollständig gehemmt. (Pharm. Weekblad 60. 777—99.) LEWIN.

**Chauncey D. Leake**, **Elizabeth W. Leake** und **Alfred E. Koehler**, *Die  
Acidosis bei Äthernarkose des Hundes*. (Vgl. CHAUNCEY LEAKE, Journ. Pharm. and  
Exp. Therapeutics 20. 359; C. 1923. I. 1240.) Aus dem Vergleich der Atemgröße  
der Alkalireserve u. der  $p_H$  geht hervor, daß nach dem Excitationsstadium mit  
Überventilation, in Ä.-Narkose bei oberflächlicher oder tiefer Atmung  $p_H$  u. Alkali-  
reserve stark fallen, ohne daß Acetonkörper im Harn auftreten. — Die Ausscheidung  
von Na u. K im Harn ist, sobald die Harnabsonderung nicht mehr narkot. gehemmt  
ist, also nach Aufhören der Narkose stark vermehrt. — Alles spricht dafür, daß  
aus dem Blut Basen austreten, keine echte Acidosis, sondern Alkaliverarmung vor-  
liegt. (Journ. Biol. Chem. 56. 319—25. Madison.) MÜLLER.

G. E. Cullen, J. H. Austin, K. Kornblum und H. W. Robinson, *Die anfängliche Acidosis bei Anästhesie*. (Vgl. VAN SLYKE, AUSTIN u. CULLEN, Journ. Biol. Chem. 53. 277; C. 1923. I. 1052 u. vorst. Ref.) In den ersten Min. einer Ä- oder  $\text{CHCl}_3$ -Narkose von Hunden erfolgt Absinken der Alkalireserve um 4,5 bis 8 Millimol. Nach  $\text{N}_2\text{O}$  oder  $\text{N}_2$ -Atmung mit bis 5%  $\text{O}_2$  ist die Senkung zwar auch steil, aber weniger tief. — Ursache ist nicht allein psych. Erregung, Muskelarbeit oder Blutverlust, aber auch nicht nur  $\text{O}_2$ -Mangel. — Mehrere dieser Momente addieren sich infolge Störungen von Atmung, Zellstoffwechsel u. Kreislauf. — Mit dem Sinken der Alkalireserve geht Fallen der  $\text{pH}$  einher. Es liegt eine „unkompensierte“ Acidose vor. (Journ. Biol. Chem. 56. 625–661. Philadelphia.) MÜ.

E. Grafe und Otto-Martiansen, *Über die Behandlung Zuckerkranker mit gerösteten Stärkepräparaten*. II. Mitteilung. *Experimentelle Untersuchungen*. (I. vgl. GRAFE, Dtsch. Arch. f. klin. Med. 143. 1; C. 1923. III. 1292.) Die gerösteten Kohlenhydrate ergeben im Organismus des Menschen andere Gaswechselwerte, als nach der Formel zu erwarten sind. Die Ursache hierfür dürfte darin zu suchen sein, daß die Resorption dieser Substanzen im Darm viel langsamer vor sich geht wie bei gewöhnlichen Kohlenhydraten, somit die Wrkg. auf den respirator. Quotienten in viel schwächerer, dafür aber länger anhaltender Steigerung sich ausdrückt. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 143. 87–96. Heidelberg; Rostock.) WOLFF.

H. Magin und K. Turban, *Über die Behandlung Zuckerkranker mit gerösteten Kohlenhydraten*. III. Mitteilung. *Blutzuckeruntersuchungen*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die gerösteten Kohlenhydrate treten in den intermediären Stoffwechsel ein u. üben einen deutlichen Einfluß auf den Blutzuckerspiegel aus. Diese Einw. ist aber, besonders beim Karamel, sehr gering u. flüchtig, vor allem im Vergleich zu den nicht gerösteten Kohlenhydraten der gleichen Art. Der geringe oder fehlende Einfluß auf die Glucosurie findet dadurch seine Erklärung, während über die Art der Wrkg. u. das Verh. im intermediären Stoffwechsel daraus noch nichts Näheres geschlossen werden kann. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 143. 97–105. Heidelberg.) WOLFF.

Sheridan Delépine, *Beobachtungen über die Einwirkung von Arsenrichlorid auf die Gesundheit*. Infolge tödlichen Unfalles eines Arbeiters (Benetzung des Beines mit  $\text{AsCl}_3$ ) vorgenommene Unterss. zeigten mit  $\text{AsCl}_3$  auf der Haut Verätzungen, örtliche Nekrosen u. Entzündungsercheinungen u., wenn das Gift nicht sogleich wieder abgeschwemmt wurde, bald Tod an akuter As-Vergiftung (As in inneren Organen u. Haaren festgestellt). Bei Einatmung der Dämpfe rasch Spasmus der Kehlkopfmuskulatur mit Erstickung; bei sehr starker Verdünnung der Dämpfe war die Wrkg. erheblich abgeschwächt, was teilweise auf B. von Oxychlorid durch Einw. von W.-Dampf u.  $\text{O}_2$  der Luft beruht. — An den Arbeitsplätzen, an denen  $\text{AsCl}_3$  hergestellt wurde, konnte As in der Luft, in den Haaren u. im Harn der Arbeiter festgestellt werden. Die vorgeschlagenen Schuttmittel sind die gegen schädliche Gase u. hautreizende Stoffe üblichen. (Journ. of industr. hyg. 4. 346–64. 410–23. 1922; Ber. ges. Physiol. 20. 73. Ref. KOELSCH.) SPIEGEL.

Frank P. Underhill und Robert Kapsinow, *Neue Experimente mit Vaughans rohem löslichen Gift*. (Vgl. UNDERHILL u. RINGER, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 19. 179; C. 1922. III. 447.) Bei Prüfung der auf verschiedene Arten gewonnenen Spaltungsprodd. an Ratten zeigte sich, daß ungiftige Rückstände durch weitere Aufspaltung wieder giftige Fraktionen liefern. Der giftige Anteil besteht vermutlich aus Albumosen. (Journ. of laborat. and clin. med. 8. 289–300. New Haven, YALE Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 79–80. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

Vittorio Pettinari, *Über die Ungiftigkeit von Auszügen aus Amanita citrina Pers. bei parenteraler Einverleibung*. (Vorläufige Mitteilung.) Im Gegensatz zu den verschiedenartigen Auszügen aus Fliegenpilz (*Amanita phalloides*) erwiesen sich die-

jenigen aus *Amanita citrina* bei zahlreichen untersuchten Tierarten als völlig ungiftig. (Boll. d. soc. med.-chirurg. di Pavia 35. 1—13. 1922. Pavia, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 80. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

Vittorio Pettinari, *Über Amanita citrina Pers. und Amanita mappa Batsch. und ihre toxikologische Stellung.* Extrakte aus *Amanita mappa*, frisch oder getrocknet, zeigten hämolyt. Wrkg. auf Rinderblut, aber viel langsamer u. schwächer als die von *Am. phalloides*. Diese Wrkg. hat auch die bei Dest. erhaltene flüchtige Substanz. Im übrigen zeigten sich die wss., alkoh. u. äth. Extrakte, ebenso wie diejenigen von *Am. citrina* (vgl. vorst. Ref.), ungiftig, wie auch Selbstvers. mit den getrockneten Pilzen ohne Schädigung verliefen. (Boll. d. soc. med.-chirurg. di Pavia 36. 3—11. Pavia, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 80. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

### 6. Agrikulturchemie.

D. H. Wester, *Über den Mangangehalt einiger holländischer Bodenarten und einige Bemerkungen dazu.* (Internat. Mittell. f. Bodenkunde 13. 1—5. — C. 1923. III. 420.) GROSZFELD.

Gabriel Bertrand und M. Mokragatz, *Über das gleichzeitige Vorkommen von Nickel und Kobalt in der Ackererde.* (Bull. soc. chim. de France [4] 31. 1330—1333. — C. 1922. III. 1276.) BOCK.

F. Scurti, *Zur Kenntnis der Ackererde. Die natürlichen Zeolithe.* Vf. hat festgestellt, daß die Zeolithe aus Feldspaten u. feldspatähnlichen Gesteinen, also aus Dimetaorthosilicaten entstanden sind, daß sie Doppelsilicate des Al u. eines Alkali- oder Erdalkalimetalles sind, in denen Al in ein- [ $-\text{Al}(\text{OH})_2$ ] oder zweiwertiger [ $>\text{Al}(\text{OH})$ ] Hydratform auftritt, daß das beim Erhitzen freiwerdende W. aus den Hydroxylgruppen des Si u. Al stammt, daß das Alkali- bzw. Erdalkalimetall an den Hydroxylsauerstoff des Si oder Al gebunden ist, so daß zwei isomere Formen möglich sind, u. schließlich, daß die Gewichtsverhältnisse zu einer homologen Reihe von den Zuss.  $(\text{HO})_2\text{Al}\cdot\text{O}\cdot\text{SiO}\cdot\text{O}\cdot\{\text{Si}(\text{OH})_2\cdot\text{O}\}_n\cdot\text{SiO}\cdot\text{O}\cdot\text{Al}(\text{OH})_2$ ,  $n = 1 - 8$  führen. — 23 in ihrer Zus. bereits bekannte Zeolithe konnte Vf. bequem der homologen Reihe einordnen; dabei fand er, daß Zeolithe mit 8 Si-Atomen nicht vorkommen. Ferner enthalten die weniger als 8 Si-Atome besitzenden Zeolithe mehr, die mehr als 8 besitzenden weniger W., als die Formel verlangt, was Vf. dadurch erklärt, daß in der ersten Gruppe die W. absorbierenden Hydroxylgruppen des Al u. in der zweiten die anhydrierend wirkenden Hydroxylgruppen des Si vorherrschen. Da die ersten als Basen, die zweiten als Säuren wirken, ist je nach der Zus. eine Umsetzung mit Säuren oder Basen möglich. Die vollständige Substitution eines Metalles durch ein anderes verhindert oft das die Rk. umkehrende Massenwirkungsgesetz. Die in der Ackererde möglichen Umsetzungen schildert Vf. am Beispiel des in der Erde kolloidal gel. *Heulandits*, der sich mit NaCl nach der Gleichung:  $\text{CaSi}_6\text{Al}_2\text{O}_{21}\text{H}_{10} + 2\text{NaCl} = \text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{21}\text{H}_{10}$  umsetzt; bei überschüssigem NaCl erfolgt weitere Rk. nach:



HCl verbindet sich mit  $\text{CaCO}_3$  zu  $\text{CaCl}_2$ , während  $\text{Na}_2\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{21}\text{H}_8$  durch Hydrolyse wieder in  $\text{Na}_2\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{21}\text{H}_{10}$  unter Abspaltung von NaOH zurückverwandelt wird; NaOH nimmt  $\text{CO}_2$  auf unter B. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Je nachdem die Zeolithe mehr, ebensoviel oder weniger an Al als an Si gebundene OH-Gruppen besitzen, tragen sie dazu bei, die Acidität der Erde zu vermindern, unverändert zu lassen oder zu vergrößern. (Annali Chim. Appl. 13. 161—93. Turin.) DEHN.