

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

P. N. Pawlow, *Über den molekularen Zustand reiner Flüssigkeiten.* (4. bis 7. Mitt.) (2. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1171; C. 1923. III. 880.) Vf. vermutet, daß  $M\sqrt{n}/\gamma$  bei korrespondierenden Temp. für verschiedene normale Fll. gleich ist ( $M$  = das Mol.-Gew.,  $n$  = die Zahl der Atome im Mol.,  $\gamma$  = die Oberflächenspannung); auch  $M\sqrt{n}/T_c$  ( $T_c$  = krit. Temp.) soll eine universelle Konstante sein. Die letzte Beziehung wurde auf 188 Fll. angewandt; 8 sind normal, 92 assoziiert, 88 dissoziiert. Die molaren Volumina bei korrespondierenden Drucken u. Temp. sollen auch für alle normalen Fll. gleich sein. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 304—21. 1917. Odessa.)

BIKERMAN.

A. W. Rakowski, *Zur Adsorptionslehre.* (13. Mitt.). *Hysteresis des Hydrationsgrades von Kohlen pflanzlichen und tierischen Ursprungs.* (10. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 246; C. 1914. I. 2146.) Die chem. Zus. der Kohle spielt eine entscheidende Rolle in ihrer Adsorptionsfähigkeit. Um verschiedene Kohlenarten vergleichen zu können, müssen sie vorher entwässert sein. Da eine vollkommene Entwässerung durch Temperaturzunahme unmöglich ist infolge von  $\text{CO}_2$ -Entw., wurden die 18 untersuchten Proben über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,84 getrocknet. Trockene Kohlen wurden in Exsikkatoren über Schwefelsäure verschiedener (abnehmender) Konz. bis zum Eintreten eines stationären Zustandes gehalten u. ihr Wassergehalt bestimmt. Dieser allmählichen Wasseradsorption folgt nun eine zweite Entwässerung, indem man die Kohle in die Exsikkatoren in umgekehrter Reihenfolge hineinbringt, eine dritte Adsorption usw. Dabei ergibt sich, daß nicht nur der Verlauf der Adsorptions- u. Entwässerungskurven verschieden ist, sondern daß sie sich nicht einmal bei maximaler Entwässerung treffen: nach der zweiten Trocknung enthält Kohle noch um einige % (ihres Gewichts) mehr W. als vor der ersten Adsorption; dies W. kann weder in Ggw. von  $\text{P}_2\text{O}_5$ , noch durch Erwärmung entfernt werden. Verschiedene Sorten hielten verschiedene Wassermengen fest: *Blutkohle* (von der Firma FERREIN, Moskau) 2,30%; dieselbe mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gereinigt 2,69%; dieselbe mit Königswasser gereinigt 1,26%; dieselbe mit NaOH gereinigt 3,27%; *Blutkohle KAHLBAUM* 4,40%; *Tierkohle FERREIN* 2,96%, *Knochenkohle KAHLBAUM* 0,61%, *Kokosnußkohle* 1,13%, *Zuckerkohle* 1,99%. Zur Erklärung dieser Tatsachen nimmt Vf. eine chem. unumkehrbare Rk. an zwischen einigen Bestandteilen der Kohle u. W. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 371—80. 1917. Moskau, Chem. Labor. des Finanzministeriums.)

BIKERMAN.

J. Palacios Martinez und H. Kamerlingh Onnes, *Bestimmungen der Isothermen von Wasserstoff und Helium bei tiefen Temperaturen, die die Prüfung der Frage erzielen, ob die Kompressibilität dieser Gase von Quanten beeinflusst sei.* Nach KEESOM (Comm. from the phys. lab. of the Univ. of Leiden, suppl. 30. [1913]) soll bei der Reihenentw. der Größe  $p v$  nach Potenzen von  $D$  ein Glied  $101,5 D^{1/2}/M$  ( $M$  = Mol.-Gew.) vorkommen. Ist aber die zur Best. des absol. Nullpunktes erforderliche Extrapolation auf  $D = 0$  mittels dieser quantentheoret. Gleichung ausgeführt, so ergeben sich für den Nullpunkt aus Messungen an  $\text{N}_2$  u.  $\text{H}_2$  noch weniger übereinstimmende Werte als bei der üblichen Extrapolation. — Da der Einfluß des  $D^{1/2}$  proportionalen Gliedes am stärksten bei kleineren  $DD$  u. Mol.-Gew. hervortritt, so wurde die Abhängigkeit des Prod.  $p v$  von  $D$  für  $\text{H}_2$  u.  $\text{He}$

bei 20,50° K. gemessen. Nach eingehender Schilderung des experimentellen Verfalls teilen Vf. als numer. Ergebnisse folgende Extrapolationsformeln mit: für H,  $p v = 0,075006 - 0,000477 D$  oder  $p v = 0,074952 - 0,000472 D$  oder  $p v = 0,074952 - 0,000476 D$  (im Bereiche von DD. 1 bis 12 in AMAGATS Einheiten), für He  $p v = 0,074963 - 0,000074 D$ . Die lineare Formel gibt die beobachteten Werte so treu wieder, daß das  $D^2$ -Glied sicherlich nicht vorhanden ist. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3A.] 6. 253-76. Univ. Leiden.) BIKERMAN.

J. E. Verschaffelt, *Experimentelle Synthese einer Zustandsgleichung*. Seinen Gedanken, daß bei krit. Temp.  $\delta^3 p / \delta v^3 = 0$  ist (vgl. Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 12. 191. [1907]), verfolgend, gelangt Vf. zur Zustandsgleichung:

$$p = p' + p \left( \frac{v' - b}{v - b} - 1 \right) + \alpha \left( \frac{v' - b}{v - b} - 1 \right)^n,$$

wo  $v'$ ,  $n$ ,  $p$  u.  $\alpha$  Temperaturfunktionen sind,  $p' = p + \alpha$ ,  $p + n\alpha = RT/v' - b$ ,  $b$  eine Stoffkonstante (ca.  $1/3$  des krit. Vol.). Die Gleichung wird an  $\text{CO}_2$  angewandt u. eine Tabelle der reduzierten  $p'$ ,  $\frac{1}{v' - b}$ ,  $p$ ,  $\alpha$  u.  $n$ -Werte für die mit  $\text{CO}_2$  korrespondierenden Gase zusammengestellt. Auch eine formelmäßige Darst. der Temperaturabhängigkeit dieser Größen wird versucht u. im Einklang mit der tatsächlich vorhandenen gefunden. — In den beigefügten Notizen werden 1. die krit. Isothermen von  $\text{i-C}_2\text{H}_6$  u.  $\text{CO}_2$  nach der Formel:

$$p = p_c - p_c \left( \frac{v_c - b}{v - b} - 1 \right)^n$$

ausgerechnet, 2. die Grenzkurve der Existenz fl. u. gasförmiger Phase u. die Halbsummen der DD. derselben durch die obigen Temperaturfunktionen ausgedrückt. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3A.] 6. 153-80.) BIKERMAN.

John Johnston, *Die teilweise Zersetzung gewisser fester Substanzen durch Zerklleinern*. Beim Zerklleinern eines Hydrates tritt ein beträchtlicher Verlust an W. ein, welcher mit dem Dissoziationsdruck des Hydrates steigt. Ausgehend von der Gleichung  $dp/dP = dV'/dV$  berechnet Vf. die Größe des Verlustes an flüchtigen Substanzen, die unter dem Druck des Zerklleinerns entweichen können. Für  $\text{CaCO}_3$  wird die Rechnung zahlenmäßig durchgeführt. Außer vom Dissoziationsgrad hängt die Zers. der Substanzen noch von ihrer Härte ab. (Rec. trav. chim. Pays.-Bas 42. 850-54. New Haven.) JOSEPHY.

N. P. Peskow und W. W. Tretjakow, *Zur Frage der „Schutzwirkung der Kolloide“*. *Erscheinung der „Rückschutzwirkung“*. (Vgl. Kolloid-Ztschr. 32. 24; C. 1923. I. 1551.) Die Stabilität einer kolloiden Lsg. ist durch die Ggw. eines Stabilisators bedingt. Als solcher können Elektrolytionen, gel. Moll. oder echte lyophile Sole fungieren. Stabilisatoren eines lyophoben Kolloids; wenn sie von einem anderen Kolloid adsorbiert sind, schützen es vor Ausflockung. Diese scheinbare Schutzwirkg. lyophober Kolloide belegt Vf. mit dem Namen Rückschutzwirkung. Es gelingt, durch Zusatz von Au-, Ag-, Ferrihydroxyd- oder Zinnsäurehydrosolen eine ultradialysierte Eiweißlg. wärmebeständig zu machen. Stark dialysierte Metallsole verlieren ihre Schutzwirkg. Da das durch Erwärmung denaturierte Eiweiß seine Stabilisatoren schwächer festhält, wird es vom frischen Eiweiß, das dieselben stark adsorbiert, zur Koagulation gezwungen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 547-66. 1917. Moskau, Univ.) BIKERMAN.

Richard D. Kleeman, *Über den Einfluß gelöster Substanzen auf die Abscheidung kolloider Teilchen aus einer Lösung mit Hilfe eines elektrischen Stromes*. Es wurde eine Porzellangußmasse (eine kolloide Lsg. von Kaolinteilchen, Quarz u. Feldspat in W.) untersucht. Es zeigte sich, daß der Zusatz von nur 0,1-0,3% irgendeiner der folgenden Verb.:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{H-tartrat}$ ,

*Na-tartrat*, *NaOH* u. *KOH* zu einer Abscheidung führt, die zwar nicht ganz trocken, aber fest statt halb-fl. war. Die Dichtigkeit des Nd. ist nicht von der Stromdichte abhängig. Erhöht man den Zusatz, so nimmt die Dichtigkeit immer weniger zu u. erreicht bald einen Endwert. Der Gesamteinfluß des Zusatzes tritt nicht sofort in Erscheinung, sondern erst nach einer gewissen, zuweilen einige Stunden dauernden, Zeit. Die Zunahme der Dichtigkeit des Nd. steht im Zusammenhang mit dem Flüssigkeitszustande der Aufschlammung. Ein Vers. erläutert diesen Zusammenhang. Der Zusatz bewirkt zunächst eine Sedimentation, die aber durch weiteren Zusatz rückgängig gemacht wird. Vf. nimmt zwecks Erklärung dieser Erscheinungen an, daß die Aktionsradien der kolloiden Teilchen durch die gelösten Zusätze verringert werden. Teilchen gehen in kolloide Lsg., wenn kein Zusammenstoß erfolgt. Diese Eigenschaft wird durch die Grenzflächenspannung der Teilchen zum Ausdruck gebracht. Es werden Gleichungen für die Verteilung kolloider Teilchen unter Einfluß der Schwere abgeleitet u. zur Erklärung der Ausflockung u. „Wiederauflösung“ der Teilchen benutzt. Aus der Betrachtung der Versuchsergebnisse wird gefolgert, daß das Vol. der Aktionsosphäre eines Teilchens einer Porzellanaußmasse ungefähr das Doppelte des wirklichen Vol. des Teilchens ist. (Physical Review [2] 20. 272—79. 1922. Schenectady.) K. Wo.

**Alfred Coehn**, *Eine Wirkung der elektrostatischen Ladung elektrolytisch entwickelter Gasblasen*. (Vgl. auch Ztschr. f. Elektrochem. 29.; C. 1923. III. 284.) Es besteht ein Zusammenhang zwischen der  $H_2$ -Absorption einer Pd-Kathode u. der Natur bzw. der Konz. der Lsg., aus der der  $H_2$  entw. wird. In 2 im gleichen Stromkreise befindlichen Voltametern mit Pd-Kathoden gleicher Größe ( $4 \times 10$  mm bei 0,025 A) scheidet Vf.  $H_2$  ab aus Elektrolyten verschiedener Konz. (1-n. u. 0,01-n.  $H_2SO_4$ ). Die sich bei dem Sprudeln. entwickelnden Gasblasen sind in der konzentrierteren Lsg. positiv (kapillare u. elektrost. Anziehung addieren sich), in der verd. negativ (die beiden Kräfte wirken entgegen). Es zeigt sich, daß über der konzentrierteren Lsg. noch kein Gas erscheint, während aus der verd. Lsg. eine kräftige Gasentw. stattfindet. Bei aus KOH entwickeltem  $H_2$  sind die Gasblasen nur sehr schwach positiv geladen; daher findet kein elektrost. Haften an der Kathode u. somit eine geringere Absorption, also stärkere Gasentw. als aus  $H_2SO_4$  statt. — An Stelle des Pd eignen sich für diese Unters. auch die  $H_2$ -absorbierenden Metalle: Ta, Ni u. Fe. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 306—8. Göttingen.) REGLIN.

**Al. Nasarischwily**, *Galvanische Elemente mit Luftsauerstoffdepolarisation*. (Vgl. Elektrotechn. Ztschr. 44. 263; C. 1923. II. 1142.) Es werden galvan. Elemente mit direkter u. indirekter Luftsauerstoffdepolarisation besprochen. Bei der Luftkohlenelektrode beträgt die Leistung pro qdm wirksamer Fläche in regelmäßigem Betriebe infolge der kleinen Reaktionsgeschwindigkeit höchstens 0,03 A, während bei der CuO-Elektrode die Leistung pro qdm Fläche unter denselben Bedingungen bis auf 1,2 A heraufgeht. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 320—23) REGLIN.

**Kurt Arndt und Hans Probst**, *Untersuchungen über den Anodeneffekt*. Vf. untersucht die bei der Elektrolyse geschmolzener Salze häufig auftretende als „Anodeneffekt“ bekannte Störung. Die krit. Stromdichte, bei der der Effekt in einer gegebenen Schmelze an einem bestimmten Anodenmaterial auftritt, wird gemessen u. der Einfluß des Tiegelmaterials (Porzellan, Eisen), ob  $SiO_2$  oder  $Fe_2O_3$  u. der anderer Zusätze, ferner die Abhängigkeit der Stromdichte von der Höhe des Oxydgehalts bestimmt. Die Unters. werden ausgeführt an den Chloriden von Ca, Sr, Ba, Pb, Na u. K, an NaF u.  $Na_3AlF_6$  (beim Kryolith erhöht die für die Al-Fabrikation wichtige Beigabe von calcinierter Tonerde die krit. Stromdichte); an KOH, NaOH;  $NaNO_3$ ;  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  u. konz.  $H_2SO_4$ . Die den Anodeneffekt begleiten-

den Erscheinungen werden eingehend beschrieben. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 323—34. Berlin-Charlottenburg, Techn. Hochsch.) REGLIN.

C. Tubandt und H. Reinhold. *Über die Wirkung geringer Zusätze auf das elektrische Leitvermögen fester Salze.* An der Leitfähigkeitsvermehrung, die feste Salze durch geringe Zusätze anderer Salze erleiden, haben diese Zusätze selbst keinen unmittelbaren Anteil; ihre Wirksamkeit besteht ausschließlich in einer Beweglichkeitserhöhung der Ionen des Hauptsalzes. — Die Leitfähigkeitsvermehrung hat mit der B. fester Lsgg. nichts zu tun, sie tritt nur auf, wenn die beiden Salze im festen Zustande miteinander nicht mischbar sind. — Die Wirksamkeit des fremden Zusatzes ist so zu deuten, daß er infolge Behinderung der Rekrystallisation eine Kornverfeinerung u. damit eine Vermehrung der im Gitter weniger fest gebundenen Grenzionen der einzelnen Kryställchen im Krystalliten herbeiführt. — Die Ionenüberführungsbestst. werden ausgeführt in zwei AgCl-PbCl<sub>2</sub>-Gemischen, einem an AgCl u. einem an PbCl<sub>2</sub> reichen (90 Mol-%), bei einer Temp. von 235° bzw. 238° u. einer Stromstärke von 1,5 bzw. 2,0 mA; analog liegen die Verhältnisse in Gemischen von PbCl<sub>2</sub> mit 2% NaCl u. PbCl<sub>2</sub> mit 0,1% KCl bei 275° mit 1,5 mA. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 313—17. Halle, Univ.) REGLIN.

Karl T. Compton, *Theorie der Verstärkungsionisation und des Niederspannungsbogens.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 43. 531; C. 1922. I. 1260.) Ist  $n_0$  die Zahl der emittierten Elektronen u.  $P_0$  der Anteil partiell ionisierter Moll. in der akt. Zone, so ist  $n_0 P_0$  die Zahl ionisierter Moll. pro Sek. Wird  $P_0$  erhöht durch Erhöhung der Temp. oder des angewandten Potentials, so wird der Strom zunächst bis zum Sättigungsthermionenstrom zunehmen, sodann tritt an Stelle der negativen Raumaufladung eine positive, der Spannungsabfall konzentriert sich in der Nähe der Kathode, deren Temp. durch Bombardement positiver Ionen steigt, wodurch  $n_0$  wächst u. daher auch  $P_0$ ; es ergibt sich eine beschleunigte Stromzunahme, bis plötzlich der Lichtbogen auftritt, während die weitere Stromzunahme spontan erfolgt. Die Ggw. einer die Kathode umgebenden positiven Raumaufladung ist jedenfalls charakterist. für den Bogen. Ist  $n$  der Sättigungswert der thermion. Emission, so ist der Maximalstrom  $1,5 ne$  oder  $2 ne$ , je nachdem ob die Spannung unterhalb oder oberhalb des Ionisationspotentialminimums liegt. Für den *Niederspannungsbogen* in Hg-Dampf deuten neuere Verss. darauf hin, daß die Übergangsspannung ca. 5,6 statt 4,9 Volt beträgt u. daß der Bogen entweder von der Strahlung bei 4,9 Volt (3536 Å.) oder 6,7 Volt (1849 Å.) abhängig ist, entsprechend dem Alter des Hg-Dampfes. Demnach scheinen 2 metastabile Zustände des neutralen Hg-Atoms zu existieren. (Physical Review [2] 20. 283—99. 1922. Princeton, Univ.) K. WOLF.

C. Davisson und L. H. Germer, *Die thermionische Arbeitsfunktion von Wolfram.* Bezüglich der angewandten Meßmethoden muß auf das Original verwiesen werden. Es wird schließlich erörtert, daß es schwierig sei zu verstehen, weshalb die leitenden Elektronen eines Metalles aus dessen Oberfläche mit einer Energie von ca.  $2 kT$  entweichen, wenn dieselben keine  $n$ . therm. Energie besitzen. Diese Schwierigkeit umgeht BORELIUS (Philos. Magazine 40. 746; C. 1921. III. 84) durch die Annahme, daß die leitenden Elektronen im Inneren eines Metalls nur einen Bruchteil der  $n$ . therm. Energie, dagegen die in der Nähe der Oberfläche den  $n$ . Energiebetrag besitzen. (Physical Review [2] 20. 300—30. 1922.) K. WOLF.

H. E. Farnsworth, *Bombardement metallischer Oberflächen durch langsam bewegte Elektronen.* Die benutzte Apparatur wird eingehend beschrieben. Zur Anwendung gelangte Ni-Zielscheibe, die abwechselnd ein- u. ausgeschaltet werden konnte. Es zeigte sich, daß das Verhältnis sekundärer/primärer Elektronenstrom unabhängig ist von der Rauheit der Oberfläche. Wird die Zielscheibe durch Hochfrequenzinduktion während einiger Min. auf Rotglut erhitzt, so ergibt sich eine Kurve, die wahrscheinlich die charakterist. Daten von Ni, frei von Oberflächen-

verunreinigungen darstellt. In diesem Falle treten die sekundären Elektronen auf, wenn die Primärgeschwindigkeit 0,2 Volt beträgt; das Verhältnis zum Primärstrom wächst dann schnell mit der Primärgeschwindigkeit bis ca. 4 Volt, bleibt konst. bis ca. 9 Volt, nimmt wiederum zu u. erreicht einen Wert entsprechend ca. 260 Volt. Der Einfluß von Luft oder  $H_2$  besteht in einem starken Anwachsen des Sekundärstromes u. einer Abrundung des flachen Kurvenstückes zwischen 4 u. 9 Volt. Die untersuchte Elektronenreflexion u. -emission an einer Ni-Oberfläche durch Elektronenbombardement von der Geschwindigkeit 0—260 Volt führt zur Annahme, daß Reflexion für alle untersuchten Primärgeschwindigkeiten erfolgt, u. daß Emission oder Ionisation bei ca. 9 Volt anfängt u. mit der Primärgeschwindigkeit zunimmt. (Physical Review [2] 20. 358—74. 1922. Wisconsin, Univ.) K. WOLF.

A. N. Schtschukarew, *Der magneto-chemische Effekt*. (II. Mitteilung). (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 285; C. 1923. III. 378.) Weitere Unters. über den magnetochem. Effekt bei der Elektrolyse von  $BaCl_2$  haben ergeben, daß diese Erscheinung durch einen Strom positiv geladener Partikelchen hervorgerufen wird, die an den Stellen, wo sich die Ionen ausscheiden, entstehen u. vielleicht in sekundäre Rkk. eintreten, da nicht alle Ionen diesen Effekt zeigen. Die Geschwindigkeit der Partikelchen ist sehr groß, da sie eine fl. Schicht von 1 cm Durchmesser durchschlagen können. Sie ist für die einzelnen Teilchen verschieden u. variiert 1:2. Ihre Natur ist noch unbekannt, wahrscheinlich hängen sie mit dem molekularen Zerfall zusammen. Beim Aufschlagen auf die Berührungsfläche eines Thermo-element Pt—Pt-Ir rufen sie Erwärmung hervor, was auf ihre große kinet. Energie hindeutet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1785—93. 1917. Charkow, Technol. Inst.) OEHRN.

A. N. Schtschukarew, *Der magnetochemische Effekt*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Der horizontale Querschnitt der bei anod. Chlorabscheidung im magnet. Felde beobachteten Strömungen zeigt, daß dieselben in 2 geradlinigen parallelen Bündeln ausgesandt werden. Die Ablenkungen im elektr. Felde eines Induktoriums ließen das Verhältnis  $e/m$  der emittierten Teilchen zu  $6,6 \cdot 10^6$  elektromagnet. Einheiten berechnen; die Geschwindigkeit der Teilchen betrug  $4,6 \cdot 10^8$  cm/sec. — In einem Anhang wird dieselbe Geschwindigkeit aus der mit einem Thermolement gemessenen Energie der Strömungen berechnet; es ergab sich der Wert  $4,58 \cdot 10^8$ . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 210—28. 1917. Charkow.) BIKERMAN.

A. N. Schtschukarew, *Der magnetochemische Effekt*. IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchte die vom Magnetfeld bei der anod. Cl-Abscheidung aus  $BaCl_2$  hervorgerufenen negativen elektr. Strömungen in derselben Weise, wie vorher die positiven Strömungen, u. fand das Verhältnis  $e/m$  für die geladenen Teilchen gleich  $1,1 \cdot 10^7$ , was für  $m$  den Wert 0,0009 H liefert. Bei  $CsCl$ -Lsgg. treten dieselben Erscheinungen auf, die negativen Teilchen haben die Masse = 0,00064 H; sie sind wahrscheinlich mit Elektronen ident. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 109—22. 1918. Charkow.) BIKERMAN.

Frank C. Hoyt, *Die relative Intensität von X-Strahlenlinien*. Die Anwendung des Bohrschen Korrespondenzprinzips zur Berechnung der Intensitäten von Spektrallinien bietet im Gebiete der X-Strahlen experimentell u. theoret. einfachere Verhältnisse als im sichtbaren Spektralgebiet. Nach dem Korrespondenzprinzip erscheint die Übergangswahrscheinlichkeit aus einer stationären Bahn in eine andere als verknüpft mit der Frequenz u. Amplitude der nach der klassischen Elektrodynamik zu der period. Bewegung des Elektrons zugehörigen harmon. Schwingung. Die Art der Mittelbildung über derartige Frequenzen u. Amplituden ist nach der Theorie nicht eindeutig. Vf. erörtert hierfür verschiedene, im ganzen 6 Möglichkeiten, die alle zu einer etwas anderen Intensitätsverteilung für die einzelnen X-Strahlen führen, u. sucht aus Intensitätsmessungen über die Auswahl zwischen diesen Mög-

lichkeiten zu unterscheiden. Zur quantitativen Anwendung des Korrespondenzprinzips ist eine Klassifikation der Energieniveaus in den verschiedenen stationären Zuständen erforderlich, wobei zwei verschiedene Arten von Quantenzahlen eingeführt werden u. wobei Vf. reguläre u. irreguläre Niveaus unterscheidet. Der experimentelle Vergleich wird an den K-Serienlinien des Rh vorgenommen. Die beobachteten Intensitäten werden der Größenordnung nach durch alle 6 Möglichkeiten richtig dargestellt. Für eine dieser Möglichkeiten ist die Übereinstimmung die beste. Bei dieser wird die Intensität durch Vergleich mit einem monochromat. Oscillator berechnet, dessen Amplitude durch eine logarithm. Mittelwertbildung gefunden wird. (Philos. Magazine [6] 46. 135—145. Kopenhagen, Inst. f. theor. Physik.)

BYK.

H. Kautsky und H. Zoher, *Über das Wesen der Chemiluminescenz*. Chemiluminescenz kann auf zweierlei Arten hervorgerufen werden. Die durch eine Rk. gebildeten Komplexe können entweder, falls sie selbst Emissionsvermögen besitzen, direkt die der Rk. entstammende Energie in Form von Licht abgeben, oder aber sie übertragen diese auf im gleichen System vorhandene, emissionsfähige Moleküle, seien es Reaktionskomponenten oder Fremdstoffe, die dadurch zum Leuchten gebracht werden. — Fluoreszierende Farbstoffe, wie *Rhodamine* u. *Isochinolinrot* können durch chem. Rkk. zum Leuchten gebracht werden. Zu diesem Zwecke läßt man sie an der Oberfläche von leicht oxydierbaren Substanzen, wie *Silicooxalsäure* u. *Oxydisilin* absorbieren. Die Farbstoffe empfangen von den in Oxydation befindlichen Si-Verbb. die Energie, die sie zum Leuchten befähigt. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 308—12. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.)

REGLIN.

F. H. Newman, *Die Absorption in elektrisch lumineszierendem Natriumdampf*. Die Bohrsche Theorie gibt für die Spektren der Elemente außer H u. He vorläufig nur Andeutungen. Da für Na nur 2 Potentiale, nämlich das Resonanz- und das Ionisations-Potential, beobachtet sind, so existieren wahrscheinlich nur zwei Bewegungsmöglichkeiten für das Elektron, wenn es aus einer 1,5-S-Bahn herausgeworfen wird. Diese letztere stellen die stabilen Bahnen dar. Es scheint, daß es durch Absorption möglich ist, ein Elektron in jede der in Betracht kommenden Bahnen zu verschieben, während dies durch Elektronenstoß nicht möglich ist. Hierfür sprechen die Erfahrungen über Fluorescenz von Na. Bei den Metaldämpfen scheint die strahlende Energie, die durch Elektronenstoß in Freiheit gesetzt wird, von Atom zu Atom übergehen zu können, und dies vervielfacht die Anzahl von Atomen, die sich in abnormem oder teilweise ionisiertem Zustand befinden. Wenn Na-Dampf bei ziemlich hohem Druck durch einen dichten Elektronenstrom erregt wird u. wenn weißes Licht durch den lumineszierenden Dampf hindurchtritt, so sollten die untergeordneten Serienlinien Absorption zeigen. Bogen bei niedriger Spannung erfordern zur Erregung im allgemeinen eine höhere Potentialdifferenz als zu ihrer Aufrechterhaltung. Dies mag daher rühren, daß nach der Anfangsentladung die anwesenden Ionen u. Elektronen innere elektr. Felder erzeugen, die das äußere elektr. Feld weit übertreffen. Nach der Theorie der Strahlungsabsorption wird ein Teil der für die Ionisation erforderlichen Energie aus den bereits ionisierten Atomen erhalten, so daß nach der Anfangsentladung eine geringere äußere EK. erforderlich ist. Zur experimentellen Unters. wurde ein 50 cm langes Quarzrohr mit einer Einschnürung an einem Ende mit Na-Dampf von 300° gefüllt und eine kondensierte Entladung hindurchgeschickt. Das von der Einschnürung ausgehende Licht wurde durch ein Quarzfenster am Ende des weiteren Teiles der Röhre beobachtet. (Philos. Magazine [6] 46. 22—28. Exeter Univ. Coll.)

BYK.

A. Landé, *Zur Theorie der anomalen Zeeman- und magnetomechanischen Effekte*. Vgl. Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. [3] 2. 47; C. 1922. III. 107.) Die Theorie des

anomalen Zeemaneffekts ist von HEISENBERG (Ztschr. f. Physik 8. 273. [1922]) auf wenige Grundannahmen zurückgeführt worden. Diese Grundannahmen: a) halbzahlig Quantenaufteilung zwischen Atomhülle u. Atomrumpf, b) Unwirksamkeit des Rumpfpulses bei der räumlichen Quantenaufteilung im Magnetfeld, c) Einstellung der Rumpfpulsachse in die Resultante von äußerem u. innerem Feld, scheinen nicht ohne weiteres vereinbar mit den allgemeinen Prinzipien, die bei der Verknüpfung von Mechanik, Elektrodynamik u. Quantentheorie bisher gewohnt waren u. welche auch in der neuen systemat. Atombautheorie von BOHR benutzt werden. Vf. versucht nun den Inhalt der Heisenbergschen Theorie dadurch fester zu begründen, daß obige vom Standpunkt der n. Anschauungen angreifbaren Postulate (a), (b), (c) als notwendige Folgerungen aus einer Grundannahme über die Kinematik des Rumpfes dargestellt werden, zu deren Anerkennung das empir. Material unmittelbar zu zwingen scheint, besonders auf Grund des Analogieprinzips zwischen klass. u. Quantenausstrahlung. Vf. beschränkt sich zunächst auf schwaches äußeres Feld u. betrachtet nur die Zeemantypen bestimmter Serien bei den Dubletlinienatomen, bei denen asymptot. Annäherung an die klass. Ausstrahlung zu erwarten ist, weil bei ihnen eine Quantenzahl  $k$  um  $\Delta k = 1$  springt, wobei  $\lim \Delta k/k = 0$  ist. Die Aufspaltungen dieser Serienlinien können aufgefaßt werden als aufgebaut aus mehreren ineinandergestellten Teiltripletts, für die charakterist. ist, daß ihre Spannweite nicht die eines n. Lorentz'schen Tripletts ist u. ihre Mitten ( $\pi$ -Komponenten) gegen die feldlose Bildmitte verschoben sind. Der Aufbau eines Zeemantyps aus verschobenen u. gedehnten Teiltripletts würde bei Annahme klass. Ausstrahlung des umlaufenden Leuchtelektrons folgende Bewegungen anzeigen: Jedes besondere Teiltriplett entspricht einer Rotation des Leuchtelektrons in seiner Bahn u. überlagerter Präzession der Bahnebene um die Feldrichtung bei einer besonderen Neigung  $\vartheta$  zwischen Bahnnormale u. Magnetfeld. Die anomale Spannweite der Teiltripletts zeigt aber, daß nicht die zu erwartende Larmorpräzession  $o$ , sondern eine modifizierte Präzession der Frequenz  $o + \Delta o$  um die Feldrichtung stattfindet. Quantentheoret. ist obiges folgendermaßen auf die Terme zu übertragen. Wirkt auf ein Dubletlinienatom im Termzustand ein äußeres Magnetfeld, so erhält das Leuchtelektron nicht die elektrodynam. zu erwartende Larmorpräzession  $o$  bei ungeänderter Rotation  $\omega$ , sondern zu  $o$  kommt eine Zusatzpräzession  $\Delta o$ , zu  $\omega$  eine Zusatzrotation  $\Delta \omega$ . Als Ursache für die Zusatzpräzession  $\Delta o$  u. Zusatzrotation  $\Delta \omega$  wird ein als „inneres Drehmoment“ bezeichnetes mechan. Zusatzdrehmoment verantwortlich gemacht. Vf. identifiziert nun das durch die Rumpfeinstellung auf das Leuchtelektron ausgeübte arbeits- u. impulslose Drehmoment mit dem „inneren Drehmoment“. Es ergibt sich dann die Bedingung:  $\pm \frac{1}{2}/n - \frac{1}{2} = \pm i_2/i_1 = \pm J_2/J_1$  für das Verhältnis der Impulse von Rumpf u. Leuchtelektron. Da der Gesamtimpuls des Atoms  $J = J_1 + J_2 = \hbar/2\pi \cdot (n - \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2})$  war (vgl. Ztschr. f. Physik 5. 231; C. 1921. III. 1342), folgt schließlich als besonderes Resultat:  $J_1 = \hbar/2\pi \cdot (n - \frac{1}{2})$ ,  $J_2 = \hbar/2\pi \cdot \frac{1}{2}$  als Einzelimpulse von Rumpf u. Leuchtelektron, in Übereinstimmung mit Heisenbergs Befund (a). Die Grundannahme (c), daß der Rumpf sich in die Resultante von  $H$  u.  $H_2$  einstelle, genügt also, um die weitere Annahme (b) von HEISENBERG überflüssig zu machen, da vielmehr (b) aus (c) folgt vermittelt der Bohrschen Störungsquantelung  $E_{\max}/\hbar - E/\hbar = z(o + \Delta o)$ , worin  $E/\hbar$  die magnet. Energietermine,  $z$  eine ganze Zahl bedeuten. Die Einstellung des Rumpfes, als sei dieser ein Stabmagnet (magnet. Dipol, speziell hier vom Moment  $\frac{1}{2}$  Magneton) widerspricht dem Larmorschen Satz, welcher für den Rumpf als Kreis (Ampèrescher Molekularstrom) nur eine Präzession  $o$  bei festgehaltener feldloser Einstellung verlangt, dadurch aber stets nur zum n. Zeemaneffekt führen kann. Die anomale Zusatzpräzession erklärt gleichzeitig die Anomalität des Barnett- u. des Einstein-de Haaseffekts. Es ist demnach beim Vers. von BARNETT

eine doppelt normale Winkelgeschwindigkeit der Atomachsen u. des mit ihnen gekoppelten Kernmassengerüsts nötig, um eine best. Magnetisierung zu erzeugen bezw. aufzuheben. Beim Vers. von EINSTEIN-DE HAAS muß bei der Magnetisierung bezw. Ummagnetisierung eines Körpers eine doppeltnormale Rotationsgeschwindigkeit der Atomachsen u. des mit ihnen gekoppelten Kernmassengerüsts als Rk. auf eine best. erzeugte Magnetisierung in Erscheinung treten. (Ztschr. f. Physik 11. 353—63. 1922. Tübingen.) K. WOLF.

E. Fues, *Die Berechnung wasserstoffunähnlicher Spektren aus Zentralbewegungen der Elektronen*. I. (Vgl. Ann. der Physik 63. 1; C. 1920. III. 870; SCHRÖDINGEB, Ztschr. f. Physik 4. 347; C. 1921. III. 810; BOHR, Ztschr. f. Physik. 9. 1; C. 1923. I. 625.) Vf. führt aus, wie mit den von SOMMERFELD entwickelten Methoden sich das Spektrum eines gedachten Atoms berechnet. (Verlauf der Potentialfunktion u. ihr Einfluß auf die Bahnmöglichkeiten.) Der allgemeine Typus der Potentialfunktion im Zentralfeld der Atome wird durch Vergleichung einiger einfacher Beispiele gewonnen, u. es wird gezeigt, warum die seitherigen Berechnungen der Serienkonstanten nicht zum Ziel führen konnten. Vf. erläutert auf graph. Wege, wie die wahren u. effektiven Quantenzahlen bezw. deren Unterschiede, die Quantendefekte, aus dem Verlauf der Potentialfunktion heraus zu verstehen sind. Dabei ergeben sich in Übereinstimmung mit der Erfahrung folgende allgemeine Regeln: Die wirklichen Quantendefekte sind immer positiv u. bei den ins Innere führenden Bahnen sehr viel größer als bei den außen verlaufenden. Die Ritzsche Korrektur des Termennenners  $+ \alpha |W|$  ist für die ins Innere führenden Bahnen  $< 0$ , für die äußeren  $> 0$ . Der Quantendefekt einer Serie nimmt beim Übergang zu der entsprechenden Funkenserie bei den ins Innere führenden Bahnen ab, bei den äußeren zu. Die Verdoppelungsregel gilt für ihn nicht. Die Berechnung des Spektrums eines idealisierten Na-Atoms liefert eine Quantenzuordnung der N-Terme, die von der hergebrachten abweicht, dagegen mit den neuen Bohrschen Annahmen übereinstimmt. (Ztschr. f. Physik 11. 364—78. 1922. Stuttgart.) K. WOLF.

E. Fues, *Die Berechnung wasserstoffunähnlicher Spektren aus Zentralbewegungen der Elektronen* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Nunmehr sieht Vf. von Modellvorstellungen ganz ab u. will den Potentialverlauf der im Na-Atom herrschenden Zentralkraft rein aus den beobachteten Termen des Na erschließen. Damit wird gleichzeitig sein Spektrum durch bestimmte Zentralbewegungen seiner Elektronen erklärt, u. es bedarf lediglich einer weiteren Integration, um auch die Bahnform kennen zu lernen. Annäherungsweise werden die Kräfte, die ein von außen kommendes Elektron im K-Bereich erfährt, durch diejenigen ersetzt, welche im Mittel der Zeit auf ein K-Elektron wirken. Alle Terme des opt. Na-Spektrums lassen sich mit mindestens 3% Genauigkeit auf Bahnenergie bei der Zentralbewegung von Elektronen zurückführen. (Ztschr. f. Physik 12. 1—12. 1922. Stuttgart.) BYK.

Jean Piccard, *Absorptionsfarben zweiter Ordnung*. Kurze Zusammenfassung der vom Vf. bezw. seinen Mitarbeitern ausgeführten Unters. (vgl. Helv. chim. Acta 1. 134; C. 1919. I. 437 u. Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 1074; C. 1919. III. 11). (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 581—84. 1922. Lausanne, Univ.) BEHRLE.

Elmer E. Hall und Arthur R. Payne, *Die Änderung des Refraktionsindex von Wasser, Äthylalkohol und Schwefelkohlenstoff mit der Temperatur*. (Vgl. PAYNE u. HALL, Physical Review [2] 18. 236; C. 1922. III. 960). Einleitend wird bemerkt, daß bisher nur wenige Beobachtungen bei Temp. über 50° für den Brechungsindex von reinem W. vorliegen. Es wird ein Präzisionspektrometer beschrieben. Alle für W. (Na-Licht) ab 15—100° gefundenen Werte, auf Vakuum reduziert, lassen sich durch die empir. Formel darstellen:  $n = 1,33401 - 10^{-7} \cdot (66t + 26,2t^2 - 0,1817t^3 + 0,000755t^4)$ . — Der Temp.-Koeffizient  $dn/dt$  ändert sich von  $-8(10)^{-5}$  bei 100°. Die Bestst. des Brechungsindex von A. u. CS<sub>2</sub> für



Na-Licht ab  $15^\circ$  bis zum Kp. ergaben Werte, die den empir. Gleichungen:  $dn/dt$ . (A.,  $15-70^\circ$ ) =  $-10^{-6} \cdot [404 + 0,44(t - 15) + 0,0075(t - 15)^2]$ ;  $dn/dt$  ( $CS_2$ ,  $15-45^\circ$ ) =  $-10^{-6} \cdot [766 + 5,12(t - 15) - 0,105(t - 15)^2]$  entsprechen. (Physical Review [2] 20. 249-58. 1922. California, Univ.)

K. WOLF.

W. Schottky, *Lichtelektrische Ströme von hundert Ampere?* Die zur Auslösung der beobachteten starken Ströme aus der Gehäusewand dienende Energie könnte vielleicht zu der inneren Oberfläche des Gehäuses nicht nur in Form von Strahlung gelangen, sondern auch als Anregungsenergie der auf das Gehäuse anprallenden Atome. Bei diesem „konvektiven lichtelektr. Effekt“ wäre der die Elektronen auslösende Vorgang den Stößen 2. Art (J. FRANK) von angeregten Gasatomen auf andere Gasatome ähnlich. (Physikal. Ztchr. 24. 350-52.)

BIKERMAN.

P. Laffitte, *Über die Fortpflanzung der Explosionswelle*. Die Verss. wurden in Glasballons von 15-22 cm Durchmesser mit dem Gemisch  $CS_2 + 2O_2$  ausgeführt, so daß die Fortpflanzung der Explosionswelle von einem Zentrum aus nach allen Richtungen hin erfolgen konnte. Der vom Vf. früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1392; C. 1923. III. 1200.) benutzte photograph. Registrierapp. gelangte auch hier zur Anwendung. Es wurde zunächst versucht, die Entzündung des explosiven Gemisches im Mittelpunkt des Kolbens mittels einer bis zum Mittelpunkt reichenden engen Glasröhre, in der das explosive Gemisch durch den elektr. Funken entzündet wurde, zu bewirken. Wie der Vers. ergab, wurde aber die in der Röhre sich mit der Geschwindigkeit  $1800 \text{ m sec}^{-1}$  fortpflanzende Explosionswelle in dem Ballon durch eine Verbrennungswelle ersetzt, deren Geschwindigkeit nur  $450 \text{ m sec}^{-1}$  war u. die, nachdem sie die Wand des Ballons erreicht hatte, eine sich in entgegengesetztem Sinn fortpflanzende Stoßwelle hervorrief, so daß es nicht zur Entstehung einer Explosionswelle kam. Diese bildet sich aber, wenn man im Mittelpunkt des Ballons 1 g Knallquecksilber auf elektr. Wege entzündet; aus ihrer photograph. Aufnahme ist zu ersehen, daß ihre Geschwindigkeit  $1800 \text{ m sec}^{-1}$  beträgt, also derjenigen in einer Röhre gleich ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 178-80.)

BÖTTGER.

Harold Baily Dixon und Noel Stanley Walls: *Über die Fortpflanzung der Explosionswelle*. Teil I. *Wasserstoff- und Kohlenmonoxyd-Gemische*. Die Explosionen wurden in einem Bleirohr von 12,5 mm lichter Weite ausgeführt. Die Zündung wurde in einem angesetzten 1,45 m langen Kupferrohr bewirkt, das durch einen Ansatz mit einer anderen Gasmischung als das Versuchsrohr gefüllt werden konnte. Die Geschwindigkeit der Explosionswelle wurde auf elektr. Wege zwischen zwei Silber-, „brücken“ von 69,156 m Abstand gemessen. Wurde dem Gemisch  $2CO + O_2$  wenig  $H_2$  beigemischt, so war bei Zündung mit Knallgas (I) die Geschwindigkeit kleiner als bei Zündung mit der Versuchsmischung (II). Dasselbe zeigte sich bei Ersatz des  $H_2$  durch Wasserdampf. Wurde zwischen „Zündbüchse“ und erste Brücke noch ein 1,4 m langes Rohr mit dem Gasgemisch eingeschoben, so waren die Geschwindigkeiten I u. II nahezu gleich. Vf. erklären das durch die hohe Temp. der Knallgasexplosion, bei der  $CO_2$  merklich dissoziiert u. so  $CO$  teilweise als inertes Gas wirkt. Wenig  $CO$  wirkt fast ganz als inertes Gas; die Geschwindigkeit ändert sich kaum, wenn  $CO$  durch  $N_2$  ersetzt wird. Aus einer größeren Zahl von Best. an Gemischen mit verschiedenem  $H_2$ -Gehalt wird die Explosionsgeschwindigkeit für  $2CO + O_2$  graph. zu ca.  $1750 \text{ m/sec}$  ermittelt.

Bei der Explosion von Gemischen mit der Hälfte des zur vollständigen Verbrennung nötigen  $O_2$  ist bei  $25-75\%$   $H_2$  das Verhältnis  $K = (CO \times H_2O) : (CO_2 \times H_2)$  praktisch konstant, wenn durch äußere Erwärmung dafür gesorgt wird, daß sich kein W. niederschlagen kann. Bei tieferer Temp. ist das Gleichgewicht gestört. Bei  $1-2\%$   $H_2$  macht sich der Unterschied der Zündung I u. II geltend, bei  $5\%$   $H_2$  nicht mehr. Die Explosionsgeschwindigkeit für  $4CO + O_2$  wird zu ca.  $1740 \text{ m/sec}$

extrapoliert. Bis 92,5%  $H_2$  läßt sich CO ohne erhebliche Änderung der Geschwindigkeit durch N ersetzen, bei weniger  $H_2$  ist sie für CO größer als für N. Hier reagiert also CO nicht als zum Teil inertes Gas, wie bei Anwesenheit von genügend  $O_2$ . — Wird Knallgas mit CO verd., so sinkt mit steigender Konz. des CO die Explosionsgeschwindigkeit u. der Quotient K. Wird CO-Knallgas mit  $H_2$  verd., so steigen Geschwindigkeit u. K mit der Konz. des  $H_2$ . — Berechnet man die Geschwindigkeiten 1. aus den Wegen, die von den Bestandteilen in gleicher Zeit zurückgelegt werden (A), 2. aus den Zeiten, in denen die Komponenten gleiche Strecken zurücklegen (B), so findet man die experimentell ermittelten Werte in ziemlicher Übereinstimmung mit B bis zu 50%  $H_2$  bei ausreichend  $O_2$ , bis zu 25% H bei der Hälfte  $O_2$ . (Journ. Chem. Soc. London 123. 1025—37. Manchester, Univ.) HERTER.

### B. Anorganische Chemie.

H. A. Kuypers und H. Kamerlingh Onnes, *Isothermen des Sauerstoffs bei 0° und 20°*. Bei 0° ist  $p v = 1,000956 - 0,95803 \cdot 10^{-3} D + 2,0608 \cdot 10^{-6} D^2$ , bei 20° ist  $p v = 1,07426 - 0,80379 \cdot 10^{-3} D + 2,0591 \cdot 10^{-6} D^2$  zwischen 20 u. 60 Atm. (Archives néerland sc. exact. et nat. [3A] 6. 277—83. Leiden, Univ.) BIKERMAN.

John Stuart Foster, *Relative Intensitäten der Starkeffektcomponenten im Heliumspektrum*. Vf. benutzte an Stelle der von STARK u. seinen Mitarbeitern angewandten Kanalstrahlenröhre, in der die Kanalstrahlen durch eine perforierte Kathode hindurch in ein homogenes Feld zwischen Kathode u. Hilfselektrode gelangen, die etwas abgeänderte Anordnung von LO SUREDO (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma. [5] 22. II. 664; C. 1914. I. 941), bei der das elektr. Feld der Entladungsröhre selbst benutzt wird. (Vgl. TUCZEK u. HEUCK, Ann. d. Physik [4] 63. 766; C. 1921. I. 601). Unter senkrechter Stellung der Röhrenachse zur Spaltöffnung u. unter Benutzung des Kathodenfallquerschnitts, wo das Feld ein Maximum hat, wurden einzelne u. parallele Komponenten erhalten. Kraterbildung der Al-Kathode bewirkt indes eine allmähliche Verschiebung des Feldes, so daß bei Std. dauernden Aufnahmen verschwommene Komponenten resultieren. Durch deren Nachteil wird der Wert dieser Methode zur Zeit herabgesetzt. Es wurden die He-Linien  $\lambda$  4922, 4472 u. 4388 Å in einem Feld von 15000 Volt/cm untersucht. Spektrogramme wurden von den *p*- u. *s*-Komponenten durch einen Keil aus dichtigem Neutralglas aufgenommen. (Vgl. MERTON u. NICHOLSON, Philos. Magazine [A.] 216. 519. [1916]; Proc. Royal Soc. London Serie A. 13. 27; C. 1917. I. 361); die Energieverteilungskurven wurden aus den Bildumrissen u. den entsprechenden Keildichten berechnet u. die relat. Intensitäten durch Integration erhalten. Es ergaben sich für die *p*-Komponenten (in der Reihenfolge zunehmender Wellenlänge): für die Linie 4388, 8,2; 4,1; 19,2; 28,0; für 4472, 168; 694; für 4922, 9,7; 31,6. Die entsprechenden Resultate für die *s*-Komponenten sind: für 4588, 1, 0; 3, 0; 9, 5; für 4472, 76; 464; für 4922, 6,2; 21,4. (Physical Review. [2] 20. 214—20. 1922. Yale Univ.) K. WOLF.

Rames C. Ray, *Die Veränderungen im Quarz bei längerem Zerkleinern*. Vf. weist, in Anschluß an seine Arbeit über Lösungswärme (Proc. Royal Soc. London Serie A. 101. 509; C. 1923. III. 654) nach, daß das spezif. Gewicht von Quarz, der längere Zeit zerkleinert ist, sich gegenüber nicht zerkleinertem verringert. — Quarz nicht zerkleinert: 2,638; zerkleinert: 2,528; Silicaglas gepulvert: 2,208. Hieraus sieht man, daß etwa 25,7% des Materials aus dem kristallinen in den Glaszustand übergegangen ist. Die Methode der Messung wird erläutert. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 102. 640—42.) KNOOPS.

R. Vogel, *Demonstration über die Grenzverschiebung sich berührender Kristallite*. Vf. berichtet über Grenzverschiebungen benachbarter Metallkristallite, die

sich leicht mkr. bei *Sn*, *Pb*, *Zn* oder *Al* erkennen lassen. Ein poliertes mit 5%  $\text{HNO}_3$  geätztes Cd-Blech zeigt u. Mk. ein Netz, das die Grenzen der bei der Krystallisation entstandenen Krystallite zeigt; erhitzt man es, so entsteht plötzlich ein neues Netz mit größeren Krystalliten. Vf. nimmt an, daß die Entstehung dieser letzteren auf dem Wege der Grenzverschiebung stattgefunden hat, indem einzelne der kleinen ursprünglichen Krystallite ganzen Gruppen von Nachbarkrystallen ihre Orientierung aufgezungen haben. Und zwar ergänzt sich immer derjenige Krystallit auf Kosten der andern, der an der Berührungsgrenze die stabilere Atombesetzung hat. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 301—3. Schwäbisch-Gmünd.)

REGLIN.

**F. Körber**, *Zur physikalischen Chemie des krystallisierten Zustandes: Röntgenanalyse und Festigkeitslehre (Materialienkunde)*. Vf. untersucht den Dehnungs- bzw. Verfestigungsmechanismus im kub. System krystallisierender Metalle durch Kaltreckung. Von verschiedenen vorbehandelten Al-Ein- u. Vielkrystallen wurden Laue- u. Debye-Scherreraufnahmen gemacht. Diese lassen mit fortschreitendem Walzgrad einen immer stärker werdenden Richteffekt erkennen. Elementarwürfel u. -oktaeder streben dabei einer idealen Lage zu, u. dieser Endzustand bedeutet eine der Theorie entsprechende Lage höchster Symmetrie zu Walzrichtung u. Walzebene. Parallel diesem Vorgang läuft ein Anwachsen der Festigkeit. — Die Laueaufnahmen an den Einkrystallproben lassen mit zunehmendem Walzgrad ein Verschwinden der ursprünglich scharfen Interferenzpunkte erkennen. In dem Gebiete stärkerer Reckung zeigen die Debye-Scherreraufnahmen, daß mit fortschreitender Walzung eine immer deutlichere Symmetrie der Interferenzpunkte zur Walz- u. Querrichtung eintritt, woraus hervorgeht, daß das Raumgitter allmählich in die symm. Lage zur Walzrichtung u. Walzebene hineingedrängt wird. — Die Laueaufnahmen der polykrystallinen Proben weisen einen völlig anderen Charakter auf, während die Debyeaufnahmen große Übereinstimmung besitzen. — Die Festigkeitseigenschaften für die ein- wie polykrystallinen Proben wurden bestimmt. Geglühte Proben zeigen eine deutliche Fließgrenze; bei gewalzten Proben ergibt sich, daß die Zugfestigkeit ein angenähertes Maß der Spannung ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 295—301. Düsseldorf, Kaiser-Wilhelm Inst. für Eisenforschung.)

REGLIN.

**Anton Kailan**, *Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung*. 15. *Über die Abhängigkeit dieser Wirkung vom absorbierten Strahlenanteil nebst Notiz über die Reduktion von Kaliumpersulfat*. (14. vgl. Monatshefte f. Chemie 43. 1; C. 1922. III. 907.) Die von den durchdringenden Radiumstrahlen bewirkten Zers. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in sauren, neutralen u. alkal. Lsgg. u. von *KJ* in saurer Lsg. werden in Gefäßen von verschiedener Form u. Größe mit „Strahlenfiltern“ (Glas u. Messing in verschiedener Dicke) gemessen. Dabei wird die frühere Annahme, daß sich die Wrkg. auf die primäre  $\beta$ - u. die  $\gamma$ -Strahlung im Verhältnis zu der von dem absorbierten Anteil dieser Strahlung erzeugten oder erzeugbaren Zahl der Ionenpaare verteilt, bestätigt gefunden u. damit auch die Vermutung, daß der Anteil der  $\gamma$ -Strahlung, bzw. der von dieser erzeugten Sekundärstrahlung an der chem. Wrkg. sehr beträchtlich ist. — Bei gleicher Gefäßform ist bei Vervielfachung des Reaktionsraumes die relative Wrkg. um etwa 30—40% zu groß, was auf sekundäre Einflüsse zurückgeführt wird. — Beim Übergang von neutralen zu an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1-n.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsgg. erfährt die Geschwindigkeit der von der Radiumstrahlung allein bewirkten Zers. keine Steigerung. — Bei der von der Radiumstrahlung bewirkten Red. von  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ist die Zahl der reduzierten Molekeln von der gleichen Größenordnung wie die der von der absorbierten Strahlung erzeugten oder erzeugbaren Ionenpaare. (Monatshefte f. Chemie 44. 35—47.)

REGLIN.

**Raymond Morgan**, *Die optischen Konstanten von Natrium-Kaliumlegierungen*. Die Herst. der spiegelnden metall. Oberflächen geschah im Anschluß an die von

DUNCAN (Physical Review 36. 294. [1913]) benutzte Methode. Der zum Füllen der Glaszellen benutzte App. wird an Hand einer Skizze erläutert. Zur Anwendung gelangt DRUDES opt. Untersuchungsmethode. Die tabellar. geordneten Versuchsergebnisse werden graph. dargestellt u. besprochen. Mit Ausnahme von Na wurden alle Proben in fl. Form untersucht. In dem Bereich, der der Zusammensetzung NaK entspricht, hat die Refraktions-Konz.-Kurve einen Maximumwert von 0,137 u. die Absorptionsindex-Konz.-Kurve einen Maximumwert von 12,5. Der Einfluß der Temp.-Änderung wurde bei einigen Legierungen untersucht. Die feste Legierung mit 83% Na ergab eine Änderung der opt. Konstanten mit der Temp.-Änderung, dagegen konnte keine Änderung beobachtet werden bei der fl. Legierung mit 26% Na. Es ließ sich nicht endgültig feststellen, ob die an der festen Legierung beobachtete Änderung einer Änderung in den opt. Konstanten oder einer Oberflächenwrkg., hervorgerufen durch bessere Kontaktbildung mit dem Glas infolge Ausdehnung des Metalls, zuzuschreiben ist. (Physical Review [2] 20. 203—13. 1922. Philadelphia, Univ.)

K. WOLF.

Arthur John Berry, *Studien über Thalliumverbindungen*. Teil II. *Die Reduktion von Thallverbindungen mit Ferrosulfat und mit Natriumarsenit*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 394; C. 1922. II. 1099.) Die Geschwindigkeit der Rk.  $Tl_2(SO_4)_2 + 4FeSO_4 = Tl_2SO_4 + 2Fe_2(SO_4)_3$  wird bei 0° untersucht. Die Rk. ist in saurer Lsg. zweiten Grades. Bei Erhitzen bis zum Kp. wird sie quantitativ. Die Natriumarsenitmethode wird modifiziert, indem der Überschuß von Arsenit mit NaClO zurücktitriert wird. Beim Endpunkt der Titration fällt braunes  $Tl_2O_3$  aus. Die Methoden mit  $FeSO_4$  u.  $Na_2AsO_3$  haben einen wahrscheinlichen Fehler von 0,5%, höchstens 1%. Trotzdem werden immer niedrigere Werte erhalten als bei der gravimetr. Best. als TlJ. Um die Ursache dieser Diskrepanz zu ermitteln, stellt Vf. auf verschiedene Weise  $Tl_2O_3$  dar u. findet titrimetr. 2—6% weniger Tl als berechnet. Er nimmt an, daß stets geringe Mengen von Thalloverb. im  $Tl_2O_3$  enthalten sind. Ferner werden die Angaben von RABE (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 55. 130; C. 1907. II. 1218) über die Glühbeständigkeit der beiden Formen des  $Tl_2O_3$  nachgeprüft. Die schwarze Form ist bis 500° beständig, die braune verliert O. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1109—14. Cambridge, Univ.)

HERTER.

H. Kamerlingh Onnes und W. Tuyn, *Messungen des elektrischen Widerstandes des Thalliums im Temperaturbereiche des flüssigen Heliums*. Es wurden die Widerstände zweier Tl-Drähte zwischen 2,33° u. 4,24° K. gemessen; bei 2,33° tritt die Supraleitfähigkeit auf. Auch die Temperaturabhängigkeit des Schwellenwertes der Stromstärke, bei welcher die Potentialdifferenz zwischen den Enden des Drahtes verschwindet, wurde zwischen 1,36° u. 2,31° K. bestimmt. Bei den niedrigsten Temp. scheint die Größe  $i/r$  ( $i$  die Stromstärke,  $r$  der Radius des Drahtes) charakterist. zu sein. (Archives néerland sc. exact. et nat. [3A] 6. 284—92. Leiden, Univ.)

BIKERMAN.

J. W. Shipley und Ivan B. Mc Haffie, *Das Bicarbonat Gleichgewicht*. Der Hydrolysegrad einer aus der Messung der  $[H^+]$  berechneten gesätt. wss.  $CaCO_3$ -Lsg. (bei 20°) beträgt 0,1 oder 10%. Das Löslichkeitsprod. für  $CaCO_3$  hat den Wert  $1,15 \times 10^{-8}$ . Das Löslichkeitsprod. für  $Ca(OH)_2$  (bei 20°) wird aus der elektrometr. Titration von  $Ca(OH)_2$  zu  $0,64 \times 10^{-5}$  bestimmt. — Es sind elektrometr. Titrationsen mit  $Na_2CO_3$  u.  $CaCO_3$  in sehr verd. Lsgg. (0,1 bis 0,002-n.) im verschlossenen Elektrodengefäß unter Benutzung von HCl als Säure ausgeführt worden. Im Carbonatgleichgewicht wird eine neue Konstante  $(H^+) \cdot (CO_3^{''}) = 5,10^{-13}$  bestimmt. Die primäre Konstante  $k_1 = (H^+) \cdot (HCO_3') / (H_2CO_3)$  wächst mit der Verd., u. die zweite Konstante  $k_2 = (H^+) \cdot (CO_3^{''}) / (HCO_3')$  wird mit wachsender Verd. kleiner, doch bleibt das Prod.  $(H^+) \cdot (CO_3^{''})$  konstant. — Der Anteil an Gesamt- $CO_2$ , in der Lsg. als  $H_2CO_3$  bestehend, wird berechnet, u. die Kurve zeigt die direkt proportionale

Abhängigkeit dieses Anteils von der Verd. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. 321T—26. Winnipeg [Can., Manitoba Univ.] REGLIN.

Georg von Hevesy, *Über die Entstehung des Hafniums und den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse von diesem Element.* Kurze Übersicht. (Moniteur scient. [5] 13. 145—46.) BEHRLE.

André Job und Guy Emschwiller, *Über die photochemische Reduktion des Zinksulfids.* Die Schwärzungsfähigkeit von ZnS ist an vorherige Calcination, ferner an die Anwesenheit von Spuren fremder Elemente u. von W. gebunden. Die Schwärzung beruht auf dem Auftreten von freiem Zn, das bei Belichtung von ZnS unter W. mit der Hg-Lampe in Mengen von mehreren Centigramm erhalten u. durch sein Verh. gegen Säuren, Alkalien u. gegen CuSO<sub>4</sub> gekennzeichnet werden konnte; weitere Prodd. der Rk. sind H<sub>2</sub>, S u. Thionat. Die Schwärzungsgeschwindigkeit hängt von der Phosphoreszenzfähigkeit u. der Hygroskopizität des ZnS ab. Der Behauptung von LENARD (Ann. der Physik [4] 68. 553; C. 1922. III. 1181), daß Phosphoreszenz u. Schwärzung miteinander nichts zu tun haben, halten Vf. ohne experimentelle Belege entgegen, daß beide Phänomene parallel gehen, sobald man die kleinste, Schwärzung erregende Frequenz (334  $\mu\mu$ ) erreicht hat; das gemeinsame Maximum liegt bei 312  $\mu\mu$ . Folgende Gleichungen geben nach Ansicht der Vf. den Schwärzungsvorgang wieder:  $2\text{ZnS} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{ZnO} + 2\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{ZnS} + 2\text{ZnO} + \text{Licht} = \text{SO}_2 + 3\text{Zn}$ ;  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ ;  $10\text{SO}_2 + 5\text{H}_2\text{S} = 3\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 313—16.) RICHTER.

Otto Brezina, *Untersuchungen über die Zeitgesetze der unelastischen Deformation bei Zink und Flußeisen.* Im Anschluß an die Unterss. von BERLINER (Ann. der Physik [4] 20. 527. [1906]) u. CASSEBAUM am Eisen wurden die Hysteresiskurven u. die Fließgeschwindigkeit von Zn-Stäben beobachtet. Zn verhält sich wie eine zähe Fl., d. h. man vermag mit einer vorgegebenen Last beliebig große Deformationen des Stabes zu erreichen. Die relative Dehnung  $\Delta l/l = t^1$ , wo  $t$  die Zeit bedeutet, wenn die Last konstant ist. Die Erscheinungen werden auf Grund der Theorie von PRANDTL formelmäßig dargestellt. (Physikal. Ztschr. 24. 338—44. Göttingen, Univ.) BIKERMAN.

John Stanley Dunn und Eric Keightley Rideal, *Oxydation des Nickelsulfids.* Die Darst. der drei Formen des NiS wird beschrieben. Die Unters. bezieht sich auf die  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Form. Deren Oxydationsgeschwindigkeit in wss. Suspension wird durch Messung der Absorption von O bestimmt. Die Oxydation ist eine Oberflächenrk., sie hat einen Temperaturkoeffizienten von ca. 2 auf 10°. Intermediär bilden sich bas. Salze. Die Oxydation wird stark beschleunigt durch lösliche Vanadiumsalze, die adsorbiert werden u. ohne B. bas. Salze NiSO<sub>4</sub> geben. Die katalyt. Wrkg. wird kolloidalem V(OH)<sub>3</sub> zugeschrieben u. ist am größten in schwach saurer Lsg. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1242—51. Cambridge, Univ.) HERTER.

H. Kamerlingh Onnes und W. Tuyn, *Messungen des elektrischen Widerstandes von gewöhnlichem Blei und von Blei aus Uran unterhalb 14° K.* Mittels eines Heliumdampf-Kryostaten wurden den Widerstandsmessungen die Temp. zwischen 4,2° u. 14,0° K. erschlossen. Das Auftreten der Supraleitfähigkeit findet für Pb u. für Uranblei (RaG) bei 7,2° statt; die Stromstärke betrug 7,8 milliampère. Auch oberhalb 7,2° bis 14,2° Kelvin sind die Leitfähigkeiten der beiden Bleiarten in den Genauigkeitsgrenzen untereinander gleich. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3A.] 6. 293—300. Univ. Leiden.) BIKERMAN.

Charles F. Hill, *Messung des Dampfdruckes von Quecksilber durch das Knudsen'sche Manometer.* Einer histor. Einleitung folgt eine ausführliche Beschreibung der benutzten Versuchsanordnung. Die bei 19 verschiedenen Temp. erhaltenen Meßresultate (vgl. Physical Review [2.] 18. 113; C. 1922. I. 1135) werden graph. aufgetragen; die Werte sind höher als die von KNUDSEN in 1919 erhaltenen,

stimmen aber ziemlich gut überein mit den Morleyschen bis zu  $15^\circ$ , u. bei höheren Temp. mit den aus den Ergebnissen von RAMSEY u. YOUNG extrapol. Werten. (Physical Review [2.] 20. 259—66. 1922. Illinois, Univ.) K. WOLF.

Henri Basset und Reginald Graham Durrant, *Die Einwirkung von Thio-sulfaten auf Cuprisalze*. Durch Zugabe eines Überschusses von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  werden Cupriverbb. sofort reduziert. Aus n. oder stärkeren Lsgg. von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  fällt gelbes  $3\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ ; aus Sulfatlsgg. gefällt, enthält es stets  $3\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  in fester Lsg. Aus Chloridlsgg. fällt weißes  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , das stets  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $2\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  mitreißt. Beim Erhitzen zerfallen die Salze unter Abscheidung von  $\text{Cu}_2\text{S}$  u. S. Mit Ammonthiosulfat wurde ein weißes Salz  $2\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $3(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten. — Die Fällung des Cu als  $\text{Cu}_2\text{S}$  beim Kochen ist bei Ggw. von HCl erst nach langer Zeit vollständig, wahrscheinlich infolge B. des ziemlich stabilen Doppelchlorids. Bei Ggw. von höchstens  $n/2\text{HNO}_3$  ist die Fällung sehr bald quantitativ. Bei Ggw. von HCl empfiehlt sich Zusatz einer größeren Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Um die bei der Fällung stets entstehende, im Gegensatz zu ihren Salzen sehr beständige *Pentathionsäure* neben kolloidalem S nachzuweisen, empfehlen Vf., die Lsg. längere Zeit mit konz. HCl zu kochen u. dann eine der von DEBUS (Journ. Chem. Soc. London 53. 297. [1888]) angegebenen Proben auszuführen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1279—91. Reading, Univ.) HERTER.

A. K. Aster, *Die optischen Eigenschaften geschmolzener Metalle*. Es werden Versuchsmethode u. -anordnung beschrieben. Untersucht wurden die opt. Eigenschaften von geschmolzenem Bi, Pb, Sn u. Woodschen Metall bis  $500^\circ$  u. von Hg bis  $345^\circ$ . Es zeigte sich, daß die opt. Eigenschaften aller untersuchten Metalle unabhängig von der Temp. sind. Als Mittelwerte für  $n$  (Brechungsindex) u.  $k$  (Absorptionskoeffizient) wurden gefunden: für Bi,  $n = 0,493$ ,  $k = 1,32$ ; für Hg,  $n = 0,442$ ,  $k = 1,43$ ; für Pb,  $n = 0,415$ ,  $k = 1,76$ ; für Sn,  $n = 0,398$ ,  $k = 1,46$ ; für Woodsches Metall  $n = 0,397$ ,  $k = 1,78$ . Die Konstanz opt. Eigenschaften ist nicht mit den Drudeschen Gleichungen in Übereinstimmung. (Physical Review [2.] 20. 349—57. 1922. California, Univ.) K. WOLF.

E. L. Nichols, *Notizen über Germaniumoxyd*. Unters. des sichtbaren Spektrums von  $\text{GeO}_2$  bei Temp. zwischen  $837$  u.  $1370^\circ$ ; Lumineszenzerscheinungen werden beobachtet u. F. von  $\text{GeO}_2$  zu  $1400^\circ$  bestimmt. (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 248—51. Cornell Univ.) REGLIN.

William Wardlaw und Norman Darby Sylvester, *Die oxydierenden Eigenschaften des Schwefeldioxyds*. Teil IV. *Molybdänsulfate*. (III. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 210; C. 1922. III. 334) Schwefelsaure Lsgg. von Mo wurden elektrolyt. bis zur dreiwertigen Stufe reduziert. Der Oxydationsgrad der Lsgg. wurde manganometr., der Gesamtgehalt an Mo gravimetr. oder nach einem vereinfachten Reduktionsverf. bestimmt. Es ergab sich: 1.  $\text{SO}_2$  oxydiert schwefelsaure Lsgg. von  $\text{Mo}^{\text{III}}$  zu Stufen zwischen 3- u. 5-Wertigkeit. Dabei scheiden sich S u. ein Molybdänsulfid aus. — 2. Der Oxydationsgrad wächst mit der Konz. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sein Maximum liegt bei ca.  $\text{Mo}_2\text{O}_4$ . — 3. Lsgg. zwischen  $\text{Mo}_2\text{O}_4$  u.  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  werden nicht reduziert. — 4. Lsgg., die einer Stufe wenig über  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  entsprechen, geben bei Einw. von  $\text{SO}_2$  Molybdänblau. Dies entsteht auch bei langem Kochen der Lsgg. im  $\text{N}_2$ -Strom. — 5.  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  wird bei genügender Konz. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht reduziert. — 6. In  $n/2\text{H}_2\text{SO}_4$  reagieren Lsgg. von  $\text{Mo}^{\text{III}}$  anders, wahrscheinlich unter B. von Tetrathionat. (Journ. Chem. Soc. London 123. 969—80. Birmingham, Univ.) HERTER.

L. Tschugaeff †, *Über eine neue Reihe von Iridiumkomplexsalzen, welche Hydrazin enthalten*. Die Unters. schließt sich denen über die Komplexverbb. des Pt mit Hydrazin an (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 193; C. 1923. III. 731) Wird  $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$  mit  $10\%$ ig. Lsg. von  $\text{N}_2\text{H}_4$ , HCl erhitzt, so enthält die rosabrün-

liche Fl. die bas. Komplexsäure  $[Ir(N_2H_5)Cl_6]H$ . Sie wird charakterisiert durch das Chlorid der I. Reisetischen Base  $[Ir(N_2H_5)Cl_6]_2[Pt(4NH_3)_2]$ , fleischfarbene Blättchen, wl. in W., u. das Cs-Salz  $[Ir(N_2H_5)Cl_6]Cs_2 \cdot H_2O$ , zl. in W. Die Zus. des ersten Salzes ergibt sich auch aus der Überführung in das grüne Magnussche Salz:



Die neue Säure ist ihrer Struktur nach den von COSSA für das Pt beschriebenen Säuretypen analog. — Diese Abhandlung wurde vom Vf. kurz vor seinem Tode (24.9. 1922) abgefaßt u. dem Andenken A. WERNERS gewidmet. Übersetzt von E. FRITZMANN. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2067—68. Petrograd.) LINDENBAUM.

### C. Mineralogische und geologische Chemie.

Allan Ernest Mitchell, *Studien über das Dolomit-System*. Teil I. *Die Natur des Dolomits*. Es werden die Dissoziationsdrucke  $p_m$  des Magnesits,  $p_d$  des Dolomits,  $p_c$  des Calcits bestimmt. Sie ergeben 3 von einander unabhängige Kurven, u. zwar ist  $p_m > p_d > p_c$ . Im Gegensatz zu JOHNSTON (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 933; C. 1910. II. 1441) wird gezeigt, daß die Dissoziation des Calcits vollkommen dem Nernstschen Wärmesatz folgt. Die Dissoziationsmöglichkeiten des Dolomits werden betrachtet unter der Annahme, daß er eine Verb. darstellt; es muß dann die Gleichung gelten  $CaCO_3, MgCO_3 \rightleftharpoons CaO, MgO + 2CO_2$ . Die spez. Wärmen des Magnesits u. des festen Dissoziationsprodukts des Dolomits werden calorimetr. in  $CCl_4$  bestimmt, sie betragen 0,2003 bzw. 0,2101 cal. bei 15—20°. Ferner werden die Lösungswärmen des Dolomits u. seines Zersetzungsprod. in HCl ermittelt. Die Bildungswärme des Dolomits aus Magnesit u. Calcit berechnet sich daraus zu 4,52 Cal. pro Mol. Vf. läßt die Frage offen, ob Dolomit eine Verb. ist oder ein singulärer Punkt in einer Serie von festen Lsgg. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1055—69. London, Univ.) HERTER.

F. W. Kriesel, *Gallium im Germanit von Tsumeb*. Unabhängig von PUFABH (Metall u. Erz 19. 324; C. 1923. III. 1209) hat Vf. Ge ebenfalls in dem sog. „Rosa-erz“ festgestellt u. analyt. bestimmt. Reine, gut ausgesuchte Stücke hatten die folgende Zus.: 43,80% Cu; 30,53% S; 1,74% Pb; 2,69% Zn; 6,27% Fe; 8,71% Ge; 4,12% As; 0,03% Mo; 0,20%  $SiO_2$  u. 0,006% Au u. Ag. Es gelang außerdem Ga noch einwandfrei nachzuweisen u. zu 0,74% zu bestimmen. Ge u. Ga kommen in diesem Falle nebeneinander in Mengen, die alle bisherigen Funde weit übertreffen, vor. Es wurde ein besonderer Analysengang ausgearbeitet, speziell für die Trennung von Ge-As-Mo, die durch Dest. der HCl-Lsg. zunächst mit Cl, dann mit  $SO_2$  bewirkt wurde. Ga-Best.: 50 g Erz werden in 250 ccm Salpeterschwefelsäure gel. u. bis zum Auftreten der weißen Nebel abgeraucht, mit etwa 300 ccm W. aufgenommen, bis zur Lsg. erwärmt u. k. filtriert (Rückstand  $PbSO_4$  u.  $GeO_2$ , etwa 80% des vorhandenen  $GeO_2$ ). Durch Elektrolyse wie durch  $H_2S$  wird Cu, As, der Rest des Ge u. ein Teil des Mo abgeschieden. Nach dem Verkochen des  $H_2S$  wird oxydiert, schwach neutralisiert mit  $NH_3$ , dekantiert, der Niederschlag — Ga, Fe, Mo — in  $H_2SO_4$  gel. u. das Fe mit  $H_2S$  reduziert. Hierbei scheidet sich der Rest des Mo ab. Ga wird dann durch Kochen der Lsg. mit in W. aufgeschlämmt Kupferhydroxydul gefällt u. wiederholt gereinigt. (Metall u. Erz 20. 257—59. Tsumeb [Südwestafrika].) WILKE.

G. Wisbar, *Der Niederlausitzer Cellulosefund aus dem Miocän*. Vf. hat den dem Hangenden des Hauptflözes der Grube Wilhelminensglück in Klettwitz (N.-L.) entstammenden Cellulosefund, über den W. GOTHAN (Braunkohle 21. 400; C. 1923. IV. 475) berichtet hat, näher untersucht. Das Material wurde von Schweitzers Reagens scheinbar nur wenig u. langsam angegriffen. Macht man es aber durch Auskochen mit A.-Bzl., Verdrängen des Bzls. durch A. u. Auskochen mit W. weich u. benutzbar, so löst es sich fast augenblicklich u. so gut wie restlos in Kupfer-

oxydammoniak auf. Beim Ansäuern der Lsg. mit  $H_2SO_4$  entsteht ein weißer Nd., der sich mit Chlorzinkjod violett färbt. Es handelt sich also um praktisch reine Cellulose. (Braunkohle 22. 42. Berlin.)

ROSENTHAL.

**B. Potonié**, *Neue Arten der Braunkohlenuntersuchung*. Vf. hat in den berindeten Ligniten aus Oberzella sowie in solchen, teilweise verkieselten, aus dem Braunkohlenton eines Schurfschachtes in dem Haufloch vom Daymschen Forst am Südostfuß der Hartkämme, westlich Gostrau, die lange gesuchten verkorkten Zellwände gefunden. Vor der Behandlung mit KOH färbten sich die fossilen Korkgewebe in Chlorzinkjodlsg. braun; nach der Zerstörung des Suberins violett bis blau. Der Kork der untersuchten Lignite enthält also Cellulose, der das Suberin eingelagert ist. (Braunkohle 21. 669—70. 1922. Berlin.)

ROSENTHAL.

## D. Organische Chemie.

**A. L. Markman**, *Zu den „Grundlagen der Elektronenchemie organischer Verbindungen“ von A. M. Berkenheim*. Die Theorie von BERKENHEIM (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. II. 1—181. 1917), nach welcher die Kohlenstoffatome in einer organ. Verb. verschieden geladen (bis 4 negative oder positive Elementarladungen) u. die Valenzkräfte elektr. Natur sind, wird auf Umwandlungen ungesätt. Verbb., Hydrogenisation von Naphthalin usw. angewandt, wobei es sich herausstellte, daß sich die Erscheinungen durch die Theorie von THIELE ungezwungener erklären lassen. (Journ. Russ. Phys.-Ochem. Ges. 50. 144—153. 1918.)

BIKERMAN.

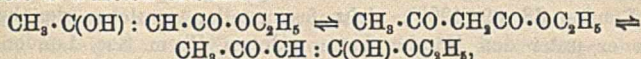
**T. M. Lowry**, *Das einzigartige Verhalten des Wasserstoffs*. Dies beruht darauf, daß die beiden Valenztypen der Kovalenz u. Elektrovalenz bei diesem Element nicht auf einfachem Wege unterschieden werden können, z. B. die Elektronenformel der Salzsäure ist für das Mol. :  $\ddot{Cl} : H$ , für die ionisierte Säure :  $\ddot{Cl} : + H$ . Es kann eine stabile Konfiguration sowohl ohne Elektronen wie im H-Ion wie auch mit 2 Elektronen wie im  $H_2$ -Mol.  $H : H$  erreicht werden. Von BRAGG wurde dem Vf. der Gedanke nahegelegt, daß der Unterschied zwischen H-Kernen, die als Ionen bezw. als organ. Radikale wirken, durch den gerichteten (oder anisotropen) Charakter der Kovalenz im Gegensatz zu der ungefähr gleichförmigen Verteilung (oder Isotropie) des Kraftfeldes um ein Ion bedingt ist. Z. B. bei  $H_2O$  ist die röntgenanalyt. bestimmte offene Struktur des Eises ein Beweis dafür, daß die H-Atome mit dem O durch Kovalenz verbunden sind. — Am besten erkennt man das einzigartige Verh. des H an der großen Verschiedenheit der Säuren von allen anderen Klassen von Verbb.: es gibt starke u. schwache Säuren, aber keine starken u. schwachen Salze (immer Elektrovalenzbindung) u. keine starken u. schwachen Ester (immer Kovalenzbindung). Vf. bespricht dann die im nachst. Ref. eingehend behandelten organ. Säuren u. Verbb. — Eine Base wird am besten beschrieben als Acceptor für H-Kerne. Selbst bei starken Säuren ist die Addition von W., das als Acceptor wirkt, zur Entw. der Säurenatur nötig. (Chemistry and Ind. 42. 43—47.)

BEHLE.

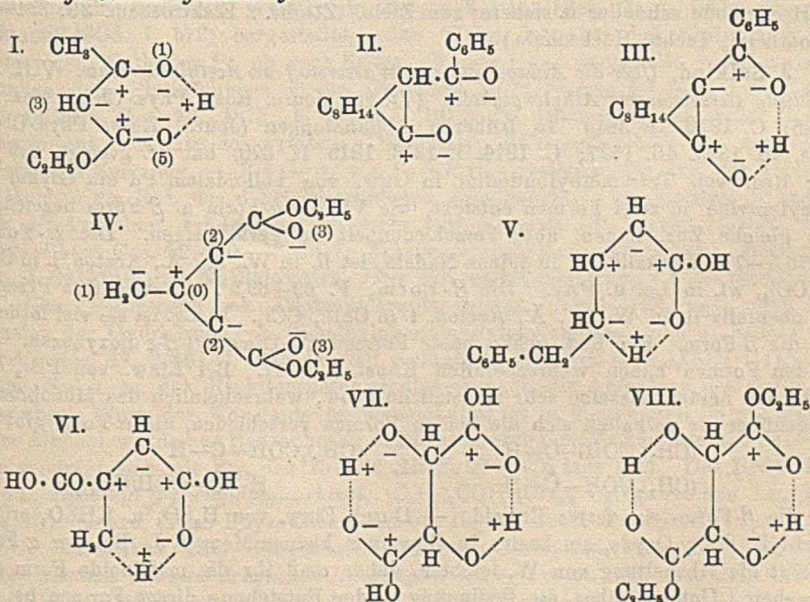
**Thomas Martin Lowry und Henry Burgess**, *Untersuchungen über Elektrovalenz*. Teil II. *Koordinierter Wasserstoff*. (I. vgl. LOWRY, Journ. Chem. Soc. London 123. 822; C. 1923. III. 275.) Vf. wollen in dieser Arbeit zeigen, daß H Koordinationsverbb. wie O bilden kann, u. daß daher eine Eignung als Valenzstandard nicht von seiner Unfähigkeit, andere Atome zu verbinden, hergeleitet werden darf. Dies kann sowohl durch kristallograph. als auch durch chem. Evidenz bewiesen werden, im ersten Falle durch die Röntgenaufnahme der Struktur des Eises, in dem jedes H-Atom symmetr. zwischen 2 H-Atomen sitzt, u. im zweiten durch das Beispiel des K-Hydrofluorids, das sich folgendermaßen ionisieren kann:  $KHF_2 \rightleftharpoons K^+ + HF_2^- (F^-H^+F^-)$ .



Während HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1422; C. 1917. II. 726) bei den Oxysäuren die H-Atome in die Koordinationssphäre hinaus setzt, vertreten Vff. die Ansicht, daß der H selbst einen Koordinationskomplex bilden u. wie ein Metall ein Bindeglied für Atome anderer Elemente sein kann. Sie geben Koordinationsformeln für *Oxalsäure* (vgl. Teil I), deren Dihydrat u. das *Schwefelsäuredihydrat*. — Auch heteropolare Ionen liefern mit H Koordinationsverb., u. zwar können dabei tautomere Enole entstehen, die „nicht isomer, aber identisch“ sind. Hierdurch erklärt sich, daß nur 2 der 3 oder mehr möglichen Formen von *Acetessigester*,  $\alpha$ -*Nitrocampher* u.  $\alpha$ -*Benzoylcampher* bekannt sind. Beim *Acetessigester* z. B. sollten 2 isomere Enole u. 1 Keton existieren:



aber aus der Betrachtung der Formel I. erhellt, daß das tripolare Anion einen H-Kern nur an 3 unter B. des Ketons oder koordiniert an beide O-Pole 1 u. 5 anlagern kann, die beiden Enole sind also nicht isomer, sondern identisch. Entsprechende Formeln sind für obige Campherderiv. gegeben (z. B. II. u. III.). Die verschiedenen Formeln des Esters von GOSS, INGOLD u. THORPE (Formeln VI. bis VIII. des Ref. aus Journ. Chem. Soc. London 123. 327; C. 1923. I. 1309) lassen sich zusammenfassen durch Formulierung des Esters als Dihydrid des quinquopolaren Ions (IV.), wobei die beiden H-Atome bei der Enolform als 1:3, bei der Ketoform als 1:2 u. bei der „normalen“ Form als 1:0 anzunehmen sind. Bei der Enolform könnte das bewegliche H-Atom nicht bloß gleichzeitig an 3 u. 3', sondern vielleicht auch an die 4 negativen Pole 2, 2' 3 u. 3' angeheftet sein. — Bei den zur Aufklärung des Gleichgewichts der  $\alpha,\beta$ - u.  $\beta,\gamma$ -ungesätt. Säuren studierten *Hydrocinnamylidenessig-* u. *-malonsäuren* von RUIBER (Ber. Dtsch. Chem.



Ges. 38. 2742; C. 1905. II. 1148) trägt zur Aufklärung bei, wenn man die Enolformel (V.) als nicht nur konjugiert, sondern auch koordiniert u. mit einem pseudoaromat. Sechsring annimmt. Eine ähnliche Formel kann der Enolform der *Itaconsäure* (VI.) zukommen. LOWRY u. AUSTIN (Phil. Trans. [A] 222. 249 [1922])

wiesen die anomale Rotationsdispersion der *Weinsäure* u. ihrer Derivv. der Existenz von 2 Formen der Säure zu, von denen die ausweichend labile Form der Säure als VII. u. die koordinierte Form des Diäthylesters als VIII formuliert werden kann. — Auch bei der Erklärung von ster. Hinderung kann Annahme von koordiniertem H dienlich sein.

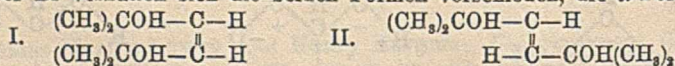
Versuche. Daß die dynam. Isomerie von  $\alpha$ -Benzoylcampher u.  $\pi$ -Bromnitrocampher nur von zwei Isomeren beherrscht ist, beweist 1. das Auffinden von nur 2 Krystallformen, 2. der unimolekulare Charakter einer Reihe von Mutarotationskurven, 3. die chem. Evidenz. Von Benzoylcampher wurden die Li-, Be-, Al-, Mn-, Fe-, Co- u. Cu-Verbb. hergestellt, u. ferner gelang es seinerzeit FOSTER (Journ. Chem. Soc. London 83. 89 [1903]) nicht festzustellen, welches der beiden möglichen Enole er unter den Händen hatte. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2111 bis 2124. Cambridge, Univ.)

BEHRLE.

C. N. Riiber, *Das spezifische Gewicht des absoluten Äthylalkohols bei 20° C.* Vf. bestimmt die D. des absol. A. unter Benutzung einer gewöhnlichen analyt. Buneschen Wage (250 g Maximalbelastung) mit Pt-Ir-Gewichten u. einem Sprengelschen Pyknometer (Inhalt 30,7 ml) bei einer Temp. von  $20,0^\circ \pm 0,1^\circ$  so exakt als möglich. Bei der Reindarst. des A. benutzt Vf. als Trockenmittel  $\text{NH}_3$ -freies  $\text{CaH}_2$  (dargestellt nach THV. LINDEMAN aus Ca u.  $\text{H}_2$  im Verbrennungsrohr bei  $320^\circ$ ); die Entfernung des Acetaldehyds geschieht durch einen reinen, trockenen  $\text{H}_2$ -Strom, höhere Homologe u. andere organ. Verunreinigungen werden mittels „Birektifikators“ (Abb. im Original) entfernt. Zur D.-Best. wird der vom A. absorbierte  $\text{H}_2$  durch Auskochen im Vakuum entfernt u. der A. durch Schütteln mit getrockneter Luft gesättigt. Es ergibt sich für die  $D_{20}^4 = 0,789334 \pm 0,3 \cdot 10^{-6}$ . Die Anwendung von  $\text{CaO}$  u.  $\text{Ca}$  als Trockenmittel ergeben dasselbe Endresultat, doch führt die  $\text{CaH}_2$ -Methode schneller u. sicherer zum Ziele. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 334–38. Drontheim, Techn. Hochschule.)

REGLIN.

J. Salkind, *Über die Anlagerung von Wasserstoff an Acetylderivate.* VIII. Die Bildung stereoisomerer Äthylenglykole. (VI. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 2045; C. 1916. II. 384.) In früheren Abhandlungen (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1875. 46. 1527; C. 1914. I. 1813. 1915. II. 690) hat Vf. gezeigt, daß bei der Red. von Tetramethylbutindiol in Ggw. von kolloidalem Pd ein Glykol der Äthylenreihe in zwei Formen entsteht, die Vf. als  $\alpha$ -Form u.  $\beta$ -Form bezeichnet, die gleiche Zus. haben, aber Verschiedenheit im Verh. zeigen. Die  $\alpha$ -Form, F.  $76,5$ – $77^\circ$ , krystallisiert in feinen Nadeln, ist ll. in W., A., Ä., Aceton, l. in Chlf. u.  $\text{CCl}_4$ , wl. in Lg. u. PAe. Die  $\beta$ -Form, F.  $69$ – $69,5^\circ$ , durchsichtige Prismen, ist ebenfalls ll. in W., A., Ä., Aceton, l. in Chlf.,  $\text{CCl}_4$ . In Lg. ist sie viel löslicher als die  $\beta$ -Form. Bei Red. gehen beide Formen  $\beta$ - $\epsilon$ -Dimethyl- $\beta$ - $\epsilon$ -dioxyhexan. Die beiden Formen haben wahrscheinlich Konst. I. u. II. Bei Einw. von PBr<sub>3</sub> entsteht aus beiden dasselbe sehr zersetzliche Prod., wahrscheinlich das Monobromid. Gegenüber Br verhalten sich die beiden Formen verschieden, die  $\alpha$ -Form gibt ein



fl., die  $\beta$ -Form ein festes Bromid. — Durch Einw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{KHSO}_4$  erfolgt leicht B. des  $\gamma$ -Oxyds, am besten in Ggw. von kleinen Mengen J. Bei der  $\alpha$ -Form erfolgt die Abspaltung von W. leichter, daher muß ihr die maleinoide Form entsprechen. Unters. über die Bedingungen der Entstehung dieser Formen bei der Red. haben ergeben, daß bei schnellem Hydrieren u. bei größerem Überschuß von kolloidalem Pd das  $\alpha$ -Isomere in größerer Ausbeute entsteht, was durch die Annahme erklärt wird, daß bei Herabsetzung der Menge des Katalysators die Geschwindigkeit der B. der  $\alpha$ -Isomeren schneller abnimmt als die der  $\beta$ -Form. Die

beobachtete Hydrierungsgeschwindigkeit ist gleich der Summe der Geschwindigkeiten zweier unabhängiger Rkk., worauf auch die Tatsache deutet, daß die Hydrierungsrk. nicht der Gleichung für Rkk. erster Ordnung entspricht. Die Abweichungen haben keinen zufälligen Charakter, sondern sie unterliegen gewissen Gesetzmäßigkeiten.

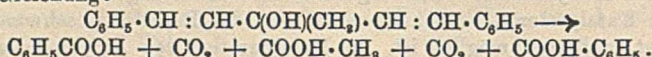
Der Mechanismus der Hydrierung von Tetramethylbutindiol trägt zur Aufklärung des Überganges von Acetylderivv. in Äthylenverb. bei. Die B. von beiden geometr. Isomeren ist der erste in der Literatur bekannte Fall einer solchen glatten Entstehung ohne Halogenderivv., wo kein Grund vorlag, eine Isomerisation anzunehmen, u. die Mengen der entstehenden Isomeren sind hier unabhängig von der Natur der Acetylderivv. (im Gegensatz zur Auffassung von WERNER) u. von der Art der Katalysatoren. Sie hängen nur von der Reaktionsgeschwindigkeit ab. Dies beweist, daß es unmöglich ist, die Konfiguration von Äthylderivv. vorherzusehen, die aus Acetylderivv. durch Anlagerung von Wasserstoff entstehen. Die gleichzeitige B. von cis- u. trans-Formen stimmt gut mit der Wernerschen Auffassung überein: es findet zuerst Anlagerung von  $H_2$  statt u. im Moment des Zerreißen der  $H_2$ -Atome u. des Übergangs der Acetylen- in die Äthylenbindung erhöhen sich die Rotationsschwingungen der C-Atome um ihre Verbindungsachse, u. es ist so die Möglichkeit zur Cis- u. Transbildung gegeben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1830—48. 1917. Petrograd.) OEHREN.

J. S. Salkind und M. A. Wilenkina, *Über die Wasserstoffanlagerung an die Acetylderivate*. IX. *Zur Frage der Hydrierung der  $\gamma$ -Acetylen glykole*. (VIII. vgl. vorst. Ref.; vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 187; C. 1923. I. 646.) Das mit Gummi arabicum nach SKITA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1627; C. 1909. I. 1929) geschützte kolloidale Pd beschleunigt die Hydrierung von *Tetrabutindiol* qualitativ in derselben Weise, wie das nach PAAL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 124; C. 1904. I. 572) hergestellte, seine Wrkg. ist aber bei niederen Konz. schwächer. Kolloides Pt, ob nach SKITA, ob nach PAAL dargestellt, beschleunigt — ähnlich dem Platinschwarz u. im Gegenteil zu kolloidem Pd (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1875; C. 1914. I. 1813) die Anlagerung des ersten  $H_2$ -Mol. ebenso gut, wie die des zweiten. Die katalyt. Fähigkeit gehört also dem Stoffe, nicht dem Zustande. — Bei Ggw. von Pt-Schwarz verlaufen die Red. des Acetylen glykols u. die Red. des dabei entstandenen Äthylen glykols gleichzeitig; je rascher die  $H_2$ -Aufnahme erfolgt, um so mehr tritt die erste Rk. hervor. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 130—48. 1917. Frauenpolytechnikum, Petrograd.) BIKERMAN.

J. Salkind und N. Zizianowa, *Über Wasserstoffanlagerung an Acetylderivate*. X. *Über Hydrierung von Diphenylphenylacetylenylcarbinol*. (IX. vgl. vorst. Ref.) Analog der Hydrierung von Dimethylphenylacetylenylcarbinol (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 2045; C. 1916. II. 384) verläuft die Red. von  $(C_6H_5)_2COH \cdot C : C \cdot C_6H_5$  ohne Knick in der Reaktionsgeschwindigkeit nach der Aufnahme des ersten  $H_2$ ; der absol. Wert der Konstante (monomolekular) ist in diesem Fall 38 mal kleiner. Der Alkohol wurde aus Benzophenon u. Phenylacetylen-MgBr hergestellt, F. 81—82°. Es vereinigt sich mit  $Br_2$ , das Bromid hat F. 99—100° (aus Lg.). Das Reduktionsprod. *Diphenyl- $\beta$ -phenyläthylcarbinol*,  $(C_6H_5)_2COH \cdot (CH_2)_2 \cdot C_6H_5$ , hat aus Lg., F. 85 bis 87°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 19—23. 1918. Petrograd.) BIKERMAN.

J. S. Salkind, *Über Wasserstoffanlagerung an Acetylderivate*. XI. *Hydrierung eines Alkohols mit zwei dreifachen Bindungen*. (X. vgl. vorst. Ref.) Aus  $CH_3COOC_2H_5$  u.  $C_6H_5C : CMgBr$  wurde *Methyldiphenylacetylenylcarbinol* (*3-Methyl-1,5-diphenyl-1,4-pentadien-3-ol*),  $C_6H_5 \cdot C : C \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C : C \cdot C_6H_5$ , erhalten, aus A. weiße Nadeln, F. 112°. Die Hydrierungsgeschwindigkeit zeigt keine Unstetigkeit nach Anlagerung von 4H. Nach der Hydrierung bleibt *3-Methyl-2,5-diphenylpentan-3-ol*, farbloses Öl, Zers. bei Dest. im Vakuum,  $D_4^0$  1,0334,  $D_4^{15}$  1,02402,  $n_D^{15} = 1,55153$ ,

gibt mit  $1\text{H}_2\text{O}$  schneeweiße Nadeln. Ist die Red. nach Aufnahme von  $4\text{H}$  unterbrochen, so wird eine Mischung von gesätt. u. ungesätt. Alkoholen erhalten; die relative Menge des ungesätt. ist um so größer, je rascher die Wasserstoffabsorption ist. Zur Entscheidung der Frage, ob der ungesätt. Alkohol ( $D_n^D$  1,0638, Mol.-Refr. 80,35) zwei Doppelbindungen oder eine Acetylenbindung enthält, wurde das Reaktionsprod. mit  $\text{KMnO}_4$  in Acetonlsg. oxydiert, wobei Benzoesäure,  $\text{CO}_2$  u. Eg. gefunden wurden. Die Oxydation des aus Benzylaceton u. Phenylacetylen-MgBr dargestellten *Methyl-diphenylpentinols*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  (Zers. bei Dest. im Vakuum) liefert Benzylaceton,  $\text{CO}_2$  u. Benzoesäure. Der ungesätt. Alkohol ist also *3-Methyl-1,5-diphenylpenta-1,4-dien-3-ol*, u. seine Oxydation erfolgt nach der Gleichung:



(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 23–33. 1917. Petrograd.) BIKERMAN.

**J. S. Salkind und S. Neustab, Über Wasserstoffanlagerung an Acetylderivate. XII. Über Hydrierung von Diphenylbutindiolen und von Essigestern des Diphenylbutindiols.** (XI. vgl. vorst. Ref.) SALKIND u. ISAKOWISCH (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1896; C. 1914. I. 1813) untersuchten die Red. des nach JOZITSCH (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 35. 1273) hergestellten Diphenylbutindiols, nun wurden die beiden von DUPONT (Ann. de Chimie [8] 30. 507; C. 1914. I. 755) gefundenen Stereoisomeren untersucht. Ihre Red., wie die anderer Acetylenglykole, wird sehr verzögert nach Aufnahme von  $2\text{H}$ . Die folgende Tabelle gibt die Dauer der Anlagerung von  $2\text{H}$  für die in dieser u. früheren Abhandlungen gemessenen Redd.

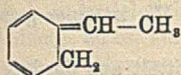
Palladiummenge in mg . . . . .	10	5	3	2	1
Diphenylbutindiol, F. $140^\circ$ . . . . .		5	10	25	70 Min.
Diphenylbutindiol, F. $102^\circ$ . . . . .				17	66 „
Tetramethylbutindiol . . . . .	10	15	20	30	„
Dimethyldiphenylbutindiol . . . . .	100				„

Die aus den beiden Isomeren erhaltenen Äthylenglykole haben F.  $150\text{--}152^\circ$ , ihre Mischung schm. bei  $148\text{--}149^\circ$ . — Der essigsäure Ester des Isomeren vom F.  $140^\circ$  absorbiert  $\text{H}_2$ , bis ein KW-stoff entstanden ist, die Aufnahme von 4 letzten H geht schneller vor sich, als die vorangehenden  $2\text{H}$ . Das Reaktionsprod., *Diphenylbutan*, F.  $52^\circ$ , Kp.  $317^\circ$ . Der nach Anlagerung von  $2\text{H}$  sich bildende *Äthylenglykolester*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , aus Ä. umkristallisiert, hat F.  $97\text{--}97,5^\circ$ . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 34–42. 1918. Petrograd.) BL.

**J. S. Salkind und M. S. Peschekerowa, Über die Wasserstoffanlagerung an Acetylderivate. XIII. Über den Mechanismus der katalytischen Hydrierung des Dimethylhexindiols.** (XII. vgl. vorst. Ref.).  $2,84\text{ g}$  *Dimethylhexindiol* in  $100\text{ ccm}$  A. absorbieren bei Ggw. von  $1\text{ mg Pd H}_2$ , der in Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1527 (C. 1915. II. 690) gegebenen Henrichsen Formel gemäß. Die dort auch beobachtete Zunahme der Hydrierungsgeschwindigkeit bei der zweiten Ablesung ( $10\text{ Min.}$  nach dem Anfang des Vers.) verschwindet, falls Pd zuerst mit  $\text{H}_2$  beladen ist. Ein  $17,5\text{-std.}$  Verbleiben des Pd in der Dimethylhexandiollsg. begünstigt die  $\text{H}_2$ -Anlagerung. Ein Überschuß des Reaktionsprod. ist wirkungslos. Die Abweichung vom monomolekularen Verlauf kann also weder durch die Konzentrationsabnahme des Acetylenglykols noch durch die Entstehung des Äthylenglykols erklärt werden. Der Hydrierungsvorgang selbst ändert die Wirksamkeit des Katalysators. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 186–90. 1920. Petrograd, II. Polytechn. Inst.) BIK.

**J. S. Salkind, Über die Wasserstoffanlagerung an Acetylderivate. XIV. Über die Hydrierung des Phenylacetylen.** (XIII. vgl. vorst. Ref.). Die Geschwindigkeit der Hydrierung bei Ggw. von kolloidalem Pd ( $1\text{ mg}$  bis  $5\text{ mg}$  auf  $1,02\text{ g}$  Phenyl-

acetylen) erfährt ein Maximum nach der Anlagerung der ersten 2 H u. wird stark vermindert nach der erfolgten Aufnahme von 4 H. Die Hydrierung in Anwesenheit von Pt-Schwarz hat denselben Gang, verläuft aber langsamer. Da nach der Absorption des ersten H<sub>2</sub> Styrol entstehen muß, wurde die Hydrierungsgeschwindigkeit desselben gemessen; sie ist kleiner als das in den Verss. mit Phenylacetylen beobachtete Geschwindigkeitsmaximum; Styrol wird also leichter hydriert in statu nascendi. Die H<sub>2</sub>-Aufnahme nach der Absorption von 4 H wird beschleunigt, wenn die Katalysatormenge sinkt. Sie zeigt, daß der Benzolkern auch reduziert wird.



Äthylbenzol ändert sich aber bei denselben Umständen nicht; deshalb vermutet Vf., daß bei Hydrierung des Styrols gleichzeitig mit dem C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> auch die nebenstehende Verb. sich bildet; welche Rolle dabei dem konju-

gierten System der Doppelbindungen im Styrol zukommt, müssen neue Experimente ergeben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 191—98. 1920. Perm, Univ.) BIKERMAN.

J. S. Salkind, *Über die Wasserstoffanlagerung an Acetylderivate*. XV. *Über die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktionen*. (XIV. vgl. vorst. Ref.). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 199—211. — C. 1923. III. 1138.) BIKERMAN.

J. S. Salkind und I. G. Bessonowa, *Über Wasserstoffanlagerung an Acetylderivate*. XVI. *Hydrierung des Dimethylbutindiols und seines Acetats*. (XV. vgl. vorst. Ref.) Die nach JOZITSCH (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 35. 431 [1903]) hergestellte Mischung zweier stereoisomeren *Dimethylbutindiole* CH<sub>3</sub>·CHOH·C : C·CHOH·CH<sub>3</sub>, Kp.<sub>760</sub> 169—172°, Kp.<sub>20</sub> 130—132°, D.<sup>21.5</sup><sub>4</sub> 1,02319, Mol.-Refr. 30,97, wurde bei Ggw. von kolloidem Pd hydriert. Ein extra angestellter Vers. mit dem individuellen Stereoisomen, dessen Bromid bei 214° schm. (vgl. DUPONT, Ann. de Chimie [8] 30. 501; C. 1914. I. 755) zeigte denselben Verlauf der Red. Die H<sub>2</sub>-Absorption vollzieht sich bedeutend schneller als im Falle diteritärer Glykole, der Knick nach dem erfolgten Übergang der dreifachen Bindung in die doppelte ist nicht so scharf ausgedrückt. Mit der Zunahme der Katalysatorkonz. wächst die Anlagerungsgeschwindigkeit zuerst viel schneller als dieselbe, bei größeren Konz. viel langsamer. Ist die Red. nach der Aufnahme von 2H unterbrochen, so entsteht *Dimethylbutendiol (Hexen-3-diol-2,5)*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>20</sub> 128—136°. — *Essigsaurer Ester des Dimethylbutindiols*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>40</sub> 143°, D.<sup>21</sup><sub>4</sub> 1,0333, Mol.-Refr. 49,69, kann im Gegensatz zum Diphenylbutindiolacetat nur zum Ester des gesätt. Glykols, nicht zum KW-stoff, reduziert werden. Er absorbiert H<sub>2</sub> leichter als das Glykol, u. die Verzögerung der Red. nach dem Übergang in den Äthylenglykolester ist noch geringer, so daß als Endprod. immer *2,5-Hexandiolacetat*, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, erscheint. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 279—87. 1921. Petrograd.) BIKERMAN.

E. C. C. Baly, J. M. Heilbron und W. F. Barker, *Photochemische Darstellung von Formaldehyd*. Da SPOEHR (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1184; C. 1923. III. 1007) die photochem. B. von CH<sub>2</sub>O aus CO<sub>2</sub> nach dem Verf. der Vf. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1025; C. 1921. III. 1116) nicht bestätigen konnte, geben Vf. nochmals eine genaue Beschreibung der Versuchsanordnung. CH<sub>2</sub>O findet sich in den Lsgg. erst, wenn die Entfernung zwischen Quarz-Hg-Lampe u. Prüfgefäß 6 inches oder mehr beträgt. Die entstehende Menge ist sehr klein (1 oder 2 Teile in 100000), was daher rührt, daß CH<sub>2</sub>O durch kurzweiliges Licht zers. wird, u. auch nur in sehr kleiner Menge entsteht, da die Hg-Lampe nur wenig Strahlungsintensität in der Gegend der Absorptionsbande der CO<sub>2</sub> (λ = 2200 μμ) hat. Es wird also nur der Überschuß des gebildeten über den zersetzten *Formaldehyd* gemessen. Da Calcit alle Strahlen unter λ = 215 μμ absorbiert, wird bei Ablendung durch einen Calcitschirm die Ausbeute an CH<sub>2</sub>O erhöht. Die negativen Resultate von SPOEHR erklären sich wohl durch die Verwendung der geraden Form der Hg-Lampe, da diese nach Gebrauch die Fähigkeit zur Ausstrahlung ultravioletten Lichtes verliert,

während Vf. bei der von ihnen verwendeten U-Form keine Verschlechterung bemerkten. — Den Nachweis von  $\text{CH}_3\text{O}$  nach SCHRYVER fanden Vf. noch wirkungsvoll bei Konz. von 1:1000000. (Nature 111. 323.)

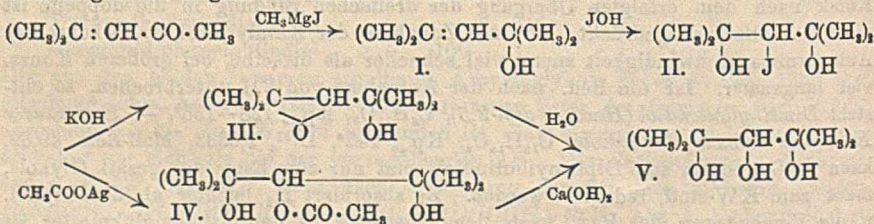
BEHRLE.

**Vinayak Keshav Bhagwat**, *Einfluß der Salzsäure auf die enolisierende Wirkung von Grignards Reagens*. Vf. untersuchte in dieser Hinsicht *Aceton*, *Isovaleraldehyd* u. *Propionaldehyd* in Amylätterlsg. in Ggw. von Essigsäure bzw.  $\text{HCl}$  u. überschüssigem  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  u. fand, daß Essigsäure keinen,  $\text{HCl}$  jedoch einen großen Einfluß auf die Enolisation dieser Aldehyde u. des Ketons ausübt. Der Grad der Enolisation ist proportional der Menge anwesender Säure, was Vf. in einer graph. Darst. wiedergibt.

**Experimentelles**. Die Menge der Enolform wurde ermittelt aus der Menge des in der Rk. entwickelten  $\text{CH}_4$ . Die Vermischung von Säure u. Substanzlsg. einerseits u.  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  andererseits wurde in einer Filtrierflasche vorgenommen, in der die Luft durch  $\text{N}$  verdrängt war u. deren seitlicher Ansatz mit einem mit trockenem  $\text{Hg}$  gefüllten Lungeschen Nitrometer verbunden war. Die amyliäther. Lsg. von  $\text{HCl}$  entwickelte mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  allein kein Gas. — Bei Anwendung von 50,06%  $\text{HCl}$  wurden 96,37% *Aceton*, bei 52,65%  $\text{HCl}$  81,23% *Propionaldehyd*, bei 0,0246 g *Isovaleraldehyd* u. 12,55 g  $\text{HCl}$  87,09% der letzten Verb. enolisiert. Diese Werte stellen die Maximalmengen dar. Bemerkenswert ist die durch verhältnismäßig geringe Mengen  $\text{HCl}$  verursachte starke Enolisation des *Isovaleraldehyds*. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1803—7. Manchester, Univ.)

BOCK.

**Pastureau und H. Bernard**, *Über eine neue Methode der Überführung des Mesityloxyds in Tetramethylglycerin*. Im Anschluß an das vor einiger Zeit (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1555; C. 1923. I. 817) beschriebene Verf. geben Vf. einen neuen Weg an, der vom *Mesityloxyd* zum *Tetramethylglycerin* führt. Die einzelnen Phasen gibt die folgende Formelreihe wieder:

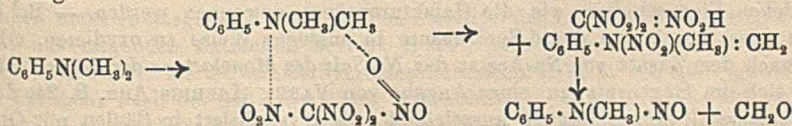


**Dimethylpentenol (I)**. Aus molekularen Mengen *Mesityloxyd* u.  $\text{CH}_3\text{MgJ}$ . Zers. mit 40%ig. Essigsäure.  $\text{Kp.}_{12}$  46°. Ausbeute 61%. — *Tetramethylmonojoaldhydrin* (II). Zu 1 Mol. I., gel. in mit W. gesätt. Ä., fügt man  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{HgO}$  u. allmählich 1 Mol.  $\text{J}_2$ . Die vom  $\text{HgJ}_2$  filtrierte Lsg. wird mit  $\text{KJ}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , W. gewaschen u. verdampft. Krystalle von stechendem, angenehmem Geruch, die sich beim Erhitzen zers. — *Tetramethylglycid* (III). II. wird mit 2 Mol. gepulvertem  $\text{KOH}$  in absol. Ä. 2 Stdn. geschüttelt, das Filtrat freiwillig verdunsten gelassen. Fl. von Camphergeruch. — *Tetramethylmonoacetin* (IV). Aus II. mit  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  in Ä. F. 87°. — *Tetramethylglycerin* (V). Aus III. durch Lösen in W. u. Verdampfen oder aus IV. durch Verseifen mit  $\text{Ca(OH)}_2$ . — Oxydation von I. mit  $\text{KMnO}_4$  liefert nicht V., sondern dessen Oxydationsprod.: *Aceton*, *Formaldehyd*, *Ameisensäure*. — Einw. von  $\text{ClOH}$  auf I. führt nicht zum analogen Chlorhydrin, sondern zu einem noch unbekanntem krystallisierten Prod. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 327—29.) LI.

**Fred Allsop und James Kenner**, *Das Verhältnis der tautomeren Wasserstoffhypothesen zur Theorie der induzierten abwechselnden Polaritäten*. (Vgl. BURTON u. KENNER, Journ. Chem. Soc. London 121. 489; C. 1922. III. 1225.) Vf. wenden auf ihre Unters. des Verh. der aliph. u. arom. Nitroverb. die Gesichtspunkte so-

wohl der Theorie von THOLE u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London 99. 2183; C. 1912. II. 956), nach der die Reaktionsfähigkeit von solchen Verbb. aus der Tendenz zur Erlangung eines tautomeren H-Ions sich erklärt, als auch der Theorie der abwechselnden Polaritäten (vgl. MACBETH, Journ. Chem. Soc. London 121. 1116; C. 1923. I. 151) an. Nach Besprechung der Rkk. einiger weiterer Verbb., wie  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ , bei der sie Einwände gegen die Erklärung nach der Theorie der induzierten abwechselnden Polaritäten erheben, kommen sie zum Schluß, daß ein Verständnis der verschiedenartigen u. oft widersprechenden Tatsachen der organ. Chemie nur dadurch zu erzielen ist, daß alles auf das Zentralprinzip bezogen wird, welches zur Erreichung eines stabilen Gleichgewichts bei einem System verlangt, daß dessen Entropie ein Maximum wird. Der ideale Zustand, daß nur ein Faktor, wie Ungesättigtheit oder „Zug“ oder sterische Beeinflussung wirkt, ist doch nie mehr als annähernd verwirklicht.

Zum Vergleich mit den Rkk. des Tetranitromethans untersuchen Vff. die Rk. des *Hexanitroäthans*, dargestellt mit einiger Verbesserung nach WILL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 961; C. 1914. I. 1552). Die Einw. von alkoh. KOH verläuft nach dem Schema  $(NO_2)_2C \cdot C(NO_2)_2 \rightarrow NO_2 \cdot C(NO_2) \cdot C(NO_2)H \cdot NO_2$  (vgl. HANTZSCH u. RINCKENBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 628 [1899]). Nimmt man aber statt dessen  $KOC_2H_5$ , so ist das in guter Ausbeute gebildete K-Salz viel heller gelb als das ursprüngliche K-Salz des Tetranitroäthans, gibt bei der Nitrierung nur spureweise Hexanitroäthylen u. geht mit Bromwasser in ein Öl über statt in Trinitrotribromäthylen (SCHOLL u. BRENNISEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 642 [1898]). Das *Kaliumacitetranitroäthylen* ist also wohl ein Zwischenprod. obiger Rk., zumal da es aus der äth. Lsg. von  $(NO_2)_2C \cdot C(NO_2)_2$  mittels wss. alkoh. Lsg. von KCN leicht zu erhalten ist. Im Zusammenhang damit steht die Reaktionsträgheit von *Dinitroäthylentetracarbonsäuretetraäthylester*,  $C_{14}H_{20}O_{12}N_4$ , F. 74–75°, der bei Behandlung mit sd. KOH-Lsg., mit KCN oder Hydrazinhydrat fast unverändert bleibt. — Die Ggw. von „positiven“ Nitrogruppen im Hexanitroäthylen erhellt außer aus der Rk. mit J auch aus der stürmischen  $N_2$ -Entw. beim Behandeln der äth. Lsg. mit Hydrazinhydrat u. KOH. Das entwickelte Gasvol. ist ca. 50% mehr, als der Gleichung  $C_2(NO_2)_6 + 4KOH + N_2O_4 = [-C(NO_2) : NO_2K]_2 + 2KNO_2 + N_2 + 4H_2O$  entspricht. — Wenn auch in nicht so guter Ausbeute wie beim  $C(NO_2)_4$ , lassen sich doch mittels  $C_2(NO_2)_6$  u. Pyridin in trockenem Ä. bei 0° *Anethol* zu  $\beta$ -Nitroanethol, F. 47–48°, u. *p-Kresol* zu *m-Nitro-p-kresol*,  $CH_3$  (1),  $NO_2$  (3),  $OH$  (4), F. 33 bis 34°, nitrieren. — Wie beim  $C(NO_2)_4$  bildet sich mittels  $C_2(NO_2)_6$  in alkoh. Pyridin (Rückfluß) aus *N-Dimethylanilin* das *N-Nitrosomethylanilin*, wenn auch infolge der Zers. des  $C_2(NO_2)_6$  in geringer Ausbeute, wohl entsprechend folgender Gleichung:

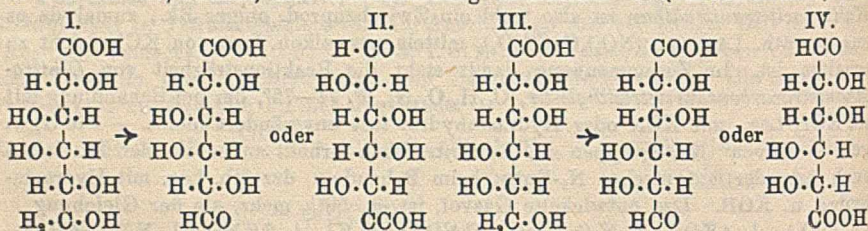


In einer angefügten „Notiz über Tautomerie und verwandte Phänomene“ besprechen Vff. stark anlehnend an die Thielesche Partialvalenzentheorie die Ketoenol-tautomerie, z. B. bei Acetessigester, Phenylnitromethan, Benzoylacetone, Di- u. Tribenzolmethan,  $\omega$ -Nitroacetophenon. Unter dem Gesichtspunkt, daß desmotrope Formen die verschiedenen möglichen Wege darstellen, in denen das Molekülsystem ins Gleichgewicht kommen kann, beschäftigen sie sich mit den Tautomerien: Camphenhydrochlorid-Isobornylchlorid u. Camphen-Isoborneol. Die wesentliche Eigenschaft des bei der Tautomerie in Anspruch genommenen H-Atoms ist wohl nicht seine Leichtigkeit, sondern seine Geeignetheit oder Fähigkeit, sich mit einer

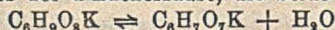
großen Menge anderer Elemente zu verbinden. — An einigen Beispielen wird dann noch erörtert, daß *Polymorphie* auftritt, wenn verschiedene Gleichgewichtsbedingungen bei den Kräften bestehen, die die Krystallform bestimmen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2296—2315. Sheffield, Univ.)

BEHRLE.

H. Kiliani, *Neues aus der Zuckerchemie*. V. Mitteilung. (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2817; C. 1922. III. 1332.) Das l. c. empfohlene Ausäthern der  $\text{HNO}_3$  zur Förderung der Krystallisation der Uronsäuren, bezw. der Ketonsäuren, ist nicht in allen Fällen von Erfolg. Auch die Abfangung dieser Oxydationsprodd. durch Phenylhydrazin oder p-Nitrophenylhydrazin erwies sich als unbrauchbar. Dagegen glückte ihre Abscheidung als Semicarbazone. Die Spaltung derselben gelingt gut mittels Oxalsäure, jedoch stößt die quantitative Abtrennung des Semicarbazidoxalats von den gebildeten Zuckeroxydationsprodd. noch auf einige Schwierigkeiten. — *d-Galaktosäure* (I) liefert bei der Oxydation mit 45%ig.  $\text{HNO}_3$  (auf 1 g Säure je 1,5 ccm  $\text{HNO}_3$ ) bei 16—20° neben *Schleimsäure*, die sich im Verlaufe des Oxydationsprozesses ausscheidet, *l-Galakturonsäure* (II), Oxydation nach 45—48 Stdn. vollendet, Schleimsäure abgesaugt, Filtrat + Na-Acetat (berechnet für die Gesamtmenge der  $\text{HNO}_3$  + des später anzuwendenden Semicarbazidhydrochlorid). Letzteres wird in solcher Menge zur Anwendung gebracht, als einer Ausbeute von 30—40% an Uronsäure entspricht. Krystallisation des *Semicarbazons*,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Krusten von mkr. Prismen oder Pyramiden neben scharf zugespitzten Krystallen, dauert etwa 14 Tage. Fast unl. in A., swl. in k., l. in ca. 10 Tln. sd. W.; neutral, also Lactonbindung enthaltend. F. (vakuumtrocken) 190°



(Zers.). — Das Lacton der *l-Mannonsäure* (III.) liefert bei der Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  (0,5 ccm auf je 1 g Lacton) das *Semicarbazon der l-Mannuronsäure* (IV.),  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , Nadeln oder Säulchen. F. 189° (Zers.); swl. in k. W. u. A. Das Krystallwasser entweicht im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht. — Aus dem Lacton der  $\alpha$ -*Glucosheptonsäure* (*Hediosit*) wurde das Semicarbazon einer stark reduzierenden Säure gewonnen, aus sd. W. derbe Kryställchen vom F. ca. 190°. — Aus *Iso-saccharin*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ , konnte ebenfalls das Semicarbazon einer Aldehydsäure von ähnlichen Eigenschaften wie die Galakturonsäure gewonnen werden. — Bei dem Vers., das Monolacton der d-Zuckersäure in analoger Weise zu oxydieren, erhielt Vf. nach dem Zusatz von Na-Acetat das *Na-Salz des Monolactons der d-Zuckersäure*, das sich im Gegensatz zu einer Angabe von VARRY (LIEBIGS Ann. 8. 24) durch große Krystallisationsfähigkeit auszeichnet. Es krystallisiert in Säulen mit Orthodoma u. Basis, wahrscheinlich monoklin. — Das *K-Salz des Lactons der d-Zuckersäure* krystallisiert nur schwierig u. stört durch seine Ggw. auch das Auskrystallisieren des sauren K-Salzes der d-Zuckersäure, die beide gemäß der Gleichung:



ineinander übergehen, weswegen das Umkrystallisieren des sauren Salzes aus sd. W. unszulässig ist. Zur Reinigung desselben schlägt Vf. Auflösung in der genau berechneten Menge k. n. HCl u. Ausfällen mit einem geringen Überschuß konz. K-Acetat Lsg. (1 : 2; D. 1,153) vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2016—24. Freiburg i. Br., Univ.)

OHLE.

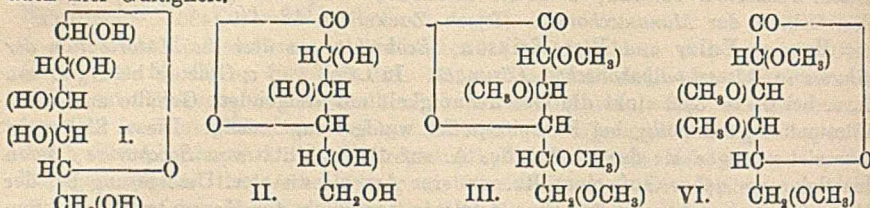


Edmund O. von Lippmann, Bericht (Nr. 79) über die wichtigsten im 1. Halbjahre 1923 erschienenen Arbeiten aus dem Gebiete der reinen Zuckerchemie. (Vgl. Dtsch. Zuckerind. 48. 138; C. 1923. III. 481.) Besprechung neuer Arbeiten aus dem Gebiete der *Monosaccharide*. (Dtsch. Zuckerind. 48. 419. 433.) RÜHE.

Hans v. Euler und Elsa Erikson, *Beobachtungen über die Mutarotation der Glucose in wässrig-alkoholischen Lösungen*. In Lsgg. von  $\alpha$ -Glucose bei Ggw. von A. u. bei  $p_H = 3,03$  sinkt die Geschwindigkeit mit steigendem Gehalte an A., bei Citratpuffer ganz stetig, bei Phosphatpuffer weniger regelmäßig. Dieses Sinken ist sehr viel geringer als der Einfluß des A. auf die Stabilität von *Saccharase*, deren Inaktivierung daher auf einer Rk. anderer Art als die ster. Umlagerung bei der Mutarotation beruhen muß. Eine Analogie bezüglich der Konzentrationsfunktion des A. läßt sich nur bei Eiweißkörpern feststellen, deren Hitzeinaktivierung auch mit derjenigen der Enzyme Analogien aufweist, während die Temperaturabhängigkeit der Inaktivierungskonstanten von *Saccharase* mit derjenigen der Mutarotationskonstanten auch keine Ähnlichkeit hat. Wenn man von einem besonderen Kolloiden u. einem besonderen akt. Enzymbestandteil sprechen kann, so könnte man annehmen, daß die Affinität der substratbindenden Gruppe in das Kolloid eingetret oder wenigstens von dessen chem. Zustände nicht unabhängig ist. (Biochem. Ztschr. 140. 268—72. Stockholm, Hochschule.) SPIEGEL.

John Pryde, *Konstitutionelle Studien über von Zuckern abgeleitete Monocarbonsäuren*. Teil I. *Tetramethylgalaktonolacton und die Struktur der Galaktose*. Vf. sucht nachzuweisen, daß *Galaktose* die n. Konfiguration eines amylenoxydischen Zuckers (I.) hat. Voraussetzung ist, daß das Gesetz von HUDSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 338; C. 1910. I. 1348) Gültigkeit hat, wonach die Lactone höheres opt. Drehvermögen als die entsprechenden freien Säuren haben u. die Richtung der Drehung bei ersteren abhängt von der Lage der O-Brücke rechts oder links der C-Kette, u. daß dieses auch für die methylierten Lactone zutrifft. — Dem *l-Galaktonsäurelacton* (vgl. SCHNELLE u. TOLLENS, LIEBIGS Ann. 271. 81; C. 92. II. 515) muß danach die Formel II. zugeschrieben werden. Durch Methylieren der Galaktose u. nachfolgende Oxydation entsteht ein Tetramethylgalaktonsäurelacton, dem bei Linksdrehung u. Annahme einer 1,4-Sauerstoffbrücke in der Galaktose die Formel III. zukäme. Tatsächlich ist die Verb. jedoch stark rechtsdrehend u. Vf. hält sie für *2,3,4,6-Tetramethylgalaktonsäurelacton* (IV.). Das isomere *l-2,3,5,6-Tetramethylacton* (III.) konnte aus II. durch Methylieren u. nachfolgende Hydrolyse des erhaltenen *Tetramethylgalaktonsäuremethylesters* erhalten werden. Das 4-C-Atom des Esters scheint nicht oder nur schwer methyliert zu werden. — Vf. schließt hieraus, daß bei den Hexonsäuren die Lactonisation möglichst in der 1,4-Stellung stattfindet, die die stabilste ist. Doch ist bei den Zuckern selbst die Tendenz zur B. von 1,4-Bindungen nicht so ausgeprägt. Die größere Stabilität der 1,4- gegenüber der 1,5-Brücke geht aus folgenden Tatsachen hervor: 1. (IV.) geht in wss. Lsg. schneller in die offene Säure über als d-Tetramethylgluconsäurelacton (1,4), u. das Gleichgewicht ist bei IV. mehr nach der Seite der Säure verschoben. 2. II. zeigt keine Mutarotation in wss. Lsg. nach 24 Stdn. u. geht also nicht in die Säure über. Auch bei III. wurde nach einigen Tagen nur eine geringe Änderung der Drehung festgestellt. 3. Galaktose u. Tetramethylgalaktose werden durch Br schneller oxydiert als Glucose u. Tetramethylglucose, da die ersteren eine 1,5-, die letzteren Verb. eine 1,4-Brücke haben. — Vf. gibt eine Zusammenstellung der Anfangs- u. Endwerte von  $[\alpha]_D$  für Glucon- u. Galaktonsäurederiv.: *Gluconsäure*  $-1,7^\circ$ ,  $+11,6^\circ$ , *Gluconsäurelacton* (1,4)  $+61,6^\circ$  nach 47 Tagen  $+20,8^\circ$ , *Tetramethylgluconsäurelacton* (1,4)  $+100,7^\circ$  nach 3 Tagen  $+39,5^\circ$ , *Galaktonsäure*  $-11,2^\circ$  nach 23 Tagen  $-57,6^\circ$ , Verb. II.  $-70,7^\circ$  nach 24 Stdn.  $-70,1^\circ$  (auch bei  $70^\circ$  keine Veränderung), Verb. III.  $-29,5^\circ$  nach 5 Tagen  $-27,0^\circ$ , Verb. IV.  $+106,7^\circ$  nach 24 Stdn.  $+16,7^\circ$ . Das

Gesetz von HUDSON ist auf die Zucker selbst nicht anwendbar, doch hätte es bei einer genaueren Differenzierungsmöglichkeit zwischen 1,4- u. 1,5-Brücken vielleicht auch hier Gültigkeit.



Experimentelles. *Tetramethylgalaktensäuremethylester*,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCH}_3)_5$ , durch  $\text{Ag}_2\text{O}$  u.  $\text{CH}_3\text{J}$ , Ausziehen des Rk.-Prod. mit  $\text{CH}_2\text{OH}$  u. Aceton nach je einer Methylierung u. erneute zweimalige Methylierung, Ausziehen mit Ä. u. Dest. im Hochvakuum,  $\text{Kp}_{0,75}$  100°,  $n_D^{18,3} = 1,4402$ , in wss. Lsg.  $[\alpha]_D = +9,93^\circ$  ( $c = 1,773$ ). — *C-Tetramethylgalaktensäurelacton*,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2(\text{OCH}_3)_4$ , (III), aus dem Ester durch n-Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. bei 80–90° 1½ Stdn. lang, Eindampfen zur Trockne im Vakuum u. Extraktion des Rückstandes mit Ä,  $\text{Kp}_2$  130–135°,  $n_D^{15} = 1,4496$ . — *Tetramethylgalaktose*, durch Hydrolyse von durch Methylierung von Galaktose erhaltenem Tetramethyl-β-methylgalaktosid mit sd. 8%ig. HCl 30 Min lang, Anziehen der neutralen Lsg. mit Chlf. u. nachfolgender Dest.,  $\text{Kp}_{0,15}$  110°,  $n_D^{15,5} = 1,4635$ ,  $[\alpha]_D = +84,9^\circ$  in W. ( $c = 1,766$ ). Zeigt keine Mutarotation. — *d-Tetramethylgalaktensäurelacton*,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2(\text{OCH}_3)_4$  (IV) aus vorst. Verb. u. wss. Br bei 30–35° einige Stdn. lang, Eindampfen der Mischung auf die Hälfte des Vol., Neutralisieren mit PbO bei 35–40°, Zusatz von AgOH, Ausfällung des Ag mit H<sub>2</sub>S, Eindampfen im Vakuum u. Extraktion mit Ä,  $\text{Kp}_{0,5}$  110–115°. (Journ. Chem. Soc. London 123, 1808–15. Cardiff, Physiol. Inst.) Bock.

B. Bleyer und H. Schmidt, *Studien über das Verhalten der wichtigsten Kohlenhydrate (Glucose, Galaktose, Fructose, Mannose, Maltose, Lactose, Saccharose) in stark saurer, alkalischer, sulfid- und bisulfithaltiger Lösung*. II. Mitteilung. Die Mutarotation und Rotation der Kohlenhydrate unter dem Einfluß starker Säuren. (I. Biochem. Ztschr. 135. 546; C. 1923. III. 662.) Nach kurzer Besprechung der Literatur der Mutarotation der Zucker u. ihre Beeinflussung durch Zusätze studierten Vf. die Drehungsänderungen der *Glucose*, *Mannose*, *Galaktose* u. *Fructose* in Ggw. starker Säuren, insbesondere von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die spezif. Drehung der *Glucose* nimmt mit steigender Konz. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zunächst nur langsam zu, von einer Konz. von ca. 20-n. an steigt die Drehung zu sehr hohen Werten u. erreicht ihr Maximum bei Anwendung von 28-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 107,0°. Diese hohen Drehungswerte in Ggw. hoher Säurenkonz. (24-n.) stellen sich nicht augenblicklich ein, sondern mit meßbarer Geschwindigkeit. Ihnen dürfte also eine chem. Veränderung des Zuckers zugrunde liegen, deren Geschwindigkeitskonstante unter Zugrundelegung eines monomolekularen Reaktionsverlaufes im Mittel zu  $K = 0,0023$  berechnet wird. Daß dieser chem. Prozeß in einer Kondensation zweier Glucosemoll. zu Maltose besteht, wird dadurch nahe gelegt, daß die Hydrolyse der Maltose durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht zu Ende geht u. bei einem Gleichgewichtszustand stehen bleibt, dessen Drehungswert gleich ist demjenigen Endwert, der bei der Einw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der gleichen Konz. auf *Glucose* erhalten wird. Auch für diese Drehungsabnahme der Maltoselsg. berechnet sich  $K$  zu 0,0021. Bei Anwendung von 26 u. 28-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tritt schnell Verfärbung ein. Ganz ähnlich verhält sich die *Galaktose* gegenüber konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wobei folgende  $[\alpha]_D$ -Werte gefunden wurden. Bei einer Säurekonz. von 10-n. 88,0°, 16-n. 95,0, 18-n. 99,5°, 20-n. 102,5°, 24-n. 110,0°, 26-n. 122,0°. Die für die Einstellung dieser Gleichgewichte unter Annahme monomolekularer Rk. be-

rechneten K-Werte sind jedoch nicht konstant, sondern fallen mit steigender Reaktionszeit. Die *Lactose* zeigt unter dem Einfluß von  $H_2SO_4$  folgende Drehungswerte: 10-n.  $56,7^\circ$ , 12-n.  $59,0^\circ$ , 14-n.  $61,5^\circ$ , 16-n.  $63,5^\circ$ , 18-n.  $65,5^\circ$ , 20-n.  $68,5^\circ$ , 22-n.  $72,5^\circ$ , 24-n.  $76,0^\circ$ , 26-n.  $90,0^\circ$ . — Eine Ausnahme macht die *Maltose*, deren  $[\alpha]_D$  von der Konz. der  $H_2SO_4$  praktisch unabhängig ist. — Bei der *Fructose* nimmt  $[\alpha]_D$  mit steigender Konz. der  $H_2SO_4$  bis zur 18-n.-Säure zu, fällt aber mit weiter steigender Konz. infolge Zers. des Zuckers steil ab. — Die Mutarotation der *Mannose* in wss. Lsg. folgt der monomolekularen Rk. mit  $K = 0,0170$ . Anfangswert  $[\alpha]_D = -13,6^\circ$ , Endwert  $+13^\circ$ . In 24-n.  $H_2SO_4$  ist  $[\alpha]_D = -8,3^\circ$ , erreicht erst nach ca. 4 Stdn. den 0-Wert u. wird dann allmählich positiv. — *Rohrzucker* wird von 28-n.  $H_2SO_4$  bei  $15^\circ$  augenblicklich invertiert,  $[\alpha]_D = -31^\circ$ . — Auch andere starke Säuren wie  $HCl$  (D. 1,185),  $HNO_3$  (D. 1,38),  $HClO_4$  (D. 1,67),  $HCO_2H$  (D. 1,20) u. Eg. zeigen ähnliche Erscheinungen. In  $HCl$  zeigt *Lactose* je nach der Konz.  $[\alpha]_D^{25} = 66,2-69,4^\circ$ , *Glucose*  $[\alpha]_D^{25} = 66,0^\circ$ ; *Maltose*  $[\alpha]_D^{15} = 135,5^\circ$ . In  $HClO_4$  ist für *Lactose*  $[\alpha]_D^{15} = 90,0^\circ$ , in 96%iger Eg.  $[\alpha]_D^{20} = 80,0^\circ$  ( $c = 1$ ). —  $HNO_3$  wirkt auf *Glucose*, *Galaktose*, *Lactose*, *Maltose* u. *Mannose* unter ständiger Abnahme der Drehung u. Gelb- bis Braunfärbung zers. Bei *Fructose* findet dagegen ohne Zers. nur eine langsame Drehungsabnahme statt. Eine Isolierung der Oxydationsprodd. der *Fructose* u. *Glucose*, die bei der Einw. der  $HNO_3$  entstehen, wurde — bisher ohne Erfolg — versucht. — Auf Grund dieser Beobachtungen gelangen Vf. zu folgenden Schlüssen.  $H^+$ -Ionen in geringer Konz. wirken nur beschleunigend auf das Abklingen der Mutarotation ein. Bei stärkerer  $[H^+]$  findet neben einer momentanen Abnahme der Mutarotation eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der gewöhnlich in der Natur vorkommenden, also bei Zimmertemp., stabileren Form statt. Bei starker Säurekonz. u. längerer Einw. derselben findet außerdem noch Kondensation zu höher molekularen Verbb. statt. — Zur Erklärung der Mutarotation reicht keine der beiden bisher aufgestellten Theorien, die wechselseitige Umlagerung der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Formen (Umwandlungstheorie) u. die Aufspaltung des O-Ringes unter B. der Aldehydform (Hydrattheorie) aus. Nur unter der Annahme, daß beide Prozesse dabei ins Spiel kommen, lassen sich die beobachteten Erscheinungen erklären, denn sowohl  $\alpha$ - wie  $\beta$ -*Lactose* stellt sich in konz. Säure auf denselben erhöhten Drehungswert ein wie das *Lactosehydrat*. Der Einfluß der Ameisensäure auf die Zucker ist nicht im Sinne von GROSSMANN u. BLOCH (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. Techn. Teil: 19; C. 1912. I. 1209) als eine Mutarotationserscheinung anzusehen, sondern beruht auf einer chem. Einw. der Säure. (Biochem. Ztschr. 138. 119–41. München, Labor. der wissensch. Zweigstelle der chem. Fabriken MERK, BOEHRINGER, KNOLL.) OHLE.

**Hans Heinrich Schlubach** und **Karl Moog**, *Über die Spaltung des methylieren Milchzuckers*. Es gelang Vf., die bereits von HAWORTH u. LEITCH geäußerte Vermutung, daß die Hydrolyse des vollständig methylierten Milchzuckers in zwei Stufen verläuft, zu verifizieren. Zunächst wird die Disaccharidbindung u. dann sehr viel langsamer die Methylglucosidbindung ausgespalten. Eine bessere Ausbeute an *2,3,6-Trimethylmethylglucosid* erhält man bei der Hydrolyse mit 1%ig. methylalkoh.  $HCl$  im Autoklaven. Die Trennung desselben von dem gleichzeitig entstandenen Gemisch von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Tetramethylgalaktosid erfolgt über die *Benzoylverb. des Glucosids*, die sich durch Dest. leicht abtrennen läßt u. bei der Einw. von alkoh.  $KOH$  das Glucosid quantitativ regeneriert. Eine Isomerisation des *2,3,6-Trimethyl- $\beta$ -methylglucosids* findet bei diesen Prozessen nicht statt.

Verss.: *Heptamethyl- $\beta$ -methylactosid*, dargestellt nach HAWORTH u. LEITCH (Journ. Chem. Soc. London 113. 188; C. 1919. I. 515).  $Kp_{0,08}$   $148-156^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4642-1,4680$ . Das Destillat erstarrt sofort. Aus PAe. F.  $81,5-82^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4642$ ;  $[\alpha]_D^{17} = -1,62^\circ$  (W.);  $c = 0,924$ . — Die *Spaltung des Heptamethyl-*

$\beta$ -methylactosids mit 5%ig. wss. HCl wurde nach WILLSTÄTTER u. SCHUDEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 780; C. 1918. II. 406) quantitativ verfolgt. In Vorvers. wurde festgestellt, daß der abgespaltene  $\text{CH}_2\text{OH}$  bis zu einem Gehalt von 3% ohne Einfluß ist. Die methylierten Hexosen mit freier Aldehydgruppe lassen sich nach diesem Verf. glatt titrieren. Beispiel: 2,3,5,6-Tetramethylgalaktose. Auch die Spaltung des  $\beta$ -Methylglucosids mit  $n/2$ -HCl bei 75° wurde mittels dieser Methode verfolgt u. ergab für  $k$  im Mittel 0,0177. Für die Spaltung des Trimethyl- $\beta$ -methylglucosids mit 5%ig. HCl bei 70° wurde  $k = 0,001559$  gefunden. Daraus ergibt sich, daß die Disaccharidbindung im Lactosid nach ca. 10 Stdn. beendet ist, während in der gleichen Zeit nur etwa 40% Glucosid gespalten wird. Für präparative Zwecke wurde die Spaltung des Heptamethyl- $\beta$ -methylactosids nach  $2\frac{1}{4}$  Stdn. bei 80° oder 7—8 Stdn. bei 70° abgebrochen u. die Tetramethylgalaktose als Anilid abgetrennt. Aus A. F. 202°. Löslichkeit in 96%ig. A. bei 78° 1 : 34, bei 15° 1 : 150°. — Die Spaltung mit methylalkoh. HCl (mit bearbeitet von Helmut Firgau) wurde bei 100° ausgeführt, Dauer 48 Stdn. Rohprod. Kp. 89—114° 0,04—0,06.

Dieses in Pyridin 4 Stdn. bei 80° benzoiliert. Bei der darauffolgenden Vakuumdest. des isolierten Reaktionsprod. geht das Tetramethylgalaktosid fast vollständig bei 88—95° bei 0,07—0,038 mm über, während das Trimethylbenzoylglucosid zwischen 131—134° bei 0,05—0,027 mm destilliert. Abspaltung der Benzoylgruppe mit Na-Äthylat bei Zimmertemp. 6 Stdn. 2,3,6-Trimethyl- $\beta$ -methylglucosid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$ , aus PAe. Nadeln, F. 60,5°. Kp.<sub>0,04</sub> 81°.  $n_D^{20} = 1,4548$ ;  $[\alpha]_D^{15} = -34,6^\circ$  (W. c = 0,9908). In organ. Lösungsm. durchweg ll. — 2,3,6-Trimethylglucose, aus vorst. Verb. mit 8%ig. HCl bei 100° (30 Min.) Kp.<sub>0,04</sub> 138—150°, Destillat erstarrt sofort; aus Ä. F. 110°, der bei wiederholtem Umkrystallisieren bis 91,5° fällt;  $n_D = 1,4745$ . — 2,3,6-Trimethyl-5-benzoyl- $\beta$ -methylglucosid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_7$ , Sirup vom Kp.<sub>0,08</sub> 134—135°;  $n_D^{20} = 1,502$ —1,5028;  $[\alpha]_D^{19} = -23,87^\circ$  (50%ig. A.; c = 0,5654), wl. in W. — 2,3,6-Trimethyl-5-acetyl- $\beta$ -methylglucosid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_7$ , durch Acetylieren des Glucosids mit Acetanhydrid in Pyridin 4 Stdn. bei 80°, Sirup vom Kp.<sub>0,055</sub> 106—108°;  $n_D = 1,4474$ —1,4478;  $[\alpha]_D^{20} = -14,17^\circ$  (W. c = 1,2352). — 2,3,5,6-Tetramethyl- $\beta$ -methylgalaktosid,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_6$ , aus Galaktose u. Dimethylsulfat. Rohprod. 95% im Vakuum dest. u. die höher sd. Fraktionen nochmals mit Dimethylsulfat behandelt. Ausbeute 90,8%; aus PAe. Nadeln, F. 48—48,5°, Kp.<sub>0,088</sub> 87°;  $n_D^{20} = 1,4420$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +19,59^\circ$  (W. c = 0,9872). — 2,3,5,6-Tetramethyl- $\alpha$ -galaktose,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$ , aus Tetramethyl- $\beta$ -methylgalaktosid mit 8%ig. HCl 15 Min. bei 100°. Rohprod., im Vakuum dest., erstarrt innerhalb 7 Tagen, mehrfach aus PAe. umkrystallisiert, kurze Säulen vom 71,5—72°, Kp.<sub>0,01</sub> 96°,  $n_D^{20} = 1,4622$ ,  $[\alpha]_D^{17} = +142,0^\circ \rightarrow 118,0^\circ$ . — Auch aus Tetramethylgalaktoseanilid konnte die gleiche Verb. in krystallisiertem Zustande gewonnen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1957—63. München, Bayer. Akad. d. Wissensch.)

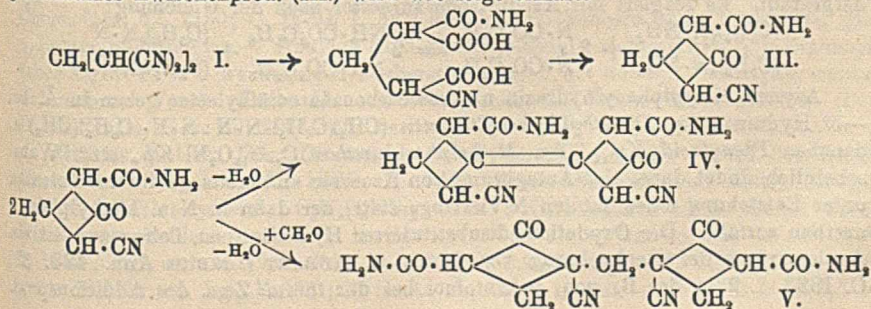
OHLE.

Franz Fischer und Hans Tropsch, Vergleichende Vakuumdestillation von Cellulose, Lignin und entharztem Holz. (Nach Verss. von WALTER KRÖNIG.) Mittels einer schon früher (TROPSCHE, Brennstoffchemie 3. 321; C. 1923. I. 233) beschriebenen Apparatur wurden unter gleichen Bedingungen im Vakuum dest.: Cellulose (7,1% W., 0,5% Asche), mit Bzl.-A.-Gemisch entharztes Kiefernholz (9,1% W., 1,1% Asche), entharztes Buchenholz (2,3% W., 0,9% Asche), Lignin nach WILLSTÄTTER u. ZECHMEISTER (8,2% W., Asche 4,8%) u. Lignin nach WILLSTÄTTER u. KALB (0,5% W., Asche 1,8%). Cellulose ergab in Übereinstimmung mit PICTET u. SARASIN (Helv. Chim. Acta I. 87; C. 1918. II. 710) ca. 43% eines in W. l. Destillats, in dem auf Grund opt. Aktivität Lävoglucosan (für 100 g Reincellulose 15,8 g) vorhanden sein mußte (Isolierung gelang nicht). Auch der in W. l. Anteil des Holzteers war optisch aktiv, nicht aber der von Lignin, wodurch Abwesenheit von

Lävoglucosan im Ligninvakuumteer erwiesen ist. Cellulose gab wenig (13,8 bzw. 16,0%) Koks u. viel in W. l. Teer, Lignin wenig (ca. 10%) in W. unl., in Alkali l. Teer. Holz nimmt bezw. Teer- u. Koksausbeute Mittelstellung ein. Die beiden Ligninarten ergaben größere Unterschiede in den Ausbeuten an einzelnen Destillationsprodd. Beim Lignin ist ein Teil der früher (l. c.) unter die alkal. Bestandteile gerechneten Substanzen auch in W. l.; nach der opt. Aktivität enthielten sie kein Lävoglucosan. Holz steht bzgl. Ausbeute an in W. u. in Alkali l. Bestandteilen wieder zwischen Cellulose u. Lignin; es gibt große Mengen saurer Destillationsprodd., Cellulose nur sehr wenig. Lignin liefert nur geringe Mengen Säuren. Z. T. sind die Säuren mit Wasserdampf nicht flüchtig. Aus dem Ligninteer konnte eine intensiv nach *Vanillin* riechende Substanz (Ausbeute 0,64%) isoliert werden. Bei der Vakuumdest. ergibt also Holz ebenso wie Lignin in Alkali l., phenolartige Destillationsprodd., so daß die im Ligninvakuumteer vorhandenen Phenole nicht durch eine Veränderung des Lignins bei der HCl-Behandlung bedingt sind. (Sep. aus: Über Naturprodukte, Festschr. f. Max Hönl, S. 8–14.) BUGGE.

Otto Anderzön und Bror Holmberg, *Ligninuntersuchungen*. IV. Wasserstoff-superoxydoydationen der Alkalilignine. (III. vgl. HOLMBERG u. WINTZELL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2417; C. 1922. I. 17.)  $\alpha$ -Alkalilignin (aus der beim Kochen von Nadelholz mit sulfidhaltiger Natronlauge entstehenden Schwarzlauge) ergab beim Erhitzen mit  $H_2O$  u.  $H_2O_2$ ,  $CO_2$ , Ameisen-, Essig-, Oxal-, Malon- u. Bernsteinsäure. Die Entstehung der *Bernsteinsäure* scheint mit der Annahme eines Coniferyl- oder Vanillinkomplexes als Bestandteil des Lignins vereinbar. In der Tat liefert *Vanillin* bei gleicher Oxydation dieselben Säuren.  $\lambda$ -Alkalilignin verhält sich im wesentlichen ebenso wie  $\alpha$ -Lignin. *Essigsäure* entsteht bei der Oxydation mit  $H_2O_2$  aus Lignin in alkal. Lsg. nur zu 1–1,6%, in saurer Lsg. dagegen zu 7 bis 10,5%. Ein Teil der Essigsäure dürfte daher im letzteren Falle durch Zers. von zuerst gebildeter Malonsäure entstanden sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56 2044 bis 2048. Stockholm, Techn. Hochsch.) POSNER.

Otto Diels und Bruno Conn, *Über Methylenbismalonitril und Pentanhexanitril und ihr Verhalten gegen Wasser in der Hitze*. Die Wechselwrgk. zwischen *Formaldehyd* u. *Malonitril* (vgl. DIELS, GÄRTNER u. KAACK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3439; C. 1923. I. 421) ist jetzt eingehend untersucht worden. Sie ist abhängig von Temp. u. Menge des Kondensationsmittels. Das einfache Methylenmalonitril wurde bisher nicht isoliert, doch bildet es sich zweifellos, u. das *Methylenbismalonitril* (I.) entsteht sicher aus ihm durch Aufnahme von  $CH_2 \cdot C(CN)_2$ . Bei energischerer Einw. bildet sich aus den Ausgangskomponenten *Pentanhexanitril* (II.), offenbar durch Addition von I. an Methylenmalonitril; denn I. geht sowohl mit h. W. als beim Stehen mit seiner alkoh. Mutterlauge in II. über, indem es vorübergehend seiner B. entsprechend zerfällt. — Die Einw. von h. W. auf I. liefert als Endprodd. der komplizierten Rk.  $2NH_4$ -Salze. Die B. der zugehörigen Säuren (IV. u. V.) über ein gemeinsames Zwischenprod. (III.) wird wie folgt erklärt:



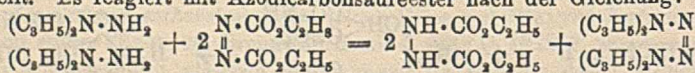
II.  $(\text{CN})_2\text{C} \begin{cases} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CN})_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CN})_2 \end{cases}$  Der zur B. von V. erforderliche  $\text{CH}_2\text{O}$  entsteht durch teilweisen Zerfall von I. — II. gibt mit h. W. nur die Verb. IV. — Hinsichtlich der Acidität steht I. zwischen dem schwach sauren  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$  u. dem stark sauren  $\text{CH}(\text{CN})_2$ . II. ist schwächer sauer als I.

Versuche. *Methylenbismalonitril* (I.). Als Kondensationsmittel wird Piperidin benutzt. Der früher angegebene F. 136—137° ist nur ein scharfer Sinterungspunkt, die Verb. schm. bei 160—180°. In k. W. fast unl., die Lsg. reagiert lackmussauer. Ll. in k. Soda, erst farblos, allmählich gelb. Schnelles Lösen in sd. W. bewirkt keine Veränderung; wird etwas länger gekocht, so bildet sich II. — Mit viel W. auf dem sd. Wasserbad entsteht allmählich eine gelbe, anfangs sauer, dann neutral reagierende Lsg., später scheiden sich unter gelinder Gasentw. ( $\text{CO}_2$  u. wenig  $\text{HCN}$ ) goldbronzeglänzende Blättchen aus. Sie färben sich ohne F. bei 300° dunkel, sind meist unl. u. geben durch Umlösen aus h. Ameisensäure — in dieser ist sodann  $\text{NH}_3$  nachweisbar —, darauf aus h. Acetamid glasglänzende, gelbstichige Prismen der Verb.  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$  (IV.). Zers. scharf bei 289—290°, meist fast unl. Die k. wss. Lsg., erst neutral, wird allmählich sauer. — Obiges Filtrat scheidet ein krystallin. Gemisch aus, das, 2-mal aus h. Ameisensäure (wieder  $\text{NH}_3$ -Abspaltung) umkrystallisiert, die Verb.  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$  (V.) liefert. Hellgelbe Prismen, Zers. scharf bei 293°, verbraucht 2 Mol. KOH. — *Pentan-1,1,3,3,5,5-hexanitril*,  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_6$  (II.). Aus 8 g  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ , 5,1 g 40%ig.  $\text{CH}_2\text{O}$  in 50 cem A. u. 0,5 cem Piperidin bei Zimmertemp. Blättchen aus A., F. 226°, Zers. bei ca. 275°, swl. in W., Bzl., Ä., Chlf., wl. in Eg., zl. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , sll. in Aceton. Die Lsg. in sd. W. reagiert nach kurzer, die in k. W. nach längerer Zeit lackmussauer. Die Lsg. in Soda färbt sich sofort gelb. — Andauerndes Erhitzen mit W. liefert unter ähnlichen Erscheinungen wie bei I. die Verb. IV. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2076—82. Kiel.) LINDENBAUM.

A. Karvonen, *Das refraktometrische Verhalten des aus der Sulfitcellulosefabrikation stammenden Cymols*. Nach v. AUWERS u. KOLLIGS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3872; C. 1923. I. 298) sind vermutlich die Cymolpräparate niedrigsten Brechungsvermögens die reinsten. Solche besonders niedriger Brechung sind außer aus Campher bisher bei der amerikan. Sulfitcellulosefabrikation beobachtet worden. Vf. hat ein besonders sorgfältig gereinigtes *p-Cymol* von der finnischen Sulfitcellulosefabrikation untersucht u. findet folgenden Mittelwert aus 9 Vers.:  $K_p_{740,5}$  174,8°.  $D_{20}^{20}$  0,85688.  $n_D^{20}$  1,49060.  $E_\Sigma$  für  $\alpha = +0,38$ , für  $\gamma - \alpha = +13\%$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1824—1828. Halsinki, Techn. Hochsch.) Po.

Otto Diels, *Über Diallylhydrazin und seine Umwandlung in Tetraallyltetrazen durch Dehydrierung mit Azodicarbonsäureester* (vgl. BUSCH, MÜLLER u. SCHWARZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1602; C. 1923. III. 440). Vf. hat zusammen mit Chr. Thomsen (vgl. Inaug. Dissert. Kiel 1922) asymm. Diallylhydrazin auf dem Wege

$\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$ , dargestellt. Es reagiert mit Azodicarbonsäureester nach der Gleichung:



Asymm. Methylphenylhydrazin u. Azodicarbonsäurediäthylester geben in Ä. bei —5° Hydrozoester, *Dimethyldiphenyltetrazen*  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$  u. daneben *Phenylazid*,  $Kp_{11}$  70°. *Methylphenylurethan*  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ ,  $Kp_8$  116°. Wahrscheinlich findet dabei eine Anlagerung von Azoester an bereits gebildetes Tetrazen unter Entstehung eines labilen N-Vierlings statt, der dann in N u. Methylphenylurethan zerfällt. Die Oxydation disubstituierter Hydrazine zu Tetrazenen ist ein Analogon zu der Beobachtung von DIELS u. LUBART (LIEBIGS Ann. 429. 32; C. 1923. I. 231) der B. von *p*-Azotoluol bei der therm. Zers. des Additionsprod.

aus p-Toluidin u. Azoester. Die Oxydationswirkung des Azoesters ist in beiden Fällen gleich zu deuten: beim p-Toluidin entsteht zunächst ein Triazan, das dann in Hydrazoester u. p-Azotoluol zerfällt; aus den disubstituierten Hydrazinen bildet sich vorübergehend ein Tetrazaan, das weiterhin in Hydrazoester u. das entsprechende Tetrazen übergeht.

Versuche. *Diallylhydrazinmonocarbonsäuremethylester*,  $C_8H_{14}O_2N_2 = (C_2H_5)_2 \cdot N \cdot NH \cdot CO_2CH_3$ , aus Hydrazinmonocarbonsäuremethylester mit Allylbromid (Wasserbad); Nadeln aus 3 Tln. W. + 1 Tl.  $CH_3OH$ , F. 68°; zll. in W. u. organ. Lösungsm., in verd. Säuren unter Salzbildung, HCl-Salz: hygroskop. — *Tetrabromdipropylhydrazinmonocarbonsäuremethylester*,  $C_8H_{14}O_2N_2Br_4 = (CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2)_2 \cdot N \cdot NH \cdot CO_2CH_3$ , aus vorst. Ester in Chlf. mit Br unter Eiskühlung, Krystalle aus sd.  $CH_3OH$ , F. 108°. — *Diallylhydrazinmonocarbonsäureäthylester*,  $C_9H_{16}O_2N_2$ , aus dem Äthylester wie oben; Krystallnadeln aus 1 Teil A. + 2 Teilen W. F. 52°. — Daneben entsteht *Monoallylhydrazinmonocarbonsäureäthylester*,  $C_8H_{12}O_2N_2$ , Kp.<sub>18</sub> 102°. — *asymm. Diallylhydrazin*,  $C_8H_{12}N_2$ , aus Diallylhydrazinmonocarbonsäuremethylester mit Hydrazinhydrat (150°); Kp.<sub>753</sub> 145°; riecht unangenehm ptomainartig; neben *Carbohydrazid*. — *Furfuroidiallylhydrazon*,  $C_{11}H_{14}ON_2 = C_4H_2O \cdot CH : N \cdot N(C_2H_5)_2$ , aus Furfurol mit Diallylhydrazin; Kp.<sub>2</sub> 108°. — *Phenyldiallylsemicarbazid*,  $C_{17}H_{17}ON_3 = (C_2H_5)_2 \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , aus Diallylhydrazin u. Phenylisocyanat unter Eiskühlung; Kp.<sub>0,5</sub> 185°. — *Tetraallyltetrazen*,  $C_{12}H_{20}N_4 = (C_2H_5)_2 \cdot N : N : N(C_2H_5)_2$ , aus Diallylhydrazin u. Azodicarbonsäurediäthylester in Ä. bei -10° neben Hydrazoester; Kp.<sub>753</sub> 113°; lichtbrechende, hellgelbe Fl. von aromat., betäubendem Geruch; explodiert über ihrem Kp. — *Tetraphenyltetrazen*,  $(C_6H_5)_2 \cdot N : N : N(C_6H_5)_2$ , aus Diphenylhydrazin u. Azoester ebenso; Krystalle, aus sd.  $CS_2$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1923—38. Kiel, Univ.) BUSCH.

Erich Krause und Bruno Wendt, *Eine neue Phenylverbindung des Silbers*. (Über eine analoge Unters. vgl. REICH, C. r. de l'Acad. des sciences 177. 322; C. 1923. III. 1010.) Organ. Ag-Verbb. sind wegen ihrer Empfindlichkeit gegen hohe Temp. aus Metallalkylen bisher nicht erhalten worden.  $C_6H_5MgBr$  wirkt auf Halogensilber reduzierend. Wird jedoch  $AgCl$  unter absol. Ä. mit äth.  $C_6H_5MgBr$ -Lsg. versetzt, so färbt sich die Fl. erst tief violett, dann beim Schütteln an der Luft grün, um schließlich violett zu bleiben. Das  $AgCl$  ist in ein dunkelbraunes, körniges Pulver übergegangen, das sich nach dem Dekantieren mit Ä. sowohl an der Luft wie in  $N_2$ -Atm. nach Verdunstung des Ä. unter Aufzischen u. Ausstoßen weißen Rauches (Diphenyl) freiwillig zers. Auch unter Ä. erfolgt bald Zers. Die Substanz ist ll. in Pyridin u. ähnlichen Basen mit dunkelbrauner Farbe, spurenweise l. in w. Bzl. u. Toluol (Ag-Spiegel), sonst unl. Sie konnte bisher von beigemengtem  $AgCl$  u.  $MgBrOH$  nicht getrennt werden, doch wurde durch Kochen mit Toluol u. Best. des abgespaltenen Diphenyls die Formel  $C_6H_5Ag$  für sie ermittelt. — Aus obiger Mutterlauge scheidet sich beim Schütteln mit Luft ein gelber, grünlich fluoreszierender, Ag-haltiger Nd. ab, der dem  $(C_6H_5Ag)_2$ ,  $AgNO_3$  von KRAUSE u. SCHMITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2150; C. 1920. I. 332) ähnelt, eine intensiv gelbe Pyridinlg. gibt u. lichtempfindlich ist. — Analoge Rkk. geben p-Xylyl-,  $\alpha$ -Naphthyl- u. p-Diphenyläther-MgBr. — Die wechselnden Farberscheinungen bei der B. des  $C_6H_5Ag$  werden auf mehrere Verbb. dieser Art mit wechselnder Ag-Valenz zurückgeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2064—66. Berlin.) LINDENBAUM.

Gustav Heller, *Über Derivate des 3,5-Dinitrophenols (II)*. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2191; C. 1909. II. 531.) (Nach Arbeiten von Hans Georgi.) *5-Nitro-2,3-dibromphenol*,  $C_6H_3O_2NBr_2$ , aus 5-Nitro-3-amino-2-bromphenol durch Diazotieren, Versetzen mit  $KBr$  in Ggw. von  $Cu$ -Pulver; Nadeln, aus Bzl., F. 106°; ll. in A., Eg., swl. in Chlf., PAe. — *5-Amino-2,3-dibromphenol*,  $C_6H_5ONBr_2$ , blaßgelbe Nadeln aus Lg., F. 133°; ll. in A., Ä., Chlf., h. Bzl. — *2,4,6-Tribrom-3,5-di-*

*aminophenol*,  $C_6H_5ON_2Br_2$ , aus der entsprechenden Nitroaminoverb. mit  $Fe(OH)_3$ ; hellgelbe Nadeln aus Lg., F. 138°; langsam l. in HCl. — *2,5-Dinitro-3-acetaminophenol*,  $C_8H_7O_6N_3$ , aus 5-Nitro-3-acetaminophenol; hellgelbe Nadeln aus h. W., F. 223° (Zers.); ll. — *5-Acetamino-3-nitroanisol*,  $C_9H_{10}O_4N_2$ , aus 3,5-Dinitroanisol, Nadeln, aus Eg., F. 201°; ll. in h. A., Essigester, wl. in Ä., Chlf., Lg. Gibt beim Erhitzen mit HCl *3-Nitro-5-aminoanisol*. — *5-Nitro-3-amino-2-bromanisol*,  $C_7H_7O_3N_2Br$ , aus Nitroaminoanisol mit Br in Eg.; hellgelbe Nadeln, aus W., F. 156–157°; l. in Aceton, Eg., A., Bzl., —HBr-Salz, Nadeln, aus Eg., F. 204°. — *2,4,6-Tribrom-nitro-2-aminoanisol*,  $C_7H_5O_3N_2Br_3$ , B. neben vorst. Verb.; hellbraune Nadeln aus Eg., F. 113°. — *5-Nitro-2,3-dibromanisol*,  $C_7H_5O_3NBr_2$ , aus 5-Nitro-3-amino-2-bromanisol; ll. in Aceton, Bzl., Essigester, hellbraune Nadeln, aus A., F. 121°. — *5-Amino-2,3-dibromanisol*,  $C_7H_7ONBr_2$ , aus Nitrodibromanisol, gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 244–245°; kaum l. in W., Lg., sonst ll. — *5,6-Dibromresorcin-1-methyläther*,  $C_7H_6O_3Br_2$ , aus Dibromaminoanisol durch Diazotieren u. Erhitzen mit W.; braune Krystalle aus Aceton, F. 108°; wird mit sd. HBr nicht verseift, verharzt mit HJ. — *5-Nitroanisol-2,3-chinon-3-diazid*,  $C_7H_5O_4N_3$ , aus dem aus Nitroaminobromanisol erhaltenen Diazotierungsgemisch, ockerfarbige Nadeln aus h. A., verpuffen bei 172–173°; l. in w. Alkali mit blutroter Farbe; ll. in Eg., Chlf., Essigester, schwerer in Aceton, Bzl. Kuppelt an u. für sich nicht, lagert sich aber mit konz. HCl unter Lsg. in eine Diazoniumverb. um, die beim Eingießen in alkal.  $\beta$ -Naphthollsg. einen violettblauen Farbstoff bildet. Die Entstehung der Verb. erfolgt so, daß die Diazoverb. des Nitroaminobromanisols beim Erwärmen nicht zerfällt, sondern Br gegen OH austauscht, worauf sich das o-Chinondiazid bildet. — *5-Nitro-2-bromresorcin*,  $C_6H_4O_3NBr$  (**Max Kammann**), aus 5-Nitro-3-amino-2-bromphenol durch Diazotieren u. Erwärmen mit W.; wl. in Bzl., Chlf., kaum l. in Lg., sonst ll., orangegelbe Nadeln, aus Essigester + PAe., F. 201° (Zers.); mit  $FeCl_3$  vorübergehende Violettfärbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1873–76. Leipzig, Univ.)

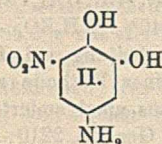
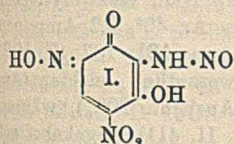
BUSCH.

**Gustav Heller, Paul Lindner und Hans Georgi**, *Über 2-Amino-4-nitroresorcin und 2-Nitro-4-aminobrenzcatechin*. (Vgl. HELLER u. SOURLIS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2581; C. 1910. II. 1464.) Aus 2,4-Dinitroresorcin wurde Aminonitroresorcin erhalten u. für die hieraus durch Diazotierung gebildete Verb. (I.) nachgewiesen. — Die Konst. des Nitroaminobrenzcatechins hat sich in gleicher Weise wie bei dem Resorcinderiv. als (II.) ermitteln lassen. (Vgl. NIETZKI u. MOLL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2183; C. 93. II. 805.)

Versuche. *2,4-Dinitroresorcin*, aus der dunkelgelben Lsg. des Di-K-Salzes scheidet sich mit HCl ein saures Salz ab, gelbe Nadeln aus wss. Lösungsmm.; geht beim Trocknen in die wasserfreie, dunkelrote Form über; erhält man auch durch Erwärmen mit Essigester u. Zugabe von PAe. Explodiert beim Erhitzen. — *2-Acetamino-4-nitroresorcin*,  $C_8H_7O_5N_2$ , aus 2,4-Dinitroresorcin in Eg. mit  $SnCl_4$  + HCl, blaßgelbe Nadeln, aus h. Essigester F. 213° (Zers.); ll. in A., Aceton, wl. in Essigester, swl. in W., Bzl., Chlf.; l. in Soda gelb, wl. in Na-Acetat, in Alkali orangefarben. — *2-Amino-4-nitroresorcin*, das salzsaure Salz,  $C_6H_6O_4N_2 \cdot HCl$ , entsteht aus Acetaminonitroresorcin mit sd. konz. HCl; bräunt sich von 225° ab. Gibt beim Versetzen mit Na-Acetat bis zum Umschlag nach Rot die Aminoverb.; rote Nadeln mit blauer Übersicht, aus verd. A. oder Toluol, F. 182° (Zers.). — *2-Nitrosamino-4-nitro-3-oxy-1,6-chinonoxim*,  $C_6H_4O_6N_2$  (I), aus Aminonitroresorcin mit W. u. konz.  $H_2SO_4$  beim Erwärmen u. Diazotieren bei Eiskühlung, gelbe Säulen aus Aceton + PAe.; explodiert beim Erhitzen; zers. sich mit W. erhitzt, unter Gasentw.; zll. in A. u. Aceton, swl. in Bzl., Chlf., PAe. Die alkoh. Lsg. gibt mit  $FeCl_3$  dunkelgrüne Färbung, die sich nicht mit Ä. ausschütteln läßt; desgl. dunkelgrün l. in Na-Acetat; nach einigen Stdn. geht die Farbe in Rotbraun über; wl. in konz. HCl;



diese Lsg. kuppelt im Gegensatz zu dem isomeren 4-Nitrosamino-6-nitro-3-oxyl,2-chinonoxim nicht mit alkal.  $\beta$ -Naphthollsg.; l. in alkoh. HCl beim Erwärmen. Gibt mit Acetylchlorid orangefarbene Nadeln. — 2-Acetaminoresorciindiacetat,  $C_{11}H_{11}O_6N_2$ , aus salzsaurem 2-Aminoresorcin mit geschm. Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid am Rückfluß; Nadeln aus Eg. + W., F. 104°; meist ll. — 4-Nitro-2-acetaminoresorciindiacetat,  $C_{11}H_{11}O_6N_3$ , aus der Acetaminoverb. in Eg. mit  $HNO_3$  (D. 1,3) bei Wasserkühlung; Tafeln, aus Toluol, F. 123°; ll. in Eg. + W. aus. Gibt mit konz. HCl beim Kochen salzsaures 2-Amino-4-nitroresorcin. — Brenzcatechindiacetat, aus Brenzcatechin mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid beim Erhitzen. — Aminonitrobrenzcatechin (II.), aus Dinitrobrenzcatechin in Eg. mit  $SnCl_2$  in HCl. HCl-Salz; Nadeln, F. 228°; l. in h. A. Das Diazoxyd ist l. in Alkali purpurrot, in Na-Acetat



dunkelbraun;  $FeCl_3$  färbt die Acetonlsg. grünlich braun; kuppelt weder direkt noch nach dem Lösen in konz. HCl. — 4-Acetaminobrenzcatechindiacetat,  $C_{11}H_{11}O_6N_2$ , aus salzsaurem 4-Aminobrenzcatechin mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat am Rückfluß; Nadeln, aus Eg., F. 198°; ll. in A., Eg., wl. in Chlf., Ä., Lg. — 6-Nitro-4-acetaminobrenzcatechindiacetat,  $C_{13}H_{13}O_7N_3$ , aus der Acetylverb. in Eg. mit  $HNO_3$  (D. 1,5) unter Eiskühlung; Nadeln, aus Eg., F. 207°; ll. in A., Essigester, wl. in Bzl. — Gibt mit der 15-fachen Menge konz. HCl beim Erhitzen das salzsaure Salz des Aminonitrobrenzcatechins. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1868–72. Leipzig, Univ.)

BUSCH.

William Hamilton Mc Vicker, Joseph Kenneth Marsh und Alfred Walter Stewart, *Teslalumineszenzspektren*. Teil III. *Einige Monosubstitutionsprodukte des Benzols*. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 817; C. 1923. III. 203.) Änderung der benutzten Apparatur hatte prakt. keinen Einfluß auf die Spektren der untersuchten Verb., woraus zu schließen, daß die Spektren für die betreffenden Verb. charakterist. sind. — In einigen Spektren wurde eine neue Bandenserie im Blau beobachtet — kurz als „blaue Serie“ bezeichnet. Sie ist im wesentlichen (außer bei Acetophenon) immer dieselbe u. erscheint bei denselben Wellenlängen in den verschiedenen Verb.; sie braucht zum scharfen Herauskommen aber etwa die 4-fache Expositionszeit der Benzolbanden u. besteht aus 4 Bandengruppen. Außer Cyclohexan, das kein Teslalumineszenzspektrum gibt, wurden untersucht u. teilweise auf einer Seite im Original abgebildet die Spektren von Toluol, Äthylbenzol, Benzylalkohol, Benzaldehyd, Benzoesäureäthylester, Benzonitril, Phenol, Thiophenol, Acetophenon u. Anilin. Bei Nitrobenzol, Chlorbenzol u. Benzylchlorid wurde kein photographierbares Teslalumineszenzspektrum erhalten. — Die Banden der blauen Reihe sind unabhängig von der benzoiden Reihe u. können nicht als Benzolbanden angesehen werden, die durch die Auxochromwrkg. der Substituenten in den sichtbaren Teil des Spektrums verlegt wurden, denn die beiden Spektren sind im Charakter verschieden u. können gleichzeitig vorkommen.

Totale Auslöschung des Spektrums wurde im Falle der  $NO_2$ - u. der  $CH_2Cl$ -Gruppe wie auch beim Cl-Atom gefunden. Ist der Substituent durch ein anderes als ein C-Atom an den Benzolkern gebunden, so ist das gewöhnliche Spektrum in der Benzolgegend vollständig ausgelöscht oder durch ein schwaches kontinuierliches Spektrum ersetzt. Mit Ausnahme von  $C_6H_5CN$  u.  $C_6H_5CH_2Cl$  weisen alle Verb. mit der Gruppierung  $C_6H_5 \cdot C$ : die „blaue Serie“ auf, deren Intensität mit der Natur des Substituenten wechselt. Zunahme der Intensität der blauen Serie geht Hand in Hand mit der Verminderung der Stärke des benzoiden Teiles des Spektrums:

zwischen beiden bestehen also Beziehungen. Alkylierung des Bzls. bewirkt Verwischen des scharfen Benzolbandensystems, u. ein ähnliches Verwischen der blauen Serie zeigt sich bei Ersatz eines H-Atoms im Benzaldehyd durch Alkyl. — Die Teslalumineszenzspektren haben stark konstitutiven Charakter, da jede Verb. ihr spezif. Spektrum ergibt. Sie zeigen keine Parallele mit DE., magnet. Refraktion oder opt. Anomalie. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2147—63. Queens Univ. of Belfast.)

BEHRLE.

Karl Kindler, *Über Reduktionen unter Mitwirkung von Metallhydriden*. Vf. hat (mit O. Giese) *N-Dimethyl- $\alpha$ -phenylacetamid*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ , zum *N-Dimethyl- $\beta$ -phenyläthylamin*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ , Kp. 205°, elektrolyt. reduziert. Anordnung: 6 g in 60 ccm 40%ig.  $H_2SO_4$  + 10 ccm A., 40°, 0,2 Amp./qcm, 6 Volt, 5 Stdn. Apparatur u. Aufarbeitung vgl. LIEBIGS Ann. 431. 187 (C. 1923. III. 232). Die Red. erfolgt an einer Kathode aus Pb wesentlich leichter (Ausbeute 41%) als an einer solchen aus amalgamiertem Zn (Ausbeute 20%), während es nach TAFEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2210; C. 1900. II. 411) umgekehrt sein sollte, da die Kathode aus amalgamiertem Zn eine höhere kathod. Überspannung besitzt als die aus Pb. Vf. nimmt daher die Mitwirkung intermediär gebildeter *Metallhydride* an, die sich an der Bleikathode — aus Pb selbst oder dessen Verunreinigungen —, nicht aber an der Zinkkathode bilden könnten. Gestützt wird diese Ansicht durch die Beobachtung, daß Zusatz von  $Sb_2O_3$  bzw.  $As_2O_3$  in den Kathodenraum (Bleikathode) die Ausbeute auf 80 bzw. 86% steigert, zweifellos infolge B. von  $SbH_3$  bzw.  $AsH_3$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2063—64. Hamburg.)

LINDENBAUM.

L. J. Simon und M. Frèrejacque, *Über die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Salicylsäure, Salicylsäuremethylester und Methyläthersalicylsäure. Sulfurierung und Methylierung*. Im Anschluß an die Verss. mit Säuren u. Phenolen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 583. 900; C. 1923. III. 915. 913) wurde die *Salicylsäure*, die beide Funktionen im Mol. vereinigt, mit 2 Mol.  $(CH_3)_2SO_4$  auf 110 bis 120° mehrere Stdn. erhitzt. Entw. von  $(CH_3)_2O$ . Aufarbeitung mit W. u. Ä. Aus der wss. Schicht wird die *Sulfosäure*  $C_6H_3(OH)^2(CO_2CH_3)^1(SO_3H)^5$  als Na-, K- oder Ba-Salz durch die entsprechenden Chloride isoliert. Die Lsgg. der Salze werden von  $FeCl_3$  rot gefärbt. Ident. mit den durch Sulfurierung von  $C_6H_4(OH)(CO_2CH_3)$  mit  $H_2SO_4$  erhaltenen Salzen. — Die äth. Schicht hinterläßt den mit etwas  $C_6H_4(OH)(CO_2CH_3)$  verunreinigten *Ester*  $C_6H_3(OH)^2(CO_2CH_3)^1(SO_3CH_3)^5$ . Aus PAc., F. 64°, Kp. 160°, ll. außer in PAc., l. in verd. Alkali u. Soda. Rote Färbung mit  $FeCl_3$  in verd. A. Bildet sich auch aus  $C_6H_4(OH)(CO_2CH_3)$  u.  $(CH_3)_2SO_4$  nach obiger Vorschrift oder durch Sulfieren mit  $H_2SO_4$  u. Methylieren mit  $CH_3J$ . Wirkt methylierend auf Anilin (l. c.). — Die Ausbeute an den beiden Estern beträgt je 50%. Mit 1 Mol.  $(CH_3)_2SO_4$  entsteht der Dimethylester nicht. Andererseits bildet sich auch mit überschüssigem  $(CH_3)_2SO_4$  keine Trimethylverb. — Letzterer Erscheinung wegen wurde auch o-Methoxybenzoesäure der gleichen Rk. unterworfen. Aus der wss. Schicht werden die Na-, K- u. Ba-Salze der *Sulfosäure*  $C_6H_3(OCH_3)^2(CO_2CH_3)^1(SO_3H)^5$  erhalten, verunreinigt durch kleine Mengen der Salze von  $C_6H_3(OH)(CO_2CH_3)(SO_3H)$ ; aus der äth. Schicht der obige Dimethylester, F. 64°, u. wenig  $C_6H_4(OH)(CO_2CH_3)$ . Die Trimethylverb. bildet sich nicht, vielmehr ist teilweise Entmethylierung eingetreten. — Aus den Verss. folgt, daß  $C_6H_4(OH)(CO_2CH_3)$  nach dieser Methode wegen gleichzeitiger Sulfurierung nicht in größeren Mengen darstellbar ist. Man erhitzt zu diesem Zweck besser  $C_6H_4(OH)(CO_2H)$  mit  $CH_3SO_4K$ , wobei die OH-Gruppe nicht methyliert wird. Ausbeute ca. 40%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 533—36.)

LINDENBAUM.

Henry George Smith, Eric Hurst und John Read, *Untersuchungen über Phellandrene*. Teil I. Vf. behandeln die Isolierung u. Eigenschaften reiner Arten

von *l*- $\alpha$ -Phellandren u. seines  $\alpha$ -Nitrits. Die bisher isolierten *l*- $\alpha$ -Phellandrene aus Eucalyptusölen waren nach Ansicht der Vff. mit nicht unwesentlichen Mengen von Cineol u. anderen Beimengungen verunreinigt. Die Methode, Cineol durch  $H_3PO_4$  zu beseitigen, ist unbrauchbar, da Phellandren dadurch isomerisiert. Für verschiedene, besonders reine Arten von *l*- $\alpha$ -Phellandren werden folgende Konstanten gegeben: Aus rohem „8-Stdn.-Öl“ von *E. dives*,  $Kp_{16}$  58–59°,  $D_{20}^4$  0,8410 (Vakuum),  $n_D^{20} = 1,4732$ , Mol.-Refr. 45,45,  $[\alpha]_D^{20} = -112,00^\circ$ , aus dem Rückstandöl von *E. dives*,  $Kp_{22}$  67–68°,  $D_{20}^4$  0,8425, Mol.-Refr. 45,51,  $[\alpha]_D^{20} = -112,76^\circ$ , aus dem Rohöl von *E. phellandra*,  $Kp_{15,5}$  62,5–63,5°,  $D_{20}^4$  0,8421,  $n_D^{20} = 1,4744$ , Mol.-Refr. 45,48,  $[\alpha]_D^{20} = -36,75^\circ$ . Vorausgesetzt, daß das Prod. aus *E. dives* opt. rein ist, würde das aus *E. phellandra* zu 66,3% aus der *l*-Form u. zu 33,7% aus der *d*-Form bestehen. — Die in Lsgg. des  $\alpha$ -Nitrits beobachtete Mutarotation bringen Vff. in Beziehung zu den im Mol. enthaltenen Gas-C-Atomen (vgl. WALLACH, LIEBIGS Ann. 336. 9; C. 1904. II. 1466), von denen besonders 2 tautomerer Veränderung unterliegen können.

Experimentelles. *l*- $\alpha$ -Phellandren. Durch Wasserdampfdest. von Blättern u. Zweigen von *E. dives* (aus dem Braidwood Distrikt von N. S. Wales) 8 Stdn. lang u. Dest. des erhaltenen, 46% (Vol.) *l*-Piperiton enthaltenden Rohöls, Schütteln der Fraktion von  $Kp_{13}$  62–72° mit 50%<sub>ig.</sub> wss. Resorcinlg. 30 Min. lang, Waschen Trocknen u. erneute Dest. — Oder aus dem nach der Extraktion des Piperitons verbleibenden Rückstand, Weiterbehandlung mit h. wss. Lsg. von  $Na_2SO_4$  u.  $NaHSO_4$  u. Dest., Durchschütteln der Fraktion vom  $Kp_{22}$  68,5–70,5° mit Resorcinlg. u. erneute Dest. Ausbeute: 19,2% vom Rückstandöl. — Oder aus dem Rohöl von *E. phellandra* (Mongarlowe, N. S. W.) durch Trocknen über  $Na_2SO_4$ , Dest., Behandlung der vorwiegend aus Cineol bestehenden Fraktion vom  $Kp_{18}$  62–72° mit Resorcinlg. bis zum Ausbleiben der Br-Rk. auf Cineol, Filtrieren der aus Cineol-Resorcin bestehenden Ndd. u. erneute Dest. Ausbeute: 27 g aus 2475 g Rohöl. Aus den Auszügen gewonnenes Cineol war unrein u. von purpurfarbener Fluorescenz. —  $\alpha$ -Nitrit des *l*- $\alpha$ -Phellandrens,  $C_{10}H_{16}O_2N_2$ , aus 25 cem Phellandren, 150 cem PAe. u. einer 44%<sub>ig.</sub> wss. Lsg. von  $NaNO_2$  bei 0°, Zusatz von Eg., Digerieren der festen M. mit A., sd. Aceton + Ä. u. schnelles Umlösen aus sd. Aceton so lange, bis F. 121–122° ist. Reine Verb. ist einige Wochen haltbar, Rohprod. wird schnell zers. unter B. eines gelben Öles. Ausbeute weniger als 5 g. — Mutarotation des  $\alpha$ -Nitrits bei 20°. Wird in einer graph. Darst. für Lsgg. von Chlf. (0,3765 g in 30 cem), Bzl. (0,3762 g in 30 cem) u. Aceton (0,2515 g in 20 cem) wiedergegeben. Die Werte für  $[\alpha]_D^{20}$  waren in Chlf. +142,6° nach 5, +132,3° nach 29, +123,9° nach 49, +78,1° nach 372 Min., –54,3° nach 72, –67,3° nach 121, –80,1° nach 194 Stdn., weiterhin konstant. In Bzl. +234,4° nach 5, +220,9° nach 20, +209,7° nach 40, 189,0° nach 75 Min., –42,7° nach 95, –101,7° nach 308, –103,3° nach 333 Stdn., von hier ab konstant. In Aceton +165,9° nach 5, +147,1° nach 80, +140,4° nach 133, +110,1° nach 353 Min., +4,8° nach 102, –19,9° nach 148, –49,3° nach 338 Stdn., weiterhin konstant. Danach ist zur Reinigung der Verb. Aceton das beste Lösungsm. In konzentrierteren Lsgg., 0,7517 g in 30 cem Chlf., wurde der Gleichgewichtswert –70,0° schon nach 120 Stdn. erhalten, in verdünnteren Lsgg. betrug dieser Wert –104,4°, aber erst nach 555 Stdn. Die farblosen Lsgg. werden während des Verlaufs der Mutarotation schwach gelb, die konzentrierteren Chlf.- u. Acetonlsgg. tief orangerot. Nach Erreichung des Gleichgewichts wird durch Verdampfen des Lösungsm. ein gelbes Öl, vor diesem Zeitpunkt auf diese Weise daneben kristallisiertes Nitrit erhalten. — Erhöhung der Temp. beschleunigt die Mutarotation erheblich. In Chlf. (0,2500 g in 20 cem) war  $[\alpha]_D^{20} = -27,2^\circ$  nach 5 Min., fiel weiter ab, stieg dann wieder u. fiel erneut ab bis zum konstanten Wert –58,4° nach 2,75 Stdn. Ähnliche Schwankungen wurden in Bzl. beobachtet,

wo der Wert  $-10,4^\circ$  nach 5 Min. u. der konstante Endwert  $-82,5^\circ$  nach 7 Stdn. war. In Aceton fiel der Wert von  $+49,6^\circ$  nach 5 Min. rasch ab bis  $-12,8^\circ$  nach 3,75 Stdn. Die Resultate sind graph. dargestellt. — Die Einw. von *Piperidin* auf die Mutarotation wurde bei  $20^\circ$  in denselben Lösungsm. (0,2500 g in 20 ccm) untersucht u. die Resultate bei Verwendung von  $1/100$ -n. u.  $1/10$ -n. *Piperidin*lsg. in 2 graph. Darst. wiedergegeben. Danach ändert sich bei  $1/100$ -n. Lsg. der Charakter der Mutarotation nicht wesentlich; nur in Aceton folgt dem anfänglichen starken Abfallen eine langsame Aufwärtsbewegung. Bei  $1/10$ -n. Lsgg. war der Einfluß bedeutend. In Chlf. wurden ähnliche Schwankungen beobachtet wie ohne *Piperidin* durch Erhöhung der Temp. auf  $60^\circ$ . In Bzl. fiel der Wert für  $[\alpha]_D$  erst etwas, um dann auf  $+91,2^\circ$  nach 48 Stdn. zu steigen. In Aceton war nur eine schnelle Aufwärtsbewegung bis zum konstanten Wert  $+100,4^\circ$  nach 3 Stdn. zu konstatieren. — Vff. erläutern dann weiterhin an  $[\alpha]_D$ -Werten von Nitriten, deren F. unter dem des reinen Nitrits liegt (bis  $108^\circ$ ), die Unbrauchbarkeit der polarimetr. Kontrolle von Phellandrennitrit zur Diagnose von Phellandrenen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1657—70. Sidney, Univ.)

BOCK.

**W. Schlenk**, *Beiträge zur Chemie der freien Radikale und über den wechselnden Affinitätswert der Kohlenstoffbindung*. Kurze Übersicht der Ergebnisse der Arbeit von SCHLENK u. MARK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2285; C. 1922. III. 1340). (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 561—64. 1922. Berlin.)

BEHLE.

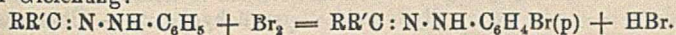
**A. García Banus** und **J. Guiteras**, *Untersuchungen über Diphenyl-derivate*. V. *Nitrooxydiphenyle*. (IV. vgl. Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 479; C. 1923. III. 1157.) Die Konst. der bisher dargestellten Nitrodiphenyle ist nicht bekannt. — Aus *p-Oxydiphenyl* (F. =  $163-165^\circ$ ; Kp.<sub>705</sub> =  $195-200^\circ$ ) erhält man mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,24) bei gewöhnlicher Temp. nur *3,5-Dinitro-4-oxydiphenyl* (F. =  $154-155^\circ$ ), auch mit rauchender  $\text{HNO}_3$  (D. 1,52) in Eg. entsteht kein Mononitroderiv. Besser ist die Ausbeute an Dinitroderiv., wenn man eine Aufschlammung von *p-Oxydiphenyl* in Eg. mit rauchender  $\text{HNO}_3$  in Eg. behandelt: gelbe, in h. W. wl. Blättchen, l. in Ae. u. in Bzl., wl. in k. Eg., mit Alkali erhält man zinnoberrote, in k. W. wl. Salze; das Na-Salz krystallisiert wasserfrei oder mit 1 aq.; das Ag-Salz ist dunkelrot, mkr. Nadeln, unl. in k. W., wl. in h. Durch Red. mit Sn in  $\text{HCl}$ -Lsg. entsteht salzsaures *3,5-Diamino-4-oxydiphenyl*; die freie Base oxydiert sich an der Luft unter Schwärzung. Mit  $\text{KMnO}_4$  gibt das Chlorhydrat Benzoesäure. Mit einem Gemisch aus konz. u. rauchender  $\text{HNO}_3$  u. Oxydiphenyl erhält man beim Abkühlen *3,5,4-Trinitro-4-oxydiphenyl* (F.  $201-202^\circ$ ); gelbe mkr. Nadeln, wl. in A., Ä. u. k. Eg., l. in h. Eg. Na-Salz ein orangefarbiger, gelatinöser Nd. Oxydation mit h.  $\text{CrO}_3$ -Lsg. führt zu *p-Nitrobenzoesäure*. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 21. 126 bis 131. Barcelona. Univ.)

W. A. ROTH.

**G. L. Stadnikow**, *Die Reaktion zwischen Estern und magnesiumorganischen Verbindungen*. (V. Mitteilung.) (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 297).  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  u. Ameisensäureäthylester.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  aus 4,8 g Mg u. 34 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  in 150 ccm Ä. wurde unter gelinder Kühlung mit 11 g Ameisensäureäthylester versetzt u. 4 Stdn. zum Sieden erhitzt u. mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zers. Aus der Ätherschicht wurde ein Öl erhalten, das in  $\text{CH}_2\text{OH}$  gel. wurde. Es schieden sich langsam Krystalle von *Dibenzhydryläther*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}$ , F.  $108-109^\circ$  ab. Gleichzeitig entstand *Benzhydryläthyläther*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$ , Kp.<sub>10</sub>  $160-161^\circ$ , der jedoch nicht rein erhalten werden konnte wegen geringer Ausbeute. Um die B. von *Benzhydryljodid* als Zwischenprod. zu beweisen, hat Vff. Überschuß von Mg genommen. Hierbei muß *Benzhydryljodid* mit Mg Alkoholat mit 15 g Ameisensäureäthylester 40 Stdn. zum Sieden erhitzt. Hierbei entstanden 5 g *Triphenylmethylsuperoxyd*,  $\text{C}_{66}\text{H}_{50}\text{O}_2$ , F.  $185-186^\circ$  (aus Bzl.) neben *Triphenylcarbinol* u. seinem Äthyläther. Als Zwischenprod. war hierbei *Triphenyljodmethan* entstanden u. reagierte mit Mg unter B. von Hexa-

phenyläthern, welches in *Triphenylmethylperoxyd* oxydiert wurde. — Jodmagnesiumalkoholat von Benzhydrol.  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  aus 5 g Mg u. 33 g  $\text{CH}_3\text{J}$  in 150 ccm Ä. wurde durch 36 g Benzhydrol in 160 ccm Ä. zers. u. das Alkoholat mit 30 g Ameisensäureäthylester 30 Stdn. zum Sieden erhitzt. Hierbei entstand 1 g *Tetraphenyläthan*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}$ , F. 208—209° (aus Benzhydryljodid u. Mg). Außerdem wurden 8 g Dibenzhydryläthyläther gebildet. Bei Verss. mit Überschuß von Mg entstand bedeutend mehr Tetraphenyläthan. Aus 3 g Mg, 9 g  $\text{CH}_3\text{J}$  in 50 ccm Ä. u. 9 g Benzhydrol in 50 ccm Ä. wurde entsprechend Alkoholat dargestellt u. dieses mit 10 g Ameisensäureäthylester 40 Stdn. zum Sieden erhitzt. Hierbei wurden 4,5 g Tetraphenyläthan erhalten, neben Dibenzhydryläthyläther. Aus 5 g Mg, 9 g  $\text{CH}_3\text{J}$  in 75 ccm Ä. u. 9 g Benzhydrol in 50 ccm Ä. wurde das Alkoholat dargestellt u. mit 15 g Essigester 40 Stdn. erhitzt. Außer 0,9 g Tetraphenyläthan konnte kein einheitliches Prod. isoliert werden, da starke Verharzung stattfand. — Zu allen Verss. wurde 1 g J zugesetzt, um einen Überschuß von  $\text{MgJ}_2$  zu haben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1875—81. 1917. Odessa.) OEHRN.

James Ernest Humphries, Edward Bloom und Roy Evans, *Die Einwirkung von Halogenen auf Phenylhydrazone*. Teil I. *Die Einwirkung von Brom*. Vff. untersuchten die Bromierung dieser Verbb. in trockenem  $\text{CCl}_4$  bei niedriger Temp. Bei nicht substituierten Phenylhydrazonen erfolgte in allen Fällen eine Rk. im Sinne der Gleichung:



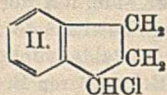
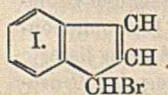
Doch hängt die Natur des Endprod. ab von der Stabilität der entstehenden Bromphenylhydrazone gegen die hydrolyt. Spaltung bewirkende HBr. Benzophenonphenylhydrazon wird wie angegeben bromiert, Acetaldehydphenylhydrazon lieferte das *Hydrobromid des p-Bromphenylhydrazins*. Bei weiterer Bromierung des *Benzophenonbromphenylhydrazons* wurde in den bromierten Phenylrest noch ein 2. Br-Atom in o Stellung zur N-Bindung eingeführt, bei der Benzaldehydverb. erfolgte zunächst analoge Substitution, doch konnte hier die Bromierung noch weitergeführt werden in dem Sinne, daß ein 3. Br-Atom in quantitativer Rk. am ursprünglichen Aldehydsauerstoffatom substituiert wurde. An der gleichen Stelle erfolgte der Eintritt eines 4. Br-Atoms bei der Einw. von Br auf den 2,4,6-Tribromphenylhydrazon des Benzaldehyds. — Das primäre Prod. bei diesen Rkk. war immer das Hydrobromid des bromierten Phenylhydrazons, das auch erhalten werden konnte durch Einw. von trockenem HBr Gas auf die Lsg. des Bromphenylhydrazons in  $\text{CCl}_4$  oder Bzl. Eine B. von Verbb. des von JAMES u. JUDD (Journ. Chem. Soc. London 105. 1427; C. 1914. II. 627) gefundenen Typs wurde nicht beobachtet. Aus der Tatsache, daß *Benzophenon-2,4-dibromphenylhydrazon* mit Br kein Additionsprod., wohl aber mit HBr ein Hydrobromid gibt, schließen Vff. auf Substitution im Verlaufe der Rk. Ähnliches Verh. zeigten *Benzophenon-2,4,6-tribromphenylhydrazon* u. die bromierten Verbb. der Benzaldehyddibrom- u. Tribromphenylhydrazone. — Das von MEYER (LIEBIGS Ann. 272. 215; C. 93. I. 25) aus Br u. Acetophenylhydrazon erhaltene, angebliche *Hydrobromid des 3,4-Dibromphenylhydrazins* ist nach Feststellungen der Vff., das aus dem Hydrobromid des Aceton-p-bromphenylhydrazons entstandene *p-Bromphenylhydrazin* vom gleichen F. Die Rk. verläuft n. im Sinne obiger Gleichung.

Experimentelles. Ausführung der Bromierung durch Anwendung äquimolekularer Mengen von Br u. Phenylhydrazon, Rk-Temp. — 5° bis — 10°. In einigen Fällen entstanden Additionsverbb. von einem Mol. Br u. einem Mol. Phenylhydrazon, Pulver, leicht zus. in Ggw. von W. oder A. unter B. der beschriebenen, bromierten Verbb. — *p-Bromphenylhydrazin*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Br}_2$ , aus Lg. Nadeln, F. 74°. Wurde außerdem zu Vergleichszwecken hergestellt aus p-Nitranilin über 1-Amino-2-brom-4-nitroblz., 1,2-Dibrom-4-nitroblz. u. 1,2-Dibrom-4-aminoblz. (Red. mit Sn + HCl) —

*Benzaldehyd-3,4-dibromphenylhydrason*,  $C_{15}H_{10}N_2Br_2$ , schwachgelbe Nadeln, F. 127°. — *Benzophenon-3,4-dibromphenylhydrason*,  $C_{19}N_2Br_2$ , gelbe Nadeln, F. 157°. — *Benzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrason*, F. 99°. *Bromierte Verb.*,  $C_6H_5 \cdot CBr \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_3Br_2-2,4$ , Nadeln, F. 114°. Wird durch Eg. u. Zn-Staub zu *2,4-Dibromanilin*, F. 179°, reduziert. — *Bromierungsprod. von Benzaldehyd-2,4,6-tribromphenylhydrason*, F. 113°. Hydrobromid,  $C_{18}H_8N_2Br_4 \cdot HBr$ , sehr stabil. — *Benzophenon-p-bromphenylhydrason*, schwachgelbe Nadeln, F. 118°. — *Benzophenon-2,4-dibromphenylhydrason*, F. 107°. Hydrobromid,  $C_{19}H_{12}N_2Br_2$ , haltbar an trockener Luft. — *Acetophenon-p-bromphenylhydrason*, F. 109°, neben dem *Hydrobromid von p-Bromphenylhydrasin* aus Br u. Acetophenonphenylhydrason. — *p-Bromphenylhydrasinhydrobromid* aus Br u. Acetylphenylhydrasin, Aufslg. des zuerst gebildeten u. aus dem Hydrobromid,  $C_8H_{10}ON_2Br_2$ , bestehenden Nd. in sd. A. u. Zusatz von Ä. — *Acetyl-p-bromphenylhydrasin*, F. 161°, aus dem Hydrobromid u. verd. NaOH-Lsg. — *Acetyl-2,4-dibromphenylhydrasin*, F. 146°, neben *2,4-Dibromphenylhydrasinhydrobromid* aus vorst. Verb. u. Br oder aus Acetylphenylhydrasin u. 2 Mol. Br. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1766–72. Aberdeen, Univ.)

BOCK.

Ch. Courtot und A. Dondelinger, *Über einige neue sekundäre Basen der Indenreihe*. Das  $\alpha$ -Brominden (I.) reagiert schon bei Zimmertemp. mit primären Aminen (2 Mol.) unter B. sekundärer Basen. *Indenylphenylamin*, hellbräunliche Blättchen aus A., F. 74–75°. Die Beweglichkeit des Br wird auf die Nachbarschaft der Äthylenbindung — wie beim Allylbromid — zurückgeführt. — Überraschend ist



jedoch, daß auch das  $\alpha$ -Chlorinden (II.) von WEISSGERBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1444; C. 1911. II. 206) die gleichen Kondensationen mit fast derselben Leichtigkeit eingeht, unter B.

sekundärer Basen von bisher nicht bekanntem Typus. Die Nachbarschaft der Doppelbindung kann also für die Beweglichkeit des Halogens nicht das Entscheidende sein. Teilweise dürfte die Phenylgruppe als Ursache in Frage kommen. Da jedoch im  $C_6H_5CH_2Cl$  das Cl viel fester haftet, muß dem Fünfring im ganzen eine spezif. Wrkg. zugeschrieben werden. Indenderivv. sind wahrscheinlich reaktionsfähiger als Indanderivv.; Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten werden darüber Aufschluß geben. — Die neuen Basen sollen alkyliert, aryliert u. auf Verwendbarkeit in der Farbstoffchemie untersucht werden. Mit Phenolen reagieren I. u. II. ebenfalls. — *Indanylphenylamin*,  $C_{15}H_{15}N$ . Aus II. mit 2 Mol. Anilin unter Kühlung. Aufarbeitung mit Ä. wie üblich.  $Kp_{15}$  202–203°, langsam kristallisierend, F. 40–41°. Gibt eine Nitroverb. — *Indanyl-p-tolylamin*,  $C_{18}H_{17}N$ . Diese Base läßt sich mit 5%ig. HCl aus der äth. Lsg. ausschütteln. Aus A., F. 64–65°. — *Indanyl-o-tolylamin*, F. 71°. — *Indanylxyllylamin*,  $C_{17}H_{16}N$ . Fl.,  $Kp_{17}$  218°. — *Indanyl-p-nitrophenylamin*,  $C_{18}H_{14}O_2N_2$ . Die Rk. vollzieht sich hier bei 60°. Goldgelbe Kristalle, F. 126–127°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 536–38.) LI.

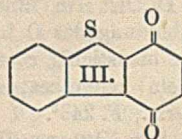
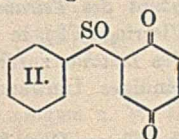
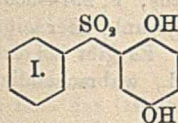
Karl W. Rosenmund, W. Kuhnemann und W. Lesch, *Über die genüßigte Bromierung organischer Substanzen*. Die vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1262; C. 1923. III. 386) angegebene Methode hat sich in einer Anzahl weiterer Fälle bewährt. Chinolinsulfat scheint sich als Bromüberträger besonders gut zu eignen. Eine Eg.-Lsg. von Pyridinsulfatdibromid ist zur maßanalyt. Best. der „Jodzahl“ in Fetten u. Ölen, des As u. Phenols verwendbar. — Zu der Notiz von KRAUSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1801; C. 1923. III. 852) bemerken Vf., daß ihnen die Empfehlung der Bromierung in Pyridin durch GRÜTTNER entgangen war. Dieses übrigens schon lange bekannte Verf. liefert indessen meist keine wohldefinierten Prodd., so daß das von den Vf. ausgearbeitete den Vorzug verdient.

Versuche. Im folgenden wird stets mit Chinolinsulfat gearbeitet. Entweder

man löst die zu bromierende Substanz mit Chinolin u. konz.  $H_2SO_4$  in Eg. u. läßt unter Kühlung  $Br_2$  zutropfen (a), oder — falls die Bromierung dabei zu weit geht — man gibt die Lsg. von Chinolin,  $H_2SO_4$  u.  $Br_2$  in Eg. zu der gekühlten Lsg. der Substanz (b). Stets kommen molekulare Mengen zur Verwendung. Ausbeuten sehr gut. — *Acetobrompyrogallol*,  $C_6H_2O_4Br + H_2O$ . Nach a. Krystalle aus Eg. + W., F.  $186^\circ$ . — *Triacetylverb.*,  $C_{14}H_{18}O_7Br + H_2O$ . Darst. in Pyridin. Aus verd. A., F.  $108^\circ$ . — *Acetobromresorcin*,  $C_6H_7O_3Br$ . Nach b. Ausschütteln aus äth. Lsg. mit Soda. Nadeln aus A. + W., F.  $139^\circ$ . — *Chloracetobrombrenzcatechin*,  $C_9H_6O_3ClBr$ . Nach a. Nadelchen aus Toluol, F.  $137^\circ$ . — Ebenso wurden dargestellt: *p-Bromphenol*, *p-Bromanilin* (mit Chinolinchlorhydrat), *4-Brom-1-naphthol*. — *3-Bromtyrosin*,  $C_9H_{10}NBr + 2H_2O$ . Nach b. Beseitigung des Eg. im Vakuum bei  $40^\circ$ , der  $H_2SO_4$  mit  $Ba(OH)_2$ , des Chinolins mit  $NH_3$  u. Ä. Nadeln aus W., F.  $223^\circ$  (Zers.), sl. in b. W., sl. in Eg., fast unl. in A., Ä., Bzl. Färbt Millons Reagens nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2042—44. Berlin.)

LINDENBAUM.

O. Hinsberg, *Über Derivate des Dioxydiphenylsulfons*. Auf Grund seiner Verss. mit dem 2- $\alpha$ -Naphthalinsulfon-1,4-dioxy-naphthalin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 28; C. 1919. I. 364) hat Vf. von dem einfacher gebauten *Phenyl-p-dioxyphenylsulfon* (I.) aus eine Anzahl Derivv. dargestellt, die er ebenfalls der Isoreihe im Sinne der S-Isomerie zurechnet. Bei hoher Temp. liefert I. ein Gemisch von II. mit wenig einer Verb. der wahrscheinlichen Konst. III. Die Trennung gelang bisher nicht, wohl aber nach der reduzierenden Acetylierung. Dabei bilden sich die Diacetylverb. der entsprechenden Hydrochinone, bei stärkerer Einw. wird gleichzeitig die SO-Gruppe von II. zu S reduziert. Dieses Sulfid wird zu einem Sulfon oxydiert, das von dem gewöhnlichen Diacetoxydiphenylsulfon verschieden ist u. bei der Verseifung gleich die Verb. II. liefert. Diese leichte Anhydrisierung unterscheidet das Isosulfon scharf vom n. Sulfon. — Die früher (l. c.) vorgeschlagenen Raumformeln werden auch auf diese Sulfone übertragen.

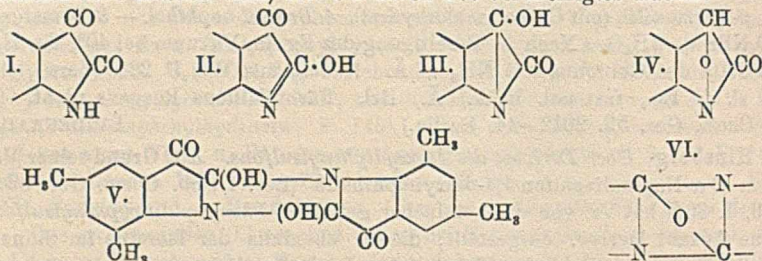


Versuche. *Isophenylsulfoxydichinon*,  $C_{13}H_8O_3S$  (II.), u. *Isodiphenylsulfidichinon* (III.). Einige g I. werden mit einigen mg  $P_2O_5$  kurz auf  $250-270^\circ$  erhitzt. Aus der Eg.-Lsg. fallen mit wenig W. zuerst hochschm. Prodd. aus. Dann bleibt ein Gemisch von II. mit ca. 10% III. Gelbbraune Nadelchen, F.  $80-85^\circ$ , ll. in Eg., Chlf., wl. in A., l. in w. NaOH. Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  grün. Nimmt fast genau 1 Mol. p-Nitrophenylhydrazin auf: gelbrotes Prod. — *Isodiacetoxydiphenylsulfid*,  $C_{16}H_{14}SO_4$ . Aus dem vorigen Verb.-Gemisch mit überschüssigem Acetanhydrid u. Zinkstaub (Wasserbad, 5 Stdn.). Mit W. fällen, mit w.  $CH_3OH$  trennen. Der ll. Teil ist obige Verb. Gelbe Nadelchen, F.  $65^\circ$ , meist ll. Das Verseifungsprod. bildet braune Nadelchen, F.  $75^\circ$ . — Der in  $CH_3OH$  unl. Teil ist *Isodiacetoxydiphenylsulfid*,  $C_{16}H_{12}SO_4$ . Gelbe Kryställchen aus Eg., F.  $126^\circ$ , ll. in Eg., Chlf. — *Isodiacetoxydiphenylsulfoxyd*,  $C_{16}H_{14}SO_5$ . Schuppen aus  $CH_3OH$ , F.  $95^\circ$ . Bildet sich auch durch Oxydation des obigen Sulfids mit 30%ig.  $H_2O_2$  in h. Eg. — *Isodiacetoxydiphenylsulfon*,  $C_{16}H_{14}SO_6$ . Aus dem Sulfid (oder Sulfoxyd) mit  $2\frac{1}{2}-3$  Mol.  $H_2O_2$  in Acetanhydrid (Wasserbad, 3-4 Stdn.). Schuppen aus  $CH_3OH$ , F. unter  $100^\circ$ , ll. in A., Eg., Chlf. Krystallisiert aus Chlf. + Lg. mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Chlf. Mit alkoh. NaOH bildet sich II. — *Diacetoxydiphenylsulfon*. Durch Acetylieren des n. Sulfons. Blättchen oder Prismen

aus verd. A., F. 129°. Wird zu n. Sulfon zurückverseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2008—12. Freiburg i. B.)

LINDENBAUM.

A. Hantzsch, *Über die angeblichen Isomeren in der Isatinreihe.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3180; C. 1923. I. 841.) Von den nach HELLER anzunehmenden Isomeren konnte in der früheren Abhandlung die Existenz des angeblich nur aus 5,7-Dimethylisatin (I.) erhältlichen freien Enols oder *Lactims* (II.) u. der aus ihm angeblich entstehenden Isomeren III. u. IV. mangels Materials noch nicht direkt widerlegt werden. Es wird jetzt gezeigt, daß die angeblichen Verb. II. u. IV. dimolekulare *Isatoide* sind, III. ein durch IV. verunreinigtes Lactim.



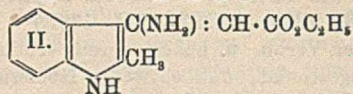
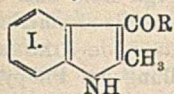
Das sog. Lactim ist *Tetramethylisatoid* (V.), F. 204—205° (Zers.), dessen Formel vielleicht unter Sprengung des Vierrings in eine Ketoenolformel mit NH übergeht, krystallisiert entgegen den Angaben HELLERS unverändert aus seinen Lsgg. in Chlf., Bzl., Aceton u. A., selbst aus geschm. Campher, ist in allen diesen Lösungsm. dimolar. Es löst sich in Alkalien mit bläulich-rotter Farbe u. kann durch sofortiges Ansäuern dieser Lsg. unverändert wiedergewonnen werden. Die Verschiedenheit des daraus durch  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  erhältlichen Monomethyläthers (F. 247°) von dem wahren Lactimäther (vgl. I. c.) wird auch durch opt. Unters. bewiesen. Das angebliche Isomere IV. ist ein inneres *Anhydrid des Tetramethylisatoids*, F. 297—300°, mit Brückenbindung des O in dessen Vierring (VI.), in wss. NaOH unl., aber mit alkoh. KOH die bläulich-rotten Salze des Isatoids zurückbildend. Es gibt bei Erhitzen in Eg. ein hellgelbes, sehr beständiges Umwandlungsprod., wahrscheinlich ein Acetylderiv., F. 243°.

Die von HELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1593; C. 1913. III. 438) bestrittene Ansicht des Vfs., daß alle Ag-Salze des Isatins durch  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$  primär in O-Benzoylderiv. übergehen, wird durch die B. des 5,7-Dimethylisatin-O-Benzoyl-esters aus dem nicht grauen, sondern bordeauxroten Ag-Salz des Dimethylisatins bei sorgfältigstem Ausschluß von W. u. Verwendung von reinem  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$  bewiesen, der im Gegensatz zu dem bekannten gelben N-Acylderiv. rot ist, F. 118 bis 119°, sich durch Eg. direkt zur ursprünglichen Ketoform des Dimethylisatins verseift. — Schließlich wird zum Teil unter Benutzung der eigenen Angaben HELLERS die Frage des angeblichen *Isatols* erörtert, dessen Existenz danach gleichfalls geleugnet werden kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2110—2119.) SPIEGEL.

Reinhard Saka, *Zur Kenntnis substituierter Indolderivate.* (I Mitteilung.) Vf. hat eine Unters. der Aldehyde u. Ketone der Indolreihe begonnen. Zunächst wurde das *Methylketol* (2-Methylindol) der Gattermannschen Aldehyd- u. Hoeschschen Keton-synthese unterworfen (vgl. dazu Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1194; C. 1923. III. 215). In die absol. äth. Lsg. der Komponenten (ohne Kondensationsmittel) wird HCl eingeleitet. Auf 1 Mol. Methylketol werden 2 Mol. Nitril angewendet, nur HCN im Überschuß. Das gebildete Aldimin-, bzw. Ketiminchlorhydrat wird mit sd. W., gewöhnlich unter Zusatz von etwas  $\text{NH}_3$ , zers. Die Ausbeuten sind meist recht gut. — 2-Methyl-3-formylindol,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}$  (I, R = H). Mit HCN. Nebenher bilden sich Farbstoffe. Nadeln aus verd. A., F. 198—199°, wie das auf anderen Wegen



mehrfach erhaltene Prod. — *2-Methyl-3-acetyländol*,  $C_{11}H_{11}ON$  (I, R =  $CH_3$ ). Mit  $CH_3CN$ . Aus verd. A., F. 195–196°, wie verlangt. Ausbeute nur 33%. — *2-Methyl-3-benzoyländol*,  $C_{16}H_{15}ON$  (I, R =  $C_6H_5$ ). Mit  $C_6H_5CN$ . Das Ketiminchlorhydrat bildet citronengelbe Krystalle, das Keton Nadeln aus verd. A., dann Essigsäure, F. 181–182°, ll. außer in W., Lg.,  $CS_2$ , Bzl. — *2-Methyl-3-phenyläthanonindol*,  $C_{17}H_{15}ON$  (I, R =  $CH_2 \cdot C_6H_5$ ). Mit  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ . Gelbliche Nadeln aus verd. A., dann Essigsäure, F. 196–197°, ll. in A., Eg., Aceton, Pyridin, sonst wl. bis unl. — *2-Methylindol-3-aminoacrylsäureäthylester*,  $C_{14}H_{16}O_2N_2$  (II). Mit  $CNCH_3$ .



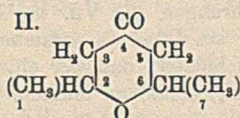
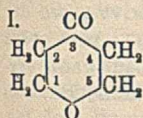
$CO_2C_2H_5$ . Das Ketiminchlorhydrat, dunkelgelbgrün schillernde Nadeln, wird eben mit verd. Alkali oder  $NH_3$  aufgekocht, sonst tritt völlige Zers. ein. Das Ketimin, dessen Konst. jedoch noch nicht feststeht, bildet gelbgrüne Nadeln aus A., F. 135°, ll. außer in W. u. Lg. Gibt ein Chloroplatinat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2058 bis 2062. Wien.)

LINDENBAUM.

**Max Bergmann und Erwin Brand.** *Über die Umlagerung von Acylresten bei Aminoalkoholen. Studien zur Chemie der Proteine.* — I. (Collegium 1923. 145 bis 51. — C. 1923. III. 383.)

BUGGE.

**W. Borsche und K. Thiele,** *Über Tetrahydro- $\gamma$ -pyrone.* II. (I. vgl. BORSCHÉ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 682; C. 1915. I. 1171.) Die Gewinnung dieser Verbindungsklasse mittels katalyt. Hydrierung bereitet noch Schwierigkeiten; 10 g  $\gamma$ -Pyrone bezw.  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl- $\gamma$ -pyrone brauchen zur Aufnahme der berechneten Menge  $H_2$  2 Tage bezw. 2 Wochen. — Derivv. des Tetrahydro- $\gamma$ -pyrons



(3-Ketopentan-1,5-oxyds) (I). *3-Oximinopentan-1,5-oxyd*,  $C_6H_9O_2N$ . Aus I. mit  $NH_2OH, HCl$  u.  $Na_2CO_3$  Wasserbad, 1 Stde.). Nadeln aus Ä., F. 87–88°, ll. außer in PAe. — *3-Aminopentan-1,5-oxyd*,  $C_6H_{11}ON$ .

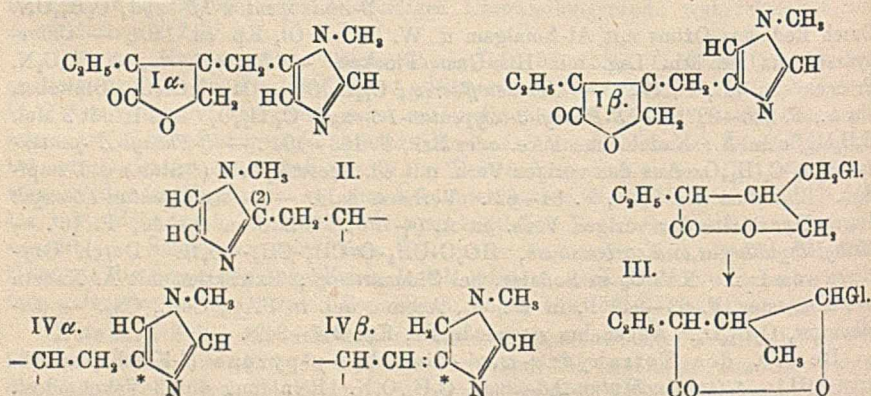
Durch Red. des Oxims mit Al-Amalgam u. W. in Ä. Öl, Kp. ca. 140°. — Chlorhydrat, aus der äth. Lsg. mit  $HCl$ -Gas. Flocken. — *Benzoylverb.*,  $C_{12}H_{15}O_2N$ . Prismen aus W., F. 172°. — *Harnstoffderiv.*,  $C_{12}H_{15}O_2N$ . Mit  $KCNO$ . Blättchen aus A., F. 226–227°. — *3-Phenyl-3-oxypentan-1,5-oxyd*,  $C_{11}H_{14}O_2$ . Aus I. mit 2 Mol.  $C_6H_5MgBr$  in Ä. Nadeln aus PAe. oder Bzl., F. 103–104°. — *3-Phenyl-2<sup>2</sup>-penten-1,5-oxyd*,  $C_{11}H_{12}O$ . Aus der vorigen Verb. mit sd. Acetanhydrid (3 Stdn.) u. Dampfdest. Blättchen aus PAe., F. 61–62°. Verharzt bald. — *3-Phenylpentan-1,5-oxyd*. Durch Hydrieren der vorigen Verb. in A. (+ Pd). Blättchen aus A., F. 46°. — *Methyläthyläther- $\alpha, \omega$ -dicarbonsäure*,  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Durch Oxydieren von I. mit  $KMnO_4$  in Sodalsg. bei Zimmertemp., Extraktion mit Ä. Nadeln aus Essigester, F. 93–94°, ll. in W., A., Aceton, unl. in PAe., Chlf.,  $CS_2$ . — *Diäthylester*,  $C_9H_{16}O_4$ . Angenehm riechende Fl., Kp. 247–249°.

Derivv. des Tetrahydro- $\alpha, \alpha'$ -dimethyl- $\gamma$ -pyrons (4-Ketoheptan-2,6-oxyds) (II). *4-Oximinheptan-2,6-oxyd*,  $C_7H_{10}O_2N$ . Reinigung durch Vakuumdest. Nadeln aus W., F. 82–83°, Kp. 788 210–220°, sll. in  $CH_3OH$ , Ä. — *Benzoylverb.*,  $C_{14}H_{17}O_2N$ . Prismen aus  $CH_3OH + W.$ , F. 93°. — *4-Aminoheptan-2,6-oxyd*,  $C_7H_{10}ON$ . Chlorhydrat sehr hygroskop. — *Benzoylverb.*,  $C_{14}H_{17}O_2N$ . Nadelchen aus verd. A., F. 189–190°. — *4-Oxyheptan-2,6-oxyd*,  $C_7H_{14}O_4$ . Durch Red. von II. mit  $Na_2$  in feuchtem Ä. u. nachfolgende Dest. Kp. 190°. Nadeln aus PAe., F. 48–49°. Mit konz.  $HCl$  bei 100° scheint die  $OH$ -Gruppe durch  $Cl$  ersetzt zu werden. — *4-Methyl-4-oxyheptan-2,6-oxyd*,  $C_8H_{16}O_4$ . Aus II. mit 2 Mol.  $CH_3MgJ$ . Öl, Kp. 18 86

bis 88°. Gibt mit sd. Acetanhydrid nicht das Heptenoxyd, sondern die *Acetylverb.*,  $C_{10}H_{18}O_3$ , Öl,  $Kp_{16}$  95—100°. — *4-Phenyl-4-oxyheptan-2,6-oxyd*,  $C_{11}H_{18}O_3$ .  $Kp_{14}$  152 bis 156°. Prismen aus A., F. 101—102°. — *4-Phenyl- $\Delta^3$ -hepten-2,6-oxyd*,  $C_{11}H_{18}O$ . Öl,  $Kp_{13}$  133—136°, mit Wasserdampf flüchtig. — *4-Phenylheptan-2,6-oxyd*,  $C_{11}H_{18}O$ . Öl,  $Kp_{15}$  125—127°, beständig gegen  $KMnO_4$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2012 bis 2015. Göttingen.)

LINDENBAUM.

Max und Michel Polonovski, *Neue Untersuchung in der Pilocarpinreihe*. V. *Isomerie des Pilocarpins und des Isopilocarpins*. (IV. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 1204; C. 1923. III. 1367.) Vff. diskutieren die Isomeriemöglichkeiten beider Verbb. u. haben bereits früher den Ansichten von PINNER, bezw. JOWETT beigestimmt, daß entweder Isomerie infolge Stellung des Pilopylradikals im Glyoxalinring (I.  $\alpha$  u.  $\beta$ ) oder Stereoisomerie der  $\alpha$ -C-Atome im Pilopinring vorläge. Da aber die Annahmen sowohl von PINNER, wie von JOWETT nicht mit allen Rkk. der Verbb. in Einklang stehen, suchen Vff. nach neuen Konstitutionsbeweisen. — 1. Pilopinring in 2-Stellung (II): Es spricht dafür die direkte B. von Homopilopsäure aus den Nitroderiv., dagegen das Entstehen von Methylharnstoff während der Oxydation mit  $KMnO_4$ . — 2. Wanderung der A.-Gruppe innerhalb der Pilopylgruppe (III): Erklärt die verschiedenen Prodd. bei der Oxydation mit  $CrO_3$ -Mischung u. die verschiedenen Esterifizierungsgeschwindigkeiten mit A. u.  $HCl$ , ist aber unvereinbar mit der B. der Pilopinsäure aus Isopilocarpin. — 3. Wechsel der Doppelbindung am verbindenden C-Atom (IV.), läßt die B. von Homopilopsäure aus  $\alpha$ , die von Pilopsäure aus  $\beta$  erwarten, während beide gleichzeitig entstehen. Auch läßt sich auf keine Weise Anlagerung von H erzielen. Indessen betrachten Vff. Form  $\beta$  als tautomeres Zwischenprod., beim Abbau der beiden Nitroderiv. — 4. Die Annahme einer Wanderung des  $CH_3$  von N(1) zu N(3) ist nicht möglich nach den Erfahrungen der Vff. bei Nitroderiv., wo der Austritt von  $CH_3NH_2$  stattfindet, bevor ein Isomeres entstehen kann. Auch wäre die Gruppierung der Isomeren so verschieden, daß bei einem Abbau ganz verschiedene Prodd. (Methylamin, bezw.  $NH_3$ ) entstehen müßten, wofür keine Beweise vorhanden sind.



Vff. prüfen weiter die Behauptung PINNERS, daß bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  das Pilocarpin mehr O absorbiere als das Isomere, worin jener eine Stütze seiner Ansichten sah. Vff. konnten dagegen eine fast völlige Gleichheit sämtlicher Rkk. feststellen. Da eine verschiedene Anordnung der Gruppen im Glyoxalinring aber auffallende Unterschiede der Rkk. mit sich bringen müßte, lehnen Vff. die Stellungsisomerie ab.

Die Mittel, um eine Umwandlung des Pilocarpins in das Isomere (stabile Form)

zu erreichen, sind: die Wärme für neutrale, saure oder alkal. Lsgg., sowie für den festen Zustand, besser noch Na Äthylat, welches eine genaue Beobachtung des Rk-Stadiums zuläßt. Dieses Mittel wird zu Verss. angewandt bei 1. Pilocarpin, bezw. Nitropilocarpin, 2. Salzen u. Estern. Zu 1. Schon Spuren  $C_8H_8ONa$  isomerisieren völlig, während molekulare Mengen noch eine Öffnung der Lactonform bewirken, die der Isomerisation zwangsläufig folgt. Zu 2. Da die saure u. alkoh. Gruppe geschützt ist, tritt keine Isomerisation ein, woraus hervorgeht, daß letztere in der Kälte nur bei intakter Lactongruppe vor sich geht. Vff. sehen in der katalyt. Wrkg. des Äthylats einen Beweis für die Stereoisomerie u. bezeichnen als ihren Sitz die Gruppe  $CO \cdot O \cdot CH_3$ . Als Konstitutionsformel wird I $\beta$ . angesehen, die am besten der B. von Pilopinsäure aus Dibromisopilocarpin entspricht. Von den fraglichen Arten der Stereoisomerie wählen Vff. die einer teilweisen Racemierung eines der  $\alpha$ . C-Atome, u. zwar das der Gruppe  $CH_2 \cdot O$  benachbarte. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 1314—30. 1922.)

Bock.

## E. Biochemie.

### 1. Pflanzenchemie.

Hans Pringsheim und Walter Fuchs, *Über den bakteriellen Abbau von Ligninsäure*. Die durch alkal. Kochung von Kiefernholz gewonnene Ligninsäure wurde, vorteilhaft als  $NH_4$ -Salz, gel. u. mit Walderde, bezw. mit Abimpfungen von einem damit beimpften Gemisch infiziert. Es ergab sich energ. Angriff. Bei einem 2 $\%$ ig. Ansatz wurden durch Säurefällung nur 60%, bei einem 1 $\%$ ig. nur 40% wiedergewonnen, durch Elementaranalyse u. Best. des  $CH_2O$ -Gehaltes als verschieden vom Ausgangsmaterial erwiesen, auch bis zu 50% in A. l. Besonders in diesem l. Teil hatte der  $CH_2O$ -Gehalt ab-, der C-Gehalt beträchtlich zugenommen, was im Sinne der Theorie von FISCHER u. SCHRADER über Entstehung der Kohle verwertet werden kann. Die im Ausgangsmaterial noch vorhandenen Pentosane (ca. 6%) waren fast völlig beseitigt. — Nach Unterss. von Stefanie Lichtenstein waren auf dem ligninsäuren  $NH_4$  in Ggw. rein anorgan. Nährsalze nur wenige Bakterienarten, darunter 2 aerobe gediehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2095—97. Berlin, Univ.)

SPIEGEL.

Hartwig Franzen und Ernst Keyssner, *Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen*. XXIX. Mitteilung. *Über einige wasserlösliche Bestandteile der Blätter der Brombeere (Rubus fruticosus)*. (XXVIII. vgl. FRANZEN u. KAISER, Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 80; C. 1923. III. 1169.) Mit der Esterhydrazidmethode ließen sich aus dem wss. Extrakt von 50 kg Brombeerblätter folgende Säuren nachweisen: Milchsäure ca. 0,8%, Bernsteinsäure ca. 0,009%, Äpfelsäure ca. 0,00015%, Oxalsäure ca. 0,0003%. Aus den höheren Fraktionen konnten noch 8 g unbekanntes Hydrazid isoliert werden, aus dem Pb-Nd. ein in A. unl. Hydrazid vom F. 181 bis 182° u. ein aus A. in langen Nadeln krystallisiertes Hydrazid vom F. 201—202°, das mit dem vorigen nicht identisch ist; verfilzte Nadelchen aus A., die Benzylidenverb. schmilzt bei 178°. Außerdem wurde Inosit nachgewiesen u. 4 g eines aus W. + A. in prismat. Nadeln krystallisierenden Cu-Salzes einer noch nicht bestimmten Säure aus dem in Bzl. lösl. Teil des Ätherextraktes des Filtrats vom zweiten Bleind. Es wird für möglich erachtet, daß der relativ hohe Gehalt an Milchsäure auf einen gestörten Atmungsvorgang oder auf eine Gärung beim Trocknen der Blätter zurückzuführen ist. (Ztschr. r. physiol. Ch. 129. 309—19. Karlsruhe, Techn. Hochschule.)

GUGGENHEIM.

John Lionel Simonsen, *Über die Bestandteile einiger indischer ätherischer Öle*. XI. *Das ätherische Öl der Blätter von Cupressus torulosa, Don.* (IX. u. X. vgl. Indian Forest Records 9. Teil 8.) Vf. hat dem äther. Öl aus den Blättern von

*Cupressus torulosa* Don. (Himalaja-Cypresse) eine eingehende Unters. gewidmet, deren Einzelheiten sich der Wiedergabe an dieser Stelle entziehen. Das hellbraune, wohlriechende, in einer Ausbeute von 0,5–0,8% gewonnene Öl weist folgende Konstanten auf:  $D_{20}^{20}$  0,87,  $n_D^{20} = 1,479$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +41,72^\circ$ , SZ. = 0,68, VZ. = 10,71, AZ. = 41,4. Die tief sd. Fraktionen bestehen wesentlich aus *d*-Sabinen, begleitet von *α*-Pinen, *Dipenten* u. *Terpinen*, die hoch sd. Fraktionen hauptsächlich aus 2 *Sesquiterpenen*, einem rechts- u. einem linksdrehenden. Im Vorlauf der letzteren wurden ferner *cis*-*Terpinhydrat*, *trans*-*Terpin* u. *1,4*-*Terpin*, im Nachlauf ein linksdrehender *Sesquiterpenalkohol* festgestellt. Bemerkenswert ist die Auffindung des *trans*-*Terpins*, da sie auf die Ggw. des bisher in keinem äth. Öl beobachteten *γ*-*Terpineols* schließen läßt, aus dem jenes durch Hydratation entsteht. Die B. von *1,4*-*Terpin* setzt die Ggw. von *Δ*-*Menthen-4-ol* voraus. Doch waren beide Substanzen experimenteller Schwierigkeiten halber nicht festzustellen. — Von Säuren (frei oder gebunden) enthält das Öl mit Sicherheit *Propion*-, *Capron*- u. *Laurin*-säure. (Indian Forest Records 10. Teil 1. 10 Seiten. Dehra Dun; Sep. v. Vf.) LI.

Richard Kuhn, *Über die spezifische Natur und den Wirkungsmechanismus kohlenhydrat- und glykosidspaltender Enzyme*. Vortrag, geh. vor der Münchener Chem. Ges. am 1. 3. 1923. Zusammenfassender Überblick über die Ergebnisse der von WILLSTÄTTER, KUHN u. Mitarbeitern (vgl. z. B. KUHN, Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 57; C. 1923. III. 1173) ausgeführten Untersuchungen. (Naturwissenschaften 11. 732–42. München.)

GUGGENHEIM.

Carl Neuberg, *Über Sulfatase*. I. Mitteilung. K. Kurono, *Über die enzymatische Spaltung der Phenolätherschwefelsäure*. Das auf Grund theoret. Erwägungen in Bakterien u. Pilzen vermutete Enzym, das den Paarling von Phenol u.  $H_2SO_4$  in diese Bestandteile zu spalten vermag, wurde zunächst in *Aspergillus oryzae* (Takadiastase) aufgefunden u. Sulfatase genannt. (Biochem. Ztschr. 140. 295–98. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therap. u. Biochem.) SPIEGEL.

## 2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

L. Lapique und T. Kergomard, *Über die Säuerung durch Asphyxie bei den Spirogyren; morphologische Reaktionen*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 512; C. 1922. III. 1303.) Während durch die Tätigkeit des Chlorophylls am Lichte das Milieu der Algen alkal. wird, tritt bei länger dauerndem Lichtabschluß eine saure Rk. auf. Das Maximum der Rk. lag nach 48–60 Stdn. bei  $pH = 5,6–5,4$ . (C. r. soc. de biologie 88. 1081–83.)

LEWIN.

Tetsugora Takahata, *Über die Bildung der Bakterienurease*. Die von JACOBY (Biochem. Ztschr. 81. 332; C. 1917. II. 175) festgestellte Steigerung der B. von Urease in Proteuskulturen durch *Leucin* hat ihr Optimum beim Neutralpunkt u. fällt von diesem mit steigender oder fallender  $[H^+]$  nur langsam ab. (Biochem. Ztschr. 140. 166–67. Berlin, Krankenh. Moabit.)

SPIEGEL.

Tetsugora Takahata, *Über die Gewinnung einer Urease-Enzymlösung aus Bakterien*. Es handelt sich um Verss., das nach JACOBY (Biochem. Ztschr. 84. 354; C. 1918. I. 454) aus Proteusbakterien gewinnbare Enzym in l. Form zu bringen. Dies gelang durch Extraktion der getrockneten Bakterien mit Phosphatmischungen verschiedener  $[H^+]$  oder mit SÖRENSENS Glykokoll-NaOH-Mischung. Die Lsgg. waren zwar trübe, aber, mit Toluol gesätt., nach Zentrifugieren u. 2 maligem Filtrieren wirksam. Ausschütteln der fl. Kulturen mit  $CH_2Cl_2$  oder Fällung derselben mit  $CH_2O$  gab keine wirksamen Präparate. Solche Kulturen waren für sich nach Sättigung mit Toluol in geringem Maße wirksam, aber nicht mehr nach Filtration. (Biochem. Ztschr. 140. 168–70. Berlin, Krankenh. Moabit.)

SPIEGEL.

O. Fernández und T. Garméndia, *Die Produktion von oxydierenden Fermenten*. Die Vf. arbeiten mit *Bact. coli* u. bestimmen die Mengen *Katalase* u. *Peroxydase*,

die in verschiedenen Medien erzeugt wird. a) Bouillonkulturen mit Luftzutritt. Die meiste Katalase wird mit Lävulose u. einer der folgenden Aminosäuren erzeugt: Alanin, Asparagin, Glykokoll, Tyrosin, ferner milchsaures Ammon. Lävulose + Leucin gibt keine Katalase. — b) Bouillonkulturen ohne Luftzutritt. Peroxydase wird regelmäßig nur mit Mannit erzeugt, Katalase in allen Kombinationen von Aminosäuren u. Zuckerarten sehr wenig oder gar nicht. — c) Kulturen in synthet. Medien unter Luftzutritt. [0,5 g NaCl, 0,2 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0,5 g Aminosäure, 2 g Kohlehydrat in 100 g W.] Auch ohne Kohlehydrate bildet sich mit Alanin u. mit Ammonlactat etwas Peroxydase u. Katalase; in Tyrosin u. Glykokoll gedeiht *Bact. coli* unter diesen Verhältnissen nicht. Bei Zusatz von 2% Kohlehydrat wird pH durch Kreidzugabe hoch gehalten; die Peroxydase-Produktion bleibt unter allen Umständen niedrig; die meiste Katalase bildet sich wieder mit Alanin + Lävulose, Asparagin + Lävulose, weniger mit Glykokoll oder Tyrosin + Lävulose. Mit Leucin bildet sich kein oxydierendes Ferment, unabhängig davon, ob man l- oder d-l-Leucin verwendet. Mit Ammonlactat bildet sich, namentlich bei Zugabe von Lävulose, etwas Katalase, aber keine Peroxydase. — d) Kulturen in synthet. Medien unter Luftausschluß. Nur kleine Mengen Ferment werden gebildet, bei Ggw. von Galaktose u. Glycerin, von Alanin, Glykokoll u. Tyrosin gar keines. Die Menge Ammoniak wird (meist colorimetr.) bestimmt, die das *Bact. coli* in synthet. Nährfl. aus den Aminosäuren frei macht. Die Zers. der Aminosäuren ist bei Luftausschluß kleiner als bei Luftzutritt, es handelt sich stets nur um Zehntel mg. Bei Luftausschluß wird das Alanin am stärksten umgewandelt. (*Anales soc. espanola Fis. Quim* 21. 166—80. Madrid.)

W. A. ROTH.

C. Neuberg und A. v. May, *Die Bilanz der Brenztraubensäuregärung*. Von den Enzymen der Hefezelle wirkt auf Brenztraubensäure die Carboxylase unter B. von  $\text{CO}_2$  u.  $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$  u. auf diesen die Carboligase unter Aufbau längerer C-Ketten, indem z. B. aus 2 Mol.  $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$  1 Mol. Acetoin,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ , entsteht. In beiden Fällen wird für 1 Mol. Brenztraubensäure 1 Mol.  $\text{CO}_2$  in Freiheit gesetzt. Acetoin geht zwar bei Dest. teilweise mit  $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$  zusammen über u. wird auch bei der Best. nach RIPPER-FÜRTH (Bindung an Disulfit u. Jodometr. Titrierung) als scheinbarer Acetaldehyd mitbestimmt, wird aber im Gegensatz zu diesem durch Dimedon (Dimethylhydroresorcin) nicht gefällt, kann auch direkt im Gärgut durch Abscheidung in Form des in h. A. unl. p-Nitrophenylosazons (F. 316°) bestimmt werden, wobei eine durch Vers. an Lsgg. der reinen Verb. zu ermittelnde Korrektur wegen der niemals völlig quant. Ausbeute angebracht wird. Mit Hilfe dieser Methoden u. Best. der unveränderten Brenztraubensäure konnte festgestellt werden, daß sowohl bei Vergärung mit frischen Hefen als bei zellfreier Gärung die Summe von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$  u. Acetoin annähernd der Menge der vergorenen Brenztraubensäure gleich ist. Bei Ggw. von Sulfit bleibt die Kondensation von  $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$  zu Acetoin fast völlig aus, so daß fast die der vergorenen Brenztraubensäure entsprechende Menge Aldehyd als solcher gefunden wird. (*Biochem. Ztschr.* 140. 299—314. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM Inst. f. exp. Therap. u. Biochem.) SP.

E. Bossan und H. Roset, *Über die Kultur des Tuberkelbacillus in durchlüftetem Milieu*. (Vgl. BOSSAN u. BAUDY, C. r. soc. de biologie 87. 954; C. 1923. II. 125.) Bei der Methode wird der Nährboden mittels Aspiration von Luft durchlüftet. Es ist damit die Möglichkeit gegeben, die Tuberkelbacillen direkt im Blute zu züchten. (C. r. soc. de biologie 88. 1086—88.) LEWIN.

A. Frouin und Guillaumie, *Ausnutzung der Zuckerlactose, Maltose, Saccharose, Trehalose durch den Tuberkelbacillus*. Die Ausnutzung der Zucker wird direkt nachgewiesen. (C. r. soc. de biologie 88 1002—04.) LEWIN.

A. Frouin und Maylis Guillaumie, *Einfluß der Konzentration der Glucose auf die Entwicklung und den Kulturertrag des Tuberkelbacillus*. (Vgl. vorst. Ref.)

Glucose wird besonders gut ausgenutzt u. kann Glycerin vertreten.  $P_H$  nimmt dabei stets zu. Im Mineral-Glucosenährboden bildete sich stets ein Nd. von P u. Mg. Vff. nehmen an, daß die Verkalkung der Tuberkel im Organismus auch auf einer analogen Mineralausfällung beruht. (C. r. soc. de biologie 88. 1095 bis 1096.)

LEWIN.

F. Passini und J. Czaczkes, *Über Urobilinbildung durch Reinkulturen anaerober Darmbakterien*. Mehrere Arten von Anaerobiern des Intestinaltraktes wurden auf ihr Vermögen, ohne Ggw. anderer Mikroorganismen in vitro Urobilin zu produzieren, geprüft. Diese B. trat in allen Fällen ein. (Wien. klin. Wchschr. 36. 657—59. Leopoldstädter Kinderspital.)

FRANK.

L. R. J. Bouwman, *Über Phenolbildung durch Darmbakterien*. Die gefundenen Phenolbildner gehörten zur Coli-Gruppe. (Pharm. Weekblad 60. 845—47. Amsterd.)

LEWIN.

#### 4. Tierphysiologie.

H. K. Barrenscheen und H. A. Beckh-Widmanstetter, *Über bakterielle Reduktion organisch gebundener Phosphorsäure*. An dem Verh. frischen Rinderblutes wird nachgewiesen, daß Bakterien unter anaeroben Bedingungen bei entspr. Temp. ( $37^\circ$ , weniger bei  $22^\circ$ ) organ. gebundenen P so weit reduzieren können, daß positive Blondlot-Dusartsche Rk. erhalten wird. Zwei aus dem Blute isolierte fakultativ aerobe Bakterienarten, zur Proteusgruppe gehörig, waren für sich nicht imstande, in sterilem Blut die Red. zu bewirken. (Biochem. Ztschr. 140. 279—83. Wien, Univ.)

SPIEGEL.

Sigurd Frey, *Ein Versuch, die Gallensäuren im Serum Iktischer quantitativ zu erfassen*. Die Methode beruht auf der Verminderung oder Hemmung der Desoxycholathämolyse durch Serumzusatz. Es ist keine Best. des absol. Gehaltes an Gallensäuren im Blut, aber eine Schätzung des Grades der Cholemie möglich. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Klin. Wchschr. 2. 1837—38. Königsberg, Univ.)

FRANK.

Ernst Herzfeld und Helene Lubowski, *Klinische Untersuchungen über den Kalkspiegel des menschlichen Blutserums*. Trotz der großen Konstanz des Ca-Wertes des Serums (11 mg-% als Norm) werden doch häufig patholog. Abweichungen gefunden, z. B. bei Asthma, Myxödem, Tetanie u. Nephritis. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 638—39. Berlin.)

FRANK.

E. Fauré-Fremiet, *Über die osmotischen Eigenschaften des Eies von Sabellaria alveolata*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1023; C. 1922. I. 703.) Das Cytoplasma ist impermeabel für Saccharose, permeabel für Harnstoff. Die Permeabilität für Chloride ist abhängig von der spezif. Wrkg. der Kationen auf die Oberfläche. Die Entw. des Eies erfolgt bei Konz. des Milieus von 0,85—1,48 Mol. pro Liter. (C. r. soc. de biologie 88. 1028—31. Le Croisic.)

LEWIN.

E. Fauré-Fremiet, *Über die Wirkung einiger Chloride auf die Hydratation des Eies von Sabellaria*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei Ggw. von Elektrolyten, wie den Chloriden der Alkalimetalle ist die Menge des Imbibitionswassers bezogen auf 1 g Trockensubstanz stets etwas höher, als man erwarten sollte, wenn das Ei im strengen Sinne semipermeabel wäre. Die scheinbar spezif. Wrkg. der Kationen auf das Cytoplasma läßt annehmen, daß die physikal.-chem. Beschaffenheit des Cytoplasmas eine Rolle im osmot. Gleichgewicht spielt. Auch die Zunahme des Imbibitionswassers bei Einw. von Elektrolyten erklärt sich aus der Wrkg. der Kationen auf das Cytoplasma. (C. r. soc. de biologie 88. 1076—79. Le Croisic.)

LEWIN.

P. Rubino und J. A. Collazo, *Untersuchungen über den intermediären Kohlenhydratstoffwechsel bei Avitaminose*. I. Mitteilung. *Glykogenbildung und -umsatz bei*

der Avitaminose. (Vgl. COLLAZO, Biochem. Ztschr. 136. 278; C. 1923. III. 462.) Das Verhältnis von Muskel- u. Leberglykogen bei avitaminösen Tauben führte zu der Ansicht, daß nicht das Glykogenbildungs- sondern das Retentionsvermögen der Leber herabgesetzt ist. Das ergab sich bei stundenweiser Unters. der Leber u. Muskulatur nach Darreichung von 5 g Traubenzucker als richtig. Es fand sich dann bei avitaminösen Tieren nach der 2. Stde. enorme Anreicherung an Glykogen u. schon am Ende der 4. Stde. ein starker Abfall, während n. Tiere zwar auch die Steigerung, aber ohne den rapiden Schwund zeigten. Die Zufuhr der Glucose kann ferner bei avitaminösen Tieren nach einigen Stdn. zu tox. Allgemeinerscheinungen, sogar zum Tode führen, der Abbau des Glykogens wird dann also wahrscheinlich über abnorme, tox. intermediäre Stoffwechselprodd. führen. Auch Lävulose, Galaktose, Saccharose, Maltose u. Lactose u. Kartoffelstärke führen bei avitaminösen wie bei n. Tieren zur B. von Glykogen, zugleich aber bei jenen zu schwerer Erkrankung. Das Stadium des Glykogenabbaus bei den avitaminösen Tieren fällt mit dem Krampfstadium, nicht aber mit dem Abfall des Blutreduktionswertes zusammen. — Bei Fütterung mit Glucose oder Lävulose war bei Tieren in der 4. Woche der Avitaminose nennenswerte Glykogenstapelung in der Leber nicht mehr nachzuweisen (wohl aber in den Muskeln), aber bei Fütterung mit Saccharose oder Stärke. Es wird die Möglichkeit erwogen, daß das aus diesen Kohlenhydraten gebildete Glykogen weniger rasch zerstört oder leichter gespeichert wird als das aus Glucose u. Lävulose (auch aus Lactose) gebildete, wonach man überhaupt verschiedene Glykogenarten annehmen müßte. (Biochem. Ztschr. 140. 258—67. Berlin, Univ.)

SPIEGEL.

E. V. Mc Collum, Nina Simmonds, P. G. Shipley und E. A. Park, *Untersuchungen über experimentelle Rachitis*. XII. Gibt es außer fettlöslichem A in Verbindung mit gewissen Fetten noch eine andere Substanz, die eine wichtige Rolle für die Knochenentwicklung spielt? (VIII. vgl. Journ. Biol. Chem. 47. 507; C. 1921. III. 1040.) Werden kalkarme, fettfreie Nahrungsgemische an Ratten verfüttert, so macht es einen großen Unterschied in der Wrkg., ob Lebertran oder Butterfett zu dieser Kost zugelegt wird. Das Wachstum, die Fruchtbarkeit, die Aufzucht der Jungen u. die Lebensdauer ist erheblich besser, wenn auch nur 1% Lebertran gegeben wird, als wenn 10—20% Butterfett gegeben werden. Vor allem aber wird der Ca-Ansatz u. die Entw. der Knochen durch Lebertran in ungleich höherem Maß gefördert als durch Butterfett. Deshalb kann sich der Organismus bei knapper Ca-Zufuhr mit Lebertran viel besser entwickeln als mit Butter. Je höher der Ca-Gehalt der Kost ist, desto mehr treten diese Unterschiede in der Wrkg. von Butterfett u. von Lebertran zurück, u. wenn der Ca-Gehalt der Nahrung die Hälfte der optimalen Menge Ca liefert, verschwinden die Unterschiede völlig. — Der Lebertran muß also eine Substanz enthalten, die einen direkten Einfluß auf die Entw. der Knochen ausübt u. den Organismus in den Stand setzt, mit einer unzureichenden Ca-Menge in der Nahrung besser auszukommen als ohne diese Substanz. Diese Substanz ist offenbar verschieden von fettlöslichem A, das für das Wachstum u. die Verhütung von Augentzündungen (Keratomalacie) bedeutungsvoll ist. In gewissen Fetten finden sich also zwei verschiedene, für die Ernährung der Säugetiere wichtige organische Faktoren. (Journ. Biol. Chem. 50. 5—30. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.)

ARON.

E. V. Mc Collum, Nina Simmonds, P. G. Shipley und E. A. Park, *Untersuchungen über experimentelle Rachitis*. XV. Die Wirkung von Hunger auf die Heilung von Rachitis. (XII. vgl. vorst. Ref.) Tiere, die während einer entsprechenden Ernährung rachitisch geworden waren, dann einer Hungerperiode unterworfen wurden, zeigten nach dieser Heilungssymptome in den Knochen, die dabei offenbar auf Kosten anderer Organe heilen. Vielleicht steigt während des

Hungerns der P im Blute u. wird damit das Verhältnis Ca:P so, daß nun ein ebenfalls in anderen Organen freigewordener (auch im Lebertran vorhandener) Ergänzungsstoff es in ein genügendes umwandeln kann. (Bull. of the JOHNS HOPKINS hosp. 33. 31—33. 1922. Baltimore; Ber. ges. Physiol. 13. 424. Ref. THOMAS.) SPIEGEL.

**E. V. McCollum, Nina Simmonds, P. G. Shipley und E. A. Park, Untersuchungen über experimentelle Rachitis. XVI. Ein feiner biologischer Nachweis für Calcium ablagernde Stoffe.** (XV. vgl. vorst. Ref.) Durch Verfütterung einer an Phosphat u. einem unbestimmbaren organ. Faktor armen, aber Ca-reichen Nahrung (der Zusammensetzung: ganze Weizenkörner 33,0; ganze Maiskörner 33,0; Gelatine 15,0; Weizengluten 15,0; NaCl 1,0; CaCO<sub>3</sub> 3,0) läßt sich bei jungen Ratten eine schwere floride Rachitis erzeugen, die zu einer völligen Ca-Freiheit der Epiphysenknorpel u. der Metaphysen führt. Tritt nun durch Zulage irgendeines Nahrungsmittels zu dieser Kost im Knorpel eine Zone der beginnenden Verkalkung auf, so ist das ein Ausdruck der Fähigkeit dieses Nahrungsmittels, Ca zur Ablagerung zu bringen (eine „positive Linienprobe“). Zulage von 0,4% Lebertran ist dazu nicht fähig, 1% in geringem Grade, 2% Lebertran ergibt aber in 5 Tagen eine „positive Linienprobe“ der Kalkablagerung. Durch die Zulage des Nahrungstoffes darf der Gehalt der Futtermischung an anorgan. Salzen nicht verändert werden. Das Verf. eignet sich, Stoffe darauf zu prüfen, wieweit sie fähig sind, Rachitis zu heilen. (Journ. Biol. Chem. 51. 41—49. 1922.) ARON.

**E. V. McCollum, Nina Simmonds, May Kinney, P. G. Shipley und E. A. Park, Studien über experimentelle Rachitis. XVII. Die Wirkungen von an Kalk und an fettlöslichem A armer Kost in bezug auf die Modifizierung der histologischen Knochenstruktur.** (XVI. vgl. vorst. Ref.) Bei einem Futter aus je 30% Mais und Weizen, je 10% poliertem Reis, Haferflocken, Erbsen u. Pferdebohnen erkrankte ein Teil der Ratten schwer an Rachitis, ein Teil nur ganz leicht, wobei das histologische Bild sich mehr dem der Osteoporose näherte. Bei an Vitamin A reichem Futter waren die rachitischen Änderungen geringer. Geringer Ca-Gehalt führt zu stärkerem Abbau u. zu Wiederauflösung von bereits abgelagertem Kalk, zu geringer Gehalt an P und Vitamin A gibt Bilder, die besser mit der menschlichen Rachitis übereinstimmen. (Amer. Journ. of Hyg. 2. 97—106. 1922. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.; Ber. ges. Physiol. 14. 493—94. Ref. THOMAS.) SPIEGEL.

**P. G. Shipley, E. A. Park, E. V. McCollum, Nina Simmonds und Ethel May Kinney, Studien über experimentelle Rachitis. XX. Der Einfluß von Strontiumzufuhr auf den histologischen Bau wachsender Knochen.** (XVII. vgl. vorst. Ref.) Bei einer bestimmten Kost mit optimalem P-Gehalt, bei der Ratten unter Zusatz von 1,5% CaCO<sub>3</sub> vorzüglich gedeihen, ermöglicht Ersatz dieses Zusatzes durch die äquivalente Menge SrCO<sub>3</sub>, besonders bei Zusatz von Lebertran, Wachstum bis zum 2—3fachen des Ausgangsgewichtes. Nach 25—35 Tagen entwickelt sich aber ein eigentümliches Krankheitsbild, wobei unter Erhaltung des Knorpels das osteoide Gewebe vermehrt ist, das Vf. als „exaggerate form“ von Rachitis ansprechen. (Bull. of the Johns Hopkins Hosp. 33. 216—20. 1922. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.; Ber. ges. Physiol. 15. 64—65. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

**E. V. McCollum, Nina Simmonds, J. Ernestine Becker und P. G. Shipley, Untersuchungen über experimentelle Rachitis. XXI. Ein experimenteller Nachweis der Existenz eines Vitamins, welches die Kalkablagerung befördert.** (XX. vgl. vorst. Ref.) Wird Lebertran 12—20 Stdn. lang durch Durchleiten eines Luftstromes bei der Temp. sd. W. oxydiert, so verliert er die Fähigkeit, bei Ratten Xerophthalmie zu heilen; derartig oxydierter Lebertran behält aber unverändert die Fähigkeit, die Ca-Ablagerung bei rachit. Ratten zu fördern, bei. Die Oxydation zerstört also das fettlösliche A., ohne eine andere Substanz anzugreifen, die beim Knochenwachstum



eine wichtige Rolle spielt. Kokosnußöl, das kein fettlösliches A. enthält, heilt und verhütet Xerophthalmie bei Ratten nicht, fördert aber die Ca-Ablagerung des Knochens, nur sind ebenso wie von Butterfett quantitativ größere Mengen erforderlich als vom Lebertran. Ebenso wie Lebertran sind Haifisch- und Quappen-Leberöl sowohl bei der Verhütung der Xerophthalmie wie für die Ca-Förderung der Ca-Ablagerung in kleinen Mengen sehr wirksam. Vegetabil. Öle, wie Baumwollsamens-, Mais-, Sessam- u. Olivenöl heilen u. verhüten Xerophthalmie nicht u. fördern auch die Ca-Ablagerung im Knochen nicht. Butterfett enthält viel mehr fettlösliches A., welches die Xerophthalmie verhütet, als die die Ca-Ablagerung fördernde Substanz. — Aus diesen Verss. geht mit Sicherheit hervor, daß die Fähigkeit gewisser Fette, die Ca-Ablagerung im Knochen zu fördern u. Rachitis zu heilen auf eine Substanz zurückgeführt werden muß, die scharf vom „fettlöslichen A.“ unterschieden ist. Die Aufgabe dieses „vierten Vitamins“ ist es, den Stoffwechsel der Knochen zu regulieren. (Journ. Biol. Chem. 53. 293—312. 1922.) ARON.

E. V. McCollum, Nina Simmonds, J. Ernestine Becker und P. G. Shipley, *Untersuchungen über experimentelle Rachitis*. XXIII. *Die Erzeugung von Rachitis bei Ratten durch Kostformen, die im wesentlichen aus gereinigten Nahrungsstoffen bestehen*. (XXI. vgl. vorst. Ref.) Mit folgenden Nahrungsgemischen entsteht bei Ratten ausgesprochene Rachitis: I. Mit Ä. u. Chlf. extrahierte Weizenkeimlinge 3%, gereinigter Weizenkleber 15%, Gelatine 15%, Agar agar 2%, Salzmischung XXI 3,9%,  $\text{CaCO}_3$  1,5%, gereinigtes Dextrin 56,96%,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  0,64%, Butterfett 2,0% oder II: Weizenkeimlinge (wie oben) 3%, gereinigter Weizenkleber 5%, Gelatine 5%, gereinigtes Casein 5%, Agar argar 2,0%, Salzmischung XXI 3,9%,  $\text{CaCO}_3$  1,5%, gereinigtes Dextrin 72,6%, Butterfett 2,0%. Die Salzmischung XXI enthält:  $\text{CaCO}_3$  1,5 g, KCl 1,0 g, NaCl 0,5 g,  $\text{NaHCO}_3$  0,7 g,  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  0,2 g. (Journ. Biol. Chem. 54. 249—52. 1922, Baltimore. JOHNS HOPKINS Univ.) ARON.

J. A. Collazo, *Über die Alkalireserve des Blutplasmas bei Avitaminose*. Auf Grund von Mitteilungen HAGASHI über Beobachtung herabgesetzter Blutalkalescenz bei Beri-Beri wurde an mit vitaminfreier Nahrung gefütterten Hunden, Meerschweinchen u. Tauben fortlaufend das  $\text{CO}_2$ -Bindungsvermögen des Blutes nach VAN SLYKE bestimmt. Es zeigte sich bei den Meerschweinchen eine starke, bei den Hunden eine geringe Erniedrigung in den letzten Wochen vor dem Tode, bei Tauben auch dann nur zum Teil in ganz geringem Grade, während andere sogar eine geringe Steigerung aufwiesen. Die Acidose ist somit nicht für die Avitaminose charakteristisch, sondern ein Folgezustand in Verb. mit den Verhältnissen der Nahrungsaufnahme. (Biochem. Ztschr. 140. 254—57. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

Otto Meyerhof, *Über Blausäurehemmung im autoxydablen Sulphydrilsystem*. Die Blausäurehemmung autoxydabler HS-Systeme beruht, entsprechend der Warburgschen Theorie, auf Ausschaltung katalyt. wirkender Metallspeuren, besonders für das System Lecithin + SH u. für die Autoxydation der Thioglykolsäure in alkal. Lsg. Für das autoxydable System Thioglykolsäure + Cu-Spuren ließ sich direkt zeigen, daß die Hemmung auf die B. von (CuCN)-Komplexsalz zurückzuführen ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 200. 1—10. Kiel, Univ.) FRANK.

Y. Khouvine, *Über die Verdauung der Cellulose durch die Darmflora beim Menschen*. (Vgl. KHOUVINE-DELAUNAY, C. r. soc. de biologie 87. 922; C. 1923. I. 973.) Der Cellulose angreifende Mikroorganismus wird hier genauer beschrieben. Es ist ein Anaerobier, Bacillus cellulosa dissolvens, der die Cellulose mittels eines Endoferments, der Cellulase, angreift. Außer  $\text{CO}_2$ , H, A., Essigsäure u. Buttersäure wird dabei ein gelbes Pigment gebildet. Auch Spuren von Milchsäure u. durch A. fällbare Prodd. der Hydrolyse entstehen bei der Spaltung der Cellulose. (Ann. Inst. Pasteur. 37. 711—52.) LEWIN.

Elisabeth Hecker, *Untersuchungen über den Phosphorstoffwechsel des Nervensystems*. III. Mitteilung. *Über phosphorsparende Substanzen im Stoffwechsel der nervösen Zentralorgane*. (II. Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 26; C. 1923. III. 1181.) Der Zusatz von Galaktose zur Versuchsl. bedingt im Ruhestoffwechsel eine P-Ersparnis von 90%, Lävulose von 50%, Cerebrin von 50%. Im Reizstoffwechsel ist die Wrkg. etwas geringer. Gehirnlecithin vermag den Stoffwechsel sowohl im Ruhe- wie im Reizzustand fast vollständig zu bestreiten. Eierlecithin wirkt im Reizzustand etwas weniger günstig. Eine beträchtliche P-Ersparnis kann auch durch Zusatz eines neutralen Phosphatgemisches erzielt werden. Die beste P-sparende Wrkg. zeigte eine Kombination von Phosphaten mit Gehirnlecithin, wobei sogar ein schwacher P-Ansatz eintrat. Der P-Gehalt des Zentralnervensystems ist anscheinend abhängig von dem Allgemeinzustand der Tiere u. der Jahreszeit. Bestimmend ist für die Größe des Ruheumsatzes die Temp., für die Größe des Reizumsatzes außer der Temp. die Stärke des verwendeten Reizstromes. (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 205—19. Rostock, Univ.) GUGGENHEIM.

Elisabeth Hecker, *Untersuchungen über den Phosphorstoffwechsel des Nervensystems*. IV. Mitteilung. *Über den Phosphorstoffwechsel der peripheren Nerven*. (III. vgl. vorst. Ref.) Der P-Gehalt der Ischiadici von Fröschen u. neugeborenen Katzen betrug rund 0,2% der frischen Substanz. Ein Ruhestoffwechsel ließ sich mit der Bloorschen Methode nicht nachweisen. Der Reizstoffwechsel war geringer als beim Zentralnervensystem, er betrug in 8 Stdn. im Mittel etwa 10% des P-Gehaltes der frischen Froschnerven. (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 220—23, Rostock.) GUGGENHEIM.

Stefan Rusznyák, *Physikalisch-chemische Untersuchungen an Körperflüssigkeiten*. VII. Mitteilung. *Die Umwandlung von Albumin in Globulin*. (VI. vgl. Biochem. Ztschr. 133. 359; C. 1923. III. 325.) Mittels der vom Vf. angegebenen nephelometr. Methode (Biochem. Ztschr. 133. 365; C. 1923. IV. 134) wurden die von MOLL angegebenen Übergänge von Serumalbumin u. Globulin sowie einige andere geprüft mit dem Ergebnis, daß Erhitzung auf 42° u. verd. Laugen Globulin in Albumin umwandeln können, höhere Temp., konzentriertere Lauge, Säuren, A., Harnstoff, Chloral- u. Bromalhydrat, Neosalvarsan, wahrscheinlich auch Seifen umgekehrt Albumin in Globulin. Von diesem gibt es eine irreversible, durch Abkühlung, Säuren, Laugen usw. nicht wieder in Albumin verwandelbare Modifikation, die durch Erhitzen des Serums auf 56° erhalten wird. Vf. wendet sich gegen die Auffassung, daß die als Eiweißfraktionen auftretenden Eiweißkörper des Serums die verschiedene Stabilität gegenüber Salzlsgg. ihrem verschiedenen Dispersitätsgrade verdanken, möchte sie vielmehr als Funktion verschiedenen isoelekt. Punktes betrachten. (Biochem. Ztschr. 140. 179—84. Budapest, Univ.) SPIEGEL.

Alcira Adachi, *Beobachtungen über die Wirkung von Acetylcholin, Pilocarpin, Atropin, Kaliumchlorid, Adrenalin, Calciumchlorid und Nicotin auf die Gallenausscheidung am Gallenblasenfistel-Hunde*. Die Verss. mit den genannten Stoffen ergeben starken Einfluß des parasympath. u. sympath. Nervensystems auf die motor. Funktion der Gallenwege u. der Gallenblase, besonders im Sinne von Tonussteigerung (Parasympathicus) u. Tonuserniedrigung (Sympathicus). Reizung des Parasympathicus (Acetylcholin, Pilocarpin, K) u. des Sympathicus (Adrenalin, Ca) bewirkt niemals Abscheidung von größeren Mengen dünnfl. Galle wie nach Nahrungsaufnahme, die Absonderung solcher Galle, besonders die Abscheidung von W. in ihr muß daher auf Secretine zurückgeführt werden. Lähmung des Parasympathicus (Atropin) oder starke Reizung dieses oder Reizung des sympath. Nervensystems verzögert den Gallenabfluß, wofür bei den einzelnen Versuchsanordnungen verschiedene Gründe, bei den beiden letzten hauptsächlich Erweiterung der Gallenwege in Betracht kommen. (Biochem. Ztschr. 140. 185—202. Berlin, Univ.) SP.

**M. Grossmann und J. Sandor**, *Zur klinischen Pharmakologie des Nitroglycerins*. Die Wrkg. des Nitroglycerins ist am stärksten bei perlingualer Anwendung oder beim Ausspülen des Mundes mit der nitroglycerinhaltigen Fl., sie wird schwächer bei der gewöhnlichen oralen Darreichung u. fast gleich Null bei direkter Einbringung in den Magen, deshalb sind weiche, im Munde zerfallende Tabletten am wirksamsten. Zum Vergleich herangezogene Lsgg. von Nitraten u. Nitriten waren klin. wirkungslos. (Klin. Wechschr. 2. 1833—35. Zagreb, Univ.) FRANK.

**Albert Obré**, *Einfluß der Kälte auf die Wirkung des Adrenalins*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 88. 585; C. 1923. III. 1050.) Intensive Kältewrkg. von längerer Dauer beeinflußt die Chronaxie der Nerven u. Muskeln u. beeinflußt auf diese Weise die Wrkg. des Adrenalins auf die Muskelregbarkeit. (C. r. soc. de biologie 88. 1102—03. Nancy.) LEWIN.

**M. Garofeano und Blanche Labin**, *Therapeutischer Wert und Wirkungsmodus von Calciumlactat bei hydropigenen Nephritiden*. Dosen von 15—20 g Ca-Lactat täglich beseitigen prompt Oedeme u. seröse Ergüsse. Mit der Polyurie geht eine reichliche NaCl-Ausscheidung einher. Die Pankreassekretion wird durch Ca-Lactat gefördert, wie Vf. am Hunde mit Pankreasfistel nachweisen konnten. (C. r. soc. de biologie 88. 1238—40. Bukarest.) LEWIN.

**E. Bardier und A. Stillmunkès**, *Über die Nikotin-Chloroform Synkope*. Die Giftwrkg. ist analog der von Adrenalin-Chlf., doch besteht hinsichtlich der Entstehung des Herzflimmerns bei der Vergiftung ein Unterschied zwischen Adrenalin u. Nikotin. Nach doppelseitiger Vagotomie bewirkt Nikotin nicht mehr eine tödliche Synkope; Adrenalin verhält sich ganz entgegengesetzt. (C. r. soc. de biologie 88. 1178—79.) LEWIN.

**M. Mendelssohn und Alf. Quinquand**, *Muß man die sekundäre Kontraktion des veratrinisierten Muskels dem Sympathicus zuschreiben?* Die Frage wird verneint. Veratrin ist vorzugsweise Mnskelgift. Noch in dem durch Curare ernervierten Muskel erhält man die charakteristischen Kontraktionskurven des veratrinisierten Muskels. (C. r. soc. de biologie 88. 1265—66.) LEWIN.

**Ch. Bedel**, *Über die Toxizität eines Polymeren der Blausäure*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 168; C. 1923. I. 901.) Die Verb. ist wenig giftig. Im Organismus bildet sich HCN, die ihrerseits die entsprechenden Vergiftungserscheinungen hervorruft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1927—29.) LEWIN.

## 6. Agrikulturchemie.

**Vesterberg**, *Gedanken über die chemische Bodenanalyse*. Nach Berechnung von RINDELL u. den vorliegenden zahlreichen Unterss. über den Nährstoffgehalt des Grundwassers während der Vegetationsperiode einzelner Kulturpflanzen schätzt Vf. die für ein n. Wachstum erforderliche Konz. pro l. an  $P_2O_5$  1—2 mg, N 2—5 mg u.  $K_2O$  10—20 mg. Eine Hauptaufgabe der Bodenforschung müßte sein, für jeden Pflanzennährstoff u. jede Pflanze die Minimumkonz. festzustellen u. den Boden daraufhin zu untersuchen, ob er diese Konz. zu erzeugen u. während der Zeit der Nährstoffaufnahme aufrecht zu erhalten vermag. (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde 12. 11—21. 1922.) BERJU.

**Harald R. Christensen**, *Studien über den Einfluß der Bodenbeschaffenheit auf das Bakterienleben und den Stoffwechsel des Bodens*. II. *Untersuchung über die Fähigkeit des Bodens, Mannit abzubauen*. Der Abbau des Mannits im Boden geht am schnellsten vor sich, wenn etwa 75% seiner Wasserkapazität gesättigt sind. Nicht kalkbedürftige Böden zersetzen in der Regel Mannit schneller als Böden mit geringem Gehalt an Reizstoffen (keine Azobaktervegetation: kalkbedürftige Böden).

Daher ist der Unterschied zwischen ausgesprochen sauren u. alkal. Böden besonders deutlich, doch kommen innerhalb dieser Gruppen viel Ausnahmefälle vor. Von den nicht kalkbedürftigen Böden zeigen in der Regel diejenigen eine größere Fähigkeit, Mannit zu zersetzen, welche die größten Mengen von in  $\text{CO}_2$ -haltigem W. l.  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Verbb. enthalten. Durch diese Verss. wurde deutlich erwiesen, daß bas. Rk. u. die Ggw. gewisser Stoffe (besonders von Ca-Verbb.) in Boden notwendige Vorbedingungen eines etwas beträchtlicheren Gehaltes an in  $\text{CO}_2$ -haltigem W. l.  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Verbb. sind, u. daß die Rk. des Bodens weitgehend die Form bestimmt, in welcher die  $\text{P}_2\text{O}_5$  in den Böden enthalten ist. (Tidsskrift for Planteval 28. 1; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 51. 226—27. 1922. Ref. BERJU.) BERJU.

Ernest Autran und Louis Fondard, *Kulturversuche in Frankreich*. Es wird über die Einw. verschiedener Düngemittel auf Pfefferminzpflanzen berichtet. Das bisher ca. 70% Menthol enthaltende französ. Pfefferminzöl konnte durch Düngung auf einen Gehalt von 78—83% gebracht werden, so daß auf eine Mentholproduktion in Frankreich gehofft werden kann. — *Lavendel*, die ohne Düngung 12 kg Öl pro Hektar lieferte, gab mit  $\text{NaNO}_3$  24,4 kg, mit Ammoniumsulfat 25,5 kg, mit Superphosphat 20,9 kg, mit KCl 11,2 kg, mit Kaliumsulfat 11,6 kg. Weiße Lavendel gibt 1,86 l. Öl mit einem Estergehalt von 58,6% aus 100 kg, während blaue Lavendel 1,510 l. mit einem Estergehalt von 44,4% lieferte. (Perfumery Essent. Oil Record 14. 334—35). HESSE.

Wilhelm Fischer, *Zur Frage der Kalkempfindlichkeit unserer Kulturpflanzen und ihrer Behebung durch Kali*. (Ein Beitrag zum Kalk-Kali-Gesetz.) Die von EHRENBURG (vgl. Landw. Jahrb. 54. 1; C. 1920. III. 267) festgestellten Gesetzmäßigkeiten zwischen der K- u. Ca-Aufnahme der Pflanzen wurden besonders durch Gefäßverss. mit Lupinen, Lein, Serradella u. Spörgel bestätigt. Unterss. über die Ca-Empfindlichkeit verschiedener Kulturpflanzen zeigten bei allen untersuchten Pflanzen eine gewisse Empfindlichkeit gegen Ca-Gaben, welche selbst bei der Zuckerrübe schon bei verhältnismäßig kleinen Ca-Gaben (60 g CaO für 17,5 kg Boden) Wachstumshemmungen in der Jugend bewirkten, die jedoch nach größeren K-Gaben ausgeglichen wurden. Sehr empfindlich größeren Ca-Gaben gegenüber waren Serradella u. Spörgel. Durch Düngung mit Fe-Salzen wurde keine Besserung des durch Ca geschädigten Pflanzenbestandes erzielt. Auch durch K-Gaben konnte bei der Serradella kein Ausgleich der Schäden bewirkt werden, während der Spörgel sich hierdurch von den durch Ca verursachten Schäden erholte. Keine allzu große Ca-Empfindlichkeit zeigten Sommergerste u. Weizen. Eine Schädigung durch  $\text{P}_2\text{O}_5$  hatte sich in allen den Versuchsreihen bemerkbar gemacht, in denen zu der an sich schon außerordentlich starken  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Düngung (für Lein z. B. zu je 9,5 kg Boden 5 g  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ , 2 g  $\text{MgHPO}_4$ , 2 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  u. 2 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) mit der Differenzdüngung noch weitere Phosphate gegeben wurden. Gemeinsam bei allen den Reihen, bei denen eine Differenzdüngung mit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  stattgefunden hat, wurde eine von Ernte zu Ernte sich steigernde Schädigung festgestellt. Diese Erscheinung kann vielleicht dadurch erklärt werden, daß die  $\text{N}_2\text{O}_5$  von den Pflanzen entweder assimiliert oder von Mikroorganismen zerstört wurde u. das zurückbleibende CaO oder MgO schädigend wirkte. Ferner wurde durch die Verss. des Vf. die von WAGNER (vgl. Original) gemachte Beobachtung bestätigt, daß K in jeder Form den Trockensubstanzgehalt der Pflanzen erniedrigt u. hierbei besonders stark die Cl-haltigen K-Salze sich auszeichnen; bei den Wurzeln der Zuckerrübe wurde dagegen die gegenteilige Beobachtung gemacht. (Landw. Jahrb. 58. 1—53. Göttingen, Agrikulturchem. Inst.) BERJU.