

Chemisches Zentralblatt.

1923 Band III.

Nr. 23.

28. November.

(Wiss. Teil.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A. J. J. Vandevelde, *Das Theatrum chemicum von 1613—1661*. Überblick über alchemist. Literatur. (Chem. Weekblad 20. 497—506. Gent.) LEWIN.

Edgar F. Smith, *M. Carey Lea, Chemiker. 1823—1897*. Gedächtnisworte an M. CAREY LEA gelegentlich seines 100. Geburtstages. (Chem. News 127. 129—31. Univ. v. Pennsylvanien.) BÖTTGER.

H. A. Kramers, *Über die Quantelung rotierender Moleküle*. Das mechan. u. quantentheoret. Problem der Rotation von Moll. ist bisher nur in Spezialfällen vollständig behandelt worden. Vf. behandelt das entsprechende Problem für beliebige Moll., bei denen der Elektronenimpuls eine beliebige Richtung hat. Das Mol. wird mit einem beliebigen starren Körper verglichen, in dessen Innern ein achsensymmetr. Kreisel eingebaut ist, der frei um seine fest mit dem Körper verbundene Achse rotieren kann. Es wird die kräftefreie Bewegung eines solchen „Kreiselkörpers“ u. ihre Quantisierung untersucht u. die Anwendbarkeit der so gewonnenen Resultate auf Molekülrotationen besprochen. (Ztschr. f. Physik 13. 343—50. Kopenhagen, Univ.) K. WOLF.

H. A. Kramers und W. Pauli jr., *Zur Theorie der Bandenspektren*. (Vgl. vorst. Ref. u. KRATZER, Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 1922. 107; C. 1923. III. 978.) Die ultraroten Banden müssen solchen Strahlenprozessen zugeschrieben werden, bei denen nur die Kernschwingung u. die Rotation der Mol. beteiligt sind. Die einzigen zweiatomigen Gase, bei denen diese Banden mit so großer Dispersion untersucht wurden, daß sie vollständig in diskrete Linien aufgelöst werden konnten, sind die Halogenwasserstoffe. In charakterist. Weise fehlt jedoch die Linie in der Mitte der Banden, so daß der Abstand der beiden innersten Linien ziemlich genau doppelt so groß ist wie der der anderen v. Linien. Zur Erklärung des Ausfallens der Nulllinie wird im Anschluß an die neue Bohrsche Theorie gezeigt, daß die Beobachtungen über das ultrarote Spektrum der Halogenwasserstoffe mit der genaueren Durchführung des mechan. Problems damit in Einklang gebracht werden können, daß die Edelgase u. somit die ihnen ähnlich gebauten negativen Halogenionen ein resultierendes Elektronenimpulsmoment $1 \hbar / 2 \pi$ besitzen, wenn man den allgemeinen Fall in Betracht zieht, wo das Elektronenimpulsmoment einen beliebigen Winkel mit der Achse (Verbindungsline der Kerne) bildet. Vff. diskutieren schließlich den Gültigkeitsbereich der Voraussetzung, daß das Mol. als ein starrer Körper betrachtet werden kann, insbesondere daß die Richtung des Elektronenimpulsmoments mit dem Mol. starr mitrotiert. In diesem Zusammenhang wird auch auf feinere Fragen der Theorie der Bandenspektren, die die Feinstruktur der Banden u. ihren Zeemaneffekt betreffen, kurz eingegangen. Vff. gelangen zu der Auffassung, daß hier vielfach Fälle vorliegen, wo die Voraussetzung der Starrheit nicht mehr zutrifft u. das Mol. vielmehr als ein rotierendes positives Molekülion, in dessen Feld das Leuchtelektron sich bewegt, aufzufassen ist. (Ztschr. f. Physik 13. 351—67. Kopenhagen, Univ.) K. WOLF.

A. C. Lunn, *Atomkonstanten und dimensionale Invariable*. Mittels Zurückführung auf eine geringe Anzahl von Grundeinheiten als Dimensionalbegriffe werden zwischen verschiedenen, empir. ermittelten universellen Konstanten Beziehungen auf-

gestellt, welche gewisse Rückschlüsse auf Abhängigkeit u. Größe atomarer Konstanten ermöglichen. Im einzelnen sei auf die Originalarbeit verwiesen. (Physical Review [2] 20. 1—14. Chicago, Univ.)

FRANKENBURGER.

F. W. Loomis, *Das Verhältnis der zwei Elementarladungen*. Vf. diskutiert die Frage nach dem gegenseitigen Verhältnis des Ladungswertes des positiven Protons (H-Kernes) zu dem des Elektrons. Da in MILLIKANS Verss. mit dem Schwebekondensator einzelne Öltröpfchen sich bis auf $\pm 1\%$ der Ladung eines einzelnen Elektrons als elektroneutral erwiesen, ergibt sich, da 1 Tröpfchen etwa $4 \cdot 10^{14}$ positive Elektrizitätseinheiten u. ebensoviele Elektronen enthält, Gleichheit der entgegengesetzten Ladungen von Proton u. Elektron bis auf $\frac{1}{4 \cdot 10^{15}}\%$. (Physical

Review [2] 20. 15—17. New York, Univ.)

FRANKENBURGER.

P. Weiss, *Die elementaren magnetischen Momente*. Zwischen der Größe des Paramagnetismus u. der chem. Aktivität besteht ein Parallelismus; die für ein Atom möglichen Momente müssen eine diskontinuierliche Reihe bilden, auch wenn bei Lsgg. kontinuierliche Reihen zu beobachten sind. Die Größe der Momente muß quantenhaft abgestuft sein. Das Moment pro Mol. $\mu \cdot N$ muß gleich $\frac{h N}{4\pi} \cdot \frac{e}{m}$ sein. (h = Plancksche Konstante, N = Avogadro'sche Zahl.) Mit den neusten Zahlen ergibt sich $N\mu$ zu $5 \times 1115,8$, während aus den genauesten magnet. Messungen an W. für das Magneton 1,126 folgt, also ein Fünftel des aus der Quantentheorie folgenden Wertes. Man muß also die Vorstellungen über den Bau des Atoms etwas abändern, damit man auch seine magnet. Eigenschaften ablesen kann. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 379—82. 1922.)

W. A. ROTH.

Leigh Page, *Strahlung einer Elektronengruppe*. Vf. untersucht theoret. die Möglichkeit, ob durch Interferenzen die Strahlung einer Gruppe, kreisförmig bewegter, also nach der klass. Theorie strahlender Elektronen in der 1. Ordnung verschwinden kann u. damit die Strahlungslosigkeit der kreisenden Elektronen des Bohrschen Atommodells zu deuten wäre. Es gelangt zur formalen Aufstellung einer Grundgleichung für die elektr. Intensität u. den Strahlungsfluß einer Elektronengruppe auf größere Entfernungen. Es ergibt sich, daß in der Strahlung einer auf einem Ring verteilten geradzahigen Elektronengruppe sämtliche Strahlungen geringerer Ordnung als der Elektronenzahl verschwinden; die resultierende Strahlung höherer Ordnung ergibt sich als rasch mit der Elektronenzahl an Intensität ansteigend, so daß sie die Strahlung des Einzelelektrons eines H-Atoms übersteigt. Nur bei kontinuierlicher Verteilung der elektr. Ladung auf dem Ring verschwinden die Strahlungen aller Ordnungen. Somit besteht eine, vorläufig unlösbare Diskrepanz zwischen der klass. u. der Bohrschen Theorie, die auch durch Annahme einer Neutralisierung der Elektronenstrahlung durch entgegengesetzte Rotation eines asymmetr. positiven Kerns nicht zu beheben ist. (Physical Review [2] 20. 18—25. Yale Univ.)

FRANKENBURGER.

P. W. Bridgman, *Die Elektronentheorie der Metalle im Licht neuer experimenteller Daten*. Vf. entwickelt auf Grund folgender experimenteller Feststellungen ein schemat. Bild der Wärme- u. Elektrizitätsleitung in Metallen: 1. Bei Stromdichten von etwa $5 \cdot 10^6$ Amp./qcm steigt der Widerstand von Ag- u. Au-Folien entgegen dem Ohmschen Gesetz um etwa 1%. — 2. Für Li, Ca u. Sb steigt der elektr. Widerstand mit wachsender Dehnung, während er für Bi u. Sr sinkt. — 3. Für die meisten Metalle sinkt der Widerstand mit wachsendem Druck, während er für Li, Ca u. Sb steigt. — 4. Der Druckkoeffizient des WIEDEMANN-FRANZ'schen Verhältnisses zeigt sich für 9 von 11 der untersuchten Metalle als negativ, d. h. die Wärmeleitfähigkeit steigt mit der Temp. langsamer als die elektr. Leitfähigkeit. —

Die Hauptzüge der vom Vf. entwickelten Theorie sind: 1. Die relat. Zahl der „freien“ Leitungselektronen im Metall ist klein; 2. die freie Weglänge der Elektronen ist ein Vielfaches des Durchmessers eines Einzelatoms (infolge Bildung von „Atomketten“ mit zwischenliegenden Lücken) u. hängt von der Amplitude der atomaren Schwingungen ab; 3. die Geschwindigkeit der Elektronen ist dem Energiegleichverteilungsgesetz unterworfen; 4. der Mechanismus der Elektronenleitung besteht in den meisten Metallen in einer wechselseitigen Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen zwischen benachbarten Atomketten; hierbei durchdringen die Elektronen die Atome selbst, während sie bei den „anormal“ sich verhaltenden Li, Ca u. Sb in „Kanälen“ zwischen den Atomen sich bewegen; diese Kanäle werden zur Kristallstruktur in Beziehung gesetzt u. auf Grund des hiermit gewonnenen Bildes die verschiedenen Widerstandskoeffizienten gegenseitig sowie mit den elast. Konstanten durch quantitat. Beziehungen verknüpft, wobei befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erzielt wird. — Endlich diskutiert Vf. noch den bei der Wärmeleitung in Metallen durch die Atombewegung selbst (neben der Elektronenbewegung) gelieferten Beitrag zur gesamten Wärmeleitfähigkeit. Hier treten die geschlossenen Atomketten mittels elast. Stöße u. Überspringen der Endatome von Kette zu Kette über die Lücken in gegenseitigen Energieaustausch, wobei die Maximalgeschwindigkeit der resultierenden Wanderung der „Lücken“ weit unter der Elektronengeschwindigkeit bleibt; die Länge der „Atomketten“ wird der freien Weglänge eines Leitungselektrons gleichgesetzt. Hieraus ergeben sich quantitat. Anhaltspunkte für das Zahlenverhältnis zwischen den energieübertragenden Atomen u. Elektronen (pro Zeiteinheit), auch lassen sich Druck- u. Temperaturkoeffizient des „atomaren“ Beitrags zur Wärmeleitung deuten. (Physical Review [2] 19. 114 bis 134. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.)

FRANKENBURGER.

William D. Harkins und S. L. Madorsky, *Eine graphische Studie über die Stabilitätsverhältnisse der Atomkerne*. Vf. betrachten die Eigenschaften von 10 Kurven, die dadurch entstehen, daß für alle Atomkerne der Elemente des period. Systems je 2 der folgenden Zahlenwerte gegeneinander aufgetragen sind: die positive Überschubladung M des Kerns (= Ordnungszahl), die Gesamtzahl P der positiven Einheiten im Kern (= Atomgewicht), die Zahl N der Elektronen im Kern (= $P - M$), der relative Überschub des betreffenden Atomkerns an Elektronen über den Minimalwert (= $N/P - 1/2$) u. die „Isotopenzahl“ n (= $P - 2M$) des Kerns der Ordnungszahl M . Es zeigt sich, daß außer für H u. das He-Atom vom At.-Gew. 3 in keinem Kern $N/P < 1/2$ u. $M/P > 1/2$ ist, dagegen ist für 85% der der Erdkruste zusammensetzenden Atome der Wert vorstehender Brüche = $1/2$ u. $n = 0$. Mit wachsender Ordnungszahl steigt der relative Elektronengehalt der Kerne stetig über $1/2$, d. h. mit Zufügung von α -Teilchen wird eine wachsende Zahl von „Bindeelektronen“ zur Kernfestigung benötigt. Eine α Umwandlung ändert n nicht, dagegen steigt dabei N/P , während eine β -Umwandlung n um 2 Einheiten sowie N/P vermindert; daher zeigen mit größerem N/P die Isotopen jeder Plejade eine größere β -u. geringere α -Instabilität. Stabilitätsbetrachtungen helfen auch die Tatsache deuten, daß im allgemeinen die Isotopenzahl für die leichteren Atome geringer ist. Die Kurven ergeben, daß für die Atome von $M \leq 30$ die Isotopenzahl für Elemente gerader Ordnungszahl größer als für die ungerader ist; auch ist für die meisten Atome N eine gerade Zahl. Die Häufigkeitskurve der Atome als Funktion von n zeigt period. Maxima nach je 4 Einheiten, während beim Auftragen als Funktion von M die Maxima alle 2 Einheiten auftreten. Dies ermöglicht es, für Atome mit genau bekanntem mittleren Gewicht die Existenz der in der Hauptsache vorkommenden Isotopen vorauszusagen, wie es für Li u. B auch experimentell von ASTON bestätigt wurde. (Physical Review [2] 19. 135–56. Chicago Univ.) FRANK.

Frederik Soddy, *Der Ursprung des Isotopenbegriffes*. Gelegentlich eines Vor-

trages in der Royal Institution entwickelt Vf. den Werdegang der Radiochemie, insbesondere die Auffindung der Isotopen u. die Entwicklung der Chemie der Isotopen an Hand zahlreicher Arbeiten. (Nature 112. 208—13.) LINDNER.

Bericht der internationalen Kommission der chemischen Elemente. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 673—86. — C. 1923. I. 1302.) MEYER.

Grenville A. J. Cole, Adsorption an Bodenbestandteile. Vf. bespricht verschiedene neuere Arbeiten auf diesem Gebiete. (Nature 112. 205—6. Dublin.) LIX.

D. B. Macleod, Über eine Beziehung zwischen der Viscosität und dem Ausdehnungskoeffizienten einer Flüssigkeit. Nach Ansicht des Vfs. ist die Viscosität einer Fl. von einem, für unassozierte Fl. temperaturunabhängigen Faktor abhängig, der von der gegenseitigen Beeinflussung ihrer Moll. herrührt, ferner von dem mit der Temp. variierenden „freien Raum“ zwischen den Moll. — Die Temp.-Abhängigkeit der Größe dieses freien Raums drückt sich im Ausdehnungskoeffizienten der Fl. aus; Vf. gelangt so zu einer Formel, in welcher die Temp.-Abhängigkeit der Viscosität einer Fl. als Funktion des letzteren auftritt. Für verschiedene organ. Fl. wird die Verwendbarkeit dieses Ausdrucks durch Vergleich der nach ihm berechneten Werte für deren Viscosität mit den beobachteten für verschiedene Temp. nachgewiesen (*Octan, Propylenbromid, Allyljodid*), für assoziierte Fl. trifft die Beziehung naturgemäß weniger exakt zu (*Fettsäuren u. Alkohole*). Für CO_2 wird umgekehrte Proportionalität zwischen der bei Druckerhöhung erfolgenden Verringerung des freien Raums zwischen den Moll. u. der dadurch bewirkten Viscositätssteigerung näherungsweise festgestellt. Aus den empir. Daten durch entsprechende Wahl einer geeigneten Konstanten angepaßten Formel schließt Vf. rückwärts auf die Größe des zwischen den Moll. einer Fl. bei 0° vorhandenen, relativen (Bruchteil pro 1 ccm Fl.) freien Raums u. vermag mit Hilfe dieses Wertes u. des Ausdehnungskoeffizienten den relativen freien Raum beim Siedepunkt der Fl. zu ermitteln. Letztere Größe nimmt im allgemeinen in homogenen Reihen mit wachsendem Mol.-Gew. ab, was als Folge der Abnahme des intermolekularen freien Raums erklärt wird; zur Stütze dieser Ansicht wird erwiesen, daß die D. innerhalb einer homologen Reihe in stärkerem Maße ansteigt, als dies aus einer Berechnung unter Konstantsetzung des freien Raumes sich ergibt. Die Größe des relativen freien intermolekularen Raumes beim Kp. müßte gemäß der von der van der Waalschen u. Berthelotschen Gleichung für alle Fl. gleich etwa 0,21 sein; die obigen, aus den Viscositäten errechneten Werte schwanken von 0,19—0,21 (mit Ausnahme der assoziierten Fl.). Im allgemeinen sinkt die Viscosität proportional zur Zunahme des freien Raums; auch hier bilden die assoziierten Fl. eine Ausnahme, was auf die anormalen Veränderungen des freien Raumes infolge der Dissoziation der assoziierten Moll. zurückgeführt wird. Dieses Prinzip wird auch auf kolloidale Lsgg. ausgedehnt. Es wird noch der Einfluß äußeren Drucks auf die Viscosität diskutiert u. formelmäßig festgelegt. (Trans. Faraday Soc. 19. 6—16. Christchurch, New Zealand.) FRANKENB.

D. B. Macleod, Über die Viscosität flüssiger Mischungen mit Maximis. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. behandelt die weitgehenden Abweichungen der Viscosität von Gemischen zweier Fl. von den mittels des Mischungsgesetzes aus den Viscositäten der Komponenten ermittelten Werten. — Nach Besprechung der bisherigen, rein qualitativen Deutungsverss. geht Vf. zur Anwendung der Ergebnisse seiner Theorie auf den behandelten Fall über, indem er als Hauptursache der Viscositätssteigerung die beim Mischen der betreffenden Fl. stattfindende Vol.-Kontraktion u. die damit verknüpfte Verkleinerung des freien intermolekularen Raumes betrachtet. Auf Grund der Annahme, daß der freie Raum zwischen den Moll. der weniger viscosen Fl. z. T. von den Moll. der viscosen Fl. bei der Vermischung ausgefüllt u. dadurch auch mit einer erhöhten Viscosität in die Mischungsformel einzusetzen ist, diskutiert Vf. die bei Vermischung bestimmter Flüssigkeitstypen zu erwartenden Kurven. Exakte

Berechnungen werden nicht angestellt, da über die „Ausfüllung“ des freien Raums der leichterflüssigen Fl. nichts Näheres bekannt ist. Unter einfachen Voraussetzungen u. Berücksichtigung der Vol.-Kontraktion bei der Mischung wird ein Ausdruck für die Viscosität der Mischung entwickelt, der sich gut mit den experimentellen Werten vereinbaren läßt. Bei Kompensation der beim Mischen der Komponenten stattfindenden Kontraktion durch Temp.-Erhöhung des Gemisches zeigt dieses die normale, aus der Mischungsregel berechnete Viscosität, bei wss. Lsgg. treten auch hier infolge der anomalen Ausdehnung des W. Abweichungen ein. (Trans. Faraday Soc. 19. 17—34. Christchurch, New-Zealand.)

FRANKENBURGER.

W. P. Boynton und A. Bramley, *Eine Modifikation der van der Waalschen Gleichung*. Die vorgeschlagene Gleichung lautet: $(p + a/v^2)(v - b) = RT(1 + \psi^2/T^2)$, worin ψ eine charakterist. Temp. bedeutet. Sie stellt das Verh. von CO_2 u. andern Stoffen exakter dar u. gibt bessere Werte des Verhältnisses $T_{Kr}/p_{Kr} \cdot v_{Kr}$. Während das Korrektionsglied willkürlich ist, entspricht es doch gewissen theoret. Gleichungen u. ermöglicht so eine mathemat. Deutung. Es ergibt sich, daß nicht nur die Energie, sondern auch die spezif. Wärme u. Entropie, wie sie aus dieser Gleichung sich ergeben, beim absoluten Nullpunkt im Einklang mit NERNST'S Unterss. sich dem Werte Null nähern. Für die spezif. Wärme, die innere Energie u. die Entropie werden auf Grund der Thermodynamik u. obiger Zustandsgleichung theoret. Funktionsbeziehungen zu T u. v entwickelt. (Physical Review [2] 20. 46—50. Eugene Oregon.)

FRANKENBURGER.

Samuel Clement Bradford, *Über die Theorie der Gele*. IV. (III. vgl. Biochemical Journ. 15. 553; C. 1922. I. 198.) Aus der Formel von WEIMARN $N = UP/L$ worin U einen Faktor bedeutet, in den neben anderen Eigenschaften vor allen die Größe der gelösten Partikel eingeht, P den Übersättigungsgrad u. L die Löslichkeit bedeuten, u. der Formel von NOYES u. NERNST, $V = D/\delta S(C - L)$ für die Krystallisationsgeschwindigkeit, worin D den Diffusionskoeffizienten bedeutet, ergibt sich, daß die Größe der sich ausscheidenden Partikel bei sehr langsamer Krystallisation zunehmen muß. Auch diese Folgerung aus der Annahme, daß der Gelatinierungsvorgang der Gelatinelsgg. ein Krystallisationsprozeß ist, läßt sich verifizieren. 0,3%ige Gelatinelsgg., die 0,1% HgCl_2 oder Campher als Antiseptikum enthalten, scheiden beim Aufbewahren bei Zimmertemp. Sphärite ab, deren Durchmesser nach 6 Monaten bis zu $4,4 \mu$ erreicht. Im polarisierten Licht zeigen sie das typ. dunkle Kreuz. Läßt man die Krystallisation bei $23,5^\circ$ erfolgen, so können die Sphärite einen Durchmesser bis zu 6μ erreichen. (Biochemical Journ. 17. 230—38. London, Science Museum.)

OHLE.

G. B. Wait, *Halleffekt und spezifischer Widerstand von Silberfilms*. Die untersuchten Films wurden nach BRASHEAR (Astrophys. Journal 1. 252. [1898]) chem. niedergeschlagen. Wurde die hierfür vorgeschriebene Menge NaOH vervierfacht, so nahm der Widerstand allmählich zu statt ab. Die Filmdicke wurde aus dem Ag-Gewicht bestimmt; als Kontrolle diente das AgJ -Gewicht. Hierbei wurde angenommen, daß die DD. des Ag u. AgJ die von massivem Ag bzw. gewöhnlichem AgJ sind. Beschreibung der Versuchsanordnung u. Meßmethode. Gemessen wurden Silberfilms von $200 \mu\mu$ bis $20 \mu\mu$. In Übereinstimmung mit früheren Messungen nimmt der spezif. Widerstand zu u. schneller bei abnehmender Dicke: er wird unendlich groß bei ca. $20 \mu\mu$. Andererseits ergab sich, daß der Halleffizient derselbe war in den Films wie im massiven Metall. Bezüglich der Theorie der elektr. Leitfähigkeit in dünnen Films lassen sich die bisherigen experimentellen Ergebnisse durch die Annahme deuten, daß der Film sich aus Körnchen zusammensetzt, die alle dieselben Eigenschaften haben wie das massive Metall u. die Stromleitung nur entlang den durch sich berührende Körnchen gebildeten Fäden erfolgt. (Physical Review [2] 19. 615—22. 1922. Iowa, Univ.) K. WOLF.

Alfred Schulze, *Über das Verhalten der Cadmiumamalgame in Beziehung zum Westonschen Normalelemente*. Im Hinblick auf die Mitteilung von COHEN u. MOESVELD (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 403; C. 1923. III. 335), nach denen das Westonelement bei gewöhnlicher Temp. metastabil ist, wurde vom Vf. das von BIJL (Ztschr. f. physik. Ch. 41. 641; C. 1902. II. 1025) bestimmte Zustandsdiagramm der Cd-Amalgame für den Konzentrationsbereich von 8–15% Cd einer Nachprüfung unterzogen. Zunächst wurde die Liquiduskurve, die den Beginn der Erstarrung der Amalgame darstellt, auf therm. Wege aufgenommen. Der Gang der Abkühlungskurven bei 5 Amalgamen steht in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von BIJL. Durch Analyse der fl. Phase werden diese Ergebnisse bestätigt. — Die Soliduskurve, die den Punkten entspricht, bei denen das feste Amalgam in das Zweiphasensystem (fest, fl.) übergeht, konnte therm. nicht festgelegt werden, da weder in den Abkühlungs- noch in den Erhitzungskurven Haltepunkte oder Richtungsänderungen zu beobachten waren. Ebenso wenig führte, im Gegensatz zu BIJL, das dilatometr. Verf. zum Ziel, u. auch die Kurven des elektr. Widerstandes in Abhängigkeit von der Temp. zeigen einen glatten Verlauf. Eine Richtungsänderung, die bei einem etwa 14%ig. Amalgam bei 30° auftritt, kann nicht auf den Verzweigungspunkt bezogen werden, da bei dieser Temp. bereits die fl. u. feste Phase nebeneinander existieren. Aufschluß gibt dagegen das elektromotor. Verh. Die EK. wächst mit der zunehmenden Konz. an Cd u. wird konstant, sobald ein heterogenes System (fest-fl.) entsteht. Im Anschluß an die Messungen von BIJL bei 25, 50 u. 75° wurde von 25° abwärts bis 0° die EK. der Amalgame in 14 verschiedenen Konz. von etwa 8–14% Cd gegen ein Amalgam mit konst. Konz. gemessen. (Elektrolyt CdSO₄-Lsg.) Ein Auszug aus der mitgeteilten Tabelle ergibt:

Gew.-% Cd:	14,56	13,99	13,50	13,00	12,49	12,04
Verzweigungsp.:	17°	11°	6°	0°	unter 0°	

Diese Werte schließen sich an die Kurve von BIJL gut an, dagegen stehen sie im Widerspruch zu seinen dilatometr. Angaben; sie liegen aber erheblich tiefer, als COHEN angenommen hat. Wie ersichtlich liegt der Verzweigungspunkt des in den Westonschen Normalelementen verwendeten Amalgams mit 12,5% Cd bereits unterhalb 0°, wodurch die Behauptung COHENS von der Metastabilität dieses Elementes hinfällig wird. Verss. mit elektrolyt. hergestellten Amalgamen führen zu denselben Ergebnissen, die noch durch mikrograph. Aufnahmen bestätigt werden. Abweichungen der EK. bei Elementen mit abgeschreckten Amalgamen, wie sie SMITH (Res. Nat. Phys. Laborat. 6. 137 [1910]) erhalten hat, konnten mit Hilfe der chem. Analyse dadurch erklärt werden, daß die fl. Phase des abgeschreckten Amalgams eine merklich andere Zus. hat, als die des langsam abgekühlten. (Ztschr. f. physik. Ch. 105. 177–203. Berlin-Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanst.) MEYER.

W. Jaeger und **H. von Steinwehr**, *Erwiderung auf die Mitteilung von E. Cohen und A. L. Th. Moesveld: Die Metastabilität des „Internationalen Westonelements“ und dessen Unbrauchbarkeit als Spannungsnormale*. II. (Vgl. COHEN u. MOESVELD, Ztschr. f. physik. Ch. 104. 403; C. 1923. III. 335.) Die Vf. halten die in obiger Abhandlung von COHEN u. MOESVELD entwickelten Anschauungen durch die Unters. von SCHULZE (vgl. vorst. Ref.) für widerlegt. (Ztschr. f. physik. Ch. 105. 204. Berlin-Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanst.) MEYER.

Stig Veibel, *Die Chinhydronelektrode als Vergleichselektrode*. Das Potential der von BIILMANN (Ann. d. Chimie 15. 109; C. 1921. III. 1009) angegebenen Chinhydronelektrode beträgt $0,7040 \pm 0,0002$ Volt gegen die H-Elektrode u. $0,2485 \pm 0,0002$ Volt gegen die 0,1-n. Calomelektrode bei Verwendung von 0,1-n. HCl + 0,09-n. KCl als Elektrolyt. Die Reproduzierbarkeit der Biilmann-Elektrode ist ebenso gut wie die der 3,5-n. u. weit besser als die der 0,1-n. Calomelektrode. Da sie

außerdem sehr schnell ihr Potential annimmt, eignet sie sich ausgezeichnet als Vergleichselektrode. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2203—07. Kopenhagen, Univ.)

HERTER.

C. J. Rodman, *Wirkung des Lichtbogens auf einige flüssige isolierende Verbindungen*. Fl. von hoher DE., geringer Viscosität u. verhältnismäßig hohem Entflammungspunkt wurden der Wrkg. des elektr. Lichtbogens an u. unter ihrer Oberfläche ausgesetzt. Zu diesem Zweck bediente sich Vf. eines näher beschriebenen Hochspannungs- u. Hochfrequenzgenerators (Maximalpotential 100 000 Volt, -frequenz 330 000 Perioden). In einem passend eingerichteten Gefäß wurde das zu untersuchende Öl zers. u. die Natur des Gases sowie seine pro Kilowattsekunde entwickelte Menge bestimmt. Bei den Paraffinen nimmt diese Menge mit wachsendem Mol.-Gew. des KW-stoffs ab, ebenso bei den Halogensubstitutionsprodd. der aliph. u. aromat. KW-stoffe mit der Anzahl der substituierten H-Atome. Bei der Zers. entstehen fein verteilter amorpher C von geringem Leitvermögen, gesätt. u. ungesätt. KW-stoffe von geringerem C-Gehalt, HCl u. andere Gase (H_2 , ungesätt. KW-stoffe u. geringe Mengen von CO , CO_2 , CH_4 u. N_2). Die n. pro Kilowattsekunde aus einem Mineralöl entwickelte Gasmenge betrug etwa 97 ccm, sank aber bei den hoch gechlorten Ölen auf 4,2 ccm. (Trans. Amer. Electr. Soc. 42. 305—16. 1922. Pittsburg [Pa.], Westinghouse Co.)

BÖTTGER.

H. B. Wahlin, *Über den Alterungseffekt in der Beweglichkeit positiver Gasionen*. ERIKSON (Physical Review 17. 400) fand, daß die für die Beweglichkeit positiver Ionen sofort nach ihrer B. für Luft, O_2 u. N_2 gefundenen Werte höher als die n. Werte sind. Vf. bestätigt dieses Ergebnis für Luft unter Benutzung der Wechsellpotentialmethode. Die in einer Nebenkammer durch α -Strahlen von Polonium gebildeten Ionen werden durch ein schwaches Hilfsfeld in die Meßkammer geschickt, wo die Beweglichkeit mittels eines Wechselfeldes variierender Stärke bestimmt wurde. Es wurde reine, trockne Luft bei einem Druck von 30 mm benutzt. War das Hilfspotential 1,5 Volt, so war die gemessene Beweglichkeit n.; war jedoch das Potential 3,0 Volt oder mehr, so stieg die Beweglichkeit bis 1,80 cm/Sek./Volt/cm, was darauf hinweist, daß die Ionen in die Meßkammer gelangten, ehe sie gealtert waren. Die für die Ionen erforderliche Zeit zum Altern, oder um den n. Zustand zu erreichen, wird auf $\frac{1}{75}$ u. $\frac{1}{12}$, einer Sek. geschätzt. (Physical Review [2] 20. 267—71. 1922. Madison, Univ.)

K. WOLF.

John Coulson, *Der Einfluß naszierenden Wasserstoffs auf Hartstahlmagnete*. Vf. untersucht, inwieweit das magnet. Moment von Stahlstäben, die durch wiederholtes Erhitzen u. Abkühlen eine gewisse Stabilität ihres magnet. Zustands erhalten haben, dadurch sich ändert, daß kathod. an ihnen H_2 in verd. H_2SO_4 entwickelt wird. Es ist ein zeitlicher „Alterungsprozeß“ konstatierbar, indem das magnet. Moment auf einen, um 5—20% niedrigeren als den Anfangswert sinkt; hierbei wirkt Erwärmung des Elektrolyts beschleunigend. Die einzelnen Stabsorten unterscheiden sich durch eine stetige bis sprunghafte Alterung unter dem Einfluß des H_2 ; auch die Abschreckungstemp. der Stähle spielt eine wichtige Rolle. Späteres Hämmern der Magnete bleibt ohne Wrkg. — Photographien von Bruchstücken kaltgewalzter Stäbe erweisen, daß der H_2 in 40 sec etwa 1 mm tief eindringt. (Physical Review [2] 20. 51—58. Pittsburg [Pa.] Univ.)

FRANKENBURGER.

J. H. Mathews, *Richtungen photochemischer Untersuchungen*. Sammelbericht über Strahlungshypothese, Herst. von Kaltlicht, Verwendung monochromat. Lichtquellen, Synthese von Kohlenhydraten u. Proteinen sowie Ausnutzung der Sonnenstrahlenenergie. (Ind. and Engin. Chem. 15. 885—87. Madison [Wisc.])

Emil Rupp, *Über erregende Absorption und Tilgung der Phosphore*. Der Gedankengang der sehr ausführlichen Arbeit, die eine quantitative Bestätigung der LENARDSchen Vorstellungen bietet, läßt sich auszugsweise nicht wiedergeben. Die

Frequenzabhängigkeit der Lichtsumme, der erregenden Absorption u. der Tilgung von Zentren langer Dauer wird für verschiedene Phosphore auf zwei Wegen ermittelt. Kathodenstrahlen erregen die maximale tilgungsfreie Lichtsumme von Zentren langer Dauer. Durch Best. der DE. lassen sich die Verteilungskurven auf absol. Wellenlängen reduzieren. Für die erregende Absorption wird ein normaler (= Ultraviolettprozeß) u. ein selektiver (= Dauerregungsstellen) lichtelektr. Effekt am Metallatom nachgewiesen, u. zwar lassen sich die Kurven der erregenden Absorption auf Relativkurven beider lichtelektr. Wrkgg. zurückführen, die nur noch vom Metallatom abhängen. Außer räumlichen Schwingungsdauerschwanungen der Zentren existieren auch zeitliche. Kurzwellige Tilgung ist lichtelektr. Wrkg. am Gattungatom des Phosphors. Für $ZnCu_a$ wird Zusammenhang zwischen Tilgung u. Änderung der DE. bei Belichtung nachgewiesen. Zur Abtrennung eines lichtelektr. Elektrons in einem Medium der DE. ϵ ist eine im Verhältnis $\sqrt{\epsilon} : 1$ kleinere Energie als im Ä. nötig. (Ann. der Physik [4] 72. 81—121. Heidelberg, Radiolog. Inst.)

RICHTER.

Pierre Auger und A. Dauvillier, *Über die Existenz neuer, durch das Auswahlprinzip ausgeschlossener Linien, darunter eines Sommerfeldschen Dubletts, in der L-Serie der schweren Elemente.* In den Spektren von Ta, W, Os, Ir, Pt, Au u. U wurden zwei neue Linien, entsprechend den Kombinationen M_4L_1 u. M_3L_1 , aufgefunden, von denen M_4L_1 mit β_{11} , der sie an Intensität gleicht, ein Sommerfeldsches Dublett bildet. Die neuen Linien sind 1000mal schwächer als α_1 , so daß das Auswahlprinzip den Charakter eines Wahrscheinlichkeitsgesetzes erhält. In der L-Serie des Ta wurden insgesamt 25 Linien gemessen, ferner 4 Linien von der K-Serie des Ru. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1297—98.)

RICHTER.

Otto Stuhlman jr., *Die Änderung des lichtelektrischen Stromes mit der Metalldicke.* Unterss. über die Abhängigkeit des lichtelektr. Stromes von der Schichtdicke des monochromat. bestrahlten Metalls an dünnen, keilförmig auf Quarzplatten niedergeschlagenen Ag- u. Pt-Schichten ergeben, daß für Schichttiefen $\leq 40 \mu\mu$ die Wahrscheinlichkeit für ein Elektron, eine gewisse Strecke im Metall zurückzulegen, ohne dabei die Austrittsfähigkeit einzubüßen, exponentiell mit seinem anfänglichen Abstand von der Oberfläche abnimmt. Dabei zeigt sich im erwähnten Schichttiefegebiet ein Parallelismus zwischen opt. Absorption u. lichtelektr. Emission, am deutlichsten für größere λ . Im Gebiet besonders großer λ kann die opt. Absorption zunehmen, während die lichtelektr. Empfindlichkeit bis auf ihren Schwellenwert abnimmt. Theoret. führt dies zur Ansicht, daß die auffallende Lichtenergie die Elektronen lediglich in Freiheit setzt, nicht aber unmittelbar photoelektr. Emission bewirkt. (Physical Review [2] 20. 65—74. North Carolina Univ.)

FRANKENB.

H. Muracur, *Die Änderung der spezifischen Wärme der Gase mit der Temperatur im Lichte der neuesten Arbeiten.* Vf. bespricht einige neuere Arbeiten über die spezif. Wärmen verschiedener Gase bei konstantem Druck u. konstantem Vol. in verschiedenen Temperaturgebieten. Er diskutiert besonders die Ergebnisse von PIER, BJERRUM, NERNST u. NEUMANN u. wendet sie auf prakt. Probleme an. Er berechnet den Wärmeverbrauch eines Recuperators beim Martinofen zu 8422500 Cal., die Temp. einer Petroleumflamme zu 1774° u. die Temp. beim Verbrennen eines Gemisches von Generatorgas mit Luft zu 1784°. Zum Schluß berechnet Vf. die Explosionstemp. einer Mischung von NH_4NO_3 , Trinitrotoluol, KNO_3 , S u. C zu 2000° bis 2047°. Er weist hier auf das Fehlen exakter Bestst. der spezif. Wärmen bei hohen Drucken u. Temp. hin. (Chimie et Industrie 10. 23—29.)

LINDNER.

Samuel P. Sadtler, *Katalysen und Katalysatoren.* Vf. erörtert den Begriff „Katalyse“ u. teilt die betreffenden physikal. u. chem. Theorien mit. Weiter erläutert er Autokatalysen u. die Wrkng. von Aktivatoren u. negativen Katalysatoren.

Er bespricht den Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit katalyt. Rkk. An Hand zahlreicher anorgan. u. organ. techn. Prozesse erörtert Vf. die Wirksamkeit der Katalysatoren. (Amer. Journ. Pharm. 95. 270—85. Philadelphia.) LINDNER.

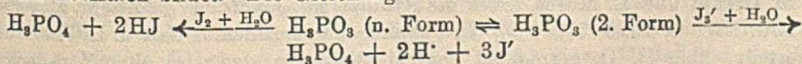
B. Anorganische Chemie.

Leo Spencer, *Die Diffusion von Sauerstoff durch Silber*. Die Menge O_2 , die bei Temp. zwischen 300° u. 500° durch Ag diffundiert, ist sehr klein u. anscheinend proportional der Quadratwurzel aus dem Gasdruck. Aus Luft diffundiert fast reiner O_2 . (Journ. Chem. Soc. London 123. 2124—28. Essex.) HERTER.

Wilhelm Biltz, *Zur Stereochemie kristallisierter Stoffe*. Vf. gibt einen zusammenhängenden Bericht über die Stereochemie der Ammoniakate. Er bespricht die B. von Ammoniakaten zahlreicher Halogenide u. erörtert die Tensionskurven, Valenzisobaren sowie die räumlichen Anordnungen. Schließlich werden tabell. die Bildungswärmen, Kontraktionen, Raumvergrößerungen, Gitterabmessungen u. Gitterenergien für die Ammoniakate bzw. deren Grundstoffe aufgestellt. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 348—54. Hannover, Techn. Hochschule.) LINDNER.

Ralph W. G. Wyckoff, *Über die Krystallstruktur von Ammoniumchlorid*. Die Symmetrie von NH_4Cl -Krystallen ist nach Formenentwicklung u. Ätzfiguren die der pentagonikositetraedrischen Klasse. Röntgenograph. Unters. nach der Pulvermethode (BARTLETT u. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. 43. 84; C. 1921. III. 89) ergab aber eine Struktur von hexakistetraedrischer Symmetrie. Vf. hat auch bereits früher auf Grund der Theorie der Raumgruppen gezeigt (Amer. Journ. Science, SILLIMAN, [5] 3. 177; C. 1922. I. 1355), daß keine Struktur mit pentagonikositetraedr. Symmetrie den röntgenograph. Daten genügen würde. Wegen der Wichtigkeit dieses widersprechenden Befundes werden nun noch Lauephotogramme herangezogen, um eine Entscheidung herbeizuführen. — Opt. klare Krystalle wurden unter Harnstoff-Zusatz erhalten beim Abdunsten einer Lsg., Harnstofffreiheit wurde durch Best. des Brechungsindex nachgewiesen. Das Lauephotogramm von $\{100\}$ ergab bei einer Elementarwürfelkantenlänge von $3,859 \text{ \AA}$ die bisher bekannte Struktur mit den Punktlagen für N: $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ u. für Cl: $[[0 \ 0 \ 0]]$, während für die H-Atome eine bestimmte Punktlage aus dem Röntgenogramm nicht ermittelt werden kann. — Werden die H-Atome tetraedr. um die N-Atome angeordnet, so bleibt also bestehen, daß die Ätzsymmetrie nicht die der Krystallstruktursymmetrie ist. Dies wäre ein Befund, der bei Krystallstrukturbest. die notwendige Auswahl der Symmetrieklasse außerordentlich erschweren würde. Vf. neigt zu der Ansicht, daß die „latente“ Symmetrie der Krystallstruktur wahrscheinlich von den Eigenschaften der sie aufbauenden Atome abhängt, während die kristallograph. auf Grund von Ätzfiguren u. Formenentwicklung bestimmte Symmetrie als hauptsächlich Oberflächenphänomene betrachtet werden müssen, die außer von der inneren Symmetrie von anderen Einflüssen abhängig sind. Die Wiederholung der rein kristallograph. Symmetriest. von NH_4Cl scheint Vf. daher wünschenswert. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 4. 469—75. 1922.) SPANGENBERG.

Alec Duncan Mitchell, *Die Reaktion zwischen phosphoriger Säure und Jod*. An Hand zahlreicher Verss. wird nachgewiesen, daß die Rk. ziemlich kompliziert ist. Das Mol. J_2 wirkt anders als das Ion J_2' ; ferner ist es nötig, eine zweite, vielleicht tautomere, Form der H_3PO_3 anzunehmen, die sich in umkehrbarer Rk. aus der normalen bildet. Die Gleichung



wird wahrscheinlich gemacht. H-Ionen hemmen die linke u. beschleunigen die rechte Seite der Gleichung. Die Beschleunigung wird vermutlich dadurch ver-

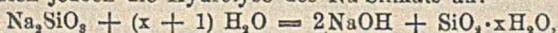
ursacht, daß die H-Ionen die Einstellung des Gleichgewichts der beiden Formen der H_3PO_3 beschleunigen. Der Einfluß der $[H^+]$ auf die linksseitige Rk. macht es unwahrscheinlich, daß H_3PO_3 als Ion reagiert. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2241—54. London, Univ.)

HERTER.

J. B. Firth, *Die Sorptionsaktivität der Kohle.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 323; C. 1923. III. 1054.) Vf. studiert den Einfluß der Vorbehandlung der Kohle auf ihre Entfärbungskraft unter Zugrundelegung der Adsorption von J aus wss. Lsg. Die Kohle wurde aus Rohrzucker dargestellt. 1. Präparat bei 120° getrocknet. — 2. Präparat 2 Stdn. bei 600° im Vakuum aufbewahrt. — 3. Präparat wie 2, jedoch auf 900° erhitzt. — 4. Präparat aus einer Lsg. von 100 g Rohrzucker in 100 ccm W. + 100 ccm einer 50 g enthaltenden $ZnCl_2$ -Lsg., durch Eindampfen u. Verkohlung derselben u. Behandeln mit konz. HCl u. Auskochen mit dest. W. bis frei von Cl, getrocknet u. im Vakuum 2 Stdn. auf 600° erhitzt. — 5. Präparat, aus 50 g geschmolzenen $ZnCl_2$ durch Eintragen von 100 g Rohrzucker, aufgearbeitet wie 4. — 6. Präparat, aus einem Brei von 50 g Kieselgur u. konz. Rohrzuckerlsg. Das Endprod. enthielt 31% Kohle. — Die größte Adsorptionsfähigkeit wies Präparat 6 auf, dann in abnehmender Folge 4, 5, 3, 2, 1. Mit steigender Erhitzungstemp. nimmt also die Sorptionskraft zu u. ist weiterhin bei Anwendung von Zusätzen von dem Mischungsgrad abhängig. Je inniger die Mischung, desto höher das Adsorptionsvermögen. Auch die katalyt. Wirksamkeit auf die Zers. von H_2O_2 nimmt in der Reihenfolge von 1, 2, 3 zu, woraus ein Zusammenhang zwischen Sorptionskraft u. katalyt. Wirksamkeit hervorzugehen scheint. Beim Aufbewahren nehmen beide Eigenschaften allmählich ab, können aber durch Erhitzen auf 1000° wieder auf ihre ursprüngliche Höhe gebracht werden. Der Einfluß der Zusätze bei der Verkohlung dürfte auf eine Verringerung der molekularen Komplexität zurückzuführen sein. In gleicher Weise wäre die Wrkg. der Hitze zu erklären. Die Abnahme der Adsorptionsfähigkeit beim Aufbewahren erscheint dann als Polymerisationsvorgang. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 242—44. Nottingham, Univ.)

OHLE.

E. B. Weaver, *Die Gewinnung von Wasserstoff aus Silicon und Natriumhydroxyd.* Vf. schildert die Vorzüge der techn. Dest. des H_2 durch den Silicolprozeß, d. h. durch die Einw. von Ferrosilicium auf Natronlauge, die zunächst nach der Gleichung $2NaOH + Si + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$ erfolgt. An diesen Vorgang schließt sich jedoch die Hydrolyse des Na-Silikats an:



so daß das NaOH tatsächlich lediglich als Katalysator wirkt. Die Vorteile des Prozesses bestehen einmal in der Nichtbrennbarkeit der aufeinander wirkenden Stoffe, so daß ihr Transport keinerlei Schwierigkeiten bereitet, sodann in der großen Einfachheit der Anlage, die im wesentlichen nur aus 3 Teilen besteht: dem Behälter für die Natronlauge, dem Gaserzeuger u. dem Waschapp. für das (abgesehen vom H_2O -Dampf nahezu reine) Gas. Vorschriften für den zweckmäßigen Bau dieser Teile u. den Betrieb der Anlage werden gegeben. Der Silicolprozeß hat sich für militär. Zwecke, namentlich für die Marine, als vorteilhaft erwiesen. Auf einige noch zu überwindende Schwierigkeiten (z. B. Entfernung der großen Mengen Kieselsäure u. der unveränderten NaOH) wird hingewiesen. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Ferrosiliciums auf NaOH hängt von der Zus. u. der Korngröße des ersteren, der Konz. der letzteren u. der Temp. ab. (Trans. Amer. Electr. Soc. 41. 275—85. 1922. Washington [D. C.] Bureau of Standards.)

BÖTTGER.

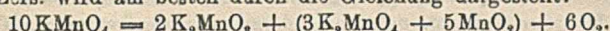
M. Crespi und E. Moles, *Über die Alkalipermanganate.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 100. 337; C. 1923. III. 659.) Li-Permanganat, aus dem K-Salz u. Li-Perchlorat dargestellt, über H_2SO_4 getrocknet, enthält 2 aq., in denen es ohne Zers. schm., wenn die Temp. unter 180° bleibt. Ammonpermanganat aus überschüssigem NH_4Cl u. konz. $KMnO_4$, gut getrocknet mehrere Tage haltbar, explodiert durch Stoß oder

bei Erwärmung auf 110°. Na-Permanganat wird aus dem Ca- oder Ag-Salz mittels Sulfat oder Chlorid gewonnen, kristallisiert wasserfrei; Rb- u. Cs-Permanganat werden aus K-Salz u. den betr. Nitraten gewonnen.

Salz	Mol.-Gew.	D.	Mol.-Vol.	Zers.-Temp. °	Liter O ₂ pro Mol.	Mol.-Gew. : Zers.-Temp.
LiMnO ₄ . . .	126	2,06	61	190	13,4	0,66
NH ₄ MnO ₄ . . .	137	2,29	60	(110°)	—	—
NaMnO ₄ . . .	142	2,47	58	170	13,3	—
KMnO ₄ . . .	158	2,71	59	240	13,2	0,66
RbMnO ₄ . . .	204	3,13	65	259	12,8	0,69
CsMnO ₄ . . .	252	3,55	71	320	12,9	0,78

*) Zers. sich bei 110° unter Explosion in MnO₂, N₂ u. W.

Im ganzen setzt die O₂-Entw. bei einer konstanten Temp. ein u. verläuft bei dieser zu Ende, bei Temp.-Steigerung um ein gewisses Intervall zers. sich der Rückstand, namentlich das MnO₂; nur das Li- u. das Na-Salz entwickeln schon vor der Zers.-Temp. Gas. Die Zers.-Temp. ist dem Mol.-Gew. ungefähr proportional, die Mol.-Voll. sind für alle Permanganate ungefähr die gleichen, ebenso die bei den Zers.-Temp. entwickelten O₂-Mengen. Der Rückstand ist stets ein dunkelgrüner, teilweise in W. l. Körper, der sich an der Luft unter Violettfärbung oxydiert. Die Zers. wird am besten durch die Gleichung dargestellt:



Der Komplex bildet sich erst oberhalb von 485°. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 555—64. 1922. Madrid, Lab. de Investig. fis.)

W. A. ROTH.

Edgar Philip Perman und William John Howells, *Die Eigenschaften des Ammoniumnitrats*. Teil VI. *Das reziproke Salzpaar Ammoniumnitrat und Kaliumsulfat*. (V. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 841; C. 1923. III. 817.) Der E. von NH₄NO₃ steigt bei Zugabe von (NH₄)₂SO₄; es bilden sich Mischkristalle; ein Eutektikum besteht nicht. KNO₃ u. K₂SO₄ geben bei 337,6° ein Eutektikum mit 1,6% Sulfat. Aus dem allgemeinen Diagramm ergeben sich zwei scharfbegrenzte Gebiete: Mischkristalle 1. von (NH₄)NO₃ u. KNO₃, 2. der beiden Sulfate. Ein drittes Gebiet, Mischkristalle von (NH₄)NO₃ u. (NH₄)₂SO₄ hat keine scharfe Grenze u. scheint allmählich in 2. überzugehen. Das System 2(NH₄)NO₃ + K₂SO₄ ⇌ 2KNO₃ + (NH₄)₂SO₄ hat bei 156,5° einen Tripelpunkt, bei dem die genannten drei Mischkristallpaare im Gleichgewicht sind. Gemische von (NH₄)₂SO₄ mit [(NH₄)NO₃ + 4% KNO₃] bis [(NH₄)NO₃ + 13,6% KNO₃] (eutekt. Gemisch der Nitrate) haben kein Eutektikum. Bei weiterer Steigerung des KNO₃ Gehalts erhält man mehr oder minder scharf ausgeprägte Eutektika; die feste Phase besteht auf der einen Seite des eutekt. Punktes aus Mischkristallen der beiden Nitrate, auf der anderen aus solchen der beiden Sulfate. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2128—34. Cardiff, Univ.)

HERTER.

Frank C. Mathers und Jacob W. H. Aldred, *Darstellung der Perchlorate durch Erhitzen von Chloraten*. Vff. untersuchten, ob die Zers. des KClO₃ beim Erwärmen nach der Gleichung 4KClO₃ = KCl + 3KClO₄ katalyt. durch Ag₂O, Pb₂O₄ oder HgO so beschleunigt werden kann, daß die Ausbeute an KClO₄ wächst. Das Ergebnis der Verss. war jedoch hier wie beim NaClO₃ negativ. Das Erhitzen erfolgte im elektr. Ofen auf Temp. in dem Intervall 450—570° während 1—4 Stdn. Die beste Ausbeute (55%) an KClO₄ wurde bei 4 std. Erhitzen von KClO₃ auf 480° erhalten, während sich NaClO₃ bei 1 std. Erhitzen auf 510° zu 31,4% in NaClO₄ umwandelt. Die M. des angewandten Salzes ist für die Ausbeute insofern von Bedeutung, als die Glaswand anscheinend einen nachteiligen Einfluß auf die B. des Perchlorats ausübt. Deshalb sind größere Chloratmengen anzuwenden, weil dann die berührende Glasoberfläche relativ kleiner ist. NaClO₄ ist unbeständiger als

KClO_4 , noch unbeständiger sind die Perchlorate der alkal. Erd- und der Schwermetalle. Es erscheint aussichtslos, billig Perchlorat durch Erhitzen von Chlorat zu gewinnen. (Trans. Amer. Electr. Soc. 42. 285—91. 1922. Indiana, Univ.) B6.

E. Moles und J. Ma. Clavera, *Über einige fundamentale Atomgewichte*. Nachdem die internat. At.-Gew.-Kommission für C u. S neue Werte angenommen hat unter Benutzung des At.-Gew. 22,995 für Na, war es erwünscht, das letztere At.-Gew. nochmals unabhängig von dem des Ag zu bestimmen. — Die Vf. bestimmen das Verhältnis $\text{NaNO}_3 : \text{NaN}_3$ zu 1,30734 (Max. 1,30738, Min. 1,30731), woraus $\text{Na} = 22,998 \pm 0,003$ folgt, falls $\text{N} = 14,008$ gesetzt wird. Natriumazid Kohlbaum wird 50mal umkristallisiert u. mit HNO_3 eingedampft. Eine Durchrechnung zeigt, daß systemat. Fehler ausgeschaltet sind. Das At.-Gew. des Na ist natürlich stark abhängig von dem für N angenommenen. Für die D. des Stickstoffs aus NaN_3 finden die Vf. unter Normalbedingungen 1,25053 u. das At.-Gew. des N nach der Gleichung $\text{N} = \text{L}_\text{N} \cdot 1,00085 \cdot 16 : \text{L}_\text{O} \cdot 1,00045$ zu 14,008, so daß sich obige beiden Werte für N u. Na gegenseitig stützen. — Da für das Verhältnis $\text{NaNO}_3 : \text{NaCl}$ 1,45422 gefunden war, folgt aus obigen beiden Werten $\text{Cl} = 35,457$. Daß der Wert mit dem Harvardwert ident. ist, kann auf Zufall beruhen, da obiges Verhältnis nur einmal bestimmt ist. Mit $\text{Na} = 22,998$ folgt aus der Analyse von Na_2CO_3 $\text{C} = 11,999$, in Übereinstimmung mit neueren Bestst. des At.-Gew. nach der Genfer Methode (CO_2 u. C_2H_4). Für S ist der wahrscheinlichste Wert 32,07, nicht 32,06. Mit der Neubest. der Abweichung vom Gasesetz für O_2 berechnet sich aus Gasdichten für Br 79,926, für F 18,999. Obige Zahlen, die sich aus physikal.-chem. u. aus analyt. Daten ableiten, stehen mit dem Wert für O in direkter Beziehung. Für die Reinelemente F u. Na haben sich prakt. ganze Zahlen ergeben. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 550—54. 1922. Madrid, Lab. de Invest. fis.)

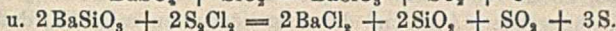
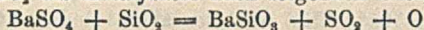
W. A. ROTH.

Georg Wulff, *Die Struktur des Natriumchlorats*. Vf. hat gemeinschaftlich mit H. K. Wassiliew ein Röntgenogramm von einer (001)-Fläche eines rechten NaClO_3 -Kristalles aufgenommen. Die den Ebenen (hkl) entsprechenden Interferenzflecke sind an Intensität verschieden von den Ebenen ($h\bar{h}l$). Mit einer D. 2,498 (neu bestimmt) wird nach einem über die weiße Strahlung der verwendeten Pt-Antikathode orientierendem NaCl -Photogramm die Anzahl der Moleküle im Elementarparallelepiped zu 4 bestimmt. — Danach entwarf Vf. probeweise folgende Struktur: $\text{Na } 000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$; $\text{Cl } \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ (d. h. wie bei der Zinkblendestruktur), während die 12 O-Atome sich zu je drei sternförmig um die Cl-Atome für rechte u. linke Kristalle verschieden unsymmetrisch in einer Ebene senkrecht zur Würfeldiagonalen lagern. — Unter Zuhilfenahme der Bragg'schen Atomradien für $\text{Na} = 1,77 \text{ \AA}$, $\text{Cl} = 1,05 \text{ \AA}$ u. $\text{O} = 0,65 \text{ \AA}$ findet Vf. auch die relativen Koordinaten der O-Atome. Vf. prüft die Frage, ob die angenommene Struktur der Wirklichkeit entsprechen kann, zunächst durch Vergleich der berechneten u. beobachteten Intensitätsverhältnisse der Reflexionen von (hkl)- u. ($h\bar{h}l$)-Flächen. Wenn man dem rechten Kristalle die linke Struktur zuschreibt, wird Rechnung u. Beobachtung in dieser Hinsicht übereinstimmend gefunden, während eine kleine Abänderung der angenommenen Koordinaten der O-Atome zu nicht beobachteten Werten führt. Vf. glaubt, daß damit die Richtigkeit der angenommenen Struktur erwiesen ist u. sich weitergehende röntgenograph. Unters. erübrigt. — Vf. versucht auch unter Verteilung der Na- u. Cl-Atome nicht wie oben in ZnS -Typus, sondern wie im NaCl -Typus passende Strukturen zu ermitteln, was aber wegen der Unmöglichkeit, die O-Atome geeignet unterzubringen, zu keinem Ergebnis führt. — Von der Struktur der rhomboedr. Modifikation des NaClO_3 nimmt Vf. Analogie mit der des Calcits CaCO_3 an u. entwirft im Anschluß daran ein Bild von den Vorgängen innerhalb der Kristallstruktur bei der polymorphen Umwandlung. Die

Ursache des Polymorphismus sieht Vf. in einer plötzlichen Änderung der Atom-eigenschaften. (Ztschr. f. Krystallogr. 57. 190—200. 1922.) SPANGENBERG.

H. Zwaardemaker, W. E. Ringer und E. Smits, *Ist Caesium radioaktiv?* Gut gereinigte Cs-Verbb. sind physikal. untersucht nicht radioaktiv, verhalten sich aber im biolog. Vers. wie die radioaktiven Elemente K u. Rb. Verunreinigte Cs-Handelspräparate zeigen schwache Radioaktivität, die den Charakter von β -Strahlen hat. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 617 bis 623.) LEWIN.

P. P. Budnikoff und E. A. Shilow, *Die Umwandlung der Sulfate der alkalischen Erden in Chloride*. Sie wird bewirkt durch gasförmiges S_2Cl_2 , bei etwa 1000° in Ggw. von SiO_2 als Katalysator nach folgenden Gleichungen:



Natürlich vorkommender Baryt ($BaSO_4$) gibt dabei 97,7% der theoret. Ausbeute an $BaCl_2$. $CaSO_4$ u. $SrSO_4$ verhalten sich hierbei ganz gleich; jenes gibt 97,3%, $CaCl_2$, dieses 96,8%, $SrCl_2$. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 297—98. Iwanow & Wosnessensk.) RÜHLE.

N. Groß, *Die Bezugsfläche der Lösungsgeschwindigkeit für Gips*. Es sollte die experimentelle Prüfung der Annahme von R. GROSZ durchgeführt werden, daß bei dem Vorgang der Lsg. es durch Verwendung konvexer und konkaver Ausgangskörper möglich sein muß, die Maxima und Minima der Lösungsgeschwindigkeiten aufzufinden u. damit die vollständige Bezugsfläche der vektoriellen Lösungsgeschwindigkeit zu konstruieren. Gips hat neben gewissen Nachteilen einige Vorteile als Ausgangsmaterial für diese Verss. Als Ausgangskörper dienten kreisförmig gestaltete Spaltscheiben nach (0 1 0), u. Kugeln für konvexe Oberflächen; Kreisringscheiben nach (0 1 0) u. Hohlhalbkugeln dienten als Ausgangsmaterial bei konkaver Oberfläche. Die Lsg. wurde durch maschinelles Schütteln der Gefäße bewerkstelligt, in denen der Ausgangskörper nicht fest angebracht war, sondern ununterbrochen fallend von der Fl. umspült wurde. Die Ausmessung der erhaltenen Lösungskörper erfolgte im wesentlichen goniometr. mikroskop. bei Nachkontrolle durch Schublehre. Verwendet wurden z. B. Scheiben nach (0 1 0) von 5,603 cm u. 2,820 cm Durchmesser bei 0,223 bzw. 0,111 cm Dicke u. 12,717 g bzw. 1,597 g Gewicht, die in Zylindern mit 2000 ccm bzw. 102,8 ccm 5% ig. HCl-Lsg. geschüttelt wurden. Da die Verss. meist nur wenige Stunden dauerten, wurde auf genaue Temp.-Konstanz verzichtet. Kreisringförmige Spaltblättchen wurden z. B. in folgenden Dimensionen verwendet: Dicke 625 μ , Durchmesser außen 3,75, innen 1,12 cm, Gewicht 1,349 g. Kugelige Ausgangskörper hatten beispielsweise einen Durchmesser von ca. 1,55 cm, von ähnlichen Dimensionen waren die Hohlkugeln. Außer Auflösungsverss. mit HCl-Zusatz von 5% wurden solche mit 1, 2, 3, 12, 25 Gewichtsproz. HCl, ferner mit 1,4 Mol HCl, 1,4 Mol NaCl u. 1,4 Mol $(NH_4)_2SO_4$ in 1000 ccm H_2O ausgeführt.

Es ergab sich, daß wie erwartet auf Grund der erhaltenen Dimensionen der Lösungskörper eine Bezugsfläche der Lösungsgeschwindigkeit für bestimmte Temp., Konz., Spülungsgeschwindigkeit u. Lösungsgenossen angebar ist, wobei jedem Oberflächenelement eine charakterist. vektorielle Verschiebungsgeschwindigkeit zukommt. Die Größe der letzteren ist unabhängig von der Größe der gesamten Ausgangsoberfläche sowie davon, ob der Ausgangskörper konvex oder konkav ist. Auffallend ist, daß große Gebiete existieren, in denen die Lösungsgeschwindigkeiten verschwindend klein sind. Maxima u. Minima der Lösungsgeschwindigkeit sind im übrigen der Größenordnung nach nicht wesentlich verschieden. — Die Wrkg. der Zusätze gehorcht den bekannten Regeln der Löslichkeitsbeeinflussung, HCl erhöht die Löslichkeit am stärksten. Durch die wechselnden Mengen u. Arten der Zusätze konnten die Dimensionen der Bezugsfläche der Lösungsgeschwindigkeiten stark

geändert werden, dabei blieben die Bezugsflächen selbst aber sich geometr. ähnlich. — Eine auffallende, nicht erklärte Erscheinung äußerte sich darin, daß nach dem Einsetzen in das Lösungsm. eine bestimmte Zeit verging, bis der Vorgang der Lsg. überhaupt einsetzt. Diese „Aktivierungszeit“ trat auch wieder auf, wenn eine bereits aktive Oberfläche zu lange Zeit aus dem Lösungsm. entfernt worden war. Außer von der Form u. dem Alter der Oberfläche wurde diese Aktivierungszeit abhängig von den Zusätzen zur Lsg. gefunden. (Ztschr. f. Krystallogr. 57. 145—79. 1922.)

SPANGENBERG.

H. Keitel, *Die Systeme $KCl-MgCl_2-H_2O$ und $NaCl-MgCl_2-H_2O$* . Die Verss. werden mit reinen Vienenburger Bischofittlsgg. ausgeführt, denen NaCl bzw. KCl in ausreichendem Überschuß hinzugesetzt wird. Die Versuchstemp. sind 15, 25, 55, 83 u. 105°. Die Analysenzahlen sind in Gew.-% u. Moll. pro 1000 Mol. W. angegeben. An Hand der Zustandskurven zeigt Vf., daß im System $KCl-MgCl_2-H_2O$ die bisher als richtig angenommenen geradlinigen Verb. der invarianten Gleichgewichtspunkte besonders bei höheren $MgCl_2$ -Konz. nicht richtig sind. Die Kurven zeigen daher auch nicht oder nur andeutungsweise den vermuteten Knick am Carnallitpunkt, sondern gehen prakt. gleichmäßig aus dem KCl-Gebiet in das Carnallitgebiet über. Hingegen bestätigen sich die früher vermuteten Assoziationen der Moll. zu Carnallitkomplexen in wss. Lsgg., bevor der Carnallitpunkt erreicht ist. Etwa von 40 Moll. $MgCl_2$ ab tritt die Assoziation in den Zustandskurven zutage. Im System $NaCl-MgCl_2-H_2O$ scheinen die Verhältnisse ganz ähnlich zu liegen. Die Neigung zur B. von *Na-Carnallitkomplexen* lassen die Zustandskurven deutlich erkennen. Andererseits konnten keine Anzeichen für das Entstehen einer entsprechenden kristallisierten Verb. gefunden werden, so daß Vf. den Na-Carnallit zwar in der Lsg. für präformiert in festem Zustande unter den gegebenen Bedingungen für nicht existenzfähig hält. — *Carnallit* neigt in Lsgg. mit hohem $MgCl_2$ -Gehalt stark zu Übersättigungserscheinungen. — Zum Schluß vergleicht Vf. seine Ergebnisse mit denen von FEIT-PRZIBYLLA (Kali 3. 393; C 1921. I. 1346) für das System $KCl-NaCl-MgCl_2-H_2O$, deren Angaben in g pro Liter er auf Mol. pro 1000 Mol. W. umrechnet. Die so gewonnenen KCl- u. NaCl-Kurven werden denen der einfachen Systeme sehr ähnlich. Auch hier treten die Krümmungen der Kurven besonders bei höheren $MgCl_2$ -Konz. auf. Die *Wilsonregel* gilt für geringe $MgCl_2$ -Konz. gut, für höhere schlechter, ohne ihren prakt. Wert zu verlieren. Eine strenge Gesetzmäßigkeit stellt sie nicht dar. (Kali 17. 248—51. 261—65. Leopoldshall.)

LINDNER.

F. M. Walters, *Regelmäßigkeiten im Bogenspektrum des Eisens*. Vf. behandelt kurz die Quantentheorie der Spektren u. das Auftreten charakterist., in der Emission nahezu gleich großer $h\nu$ begründeter Multipletts, deren Anordnung sich im Spektrum des betr. Stoffes mehrfach wiederholt. Für die auf der rechten Seite des period. Systems stehenden Elemente mit ihren komplizierten Spektren sind erst wenige derartige Regelmäßigkeiten aufgefunden worden. Vf. übernimmt dies für das, mehr als 5000 Linien enthaltende, wiederholt exakt durchgemessene Fe-Spektrum. Es werden etwa 200 der stärkeren Linien des Fe-Bogenspektrums tabellar. in Multipletts eingereiht (λ -Werte u. Charakteristik nach Angaben von BURNS [Lick Obs. Bull. No. 247, vol. 8, 1913]). 3 Multipletts werden ihrer Eigenart nach als typ. Beispiele besprochen. (Journ. Washington Acad. of Sciences 13. 243—53. Bureau of Standards.)

FRANKENBURGER.

Victor F. Hess, *Über die γ -Strahlenwirkung flach ausgedehnter Radiumpräparate auf verschiedene Entfernungen mit und ohne adsorbierende Stoffe*. Vf. entwickelt die Gleichungen für die auf variierte Entfernungen hin resultierende Wrkg. eines in dünner Schicht auf eine Scheibe ausgebreiteten γ -Strahlers in Abhängigkeit von den Absorptionskoeffizienten des Metalls der Scheibe u. der durchstrahlten Schicht.

Für 2 Fälle werden die numer. Werte tabellar. gegeben. Auf größere Entfernungen ist die Strahlenwirkung eines auf einer Scheibe von 4 cm Durchmesser ausgebreiteten Präparates etwa ebenso groß wie die eines am Ende eines Röhrchens angesammelten; auf kleinere Entfernungen jedoch bedeutend weniger intensiv, was die medicin. Verwendung von Präparaten in ersterer Form zwecks Verhütung von Verbrennungen empfiehlt. (Physical Review [2] 19. 73—79. 1922. Orange [N. Y.]

FRANKENBURGER.

I. Curie und G. Fournier, *Über die γ -Strahlung von Radium D und Radium E*. Absorptionsverss. mit RaD, RaE u. mit einem Gleichgewichtsgemisch beider ergaben die Existenz von 3 homogenen Strahlungen mit den Absorptionskoeffizienten in Al 16,6, 0,37 u. 0,092 u. den relativen Intensitäten 89, 9 u. 2 im radioakt. Gleichgewicht. Die beiden ersten rühren von RaD her, in guter numer. Übereinstimmung mit RUTHERFORD u. RICHARDSON (Philos. Magazine [6] 26. 324; C. 1913. II. 1028), die dritte gehört dem RaE an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1301—4.)

RICHTER.

O. Hönigschmid und M. Steinheil, *Über das Ergebnis eines Versuches zur Trennung von Bleisotopen. Atomgewicht des Bleis*. Die Unters. soll der Entscheidung der Frage dienen, ob das gewöhnliche Blei ein Reinelement ist oder ob es ein Gemisch der beiden Bleisotopen Uran- u. Thoriumblei in gleichen Mengen darstellt. Gewisse spektrograph. Beobachtungen von GREBE u. KONEN können als Stütze für diese Auffassung herangezogen werden; dagegen ist die massenspektrograph. Unters. bisher noch nicht gelungen. BRÖNSTEDT u. v. HEVESY haben nun gewöhnliches Pb in Form des Chlorids einer „idealen“ Dest. unterworfen, nachdem sie sich von der Brauchbarkeit der Methode durch ihre Anwendung auf die Trennung von Radiobleichlorid aus Uranblei von St. Joachimstal überzeugt hatten. Es wurden 6,3 kg gewöhnliches $PbCl_2$, derart fraktioniert, daß 26 g als schwerer flüchtige u. 35 g als leichter flüchtige Endfraktion blieben. Diese sollten sich, wenn das Pb aus 50% Uranblei (206) u. 50% Thorblei (208) bestände, in ihrem Verb.-Gew. um etwa 0,02 unterscheiden. Diese Differenz liegt an der Grenze der Nachweisbarkeit oder geht vielleicht über sie hinaus. Trotzdem haben die Vff. es unternommen, die Frage durch genaue Atomgewichtsbest. an den beiden ihnen von BRÖNSTEDT u. v. HEVESY zu diesem Zwecke überlassenen Proben zu prüfen. Bezüglich der Reinigung sei auf die von HÖNIGSCHMID beim Uranblei angewandte Methode verwiesen (Monatshefte f. Chemie 36. 355; C. 1915. II. 171). Das Chlorid wurde für jede Analyse mit Hilfe der bekannten Quarzapparatur im HCl-Stromdest. u. geschmolzen. Die Art der Auflösung, der Fällung mit Ag mit nephelometr. Endtitration bietet nichts Neues. Die Ergebnisse waren folgende: 1. Leichter flüchtige Fraktion, $PbCl_2 : 2Ag$: 207,226, 207,224, 207,228; 207,231, 207,229. Mittel 207,227 \pm 0,002. $PbCl_2 : 2AgCl$: 207,333, 207,230, 207,230, 207,235, 207,234. Mittel 207,232 \pm 0,002. — 2. Schwerer flüchtige Fraktion, $PbCl_2 : 2Ag$: 207,227, 207,224, 207,233, 207,237, 207,235. Mittel 207,231 \pm 0,004. $PbCl_2 : 2AgCl$: 207,243, 207,239, 207,238, 207,246, 207,339. Mittel 207,241 \pm 0,003. Mittel für die leichter flüchtige Fraktion 207,229, für die schwerer flüchtige 207,236. Vff. sind geneigt, diese Differenz, die etwa 35% der erwarteten beträgt, als innerhalb der Versuchsfehler liegend zu betrachten, ihr also keine Beweiskraft für die Entscheidung der aufgeworfenen Frage zuzubilligen. Es scheint, daß das At.-Gew. des Pb etwas höher ist als das von BAXTER u. GROVER (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1027; C. 1915. II. 458) gefundene (207,21). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1831—37. München, Lab. d. Bayer. Akad.)

MEYER.

O. Hönigschmid und L. Birckenbach, *Zur Kenntnis des Atomgewichtes des Uranbleis*. Die neuen Funde von Uranerz im belgischen Kongogebiete, die von der Société Générale Metallurgie de Hoboken auf Radium verarbeitet werden,

bestehen aus wenig massivem primärem Pecherz, größtenteils aber aus gelben u. grünen Verwitterungsprodukten mit sehr hohem Bleigehalt. Es wird die Frage aufgeworfen, ob dieses Pb rein radioaktiven Ursprungs, also reines Uranblei ist, oder ob es sich zum Teil um gewöhnliches Pb handele, wie beim Erz von Joachimstal. Das als Ausgangsmaterial dienende $PbCl_2$ wurde durch Lösen in HCl u. Krystallisation aus W. gereinigt. Die Best. des At.-Gew. geschah nach bekanntem Verf. durch Ag-Fällung u. hatte folgendes Ergebnis: Aus der Ermittlung des Verhältnisses $PbCl_2 : 2Ag$ drei Bestat: 206.049, 206.049, 206.047. Es handelt sich also um Uranblei. Der Wert 206,04 γ ist identisch mit dem des Bleies aus dem Uranerz von Morogoro, dessen At.-Gew. HÖNIGSCHMID zu 206,046 ermittelte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1837—39. München, Lab. d. Bayr. Akad.) MEYER.

Samuel Glasstone und Harold Nicholas Saunders, Komplexbildung in Bleinitratlösungen. Teil I. Die ternären Systeme Bleinitrat-Natriumnitrat-Wasser und Bleinitrat-Kaliumnitrat-Wasser. Vf. bestätigen die Angabe von LE BLANC u. NOYES (Ztschr. f. physik. Ch. 6. 386 [1890]), daß $NaNO_3$ die Löslichkeit von $Pb(NO_3)_2$ in W. erniedrigt, KNO_3 sie erhöht. Bei Erhöhung der Temp. steigt der Einfluß des $NaNO_3$, der des KNO_3 nimmt ab. Ursache der Erscheinung dürfte die verschiedene Neigung der Alkaliionen zur B. von Komplexen u. zur Hydratation sein. Beide Faktoren wirken in entgegengesetztem Sinn; einer von ihnen oder auch beide werden wahrscheinlich von der Temp. beeinflußt. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2134—40. Exeter, Univ.) HERTER.

J. Palacios und E. Lasala, Oberflächenspannung des Quecksilbers in Berührung mit Sauerstoff. (Vgl. Anales soc. espanola Fis. Quim. 18. 294; C. 1921. III. 769.) In einer O_2 -Atmosphäre, die frei von O_3 u. Wasserdampf ist, bleibt die Oberflächenspannung des Hg die gleiche wie im Vakuum. Der O_2 wird aus reinstem $KMnO_4$ dargestellt, durch $Ba(OH)_2$ -Lsg., festes KOH, Hg (zur Entfernung des O_2) u. P_2O_5 gereinigt. In nicht getrockneter Luft nimmt die Oberflächenspannung ab. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 505—8. 1922. Madrid, Lab. de Invest. fis.) W. A. ROTH.

A. G. Bergmann, Zur Frage der doppelten Umsetzungen in Abwesenheit von Lösungsmitteln. II. Systeme: Quecksilberjodid-Thallium- und Alkalinitrate. (I. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 181; C. 1923. III. 820.) In den Systemen $AgNO_3 \cdot HgBr_2$ u. $AgNO_3 \cdot HgCl_2$ finden doppelte Umsetzungen u. Komplexbildung statt, was diese Systeme komplizierter macht, als das System $AgNO_3 \cdot HgJ_2$. Einfacher sind die Paare $HgJ_2 \cdot TiNO_3$ u. HgJ_2 -Alkalinitrate. — $HgJ_2 + TiNO_3$ geben ein Eutektikum bei 191—192° mit Zus. ca. 4% (molare) $HgJ_2 + 96\% TiNO_3$, weder feste Lsgg. noch chem. Verb. — HgJ_2 u. $LiNO_3$ sind bis 350° fast unmischbar. — HgJ_2 u. $NaNO_3$ sind im fl. Zustande sehr wenig mischbar, bei Erstarrung scheidet sich das Gelöste aus. — KNO_3 löst HgJ_2 , noch ein wenig besser, $RbNO_3$ noch besser. — Die reziproke Löslichkeit verschiedenioniger Salze ist um so kleiner, je größer die negative Wärmetönung der doppelten Umsetzung ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 200—18. 1922. Inst. d. phys.-chem. Analyse, Petrograd.) BIK.

A. G. Bergmann, T. A. Gönke und F. M. Isaikin, Zur Frage der doppelten Umsetzungen in Abwesenheit von Lösungsmitteln. III. Systeme: Thalliumnitrat-Quecksilberbromid und -chlorid. (II. vgl. vorst. Ref.) $TiNO_3 + HgBr_2$. Ein Eutektikum bei 30% (molare) $HgBr_2$ u. 146°. Andeutung auf eine unbeständige Verb. $TiNO_3 \cdot HgBr_2$. $TiNO_3 + HgCl_2$. Ein Eutektikum bei 12,8% $HgCl_2$ u. 176°, eine Verb. $2TiNO_3 \cdot HgCl_2$, F. 195°, ein Eutektikum bei 37% $HgCl_2$ u. 192°, eine Verb. $TiNO_3 \cdot HgCl_2$, F. 202,5° (Zers.), ein Eutektikum bei 58,5% $HgCl_2$ u. 197°. Keine festen Lsgg.

IV. Systeme aus Nitraten, Chloraten und Halogensalzen wurden von Bergmann untersucht. $AgNO_3 + HgBr_2$. Die Erstarrungskurve besitzt ein Maximum bei 50°

(molare) u. 180°, welches aber keiner chem. Verb. entspricht. $\text{AgNO}_3 + \text{HgCl}_2$. Die Mischung mit 50% schm bei 232°. — $\text{AgNO}_3 + \text{CdJ}_2$. Ein Eutekticum bei 11% CdJ_2 u. 93°, die Gemische mit 20% CdJ_2 u. mehr zerfallen bei Erhitzung. $\text{AgNO}_3 + \text{CdCl}_2$. Andeutung auf ein Eutekticum bei 156—159°. Zers. oberhalb 300°. — $\text{AgNO}_3 + \text{TlCl}$ u. $\text{AgNO}_3 + \text{TlJ}$ liefern beim Verschmelzen zwei Schichten von TlNO_3 u. AgCl bezw. AgJ . — Der F. des AgNO_3 wird am stärksten durch CdJ_2 erniedrigt, es folgen ihm CdCl_2 , HgJ_2 , HgCl_2 , KJ , KCl (vgl. KABLUKOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 914; C. 1908. I. 105). — *Alkalinitrate* bezw. *Erdalkalinitrate* sind mit *Quecksilberhalogenen* nicht vollkommen mischbar; die Mischbarkeit ist um so besser, je kleiner die negative Wärmetönung des doppelten Umsatzes ist. KClO_3 u. NaClO_3 sind mit HgCl_2 u. HgJ_2 nicht vollkommen mischbar. AgClO_3 macht aus HgJ_2 J frei. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 466—92. 1922/23. Petrograd, Akad. d. Wiss. u. Polytechn. Inst.) BIKERMAN.

Ragnar Strömberg, *Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung des Lichtes auf Bromsilber*. Es wurde versucht, mit Hilfe einer vom Vf. verbesserten Petterssonschen Mikrowage festzustellen, ob bei der Belichtung von AgBr eine Gewichtsabnahme durch Abspaltung von Br nachweisbar sei. Das AgBr wurde durch Bromieren eines auf einem mikroskop. Deckglas erzeugten Ag -Spiegels dargestellt. Die Verss. wurden bei 145 mm u. bei 0,001 mm Hg-Druck u. mit einer Nernstlampe in 1 m Abstand ausgeführt. Der anfänglich eintretende, scheinbar eine Gewichtsabnahme anzeigende Ausschlag der Wage fing nach 3,5 Min. an, wieder etwas zurückzugehen. Nach Beendigung der Belichtung nahm der Ausschlag der Wage schnell ab u. erreichte nach 5 Min. die Gleichgewichtslage. Belichtung eines auf der Wage befindlichen blanken Deckglases ohne AgBr führte zu demselben Verh. der Wage, das durch Wärmewrkg. der Strahlung erklärt wird. Bromabspaltung ist also mit dem empfindlichsten Wägeverf. nicht nachweisbar. Das Ergebnis steht im Widerspruch zu dem von M. VOLMER (Photograph. Umkehrungserscheinungen, Diss. Leipzig 1910) gefundenen, stimmt aber überein mit dem Befund von P. P. KOCH u. F. SCHRADER (Ztschr. f. allg. Physiologie 6. 127; C. 1922. I. 401). (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 22. 165—76. Stockholm, Univ.) BI.

G. Aminoff, *Über die Kristallstruktur von AgJ*. Analog der Unters. des Vf. über die Struktur von ZnO (Ztschr. f. Kristallogr. 56, 495. 57. 204; C. 1922. I. 931 u. nachst. Ref.) wird mittels Lauephotogramm an (0001) von künstl. Krystallen (dargestellt von C. GOLDBACH), sowie durch eine Debyeaufnahme (durch A. LINDH) die Unterlage zu einer Strukturdeutung gewonnen. Da die Krystalle sehr biegsam sind, bereitete es große Schwierigkeiten, genügend dünne u. nicht gebogene Blättchen nach (0001) zu erhalten. Die Diskussion der Aufnahmen führte zu einer zweifach primitiven hexagonalen Struktur, die der Raumgruppe C_{6h}^{2g} angehören muß, u. deren Punktlagen, wie bei ZnO , entweder die der „dichten Packung“ $\text{Ag}[[000]], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ u. $\text{J}[[00p]], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}(p-\frac{1}{2})]$ oder $\text{Ag}[[000]], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ u. $\text{J}[\frac{1}{2}\frac{1}{2}p]$, $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}(p-\frac{1}{2})]$ oder die der zweiten Struktur unter Vertauschung der Plätze von Ag u. J sein müssen. Die Dimensionen des Gitters ergeben sich bei einem Achsenverhältnis $a:c = 1:1,6392$ u. der D. 5,67 zu $a = 4,57 \text{ \AA.}$ u. $c = 7,50 \text{ \AA.}$ der Wert für p ist wahrscheinlich nahezu gleich $\frac{1}{8}$. (Ztschr. f. Kristallogr. 57. 180—85. 1922) SPA.

G. Aminoff, *Debyephotogramm von Zinkoxyd*. (Vgl. vorst. Ref.) Mittels Debyeaufnahme (Fe-Antikathode in Metallröhren; 40000 Volt, 10—15 Milliampere) an Material von FRANKLIN FURNACE, sowie an künstl. dargestelltem ZnO sollte geprüft werden, ob die Braggische Struktur $\text{Zn}[[000]], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ u. $\text{O}[[00\frac{3}{8}], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ oder die zweite Möglichkeit $\text{Zn}[[000]], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ u. $\text{O}[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{3}{8}], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ eine bessere Übereinstimmung zwischen berechneten u. beobachteten Intensitäten der Interferenzlinien aufweist. Mit Ausnahme der Intensitäten der Reflexionen an $(10\bar{1}0)$ u. $(10\bar{1}4)$, wo die Berechnungen nach der Braggischen Struktur besser passen,

stimmen für beide Strukturen Beobachtung u. Berechnung der Intensitäten gut überein. Vf. gibt aber wegen der besseren Übereinstimmung dem Bragg'schen Strukturvorschlag den Vorzug. (Ztschr. f. Kristallogr. 57. 204—06. 1922.) SPA.

P. Niggli, *Die Kristallstruktur einiger Oxyde*. I. Ergebnisse der Auswertung von älteren von P. SCHERRER ausgeführten Filmaufnahmen nach dem Debye-Verf. — A. *Die Sauerstoffverb. von Kupfer*. 1. *Die Struktur von Cuprit*. BRAGG hat bei einer Würfelnantenlänge $a = 4,29 \text{ \AA}$. als Punktlagen angegeben: O in $[[000]]$, $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$; Cu in $[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]$, $[\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}]$, $[\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}]$, $[\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}]$. Vf. fand $4,26 \text{ \AA}$. für a, u. es zeigte sich, daß die Bragg'sche Struktur die beobachteten Intensitäten der Debyeaufnahme sehr gut wiedergibt. Der Abstand Cu—O beträgt $1,85 \text{ \AA}$. Die wichtigsten am Cuprit beobachteten Wachstumsformen u. Entwicklungszonen werden mit Rücksicht auf die Struktur besprochen. — 2. *Allgemeine Erörterung über die Bestimmung insbesondere niedrigsymmetrischer Strukturen*. Es wird zunächst gezeigt, daß auch ohne Bekanntsein der Bragg'schen Struktur für Cu_2O dieselbe verhältnismäßig leicht allein aus den Daten der Debyeaufnahme hätte gefolgert werden müssen. Ganz anders werden aber die Verhältnisse, wenn die Krystalle von niedrigerer Symmetrie, etwa rhomb., monoklin oder triklin sind. — Das erste Beispiel einer derartigen, vollständig untersuchten Struktur wird im folgenden für CuO , Tenorit vom Vf. gegeben. — Wenn aber neuerdings lediglich auf Grund von Debye-Scherrer-Diagrammen ohne Berücksichtigung der Intensitätsverhältnisse ohne weiteres auf die Größe der Elementarparallelepiped niedrigsymmetr. organ. Verb. geschlossen worden ist, so kann Vf. zeigen, daß alle derartigen „Bestimmungen“ illusor. sind. Es ergibt sich, daß schon bei rhomb. Krystallen, wenn man nur die Zahl u. die Art der Reflexionen berücksichtigt, sehr verschiedene Ursachen zu ähnlichen Ergebnissen führen. Da oft mehrere berechnete Linien mit einer beobachteten übereinstimmen, lassen sich Indices ableiten, die zu ganz verschiedenen Raumsystemen führen. Vf. sagt daher: die Größe des Elementarparallelepipeds u. die Natur des Raumsystemes sind nur ausnahmsweise durch bloße Filmausmessung bestimmbar. Die Mehrdeutigkeit läßt sich nur einschränken durch Berücksichtigung der Intensitäten u. durch gleichzeitige Anwendung auch der anderen röntgenograph. Methoden (BRAGG u. LAUE.) Wenn sich aus dem Debye-Scherrer-Film allein die wahrscheinliche Lsg. ergeben soll, muß die untersuchte Struktur schon relativ einfach sein, wie z. B. bei Tenorit.

3. *Die Struktur des Tenorites*. Tenorit (CuO) kristallisiert triklin, pseudo-monoklin, mit $a:b:c = 1,4902:1:1,3604$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 99^\circ 32'$. D. 6,451. Die triklone Symmetrie ergibt sich nur aus opt. Unters., es kann also zunächst so verfahren werden, als ob die Struktur monoklin wäre. Nach Zuordnung der Interferenzlinien zur Cu_α - u. Cu_β Strahlung werden die Konstanten der quadrat. Form für 1, 2, 3, 4 u. 8 Moleküle im Elementarparallelepiped berechnet. Es zeigt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen berechneten u. beobachteten Sinusquadratwerten bei Annahme von 3 Molekülen. Dennoch kann diese Annahme nicht als richtig befunden werden, ein Schulbeispiel dafür, daß durch Auffinden einer passenden quadrat. Form das Elementarparallelepiped noch in keiner Weise bestimmt zu sein braucht. Die auf 4 Mol. im Elementarparallelepiped sich beziehende Form liefert so viele Linien, daß sich stets genügend finden, die mit den beobachteten übereinstimmen. Nach ausführlicher Diskussion, bzgl. derer auf das Original verwiesen werden muß, kommt Vf. bei trikliner Aufstellung nach neuen Koordinatenachsen $a:b:c = 0,8983:1:1$, $\alpha = 85^\circ 21'$, $\beta = 86^\circ 25'$, $\gamma = 93^\circ 35'$ zu einer deformierten NaCl -Struktur, wo $a = 3,74 \text{ \AA}$, $b = c = 4,67 \text{ \AA}$. Das Mineral ist nunmehr als meist tafelig nach $\{111\}$ u. darnach typ. pseudohexagonal ausgebildet zu betrachten. Die Hauptspaltbarkeiten verlaufen, der deformierten NaCl -Struktur entsprechend nunmehr nach $\{001\}$ u. $\{010\}$. — 4. Im Vergleich der

Strukturen von Cu , Cu_2O u. CuO kommt Vf. zu der Auffassung, daß für die niedrige Symmetrie von CuO in erster Linie die Atomkonst. von Cu^{++} mit der Elektronenzahl 27 verantwortlich zu machen ist. Das thermodynam. Verh. der 3 Substanzen wird auf Grund der Daten von ROBERTS u. SMYTH (Journ. Amer. Chem. Soc. 42. 2582. 43. 1061; C. 1921. I. 560. 1922. I. 923) erörtert u. der Pseudomorphosen von Cu nach Cu_2O , sowie von CuO nach Cu_2O mit Rücksicht auf strukturelle Zusammenhänge gedacht. — B. Die Struktur von Ag_2O . Es ergibt sich aus Debyeaufnahme Strukturgleichheit mit Cu_2O ; Würfelkante $a = 4,718 \text{ \AA}$.; Entfernung $\text{Ag}-\text{O} = 2,043 \text{ \AA}$. Hieraus ergibt sich die D. 7,798. (Ztschr. f. Krystallogr. 57. 253—99. 1922.) SPANGENBERG.

Harold P. Potter, Notiz über die Gravitationsbeschleunigung des Wismuts. Vf. kontrolliert die von BRUSH aufgestellte Behauptung, die für Bi geltende Gravitationskonstante verhalte sich zu der für Zn geltenden wie 72 : 100. Mittels einer Pendelmethode konstatiert Vf. Gleichheit beider Konstanten (für Bi u. Messing) mit $\frac{1}{50} \%$ Genauigkeit, was die Brushsche Ansicht widerlegt. (Physical Review [2] 19. 187—88. London, Kings Coll.) FRANKENBURGER.

P. Scherrer, Das Raumgitter des Cadmiumoxyds. Braunrotes pulverförmiges CdO wurde mit DEBYE-Aufnahme untersucht. Verwendet wurde Cu -Strahlung. Von 21 Linien auf dem Film gehörten 13 zur Cu_α -Strahlung u. erfüllten innerhalb der Meßfehler mit großer Genauigkeit die quadrat. Form für die Sinus ihrer Glanzwinkel, wie sie für reguläre Krystalle gültig sein muß. Bei einer Zuordnung der ersten auf dem Film erscheinenden Interferenzlinie zur Fläche (111) ergibt sich die Kantenlänge des Elementarwürfels zu $4,72 \text{ \AA}$, woraus bei einer D. 8,15 die Anzahl von 4 Molen im Elementarwürfel sich ergibt. Aus der Diskussion der Indices der reflektierenden Flächen folgt eine Struktur nach flächenzentrierten Gittern, aus Berücksichtigung der Intensitäten eine Verschiebung der beiden Gitter um $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, d. h. CdO hat dasselbe Raumgitter, wie es dem NaCl zukommt bei einer Elementarwürfelkante von $4,72 \text{ \AA}$. (Ztschr. f. Krystallogr. 57. 186—89. 1922.) SPANGENBERG.

E. Milliau, Wirkung der kolloidalen Gelatine auf elektrolytisches Cadmium. Während das auf gewöhnlichem Wege elektrolyt. abgeschiedene Cd grau u. matt ist, zeigt das unter Zusatz von etwas Gelatine, aber unter sonst gleichen Bedingungen abgeschiedene Metall ein viel glänzenderes Aussehen u. verliert auch bei wiederholtem Waschen mit W . nicht an Gewicht. (Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 143.) NITSCHÉ.

Theodore W. Richards und William M. Craig, Das Atomgewicht des Galliums. Das von den Vff. benutzte Ga stammte aus Destillationsrückständen der Zinkraffination von Bartlesville (Oklahoma), die hauptsächlich aus Pb bestanden, mit einem mittleren Gehalt von $0,1 \%$ Ga . Der Gang der Aufarbeitung war folgender: 60 kg des Bleis wurden in HNO_3 gel. u. mit H_2SO_4 gefällt. Das Filtrat wurde durch Eindampfen vollständig von PbSO_4 befreit, dann mit H_2S behandelt, mit Soda neutralisiert u. mit NH_3 gefällt. Die Hydroxyde bestehen im wesentlichen aus Ga , In u. Zn . Durch Behandeln mit KOH wird der größte Teil des In abgetrennt. Die alkalische Lsg. wird mit H_2SO_4 , dann mit NH_3 neutralisiert u. unter Zugabe von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ elektrolysiert. (10 Amp., Kathode: dicker Pt -Draht; Anode: Platinfolie.) Es scheiden sich zuerst Zn u. In aus, während im weiteren Verlauf der Elektrolyse die Hauptmenge des Ga als basisches Galliumammoniumsulfat abgeschieden wird. Dieses wird in KOH gel. u. die Lsg. wiederum elektrolysiert. Das Metall wird mit konz. HNO_3 u. verd. H_2SO_4 gewaschen. Hierdurch wird wahrscheinlich das feine Oxidhäutchen entfernt, das das Zusammenfließen der Metalltropfen verhindert. Die weitere Reinigung von Spuren von Zn geschieht durch eine Art fraktionierter Mikrokrystallisation des Metalls, das im reinen Zustande bei $29,75^\circ$ schmilzt, u. schließlich durch Erhitzen bei $800\text{--}850^\circ$ im

Vakuum. Das Metall wurde in einem ganz aus Glas bestehenden Apparat, ohne Verwendung von Hähnen in das Chlorid übergeführt u. dieses der Dest. im Cl-Strome u. dann im N-Strome unterworfen. Die Glasverbb. wurden geöffnet durch Einw. magnetischer Hämmer auf zugeschmolzene Kapillaren. Die eingehende Beschreibung des Verf. sowie der Analyse des Chlorids durch Silberfällung siehe im Original. Die endgültigen vier Bestst. des Verhältnisses $\text{GaCl}_3 : 3 \text{Ag}$ ($\text{Ag} = 107,88$; $\text{Cl} = 35,458$) ergaben die At.-Geww.: $\text{Ga} = 69,718$; $69,722$; $69,707$; $69,718$. Mittel $69,716 \pm 0,005$. Dieser Wert ist niedriger als der in der vorläufigen Mitteilung (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 131; C. 1919. I. 994) angegebene 70,1 u. liegt zwischen den von LECOQ DE BOISBAUDRAN, dem Entdecker des Ga, gefundenen Zahlen 69,7 u. 70,1. Die internationale Tabelle nimmt 69,9 an. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1155–67. Cambridge [Mass.]) MEYER.

Gregory Paul Baxter und George Joseph Fertig, *Revision des Atomgewichts des Titans*. Vorläufige Mitteilung. Die Analyse von Titanetetrachlorid. Das jetzt angenommene At.-Gew. des Ti, 48,1, beruht auf den von THORPE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. (1883) 3014; Journ. Chem. Soc. London 47. (1885) 108) ausgeführten Analysen von TiCl_4 u. TiBr_4 . Die Vf. unternahmen es, die Analyse des Chlorids nach moderner Methode u. unter Benutzung der von BAXTER, WEATHERILL u. SCRIPTURE (Proc. Am. Acad. Arts Sci. 58. (1923) 245) bei der Reinigung der Siliciumhalogenide gemachten Erfahrungen zu wiederholen. 500 g TiCl_4 wurden in einem zu diesem Zwecke konstruierten Glasapparat bei Ausschluß von Luft fraktioniert dest. Es wurden 20 Fraktionen erhalten, von denen die letzte wiederum in 12 kleine Fraktionen zerlegt wurde. Eine spektrographische Prüfung der zur Analyse benutzten Anteile erwies die Abwesenheit von Si, V, Zr. Die Kügelchen mit TiCl_4 wurden in Luft u. unter W. gewogen, dann unter 2n.- HNO_3 zertrümmert u. die Glassplitter abfiltriert u. gewogen. Die Fällung wurde in der üblichen Weise mit der nahezu äquivalenten Menge Ag ausgeführt u. nephelomet. beendet. Die 6 Bestst. des Verhältnisses $\text{TiCl}_4 : 4 \text{Ag}$ ergaben: 47,89; 47,88; 47,82; 47,78; 47,87; 47,86. — Mittel $47,85 \pm 0,03$. — Die Unters. soll fortgeführt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1228–33. Cambridge [Mass.]) MEYER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Karl Mieleitner, *Geschichte der Mineralogie im Altertum und im Mittelalter*. Der Abschnitt über das Altertum enthält auch eine deutsche Übersetzung des ältesten erhaltenen wissenschaftlichen Werkes auf dem Gebiete der Mineralogie, des $\pi\epsilon\eta\iota\ \lambda\iota\theta\omega\nu$ („über die Steine“) des THEOPHRASTOS (4. Jahrhundert v. Chr.) Der Inhalt besteht fast ganz aus rein empir. Angaben, die größtenteils richtig sind. — Die weiteren Schriftsteller, die sich mit mineralog. Fragen beschäftigt haben, sowie das Gesamtwissen auf diesem Gebiete werden von Epoche zu Epoche geschildert. Das Mittelalter hat an eigenen Beobachtungen für die Mineralogie fast nichts hervorgebracht; alle mineralog. Werke des abendländ. Mittelalters sind im wesentlichen Kompilationen ohne bleibenden Wert. (Fortschr. d. Mineral., Krist. u. Petrogr. 7. 427–80. 1922.) SPANGENBERG.

Leonhard Weber, *René Just Haüy* (28/2. 1743 bis 3/6. 1822.) Zur hundertsten Wiederkehr seines Sterbetages gibt Vf. neben biograph. Daten hauptsächlich eine Würdigung einzelner Gedanken der Hauptwerke des Begründers der wissenschaftlichen Kristallographie, die sich mit Rücksicht auf den heutigen Stand unserer Kenntnisse als besonders fruchtbringend u. weittragend erwiesen haben. (Ztschr. f. Kristallogr. 57. 129–44. 1922.) SPANGENBERG.

H. Beck, *Zum Gedächtnis Franz Kretschmers*. Nachruf auf den am 4. X. 1848 in Witkowitz geborenen, am 25. 12. 1921 verstorbenen Bergingenieur, der sich

besonders um die Erforschung der Bergbauggebiete des Sudetengebirges verdient gemacht hat. (Jahrb. geol. Reichsanst. Wien 72. 151—54. 1922.) SPANGENBERG.

Edward W. Washburn und Louis Navias, *Die Produkte der Calcination von Feuerstein und Chalcedon*. Die Stellung von Chalcedon u. seinen Calcinationsprodd. innerhalb der Reihe der SiO_2 -Modifikationen soll aufgeklärt werden. Von bisherigen Arbeiten werden die von LE CHATELIER, RIEKE und ENDELL, MELLOR u. CAMPBELL, BRAESCO diskutiert. — Europäischer Feuerstein, bei 1140° gegläht, mit 99,60% SiO_2 , wurde gepulvert als Ausgangsmaterial verwendet; Chalcedon mit 99,8% SiO_2 , nach gleicher Behandlung, stammte vom Yellowstone Nationalpark, Tridymit u. Cristobalit wurden von den Vf. künstlich dargestellt. — Zunächst wurden Bestst. der D. vorgenommen in einem hierzu konstruierten Vakuumpyknometer. Calciniertes Feuerstein ergab D.²⁵ 2,251, calciniertes Chalcedon 2,175. Außerdem wurden durch therm. Analyse für calciniertes Feuerstein u. Chalcedon ebenso wie durch die Best. von Ausdehnungskoeffizienten im Dilatometer dieselben Umwandlungspunkte bei ca 230° wie für Cristobalit gefunden. — Die Brechungsindices des Rohmaterials 1,533 bis 1,539 stimmen fast mit denen von Quarz, die des geglähten Materials 1,470 bis 1,483 fast mit denen von Cristobalit u. Tridymit überein. — Zur endgültigen Entscheidung wurden von A. W. HULL röntgenograph. Aufnahmen nach der Pulvermethode ausgeführt von 1. Quarz, 2. rohem Feuerstein, 3. rohem Chalcedon, 4. Cristobalit, 5. calciniertem Feuerstein, 6. calciniertem Chalcedon, 7. Tridymit, 8. Quarzglas. Die Identität der Photogramme 1,2 u. 3 einerseits, sowie 4,5 u. 6 andererseits beweist, daß Feuerstein u. Chalcedon hochdisperser Quarz sind u. beim Glühen sehr schnell in Cristobalit umgewandelt werden. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 5. 565—85. 1922.) SPANGENBERG.

T. L. Walker, *Bemerkungen über canadische Mineralien*. Mitteilungen über das V. von *Caledonit* mit *Linarit*; von *Dumontierit*; von *Stephanit* von der Penn. Canadian Mine, Cobalt (hierz. Analyse); von *Matildit*. Analyse (E. W. TODD) 33,58 Bi, 17,54 Ag, 30,65 Pb, 15,92 S, 0,49 Fe, 0,84 Sb, 0,92 Cu, 0,26 Unlöslich. D. 7,07; u. Mkr. erkennbar als innige Verwachsung von *Matildit* mit *Bleiglanz*, aus der Analyse folgt 61,5% *Matildit* u. 34,7% *Bleiglanz* sowie etwas *Kupferkies*, *Silber* u. *Fahlerz*; von *Gersdorffit* von der Silver Bar Mine, Cobalt; Analyse (E. W. TODD): 14,35 Ni, 13,10 Co, 5,82 Fe, 47,35 As, 0,30 Sb, 16,82 S, 2,56 Gangart. D. 6,15. (Contrib. to Canad. Mineral. 1921. Univ. Toronto, Stud. Geol. Ser. 1921. Nr. 12. 69 bis 72; N. Jahrb. f. Mineral. 1922. II. 128. Ref. W. EITEL.) SPANGENBERG.

E. Grill, *Chemische und optische Untersuchung des Azinitis von Prali (Germanasca-Tal)*. Das Mineral findet sich als blaß-rosa-violette Ader in einem errat. Gneißblock. Härte größer als die des Stahls, Glasglanz, schlechte Spaltbarkeit. Der kaum rosa gefärbte zerstoßene Analysenstoff schmilzt vor dem Teclubrenner leicht zu einer samtartigen, schwarzen, k. rötlichen M. Die Analyse ergibt die Zus. $\text{H}_2\text{O} \cdot 3(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})\text{O} \cdot 3(\text{Cl}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$. Pleochroismus nur in dicken Schichten farblos-hellveil-blaßbraun. Starke Brechung. Doppelbrechung fast gleich der des Quarzes. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 521—24. 1922. Florenz, Hochsch.) BISTER.

Ettore Artini, *Über den Brugnatellit des Ramazzo-Berges (Ligurien)*. Das Mineral bildet die äußere durch atmosphär. Einw. entstandene Schicht großer Knollen von schuppig-festem, feinkörnigem, bläulich-weiß durchscheinendem, alabasterartigem *Brucit*. Es ist rosa u. von schuppig klumpiger bis mehltartiger Festigkeit. Die Analysesubstanz ist schwer von unverändertem *Brucit*, *Aragonit* u. Fe_2O_3 zu reinigen. Die Analyse ergibt, wenn der geringe MnO -Gehalt auf MgO umgerechnet wird, die Zus. $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Hierdurch ist erwiesen, daß es sich um eine selbständige Mineralart gegenüber dem *Pyroaurit* handelt, dem die Zus. $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zukommt. Auch die

physikal. Eigenschaften sind wohl unterschieden. Das Mineral findet sich noch in einer zweiten Lagerungsart, entstanden durch Umwandlung feiner Brucit-Adern in serpentinitartigem Gestein. Hier ist der Brucit in der Hauptsache in ein gelbbraunes, wenig CO_2 enthaltendes Mineral verwandelt, aus dem durch weitere Umbildung stellenweise Brugnatellit entstanden ist. — Die Analyse des knolligen Brucits ergab nach Umrechnung von MnO u. FeO auf MgO die Zus. $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Wegen des Gehalts an FeO u. MnO im Brucit braucht eine Einw. Fe- u. Mn-haltiger WW. nicht angenommen zu werden. Das teilweise Auswaschen von MgO bewirkt eine mittelbare Anreicherung von FeO u. MnO . (*Atti R. Accad. dei Lincei, Roma* [5] 31. II. 491—96. 1922.)

BISTER.

Alfred Schoep, *Über die chemische Formel des Uraninits*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1240; C. 1923. III. 293. u. STEINKUHLER, Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 233; C. 1923. III. 995.) *Pechblende* von *Katanga*, D. 7,128, wurde mit konz. HCl behandelt, wobei *Bequerelit* in Lsg. geht u. *Uraninit* als schweres, schwarzes Pulver, D. 9,787, zurückbleibt, verunreinigt durch etwas Quarz. Die Radioaktivität der mit HCl gereinigten Pechblende war größer als vorher; das Anwachsen stand nicht im Einklang mit der Änderung des Urangehalts. Die Zus. des *Uraninits* war in % (Analysemittel): SiO_2 1,20, PbO 6,91, UO_2 52,47, UO_3 37,12, Fe_2O_3 0,48, Se 0,72. SiO_2 u. Fe_2O_3 sind Beimengungen; PbO wird als accessor. Bestandteil betrachtet. Die Analyse würde die Formel $(\text{UO}_2)_3(\text{UO}_3)_2$ rechtfertigen. Da jedoch die bisher untersuchten Uraninite veränderte Mineralien von verschiedenen Zuss. waren, da ferner nach Beobachtungen von HILLEBRAND (Bl. Unit. States Geolog. Survey 78. 74) der UO_2 -Gehalt in dem mit HCl gereinigten Mineral ziemlich schnell zunimmt u. schließlich Thorianit ThO_2 u. Uraninit isomorph sind, kommt Vf. zu dem Schluß, daß der UO_3 -Gehalt aus einem durch Oxydation veränderten Mineral stammt, dessen ursprüngliche Zus. UO_2 war. So hatte ein wenig veränderter, von HILLEBRAND untersuchter Uraninit von Branchville, Connecticut, folgende Zus.: UO_3 13,27, UO_2 72,25, ThO_2 , ZrO_2 ? 7,20, PbO 4,35, MnO 0,10, CaO 0,18, H_2O 0,68, Fe_2O_3 0,11, SiO_2 0,03, Unl. 0,04. Aus diesen Gründen nimmt Vf. für Uraninit die Formel UO_2 an. (Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 274 bis 81.)

NITSCHÉ.

L. G. Ravicz, *Versuche über die Anreicherung von Silbererzen*. Es werden die Ergebnisse von Verss. mitgeteilt über Einw. von Alkalicarbonaten auf Ag-Mineralien u. metall. Ag; über Fällung von Ag aus Ag-Salzlsgg. bei Ggw. von Kalk, Eisen- oder Manganspat ohne oder mit Alkalien; über Einw. von h. verd. Lsg. von Alkalisulfid auf Ag-Mineralien; über Einw. von FeSO_4 -Lsg. auf Ag-Lsgg.; über B. von Silberglanz aus Ag-Lsgg. u. H_2S oder Metallsulfiden bei Ggw. von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ oder alkal. Lsgg. von Metallsulfiden; über Fällungen von Ag_2SO_4 -Lsgg. durch eine Lsg. von Sb_2S_3 oder As_2S_3 in Alkalisulfid; über Fällungen von Ag-Lsgg. durch Metallsulfide bei Abwesenheit oder bei Ggw. von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Zum Schluß Anwendung der Ergebnisse auf Lagerstätten. (*Econ. Geol.* 10. 368—89. 1915; *N. Jahrb. f. Mineral.* 1922. II. 143—44. Ref. H. SCHNEIDERHÖHN)

SPANGENBERG.

G. W. Tyrrell, *Einige tertiäre Gänge des Clyde-Gebiets*. Vf. beschreibt von den drei Clyde-Inseln Arran, Bute u. Great Cumbran einen neuen Ganggesteinstyp, der zwischen Andesit u. Basalt vermittelt u. als „*Cumbrait*“ bezeichnet wird. Das schwarze Gestein enthält bis 1 cm große Einsprenglinge von Plagioklas (nahezu Anorthit). Die Anorthiteinsprenglinge haben eine dünne Labradoritaußenschale; die Grundmasse besteht aus Labradorit, Enstatit, Augit u. reichlich Glas, dessen Zus. etwa zu 80,4 SiO_2 , 9,9 Al_2O_3 , 0,37 Na_2O , 6,0 H_2O berechnet wird. Die Gesamtanalyse ergibt: 60,46 SiO_2 , 0,68 TiO_2 , 14,85 Al_2O_3 , 1,14 Fe_2O_3 , 5,82 FeO , 0,10 MnO , 1,46 MgO , 8,19 CaO , 3,27 Na_2O , 2,20 K_2O , 2,05 H_2O , 0,05 P_2O_5 . — Eine Anzahl weiterer andersartiger Ganggesteine wird festgestellt u. die Gesamtheit der

bas. Gänge des Gebietes in eine tholeiitische mit u. eine crinanitisch-doleritische Gruppe ohne Glasgehalt eingeteilt. (Geol. Mag. 4. 305—15 u. 350—56. 1917; N. Jahrb. f. Mineral. 1922. II. 159—60. Ref. WETZEL.) SPANGENBERG.

A. Laitakari, *Einige Albitepidotgesteine von Südfinnland*. Vf. beschreibt unter dem Namen *Helsinki* einige, gewissen Natronsyeniten mit 15—16% Epidot ähnliche Albitepidotgesteine. Der rotbraune Epidot nimmt als Füllmaterial zwischen meist tafeligem Albit mit 25—30% am Gesteinsaufbau teil. Albit ist dem Epidot gegenüber idiomorph, wonach Vf. annimmt, daß die B. der beiden Komponenten Albit u. Epidot primär magmat. ist. Daß der CaO-Gehalt sich im Epidot u. nicht als Plagioklas findet, wird auf hohen Wassergehalt u. niedrige Temp. des auskristallisierenden Magmas zurückgeführt. Analyse 58,10 SiO₂, 21,10 Al₂O₃, 3,07 Fe₂O₃, 0,21 FeO, 0,88 MgO, 7,12 CaO, 7,71 Na₂O, 0,19 K₂O, 0,11 TiO₂, 0,95 H₂O. (Bull. comm. géol. de Finlande 51. 1918; N. Jahrb. f. Mineral. 1922. II. 152—53. Ref. KARL KRÜGER.) SPANGENBERG.

H. Backlund, *Petrogenetische Studien an Taimyrgesteinen*. Im petrograph. Aufbau des Taimyrlandes spielt eine wesentliche Rolle ein Granitlakkolith, an den sich kristalline Schiefer anlegen: Granatcordierit-, Granatstaurolith-, Granat- u. Biotitgneise, Granatglimmer-, Zweiglimmer-, Granatstaurolithglimmerschiefer u. Biotit-, Ankerit-, Sericit- u. Hämatitphyllite. Struktur u. Textur dieser Gesteine werden nach mkr. Befund beschrieben u. die Zusammenhänge zwischen Mineralbildung u. Teilbewegung bei der Entstehung verfolgt. Es werden von folgenden Gesteinstypen Analysen (1 von BACKLUND, 2—9 von N. SAALBOM) angegeben: Grauer Zweiglimmergranit, roter Zweiglimmergranit, weißer Granit, granatführend, Granatcordieritgneis, Granatglimmerschiefer, Biotitphyllit, Plagioklascordierithornfels, Protomylonit (Hornfelsbreccie). (Geol. Fören. Förhandl. Stockholm 40. 101—203. 1918; N. Jahrb. f. Mineral. 1922. II. 156—59. Ref. O. H. ERDMANNSDÖRFER.) SPA.

A. Lacroix, *Die Beschaffenheit der Bank von Rockall*. Die kleine Insel Rockall ruht auf einer submarinen Bank, in deren Nähe Gesteine gebaggert wurden, aus deren Beschaffenheit man früher geschlossen hat, daß es sich um isländ. Geschiebe handle. Vf. gelangt jedoch auf Grund der petrograph. Beschaffenheit u. namentlich der Analyse zu der schon von anderer Seite vertretenen Ansicht, daß es die Trümmer eines untergetauchten Basaltplateaus seien, welches einen Teil der Island, Faröer, die Hebriden u. Nordost-Island umfassenden litholog. Provinz bildet. Die Gesteinsanalysen betreffen andesit. Basalt, phonolith. Trachyt, Paisanit, Granit von Rockall u. gebaggerte Granite. In einer im Original gegebenen Tabelle werden die analyt. Ergebnisse angeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 437—40.) BÖ.

P. Range, *Die Diamantvorkommen der Erde*. Kurze physiograph. Beschreibung des Diamants, Angaben über das Gesamtgewicht der bisher gefundenen Diamanten, ihren Preis u. dessen Schwankungen, wie über sein durch eine Karte erläutertes V. in den einzelnen Ländern der Erde. Es wird bemerkt, daß 80% aller Diamanten der Erde aus Südwesafrika stammen, u. daß kurz vor dem Weltkriege Deutsch-Südwesafrika etwa $\frac{1}{5}$ der Weltproduktion deckte. Die Frage nach dem geolog. Alter des Diamants wird am Schluß kurz erörtert. (Ztschr. f. prakt. Geologie 31. 49—55. Berlin, Univ.) BÖTTGER.

Ahlfeld, *Diamantvorkommen in Venezuela*. Die Diamanten wurden (zuerst 1912) im Sande des Caroni zwischen San Pedro u. Porviche gefunden u. kommen auch in dem Sand des Paragua, eines linken Nebenflusses der Caroni, vor. Die Steine sind wasserhell oder gelblich, seltener grünlich u. schwarz, auch rosa. Ihre Ausbildung sowie die Begleitminerale erinnern sehr an das lange bekannte Vorkommen am oberen Mazaruni u. an anderen Stellen in Britisch-Guyana. Die Diamanten sind in Venezolanisch-Guyana bisher nur im Flußsand, dagegen noch nicht in dem im Caronigebiet in einzelnen Blöcken vorkommenden Cascallo, der in Minas

Geraes die Hauptmenge der Diamanten einschließt, gefunden worden. (Ztschr. f. prakt. Geologie 31. 76–77. Marburg.) BÖTTGER.

L. von zur Mühlen, *Über die neuen Untersuchungen der Graphitlagerstätten von Turuchansk in Sibirien*. An Hand mehrerer neuer Veröffentlichungen von russ. Geologen, namentlich derjenigen von S. W. OBRUTSCHEW (Graphit u. Kohlen des Gebiets von Turuchansk, Bergjournal 1922, Nr. 3/4) wird eine geolog. Beschreibung des Graphitgebietes von Turuchansk gegeben, worunter man das Gelände mehrerer rechter Nebenflüsse des Jenissei versteht. Die Graphite sind an das Tungusker Steinkohlenbecken, eines der größten der Erde, gebunden u. (neben Anthrazit) das Prod. der Regional- u. Kontaktmetamorphose der Steinkohle. Am wichtigsten ist die an der Kureika gelegene Lagerstätte, wo der Graphit eine 8 bis 10 m mächtige Schicht bildet u., abgesehen von eingelagerten Quarzitlinsen, von denen er sich scharf abhebt, ein reines Mineral darstellt. (Ztschr. f. prakt. Geologie 31. 73–76.) BÖTTGER.

Bruno Sander, *Bemerkungen zur Petrographie der Häringer Bitumenmergel*. (Vgl. Jahrb. geol. Reichsanst. Wien 71. 135; C. 1922. III. 710.) Anschließend an die früheren Unterss. der Häringer Bitumenmergel durch das neue Verf. der mkr. Schlußf. folgen hier weitere Angaben zur petrograph. Kennzeichnung. Es ließ sich authigenes u. allothigenes Bitumen unterscheiden, sowie B. von Asphalt aus letzterem, ferner verschiedene Grade der Carbonisation. Kohle im Kleingefüge kann entweder ein Prod. dieser Carbonisation des Bitumens oder inkohlter Pflanzenrest sein, in den Häringer Gesteinen ist stets das letztere der Fall. — Grundmasse dieser Gesteine ist ein tonigkalkiges Sediment von geringer Korngröße (ca. 0,004 mm u. darunter), dazu tritt ein reichlicher Detritus von Kalkschälchen, ferner inkohlte Pflanzenreste, sowie Sapropel als der wichtigste Bitumenbringer. Die Beobachtung dieses Sapropels ist dadurch möglich gewesen, daß es von der Kieselgallerte der Hornsteine in einer frühen Phase der Gesteinsbildung als Dauerpräparat fixiert wurde. Die Hornsteine ermöglichten Vf. auch den Nachweis von nachträglichem Bitumentransport, wodurch die früher vom Vf. (s. o.) ausgesprochene Ansicht häufig wird. (Jahrb. geol. Reichsanst. Wien 72. 147–50. 1922.) SPANGENBERG.

W. F. Hume, *Bericht über das Ölfeldergebiet Ägyptens*. Geolog.-tekton. Aufnahmen der Erdölgebiete zu beiden Seiten des Suezgolfes ergaben, daß als Muttergesteine des Öls anzusehen sind: 1. kohlige, pflanzenführende Schiefer innerhalb des cretaceischen Nubischen Sandsteins, 2. untermiocäne dolomit. Riffkalke, 3. Globigerinenmergel u. Fischschuppenschichten des Miocäns. Die heutigen Ölbewahrer sind dagegen hauptsächlich die dolomit. porösen bis cavernösen Kalke oder Gipsdolomite des Obermiocäns u. der Nubische Sandstein. Die Tektonik des Gebietes erklärt, daß durch starke Zusammenpressung das Öl aus den eigentlichen ölführenden Schichten in die zum Aufspeichern geeigneten porösen Gesteine getrieben worden ist. (Monographie, Cairo 1916; N. Jahrb. f. Mineral. 1922. II. 192–93. Ref. M. BLANCKENHORN) SPANGENBERG.

W. F. Hume, Madgwick, Moon und Sadek, *Petroleum-Untersuchung*. Bull. Nr. 5. *Vorläufiger geologischer Bericht über den Quseir-Safaga Distrikt, besonders das Wadi Mureikha Gebiet*. — Bull. Nr. 6. *Vorläufiger geologischer Bericht über den Abu Shaar el Qibli (Black Hill) Distrikt*. — Bull. Nr. 7. *Vorläufiger geologischer Bericht über das South-Zeit-Gebiet*. — Bull. Nr. 8. *Vorläufiger geologischer Bericht über das Ras Dib Gebiet*. Berichte über geolog. Erfahrungen u. Kartierung der angegebenen Gebiete an der ägypt. Küste des Roten Meeres. Anzeichen von Öl oder Bitumengehalt der Gesteine sind bei Nr. 5 u. Nr. 6 bisher nicht gefunden, bei Nr. 7 sind bisher noch keine wirtschaftlich lohnenden Ergebnisse, während bei Nr. 8 ölführende Schichten aufgefunden wurden. (Cairo 1920. N. Jahrb. f. Mineral. 1922. II. 185–87. Ref. M. BLANCKENHORN.) SPANGENBERG.

M. Backlund, *Meteorit, gefallen bei Boguslavka, 220 km nördlich von Wladivostok*. Zwei Eisenmeteorite von 199 bzw. 57 kg Gewicht gefallen am 18. Oktober 1916. — Nach vorläufiger Best. ein hexaedr. Kamaziteisen mit 5,25 Ni. D. 7,860. (Geolog. Föreningens i Stockholm förhandlingar 39. 105. 1917; N. Jahrb. f. Mineral. 1922. II. 150. Ref. BACKLUND.) SPANGENBERG.

L. J. C. van Es, *Der Meteorit von Mcester-Cornelis (Java)*. Gefallen 2. Juni 1915; Gewicht 24,75 kg; größte Durchmesser 36, 29 u. 27 cm. D. 3,595. U.Mkr. metall. Eisen u. Schwefeleisen in einer Hauptmasse von Olivin u. Bronzit. Nach den Ergebnissen der Analyse bestehend aus 21,23 Nickeleisen, 6,44 Troilit, 39,37 Olivin, 31,48 Bronzit, 0,28 Chromit. (Jaarb. v. h. Mynwezen in Ned. Oost-Indie 47. Verband. I. 21—40. 1918; N. Jahrb. f. Mineral. 1922. II. 149—50. Ref. WANNER.) SPA.

M. Faura i Sans, *Meteoriten von Katalonien*. Angabe von Fall- u. Fundorten nebst Beschreibung der aus Katalonien bekannt gewordenen Meteoriten; es handelt sich nur um Meteorsteine, nämlich von Nulles, von Canyelles, von Gerona, von Garaff. Von letzterem ist in der Literatur bisher nichts angegeben. Gesamtgewicht 8,791 g. D. 2,95; 2,979; 3,51 u. 3,88 an Bruchstücken bestimmt. Hauptbestandteil Olivin. Analyse: 35,50 SiO₂, 0,70 TiO₂, 3,80 Al₂O₃, 37,20 FeO + Fe₂O₃, 0,15 CaO, 5,80 MgO, 1,60 MnO, 4,20 Alkalien, 2,16 S, 0,04 P, 2,50 Ni + Co, 0,10 Cr, 6,10 Glühverlust, andere Elemente 0,15. (Butlletí del Centre Excursionista de Catalunya, corresp. al any. 31. Nr. 322. 270—88. 1921; N. Jahrb. f. Mineral. 1922. II. 150—51. Ref. R. BRAUNS) SPANGENBERG.

F. Zambonini, *Der Piperno-Tuff der Campania und seine Mineralien*. Geolog.-petrograph. Schilderung der Taffe u. besonders ihrer Neubildungen. Besonders eingehend werden von letzteren behandelt: *Flußspat*; *Nocerin*, mitunter bis einige cem lange Kristalle. D.¹⁷ 2,96. Analyse: 27,97 Ca, 2,19 Na₂, merkliche Spuren Li₂, 0,69 K₂, 18,18 Mg, 0,59 Fe, 0,03 Mn, 40,03 F, merkliche Spuren Cl, 8,30 O, 1,50 H₂O, wahrscheinlich Doppelsalz, Ca₂Mg₂O₂F₂. — *Spinell*; *Kalkspat*; *Hydromagnesit* u. *Hydrodolomit*. Letzterer erwies sich u. Mkr. als Gemenge von Hydromagnesit mit ausgezeichnet sphärolithischer Struktur u. ziemlich viel Kalkspat, so daß die Analyse bei 36,17 MgO, 9,57 CaO, 13,93 H₂O, 39,93 CO₂, 0,68 Al₂O₃ + Fe₂O₃, 0,18 Unl. nach Abzug des Hydromagnesits ein Carbonat CaCO₃ · 0,8 MgCO₃ ergab. — Im Zusammenhang damit folgert Vf. die Übereinstimmung des *Giorgiosits* mit Hydromagnesit. — *Sanidin*. Lose, ausgeworfene Kristalle, selten 5—7 mm groß. Analyse: 64,00 SiO₂, 20,28 Al₂O₃, 0,44 Fe₂O₃, 1,24 CaO, 0,08 BaO, 0,33 MgO, 10,63 K₂O, 3,01 Na₂O, 0,15 Glühverlust, TiO₂ u. MnO-Spuren.

Pyroxene: *Akmitaugit*, Analyse (Material von Fiano): 49,69 SiO₂, 0,14 TiO₂, 3,31 Al₂O₃, 6,30 Fe₂O₃, 0,71 FeO, 1,13 MnO, 14,57 MgO, 20,26 CaO, 2,15 Na₂O, 0,68 K₂O, 1,22 Glühverlust. Vf. hält die Beteiligung von Fe₂O₃ an der Zus. der Akmitaugite wenigstens teilweise für eine sekundäre Erscheinung, weil beim Behandeln mit w. HCl das Fe₂O₃ sich unter Entfärbung der rotbraunen Kristalle herauslaugen läßt, ohne daß der Kristallbau dadurch Schaden leidet. Fe₂O₃ hat nach Vf. daher nur die Rolle eines diluten Pigmentes. *Hornblende*; *Granat* von erheblichem Mn-Gehalt, pneumatolytischer Entstehung; *Mikrosommit*, Lichtbrechung $\omega = 1,524$, $\epsilon = 1,532$. *Fayalit*; *Marialith*; *Fluosiderit*, bisher kristallograph. wenig bekannt, nach Unters. des Vf. rhombisch, $a : b : c = 0,3479 : 1 : 0,3202$, gewöhnlich $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{8}$ mm große lebhaft rote, ziemlich stark glänzende Kristalle. D.²¹ 3,13. Nach mikrochem. Analyse hauptsächlich ein Ca-Mg-Silicat mit Al, nebst Fe- u. Mn-Gehalt u. Konstitutionswasser. Formel zur Zeit nicht aufstellbar. Vf. vermutet Beziehungen zu Harstigit u. Cuspidin. — Gleichfalls nach seiner Zus. nur unvollkommen bekannt, ist der vom Vf. beobachtete *Grothin*, rhombisch, $a : b : c = 0,4575 : 1 : 0,8484$, ein wasserhaltiges Ca-Al-Silicat mit wenig Fe u. fast ohne Mg. — *Ilvait*. — *Biotit*. Analyse von einschlußfreiem Material: 36,77 SiO₂, 0,11 TiO₂, 18,46 Al₂O₃, 1,92 Fe₂O₃,

0,34 MnO, 10,93 MgO, 14,33 CaO, 8,05 K₂O, 3,67 Na₂O, 0,58 Li₂O, 2,52 H₂O, 4,00 F; wegen des sehr hohen Kalkgehaltes wird vom Vf. der Name *Calciobiotit* vorgeschlagen. — *Titanit*. — *Vanadinit*. — *Hörnosit*. Analyse einer geringen Probe: 46,30 As₂O₅, CaO, FeO, MnO-Spuren, 24,28 MgO, 29,32 H₂O entsprechend Mg₂(AsO₄)·8H₂O. (Mem. perserv. alla descr. d. Carta geol. d'Italia pubbl. a cena d. R. Com. Geol. 7. II. 1919; N. Jahrb. f. Mineral 1922. II. 131—41. Ref. BERGHEAT.) SPA.

D. Organische Chemie.

A. Contardi, *Reaktionen der Diazoniumsalze mit Verbindungen des 2-wertigen Kupfers*. I. Zusammenfassende Darst. unserer Kenntnisse über die Sandmeyersche Rk. und ihre Theorie. (Annali Chim. Appl. 7. 13—28. Mailand, Landw. Hochschule.) OHLR.

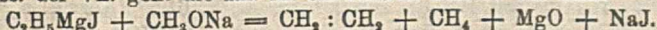
H. van Risseghem, *Darstellung und Untersuchung des 2-Methylpenten(2)* (CH₃)₂C = CH·CH₂·CH₃. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 213; C. 1923. I. 30.) Aus Methylpropylketon, dargestellt nach SENDERENS, wurde mittels CH₃MgJ das Hexanol u. aus diesem mit p-Toluolsulfosäure das Hexylen, Kp. 53—67° in 62% Ausbeute erhalten. Nach 1½-jährigem Stehen in der Kälte u. Dunkelheit roch der KW-stoff stechend u. zeigte oxydierende Eigenschaften, die auf B. eines Oxydationsprod. zurückzuführen sind. — Aus Buttersäuremethylester wurde nach MASSON (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 484; C. 1901. I. 725) Dimethylpropylcarbinol u. daraus das Hexylen dargestellt. Nach 5maliger Rektifikation mit einem Aufsatz nach CRISMER gelang es, eine Hauptfraktion vom Kp. 66,7—67,1° zu erhalten, die sich auf Grund ihrer Oxydationsprod. (Oxydation mit CrO₃ in Eg.): Propionaldehyd, Aceton u. Propionsäure als 2-Methylpenten(2) erwies. Kp₇₆₀ 66,7—67,1°. F. —134,75°. D.₄¹⁵ 0,7051. D.₄¹⁵ 0,89145. n_{H_a} = 1,4003, n_{H_β} = 1,4093, n_{H_γ} = 1,4144, n_D = 1,4028. [MR]_D = 65,315. Viscosität η₀ = 0,00373, η₁₅ = 0,003215. — Bromadditionsprod. C₆H₁₁Br₂. Kp.₁₄ 70°. F. —54° bis 49°. D.₄¹⁵ 1,6024, D.₄¹⁵ 1,5825. Viscosität η₀ = 0,03530, η₁₅ = 0,02523. n_{H_a} = 1,50294. n_{H_β} = 1,51473, n_{H_γ} = 1,52144, n_D = 1,506225. [MR]_D = 102,60 (Formel von EYKMAN). — Bei der Einw. von Cl₂ auf 2-Methylpenten(2) in CHCl₃ in der Kälte wurden erhalten: C₆H₁₁Cl, Kp.₄₄ 34—36° u. C₆H₁₁Cl₂, Kp.₄₄ 82—84°. (Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 144—50. Brüssel, Univ.) NITSCHÉ.

Jean Popelier, *Beitrag zur Darstellung der Äther primärer Alkohole*. Vf. versucht durch systemat. Darst. der höhermolekularen Äther auf Grund der verschiedenen Flüchtigkeit der im Gemisch Alkohol—H₂SO₄ entstehenden Verb. unter Anwendung der Methode von WUYTS u. BAILLEUX (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 29. 55; C. 1920. I. 817) die Bedingungen zur Erzielung der besten Ausbeuten zu ermitteln. Es zeigte sich, daß die Entfernung des bei der Rk. auftretenden W. durch Dest. in Form eines niedrig sd. isothermen Gemisches Alkohol-W. oder Alkohol-Äther-W. von Wichtigkeit ist, wobei die Ausbeute naturgemäß begrenzt wird durch die Alkoholmenge, die zur B. des isothermen Gemisches notwendig ist u. die zur nie ganz vermeidbaren Olefinbildung verbraucht wird. — Die Kpp. der isothermen Gemische werden in einer Tabelle zusammengestellt: Binäre Mischungen. *i*-Butylalkohol (66,8%) - W. (33,2%), Kp. 90° Butylalkohol (62,2%) - W. (37,8%), Kp. 92,6°. Propylalkohol (71,7%) - W. (28,3%), Kp. 87,7°. *i*-Amylalkohol (50,5%) - W. (49,3%), Kp. 94,6—94,8°. *n*-Butyläther - W., Kp. 93,5°. *i*-Amyläther - W., Kp. 97,2°. Propyläther - W., 75,4°. *n*-Propylalkohol (32,2%) - W. (67,8%), Kp. 85,8°. *n*-Butylalkohol (88%) - W. (12%), Kp. 117,25°. — Ternäre Mischungen: *n*-Butylalkohol-*n*-Butyläther - W. (42,9—27,7—29,3), Kp. 91°. *i*-Butylalkohol-*n*-Butyläther - W., Kp. 89°. *i*-Butylalkohol-*i*-Butyläther - W., Kp. 85,4°.

i-Amylalkohol - *i*-Amyläther - W., Kp. 94,4°. Propylalkohol-Propyläther - W. (20,2—68,1—117), Kp. 74,8°.

i-Amyläther. Aus verschiedenen Versuchsreihen ergab sich, daß die Anwendung einer H_2SO_4 -Konz. von 10% die günstigsten Versuchsbedingungen schuf. Bei 95° wurde das Alkohol-W.-Gemisch überdest., der Äther aus dem Rückstand mit Wasserdampf abgetrieben u. durch fraktionierte Dest. gereinigt. Bei einer 5-std. Versuchsdauer betrug die „Reinausbeute“ (bezogen auf umgesetzten Alkohol) 88%. — Die einzelnen Verss. wurden quantitativ durchgeführt u. die Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt. — Bei einem Vers. wurde *Diisoamylsulfat* isoliert, Kp.₁₅ 139—141°, F. gegen -20°. — *n*-Butyläther. Durch 6-std. Dest. von 387,2 g *n*-Butylalkohol mit 41,4 g H_2SO_4 bei 91° (Kp. eines Gemisches von Alkohol-Äther-W.) wurde eine Reinausbeute von 88% erzielt. Kp.₇₅₀ 141,9°. D.₀ 0,7851, D.₁₅ 0,7725. $n_{H_\alpha} = 1,3990$, $n_D = 1,4010$, $n_{H_\beta} = 1,4059$. [MR]_D = 40,82. — *n*-Amyläther. Durch langsame Dest. von 121,6 g Alkohol mit 10,5 g H_2SO_4 bei 95° (Kp. von *n*-Amylalkohol-W.). Reinausbeute 80%. Im Rückstand nach Abtreiben des Äthers mit Wasserdampf *Di-n-amylsulfat*, F. 14°. *n*-Amyläther, Kp. 187,9—188°. D.₁₅ 0,7864, $n_{H_\alpha} = 1,4116$, $n_{H_\beta} = 1,4189$. [MR]_{H_\alpha} = 49,90. — *i*-Butyläther. Da in diesem Fall die Methode zu keinem Ergebnis führte, wurden zur Aufklärung des Mißerfolges *n*-Butyl- u. *i*-Butylalkohol in gleichen Mengen der Dest. bei Gegenwart von 8% H_2SO_4 unterworfen (50 Stdn.) u. der Rückstand mit Wasserdampf dest. Einzelheiten der Unters. u. Diagramme der Kpp. u. D. D. der erhaltenen Fraktionen im Original. Von der Gesamtmenge der gebildeten Äther entfielen 40% auf *n*-Butyläther, 57% auf den gemischten Äther, 3% auf *i*-Butyläther. Vf. führt die geringe Ausbeute auf konstitutive Einflüsse zurück. — Propyläther. Bei Anwendung des diskontinuierlichen Destillationsprozesses u. einer H_2SO_4 -Konz. von 10% betrug die Reinausbeute 95,3%, Kp. 90,5—91,5°, D.₁₅ 0,7505. (Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 179—94. Brüssel, Univ.) NITSCHÉ.

B. A. Bnylla und E. Olay, *Reduzierende Wirkung der Grignardschen Magnesiumverbindungen*. (Vorläufige Notiz.) Daß KW-stoffe der Äthylenreihe entstehen, wenn Mg-Alkylhaloide auf Ketone u. dgl. einwirken, ist schon öfter beobachtet. Nach den Unterss. der Vff. geht die Rk. im einfachsten Fall so vor sich:



Alle Reaktionsprodd. werden nachgewiesen. Die Geschwindigkeit der Rk. nimmt mit steigender Temp. zu. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 599—600. 1922. Oviedo, Facultad de Ciencias.) W. A. ROTH.

A. Luthy, *Das ultraviolette Absorptionsspektrum des Glyoxals*. Die Messungen wurden ausgeführt mit einer Lsg. von Glyoxal in Hexan, unter Verwendung einer Lichtquelle, die ein kontinuierliches Spektrum liefert, nämlich die frequenten Funken zwischen Al-Elektroden unter W. Das Absorptionsspektrum des Glyoxals besteht aus 3 Regionen. In der ersten zwischen $\lambda = 4613$ u. 3119 \AA beobachtet man 17 schmale Banden, deren Lage aus einer Tabelle im Original hervorgeht. Sie können auf 4 äquidistante Serien verteilt werden, für welche die mittlere Schwingungsdifferenz zwischen 2 aufeinanderfolgenden Banden = 1480 cm^{-1} ist. Bei $\lambda = 2800 \text{ \AA}$ besitzt das Glyoxal eine sehr große Bande, für die $\epsilon = \text{ca. } 2,5$ ist. Acetaldehyd besitzt in derselben Gegend einen breiten Absorptionsstreifen mit $\epsilon = 6,2$. — Im äußersten Violett tritt ebenfalls eine große Bande auf, deren Maximum bei $\lambda = 1950 \text{ \AA}$ u. $\epsilon = 35$ liegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1547—48.) OHLE.

Guillaume C. Lardy, *Das ultraviolette Absorptionsspektrum des Diacetyls*. (Vgl. vorst. Ref.) Unter den gleichen Versuchsbedingungen konnte auch bei Diacetyl die Existenz einer Serie von 4 schmalen Banden im violetten Teil des

Spektrums nachgewiesen werden. Sie liegen bei $\lambda = 4512 \text{ \AA}$ mit $\epsilon = 20,5$; 4380 \AA mit $\epsilon = 1875$; 4241 \AA mit $\epsilon = 19,5$ u. 4054 \AA mit $\epsilon = 15$. Bei $\lambda = 2800 \text{ \AA}$ beobachtet man eine große Bande, vergleichbar der des Acetons in derselben Region für die $\epsilon = 13,6$ (für Aceton $\epsilon = 15,8$); bei $\lambda = 1950 \text{ \AA}$ existiert wahrscheinlich eine 2. große Bande, entsprechend derjenigen des Glyoxals. Der Ersatz der H-Atome des Glyoxals durch CH_3 bewirkt also eine Verbreiterung der schmalen Banden in der ersten Region u. eine beträchtliche Erhöhung von ϵ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1548—50.) OHLE.

F. W. Klingstedt, *Das ultraviolette Absorptionsspektrum des p-Chinons*. (Vgl. vorst. Ref.) Das unter den gleichen Versuchsbedingungen aufgenommene, also normale Absorptionsspektrum des p-Chinons enthält im sichtbaren Teil von grün bis violett 14 schmale Banden, die sich in 3 Serien einordnen lassen. Der Schwingungsunterschied zwischen 2 aufeinanderfolgenden Gliedern jeder Serie beträgt im Durchschnitt 1180 cm^{-1} . Im mittleren Ultraviolett tritt bei $\lambda = 2790 \text{ \AA}$ eine große Bande auf mit $\lambda = 350$. An derselben Stelle zeigen auch Benzaldehyd u. Acetophenon eine gleiche Bande. Im äußersten Ultraviolett weist das p-Chinon bei $\lambda = 2410 \text{ \AA}$ eine sehr intensive Absorption mit $\epsilon = 20000$ auf. Die Lage u. Intensität dieser Bande ist die gleiche, wie sie die Verb. mit 2 oder 3 Doppelbindungen zeigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1550—52.) OHLE.

D. Holde und F. Zadək, *Zur Kenntnis der Erucasäure, Brassidinsäure und ihrer Anhydride*. Die Leitfähigkeit wurde in solchem Aceton gemessen, das nach WALDEN über die Bisulfidverb. gereinigt war u. die sehr niedrige Leitfähigkeit $\kappa = 1,01 \cdot 10^{-7}$ besaß. Weiter wurde die Frage der stereochem. Isomerie zwischen den genannten Säuren durch Ozonisation ausreichend geklärt. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen bestätigen prinzipiell zwar die Unterschiede zwischen Erucasäure u. deren Anhydrid einerseits u. Brassidinsäure u. deren Anhydrid andererseits, ergaben aber bezüglich der Höhe der Unterschiede gewisse Abweichungen gegenüber den früher gefundenen Werten (vgl. HOLDE u. SCHMIDT, Ztschr. f. angew. Ch. 35. 502; C. 1922. III. 1035). — *Erucasäure* (KAHLBAUM), F. $33,5^\circ$; Jodzahl (HANUS) 0,1110. — *Erucasäureanhydrid*, F. $44-45^\circ$; aus PÄ. F. $46-46,5^\circ$; aus A. F. $47,5$ bis 48° (Korr.); Jodzahl (HANUS), 0,1236; n_D^{100} 1,4377. — *Brassidinsäure*, aus der Erucasäure KAHLBAUM mit HNO_3 ; aus 96% ig. A., F. $61,5^\circ$ (Korr.); n_D^{100} 1,4347. — *Brassidinsäureanhydrid*, aus Erucasäureanhydrid mit HNO_3 oder aus Brassidinsäure mit Essigsäureanhydrid; aus Ä. F. $63,5-64,5^\circ$ (Korr.); rhomboide Plättchen, aus Aceton; n_D^{100} 1,4366. Jodzahl (HANUS) 0,1658. — Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen gibt eine Tabelle im Original. Das spez. Leitvermögen K , nach Abzug von K des Acetons beträgt für Erucasäure $1,3 \times 10^{-7}$, Erucasäureanhydrid $1,5 \times 10^{-7}$, Brassidinsäure $2,2 \times 10^{-7}$. Da die höhere Leitfähigkeit der Brassidinsäure u. ihres Anhydrids nicht von anorgan. oder organ. Verunreinigungen herrührt, muß sie im Zusammenhang mit ihrem der Erucasäure u. ihrem Anhydrid stereoisomeren chem. Aufbau stehen. — Bei der Ozonisierung der Eruca- u. Brassidinsäure nach HARRIES (vgl. Dissert. C. THIEME, Kiel 1906) wurden ident. Spaltprod., nämlich *Nonylaldehyd* u. der *Halbaldehyd der Brassylsäure* erhalten. Der Nonylaldehyd wurde durch seinen Kp., $80-82^\circ$, sein Semicarbazon, F. $83-84^\circ$ u. sein Oxydationsprod. *Pelargonsäure*, der Halbaldehyd der Brassylsäure durch sein Reduktionsvermögen gegenüber AgNO_3 , sein *Esteracetal*, $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_4$, Kp., $175-180^\circ$ u. sein Oxydationsprod. *Brassylsäure* $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4$, Blättchen, aus 50% ig. A., F. 109 bis 111° charakterisiert. — Aus der Nonylaldehydfraktion wurde das *Peroxyd des Halbaldehyds der Brassylsäure* $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4$ isoliert; Krystalle, aus PÄ., F. $98-100^\circ$ (Zers.); macht aus KJ-Lsg. J frei. — *Semicarbazon des Nonylaldehyds*, F. $83-84^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2052—58. Berlin, Techn. Hochsch.) BUSCH.

A. Vercruyssen, *Über die Konstitution der Eläomargarinsäure*. Während die

Einw. 1,5%ig. KMnO_4 -Lsg. auf eine wss. Lsg. des K-Salzes der Säure resultatlos verlief, gelang es, durch allmähliches Hinzufügen von KMnO_4 -Lsg. (103 g in 3 l.) zu dem K-Salz (aus 30 g Eläomargarinsäure) in 2–3 l. W. folgende Oxydationsprodd. zu isolieren: Valeriansäure, Azelainsäure u. CO_2 . Auf Grund dieser Ergebnisse u. des sonstigen Verb. der Eläomargarinsäure (Addition von 4 Atomen Br, B. von Stearinsäure durch H-Anlagerung) stellte Vf. folgende Konst.-Formel auf: $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$. Zur Bestätigung dieser Formel wurde die Säure in CHCl_3 ozonisiert; die erhaltenen viscosen, leicht gelbgefärbten Ozonide wurden durch sd. W. zers. u. die entstandenen Aldehyde durch HgO oxydiert. Es konnten durch Dest. Valeriansäure (50% der Theorie), durch fraktionierte Krystallisation Azelainsäure (75% der Theorie), sowie geringe Mengen Bernsteinsäure (9% der Theorie) isoliert werden. Die auffallend niedrige Ausbeute an Bernsteinsäure führt Vf. auf Polymerisation des beim Zers. mit sd. W. sich bildenden Dialdehyds der Bernsteinsäure zurück. (Bull. Soc. Chim. Belgique. 32. 151–56. Louvain, Univ.) NITSCHÉ.

C. A. Brautlecht und N. F. Eberman, *Eigenschaften der beiden krystallinischen Formen des Glycins*. Bei der Einw. von HCl , Br-Dampf u. SO_2 auf die beiden Formen des Glycins (Tafeln u. Nadeln) zeigte es sich, daß bei Ggw. von Feuchtigkeit sich rasch ein Gleichgewicht zwischen ihnen einstellt. Die bei 103° getrockneten Krystalle unterscheiden sich chem. nicht. Die lufttrockenen Krystalle halten beide eine kleine Menge Feuchtigkeit zurück; sie besitzen den gleichen Zersetzungspunkt. — Br bildet mit Glykokoll keine chem. Verb. Die Menge des adsorbierten Br hängt ab von der Menge der Feuchtigkeit u. von der Dauer der Einw. — Bei der Überführung des Glycins in das Säurechlorid durch $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{PCl}_5$ scheint das $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$ hauptsächlich zu reagieren, während PCl_5 nur die Rk. befördert. (Journ. Amer. Chem. Soc. 45. 1934–41. Orono [Maine]) SONN.

C. N. Riiber, *Über Mutarotation* (II. Mitteilung.) (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3132; C. 1923. I. 12.) Derselbe Parallelismus wie zwischen Volumänderung u. Mutarotation besteht auch zwischen der Änderung des Brechungsindex u. Mutarotation (vgl. auch KOSSUTH, Fermentforschung 6. 302; C. 1923. I. 740). Geschwindigkeitskonstante u. Halbierungsperiode sind für alle drei Erscheinungen identisch. Das Brechungsvermögen einer β -Glucoselsg. nimmt ab, das einer α -Glucoselsg. nimmt zu; eine frische α -Glucoselsg. entwickelt Wärme, während eine β -Glucoselsg. beim Übergang in den Gleichgewichtszustand Wärme absorbiert. Löst man α - u. β -Glucose im Verhältnis ihrer Gleichgewichtsmengen auf, so treten keine physikal. Änderungen an der Lsg. ein. Lsgg. von Glucosehydrat zeigen entgegen TREY (Ztschr. f. physik. Ch. 18. 217; C. 95. II. 1145) keine Kontraktion, sondern Dilatation derselben Größe wie Glucoseanhydrid. Frische Lsgg. von Hydrat u. Anhydrid weisen keinerlei Unterschiede auf; in wss. Lsg. existieren also keine merklichen Mengen des Hydrats. Ferner liefern α - u. β -Glucose ident. Schmelzen, deren Lsg. in W. eine Anfangsdrehung von $[\alpha]$ ca. 50° besitzt. Die unterkühlte Schmelze erstarrt zu α - oder zu β -Glucose, je nachdem, ob man mit α - oder mit β -Glucose geimpft hat. Mutarotation tritt also auf: beim Schmelzen einer akt. Substanz, beim Lösen, bei Änderung der Konz. oder der Temp. einer solchen Lsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2185–94. Drontheim, Techn. Hochsch.) RICHTER.

H. v. Euler, K. Myrbäck und E. Rudberg, *Über den Verlauf der Mutarotation der Glucose*. Zur Stütze der früher (EULER u. SVANBERG, Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 139; C. 1921. III. 1404) geäußerten Anschauung, wonach die Mutarotation als Ionenrk. aufzufassen ist, wurden die Koeffizienten der Rk.-Geschwindigkeiten r_i zu den Dissoziationskonstanten k in Beziehung gesetzt, um festzustellen, in welchem Verhältnis die experimentell gefundenen Temperaturkoeffizienten zu den quantentheoret. berechneten stehen. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 8. 1–9.) GU.

P. Karrer und Zorka Zega, *Zur Kenntnis der Fettsäureester von polymeren Kohlenhydraten*. (Vgl. KARRER, PEYER u. ZEGA, *Helv. chim. Acta* 5. 856; C. 1923. I. 583.) *Cellulosehexastearat*, $C_{12}H_{14}O_{10}(COC_{17}H_{35})_6$, aus staubfeiner, durch Umfällen aus $CuO-NH_3$ -Lsg. gewonnener Cellulose u. $C_{17}H_{35} \cdot COCl$ in Ggw. von Pyridin, Sintern bei 83° , geschm. bis 118° , $[\alpha]_D^{18} = \text{ca. } -0,79^\circ$ (in Chlf.), sl. in Ä., Chlf., Bzl., Lg., Aceton, CCl_4 , unl. in W. u. A. — Fein gemahlene Zulkowskysche Stärke lieferte die Ester in analoger Weise mit besseren Ausbeuten. Ihre Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denen der vorigen Verb. *Hexapalmitat*, $C_{12}H_{14}O_{10}(COC_{15}H_{31})_6$, Sintern 54° , geschm. 75° , $[\alpha]_D^{18} = +53,54^\circ$ (in Chlf.). — *Hexastearat*, $C_{12}H_{14}O_{10}(COC_{17}H_{35})_6$, Sintern 69° , geschm. 86° , $[\alpha]_D^{18} = +49,38^\circ$ (in Chlf.). — Inulin. Das käufli. Präparat wurde durch mehrmaliges Eingießen der wss. Lsg. in A., bis Fehlingsche Lsg. nicht mehr reduziert wurde, gereinigt, je 24 Stdn. mit absol. A. u. absol. Ä. behandelt, bei 100° im Vakuum getrocknet u. feinstens verrieben, dann mit den Säurechloriden wie oben bei 80° behandelt. *Palmitat*, $C_8H_7O_6(COC_{15}H_{31})_2$, Sintern 45° , geschm. $52,5^\circ$. — *Stearat*, $C_8H_7O_6(COC_{17}H_{35})_2$, F. $60-63^\circ$, ll. in Ä., Bzl., CCl_4 , Lg., teilweise l. in h. Aceton, unl. in W. u. A. (*Helv. chim. Acta* 6. 822 bis 826. Zürich, Univ.) SPIEGEL.

Percy Herbert Clifford, *Hydrocellulose*. Zusammenstellung der Literatur. (*Rev. mens. du blanch.* 18. 26–28. The textile Institut 1923. T. 69.) SÜVERN.

P. Karrer und B. Boddig-Wiger, *Zur Kenntnis des Lignins*. Die Löslichkeit des Lignins u. der Cellulose in Acetylbromid (vgl. KARRER u. WIDMER, *Helv. chim. Acta* 4. 700; C. 1922. I. 325. ZECHMEISTER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 56. 573; C. 1923. I. 1308) wird benutzt, um in verschiedenen Torfarten die bereits vertorften Anteile, die davon nicht angegriffen werden, von den wenig veränderten zu trennen. Untersucht wurden 3 Niedermoor torfe (Bavois, Ins, Ramsen), 1 Hochmoortorf (Les Ponts de Martel) u. 1 Diluvialtorf (Huswil). Die Mengen der vertorften Anteile u. ihr CH_2O -Gehalt zeigten nach Meinung der Vff. nur geringe Differenzen.

Ferner wurde versucht, durch Dest. mit Zn-Staub zur Charakteristik des Lignins beizutragen. Dabei wurde die Temp. in einem Vers. möglichst niedrig (sehr schwache, dunkle Rotglut der die Röhre tragenden Schiene), im zweiten wenig höher gehalten. Vom Destillat waren die niedriger sd. Fraktionen fast farblos, die späteren schwach gelblich, alle dunkelten beim Stehen schnell nach, waren O-haltig (die vom 2. Vers. bedeutend weniger); ein Teil des O ist als OCH_3 vorhanden, der Rest (in den höheren Fraktionen stark abnehmend) in äther- bzw. oxydantiger Form, vermutlich in Furan- oder hydrierten Furankernen (Fichtenspanrk. in mehreren Fraktionen schwach positiv). Aus den höheren Fraktionen, Kp. $> 140^\circ$, schieden sich beim Stehen in Kälte geringe Mengen Krystalle ab, wenigstens 2 Verb. enthaltend, eine in A. ll., anscheinend weiß, ein KW-stoff, eine in A. weniger l., gelbe, prachtvoll grünblau fluoreszierende Nadeln, F. $210-212^\circ$, Zus. ungefähr $(C_6H_5)_x$, sl. in Ä. u. Bzl., Lsgg. bei Zusatz von Pikrinsäure nach Braunrot verfärbt ohne B. von wl. Pikrat. Die mittleren Mol.-Geww. der Destillate sind $162-250$. (*Helv. chim. Acta* 6. 817–22. Zürich, Univ.) SPIEGEL.

P. Karrer, B. Joos und M. Staub, *Polysaccharide*. XXI. *Zur Kenntnis des Lichensins*. II. (XX. vgl. KARRER, *Helv. chim. Acta* 6. 402; C. 1923. III. 1005. Vgl. auch KARRER u. JOOS, *Biochem. Ztschr.* 136. 537; C. 1923. III. 834.) Um ein Trockenpräparat von Lichenin zu gewinnen, das leicht u. restlos in sd. W. l., von lockerer, pulveriger Beschaffenheit ist, wird das durch mehrfaches Umfällen gereinigte 2 mal je 12 Stdn. in frischem 95% ig. A., danach ca. 2 Tage in absol. Ä. belassen, dann in den Vakuumexsiccator gebracht u. der Ä. langsam abgedunstet, indem man den geschlossenen Exsiccator durch sehr kurzes, alle 12 Stdn. wiederholtes Auspumpen von den Dämpfen befreit. Dieses Präparat wird als „lösliches

Lichenin“ bezeichnet im Gegensatz zu den als „schwerlöslich“ bezeichneten, durch direktes Eintrocknen der wasserfeuchten M. erhaltenen zusammengebackenen Präparaten, die in h. W. nur wl. sind. Beide Arten von Präparaten zeigen sehr verschiedene Reaktionsfähigkeit.

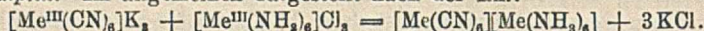
Die Acetolyse geht beim Lichenin schwieriger u. unvollständiger vor sich als bei Cellulose, bei „schwerlöslichem“ in Zimmertemp. überhaupt nicht. Vf. sind nicht der Ansicht, daß diese Verschiedenheit eine tiefere Verschiedenheit von Lichenin u. Cellulose begründen könne, doch kann man sie vorerst auch nicht als chem. ident. ansehen. — Die aus Lichenin mit konz. HCl abgespaltene Menge *Furfur*ol wurde zu 0,23%, die *Cu-Zahl* zu 2,37 bestimmt. — Ein Ferment, das Lichenin sehr energisch abbaut, wurde in der *Weinbergsschnecke* gefunden. Diese „*Lichenase*“ führt in W. kolloid gel. Lichenin in wenig Stdn. quant. in Glucose über, Optimum bei $pH = ca. 5,2$. Nur während des ersten Stadiums der Rk. folgt diese Hydrolyse dem Gesetze der monomolekularen Rk., dann bis zu ca. 60% Abbau der Schützchen Regel. Es wird berechnet, daß gleiches auch für den Abbau durch Malzfermente (PRINGSHEIM u. SEIFERT, *Ztschr. f. physiol. Ch.* 128. 284; C. 1923. III. 1006) gilt. Die Schnelligkeit ist stark abhängig vom Dispersitätsgrad des Lichenins. Baumwolle wird vom Schneckenferment noch viel langsamer u. unvollkommener angegriffen als wl. Lichenin. Auf dem Einfluß der Dispersität könnte auch das Zurückbleiben der Lichenasewrkg. in den späteren Stadien teilweise beruhen. Das Gesetz der umgekehrten Proportionalität von Enzymmenge u. Spaltungszeit gilt für die Schneckenlichenase nicht, vielmehr spalten kleinere Enzymmengen verhältnismäßig schneller als große; für das erste Stadium (10–40% Abbau) spaltet 2fache Lichenasemenge ca. 1,5 mal so viel Lichenin wie 1fache, von durch Adsorption gereinigter Lichenase ca. 1,45 mal so viel. Gereinigte Lichenasepräparate lassen sich danach bzgl. des Gehaltes an akt. Prinzip annähernd vergleichen: Bezeichnet man die von einem bekannten Präparat nach 1 oder 2 Stdn. gespaltene Menge mit 1 u. spaltet die gleiche Menge eines unbekanntes die *s*-fache Menge, so gilt die Gleichung $s = 1,45^n$, während 2^n angibt, wievielmals mehr akt. Prinzip im zweiten als im ersten ist. Unter *Lichenaseeinheit* wird diejenige Menge verstanden, die bei 37° u. $pH = 5,28$ 1 g Lichenin in ca. 1,5–2% ig. Lsg. innerhalb 2 Stdn. zu 20% spaltet, unter *Lichenasewert* die Zahl der in 100 mg Trockensubstanz enthaltenen Einheiten. — Auch in der Wurmart *Lumbricus Hercules* SAVIGNY sind Enzyme, die Lichenin vollkommen in Glucose verwandeln. — *Fongose* aus *Aspergillus niger* konnte nicht zu Cellobiose abgebaut werden (Vers. von Elisabeth Bürklin), ist also keine Cellulose. (Helv. chim. Acta 6. 800–16. Zürich, Univ.) SPIEGEL.

Henry Terrey und Victor George Jolly, *Die Hydrate von Kalium- und Lithiumplatincyanür und das System Kaliumplatincyanür-Lithiumplatincyanür-Wasser*. Von $K_2Pt(CN)_4$ sind beständig bis 13,35° das Penta-, bis 52,4° das Tri-, bis 74,4° das Di-, darüber das Monohydrat unter der gesätt. wss. Lsg. des Salzes. Das Li-Salz fällt bei gewöhnlicher Temp. mit annähernd 5 aq. aus, aus der Löslichkeitskurve ergibt sich die Existenzmöglichkeit des Penta- u. Tetrahydrats. Genaue Bestst. waren unmöglich, da das Salz Mutterlauge einschließt u. hartnäckig festhält. Mischt man $Li_2Pt(CN)_4$ u. $K_2Pt(CN)_4$ mit W. u. rührt ein bis zwei Tage, so scheidet sich $LiKPt(CN)_4 \cdot 2H_2O$ aus, bis die Konz. des $K_2Pt(CN)_4$ 38% beträgt; dann fällt $K_2Pt(CN)_4 \cdot 2H_2O$ aus. Das Doppelsalz ist rubinrot mit blauem Schimmer, wird beim Entwässern gelb, nimmt leicht wieder W. auf. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2217–22. London, University Coll.) HERTER.

Hermann Steinmetz, *Krystallographische Untersuchung von Komplexverbindungen*. I. Vf. will eine Reihe von Wernerschen Komplexverb. krystallograph. untersuchen, um festzustellen, ob sich bei Verb., in deren Mol. um ein Zentral-

atom 6 Reste angeordnet sind, kristallograph. Eigenschaften zeigen, die das Weiterbestehen des komplexen Ions als Baugruppe im kristallisierten Zustande wahrscheinlich machen. An u. für sich ist die sogenannte Tschermaksche Regel für Verb. mit der Koordinationszahl 6 nur selten durch Auftreten trigonaler Symmetrie erfüllt. Die Gründe, die hierzu führen mögen, veranlassen Vf., solche Fälle zu untersuchen, bei denen der störende Einfluß der in äußerer Sphäre stehenden Atome oder Radikale ausgeschaltet wird, z. B. Doppelverb., zusammengesetzt aus einem elektropositiven u. einem elektronegativen Wernerschen Oktaederkomplex. Die Tatsache, daß hierbei trigonale Krystallformen in Erscheinung treten, deutet Vf. durch Annahme eines trigonaldeformierten Gitters vom NaCl-Typus, wobei die positiven u. negativen „Oktaeder“ in Zwillingstellung zueinander treten.

Untersucht wurden 1. *Doppelverb. aus je einem Hexamin- und einem Hexacyanokomplex.* Im allgemeinen dargestellt nach der Rk.:

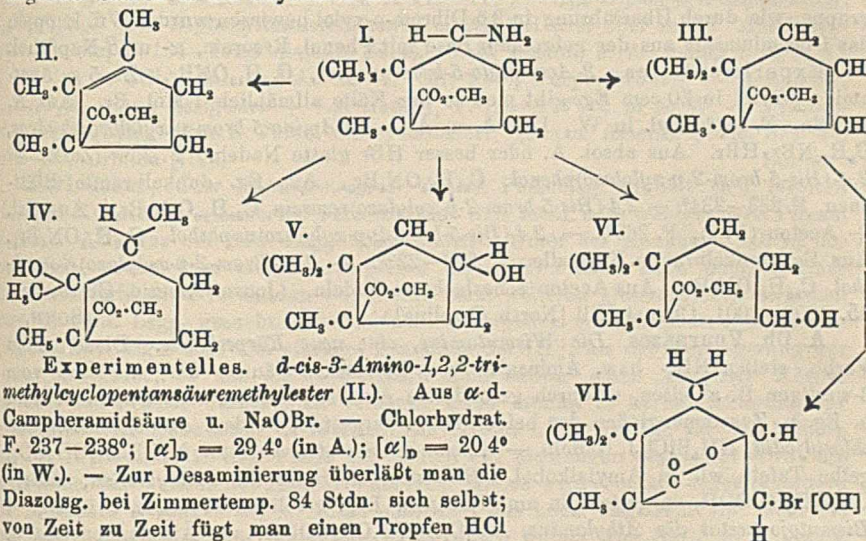


Die Ndd. sind meist sehr feinpulverig u. mußten durch besondere Maßregeln, z. B. Umkristallisieren aus Chlorammonslg. oder KCN-Lsg. zu immer noch sehr kleinen, aber wenigstens meßbaren Krystallen entwickelt werden. — a) $[\text{Co}(\text{CN})_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$; trigonal mit $\alpha = 112^\circ 45\frac{1}{2}'$, spaltbar nach {100}; opt. positiv. Farbe rötlich orange. D.¹⁵ 1,700. — b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$; trigonal, $\alpha = 112^\circ 46'$; spaltbar nach {100}, opt. positiv; Farbe orangegelb. — c) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Mn}(\text{CN})_6]$; bräunlich fleischroter Nd., mit W. so rasch zersetzlich, daß nicht weiter untersucht. — d) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$; trigonal, $\alpha = 112^\circ 51\frac{1}{2}'$; Eigenschaften wie a) u. b). — e) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$; trigonal, $\alpha = 112^\circ 46'$. Farbe gelb, sonst wie a). — f) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Mn}(\text{CN})_6]$; trigonal, $\alpha = 112^\circ 47'$, Farbe bräunlichgelb, sonst wie a). — g) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$; trigonal, $\alpha = 112^\circ 42'$; hellorange gelb, sonst wie a). — h) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$, trigonal, $\alpha = 112^\circ 52'$; Farbe gelb. — a) bis h) sind als isomorphe Gruppe aufzufassen. — 2. *Doppelverb. aus einem Aquopentamin- und einem Hexacyanokomplex.* a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}][\text{Co}(\text{CN})_6]$; trigonal, $\alpha = 112^\circ 25\frac{1}{2}'$; D.¹⁵ 1,730; granatrote Farbe. Spaltbar nach {100}, opt. positiv. — b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}][\text{Fe}(\text{CN})_6]$; trigonal, $\alpha = 112^\circ 29\frac{1}{2}'$; Farbe bräunlichrot. — c) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}][\text{Cr}(\text{CN})_6]$. $\alpha = 112^\circ 42\frac{3}{4}'$. Farbe usw. wie bei a).

3. *Doppelverb. aus je einem Hexamin- und je einem Hexanitrokomplex.* $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Nicht in meßbaren Krystallen erhalten; u. Mk. nur pseudokubischer Charakter bei schwacher Doppelbrechung festgestellt. — 4. *Doppelverb. von je einem Hexamin- und je einem Hexarhodanatokomplex.* $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. — Nicht zur kristallograph. Unters. geeignete Ndd. erhalten. — 5. *Doppelverb. von einem Hexamin- und je einem Trioxalatokomplex.* $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, trigonal, $\alpha = 111^\circ 05'$; tief schwarzgrüne Farbe; Dichroismus: ϵ indigoblau, ω turmalin grün; unvollkommene Spaltbarkeit nach {100} u. {101}. — Analog hiermit sind $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, deren Farbe schwärzlich grün bzgl. violettbraun bzgl. sehr dunkel grünlich stahlgrau ist. — 6. *Doppelkomplexe aus je einem Chromhexaharnstoff- und Hexacyanokomplex.* Kobaltiat, Ferriat u. Chromiat wurden dargestellt, aber nicht meßbar erhalten; u. Mk. waren aber übereinstimmende Formen erkennbar. 7. $[\text{Cr}(\text{Harnst.})][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Racemat; triklin asymmetr., $a : b : c = 0,6076 : 1 : 0,7079$; $\alpha = 99^\circ 04'$, $\beta = 99^\circ 15\frac{1}{2}'$, $\gamma = 91^\circ 46'$. Vollkommene Spaltbarkeit nach {001}, {010}, deutlich nach {110}. Farbe dunkel blaugrün. — Die isomorphe Kobaltverbindung ließ sich ebenfalls messen. — 8. *Doppelverb. von zwei Hexamin- mit drei Hexachlorokomplexen.* a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Hexagonales Prisma mit Basis; opt. negativ; Farbe dunkelgoldgelb. — b) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Eigenschaften wie bei a). (Ztschr. f. Kristallogr. 57. 233–52. 1922.) SPANGENBERG.

Glenn S. Skinner, Desaminierung von *d-cis-3-Amino-1,2,2-trimethylcyclopentanon-*

säuremethylester. Die bei der Desaminierung von *d*-cis-3-Amino-1,2,2-trimethylcyclopentansäuremethylester (I.) entstehenden Prodd. sind: Ester ungesätt. Säuren (62%), nämlich *d*-Lauronsäuremethylester (II.) u. der Δ_1 -Säureester (III.) im Verhältnis 7:3, Ester von Oxysäuren (36%), u. zwar der Ester der *d*-cis-2-Oxy-1,2,3-trimethylcyclopentansäure (IV.), der *l*-trans-3-Oxy-1,5,5-trimethylcyclopentansäureester (V.) u. der 2-Oxy-1,5,5-trimethylcyclopentansäureester (VI.) im Verhältnis 65:20:15 u. schließlich 2% Ester von chlorhaltigen Säuren. Es tritt bei der Diazotierung der cis-Säure kein Methoxysäureester auf, im Gegensatz zur trans-Verb., wo 13% Methoxysäureester neben 41% an ungesätt. u. 46% an Oxysäureestern sich bilden. Die ungesätt. Säuren u. die Oxysäuren sind zum Teil racemisiert.



Experimentelles. *d*-cis-3-Amino-1,2,2-trimethylcyclopentansäuremethylester (II.). Aus α -*d*-Campheramidsäure u. NaOBr. — Chlorhydrat. F. 237–238°; $[\alpha]_D^{20} = 29,4^\circ$ (in A.); $[\alpha]_D^{20} = 20,4^\circ$ (in W.). — Zur Desaminierung überläßt man die Diazolsg. bei Zimmertemp. 84 Stdn. sich selbst; von Zeit zu Zeit fügt man einen Tropfen HCl hinzu. Die entstandenen Ester trennt man durch fraktionierte Dest. bei einem Druck von 3–8 mm. *Dibromadditionsprod. der Säure aus III.*, C₈H₁₃Br₂CO₂H. Aus Bzl. durchsichtige Krystalle, F. 189°. — $[\alpha]_D^{21} = 94,1^\circ$ (in absol. A.). — *Bromlacton (VII) aus vorst. Verb.* mit Sodalsg. Aus 35% ig. A. Blättchen, F. 91–92° (korr.); $\alpha_D = -65^\circ$ (in absol. A.). — *Oxylacton* (vgl. VII.). Mit h. Na-Äthylatlg. 6-seitige, monokline Prismen, F. 225–226°. $[\alpha]_D = 0^\circ$. — *d*-cis-2-Oxy-1,2,3-trimethylcyclopentansäuremethylester (IV.), Kp._{3,5–3} 88–89°. Mit Na-Alkoholat verseift: *freie Säure*, Kp.₆ 154°; Kp._{4,5} 145°. — *2-Oxy-1,5,5-trimethylcyclopentansäuremethylester* (VI). Kp.₄ 108–110°. D.₂₀ 1,0711; $[\alpha]_D^{23} = +29,9^\circ$. Bei der Verseifung mit Na-Alkoholat *rac. Säure* (vgl. VI.). Aus Bzl. + Lg., F. 209 bis 210°. — *l*-trans-3-Oxy-1,5,5-trimethylcyclopentansäuremethylester (V.). Kp.₅ 105 bis 107°. $[\alpha]_D^{23} = +22,4$. — *Säure* C₈H₁₄(OH)COOH (vgl. V.). Kp.₆ 165°. Aus Bzl. + Lg. Nadeln, F. 121–122°; $[\alpha]_D^{27} = -10,3^\circ$ (in absol. A.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1498–1509. Madison [Wisc.])

SONN.

Victor Henri, *Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Chlorbenzoldampfes. Bestimmung der Struktur des Moleküls.* Zwischen 2755 u. 2262 Å. wurden mehr als 750 Banden beobachtet, die Mehrzahl bei 100 cm Schichtdicke unter 3 mm Druck. Das Spektrum besteht aus 8 Bandengruppen, von denen jede wieder in Serien erster u. zweiter Ordnung zerfällt. Die einzelnen Banden weisen Feinstruktur auf. Die beobachteten Schwingungszahlen lassen sich durch die Gleichung:

$$\frac{1}{\lambda} = A + na - pb - qc - \dots - \frac{h}{8\pi^2 \cdot 3 \cdot 10^{10} J} (1 \pm 2m)$$

wiedergegeben, wo $A = 37066,7$; $a = 963,7$; $b = 443$; $c = 60$; $\frac{h}{8\pi^2 \cdot 3 \cdot 10^{10} J} = 2,05$ u. 3,1. Die Existenz von 2 Trägheitsmomenten J führt zu der Annahme, daß das Mol. des C_6H_5Cl oktaedr. Konfiguration besitzt. Der Schwerpunkt der CCl -Gruppe liegt $0,4 \text{ \AA}$., der einer CH -Gruppe $0,8 \text{ \AA}$., von der aus 4 CH -Gruppen gebildeten Ebene entfernt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1298—1301.) RICHTER.

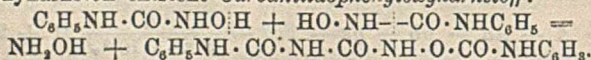
Alvin S. Wheeler und E. W. Constable, *Die Bromierung von 2-Amino-p-xylole und einige neue Azofarbstoffe*. Bei der Bromierung von Acetyl-2-amino-p-xylole tritt (ebenso wie beim Formyllderiv.; vgl. E. FISCHER u. WINDAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1974; C. 1900. II. 323) das Br in die p-Stellung zur Aminogruppe, wie durch Überführung in 2,5-Dibrom-p-xylole bewiesen wurde. Vf. kuppeln das Diazoniumsalz aus der gebromten Base mit Phenol, Resorcin, α - u. β -Naphthol.

Experimentelles. 2-Acetamido-5-brom-p-xylole, $C_{10}H_{12}ONBr$. Zu 5 g Acetamido-p-xylole in 20 ccm Eg. gibt man in der Kälte allmählich 1 Mol. Br. Aus A. Nadeln, F. 187° , swl. in W., l. in A. u. Ä. — 2-Amino-5-brom-p-xylolebromhydrat, $C_8H_{10}NBr \cdot HBr$. Aus absol. A. oder besser HBr glatte Nadeln, F. 255° (Zers.). — 2,4-(Bis-5-brom-2-p-xyloleazo)phenol, $C_{22}H_{20}ON_4Br_2$. Aus Eg. dunkelbraune Blättchen, F. $233-234^\circ$. — 2,4-(Bis-5-brom-2-p-xyloleazo)resorcin, $C_{22}H_{20}O_2N_4Br_2$. Aus Bl. + Aceton (1:1), F. 263° . — 2,4-(Bis-5-brom-2-p-xyloleazo)naphthol, $C_{28}H_{22}ON_4Br_2$. Aus Eg. dunkelbraune Krystalle, F. $222-223^\circ$. — 1-(5-Brom-2-p-xyloleazo) β -naphthol, $C_{18}H_{16}ON_2Br$. Aus Aceton scharlachrote Nadeln. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1999—2001. Chapel Hill [North Carolina].) SONN.

A. Ch. Vournazos, *Die Wismutamine, eine neue Körperklasse*. Diese neuen Verbb. stellen NH_4 - bzw. Aminalsalze von komplexen Säuren dar, die sich vom 3-wertigen Bi ableiten, u. durch gesondertes Auflösen der beiden Komponenten in h. Eg. u. Zusammengießen der beiden Lsgg. dargestellt werden. Ammoniumbismutochloridjodid, NH_4BiCl_5J , Nadeln. — Ammoniumbismutobromacetat, $NH_4BiBr_5CH_3CO_2$, gelbe Tafeln wl. in Amylalkohol. Bismutobromformiat des Methylamins, $BiBr_5 \cdot CH_3NH_2HCOOH$, dargestellt in ameisen-saurer Lsg. gelbliche Krystalle, l. in Eg. — Bismutojodacetat des Äthylamins, $BiJ_5 \cdot C_2H_5NH_2CH_3COOH$, aus Äthylaminacetat u. $NaBiJ_4$, karmoisinrote Krystalle, unl. in Eg. Methylaminbismutonitrat, $Bi(NO_3)_3 \cdot CH_3NH_2HNO_3$, Nadeln. Bismutochloracetat des Hydrazins, $BiCl_5 \cdot N_2H_4CH_3COOH$, Prismen. — Bismutofluoracetat des Anilins, $BiF_5 \cdot C_6H_5NH_2CH_3COOH$, prismat. Krystalle. — Bismutobromacetat des Anilins, $BiBr_5 \cdot C_6H_5NH_2CH_3COOH$, Tafeln von strohgelber Farbe. — Bismutochlorpropionat des o-Toluidins $BiCl_5 \cdot CH_3C_6H_4NH_2 \cdot C_3H_5COOH$, Prismen. — Bismutobrombenzoat des n-Propylamins, $BiBr_5 \cdot C_3H_7NH_2 \cdot C_6H_5COOH$ gelbliche Nadeln. — Alle diese Salze sind in wasserfreien organ. Lösungsm. wl. u. werden von W. oder A. hydrolyt. gespalten. Sie schmelzen unterhalb 400° ohne Veränderung. Oberhalb dieser Temp. Zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1555—58.) OHLE.

Charles De Witt Hurd, *Reaktionen des α -Phenyl- β -oxyharnstoffes und des α, α -Diphenyl- β -oxyharnstoffes, erklärt auf Grund der Annahme, daß sie Hydroxamsäurestruktur besitzen*. (Vgl. JONES u. HURD, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2424; C. 1923. III. 509.) Derivv. des α -Phenyl- β -oxyharnstoffes lagern sich nicht um. Die wss. Lsgg. der Salze des α, α -Diphenyl- β -oxyharnstoffes zers. sich sofort bei Zimmertemp. nach folgender Gleichung:

$(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot N(Na) \cdot O \cdot COR + H_2O = (C_6H_5)_2N \cdot NH_2 + RCOONa + CO_2$.
Daneben konnte eine kleine Menge von s-Tetraphenylcarbazid isoliert werden. Aus sd. Lsg. scheidet sich Diphenylamin ab. — Beim Erhitzen einer alkoh. Lsg. von α -Phenyl- β -oxyharnstoff entsteht Carbanilidophenyl- β -oxyharnstoff:

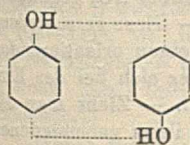


Bei der Rk. zwischen Phenylisocyanat u. Hydroxamsäuren scheint die Addition am α -Hydroxylaminowasserstoff zu erfolgen.

Experimentelles. α -Phenyl- β -oxyharnstoff, $C_6H_5NHCONHOH$. Aus NH_2OH u. C_6H_5NCO . Aus h. Essigester auf Zusatz von PAe., F. 140°. Liefert ein grünes Cu-Salz. — Benzoyl-ester, $C_{14}H_{11}O_3N$. Aus Essigester + Lg., F. 179° (Zers.), l. in A., Aceton u. h. Bzl., unl. in Ä. u. PAe. — Acetyl-ester, $C_6H_{10}O_3N_2$. Aus Bzl. + Lg., F. 121–123°; bei 135° wird Gas abgegeben. L. in Bzl., A., Aceton u. Essigester, unl. in Lg., CCl_4 u. Ä. — Trihydroxamsäure, $C_6H_5CO \cdot N(CO \cdot NHC_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot NHC_6H_5 = C_{21}H_{17}O_4N_3$. Beim Erwärmen von Benzhydroxamsäure u. überschüssigem Phenylisocyanat. Aus h. Bzl. + Lg., F. 115–116°. — α, α -Diphenyl- β -oxyharnstoff, $C_{13}H_{11}O_3N_2$. Aus Diphenylharnstoffchlorid u. NH_2OH (frei oder in Ä.) Aus Essigester Nadeln, F. 134–134,5° (leichte Zers.), sl. in Aceton, h. A., mäßig l. in k. A., h. Bzl. u. h. CCl_4 , unl. in PAe. u. W. Mit $FeCl_3$ Purpurfärbung. — Acetyl-ester, $C_{13}H_{14}O_3N_2$. Aus Essigester + Lg. Nadeln, F. 126–127°, l. in h. W. — Benzoyl-ester, $C_{20}H_{16}O_3N_2$. Aus h. Toluol umkrystallisiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1472–59. Urbana [Ill.]) SONN.

Karl Glenz, Über Phenollösungen. Gesätt. Phenollsg. verhält sich insofern wie eine Kolloidlsg., als sie bei Versetzen mit Salz mehr oder weniger wss. Phenol ausfallen läßt, was bei verd. Lsgg. nicht eintritt. Unter der Annahme, daß in der konz. Lsg. neben dem molekulardispersen (C_6H_5OH) Phenol auch noch in einer anderen Modifikation vorhanden sei, wurde nach weiteren Unterschieden zwischen konz. u. verd. Lsgg. gesucht. Bei colorimetr. Vergleich mit Phosphatpuffergemisch u. Methylrot zeigte sich viel stärkere Abnahme der $[H^+]$, als der Verringerung der Konz. entspricht, so daß die „aussalzbare Modifikation“ einen „saureren“ Körper als das gel. Phenol darzustellen scheint. Dazu stimmt in Berücksichtigung der Ergebnisse von ALEXEJEFF u. ROTHMUND (Ztschr. f. physik. Ch. 26. 433 [1908]), daß bei Erwärmen die wss. Phase auf Kosten der phenoligen begünstigt wird, die dabei gleichfalls auftretende Abnahme der $[H^+]$. Diese wird ebenfalls durch Schütteln mit Tierkohle herabgesetzt, u. diese absorbiert aus konz. Lsg. sehr viel mehr als aus verd. Die Refraktion einer Lsg. wird durch Zusatz von NaCl in k. gesätt. Lsg. mit steigendem Zusatz wachsend erhöht, auch schon bevor es zu Trübung kommt. Zugleich steigt die $[H^+]$, wenn es zur Aussalzung kommt, sowohl im aussalzenen Phenol wie in der wss. Schicht. Mit steigender Konz. steigt die Oberflächenspannung der Phenollsgg. (stalagmometr. Verss.), bei Zusatz von NaCl-Lsg. nimmt die Oberflächenaktivität der verd. Lsgg. so zu, daß die Werte der gesätt. erreicht werden.

Die leicht adsorbierbare, aussalzbare, oberflächenakt. Verb. könnte kolloidchem.



als grobdispers oder chem. als Polymeres, etwa unter Auswrkg. der am Benzolkern u. am sauren H sitzenden Nebenvalezen entsprechend nebenstehender Formel aufgefaßt werden. Für letztes spricht, daß Phenol leicht komplexe Verbb. zu bilden scheint, z. B. mit Borat. Bei Mischen einer wss. Phenollsg. mit $Na_2B_4O_7$ -Lsg., beide von $pH = 8,7$, steigt pH auf ca. 9,0. — In nicht wss. Lösungsm. ist

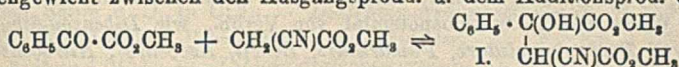
Phenol etwas weniger sauer als Essigsäure. Vf. fand pH mit Methylrot in A. 4,5, Aceton 4,7, Amylalkohol u. Essigester 5,0, Chlf. u. Bzl. 5,8, Ä. 6,2. Es wird gemäß den Anschauungen von HANTZSCH angenommen, daß in diesen Lösungsm. die Pseudoform vorliegt, u. daß die saure Rk. nur dadurch zustande kommt, daß auch der negative Phenylrest durch seine Nebenvalezen acidifizierend wirkt. Die stärker saure Rk. sehr verd. wss. Lsgg. spricht im Sinne von HANTZSCH dafür, daß nur die in wss. Lsg. in geringer Menge vorhandene Hydratform ($C_6H_5O \cdot H_2O$) als echte Säure reagiert. — Ferner werden Beobachtungen aus der Literatur für die Mög-

lichkeit einer *Ketoform* des Phenols angeführt. Die hierher gehörige Beobachtung von BAUMANN u. BRIEGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 804) über B. von Tribromphenol bei Bromierung von *p*-Kresol ließ sich dahin erweitern, daß auch *o*-Kresol dabei in geringem Grade ebenso reagiert, *m*-Kresol aber nicht. Das stimmt zu der besonderen Angreifbarkeit des *p*-Substituenten im Organismus. (Helv. chim. Acta 6. 826—33. Basel, Univ.) SPIEGEL.

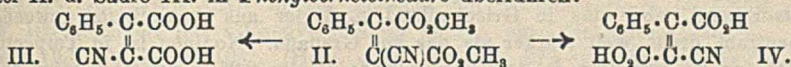
O. W. Brown und J. C. Warner, *Elektrolytische Darstellung von o-Aminophenol* (Vgl. Journ. Physical Chem. 27. 455; C. 1923. III. 748.) Folgendes Verf. wird zur elektrolyt. Red. von *o*-Nitrophenol zu *o*-Aminophenol in alkal. Lsg. an einer Cu-Kathode empfohlen. Man verwende als Kathodenfl. 15%ige NaOH, die auf 100 ccm 3—5 g *o*-Nitrophenol enthält, u. erhitze sie bis nahe zum Sieden. Die Stromdichte sei 10 Amp./qdm. Ist die Hälfte der Nitroverb. reduziert, so füge man die Hälfte der zuerst angewandten Menge hinzu u. wiederhole das, wenn abermals die Hälfte reduziert ist. Ist die Konz. des Nitrophenols auf etwa 1,5 g in 100 ccm gesunken, so erniedrige man die Stromdichte auf 4—5 Amp./qdm u. die Temp. auf 60—70°. Beträgt der Gehalt an Nitrophenol nur noch 0,8 g in 100 ccm, so beende man die Red. mit der Stromdichte 1—2 Amp./qdm. Stoff- u. Stromausbeute betragen dann 97—99%. (Trans. Amer. Electr. Soc. 41. 225—38. 1922. Bloomington [Ind.], Univ.) BÖTTGER.

B. M. Margosches und Wilhelm Kristen, *Über den Einfluß der Art und Ortsstellung der Substituenten auf die Kjeldahlisation aromatischer Nitroverbindungen*. (Im Versuchsteil mitbearbeitet von Erwin Scheinost) (Vgl. MARGOSCHES u. VOGEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1380; C. 1922. IV. 298.) Vff. haben den Einfluß von verschiedenen Substituenten in wechselnder Stellung zu 1, 2 oder 3 NO₂-Gruppen auf die Kjeldahlisierbarkeit der betreffenden arom. Nitroverb. bei Anwendung verschiedener anorgan. Zusätze untersucht. Es wurden herangezogen: Nitrophenole, -benzoesäuren, -benzylalkohole, -benzaldehyde, -anisole, -phenetole, -benzylchloride, Nitraniline, Nitracetanilide u. Nitrotoluidine. Die Kjeldahlisation wurde stets nach 4 verschiedenen Modifikationen vorgenommen: mit 20 ccm konz. H₂SO₄, mit ebensoviel H₂SO₄ + 10 g K₂SO₄, bzw. 0,5 g CuO oder H₂O auf ca. 0,2 g Einwage. Die Vers. zeigten, daß *o*-Mononitrophenol, *o*-Mononitrobenzoesäure, *o*-Mononitrobenzaldehyd, *m*-Nitranilin, *m*-Nitracetanilid, *m*-Nitrodimethylanilin, 1, 2, 6-Dinitrophenol bei der Kjeldahlisation mit H₂SO₄ mit oder ohne Zusatz theoret. N-Werte geben. Die Substituenten ·OH, ·OCH₃, ·COOH, ·CHO begünstigen den Erhalt richtiger N-Resultate vorwiegend in *o*-Stellung zu NO₂, der Substituent ·NH₂, ·NHC(=O)CH₃, ·N(CH₃)₂ in *m*-Stellung; die Substituenten ·CH₃, ·CH₂·OH, ·CH₂Cl verhalten sich anscheinend meist indifferent. Die Wirkungsweise des Substituenten NO₂ gegenüber einer weiteren NO₂-Gruppe konnte nicht sichergestellt werden. — Diese verschiedene Wirkungsart obiger Substituenten dürfte nicht allein durch einen orientierenden Einfluß bzw. eine sterische Hinderung zu erklären sein, wie er sich bei der Einführung der Substituenten in den Benzolkern geltend macht. — Zieht man die Erscheinung heran, daß die einzelnen Substituenten vermöge ihres verschiedenen Charakters die Reaktionsfähigkeit (Affinität) eines anderen Substituenten je nach der Ortsstellung verschieden verändern, so sieht man, daß die OH-Gruppe die Affinitätskonstante in *o*-Stellung zu der dissoziationsfähigen Gruppe in der Regel besonders stark vergrößert, die CH₂-Gruppe in weit geringerem Maße, die NH₂-Gruppe vorwiegend in *m*-Stellung. — Soweit ein Analogieschluß überhaupt zulässig ist, könnte somit die verschiedene Einw. des Substituenten auf die Kjeldahlisierbarkeit der NO₂-Gruppe auch durch eine ähnliche Vermehrung oder Verminderung der Reaktionsfähigkeit der NO₂-Gruppe durch eben diese Substituenten gedeutet werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1943—50. Brünn, Deutsch. Techn. Hochsch.) BU.

E. P. Kohler und B. B. Corson, *Der Mechanismus der Reaktion zwischen Aldehyden und Ketonen und tautomeren Keto-Enolsubstanzen*. Bei niedriger Temp., in konz. Lsgg. u. bei Ggw. von CH_3ONa , NH_3 , NH_2CH_3 , u. Piperidin stellt sich bei der Rk. zwischen *Benzoylameisensäuremethylester* u. *Cyanessigsäuremethylester* rasch ein Gleichgewicht zwischen den Ausgangsprod. u. dem Additionsprod. ein:



Bei höheren Temp. entsteht der α -Phenyl- β -cyanäthylendicarbon säuremethylester (II), den man auch aus dem Anlagerungsprod. durch Abspaltung von W. erhält. Mit Malonsäuredimethylester verläuft die Kondensation genau so wie mit dem Cyanessigester. Aus dem ungesätt. Ester (II.) erhielten sie bei der Verseifung mit Basen Säure III., mit Säuren die Verb. IV. Durch Red. u. Verseifung ließen sich Ester II. u. Säure III. in *Phenylbernsteinsäure* überführen:



Experimentelles. *Benzoylameisensäure*. Kp.₄₋₅ 148°. — *Benzoylameisensäuremethylesteracetal*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OCH}_2)_2\cdot\text{COOCH}_3 = \text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Kp. 257°. — α -Phenyl- β -cyan- α -oxybernsteinsäuremethylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}$ (I.). Man fügt zu einer Mischung von 16,4 g Benzoylameisensäureester u. 13 g Cyanessigsäuremethylester 4–5 Tropfen einer gesättigten Lsg. von CH_3ONa in CH_3OH , kühlt 10–15 Min. in Eis u. dann ebenso lange in einer Kältemischung ab u. mischt mit 10 ccm Acetylchlorid. Die getrocknete M. wird nochmals mit 10 ccm Acetylchlorid digeriert (mehrere Stdn.) u. dann umkristallisiert, am besten aus Chlf., das eine kleine Menge SOCl_2 enthält. Sechsstellige Tafeln, F. 155°. Wl. in Ä. u. CH_2COCl , mäßig l. in Chlf. u. CCl_4 , ll. in Aceton u. CH_3OH . — α -Phenyl- β -cyanäthylendicarbon säuremethylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ (II.) Man erwärmt eine Suspension des Oxyesters (I.) in Eg. 3 Stdn. auf dem Dampfbad. Aus CH_3OH Prismen, F. 79–80°. Mäßig l. in Ä. u. k. CH_3OH , wl. in Bzl., unl. in PAe. — α -Cyan- β -phenylmaleinsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ (III.). Durch Verseifung des Esters mit einer k. gesättigten Lsg. von KOH in CH_3OH . Hellgelbe Nadeln, mäßig ll. in h. W., ll. in Aceton, A. u. Ä., fast unl. in Chlf., CS_2 , u. PAe. — K-Salz, $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_4\text{NK}$. Aus CH_3OH Nadeln, F. 193–195°. — α -Cyan- β -phenylmaleinsäureanhydrid, $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$. Aus Ä. gelbe Nadeln, F. 145–146°. — α -Cyan- β -phenylfumarsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Man erwärmt 10 g Ester, 10 g Eg. u. 20 ccm konz. H_2SO_4 3 Stdn. auf dem Dampfbad, dann 5 Min. zum Sieden. Aus W. Tafeln. Die wasserfreie Säure schm. bei 158–160°, ll. in Aceton, mäßig ll. in CH_3OH u. h. W., wl. in Chlf. u. Ä. — Phenyläthantricarbonsäuretrimethylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Durch Red. mit Na-Amalgam. Aus Ä. + Lg. Nadeln, F. 107–108°. — β -Phenyl- β -oxyäthan- α , α , β -tricarbonsäuretrimethylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_7$. Aus Ä. durchsichtige Prismen, F. 109–111°, wl. in Ä., mäßig l. in Bzl., Chlf. u. CCl_4 , ll. in Aceton u. Eg. — β -Phenyläthyl- α , α , β -tricarbonsäuredimethylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Mit $\text{POCl}_3 + \text{PCl}_5$ (1 Mol.). Kp.₁₀ 180–190°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1975–86. Cambridge [Massach.])

SONN.

James B. Conant und Robert E. Lutz, *Eine elektrochemische Methode, um irreversible organische Reduktionen zu untersuchen*. (Vgl. CONANT u. CUTTER, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2651; C. 1923. I. 1361.) Mit Hilfe einer elektrochem. Methode untersuchten Vff. die irreversible Red. von organ. Verb. in homogenen Lsgg. In folgender Kette: Pt | Lsg. A : Reduktionsmittel | Lsg. A : Chinhydron | Pt war Lsg. A eine 0,2-n. HCl-A., oder besser -Aceton-Lsg., das Reduktionsmittel eines der Hydrochinone, deren Potential früher gemessen wurde (vgl. CONANT, KAHN, FIESER u. KURTZ, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1382; C. 1922. III. 1381.) Das Hydrochinon wurde durch Red. des entsprechenden Chinons mit TiCl_3 oder VCl_2

in der Zelle selbst hergestellt, u. zwar reduzierte man etwa 50% des Chinons, was man durch Potentialmessungen leicht feststellen konnte. Blieb das Potential dieser Mischung 10 Min. lang konstant, so gab man die zu untersuchende Substanz zu u. bestimmte das Potential während der Dauer einer halben Stde. In den Fällen, wo Red. erfolgte, stieg das Potential, sonst blieb es ziemlich konstant. — Vf. haben auf diese Weise das Reduktionspotential von Verbb., wie *Dibenzoyläthylen*, *Dibenzoylstyrol*, *Benzoylacrylsäure*, *Fumarsäure*, *Benzil*, *Azobenzol*, *Nitrobenzol* untersucht. — Die Red. des *Nitrosobenzols* zu *Phenylhydroxylamin* erwies sich als reversibel. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1047–60. Cambridge [Mass.]) SONN.

A. Madinaveitia, *Untersuchung des Pinens im spanischen Terpentingöl*. Verschiedene Muster von span. Terpentingöl werden fraktioniert dest. u. die Fraktion zwischen 154,5 u. 157° als reines α -Pinen angesprochen. Von der Fraktion wird die D., $[\alpha]_D$ u. der Brechungsindex bestimmt. Das Öl aus *Pinus halepensis* ist rechtsdrehend, aber das in Griechenland u. Algier aus dem Baum gewonnene Terpentingöl dreht weit stärker als das aus Granada. Nopinen ist in Terpentingöl aus Oña zu 7% enthalten, in dem aus Granada nur zu 0,2%; immerhin wird durch die Ggw. des Nopinens das $+\alpha$ für das d- α -Pinen aus granadischem Terpentingöl zu klein ausgefallen sein. Für die meisten l- α -pinenreichen Fraktionen ist D. = 0,863, $n = 1,467$ – $1,468$, $[\alpha]_D = -38^\circ$ (Mittelzahlen!). (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 531–33. 1922. Madrid.) W. A. ROTH.

S. Nametkin, *Untersuchungen auf dem Gebiete der Campher- und Camphenilone*. (Kurze Ref. nach Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. vgl. C. 1923. III. 1013. 1014.) Nachzutragen ist folgendes. α -Methylcamphen liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ auch Fenchon. — *Acetat des 6-Methylisoborneols*. $n_{20} = 1,4634$. — *6-Methylcampher*. $[\alpha]_D = +3,115^\circ$. Bei der Dehydratation von 6-Methylisoborneol entstehen gleichzeitig α - u. β -Methylcamphen; fast ausschließlich β -Methylcamphen erhält man mit $KHSO_4$ oder $NaHSO_4$. Bei der Hydratation dieses KW-stoffes nach BERTRAM-WALBAUM erhält man 6-Methylisoborneol. — *Oxim des β -Methylcamphenilons*, $C_{10}H_{17}ON$. Nadeln aus verd. A. F. 172°. — *Hydrazon*, $C_{10}H_{15}N_2$. F. 85–87°; Kp.₇₇₀ 245–247°. — *Azin*, $C_{10}H_{13}N_3$. Rhomboeder aus verd. A. F. 163–164°. — β -Methylcamphenilan, $C_{10}H_{18}$. Aus dem Hydrazon mit Na-Alkoholat. F. 116–117°. — β -Methylcamphenilol, $C_{10}H_{18}O$. Aus Methylcamphenilon u. Na in A. F. 172–173°. — *Phenylurethan*, F. 104–105°. — *Saurer Phthalsäureester*, $C_{18}H_{22}O_4$. F. 174–175°. (LIEBIGS Ann. 432. 207–31. Moskau, Univ.) RI.

L. Ruzicka und Fr. Balas, *Höhere Terpenverbindungen*. XI. *Zur Kenntnis der Dextropimarsäure und über die Einteilung der Fichtenharzsäuren*. (X. vgl. Ruzicka u. Schinz, Helv. chim. Acta 6. 662; C. 1923. III. 1269.) Dextropimarsäure konnte auch bei energ. Hydrierung in w. Eg. nur in Dihydrosäure übergeführt werden, jedoch weist die Mol.-Ref. der Ester auf die Anwesenheit von 2 Doppelbindungen, womit die B. eines Triozonids im Einklang steht. Dehydrierung der Dextropimarsäure mit S lieferte einen KW-stoff $C_{18}H_{14}$, der *Dimethylphenanthren* sein muß, wenn die Ausgangssäure als Dimethylisopropyldekahydrophenanthrencarbonsäure aufgefaßt wird. Man hat demnach unter den Fichtenharzsäuren eine Abietinsäuregruppe zu unterscheiden, die bei der Dehydrierung Reten liefert, u. eine neue Gruppe, deren erster Vertreter die Dextropimarsäure ist. — Die Isolierung der Dextropimarsäure nach der Vorschrift von VESTERBERG vereinfacht sich durch die Beobachtung, daß sich das wl. Natriumdextropimarat abscheidet, wenn man das Na-Salz des in 20%ig. Ausbeute aus Galipot erhältlichen Säuregemisches mit viel W. digeriert; die durch Eg. gefällte Säure liefert nach 1–2-maligem Krystallisieren aus Aceton reine Dextropimarsäure in einer Ausbeute von 11% der Rohsäure. Zerlegt man das rohe Na-Salz bei 60° mit CO_2 , so kann man durch fraktionierte Krystallisation der abgeschiedenen Säure aus Aceton ohne An-

wendung von Eg. aus den wl. Anteilen Dextropimarsäure, aus den ll. Anteilen Lävopimarsäure gewinnen. — *Dextropimarsäure*. F. 211–212°. $[\alpha]_D^{18} = +57,7^\circ$ (0,48% ig. Lsg. in absol. A.); $[\alpha]_D^{19} = +59,7^\circ$ (2,9% ig. Lsg. in absol. A.); $[\alpha]_D^{17} = +74,7^\circ$ (5% ig. Lsg. in Chlf.). — *Dextropimarsäureazonid*, $C_{20}H_{28}O_{11}$ oder $C_{20}H_{30}O_{11}$. Aus der Säure u. O_3 in CCl_4 . — *Dextropimarsäuremethylester*, F. 69°; $Kp_{0,05}$ 149 bis 150°; D^{10}_4 1,030; $n_D^{19} = 1,5208$. — *Äthylester*. F. 52°; $Kp_{0,2}$ 169–170°; D^{14}_4 1,013; $n_D^{14} = 1,5151$. — *Dihydrodextropimarsäure*, $C_{20}H_{32}O_2$, F. 239–240°. $[\alpha]_D = +14,5^\circ$ (in 0,5% ig. alkoh. Lsg.). Krystallisiert nach E. WIDMER rhombisch. Daneben entsteht ein unscharf bei 225–228° schm. Säuregemisch der Zus. $C_{20}H_{32}O_2$. Entfärbt Br in CS_2 , ist gegen $KMnO_4$ ziemlich beständig. — *KW-stoff* $C_{10}H_{14}$. Aus Dextropimarsäure u. S bei 180–250°. Blättchen oder sechseckige Täfelchen aus A., F. 86°. — *Pikrat*, F. 131–132°. — *Styphnat*, F. 159°. — Bei der Oxydation des KW-stoffs mit CrO_3 in Eg. entsteht ein o-Chinon $C_{10}H_{10}O_2$. Rote Nadeln, F. 166°. Liefert mit o-Phenylendiamin in Eg. ein Chinoxalin $C_{22}H_{16}N_2$. Nadeln aus Chlf. + A., F. 194°. (Helv. chim. Acta 6. 677–91. Zürich, Techn. Hochschule.)

RICHTER.

L. Ruzicka, Fr. Balas und H. Schinz, *Höhere Terpenverbindungen*. XII. *Zur Kenntnis des Fichtelits und der Stereochemie hydrierter Phenanthrenderivate*. (XI. vgl. vorst. Ref.) Beim Erhitzen von Fichtelit mit 7 At. S auf 180–250° wurden reichliche Mengen Reten erhalten, das durch Misch-F. u. Pikrat identifiziert wurde. Eine Entscheidung zwischen den Formeln $C_{18}H_{22}$ u. $C_{18}H_{24}$ des Fichtelits ist mit der Analyse nicht möglich; auch die Mol.-Refr. gibt keinen Aufschluß. D^{22}_4 0,9380; D^{28}_4 0,9185; $n_D^{20} = 1,5052$; $n_D^{58} = 1,4942$. Das Auftreten zahlreicher Isomeren in der Retengruppe erklärt sich leicht dadurch, daß im hydrierten Phenanthren die äußeren Ringe cis- oder trans-Stellung annehmen können; weitere Isomeriemöglichkeiten ergeben sich bei ungleicher Substitution. Die Behauptung von JONAS (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 322), daß Abietinsäure u. Fichtelit keinen hydrierten Retenring aufweisen können, halten Vff. auf Grund der bekanntlich erheblichen Unterschiede in den physikal. Eigenschaften von Diastereoisomeren für unbegründet, was durch die Zusammenstellung verschiedener Daten erhärtet wird. (Helv. chim. Acta 6. 692 bis 697. Zürich, Techn. Hochsch.)

RICHTER.

Harry L. Fisher, *Neuere wichtige Erfindungen in der Kautschukchemie und die Bestätigung des C_8H_8 -Kernes*. Besprechung neueren Schrifttums. (Ind. and Engin. Chem. 15. 860–62. Akron [Ohio])

GRIMME.

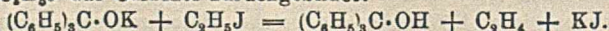
Siegfried Skrap und Leo Freundlich, *Über Halochromie*. II. *Die Halochromieerscheinungen der Äthylenkohlenwasserstoffe und ihre Bedeutung für die Theorie der halochromen Verbindungen*. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1073; C. 1922. I. 1231.) Um aus den Resultaten der früher ausgeführten Basizitätsmessungen irgendwelche Schlüsse ziehen zu können, muß nach denselben das angewandte Carbinol unverändert u. möglichst quantitativ zurückerhalten werden. Die B. von Äthern bei Zusatz von A. wurde zwar bei den bisher untersuchten tertiären Carbinolen niemals beobachtet, wohl aber beim Benzhydrol u. einigen anderen sekundären Carbinolen. Dem angegebenen Zahlenwert (l. c.) für die „Basizität“ des Benzhydrols kommt daher keine Bedeutung zu. Bei den ebenfalls früher untersuchten gemischt aliph.-aromat. Carbinolen wurden die durch W.-Abspaltung entstandenen Äthylen-KW.-stoffe zurückerhalten. Es wurde nun bewiesen, daß auch ungesättigte KW.-stoffe als solche Halochromieerscheinungen geben können. Dies macht die Zahlenwerte für die Basizität solcher gemischter Carbinole ziemlich bedeutungslos. Höchstens ihre Reihenfolge dürfte einen Schluß auf die Valenzbeanspruchung erlauben.

Da die Halochromieerscheinungen der ungesätt. KW.-stoffe mit H_2SO_4 wegen der möglichen Carbinolb. nicht völlig eindeutig sind, haben Vff. als Additions-

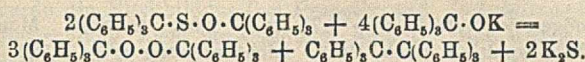
komponenten SnCl_4 u. SnBr_4 gewählt, die mit allen bisher untersuchten Aryl-äthylenen in Bzl. ausgesprochene Farbk. gaben. Selbst rein aliph. u. alicycl. Äthylene, wie *Amylen* u. *Pinen*, ergaben Farbk. (nicht aber *Camphen*); auch *Tolan* gibt mit SnCl_4 Färbung. Durch die Abweichung der Lsgg. vom Beerschen Gesetz wurde erwiesen, daß es sich um gefärbte Additionsprodd. handelt, die in die farblosen Komponenten dissoziieren. Aus der Abhängigkeit der Absorption von der Verdünnung läßt sich die Dissoziationskonstante des Additionsprod. errechnen. Die Additionsprodd. folgender Verbb. wurden untersucht: *Stilben* (SnCl_4 gelb), *Phenylstilben*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (SnCl_4 orangestichig gelb, SnBr_4 orange), *Diphenylpropen*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ (SnCl_4 gelb, SnBr_4 orangestichig gelb), *p-Anisylphenyläthylen*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}:\text{CH}_2$ (SnBr_4 gelb), *Dianisylpropen*, $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ (SnBr_4 rot), *Diphenylbuten*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ (SnCl_4 gelbstichig grün, SnBr_4 citronengelb), *Diphenyläthylen*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}_2$ (SnCl_4 grünstichig gelb) u. *p-Anisylphenylpropen*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ (SnCl_4 orange, SnBr_4 rot-orange). Es ergibt sich, daß in dem Äthylenotypus, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CHR}$, die Dissoziationskonstanten in der Reihenfolge $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, CH_3 , C_2H_5 , H abnehmen; außerdem spielt die Stellung der Substituenten eine große Rolle. Nach genauer Feststellung des Substituenteneinflusses dürfte sich eine neue Methode zur Messung der Valenzbeanspruchung ergeben. Im übrigen wurde die Pfeiffersche Ansicht bestätigt, daß die Bromidverbb. größere Dissoziationskonstanten haben als die Chloridverbb. Zwischen der Farbe u. der Affinität der beiden Komponenten besteht keine Parallele. Die subjektive Farbtiefe ist daher kein Maß für das „Ungesättigtsein“ einer Verb. Vf. gehen dann ausführlich auf die Pfeiffersche Theorie der Halochromieerscheinungen ein u. kommen zu der Ansicht, daß die Halochromie mit Säuren u. Metallhalogeniden eine *Äthylenrk.* ist, während die Vereinigung mit arom. KW-stoffen, Phenolen u. Aminen (den „Benzoiden“), d. h. die typ. Chinhydronb. als eigentliche *Carbonylrk.* aufzufassen ist.

Versuche. *p-Anisyl-dimethylcarbinol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, wird nur durch rasche Dest. im Hochvakuum rein erhalten. Farblose Fl. Liegt bei langsamer Dest. im Hochvakuum *p-Anisylmethyläthylen*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O} = \text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{C}:\text{CH}_2$. Farblose Fl., addiert in Eg Br_2 . Zur Darst. von Aryläthylen-deriv. aus den nach GRIGNARD erhaltenen Carbinolen werden diese in Eg. mit $\text{Eg} + \text{H}_2\text{SO}_4$ versetzt u. die halochrome Lsg. in Eiswasser eingetragen. *p-Anisylphenylpropen*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$. Aus *p*-Methoxybenzophenon u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$. Krystalle aus A., F. 52° . — *Di- α -p-anisylpropen*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Aus *Di-p*-methoxybenzophenon u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$. Blättchen aus A., F. 101° . Die von GÄTTERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1130) unter diesem Namen beschriebene Verb. muß eine andere Konst. besitzen. (LIEBIGS Ann. 431. 243–70. Würzburg, Univ) POSNER.

F. F. Blicke, *Die spontane Dissoziation von Triphenylmethyl-disulfid unter Bildung von Triphenylmethyl. Das Kaliumderivat des Triphenylcarbinols und seine Verwendung zu Synthesen.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 544; C. 1923. I. 1591. *Triphenylmethyl-disulfid* dissoziiert in Bzl.-Lsg. spontan unter B. von Triphenylmethyl, das als Peroxyd nachgewiesen werden kann. — Vf. stellt durch Einw. von K auf *Triphenylcarbinol* in b. Xylol die K-Verb. her u. setzt diese mit CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ um. Während der Methyläther u. das Benzoat sich glatt bilden, wird durch $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ das Carbinol zurückgebildet:



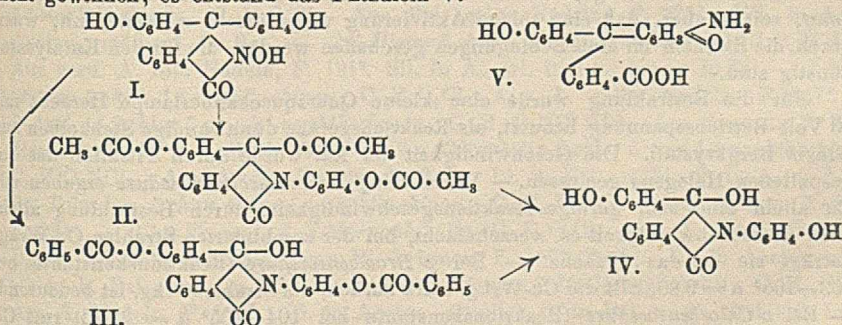
Bei der Einw. von Triphenylmethylschwefelchlorid in Bzl.-Lsg. auf die K-Verb. entsteht unter Wärmeentw. eine rotbraune Lsg., aus der an organ. Prodd. sich nur Triphenylcarbinol u. Triphenylmethylperoxyd isolieren ließen. Vf. nimmt an, daß sich zunächst das Thioperoxyd gebildet hat, welches dann mit unveränderter K-Verb. in Rk. getreten ist:



Bei der Rk. von *Triphenylchlormethan* mit der K-Verb. entsteht neben anderen Prodd. *p-Oxytriphenylcarbinol*, das in der Bzl.-Lsg. wohl als *Diphenylchinomethan* enthalt. ist.

Experimentelles. *Triphenylmethyldisulfid*. Man schüttelt eine Lsg. des Triphenylchlormethans in Bzl. 1 Woche lang mit KHS, führt den beim Verdampfen des Bzl. erhaltenen Rückstand direkt in das Schwefelchlorid über u. dieses in das Disulfid. — *K-Verb. des Triphenylcarbinols*. Man erhitzt eine Lsg. von 11,5 g Carbinol in 100 ccm Xylol mit 1,5 g K unter Durchleiten von N_2 (3–4 Stdn.). Beim Abkühlen scheiden sich durchsichtige Krystalle aus. — *Triphenylmethylbenzoat*. Auch aus Triphenylchlormethan u. Ag-Benzooat bei 60°. Aus Chlf. + PAe. oder Bzl., F. 165–166°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1965–69. Ann Arbor [Mich.]) SONN.

W. R. Orndorff u. S. T. Yang, *Die Struktur des Phenolphthaleinoxims*. (Vgl. ORNDORFF u. MURRAY, Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 689; C. 1918. I. 89.) Vff. zeigen, daß das *Phenolphthaleinoxim* (I) bei der Acetylierung u. Benzoylierung die Beckmannsche Umlagerung erleidet: es entstehen dabei das Triacetat (II.), bezw. Dibenzoat (III.) eines „Zwischenprod.“ (IV.). Durch vorsichtige Verseifung mit konz. H_2SO_4 oder besser mit 4%ig. NaOH-Lsg. in der Kälte läßt sich die Verb. IV. isolieren, während beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 die Verb., ebenso wie das Oxim selbst, zu *p-Oxybenzoyl-o-benzoesäure* u. *p-Aminophenol* hydrolysiert wird. Bei der Red. mit Zn-Staub u. verd. H_2SO_4 gibt die Verb. IV. dasselbe Prod. wie das Oxim; ebenso geht sie wie das Oxim beim Erhitzen mit $\text{ClH}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ in *p-Oxyphthanal* über. — Verb. IV. liefert einen farblosen Trimethyläther. — Durch Zusammenschmelzen von *p-Oxybenzoyl-o-benzoesäure* u. *p-Aminophenol* ließ sich Verb. IV. nicht gewinnen; es entstand das Phthalein V.



Experimentelles. *Triacetat* (II.). Durch Acetylierung des Oxims (I) oder der Verb. IV. Aus Aceton Nadeln, F. 235°. — *Dibenzoat* (III.). Aus CH_3OH , A. oder Aceton, F. 227°. — *Verb. IV.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{ON}(\text{OH})_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Beim Erhitzen mit W. schm. die Substanz erst, wird dann wieder fest u. geht beim Kochen in Lsg., daraus beim Abkühlen blätterige Krystalle, F. 135° (Zers.). Aus Aceton, F. 94–95°, aus CH_3OH , F. 125°, aus A., F. 130°, u. aus Essigester, F. 195–198°. Wl. in h. Bzl. u. Toluol, unl. in Ä., Lg., Chlf. u. CCl_4 . Geht beim Erhitzen unter Abgabe von $2\frac{1}{2}$ Mol. W. in ein rotes amorphes Prod. über, das swl. in h. W. ist. — *Trimethyläther der Verb. IV.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{ON}(\text{OCH}_3)_3$. Mit $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$. Aus CH_3OH , F. 131 bis 133°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1926–33. Ithaca (New York).) SONN.

B. J. Beger, *Krystallographische Untersuchung einiger organischer Verbindungen. p-Amidobenzophenon-p-sulfosäure* (dargestellt wurden alle untersuchten Substanzen von LEUBE, Tübingen Dissertation 1922.) Monoklin. prismat., $a : b = 2,530 : 1$; β im Mittel = 98° (nur mkr. gemessen). Nach {100} spaltbar, tafelig nach {001}.

Brechungsvermögen $\gamma > 1,74$, $\beta \sim 1,74$, $\alpha \sim 1,54$. Ba-Salz. Monoklin. Dünntafelig nach {010}, spaltbar nach {100}. Lichtbrechung $\alpha = 1,523$, $\gamma > 1,74$. — *Iso-p-p'-dinitrotetraphenyläthan*, $2\frac{1}{2}$ Benzol. F. 262—263°. Monoklinprismat.; $a : b : c = 1,439 : 1 : 0,876$; $\beta = 112^\circ 34'$. — *Iso-p-p'-diamidotetraphenyläthan*. F. 215°. Mkr. untersucht, monoklin prismat., $a : b = 0,520 : 1$; $\beta = 107^\circ$. (Ztschr. f. Kristallogr. 57. 303—7. 1922.)

SPANGENBERG.

K. W. Rosenmund, K. Luxat und W. Tiedemann, *Über den Einfluß ultravioletter Strahlung auf die Reaktionsfähigkeit des am Ringkohlenstoff gebundenen Halogens bei An- und Abwesenheit von Katalysatoren*. Beim Kochen mit 35% ig. KOH bei Ggw. von Cu, 6 Stdn. am Rückfluß, wird das Cl der *p*-Chlorbenzoesäure ohne Bestrahlung mit 6%, mit Bestrahlung im Glaskolben zu 38%, mit Bestrahlung im Bergkrystallkolben zu 100% abgespalten. — Die Rk. zwischen Halogenverb. u. Alkalien führt nicht glatt zu den erwarteten OH-Verb., sondern auch zur Kondensation u. event. Entcarboxylierung. Bessere Resultate ergab die Umsetzung zwischen Halogenverb. mit Alkoholaten, wobei Äther, u. mit Cyaniden, wobei Carbonsäuren gebildet wurden. — Die hervorragende Beschleunigung der Rk. bei gleichzeitiger Verwendung von Strahlung u. Katalysator zeigte die Rk. von C_6H_5Br mit Na-isoamylat: nur mit Cu-Zusatz nach 12std. 5,2%, ohne Cu, bestrahlt 34,8%, mit Cu u. Bestrahlung 76,9%, Halogenabspaltung. — *Brombenzol* ohne Cu spaltet bei 170° im Rohr 7,8% Halogen ab. — Der Katalysator, der sich aus zugesetzten Cu-Salzen bildet, ist dem Ullmannschen Naturkupfer C u. dem Picardkupfer weit überlegen. — Die erhöhte Geschwindigkeit bei kombinierter Katalysator-Strahlenwirkung ist nicht durch Aktivierung des Katalysators zu erklären (vgl. Verss. mit *p*-Chlorbenzoesäure), sondern dadurch, daß das durch die Strahlung angeregte Mol. dem Katalysator bessere Wirkungsmöglichkeiten bietet. Die Verss. der Verf. entscheiden nicht die Frage, ob ein Katalysator durch Bestrahlung aktiviert werden kann, zeigen aber, daß eine solche Aktivierung vorgetäuscht werden kann, wenn durch die Strahlen im Mol. Bedingungen geschaffen werden, die für den Katalysator günstig sind.

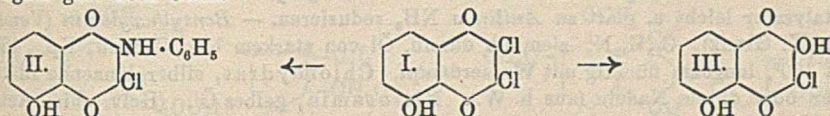
Für die Bestrahlung wurde eine kleine Quarzquecksilberlampe Heraeus mit 60 Volt Betriebsspannung benutzt, als Reaktionsgefäße dünnwandige Stehkolben aus reinem Bergkrystall. Die Geschwindigkeit der Rk. wurde durch Titration des abgespaltenen Halogens gemessen. — Verss. mit *p*-Brombenzolsulfonsäure ergaben mit Cu allein eine sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit; durch Bestrahlung allein wird die Geschwindigkeit ca. verzehnfacht, bei der kombinierten Strahlen-Cu-Wrkg. beträgt sie ca. das 20fache. — Bei *p*-Brombenzoesäure (Reaktionskonstante bei 103—105° $a = 9,96$, tritt die Cu-Wrkg. stark zurück, die Strahlenwrkg. ist bedeutend. — Bei *p*-Chlorbenzoesäure (Reaktionskonstante bei 104—105° $a = 25,95$) ruft Cu erst bei über 110° Halogenabspaltung hervor. Die Resultate bei Bestrahlung mit u. ohne Cu sind identisch; Aktivierung des Cu findet also nicht statt. — *Brombenzol* gibt mit Na-isoamylat u. Cu-Acetat bei Siedetemp. u. Bestrahlung unter 76,4% ig. Halogenabspaltung aber niedrigerer Ausbente *Isoamylphenyläther*, Kp. 210—215°, mit Na-*n*-Propylat ebenso bei 47,5% ig. Halogenabspaltung *n*-Propylphenyläther. Auf gleiche Weise wurden hergestellt: *1,4*-Kresylisoamyläther aus *p*-Bromtoluol u. Na-isoamylat, Kp. 232—235°; *1,2*-Kresylisoamyläther aus *o*-Bromtoluol, Kp. 213°; *Methylisoamyläther des 1,4 Dioxylbenzols* aus *p*-Bromanisol, Kp. 234—237°. — *Naphthalin*, aus α -Bromnaphthalin u. Na-isoamylat in Isoamylalkohol mit Cu u. Bestrahlung anstatt des erwarteten Äthers. — *Terephthalsäure*, aus *p*-Chlor- oder *p*-Brombenzoesäure, KCN, Kupfercyanür am Rückflußkühler unter Bestrahlung in einer H_2 -Atmosphäre. — Ebenso: *p*-Sulfobenzoesäure, aus *p*-Brombenzolsulfonsäure; *2-Sulfo-p-tolylsäure*, aus 4-Brom-1-methylbenzol-2-sulfonsäure; $C_6H_5SO_2Pb + 3\frac{1}{2}H_2O$, ll. in h. W., zwl. in k. W. — Auch bei der Umsetzung von aliph. Halogenverb.

mit KCN wurde die Nitrilbildung (bei *Propylbromid*, *Isobutylbromid*, *Benzylchlorid*) durch die Bestrahlung nicht unwesentlich erhöht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1950—57. Berlin, Univ.)

BUSCH.

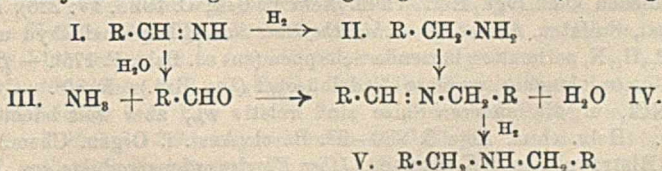
Pierre Senden, *Untersuchung über den ternären eutektischen Punkt der drei Systeme: Resorcin, α -Nitronaphthalin, Brenzcatechin; Hydrochinon, Resorcin, Brenzcatechin; Hydrochinon, α -Nitronaphthalin, Brenzcatechin.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 97; C. 1923. III. 305) Der eutekt. Punkt des ersten Systems (15% Resorcin, 65% α -Nitronaphthalin, 20% Brenzcatechin) liegt bei 37,5°, der des zweiten (10% Hydrochinon, 45% Resorcin, 45% Brenzcatechin) bei 46,9° u. der des dritten (1% Hydrochinon, 91% α -Nitronaphthalin, 8% Brenzcatechin) bei 58,9° (48,9%? Der Ref.). (Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 281—85. Univ. de Louvain.) NITSCHÉ.

Alvin S. Wheeler, P. R. Dawson und Joseph L. Mc Ewen, *Oxynaphthochinonstudien. VI. Die Chlorierung des Juglons.* (V. vgl. WHEELER u. NAIMAN, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2331; C. 1923. I. 426; vgl. auch WHEELER u. SCOTT, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 833; C. 1919. III. 607.) Dem bei der Chlorierung des Juglons in w. Eg.-Lsg. erhaltenen Dichlorprod. geben Vff. Formel I. Bei der Umsetzung von I. mit Anilin u. NaOH in A. entstehen Verb. II., bezw. III. Das Juglon gibt kein Oxim.



Experimentelles. *Dichlorjuglon* (I). In einer Lsg. von 2 g Juglon in 20 ccm Eg. leitet man unter Erwärmen mit h. W. langsam 1 $\frac{3}{4}$ Stdn. u. dann schnell 20 Min. lang Cl ein. Orangerote Nadeln, F. 149°. — Na-Salz, C₁₀H₆O₂Cl₂·Na. Indigoblau, die wss. Lsg. ist tiefviolett. Etwas l. in A. — *2,3-Dichlor-5-benzoyl-1,4-naphthochinon*, C₁₇H₈O₄Cl₂. Aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 225°. Wl. in A. u. Aceton, mäßig l. in Bzl. — *2,5-Dioxy-3-chlor-1,4-naphthochinon*, C₁₆H₆O₄Cl (III). Aus verd. A. rote Nadeln, F. 191°. Sll. in A., wl. in Lg., besser in W. — *2,5-Diacetoxy-3-chlor-1,4-naphthochinon*, C₁₄H₆O₆Cl. Aus A. gelbe Nadeln, F. 147°. — *2-Anilino-3-chlor-5-oxy-1,4-naphthochinon*, C₁₆H₁₀O₂NCl (II). Aus Aceton, F. 222°. Ziemlich ll. in A., sll. in Bzl. — *2-p-Chloranilin-3-chlor-5-oxy-1,4-naphthochinon*, C₁₆H₈O₂NCl₂. Aus Aceton Nadeln, F. 243°. Ll. in Bzl., mäßig ll. in A. u. Ä. — *2-p-Toluidino-3-chlor-5-oxy-1,4-naphthochinon*, C₁₇H₁₂O₂NCl. Aus Aceton Nadeln, F. 234°. — *1,4,5-Trioxy-2,3-dichlornaphthalin*, C₁₀H₆O₃Cl₂. Aus I. mit Zn-Staub + H₂SO₄. Aus A. auf Zusatz von W. Prismen, F. 157° (Zers.). Ll. in Aceton u. Ä., wl. in h. Bzl., unl. in Lg. — *1,4,5-Triacetoxy-2,3-dichlornaphthalin*, C₁₆H₁₂O₆Cl₂. Aus A. Nadeln, F. 182°. Ll. in Aceton, ziemlich ll. in Bzl. u. A., fast unl. in Ä. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1970—75. Chapel Hill [North Carolina].) SONN.

H. Rupe und E. Hodel, *Die katalytische Reduktion einiger Nitrile.* Die bereits von RUPE u. GLENZ (Helv. chim. Acta 5. 937; C. 1923. I. 584) geäußerten Zweifel, ob die von PAAL u. GERUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1553; C. 1909. I. 1802) gegebene Erklärung des Reduktionsvorganges auch für fett-aromat. Nitrile passe, haben dahin geführt, zwar für die Red. von *Benzonitril* einen nebensächlichen Verlauf nach jener Erklärung noch als möglich gelten zu lassen, im übrigen aber



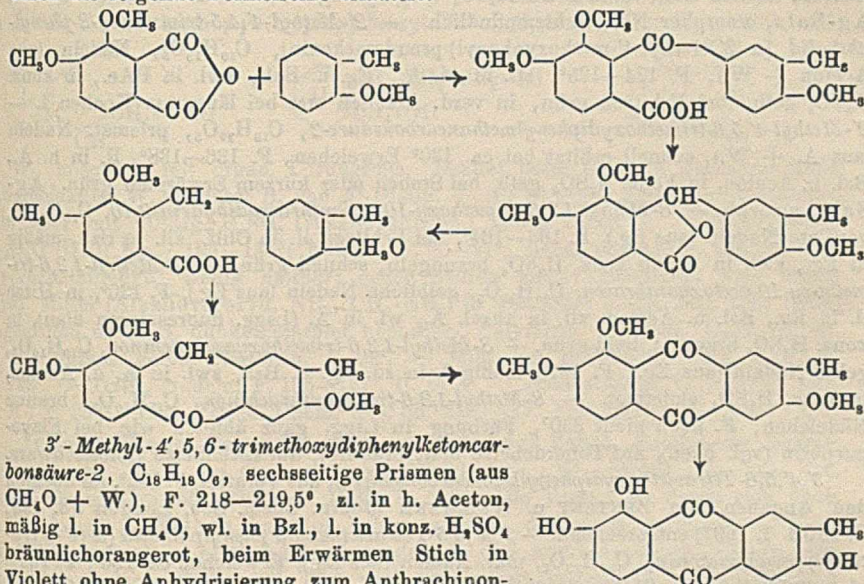
die Gleichung zu verändern. Sicher entsteht zunächst das Aldim (I.), das zum Teil weiter reduziert wird bis zur prim. Base (II.), während der andere Teil hydrolysiert wird zu Aldehyd (III.) u. NH_3 (bis hierher entsprechend PAAL u. GERUM); dann aber vereinigen sich Aldehyd u. prim. Base zur Schiffschen Base (IV.), die fast stets weiter reduziert wird zur sekund. Base (V.). Benzimidazol gibt verhältnismäßig wenig Aldehyd u. prim. Base u. viel sek. Base; fängt man aber den Benzaldehyd mittels $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ ab, so kommt es nur sehr untergeordnet zu B. von IV. u. erhält man viel mehr von II. u. III., II. vielleicht zum Teil durch katalyt. Red. des intermediär entstandenen Benzalphenylhydrazons, in der Hauptmenge aber jedenfalls, da die Hydrierung des Hydrazons unter den Versuchsbedingungen sehr langsam u. nicht vollständig geht, durch direkte Red. von I. Schiffische Basen lassen sich leicht u. fast quant. nach dem benutzten Verf. zu sek. Basen hydrieren, *Benzylidenanilin* zu *Phenylbenzylamin*, *Benzylidenhexylamin* zu *Benzylhexylamin*, nur die Base aus *Phenylacetaldehyd* u. *Phenyläthylamin*, die nicht rein dargestellt werden konnte u. leicht gespalten wird, ehe sich H_2 anlagern kann, gab kein klares Resultat. Auch bei Hydrierung von *Benzylecyanid* u. anderen fettsäure. Nitrilen verläuft die Rk. ganz überwiegend nach B. von IV. u. V., in Ggw. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ aber wieder nach überwiegender B. von II. hin. — *Phenylhydrazin* läßt sich mit Nickelkatalysator leicht u. glatt zu *Anilin* u. NH_3 reduzieren. — *Benzylhexylamin* (Vers. von K. Glenz), $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}$, ziemlich dünnfl. Öl von starkem bas. Geruch, K_p_{12} 128 bis 130°, langsam flüchtig mit Wasserdampf. Chlorhydrat, silberglänzende Blättchen oder dünne Nadeln (aus h. W.). Nitrosamin, gelbes Öl. (Helv. chim. Acta 6. 865—80. Basel, Anst. f. Organ. Chem.) SPIEGEL.

H. Rupe und F. Becherer, *Die katalytische Reduktion des α - und β -Naphthonitrils*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Red. der Naphthonitrile verläuft sehr ähnlich der des Benzonitrils. Die Schiffische Base aus α -Naphthaldehyd u. α -Naphthomethylamin ist offenbar II., wird deshalb glatt bis zum sek. Dinaphthomethylamin reduziert, die analoge Verb. der β -Reihe ist dagegen in A. u. Essigester so wl., daß sie nicht oder nur zu sehr kleinem Teile weiter hydriert wird, weshalb bei Red. von β -Nitril viel weniger sek. Base erhalten wird als aus α -Nitril. Wechsel der Versuchsbedingungen, besonders Menge des Lösungsm., beeinflußt Menge u. Art der Reduktionsprod. Bei größerer Verdünnung wurde einmal aus α -Nitril neben α -Naphthaldehyd auch α -Naphthomethylalkohol, analog auch die entsprechende β -Verb. gewonnen. — Für *Darst. der Naphthonitrile* gab das Sandmeyersche Verf. nur schlechte Ausbeuten, auch das Verf. von MERZ u. MÜHLHAUSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 3. 709), Dest. von naphthalinsulfosaurem Na mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ nur mäßige, die aber wesentlich besser wurden 1. bei Verwendung von KCN, 2. bei 24-stdg. Mischen der Komponenten in der Kugelmühle.

α -Naphthaldehyd, K_p_{12} 152°, Semicarbazon, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}$, blaßgelbe, verfilzte Nadelchen (aus A. mit wenig W.), F. 219°. — α -Naphthomethylamin, schwachgelbes, an Luft rauchendes Öl, K_p_{12} 162—164°, mit konz. H_2SO_4 tiefblau. Chlorhydrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NCl}$, federartig vereinigte Blättchen. — α -Di-(naphthomethyl)-amin, blaßgelbe, kugelige Krystallaggregate (aus h. Bzn.), F. 62°, nicht destillierbar. Chlorhydrat, $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{NCl}$, verfilzte Nadeln, zwl. auch in h. W. Auch die Salze mit den meisten anderen anorg. Säuren sind recht wl., das Nitrat so schwer, daß es zur Best. von HNO_3 dienen kann (vgl. Helv. chim. Acta 6. 674; C. 1923. IV. 226), relativ II. nur Phosphat, Sulfat u. Acetat. — *Schiffsche Base* aus β -Naphthaldehyd u. β -Naphthylamin, $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}$, perlmutterglänzende Schuppen (aus sd. Bzl.), F. 175°. — β -Di-(naphthomethyl)-amin, kugelig vereinte Nadelbüschel (aus Bzn.), F. 80°. Chlorhydrat, $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{NCl}$, u. die anderen Salze sind relativ wl., aber weit leichter als die der α -Verb. (Helv. chim. Acta 6. 880—92. Basel, Anst. f. Organ. Chem.) SPIEGEL.

A. Bistrzycki und K. Krauer, *Über Kondensationsprodukte von Hemipinsäure-*

anhydrid mit einigen Phenoläthern und ihre Überführung in Anthracenderivate. Wie Anisol (vgl. BISTRZYCKI u. DE SCHEPPER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2790; C. 99. I. 32) lassen sich auch die Methyläther des *o*- u. *m*-Kresols, sowie Veratrol mit Hemipinsäureanhydrid zu methoxylierten Acetophenoncarbonsäuren kondensieren, die durch Zn u. HCl zu Phenylphthalidderiv. u. im Gegensatz zu den in *p*-Stellung zur CH₃O-Gruppe hydroxylierten oder methoxylierten Derivv. (vgl. BISTRZYCKI u. ZEN RUFFINEN, Helv. chim. Acta 3. 369; C. 1920. III. 385) durch Na-Amalgam weiter zu den entsprechenden Diphenylmethancarbonsäuren reduziert werden können. Diese lassen sich leicht mit konz. H₂SO₄ zu den entsprechenden Anthronen kondensieren, die zu Anthrachinonen oxydiert u. durch Entmethylierung in die Oxyanthrachinone umgewandelt wurden. Für das *o*-Kresolderiv. werden diese Umwandlungen durch die folgende Formelreihe erläutert:



3'-Methyl-4',5,6-trimethoxydiphenylketoncarbonsäure-2, C₁₈H₁₈O₆, sechsseitige Prismen (aus CH₃O + W), F. 218—219,5°, zll. in h. Aceton, mäßig l. in CH₂O, wl. in Bzl., l. in konz. H₂SO₄ bräunlichorange, beim Erwärmen Stich in Violett ohne Anhydrisierung zum Anthrachinonderiv., die auch mit rauchender H₂SO₄, P₂O₅ oder ZnCl₂ wenig oder gar nicht eintritt. Ag-Salz, weißer Nd. — *3'*-Methyl-4',5-trimethoxy-3-phenylphthalid [α -(3'-Methyl 4'-methoxyphenyl)-pseudomekonin], C₁₈H₁₈O₆, sternförmig vereinigte Prismen (aus A.), F. 128,5—129,5°, ll. in k. Bzl., in sd. A. u. Aceton, zwl. in Ä., in verd. Na₂CO₃-Lsg. oder n. NaOH-Lsg. erst bei längerem Kochen l. — *3'*-Methyl-4',5,6-trimethoxydiphenylmethancarbonsäure-2, C₁₈H₂₀O₆, auch direkt aus der Ketonensäure erhältlich, Nadeln (aus A. + W), F. 129—130°, ll. in den meisten Lösungsm., wl. in Ä. Ag-Salz, flockiger Nd., lichtempfindlich. — *7*-Methyl-1,2,6-trimethoxy-10-oxoanthracendihydrid-9,10, C₁₈H₁₈O₄, Nadelbüschel (aus Eg), F. 204—205°, in Hitze zll. in Eg., mäßig l. in Bzl., swl. in A. u. Aceton, in k. konz. H₂SO₄ bräunlichgelb, bald grün. — *7*-Methyl-1,2,6-trimethoxy-10-acetoxyanthracen, aus dem vorigen mit Essigsäureanhydrid + NaC₂H₃O₂, mkr., kugelig angeordnete gelbe Nadeln (aus Eg), F. 140°, ll. in h. Bzl., zll. in Eg. u. A. mit schwach blauer Fluorescenz, in k. konz. H₂SO₄ rotbraun, dann grün. — *7*-Methyl-1,2,6-trimethoxyanthrachinon-9,10, C₁₈H₁₆O₅, hellgelbe Nadeln (aus Eg), F. 218°, mäßig l. in Bzl., leichter l. in Eg., swl. in A. u. Ä., in konz. H₂SO₄ violettstichig, bräunlichrot. — *7*-Methyl-1,2,6-trioxyanthrachinon, C₁₈H₁₆O₅, aus dem vorigen mit AlCl₃ bei 220°, rotbraune Nadeln (aus Nitroblz.), F. 318—320°. L. in NaOH bräun-

lichrot (Farbe bei langem Stehen an Licht fast verschwindend), in konz. H_2SO_4 ähnlich, aber mit Stich ins Violette; die Absorptionsspektren dieser Lsgg. sind ganz ähnlich denen von Flavopurpurin; ganz ähnlich wie bei diesem auch violette Nuance bei Zusatz von H_3BO_3 zur H_2SO_4 -Lsg., rote Lsg. in Boressigsäureanhydrid, Färbungen auf Tonerdebeize (lebhaft rot) u. Eisenbeize (bläulichschwarz). Liefert bei Dest. über Zn-Staub β -Methylantracen (F. 202°). — *1,2,6-Triacetoxy-7-methylantrachinon*, $C_{21}H_{16}O_8$, Büschel gelber Nadeln (aus Eg.), F. 204—205° unter Rotfärbung, in Hitze zll. in Eg., mäßig l. in Bzl. u. Aceton, swl. in A., in k. verd. NaOH nach kurzem Stehen, bei Erwärmen sofort l. mit rotvioletter Farbe.

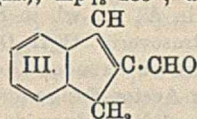
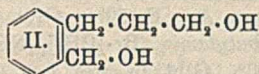
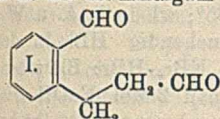
2'-Methyl-4',5,6-trimethoxydiphenylketoncarbonsäure-2, $C_{18}H_{16}O_8$, aus m-Kresolmethyläther, Prismen (aus $CH_2O + W.$), F. 167—169°, in Hitze zll. in CH_2O u. Aceton, zwl. in Bzl., in k. konz. H_2SO_4 braunstichig rot, bei Erwärmen violettrot. Ag-Salz, amorpher Nd., lichtempfindlich. — *2'-Methyl-4',4,5-trimethoxy-3-phenylphthalid* [α -(2'-Methyl-4'-methoxyphenyl)-pseudomekonin], $C_{18}H_{18}O_6$, Nadeln (aus Aceton + W.), F. 124—125°, zll. in sd. A., Eg. u. Bzl., swl. in PAe., in konz. H_2SO_4 gelb, bei Erhitzen grün, in verd. Alkalien erst bei längerem Kochen l. — *2'-Methyl-4',5,6-trimethoxydiphenylmethancarbonsäure-2*, $C_{18}H_{20}O_6$, prismat. Nadeln (aus A. + W.), schnell erhitzt bei ca. 130° Erweichen, F. 136—138°, ll. in h. A., Bzl. u. Aceton, in konz. H_2SO_4 gelb, bei Stehen oder kurzem Erwärmen grün. Ag-Salz, amorph. — *8-Methyl-1,2,6-trimethoxy-10-oxoanthracendihydrid-9,10*, $C_{18}H_{18}O_6$, verfilzte Nadeln (aus Eg.), F. 163—164°, bei Erhitzen ll. in Chlf., zll. in Bzl., mäßig in Eg., zwl. in A., in konz. H_2SO_4 braungelb, schnell grün. — *8-Methyl-1,2,6-trimethoxy-10-acetoxyanthracen*, $C_{20}H_{20}O_6$, gelbliche Nadeln (aus Eg.), F. 120°, in Hitze ll. in Eg., Bzl. u. Aceton, zll. in absol. A., wl. in Ä. (Lsgg. fluorescieren blau), in konz. H_2SO_4 braunrot, bald grün. — *8-Methyl-1,2,6-trimethoxyanthrachinon*, $C_{18}H_{18}O_6$, gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 197°, mäßig l. in sd. Eg. u. Bzl., swl. in A. u. Aceton, in konz. H_2SO_4 violettrot. — *8-Methyl-1,2,6-trioxyanthrachinon*, $C_{18}H_{10}O_6$, braune Nadelchen, F. noch nicht 330°, Färbung in Lsgg. ganz ähnlich wie bei Flavopurpurin (vgl. oben), auf Tonerdebeize matt braunrot, auf Eisenbeize violettschwarz.

3',4',5,6-Tetramethoxydiphenylketoncarbonsäure-2, aus Veratrol, F. 192°, im übrigen den Angaben von BENTLEY u. WEIZMANN (Journ. Chem. Soc. London 93. 435; C. 1908. I. 1697) entsprechend. — *3',4',4,5-Tetramethoxy-3-phenylphthalid* [α -(4'-Veratroyl)-pseudomekonin], $C_{18}H_{18}O_6$, mkr. Nadeln (aus Eg.), Erweichen ca. 130°, F. 132,5 bis 133,5°, ll. in k. Chlf., sd. A., Bzl. u. Aceton, swl. in Ä., in konz. H_2SO_4 gelb l., in verd. Alkalien erst bei Kochen. — *3',4',5,6-Tetramethoxydiphenylmethancarbonsäure-2*, $C_{18}H_{20}O_6$, mkr. Nadeln (aus A.), bei schnellem Erhitzen Erweichen 140°, F. 145—147°, ll. in sd. A., Bzl. u. Aceton, zll. in Chlf., wl. in Ä., Lsg. in k. konz. H_2SO_4 gelb, bei Erwärmen grün. Ag-Salz, flockiger Nd. — *1,2,6,7-Tetramethoxy-10-oxoanthracendihydrid-9,10*, $C_{18}H_{18}O_6$, gelbe prismat. Nadeln (aus Eg.), schwaches Erweichen 171°, F. 174—175°, in Hitze ll. in Bzl., mäßig l. in A., Eg. u. Aceton, in k. konz. H_2SO_4 braunrot. — *1,2,6,7-Tetramethoxy-10-acetoxyanthracen*, $C_{20}H_{20}O_6$, gelbe, sternförmig vereinigte Blättchen (aus Eg.), F. 183—184°, bei Kochen ll. in Chlf., mäßig l. in Bzl., zwl. in Eg., wl. in A. (Lsgg. fluorescieren blau), in konz. H_2SO_4 braungelb. — *1,2,6,7-Tetramethoxyanthrachinon*, aus obigem Anthron, ident. mit dem Prod. von BENTLEY u. WEIZMANN (l. c.). — *1,2,6,7-Tetraoxyanthrachinon*, $C_{14}H_8O_6$, braunstichig orangene Nadeln (aus Nitrobrzl.), F. noch nicht 330°, swl. in sd. absol. A., Bzl. u. Xylol. In konz. H_2SO_4 violettrot, $H_2SO_4 + H_3BO_3$ braunviolett, Na_2CO_3 -Lsg. u. NH_3 -Lsg. braunrot, NaOH violett. Die Lagen der Maxima der Absorptionsstreifen für diese Verb. u. die beiden isomeren *1,2,5,6* u. *1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinone* sind in alkal. Lsg. 597,4 u. 518,9 (618,7 u. 573,7 bzw. 614 u. verwaschen), in konz. H_2SO_4 537,3 u. 496,7 (617 u. 580 bzw. 590 u. 530) $\mu\mu$.

Die Verb. gibt braunroten Al- u. schwarzen Fe-Lack. (Helv. chim. Acta 6. 750 bis 770. Freiburg i. Uechtland, Univ.) SPIEGEL.

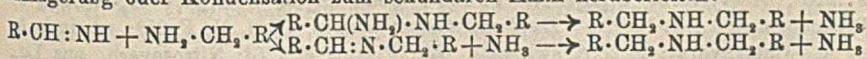
Julius v. Braun und Friedrich Zobel, Über Benzopolymethylenverbindungen.

IX. *Ozon-Oxydation des Δ¹-Dialins*. (IX. vgl. v. BRAUN u. STUCKENSCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1724; C. 1923. III. 443.) *Hydrozimt-o-carbonsäurealdehyd*, C₁₀H₁₀O₂ (I), aus Δ¹-Dialin in der 4-fachen Menge Eg. mit 7–10%ig. Ozon unter Eiskühlung u. Zers. des Diozonids in Ä. mit Zn-Staub; Kp.₁₃ 153°; riecht bittermandelölähnlich, wirkt leicht auf Fehlingsche Lsg. u. fuchsin-schweflige Säure, färbt sich beim Stehen gelblich, unterliegt aber auch nach längerer Zeit keiner tiefergreifenden Veränderung; D.₁₈⁴ 1,142; n_D¹⁵ = 1,563. *Dianil*, C₂₂H₂₀N₂, hellgelbe Krystalle, aus A. (wl.), F. 154°. — Gibt in soda-alkal. Suspension mit Permanganat (2 At. O) *Hydrozimt-o-carbonsäure*, C₁₀H₁₀O₄. — Der Dialdehyd gibt bei der Red. in Ä. mit Al-Amalgam *o-γ-Oxypropylbenzylalkohol*, C₁₀H₁₄O₂ (II); Kp.₁₃ 185°; unl.



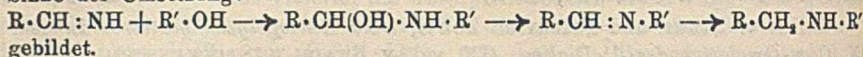
in W., mischbar mit organ. Lösungsmm. Spaltet beim Dest. in geringem Maße intramolekular W. ab unter B. von Δ¹-Dialin. — (I.) ist gegen Essigsäure beständig, gibt aber mit 10%ig. H₂SO₄ (Wasserbadtemp.) neben *Inden* — *Inden-2-aldehyd*, C₁₀H₈O (III); Kp.₁₃ 125–130°; Nadeln, F. 50–51°; riecht angenehm, ähnlich dem Hydrozimtaldehyd; wenig haltbar; gegen Säuren relativ beständig, wird durch alkal. Mittel (Alkalihydroxyd, NH₃, CH₃-NH₂) in was. oder alkoh. Lsg. sehr leicht angegriffen unter B. dunkelgefärbter hochschm. Polymere. — *Anil*, C₁₈H₁₅N, wl. in A., daraus gelbe Blättchen, F. 99°. — Gibt mit p-Toluidin Verb. C₁₇H₁₅N, F. 122°. — *Oxim*, Nadeln, F. 125–127°, ll. in A. — *Semicarbazon*, C₁₁H₁₁ON₃, swl. in A., F. 237°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2139–42. Frankfurt a. M., Univ.) BU.

Julius v. Braun, Georg Blessing und Friedrich Zobel, *Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen*. VI. *Nitrile*. (V. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3792; C. 1923. I. 598.) Die Vers., an denen sich auch G. Lemke u. A. Nelken beteiligt haben, zeigten, daß nach vorliegendem Verf. die Nitrile schnell u. glatt reduziert werden, u. daß nur bei aliph. Nitrilen, vor allem der niederen Reihen, die Red. nach kurzer Zeit, vermutlich wegen Lähmung des Katalysators durch Zers.-Prodd. zum Stillstand kommt. Der Druck hat keinen Einfluß auf die Art der Red.-Prodd., Einfluß der Temp. ist unbedeutend u. schwankend; dagegen sind Natur des Lösungsm. u. Konz. von sehr großem Einfluß. Bei O-haltigen Lösungsmm. wächst die Gesamtsumme der Rk.-Prodd.; durch ihre Variation läßt sich starke Verschiebung der Ausbeute der primären oder sekundären Base erreichen. Steigende Konz. begünstigt bei allen Lösungsmm. die B. der primären Base. — Im Gegensatz zu PAAL u. GERUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1553; C. 1909. I. 1802) muß vom Imin R·CH : NH die weitere einfache H₂-Aufnahme zum primären Amin R·CH₂·NH₂, die mit einem primären Amin erfolgende Anlagerung oder Kondensation zum sekundären Amin herüberleiten:



Die Entstehung des tertiärenamins wäre dann folgendermaßen zu formulieren:
 $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{NH} + \text{NH}(\text{CH}_2\cdot\text{R})_2 \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{R})_2 \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{R})_2 + \text{NH}_3$
 Beim Vergleich der isomeren Substitutionsprodd. des Benzonnitrils tritt der zu erwartende Einfluß der sterischen Hinderung klar zutage. — Verwendet man Alkohole mit besonders beweglichem OH (Benzylalkohol u. Cyclohexanol nebst ihren Methyl-deriv.) R'·OH als Lösungsm., so werden aus einem Nitril R·CN außer den

2 Basen $R \cdot CH_2 \cdot NH_2$ u. $(R \cdot CH_2)_2NH$ noch gemischte Basen $R \cdot CH_2 \cdot NHR'$, wohl im Sinne der Umsetzung:

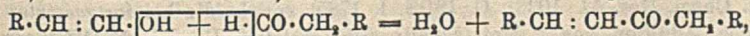


Experimentelles (vgl. Diss. BLESSING u. ZOBEL, Frankfurt a. M. 1923). Das Ni-Salz wurde im Rührautoklaven in Ggw. des Lösungsm. zu Ni reduziert, das Nitril hineingesaugt u. die Red. bei einem Durchschnittsdruck von 20 Atm. H u. 110–130° so lange durchgeführt, bis keine H-Absorption mehr stattfand. — *Octylsäurenitril*, Kp_{15} 87–88° gibt *n-Octylamin*, $C_8H_{19}N$, Kp_{14} 72–73° u. *Di-n-Octylamin*, $C_{16}H_{35}N$, Kp_{14} 175°; in Tetralin oder Dekalin; bei 25% Konz. entstehen 15% prim. + 18% sek. bei 70% konz. 17% prim. + 21% sek. Base. — γ -Phenoxy-n-buttersäurenitril gibt in Tetralin oder Dekalin (Konz. 24%) 29% δ -Phenoxybutylamin, Kp_{13} 140° u. 47% *Di- δ -phenoxybutylamin*, $C_{30}H_{47}O_2N$; Kp_{15} 266°; F. 51–52°; ll. in A., Ä., wl. in PAe.; $C_{30}H_{47}O_2N \cdot HCl$: Blättchen, F. 165°; wl. in k. A. u. W.; Nitroverb. $C_{30}H_{45}O_2N_2$: aus A., F. 50°. Gibt mit rauchender HBr in der Wasserbadkanone *Di- δ -brombutylamin*, $(Br \cdot [CH_2]_4)_2NH$; $C_8H_{16}NBr_2 \cdot HBr$: Blättchen, aus Aceton-Essigester, F. 200°. Gibt in wss. Lsg. mit genau 2 Mol. NaOH *Bispyrrolidiniumbromid*, $C_8H_{11}NBr_3$, F. 256–258°. — γ -Phenoxy-n-butronitril gibt bei der Red. in Cyclohexanol (Konz. 25 oder 17%) 3 Prodd., Kp_{14} 140° im Vakuum (37%), Kp_{15} 265° (30%), Kp_{16} 160–200° (15%); in der mittleren Fraktion ist enthalten *Cyclohexyl- γ -phenoxybutylamin*, $C_{16}H_{25}ON = C_6H_5O \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$, Kp_{16} 177 bis 179°; Pikrat: aus A., F. 110°. — *Benzonitril* gibt *Benzylamin*, Kp_{13} 75–80° + *Dibenzylamin*, Kp_{13} 160–165°, u. zwar in Tetralin oder Dekalin in 9% Konz. 44 + 40%, in 25% Konz. 41 + 35%, in 66% Konz. 72 + 5%, in Amylalkohol in 9% Konz. 59 + 14%, in 66% Konz. 71 + 8%, in Amyläther in 20% Konz. 41 + 39%. — In Cyclohexanol gibt es bei 16% ig. Konz. 24% Benzylamin, 11% Dibenzylamin u. 35% *Cyclohexylbenzylamin*, $C_{13}H_{19}N$; Kp_{15} 145–147°; Chlorhydrat: ll. in h. W., wl. in k. W., F. 284°; Nitroverb., F. 43°; Benzolsulfonylverb., F. 90°. — In *m*-Methylcyclohexanol gibt es bei 15% ig. Konz. 58% prim. Amin, rund 15% sek. Amin u. rund 5% *m*-Methylcyclohexylbenzylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$; Kp_{15} 155°; Chlorhydrat, Prismen, aus A., F. 249°; Bromhydrat: F. 250°. — α - u. β -Naphthonitril erfordern im Gegensatz zu allen anderen Nitrilen eine höhere, um 190° liegende Temp. zur Red. (Bearbeitet von K. Moldaenke, Diss. Frankfurt a. M. 1922). — α -Naphthonitril gibt in Dekalin oder Tetralin bei 45% Konz. 70 + 21%, β -Naphthonitril bei 50% Konz. 66 + 17% prim. u. sek. Base. — α -Naphthomethylamin, Kp_{13} 155°; Chlorhydrat: zwl. in k. A. u. W., F. 262–264°; Pikrat: zwl. in k. A., F. 223°; Phenylharnstoff $C_{13}H_{15}ON_2$: wl. in A., F. 216°; Acetylverb.: Nadeln, aus Lg., F. 134°; Benzolsulfoverb.: wl. in k. A., F. 148°; α -Naphthomethyltrimethylammoniumjodid, Blättchen, aus A., F. 213°. — *Di- α -naphthomethylamin*, $C_{22}H_{29}N$, aus Ä., F. 73–74°; Chlorhydrat: nicht ll. in h. W., F. 239°; Pikrat: F. 202°; Nitroverb.: rechteckige Blättchen, aus Lg., F. 147°; $(\alpha-C_{10}H_7 \cdot CH_2)_2 \cdot N(CH_3)_2$: Kristalle, wl. in A., F. 209–210°. — β -Naphthomethylamin, Kp_{13} 148 bis 149°, Kristalle, F. 60°. β -Naphthomethylcarbinol: F. 80°; Pikrat: wl. in A., F. 226°; Acetylverb. $C_{15}H_{19}ON$: F. 126°; Jodmethylat $\beta-C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot J$: Prismen, aus A., F. 168°. — *Di- β -naphthomethylamin*, $C_{22}H_{29}N$, F. 95°; wl. in k. A. u. Ä. Chlorhydrat: F. 285°, swl. in h. W.; Pikrat: F. 126°; Nitroverb., aus Lg., F. 132°; Jodmethylat $(\beta-C_{10}H_7 \cdot CH_2)_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot J$: F. 217°.

Benzylcyanid gibt β -Phenyläthylamin + *Di- β -phenyläthylamin*, u. zwar in Tetralin oder Dekalin in 20% Konz. 39 + 21%, in 23% Konz. 35 + 27%, in 33% Konz. 36 + 26%, in 66% Konz. 64 + 3%, in Amylalkohol in 14% Konz. 8 + 78%, in 25% Konz. 20 + 60%, in 50% Konz. 22 + 62%, in *n*- $C_8H_{17}OH$ in 50% Konz. 55 + 38%, in $C_6H_5[CH_2]_3OH$ in 50% Konz. 55 + 35%, in *ac*- β -Tetralol

in 50% Konz. 23 + 46%, in cyclo-Pentanol in 20% Konz. 71 + 17%, in Amyl-äther in 15% Konz. 13 + 75%, in 66% Konz. 57 + 29%. — *Di-β-phenyläthylamin*, Kp.₁₈ 195°, F. 28–30°; Pikrat: F. 150°; Nitrosoverb.: F. 53°; Phenylthioharnstoff C₃H₃N₂S: F. 113°. — In Cyclohexanollsg. gibt Benzylecyanid in 15% ig. Lsg. ca. 35% prim., 10% sek. u. 38% gemischte Base *β-Phenyläthylcyclohexylamin*, C₁₄H₂₁N, Kp.₁₃ 163–169°; Chlorhydrat: wl. in k. W., F. 199°; Sulfat: ll. in W.; Pikrat: ll. in A., F. 154°. — In Benzylalkohol (in 20% Konz.) entsteht nur *β-Phenyläthylamin* (61%) u. *β-Phenyläthylbenzylamin*, C₁₅H₁₇N (26%); Kp.₁₅ 186–187°; Chlorhydrat: wl. in W., F. 254°; Nitrosoverb.: F. 142°; Benzoylverb.: F. 123°, Pikrat: F. 146°. — In *p*-Methylbenzylalkohol entsteht in 20% ig. Lsg. 45% Phenyläthylamin u. 28% *β-Phenyläthyl-p-methoxybenzylamin*, C₁₆H₁₉N, Kp.₁₄ 191–193°; Chlorhydrat: etwas l. in h. W., F. 238–240°; Pikrat: F. 139–141°. — *β-Phenyläthylcyanid* gibt in Dekalin (in 33% Konz.) u. in *β-Phenyläthylalkohollsg.* (in 16% Konz.) im Verhältnis 21 + 43% bzw. 70 + 20% *γ-Phenylpropylamin*, Kp.₁₈ 112 bis 114° u. *Di-γ-phenylpropylamin*, (C₆H₅·[CH₂]₃)₂NH, Kp.₁₈ 220–222°. — In Benzylalkohol in 10% ig. Lsg. entsteht 15% *γ-Phenylpropylamin*, 45% *β-Phenylpropylbenzylamin*, C₈H₅·CH₂·CH₂·CH₂·NH·CH₂·C₆H₅, u. wenig *Di-γ-phenylpropylamin*; Chlorhydrat der gemischten Base C₁₆H₂₀NCl: aus Aceton-A., F. 184–185°. — *o-Tolunitril* gibt in Tetralin oder Dekalin in 10% Konz. 61 + 17%, in 81% Konz. 80 + 9%, in C₅H₁₁OH in 14% Konz. 72 + 16%, *m-Tolunitril* in Tetralin oder Dekalin in 10% Konz. 54 + 32%, in 37% Konz. 70 + 14%, in 82% Konz. 75 + 15%, *p-Tolunitril* in Tetralin oder Dekalin in 30% Konz. 41 + 32%, in 70% Konz. 61 + 32% prim. + sek. Base. — *Di-o-methobenzylamin*, C₁₆H₁₉N, Kp.₁₆ 190°; Chlorhydrat: wl. in W., F. 202°; Pikrat: ll. in A., F. 133°. — *Di-methobenzylamin*, Kp.₁₄ 189–191°; Chlorhydrat: wl. in W., F. 199°; Benzoylverb.: F. 100°. — *Di-p-methobenzylamin*, Kp.₃₀ 220°. — *ω-Methoxy-o-tolunitril* gibt in Tetralin oder Dekalin in 20% Konz. 44 + 22%, *ω-Methoxy-p-tolunitril* in 50% Konz. 20 + 24% prim. + sek. Base. — *α-Tetralycyanid*, [CH₂]₄ > C₆H₅. CN gibt in Tetralin oder Dekalin in 20% Konz. 70 + 1,5%, *β-Tetralycyanid* in 30% 47 + 24% prim. + sek. Base. — *ar-α-Tetralylmethylamin*, [Kp.₁₄ 150°. — Sek. Base C₁₂H₁₇N = ([CH₂]₄ > C₆H₅·CH₂)₂NH, zwl. in Ä., F. 93°; Chlorhydrat: wl. in W., F. 212°; Nitrosoverb.: F. 90–91°. — *ar-β-Tetralylmethylamin*, Kp.₁₁ 147°. — Sek. Base C₂₂H₂₇N: Kp.₁₁ 265–267°; Krystalle, schm. bei Zimmertemp.; Chlorhydrat: swl., F. 245°; Benzoylderiv. F. 241–242°; Nitrosoverb. C₂₂H₂₆ON₂, aus Lg., F. 76° (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1988–2001. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

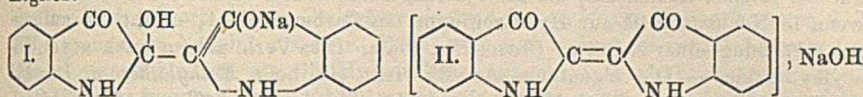
Julius v. Braun und Gerd Kochendörfer, *Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen*. VII. Aldehyde. (VI. vgl. vorst. Referat.) Während die Ketone bei der Druckhydrierung neben den zugehörigen sekundären Alkoholen kaum andere Red.-Prodd. liefern u. arom. Aldehyde sich völlig glatt in die zugehörigen primären Alkohole umwandeln, entstehen, wenn der CHO-Komplex in einer aliph. Kette fixiert ist, neben den zugehörigen primären Alkoholen Verbb., die den O in Form des sekundären OH enthalten u. durch Verdopplung der Aldehyd-C-Kette im Sinne von Formel I. zustande kommen. Das konnte durch B. von II. aus I. durch Entziehung von W. bewiesen werden. Die B. der I. entsprechenden Verbb. ist so zu erklären, daß unter den extremen Druckverhältnissen (ca. 25 Atm.) ein Teil des Aldehyds R·CH₂·CHO in die Enolform R·CH : CH·OH übergeht, sich mit einem zweiten, nicht isomerisierten Mol. R·CH₂·CHO kondensiert:



u. das gebildete ungesätt. Keton schließlich reduziert wird.

Die Redd. wurden so ausgeführt, daß das Ni-Salz im Rührautoklaven mit H behandelt, das Lösungsm. (meist Tetralin) abdest., der Aldehyd oder das Keton rein

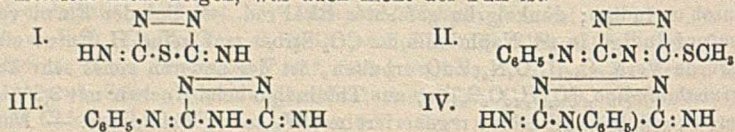
also in hohem Maße zur B. von komplexen Verbb. befähigt. Ein naher Zusammenhang zwischen vorliegenden Komplexsalzen des Indigos u. dem Chlorophyll ist möglich.



Natriumindigo, $[C_{16}H_{10}O_2N_2], Na$, aus Indigo mit Na in Xylol im Schlenkschen Gefäß bei 140–150°; kann bei Anwendung von Na-Amalgam in großem Überschuß bei der Entstehung in sd. Naphthalin als schwarzgrüne, vielseitige Krystalle abgeschieden werden; dunkelgrünes Pulver, in trockenem Zustand beständig; unempfindlich gegen O u. konz. NaOH, wird durch W., A., Säure sofort zers.; dabei wird der Farbstoff zum größten Teil regeneriert neben B. von alkalilöslichen, meist harzigen Zers.-Prodd. Bei Fortsetzung der Rk. über den Endpunkt (Grünfärbung des Nd.) hinaus geht die Farbe des Nd. allmählich in ein Braunrot über; der erhaltene Körper zeigt dieselben Eigenschaften wie die Monoverb. u. gibt bei der Zers. mit luftfreiem W. ebenfalls keine Küpe. — Der nach BINZ hergestellte *Phenolatindigo* ist identisch mit *Alkoholatindigo*. — *SnCl₄-Verb. des Indigblaus*, $[C_{16}H_{10}O_2N_2], SnCl_4$, aus dem Farbstoff in Bzl. mit $SnCl_4$ im Überschuß bei 50°; schwarzgrüne Nadeln; zerfallen schon in trockenem Bzl. — $C_{16}H_{10}O_2N_2, C_2H_5, MgBr$, B. nach SCHLENK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2845; C. 1913. II. 1757), aus Mg, Brombenzol u. Indigo; dunkelgrün gefärbtes Rk.-Prod. — Bei der Einw. von Zn-Amalgam auf Indigo in sd. Naphthalin im CO_2 -Strom trat keine H_2 -Entw. ein; mit $ZnCO_3$ wurde Verb. $C_{32}H_{20}O_4N_4, ZnO$ erhalten, ist der anderen sonst sehr ähnlich. — *Natriumthioindigo*, $[C_{16}H_{10}O_2S_2], Na$, aus Thioindigo beim Kochen mit 3,3%ig. Na-Amalgam; rundliche Aggregate; regeneriert mit W. sofort Thioindigo. — *Natriumalkoholatthioindigo*, $[C_{16}H_{10}O_2S_2], 2NaOC_2H_5$, aus Thioindigo mit Na in absol. A. bei 50°; schwarzgrün, aus trockenem Bzl. — *N,N'-Diphenylindigo* gibt mit in Xylol fein zerstäubtem K im Schlenkschen Gefäß in trockenem Ä. unter Übergang der blaugrünen Farbe in Rot eine sehr unbeständige Verb. von 1 At. K auf 2 Mol. Diphenylindigo, $C_{26}H_{20}O_2N_4, K$; bei längerer Einw. von Alkalimetall scheiden sich rote Nadeln einer Verb. von 1 At. K + 1 Mol. Diphenylindigo aus. Mit Spuren von Feuchtigkeit wird bei beiden Verbb. der Farbstoff sofort in kristallisierter Form regeneriert, während gleichzeitig *N-Phenylisatin* u. *N-Phenylanthranilsäure* zum kleinen Teil nach noch unbekannter Bildungsweise entstehen. — In der bei Einw. von Mg oder Zn auf N,N'-Diphenylindigo erhaltenen roten Lsg. liegt eine Verb. von 1 At. Metall auf 2 Mol. des Farbstoffs vor: $C_{26}H_{20}O_2N_4, Zn$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2027–34. Darmstadt, Techn. Hochsch.) BUSCH.

F. Arndt und F. Tschenscher, *Über die inneren Azoverbindungen von Azolen*. Die Oxydation der Hydrazogruppe von Azolen zur Azogruppe muß häufig von anderen Veränderungen begleitet sein. Vff. schließen, daß saure Oxydationsprodd. von Azolen, namentlich bei Einw. von Alkali, zur Polymerisation neigen. Dabei kann es sich entweder um wahre Dihydroazole handeln, die als solche sauer sind (wie z. B. III), oder um Stoffe, deren Acidität einer bei der Oxydation eintretenden weitergehenden Umwandlung zu verdanken ist, wobei anscheinend der S eine Rolle spielt. — Bei der Formulierung der Azostoffe aus Azolen ist die einfache Azoformel nur anzuwenden, wenn sich der Stoff in Ä. u. dgl. leichter löst als das zugehörige Azol u. keine anomale Acidität zeigt. — Der von BUSCH (vgl. BUSCH u. LOTZ, Journ. f. prakt. Ch [2] 90. 259; C. 1914. II. 1051) aus *Tetrahydrothioiazoldiimin* durch Oxydation mit Amylnitrit erhaltene braunrote Stoff ist nicht die Azoverb. I, sondern ein Polymeres davon: er ist unl. in organ. Lösungsmm. u. zeigt saure Eigenschaften; II. in Alkalilauge mit tieferer Farbe, wird durch Säuren wieder

ausgefällt; der Stoff wird auch durch Oxydation mit Kaliumferricyanid oder PbO_2 erhalten. — Intensive Farbrk., *Azo-Rk.*, in alkal. Lsg. mit Kaliumferricyanid tritt nur bei solchen Azolen ein, die als cycl. Hydrazoverbb. formuliert werden können; wenn in Nachbarschaft zur Hydrazogruppe ein Carbonyl steht, macht die anfängliche Färbung einer N-Entw., *Urazol-Rk.*, Platz. Dies Verh. zeigen auch acycl. Diacylhydrazide. — Die eigentliche Azo-Rk. tritt ein beim *Methyläther* u. *Disulfid des Iminothiourazols*, *Methyläther des Anilidothiourazols* u. *Tetrahydrothiazolidimins*; es entstehen intensiv rote, alkal. Lsgg., die alle Eigenschaften gefärbter Alkalisalzlsgg. besitzen. — Der Widerspruch zwischen Azofornel u. Säureeigenschaften ist besonders auffällig beim Anilidothiourazolmethyläther: die Azoverb. II könnte niemals sauer sein. Worin die zur Acidität führende weitere Umwandlung besteht, ließ sich mangels ihrer Isolierbarkeit nicht feststellen; offenbar geht die Hand in Hand mit einer Polymerisation. — *Anilidoiminourazol* gibt in Essigsäure u. A. mit PbO_2 eine rote Ä.-Lsg., aus der unter Entfärbung ein orangeroter Stoff ausfällt, der mit dem durch Kaliumferricyanid erhaltenen ident. ist. Es muß primär ein in Ä. l. Azostoff III entstehen, während der in Ä. unl. Stoff ein Polymeres davon ist; mit H_2S läßt sich das Anilidoiminourazol zurückgewinnen. Die Formel III wurde hier angenommen, da die vorhandene Triazolimidgruppe Acidität erwarten läßt. Dagegen durfte bei Richtigkeit dieser Annahme die von dem isomeren 4-Phenylguanazol sich ableitende Azoverb. IV, bei der die Triazolimidgruppe substituiert ist, solche Acidität nicht zeigen, was auch nicht der Fall ist.



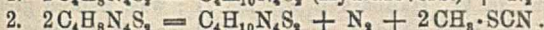
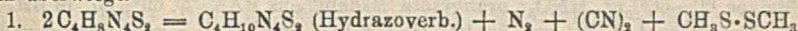
4-Phenyldehydroguanazol, $C_8H_7N_3$ (IV.), aus Phenylguanazol in Essigsäure u. Ä. mit PbO_2 unter Eiskühlung; hellbraune Täfelchen, aus w. Bzl. + Lg., F. 122–123°; unl. in NaOH; die langsame Zers. ohne Anfärben der Lauge bewirkt; l. in Mineralsäuren unter Entfärbung u. Gasentw.; mit konz. HCl Aufschäumen u. an Cyan erinnernder Geruch. Die Lsg. in Ä. wird durch H_2S unter Trübung entfärbt u. Phenylguanazol zurückgebildet. — *Phenylguanylthiosemicarbazid*, $C_8H_{11}N_3S$ = $(C_6H_5\cdot NH)(NH):C\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$, aus Thiosemicarbazidchlorhydrat + Phenylcyanamid in sd. W.; körnige Krystallmasse, aus W.; amphoter, aber überwiegend bas.; l. in verd. Essigsäure u. in NaOH; mit HCl wl. Chlorhydrat; F. 146–148° (Zers.). — *S-Methyläther*, $C_9H_{11}N_3S$, mit Dimethylsulfat; Nadeln, aus Bzl., sintert bei ca. 115° unter Übergang in festes Phenylguanazol. Gibt in verd. Essigsäure mit Kaliumferricyanidlsg. die offene *Azoverb.* $C_9H_{11}N_3S$ (unters. von Eckert); rote Nadelchen, aus Bzl., F. 110°; l. in wss. Säuren unter fast sofortiger Entfärbung. Gibt bei der therm. Zers. außer Methylsulfid ein gelbes Sublimat, S-frei u. bas., F. 196–198°. — *4-Phenylguanazol*, $C_8H_9N_3$; aus dem Methyläther beim Kochen mit W. unter Abspaltung von Methylmercaptan; Prismen, aus feuchtem Aceton, enthält ein Mol. Krystallwasser; gibt dieses bei 100° ab; F. 226–228°; ll. in W., A., l. in Aceton, unl. in Ä., Bzl., Lg. Stark bas., mit HNO_3 wl. Nitrat, F. 212° (Zers.); in NaOH nicht löslicher als in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1984–88. Breslau, Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

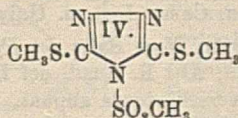
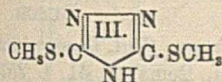
F. Arndt, E. Milde und G. Eckert, *Über einige einfache aliphatische Azoverbindungen*. Da beim Hydrazodicarbonthiamid selbst eine Oxydation der Hydrazo- zur Azogruppe nicht möglich ist, weil statt dessen Herausoxydation von freiem S unter Ringschluß eintritt, werden die S-Atome durch Alkylierung geschützt u. zunächst der früher (vgl. ARNDT-MILDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2096; C. 1921. III. 1160) beschriebene Hydrazodicarbonthiamidimethylester, im folgenden kurz

Hydrazoverb., $\text{HN}:\text{C}(\text{SCH}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}:\text{C}(\text{SCH}_3):\text{NH}$ (I), dargestellt. In saurem Medium führt auch hier die Oxydation nicht zur Azoverb., wohl aber in alkal.

Azodicarbonthiamidimethylester, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2 = \text{HN}:\text{C}(\text{SCH}_3)\cdot\text{N}:\text{N}:\text{C}(\text{SOCH}_3):\text{NH}$ (II), aus der Hydrazoverb. in 2-n. Essigsäure + der 4-fachen Menge Kaliumferricyanid + NH_3 ; orangefarbene Nadeln, aus P.A.E., F. 92–93°; viel mehr l. in organ. Lösungsm. (dunkel-orange bis rot) als die Hydrazobase, unl. in W., verd. Essigsäure; bei 0° 1–2 Tage aufzuheben, wird bei 20° nach einigen Stdn. matt. Die tiefrote Schmelze (vgl. Diss. E. MILDE u. G. ECKERT, Berlin 1921, bezw. 1923) zers. sich bei ca. 110° explosionsartig unter starker Gasentw. (N, Cyangas, sehr wenig NH_3 u. Methylmercaptan), B. eines wasserhellen Destillats ($\frac{1}{5}$ Methylsulfid + $\frac{1}{5}$ Methylrhodanid) u. eines schwach gelblichen, in der Kälte viscosen Rückstandes (Hydrazoverb. + sehr wenig Iminothiourazolmethyläther) nach den Gleichungen 1. u. 2., wobei 1. stark überwiegt.

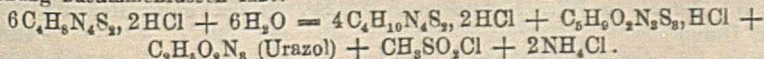


Der Azostoff wird durch verd. Essigsäure nicht angegriffen, ist all. in wäss. Mineralsäuren unter B. der Hydrazoverb.; beim Eintragen der Azoverb. in mineral-saure Jodidlsg. wird genau 1 At. J auf ein Mol. Azoverb. in Freiheit gesetzt; beim Stehen der entfärbten Säurelsg. geht die Fähigkeit zu nachträglicher J-Ausscheidung allmählich zurück, u. verschwindet nach einigen Stdn. Es ist anzunehmen, daß das W. mitwirkt u. dessen O. entweder Superoxyde bildet oder, bei einem Teil der Substanz, an den S tritt. — Die Azoverb. gibt in absol. Ä. + trockenem HCl das Dichlorhydrat $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}_2$; rotbrauner Nd., beständig im trocknen Luftstrom, wird im feuchten Luft- oder CO_2 -Strom entfärbt unter Aufnahme von 1 Mol. W. u. Auftreten eines beißenden Geruchs; Gewichtszunahme u. Geruch verschwinden wieder beim Stehen. Das entfärbte, weiße Prod. besteht zum größten Teil aus dem Dichlorhydrat der Hydrazoverb., ist in k. W. bis auf einen kleinen Rückstand (Nadeln, aus A. oder Lg., F. 102°) l., wird durch HCl wieder ausgeschieden; das Filtrat gibt



beim Eindampfen zur Trockne den salzsauren *Dithiourazoldimethyläther* (III.); der Rückstand gibt in starkem NH_3 mit Kaliumferricyanid typ. Urazolrk.: vorübergehende Orangefärbung,

dann N-Entw., keine bleibende Azork. — Der Stoff vom F. 102° entsteht auch aus der Hydrazoverb. in 2-n. HCl mit Kaliumbichromat bei 70° u. ist die *Methylsulfonylverb. des Dithiourazoldimethyläthers*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_2$ (IV); nur schwach bas., l. in konz. HCl, beim Verd. Hydrolyse, unl. in NaOH, geht beim Kochen in Lg. u. scheidet mit Essigsäure (III.) aus; wird durch sd. konz. HCl zers. ohne Geruch, in Ggw. von Sn unter Methylmercaptangeruch. — *Methylsulfochlorid*, aus Methylrhodanid mit dem 3-fachen Vol. HNO_3 (D. 1,4) beim Erwärmen u. Behandeln mit PCl_5 ; Kp.₇₆₄ 159°. Gibt mit (III.) nach SCHOTEN-BAUMANN in natron-alkal. oder besser ammoniakal. Lsg. (IV.). — Der den Geruch u. die Gewichtsabnahme (s. o.) bewirkende Vorgang ist das Entweichen von Methylsulfochlorid, so daß die Entfärbung des braunen Chlorhydrats $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}_2$ durch Wasserdampf sich in folgende Gleichung zusammenfassen läßt:



Das einzige nicht direkt identifizierte Reaktionsprod. ist das Urazol. — Das braune Chlorhydrat $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cl}_2$ gibt mit wenig W. starke Erwärmung, augenblickliche Entfärbung u. Geruch nach Methylsulfochlorid; mit viel W. entsteht hauptsächlich die Hydrazoverb. als Chlorhydrat, nicht dagegen (IV.).

Im Gegensatz zu I. u. II. ist die Oxydation von V. u. VI. nur in saurem Medium ausführbar. — *Hydrazodithiolmethyl-dicarbonester*, $C_4H_8O_2N_2S_2$ (V.), aus V. $CH_3S \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot SCH_3$, VI. $CH_3S \cdot CO \cdot N \cdot N \cdot CO \cdot SCH_3$

Hydrazin u. Chlorthiolkohensäuremethylester; Nadeln, aus verd. A., F. 173°; ll. in A., l. in W., Ä., kaum l. in Bzl., unl. in Lg.; ll. in verd. Laugen, wird beim Ansäuern unverändert wieder ausgeschieden. S Atome können also, auch ohne selbst einer Tautomerie fähig zu sein, auf Nachbargruppen acidifizierend wirken. — Aus der Lsg. in NaOH fällt mit ammoniakal. Ag-Lsg. gelbes Silbermethylmercaptid aus; ein Überschuß von Ag-Lsg. wird unter Schwarzfärbung reduziert. Diese Einw. entspricht einer Hydrolyse in Methylmercaptan, Hydrazin u. CO_2 ; sie findet auch beim Kochen der alkal. Lsg. statt, aber nur langsam u. bei größerem Überschuß an Alkali. — *Azodithiolmethyl-dicarbonester*, $C_4H_8O_2N_2S_2$ (VI.), aus (V) mit überschüssiger 60–66%ig. HNO_3 ; orangerote Nadeln, aus PAe., F. 69°; sll. in Bzl., Ä., Eg., schwerer in Lg., A., unl. in W. Haltbarkeit wie bei II.; wss. Säuren greifen nicht an. Die therm. Zers. beginnt bei 80–85°, wird bei 105° lebhaft u. führt dann schnell zur Entfärbung unter B. von N, CO, Methyldisulfid. — *Oxaldithiodimethyl-ester*, $C_4H_8O_2S_2$, mattgelbe Nadeln, aus Lg. oder Ä., F. 80°; entsteht auch aus Oxalylchlorid in absol. Ä. mit Methylmercaptan unter Eiskühlung; ll. in Bzl., l. in A., Ä., Kp.₇₆₀ 218° ohne Zers. Geruch unangenehm. — Mit verd. NaOH wird der Azoester sofort zers. unter B. von Methyldisulfid u. geringer Gasentw.; die alkal. Lsg. gibt beim Ansäuern CO_2 u. Hydrazoester. Der Oxydationsvorgang findet wahrscheinlich im wesentlichen am S statt unter B. von hier nicht nachweisbarer Methansulfonsäure, daneben völlige Spaltung der Substanz. — *Chlorthiolkohensäuremethylester*, $C_2H_3OClS = C \cdot CO \cdot SCH_3$, aus $COCl_2$ + Methylmercaptan mit etwas $AlCl_3$ bei –18° bis –20°; Kp. 110°; stark lichtbrechend, durchdringender, zu Tränen reizender Geruch; recht beständig gegen W. — *Chlordithiokohlensäuremethylester*, $C_2H_3ClS_2 = Cl \cdot CS \cdot SCH_3$, aus Thiophosgen u. Methylmercaptan wie vorst. Verb.; Kp.₁₅ 50–52°. Geruch noch unangenehmer als der des vorher genannten Esters. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1976–84. Breslau, Chem. Inst. d. Univ.)

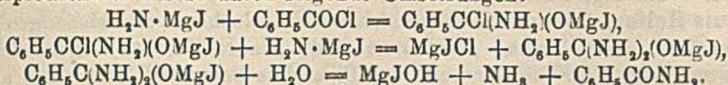
BUSCH

C. Gastaldi und G. L. Peyretti, *Neue Salze des Pyryliums*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 52. I. 169; C. 1922. III. 778; Atti R. Acad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 257; C. 1923. I. 674.) Durch Einw. verschiedener aliph. Säureanhydride auf Acetophenon in Ggw. von $FeCl_3$ stellen Vff. einige neue Salze von gemischt-substituierten Pyryliumbasen dar. *2-Äthyl-4,6-diphenyl-pyrylium-eisenchlorid*, $C_{11}H_{17}OFeCl_4$, gelbe Nadelchen, aus Aceton + Eg., gelbbraune Nadeln vom F. 167°, ll. in Aceton, zl. in W. unl. in Eg. Die wss. Lsg. fluoresciert schwach grün. *Nitrat*, aus Acetophenon gelbliche Blättchen, F. 151°. Mit NH_3 entsteht, *2-Äthyl-4,6-diphenylpyridin*, $C_{10}H_{17}N$, als Nitrat isoliert, aus W. Nadelchen vom F. 180° (Zers.). — *2-Propyl-4,6-diphenylpyrylium-eisenchlorid*, $C_{20}H_{19}OFeCl_4$, aus Aceton + Eg., grünlichgelbe Blättchen, F. 197–198°, l. in Aceton, fast unl. in k. W. u. Eg., l. in H_2SO_4 mit blauer Fluorescenz. Mit NH_3 entsteht *2-Propyl-4,6-diphenylpyridin*, $C_{20}H_{19}N$. *Nitrat*, Nadeln vom F. 138° (Zers.). — *2-Isobutyl-4,6-diphenylpyrylium-eisenchlorid*, $C_{21}H_{21}OFeCl_4$, aus Aceton + Eg. kleine gelbe Prismen vom F. 165°, l. im Aceton, unl. in Eg., l. in k. W. mit schwach gelber Farbe u. leichter blauer Fluorescenz. *Nitrat* aus Aceton, kleine gelbe Prismen vom F. 156°. — *2-Isobutyl-4,6-diphenylpyridin*, $C_{21}H_{21}N$. *Nitrat* aus W., Nadeln vom F. 124°. (Gazz. chim. ital. 53. 11–15. Turin, Univ.)

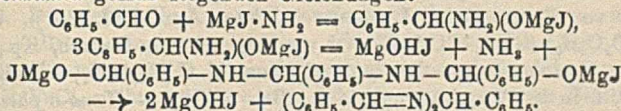
OHLE.

Giuseppe Oddo und Emanuele Calderaro, *Über Magnesylamin*. I. C_2H_5MgJ setzt sich mit äth. NH_3 zu einer ätherhaltigen Verb. vom Typus der Grignard-Verbb. um. Findet die Rk. in Ggw. von Pyridin statt, so entsteht die Verb.: $H_2N \cdot MgJ \cdot 2C_2H_5N$. Die erste Verb., die Vff. als *Magnesylamin* bezeichnen, schließt

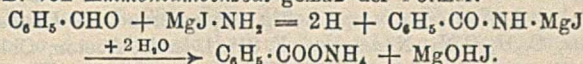
sich in seinen Rkk. eng an die Grignard-Verbb. an. Mit Säurechloriden entstehen die entsprechenden Amide durch folgende Umsetzungen:



Mit Säureestern entstehen unter Umsetzung von 2 Mol. mit 1 Mol. MgJNH_2 die Säureimide. Aus Benzoessäureester Dibenzimid, aus o-Phthalsäureester Phthalimid. Aromat. Nitroverbb. (Nitrobenzol) geben äquimolekulare Additionsverbb., z. B. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{MgJ} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, die bei der Zers. mit W. das Nitroderiv. regenerieren. — Mit Benzaldehyd setzt sich $\text{MgJ} \cdot \text{NH}_2$ nach 2 Richtungen hin um. 1. Unter B. von Hydrobenzamid gemäß folgenden Gleichungen:

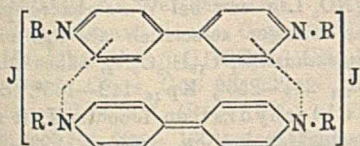


2. Unter B. von Ammoniumbenzoat gemäß der Formel:



Mit Benzophenon liefert Magnesylamin ein Additionsprod., das mit W. das Ausgangsmaterial zurückgibt. — Aus Acetylaceton entsteht ein Additionsprod. $(\text{NH}_2)(\text{CH}_3)(\text{OMgJ})\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{NH}_2)(\text{CH}_3)(\text{OMgJ})$, das bei der Zers. mit W. Dimethylpyrrol liefert. (Gazz. chim. ital. 53. 64–74. Palermo, Univ.) OHLE.

Bruno Emmert und Valentin Döllein, Über chinhydranartige Verbindungen der *N,N'*-Dialkyldihydro- γ,γ' -dipyridyle. Dipyridyldijodisoamylat in W. gibt beim Schütteln mit Silberoxyd, Durchleiten von H_2 durch das Filtrat, Erwärmen auf 95° , wobei tiefblaue Färbung u. Harzabscheidung eintrat, u. Versetzen mit 10% ig. HJ bei ca. 40° Tetraisoamylidipyridylviolettjodid, $\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{J}_2$ (nebenst.), desgl. beim Versetzen der h. blauen Lsg. mit Dipyridyldijodisoamylat in h. W.; dunkelviolette Kryställchen, u. Mk., von grünem Oberflächenschimmer. — Tetrabenzylidipyridylviolettjodid, $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{J}_2$, B. ebenso



aus Dipyridyldijodbenzylat; violettes Krystallpulver, u. Mk. — Tetrabenzylidipyridylviolettjodid, $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{J}_2$, B. ebenso aus Dipyridyldibrombenzylat etc. ebenso mit 2% ig. HBr bei ca. 40° ; schiefwinklige Blättchen, aus A. + \bar{A} ; ebenso durch Fällung mit Dipyridyldibrombenzylat. — Die B. von Tetraisoamylidipyridylviolettjodid läßt sich unter der Annahme, daß die Lsg. Tetraisoamylidipyridylviolettjodidhydroxyd (vgl. EMMEERT u. VARENKAMP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 495; G. 1923. I. 939) enthält, durch eine einfache Ionenrk. erklären. Die Entstehung des Hydroxyds kann nur so erklärt werden, daß ein Teil der Mol. des Diisoamylidipyridyliumhydroxyds oder dessen Pseudobase sich auf Kosten anderer Mol. oxydiert. Reduktionsprod. ist Diisoamylidihydrodipyridyl, also die chinoide Komponente des Farbstoffs, welches sich mit noch unverändertem Diisoamylidipyridyliumhydroxyd zusammenlagert. Als Oxydationsprod. ist das ausgeschiedene Harz anzusehen. — Die Umwandlung der Dialkyldipyridyliumhydroxyde geht in alkoh. Lsg. rascher vor sich als in wss. Versetzt man die ca. 2% ig. wss. Lsg. von Dibenzylidipyridyliumhydroxyd mit der gleichen Menge A., so färbt sie sich tiefblau; beim Schütteln mit Luft verwandelt sich die Chinoidekomponente des Farbstoffs in Dialkyldipyridyliumhydroxyd; die Blaufärbung verschwindet, kehrt aber bald zurück, da sich diese Base wieder in Tetraalkyldipyridylviolettjodidhydroxyd umsetzt usw. Es zeigt sich also eine äußerlich

dem Triphenylmethylphänomen ähnliche Erscheinung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2068—71. Würzburg, Univ.)

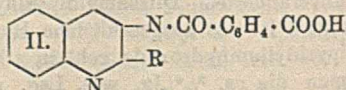
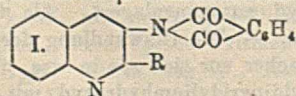
BUSCH.

Louis Helfer, *Über das Dekahydroisochinolin*. Nachdem alle bisherigen Vers., zu dieser Verb. zu gelangen, gescheitert sind, konnte Vf. mit Erfolg den von LADENBURG zuerst für die Synthese des Piperidins benutzten Ringschluß aus Diaminen durch trockene Dest. der HCl-Salze hierfür benutzen. Daß dieser auch bei Benzolderiv. möglich ist, wurde zunächst durch Synthese von *Tetrahydroisochinolin* aus *o*-Aminoäthylaminäthylbenzol (*Homo-o-xylylendiamin*) erwiesen. Ebenso gelang dann die Synthese des Dekahydroisochinolins aus dem entspr. Deriv. des Cyclohexans.

Versuchsteil. *Diäthylester der Homo-o-phenylendiessigsäure* (*o*-Phenylacetopropionsäure von EINHORN u. LUMSDEN [LIEBIGS Ann. 286. 257]), $C_{15}H_{21}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2C_2H_5) \cdot (CH_2)_2 \cdot CO_2C_2H_5$, Öl von angenehmem Geruch, Kp_{15} 198—199° (unkorr.). — *Homo-o-phenylendiessigsäurehydrazid*, $C_{11}H_{16}O_2N_4$, seidige Nadeln, F. 170—171°, l. in h. W. u. A., unl. in Ä., Bzl. u. CS_2 . — *Homo-o-phenylendiessigsäureazid*, hellgelbes Öl, schon bei Berührung mit feuchtem Ä. zers., noch schneller mit W. oder A., bei Wasserbadtemp. heftig explodierend. — *Urethan des Homo-o-xylylendiamins*, $C_{15}H_{21}O_4N_2$, Nadelchen, F. 81°, l. in A., Aceton, Chlf., Bzl., h. Ä. u. Lg., unl. in W., auch im Vakuum nicht unzers. destillierbar. — *Homo-o-xylylendiamin*, $C_9H_{14}N_2$, Kp_{735} 268—270°, Kp_2 131—133°. Bildet an Luft krystallisiertes Carbonat. Das Chlorhydrat bildet feine Nadeln (aus A. durch Ä.), F. 258°. Pikrat, $C_{21}H_{30}O_4N_4$, gelbe Nadeln (aus W.), F. 224°. — *Tetrahydroisochinolin*, $C_9H_{11}N$, Kp_{735} 232—233°, ident. mit dem von PICTET u. SPENGLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2031; C. 1911. II. 967). — *Homo-o-hexahydrophenylendiessigsäure*, $C_{11}H_{18}O_4$, durch katalyt. Red. der oben genannten Säure mit sehr akt. Pt in Eg, F. 106—107°, l. in k. Bzl., in W. weniger l. als das Ausgangsmaterial. — *Diäthylester der vorigen*, $C_{15}H_{22}O_4$, Kp_{15} 191—192°. — *Hydrazid derselben Säure*, $C_{11}H_{18}O_2N_4$, F. 176°, sl. in W., reduziert ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. erst bei Wasserbadtemp. — *Azid derselben Säure*, Öl, anscheinend etwas weniger zersetzlich als das nicht hydrierte. — *Urethan des Homo-o-hexahydroxylylendiamins*, $C_{15}H_{23}O_4N_2$, zähes Öl. — *Homo-o-hexahydroxylylendiamin*, $C_9H_{13}N_2$, Kp_{731} 254—255°, Kp_{16} 142—143°. Sehr starke Base, an Luft W. u. CO_2 anziehend. Chlorhydrat an feuchter Luft zerfließlich. Chloroplatinat, orange gelb, geschwärtzt bei ca. 230°, F. 233—235° (Zers.). Pikrat, $C_{21}H_{29}O_4N_4$, feine, gelbe Nadeln, F. 105°, l. in w. W., A. u. Ä. — *Dekahydroisochinolin*, $C_9H_{17}N$, Kp_{730} 208—209°, Kp_{15} 97—98°, starke Base, verhältnismäßig wl. in W. Gibt farbloses Nitrosamin, entfärbt $KMnO_4$ in kurzer Zeit. Chlorhydrat, Blättchen, nicht hygroskop., F. 176°. Chloroplatinat, F. 201° ohne Schwärzung, sl. in W. Pikrat, $C_{15}H_{20}O_7N_4$, gelbe Nadelchen, F. 144—145°, l. in A., Ä. u. w. W. Benzoylderiv., farbloses Öl. (Helv. chim. Acta 6. 785 bis 799. Genf, Univ.)

SPIEGEL.

G. Bargellini und S. Berlingozzi, *β -Amino- und β -Oxychinoline*. Durch Kondensation von *o*-Aminobenzaldehyd mit den Phthalsäureverb. der Aminoketone Aminoaceton u. ω -Aminoacetophenon) mittels verd. NaOH entstehen zunächst (α -substituierte β -Phthalimidochinoline (I), die infolge der Wrkg. der NaOH sofort



zu den entsprechenden Phthaliminosäuren (II) aufgespalten werden. Durch Kochen mit Säuren gelangt man von diesen Verb. leicht zu den gewünschten β -Amino- und β -Oxychinolinen, bzw. β -Oxychinolin. — α -Methylchinolin- β -phthalaminsäure, $C_{15}H_{14}O_3N_2$, aus A. seidenglanzende Nadeln, F. 220° (Zers.). — α -Methyl- β -aminochinolin,

$C_{10}H_7N_2$, aus A. hellgelbe Nadeln, F. 158–160°, wl. in W. u. Ä., ll. in A., Bzl., Chlf. Die sauren Lsgg. fluorescieren stark. — *Acetylderiv.* aus Ä. Nadelbüschel, F. 164°. *Pikrat*, gelbe Nadeln, die sich bei ca. 235° zers., ohne zu schm. — α -Methyl- β -oxychinolin, $C_{10}H_9ON$, aus Aceton + W., mattgelbe Nadeln, F. ca. 260° (Zers.). Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine intensive Rotfärbung, die auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindet. Seine Lsgg. zeigen starke blaue Fluorescenz. — α -Phenylchinolin- β -phthalaminsäure, $C_{15}H_{15}O_2N_2$, aus verd. A. Blättchen, F. 205 bis 206° (Zers.). — α -Phenyl- β -aminochinolin, $C_{15}H_{12}N_2$, aus A. + W., hellgelbe Nadeln, F. 115–116°, deren saure Lsgg. stark fluorescieren. — *Acetylderiv.*, aus A. Nadeln, F. 173–175°. *Pikrat*, aus Eg. kleine gelbe Prismen, F. 194–195°. — α -Phenyl- β -oxychinolin, $C_{15}H_{11}ON$, aus Aceton + W. schwachgelbe Nadelchen, F. 221–222°. Die gleiche Verb. entsteht auch durch Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit ω -Bromacetophenon in Ggw. von NaOH; ll. in A., Eg., Aceton u. sd. Bzl., swl. in W. mit starker blaugrüner Fluorescenz, l. in Alkalien. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ rotbraune Färbung. *Chlorhydrat*, gelbliche Blättchen, F. 243 bis 245°. *Chloroplatinat*, orangegelbe Kryställchen, Zers. oberhalb 260°. *Pikrat*, aus A. gelbe Prismen, F. 235–238° (Zers.). — α -p-Methoxyphenyl- β -oxychinolin, $C_{14}H_{13}O_2N$, aus o-Aminobenzaldehyd u. ω -Brom-p-methoxyacetophenon, aus Bzl. oder Aceton + W., Nadelchen, F. 240–242° (Zers.). — *Sulfat*. aus W. gelbliche Nadelchen, F. 225–230° (Zers.). *Pikrat*, F. 216–218°. (Gazz. chim. ital. 53. 3–11. Siena, Univ.)

OHLE.

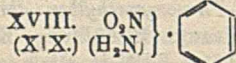
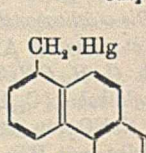
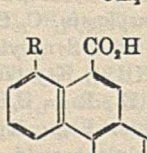
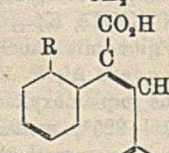
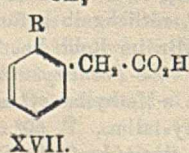
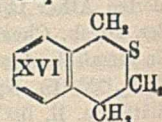
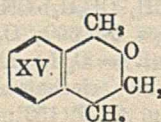
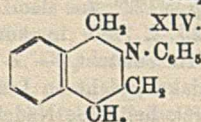
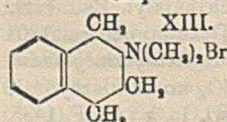
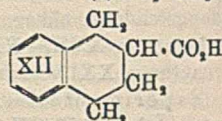
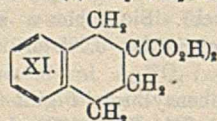
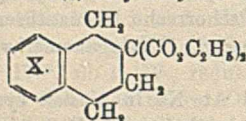
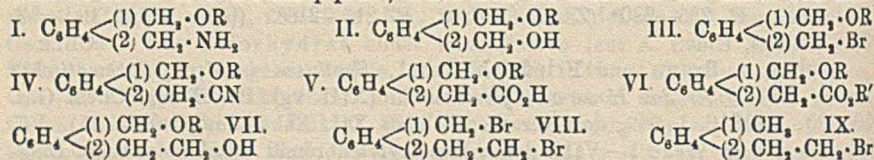
Julius v. Braun und Friedrich Zobel, *Synthesen in der fettaromatischen Reihe*. XIV. Über das Homo-o-xylylenbromid. (XIII. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 799; C. 1916. I. 969; dort versehentlich als XII. Abhandlung rubriziert.) Vff. haben auf dem Wege I.–VIII. das o-Homoxilylenbromid erhalten u. seine Ringbildungstendenz näher untersucht. Sie haben u. a. die Pschorrsche Phenanthrensynthese von XVII.–XX. durchgeführt u. damit den Weg zu 1-Halogenomethylphenanthren XXI. erschlossen.

Experimentelles. Cyanbenzylbromid gibt mit 1,1 At. Na in A. den cyanierten Äther $C_8H_4(CH_2OC_2H_5)_2CN$, Kp.₁₅ 122°, aus dem durch katalyt. Red. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 690; C. 1923. I. 1180) in konz. Dekalin bei ca. 130° ein Gemisch von I. (R = C_2H_5) u. XXII. entsteht. — o-Äthoxymethylbenzylamin, $C_{10}H_{15}ON$ (I.), Kp.₁₅ 130°, riecht ammoniakal., zieht an Luft CO_2 , an. Chlorhydrat, Blättchen, ll. in W. u. A., F. 152°; *Pikrat*, hellgelbe Nadeln, wl. in k. A., F. 148°. — Bis-o-äthoxymethylbenzylamin, $C_{20}H_{27}O_2N$ (XXII.), Kp.₁₅ 237°, rötlichgelb gefärbt. *Pikrat*, aus h. A., F. 93°. Benzoylverb. gibt mit rauch. HBr im Rohr bei 70° Verb. $C_{23}H_{31}ONBr_2$ (XXIII), Krystallpulver, aus A., F. 124°. — o-Phenoxymethylbenzylalkohol, $C_{14}H_{14}O_2$ (II., R = C_6H_5), aus ω -phenoxyliertem o-Methylbenzylamin mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lsg.; Kp.₁₅ 215–225°; weiße Krystallm., F. 50°. — II. gibt mit HBr o-Xylylenbromid. — o-Phenoxymethylbenzylbromid, $C_{14}H_{13}OBr$ (III., R = C_6H_5), aus II. mit PBr_3 in Chlf. unter Eiskühlung; Kp.₁₅ 205°; F. 54°; reizt die Augenschleimhäute. — Gibt mit 2 Mol. KCN in alkoh.-wss. Lsg. auf dem Wasserbade o-Phenoxymethylbenzylcyanid, $C_{15}H_{13}ON$ (IV., R = C_6H_5); Kp.₁₇ 220°; Krystalle, aus verd. A., F. 78°. — o-Phenoxymethylphenyllessigsäure, $C_{15}H_{14}O_2$ (V., R = C_6H_5), aus IV. mit 4 Mol. alkoh.-wss. KOH bei Siedetemp.; schwach gelblich, aus verd. A., F. 105°. Gibt in 10 Tln. A. u. 0,5 Tln. konz. H_2SO_4 bei Siedetemp. den Ester $C_{17}H_{18}O_2$ (VI., R = C_6H_5 , R' = C_2H_5); Kp.₁₅ 225°. Gibt bei der Red. mit Na u. A. den o-methylierten β -Phenyläthylalkohol, $C_8H_{11}O$, Kp.₁₅ 120°.

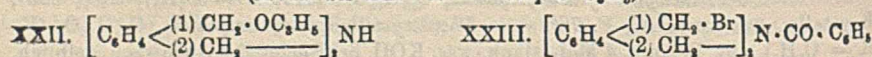
(Nach Verss. von O. Kühn.) Phenoxymethylphenyllessigsäure (XVII.) gibt als Na-Salz, Blättchen, mit o-Nitrobenzaldehyd u. Essigsäureanhydrid bei 100° die Nitrosäure $C_{21}H_{17}O_5N$ (XVIII.); schwach gelbliche Blättchen, aus verd. A., F. 152 bis 153°. Gibt bei der Red. mit $Fe(OH)_2$ in ammoniakal. Lsg. die Aminosäure

$C_{22}H_{19}O_2N$ (XIX.), gelbe u. farblose Kryställchen, aus A. + Ä.; F. 142°, stinert vorher von 138° ab. — Die Aminosäure gibt in 5%ig. KOH mit $NaNO_2$, dann unter Eiskühlung mit 3%ig. H_2SO_4 u. Cu-Pulver *8-Phenoxyethylphenanthren-9-carbonsäure*, $C_{21}H_{16}O_2$ (XX.); schwach gelbliche Prismen, aus A., F. 201°; all. in w., swl. in k. A.

o-Äthoxymethylbenzylalkohol, $C_{10}H_{14}O_2$ (II., R = C_2H_5), aus I. (äthoxyliert); riecht schwach, Kp.₁₆ 146°. — *o*-Äthoxymethylbenzylbromid (III., R = C_2H_5), aus II. mit PBr_5 ; Kp.₁₆ 135–137°; reizt stark die Schleimbäute. Gibt mit KCN in wss. A. bei Siedetemp. *o*-Äthoxymethylbenzylcyanid, $C_{11}H_{13}ON$ (IV., R = C_2H_5); Kp.₁₆ 150°; riecht schwach, sehr angenehm. Die alkal. Verseifung liefert *o*-Äthoxymethylphenylelessigsäure, $C_{11}H_{14}O_3$ (V., R = C_2H_5), Kp.₁₆ 190°. Gibt mit alkoh. H_2SO_4 den Äthylester $C_{13}H_{18}O_2$ (VI., R u. R' = C_2H_5); Kp.₁₇ 156°. — Der äthoxylierte Ester gibt mit Na u. A. *β*-*o*-Tolyläthylalkohol, Kp.₁₁ ca. 120°, u. *o*-Äthoxymethyl-*β*-phenyläthylalkohol, $C_{11}H_{15}O_2$ (VII., R = C_2H_5); Kp.₁₁ 149–152°, fast geruchlos. — VII. gibt beim Erwärmen mit rauch. HBr (4-fache Menge) in der Wasserbadkanone *o*-Homoxilylenbromid, $C_9H_9Br_2$ (VIII.); Kp.₁₀ 168°; Nadeln, aus A., F. 53°; ll. in Ä., Aceton, Bzl., wl. in k. A., wirkt auf die Schleimbäute weniger als *o*-Xylylenbromid; ist, vor Licht geschützt, wochenlang haltbar. — *Isochroman*, $C_8H_{10}O$ (XV.), entsteht neben VIII. als Hauptprod., wenn man die Zeitdauer der Einw. von HBr



(XVII. bis XX: R = $\cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$)



abkürzt; Kp.₁₂ 90°; riecht scharf, greift die Schleimbäute nicht an. Gibt beim Erwärmen mit HBr *o*-Homoxilylenbromid u. entsteht aus diesem beim Erwärmen mit W. oder verd. K_2CO_3 -Lsg. — *Thioisochroman* (XVI.), aus *o*-Homoxilylenbromid in sd. alkoh.-wss. Lsg. mit ca. 2 Mol. K_2S ; Kp.₁₈ 128–130°; riecht auffallend schwach u. wenig unangenehm. $HgCl_2$ -Verb.: $C_8H_{10}S, HgCl_2$, weißes Pulver, aus A., F. 201°; Jodmethylat $C_{10}H_{12}JS$: wl. in k. A., daraus weiße Blättchen, F. 123°. — *ac*-Tetralin- β, β -dicarbonsäurediäthylester (X), aus *o*-Homoxilylenbromid mit einer

alkoh. Lsg. von 2 At. Na mit 1 Mol. Malonester; Kp_{16} 180°; gibt mit Alkali die Säure $C_{12}H_{10}O_4$ (XI); ll. in Ä., A., Aceton, wl. in k. W., PAe.; Krystalle, aus Ä.-PAe., F. 176° unter Abspaltung von CO_2 u. B. von *ac.-Tetralin- β -carbonsäure*, $C_{11}H_{10}O_2$ (XII); aus verd. A., F. 97–98°. — *N-Dimethyltetrahydroisochinoliniumbromid* (XIII), aus o-Homoxilylenbromid mit 2 Mol. benzol $(CH_6)_2NH$ bei 100° u. Schütteln mit verd. HBr; Pt Salz $C_{22}H_{22}N_2Cl_6Pt$; F. 230°. — *β -o-Tolyläthylbromid*, $C_9H_{11}Br$ (IX.), Kp_{16} 112–115°, riecht schwach. Gibt bei 125–130° mit 1 Mol. Br ein Gemisch von o-Homoxilylenbromid u. o-Methylstyrolidbromid, $C_8H_8(CH_2)_2CH(Br) \cdot CH_2 \cdot Br$. — *N-Phenyltetrahydroisochinolin*, $C_{15}H_{15}N$ (XIV.), aus o-Homoxilylenbromid mit 3 Mol. Anilin; Kp_{16} 198°; geruchlos; bräunt sich ziemlich schnell an der Luft. Pt-Salz: $C_{30}H_{32}N_2Cl_6Pt$, hellgelb, kaum l. in W. Pikrat, $C_{21}H_{18}O_7N_4$, gelbe Blättchen, aus A., F. 120°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2142–52. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH.

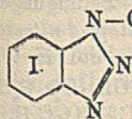
Michele Giua und Mario Giua, *Die Wirkung des Phenylendiamins auf β - und γ -Trinitrotoluol*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 52. I. 346; C. 1923. I. 758.) Bei der Umsetzung von 1 Mol. der Nitroverb. die eine labile NO_2 -Gruppe enthalten, mit 2 Mol. Phenylendiamin entstehen unter Abspaltung von HNO_3 , die entsprechenden Deriv. des Diphenyls. Das 2. Mol. des Phenylendiamins dient zur Beseitigung der HNO_3 . — *2,4-Dinitro-5-methyl-2'-aminodiphenylamin*, $C_{18}H_{15}O_4N_4$, aus γ -Trinitrotoluol u. o-Phenylendiamin, aus A. bronzegelbe Nadeln vom F. 195–196°, wl. in Lg. u. CS_2 , sonst ll. Die alkoh. Lsg. gibt mit Alkalien dunkelrote Färbung. In konz. H_2SO_4 gelb l. — *Benzalderiv.*, $C_{20}H_{16}O_4N_4$, aus Bzl., A., Ä. u. PAe., sonst ll. Mit konz. H_2SO_4 Rotfärbung. — *Acetylverb.*, $C_{15}H_{14}O_6N_4$, hellgelbe Prismen, F. 122–123°, wl. in A., fast unl. in Lg., sonst ll. Die alkoh. Lsgg. geben mit Alkalien Rotfärbung. — *4',6'-Dinitro-m-tolylaziminobenzol*, $C_{18}H_{10}O_4N_5$ (Formel I), aus 2,4-Dinitro-5-methyl-2'-aminodiphenylamin, in Eg. mit $NaNO_2$. Aus A. oder Bzl. Blättchen, F. 164–165°, wl. in Lg. Die alkal. Lsg. gibt mit Alkalien Blaufärbung. — *2,4-Dinitro-5-methyl-3'-aminodiphenylamin*, $C_{18}H_{15}O_4N_4$, aus Trinitrotoluol u. m-Phenylendiamin. Aus A. rötlichgelbe Nadeln, F. 160–161°, wl. in Lg. u. CS_2 , l. in konz. H_2SO_4 mit rotgelber Farbe. — *Acetylderiv.* aus Eg. rötlichgelbe Prismen, F. 224–225°, ll. in Eg., sonst wl. Mit Alkalien in alkoh. Lsg. dunkelrote Färbung. — *2,4-Dinitro-5-methyl-4'-aminodiphenylamin*, $C_{18}H_{15}O_4N_4$, aus γ -Trinitrotoluol u. p-Phenylendiamin. Aus A. granatrote Nadeln, F. 174–175°, wl. in Lg. u. CS_2 . Die alkoh. Lsgg. geben mit Alkalien dunkelrote Färbung. — *Acetylverb.* aus verd. Eg. rötlichgelbe Nadeln, F. 122–123°, wl. in Lg., sonst ll. — *2,6-Dinitro-5-methyl-2'-aminodiphenylamin*, $C_{18}H_{15}O_4N_4$, aus β -Trinitrotoluol, aus A. granatrote Nadeln, F. 149–150°, durchweg ll. Die alkoh. Lsgg. geben mit Alkalien dunkelrote Färbung. Mit konz. H_2SO_4 rötlichgelbe Färbung. — *Acetylverb.* goldgelb, nicht krystallisierbar. — *Benzalderiv.*, $C_{20}H_{16}O_4N_4$, aus Bzl. rote Prismen, F. 173–174°, wl. in A. u. Lg. — *2',6'-Dinitro-m-tolylaziminobenzol*, $C_{18}H_{10}O_4N_5$, aus A. Prismen, F. 156–157°, wl. in PAe. Die alkoh. Lsgg. geben mit Alkalien Violettfärbung, die schnell in blau umschlägt. — *2,6-Dinitro-5-methyl-4'-aminodiphenylamin*, $C_{18}H_{15}O_4N_4$, aus β -Trinitrotoluol. Aus Bzl. granatrote Nadeln, F. 174–175°, wl. in A. u. Lg. (Gazz. chim. ital. 53. 48–52. Turin, Polytechnikum.)

OHLE.

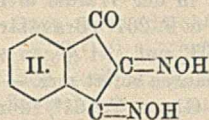
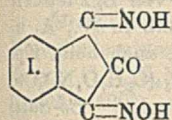
Michele Giua, *Die Wirkung des Benzalmethylamins auf einige aromatische Nitroderivate*. (Vgl. vorst. Ref.) Aromat. Nitroverb. mit labiler NO_2 -Gruppe reagieren mit *Benzalmethylamin* gemäß der Gleichung:



Die gebildete HNO_3 zers. ein 2 Mol. Benzalmethylamin unter B. von Benzaldehyd



G. Ponzio und A. Pichetto, *Untersuchungen über Dioxime. V.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Von den beiden möglichen Dioximen des Triketohydrindens ist bisher nur das α,γ -Dioxim (I.) bekannt. Vff. stellen nunmehr das α,β -Dioxim (II.) dar, u. zwar aus α,γ -Diketohydrinden, dessen Darst. aus dem Na-Salz des Diketohydrindencarbonsäureäthylesters nach



WISLICENUS (LIEBIGS Ann. 246. 354) sie verbessern, indem sie die Zers. dieses Esters mit 10% ig. H_2SO_4 in der Kälte vornehmen u. das Diketon sofort mit Ä. ausschütteln. Dadurch wird die B. von Blindol als Nebenprod. beträchtlich eingeschränkt. Die von ZAMBONINI ausgeführte kristallograph. Unters. des α,γ -Diketohydrindens ergab folgendes: Krystallform tetragonal-bipyramidal; $a:c = 1:0,948412$. Doppelbrechung stark positiv. — Das daraus gewonnene β -Monoxim des Triketohydrindens gibt kein Ni-Salz, wohl aber ein Co-Salz, $(C_9H_7O_5N_2)_2Co$, unl. in W. u. organ. Lösungsm. mit Ausnahme von Chlf., aus dem es sich als mikrokristall. gelbbraunes Pulver vom F. über 300° (Zers.) ausscheidet. — Das daraus gewonnene α,β -Dioxim des Triketohydrindens, $C_9H_7O_5N_2$ (nur eine Form). Aus A. Prismen vom F. 168° (Zers.) mit 1 Mol. Krystall-A., der bei Zimmertemp. allmählich unter Verwitterung abgegeben wird. Swl. in k. W. u. Eg., in Bzl. u. Ä.; fast unl. in Aceton, Lg. u. Chlf.; kristallisiert aus W. u. Eg. ohne Krystallw. bzw. -Eg. L. in Alkalien mit rötlichgelber Farbe. An der Luft lange beständig. Im geschlossenen Gefäß allmählich Zers. unter Gelbfärbung u. Entw. von nitrosen Gasen. Mit N_2O_4 in Ä. Sirup. Reagiert nicht mit $K_3Fe(CN)_6$ in alkal. Lsg. u. mit HCl in Ä. Die wss. Lsg. löst metall. Ni. Beim Kochen mit Acetanhydrid in Ggw. von Na-Acetat oder bei der Dest. mit 5% ig. NaOH entsteht kein Furazanderiv. Mit NH_4OH bei $60-70^\circ$ bildet sich das Trioxim des Triketohydrindens, $C_9H_7O_5N_3$, F. 198° , das sich beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß nach einigen Wochen spontan zers. — Ag-Salz des α,β Dioxims, $C_9H_7O_5N_2Ag$, dunkelrotes Pulver, F. 145° (Zers.). — Ni-Salz, $(C_9H_7O_5N_2)_2Ni$, mkr. gelbbraune Kryställchen, F. über 300° . — Diacetylverb., $C_{13}H_{11}O_5N_2$, aus A. schwachgelbe Nadelchen, F. 155° (Zers.). — Dibenzoylverb., $C_{23}H_{14}O_5N_2$, aus A. mkr. Nadelchen, F. 174° (Zers.). — Phenylhydrazon, $C_{16}H_{12}O_5N_4$, aus verd. A. orangefarbene Nadelchen mit 1 Mol. Krystall-A. vom F. $189-190^\circ$ (Zers.), unl. in W, Bzl. u. Lg., l. in Aceton, Chlf., Ä. u. A. (Gazz. chim. ital. 53. 20-24. Turin, Univ.)

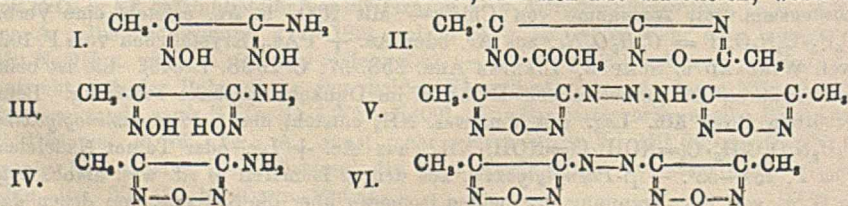
OHLE.

G. Ponzio und L. Avogadro, *Untersuchungen über Dioxime. VI.* (V. vgl. vorst. Ref.) Auch die beiden Phenylglyoxime unterscheiden sich in ihrem Verh. in ähnlicher Weise wie die beiden Methylbenzoylglyoxime. Das α -Phenylglyoxim, $C_8H_7O_2N_2$, entsteht aus Isonitrosoacetophenon u. NH_2OH bei $70-80^\circ$. Aus Aceton Prismen F. 168° (Zers. oberhalb des F.), unl. in k. W., Chlf., Bzl., Toluol, Lg., ll. in A. u. Ae. Farblos l. in Alkalien, aus den es unverändert mit CO_2 oder verd. Eg. ausfällt; l. in 6-n. NH_3 . Gegen verd. Eg. bei gewöhnlicher Temp. stabil, beim Kochen Umlagerung in β -Phenylglyoxim. Gibt in essigsaurer Lsg. kein Ni-Salz, wohl aber in neutraler wss. alkoh. Lsg., $C_8H_7O_2N_2Ni$, gelber Nd. unl. in organ. Lösungsm. mit Ausnahme von Chlf. — Mit N_2O_4 in Ae. entsteht eine Verb., $C_8H_5 \cdot C_2N_2O_2H = C_8H_5O_2N_2$, aus Ae. oder Ae. + PAe., Kryställchen vom F. 102° (vgl. WIELAND u. SEMPER, LIEBIGS Ann. 358. 57; C. 1908. I. 649). Sie ist beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß u. im Dunkeln durchaus beständig. Beim Schütteln ihrer äth. Lsg. mit 6-n. wss. NH_3 entsteht das α -Phenylaminoglyoxim, $C_8H_5N_2O_2C_6H_5 \cdot C(=NOH) \cdot C(=NOH) \cdot NH_2$, aus Ae. + Lg. oder Toluol Nadelchen vom F. $154-55^\circ$. — β -Phenylglyoxim, aus dem α -Isomeren in sd. wss. alkoh. Lsg. in Ggw. von Eg. Trennung der beiden Isomeren über die Ni-Salze, von denen das

der β -Verb. in Ggw. von Eg. unl. ist. Aus Chlf. oder Toluol seidenglänzende Nadeln F. 180°, fast unl. in Lg., swl. in Chlf., Toluol, Bzl., sonst mehr oder weniger ll. Löst sich farblos in Alkalien u. NH_3 . Die wss. Lsg. löst bei 100° metall. Ni, Cu u. Co leicht zu den entsprechenden Komplexsalzen. — *Ni-Salz*, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3)_2\text{Ni}$, aus k. wss. Lsg. lachsartige Flocken, in der Wärme u. in Ggw. von Eg. lebhaft rotes Pulver, aus Bzl. dunkelrote Nadeln F. 267° (Braunfärbung), unl. in W., A. u. Ae.; in 20%ig. NaOH gelb l., in NH_3 unl., ist gegen verd. Eg. auch beim Kp. beständig, wird aber von verd. Mineralsäuren sofort zers. — *Cu-Salz*, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3)_2\text{Cu}$, kaffeebraunes Pulver mit grünlichem Glanz F. 181°, durchweg unl. — *Co-Salz*, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3)_2\text{Co}$, kaffeebraunes Pulver mit rotem Glanz, ebenfalls unl. — Mit N_2O_4 in Ae. entsteht das Peroxyd des Phenylnitroglyoxims, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_5) \cdot \text{NO}_2$, aus A. gelbe Nadeln F. 100°. — *Phenylchlorglyoxim*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{NOH}) \cdot \text{C}(=\text{NOH}) \cdot \text{Cl}$, nur eine Form, die sowohl bei der Einw. von NH_2OH auf Chlorisonitrosoacetophenon als auch bei der Chlorierung der beiden Phenylglyoxime entsteht. Aus Ae. + PAe. Nadeln F. 189–90° (Zers.), unl. in W., Chlf., Lg. u. PAe. Es gehört der stabilen β -Reihe an, ist also ein wahres Dioxim. — *Ni-Salz*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl})_2\text{Ni}$, rotbraune Nadelchen F. 167° (Zers.), unl. in W. u. Lg., l. in 20%ig. NaOH, k. Bzl. u. Chlf. sonst swl.; unl. in NH_3 . Verd. Mineralsäuren zers. es sofort, verd. Eg. langsam. — *Diacetylverb.*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}$, aus A. Nadelchen F. 82°. — *β -Phenylaminoglyoxim*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(=\text{NOH}) \cdot \text{C}(=\text{NOH}) \cdot \text{NH}_2$, aus der sd. wss. alkoh. Lsg. von α -Phenylaminoglyoxim in Ggw. von Eg. Trennung der beiden Isomeren über die Ni-Salze, wobei das der β -Verb. ausfällt u. durch Behandlung mit KCN zerlegt wird. Es entsteht ebenfalls bei der Behandlung von Phenylchlorglyoxim mit alkoh. NH_3 bei Zimmertemp. — Aus A. glänzende Blättchen F. 195° (bei raschem Erhitzen, unter teilweiser Sublimation u. teilweiser Zers.). Ist swl. in k. W., Bzl., Chlf. u. Lg. Greift bei 100° metall. Ni u. Cu an, Co schon in der Kälte, mit FeCl_3 intensive Braunfärbung. — *Ni-Salz*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{Ni}$, aus h. verd. A. orangefarbene Blättchen F. zwischen 265 u. 285° (Zers.), durchweg unl. mit Ausnahme in Pyridin, aus dem es sich mit A. in blutroten Prismen ausscheidet. L. in 20%ig. NaOH. unl. in NH_3 . Verd. Eg. greift es nicht merklich an, 50%ig. Eg. langsam schon in der Kälte, Mineralsäuren schnell. — *Cu-Salz*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{Cu}$, bronzefarbene Blättchen mit Metallglanz, Zers. bei 232°. Durchweg unl., in 20%ig. NaOH rotbraun l. (Gazz. chim. ital. 53. 25–35. Turin, Univ.)

OHLE.

G. Ponzio und G. Ruggeri, *Untersuchungen über Dioxime*. VII. (VI. vgl. vorst. Ref.) Läßt man auf Methylaminoglyoxim Acetanhydrid in der Kälte einwirken, so entsteht lediglich das Diacetat. In der Wärme dagegen reagiert die Verb. unter B. des Acetylderiv. des Oxims des 3-Acetyl-5-methylfuro-a,b₁-diazols (II), das schon bei Behandlung mit Na_2CO_3 die Acetylgruppe des Imidrestes abspaltet. Das resultierende Oxim des 3-Acetyl-5-methylfuro-a,b₁-diazols wird durch Kochen mit verd. HCl in das Methylaminofurazan (IV.) verwandelt, indem zunächst der Ring des Furo-a,b₁-diazols unter Herauslösung von Eg. aufgesprengt wird u. eine labile Form des Methylaminoglyoxims entsteht, die sich sofort zum Furazanderiv. anhydriert. Ebenso verhält sich das Dibenzoylmethylaminoglyoxim. Das Methylaminofurazan hat durchaus arom. Charakter, läßt sich also diazotieren, wobei es



jedoch sofort mit noch unverändertem Amin zum *Diasoiminomethylfuran* (V.) kuppelt, wird durch KMnO_4 oder konz. HNO_3 zum *Azomethylfuran* (VI.) oxydiert, die man leicht zur entsprechenden *Hydrazoverb.* reduzieren kann, u. kondensiert sich mit *Benzaldehyd* zum *Benzylidendiiminomethylfuran*, mit *Zimtaldehyd* zum *Cinnamylidendiiminomethylfuran*.

Methylaminoglyoxim kann auch durch Einw. von wss. NH_2 (D. 0,888) auf Methylchlorglyoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(=\text{NOH}) \cdot \text{C}(=\text{NOH}) \cdot \text{Cl}$, erhalten werden. — *Diacyl-deriv.*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus verd. A. in Prismen oder Nadeln von unscharfem F. (75–100°), die ihr Krystallwasser erst im Vakuum allmählich verlieren u. wasserfrei den F. 123° aufweisen. Ll. in Aceton u. Chlf., weniger in A., w. Bzl, Lg., wl. in Ä., unl. in W., l. in verd. HCl. Wird bereits durch k. verd. NaOH hydrolysiert. — *Oxim des 3-Acetyl-5-methylfuro-a,b₁-diazols*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$, aus Bzl. + Lg. Prismen, F. 145°, ll. in A., Ä., Aceton, Chlf., in h. W. oder Bzl., fast unl. in Lg. — *Benzoylderiv.*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$, aus A. Nadeln, F. 198–199°, swl. in w. A. u. Aceton, besser in h. Bzl., unl. in Lg. u. Ä. — *Oxim des 3-Acetyl-5-phenylfuro-a,b₁-diazols*, $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$, aus dem Dibenzoylmethylaminoglyoxim mittels 20%ig. NaOH , aus A. Prismen, F. 205–209°, durchweg wl. — *Benzoylderiv.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$, Nadelchen, F. 174–175°, l. in Aceton, Chlf., Bzl., Ä., wl. in k. A., swl. in sd. Lg. — *Methylaminofuran*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{ON}_3$, aus W. Prismen, F. 72–73°, aus Lg., worin wl., Blättchen, sonst ll. Ist geruchlos u. nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. — *Acetylverb.*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$, aus Bzl. Blättchen, F. 115–116°, wl. in Ä., Bzl., Lg., sonst ll. — *Benzylidenderiv.*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2)_2$, aus Aceton + W. Nadeln, F. 155–156°, swl. in Bzl. u. Lg., sonst ll. — *Cinnamylidenderiv.*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}_3$, aus A. strohfarbene Blättchen, F. 126°, wl. in k. A. u. Lg., sonst ll. — *Azomethylfuran*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_3$, orangegelbe Nadeln vom F. 107°, unl. in W., sonst ll., mit Wasserdämpfen flüchtig. — *Hydrazomethylfuran*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus vorst. Verb. mit Phenylhydrazin, aus verd. A. Prismen, F. 118–119°, wl. in k. Bzl., Ä., Chlf., Lg. u. k. W., sonst ll. Wird in alkal. Lsg. bereits durch Luft- O_2 wieder zum Azoderiv. oxydiert. — *Diasoiminomethylfuran*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_7$, aus verd. A. strohgelbe Blättchen mit Krystallwasser, das es bei 100° verliert u. hat dann den F. 114° (Zers. oberhalb des F.), wl. in k. Bzl., Lg., Chlf., sonst ll. — *Ag-Salz*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_7\text{Ag}$, durchweg unl., l. in wss. NH_2 . Explodiert beim Erhitzen. — *Acetylderiv.*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_7$, aus verd. A. Blättchen, F. 72°, wl. in Ä., unl. in Lg., sonst ll. (Gazz. chim. ital. 53. 297–305. Turin, Univ.)

OHLE.

G. Ponzio und L. Avogadro, *Untersuchungen über Dioxime*. VIII. (VII. vgl. vorst. Ref.) Das *Phenylaminophenylglyoxim*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(=\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, existiert in 2 Formen, von denen die mit α bezeichnete keine Komplexsalze mit Fe, Co u. Ni gibt u. unstabil ist, d. h. mit Acetanhydrid u. Na-Acetat leicht in ein Furazanderiv. übergeht u. sich beim Kochen mit verd. Eg. in die stabile β -Form umlagert, die zur Komplexbildung mit den Metallen der VIII. Gruppe befähigt ist. Das α -Isomere entsteht durch Einw. von Anilin auf das Peroyd des α -Phenylglyoxims (Phenylfuroxan) neben einer Verb. vom F. 202°, die stabile Form bei der Einw. von Anilin auf Phenylchlorglyoxim. In analoger Weise wird auch die β -Form des *Methylaminophenylglyoxims*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(=\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erhalten, die sich auch aus Acetylphenylisuretine $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(=\text{NOH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, u. NH_2OH bildet. Alle 3 Dioxime sind ziemlich starke Basen, wieweil sie sich auch in Alkalien lösen.

α -*Phenylaminophenylglyoxim*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$, wird von dem Nebenprod. vom F. 202° durch Lösen in verd. HCl getrennt u. aus dieser Lsg. mit Na-Acetat ausgeschieden. Die B. dieses Nebenprod. kann man vermeiden, wenn anstatt nach WIELAND u. SEMPER (LIEBIGS Ann. 358. 63; C. 1908. I. 649), die die Umsetzung in Bzl. vornehmen, das Phenylfuroxan mit einer wss. Lsg. von Anilin zur Rk. gebracht wird.

Umsetzung langsamer, aber quantitativ. Nadeln F. 187–88°, Zers. oberhalb des F., fast unl. in k. W., Chlf., Bzl. oder Lg., ll. in A., Ä., Aceton. Mit FeCl_3 intensiv blaue Farbe. Chlorhydrat aus k. 20%ig. HCl Nadeln F. 208–209°, wird von W. hydrolysiert, l. in A., unl. in Ä. — *Diacetylderiv.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$, aus A. Nadelchen F. 179°, unl. in W., Lg., wl. in h. A., Bzl., k. Aceton, ll. Chlf. — *Dibenzoylderiv.*, $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_3$, aus A. Krystalle F. 201°, unl. in Ä., Lg., swl. in Chlf., Bzl., Aceton. Wird von 20%ig. NaOH auch in der Wärme wenig angegriffen. — *Phenylaminophenylfuraxan*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_3$, aus dem Oxim mit sd. 20%ig. NaOH. Aus A. Nadeln F. 158°, ll. in Ä. u. Aceton, sonst wl.; l. in NaOH, konz. H_2SO_4 u. in sd. HCl, scheidet sich in der Kälte wieder aus. — β -*Phenylaminophenylglyoxim*, über das Ni-Salz u. Chlorhydrat gereinigt, aus W. oder verd. A. Nadelchen F. 124° (Zers.), ll. in A., Aceton, Ä., h. Bzl. u. Chlf., fast unl. in Lg. u. k. W. Die wss. Lsg. löst metall. Ni in der Kälte langsam, schnell bei 100°, Cu u. Co nur in der Wärme u. gibt mit FeCl_3 eine intensiv blaugrüne Farbe. — Chlorhydrat, aus verd. HCl rhomb. Tafeln F. 210–11° (Zers.), die von h. W. leicht hydrolysiert wird. Ist l. in A., unl. in Ä. — Nitrat wl. in W., Zers. durch verd. HNO_3 . — *Ni-Salz*, $(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3)_2\text{Ni}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aus Chlf. dunkelrote Prismen F. 268° (Zers.), durchweg swl. oder unl.; wird von verd. Mineralsäuren sofort, von 50%ig. Eg. u. 20%ig. NaOH langsam zers. — *Diacetylderiv.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$, aus A. Nadelbüschel F. 150°, unl. in W. u. Lg. sonst mehr oder weniger l. — *Methylaminophenylglyoxim*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$, sehr unbeständig. Ni-Salz, $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3)_2\text{Ni}$, aus A. in leuchtend weinrote Blättchen F. 242° (zers.), l. in 20%ig. NaOH, Chlf., w. Bzl. u. Aceton, sonst unl. Zers. durch k. 50%ig. Eg. — Chlorhydrat, Blättchen, wl. in W. (Gazz. chim. ital. 53. 305–11. Turin, Univ.)

OHLE.

G. Ponzio und L. Avogadro, *Untersuchungen über Dioxime*. IX. (VIII. vgl. vorst. Ref.). Vff. studieren das Verh. der beiden Formen des Phenylglyoxims, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(=\text{NOH})\cdot\text{CH}(=\text{NOH})$, gegenüber konz. H_2SO_4 u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$. Unter dem Einfluß des l. Reagenses verliert das α -Phenylglyoxim vom F. 168°, also die instabile Form, die keine Komplexsalze mit Ni ect. liefert, intramolekular, W. unter B. des entsprechenden Furazans, während die β -Verb. vom F. 180° aus 2 Moll. 1 Mol. NH_2OH u. unter gleichzeitiger Kondensation die Verb. liefert, der SCHOLL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1312) die Formel I zuschreibt. Bei der Behandlung mit Phenyl-

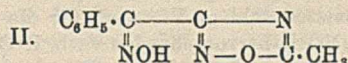
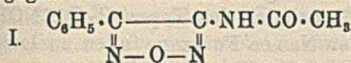
I.
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(=\text{NOH})\cdot\text{CH}—\text{C}=\text{NOH} \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{O}—\text{N}=\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 diazoniumchlorid gehen zwar beide Isomere in Benzildioxime über, u. zwar die α -Form vom F. 168° in das Benzildioxim der α -Reihe vom F. 207°, welches keine Komplexsalze mit Ni ect. gibt, während die β -Form in das β -Benzildioxim vom F. 237° übergeht (dabei ist zu beachten, daß die Nomenklatur der Vff. nicht mit der in diesem Falle gebräuchlichen übereinstimmt, sondern daß die beiden Benzildioxime in der früheren Literatur gerade umgekehrt bezeichnet werden). Da wegen der großen Neigung des α -Phenylglyoxims, W. abzuspalten, die Darst. seines Diacetylderiv. nicht leicht gelingt, andererseits ein Teil des Oxims sich in die β -Form umlagert u. das β -Diacetylphenylglyoxim liefert, was RUSSANOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3502) übersehen u. ihn zu der Behauptung geführt hat, daß beide Dioxime dasselbe Acetat geben, haben Vff. die beiden Phenylglyoxime propionyliert u. in der Tat 2 verschiedene Dipropionylderiv. erhalten.

Versuche. *Dipropionyl- α -phenylglyoxim*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_3$, aus A. Prismen F. 75°, ll. in Aceton, Bzl., Chlf., sonst wl. — Mit 20%ig. NaOH entsteht Phenylfuran neben dessen Umlagerungsprod., dem *Oxim des Benzoylcyanids*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(=\text{NOH})\cdot\text{CN}$. — *Dipropionyl- β -phenylglyoxim*, aus A. Blättchen F. 89–90°, ll. in Aceton, Bzl., Chlf., sonst wl. Mit 20%ig. NaOH wird die Muttersubstanz regeneriert. — Bei der Benzoylierung in Pyridin liefert das α -Phenylglyoxim nicht die entsprechende Di-

benzoylverb., sondern unter Anhydrierung u. Umlagerung des Phenylfurazans das Benzoylderiv. des Oxims des Benzoylcyanids, $C_{15}H_{10}O_2N_2$, aus Aceton Nadelchen vom F. 139—140°, ll. in Chlf., sonst wl. Mit 20%ig. NaOH liefert es die Muttersubstanz vom F. 129°. — Dibenzoyl- β -phenylglyoxim, $C_{22}H_{16}O_4N_2$, aus Aceton Nadeln F. 150°, ll. in Bzl. u. Chlf., sonst wl. Mit NaOH wird das Ausgangsmaterial regeneriert. — Phenylfurazan, $C_8H_5ON_2$, aus verd. A. Prismen F. 35—36°, allgemein ll., dest. bei gewöhnlichem Druck nicht unzers. — 1-Phenyl-3-oximinobenzyl-2-isoxazoloxim, $C_{16}H_{13}O_3N_3$ (I), aus verd. HCl Blättchen F. 218° (Zers.). — Bei der Einw. von Hydroxylamin auf ω -Dibromacetophenon entstehen die beiden isomeren Phenylglyoxime, die über die Ni-Komplexsalze getrennt werden können. (Gazz. chim. ital. 53. 311—18. Turin, Univ.)

OHLE.

G. Ponzio und L. Avogadro, *Untersuchungen über Dioxime*. X. (IX. vgl. vorst. Ref.) Auch die beiden Phenylaminoglyoxime verhalten sich bei der Acetylierung verschieden. Zwar geben beide Diacetylverb., jedoch haftet in dem α -Deriv. nur der eine Acetylrest an der =NO -Gruppe, während der andere in die NH_2 -Gruppe eingetreten ist. In dem β -Deriv. ist diese frei, u. beide Acetyle haften an den =NO -Gruppen. — Das Diacetyl- α -phenylglyoxim wird durch NaOH unter Eliminierung von 1 Mol. Eg. in Phenylacetylaminofurazan (I), die β -Verb. in das Acetylderiv. des Oxims des 3-Benzoyl-5-methylfuro- a,b_1 -diazols (II) umgewandelt. Ebenso verhalten sich die entsprechenden Dibenzoylverb. — Diese sowie die in den vorst. Ref. niedergelegten Ergebnisse bestätigen also die früher gemachte Annahme, daß in den substituierten Glyoximen der α -Reihe die beiden N-Atome nicht gleichartig gebunden sind, sondern verschiedene Funktionen besitzen. Nur das eine N-Atom liegt in Form der =N-OH -Gruppe vor. In der β -Reihe liegen dagegen echte Dioxime vor.



Versuche. α -Phenylaminoglyoxim. Diacetylderiv., $C_{12}H_{11}O_4N_3$, aus A. Nadeln, F. 150—151°, ll. in Aceton u. sd. A. u. Chlf., wl. in Ä. u. Bzl., fast unl. in Lg. Beim Schütteln mit 20%ig. NaOH bei 0° verwandelt es sich allmählich in das Acetylderiv., des Phenylaminofurazans, das teilweise weiterhin den Acetylrest abspaltet. Mit sd. NaOH erhält man sogleich das acetylfreie Phenylaminofurazan. — Dibenzoylderiv., $C_{22}H_{17}O_4N_3$, aus A. Nadeln, F. 189—190° (Zers. einige Grade oberhalb des F.), fast unl. in Ä., Bzl., Lg., wl. in k. A., Chlf., ll. in Aceton. Mit sd. 20%ig. NaOH entsteht außer Phenylaminofurazan das Oxim des 3-Benzoyl-5-phenylfuro- a,b_1 -diazols, $C_{15}H_{11}O_3N_3$, aus verd. A. Nadeln, F. 148°, ll. in Ä., Aceton, Chlf., sd. A. u. Bzl., fast unl. in Lg. Gibt mit sd. 20%ig. HCl allmählich Aminofurazan. Gegen NaOH beständig. — β -Phenylaminoglyoxim: Diacetylderiv. aus A. Prismen, F. 133—134°, ll. in Chlf., Aceton, sd. A. u. Bzl. Mit sd. 20%ig. NaOH wird teilweise die Muttersubstanz regeneriert, während der andere Teil in das Oxim des 3-Benzoyl-5-methylfuro- a,b_1 -diazols, $C_{10}H_9O_2N_3$, übergeht, aus A. oder Aceton Nadeln, F. 202—203° (Zers.). In der Schmelze Umlagerung des Furodiazols in das Acetylderiv. des Phenylaminofurazans. Das Diazol ist l. in sd. A. u. Aceton, sonst unl., l. in Alkalien, wird durch Säuren wieder ausgefällt. Gibt mit sd. 20%ig. HCl Phenylaminofurazan, ist aber gegen NaOH beständig u. läßt sich benzoylieren. — Acetylderiv., $C_{12}H_{11}O_2N_3$, aus Lg. Nadeln, F. 101—102°, unl. in Ä.; sonst mehr oder weniger ll. — Benzoylderiv., $C_{17}H_{13}O_3N_3$, aus A. Nadeln, F. 152—153°, fast unl. in Lg. u. Ä., sonst ll. — Dibenzoyl- β -phenylaminoglyoxim, $C_{22}H_{17}O_4N_3$, aus A. Prismen, F. 185—186°, wl. in sd. A., sonst unl. Bei der Einw. von 20%ig. NaOH wird neben der Muttersubstanz 3-Benzoyl-5-phenylfuro- a,b_1 -diazol vom F. 148° gebildet. — Phenylaminofurazan, $C_8H_7ON_2$, aus verd. A. Prismen, aus W. Nadeln, F. 98—99°,

durch Ausschütteln oder Extrahieren mit Chlf., wenn dies bei Ggw. von NaOH nicht möglich ist (Morphin, Theobromin), nach Zusatz von NH_4Cl -Lsg., oder für flüchtige Basen durch Dest. mit Wasserdampf. Für die Verb. des *Pilocarpins*, das durch NaOH in Pilocarpinsäure übergeht, darf die Behandlung mit der alkal. Tartratsg. bei Best. des Alkaloids nicht benutzt werden; hier wird die ursprüngliche Probe mit verd. NH_3 -Lsg. behandelt, die Lsg. vom ausgeschiedenen Wismut-oxid abfiltriert u. mit Chlf. erschöpft. — *Kaffeinsalz*, $(\text{BiJ}_3)_4(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{HJ})_3$, granatrot. — *Theobrominsalz*, $(\text{BiJ}_3)_4(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{HJ})_3$. — *Nicotinsalz*, $(\text{BiJ}_3)_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HJ}$, granatrot. — *Sparteinsalz*, $(\text{BiJ}_3)_3 \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot \text{HJ}$, dunkelpurpurrot für bloßes Auge, fast undurchsichtig u. Mk., swl., selbst in HCl-reicher Fl. — *Arcolinsalz*, $(\text{BiJ}_3)_4(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HJ})_3$, 4–5 mm lange, dunkelrote Krystalle. — *Pilocarpinsalze*. *Rubinrotes Salz*, $(\text{BiJ}_3)_3(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HJ})_3$, für bloßes Auge purpurrot. — *Orangerotes Salz*, $(\text{BiJ}_3)_4(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HJ})_3$. — *Atropinsalz*, $(\text{BiJ}_3)_4(\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HJ})_3$. — *Chininsalz*, $(\text{BiJ}_3)_3 \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HJ}$, granatrot. — *Morphinsalz*, $(\text{BiJ}_3)_4(\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HJ})_3$, granatrot. — *Codeinsalz*, $(\text{BiJ}_3)_4(\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HJ})_3$, granatrot. — *Anilinsalz*, $(\text{BiJ}_3)_4(\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HJ})_3$, dunkelrot. — *Pyridinsalz*, $(\text{BiJ}_3)_4(\text{C}_5\text{H}_6\text{N} \cdot \text{HJ})_3$, dunkelrot. — *Chinolinsalz*, $(\text{BiJ}_3)_4 \cdot (\text{C}_8\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HJ})_3$, swl. in HCl-haltigen Lsgg. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 640 bis 654.)

SPIEGEL.

Edwin J. Cohn und Jessi L. Hendry, *Studien über das physikalische chemische Verhalten der Proteine. II. Die Beziehung zwischen der Löslichkeit des Caseins und seines Basenbindungsvermögens. Die Löslichkeit des Caseins in Systemen, die das Protein und Natriumhydroxyd enthalten.* (I. vgl. Journ. Gen. Physiol. 4. 697; C. 1923. I. 97.) Vff. zeigen, daß die Löslichkeit von Casein in Ggw. von geringen Mengen von NaOH zunimmt u. zwar direkt proportional zur angewandten Caseinmenge, umgekehrt proportional zum Quadrat der durch den NaOH-Zusatz bedingten Änderung der $[\text{H}^+]$ u. unabhängig von der Menge des als Bodenkörper anwesenden unveränderten Caseins. Die Verss. wurden bei 25° ausgeführt u. erstreckten sich über Systeme aus 0,5–2 g Casein in 100 ccm u. $0,5\text{--}40 \cdot 10^{-5}$ Mol. NaOH. Es wurde mit 7 Caseinpräparaten verschiedener Herkunft gearbeitet, deren Löslichkeiten bei sehr geringen NaOH-Konz., zwar nicht sehr gut übereinstimmten, jedoch verschwanden diese Unterschiede bei höheren NaOH-Konz. Die graph. Darst. der Resultate mit der Löslichkeit des Caseins als Ordinate u. der NaOH-Konz. als Abszisse führt zu einer geraden Linien, die nicht durch den 0-Punkt des Koordinatensystems geht, sondern die Ordinate bei einem Wert von $0,14 \pm 0,01$ mg Casein-N in 10 ccm schneidet, während die Löslichkeit von isoelekt. Casein in W. bei 25° zu $0,178 \pm 0,006$ mg Casein-N in 10 ccm gefunden war. Während früher die Löslichkeit des Caseins in W. ausgedrückt wurde durch die Gleichung:

$$S = [\text{HPOH}] + [\text{HP}'] + [\text{POH}'],$$

geht aus dem Verb. des Caseins gegen NaOH hervor, daß es als 2-bas. Säure dissoziiert u. sofort als Dinatriumsalz in Lsg. geht. Da unter den angewandten Versuchsbedingungen nur die Dissoziation als Säure in Frage kommt u. die schwache bas. Dissoziation vernachlässigt werden kann, so wird

$$S = [\text{H}_2\text{POH}] + [\text{POH}''].$$

Aus der Gleichgewichtsbedingung:

$$\text{I. } [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{POH}''] = \text{Ka}_1 \cdot \text{Ka}_2 \cdot [\text{H}_2\text{POH}],$$

worin Ka_1 u. Ka_2 die beiden sauren Dissoziationskonstanten des Caseins, folgt (wenn $[\text{H}_2\text{POH}] = \text{Su} =$ der in undissoziiertem Zustand gelöste Caseinteil gesetzt wird):

$$\text{II. } S = \text{Su} + \frac{\text{Su} \cdot \text{Ka}_1 \cdot \text{Ka}_2}{[\text{H}^+]^2}.$$

Unter der Annahme, daß Su bei allen Gleichgewichtsbedingungen konstant ist, erhält man daraus den Ausdruck:

$$\text{III. } \text{Su} \cdot \text{Ka}_1 \cdot \text{Ka}_2 = \frac{S_1 - S_2}{\frac{1}{[\text{H}^+]^2} - \frac{1}{[\text{H}^+]^3}}$$

worin $\text{Su} \cdot \text{Ka}_1 \cdot \text{Ka}_2$ das Löslichkeitsprod. des Caseins darstellt, das im Mittel zu $3,4 \cdot 10^{-13}$ mg Casein-N in 10 ccm bei 25° gefunden wurde. Berechnet man mit diesem Wert aus Gleichung (II.) Su, so erhält man in allen Fällen einen nahezu konstanten Wert: 0,14 mg Casein N in 10 ccm. Bei Anwendung höherer NaOH-Konz. sind die Abweichungen von diesem Mittelwert größer. Wahrscheinlich nimmt Su bei steigender Gesamtlöslichkeit etwas ab. — Auch aus dem Basenbindungsvermögen des Caseins kann man Su berechnen u. erhält dann nahezu den gleichen Wert, nämlich 0,13 mg Casein-N in 10 ccm. Unter Berücksichtigung dieses Wertes von Su ergibt sich das Äquivalentgewicht des Caseins zu ca. 2100. An Hand der Daten der chem. Analyse des Caseins, die in der Literatur angegeben sind, diskutieren Vff. die Frage des Mol.-Gew. des Caseins. Sie halten es für zweckmäßig, vorläufig kein höheres Mol.-Gew. als das 6fache des Äquivalentgewichtes, also ca. 12800 festzusetzen. Schließlich berechnen Vff. die Dissoziationskonstante des Caseins aus seiner Löslichkeit in W. Gemäß Gleichung (II.) ergibt sich für den als Ionen gel. Anteil einer Konz. von 1,4–2,2 mg N in 1 Liter bei 25° u. daraus $\text{Ka}_1 \cdot \text{Ka}_2 = 24-26 \cdot 10^{-13}$ (bezogen auf Casein-N). Jedoch ist dieser Wert sehr unsicher, da die bas. Dissoziation des Caseins unberücksichtigt geblieben ist. (Journ. Gen. Physiol. 5. 521–54. Boston, Harvard Med. School.) OHLE.

Jacques Loeb und M. Kunitz, *Die Valenzregel und die Hofmeisterschen Reihen in bezug auf das kolloidale Verhalten der Eiweißstoffe*. I. *Die Wirkung der Säuren*. Vff. weisen nach, daß der Einfluß der Säuren auf die kolloidalen Eigenschaften der Proteine, insbesondere der *Gelatine*, unabhängig ist von der chem. Natur des Anions u. lediglich bestimmt wird durch die Wertigkeit der in der Lsg. vorhandenen Säureanionen. Die Aufstellung der Hofmeisterschen Reihen beruht auf einem method. Fehler, der in der Vernachlässigung der $[\text{H}^+]$ liegt. Vergleicht man nämlich die Wrkkg. einbas. Säuren, wie HCl, HBr, HJ, HNO_3 , Essig-, Propion- u. Milchsäure auf die Membranpotentiale, den osmot. Druck, die Quellung u. die Viscosität von Gelatinelsgg. bzw. Gelen, bei gleichem p_{H} , so findet man innerhalb der Fehlergrenzen stets die gleichen Effekte. Für starke 2-bas. Säuren, H_2SO_4 u. Sulfosalicylsäure, dagegen liegen die entsprechenden Werte beträchtlich niedriger. — Für die schwachen mehrbas. organ. Säuren, Bernstein-, Citronen- u. Weinsäure, erhält man Kurven, die sich bis zu $p_{\text{H}} = 3$ mit denjenigen der gewöhnlichen 1-bas. Säuren decken, im p_{H} -Bereich 3–4, 7, jedoch niedriger verlaufen als diese. Diese Abweichung beruht darauf, daß die schwachen mehrbas. Säuren bei $p_{\text{H}} < 3$ nur als 1-bas. Säuren dissoziieren u. oberhalb dieser Grenze auch nur in verhältnismäßig geringem Betrage 2-wertige Anionen liefern. Über die Theorie dieser Vorgänge u. die Arbeitsmethoden vgl. frühere Arbeiten. (Journ. Gen. Physiol. 5. 665 bis 691. New York, ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) OHLE.

Jacques Loeb und M. Kunitz, *Die Valenzregel und die Hofmeisterschen Reihen in bezug auf das kolloidale Verhalten der Proteine*. II. *Der Einfluß der Salze*. (I. vgl. vorst. Ref.) Auf Lsgg. isoelekt. *Gelatine* oder Gele derselben haben Neutralsalze keinen Einfluß. Derselbe tritt erst zutage bei Lsgg. der *Gelatine*-salze, z. B. des Chlorids, dessen Lsgg. ein p_{H} von 3,8 zeigen. In solchen Lsgg. bewirken die Neutralsalze eine Herabsetzung der Membranpotentiale, des osmot. Drucks, des Quellungsvermögens u. der Viscosität. Auch in diesem Falle wirken die Salze mit einwertigen Anionen bei gleicher mol. Konz. alle gleich stark. Die Wertigkeit des Kations spielt keine Rolle, sofern die Molarkonz. der Anionen ident. sind. Dagegen ist der Effekt von Salzen mit 2-wertigen Anionen durchgehend geringer, aber ebenfalls untereinander von gleicher Größenordnung, sofern

es sich um die Salze starker Säuren handelt. Für Salze schwacher mehrbas. Säuren erhält man Werte, die zwischen diesen beiden Grenzen liegen. Alle früheren Arbeiten über dieses Gebiet sind bedeutungslos, wenn die $[H^+]$ bei den Verss. unberücksichtigt geblieben ist. (Journ. Gen. Physiol. 5. 693—707. New York.) OHLE.

G. L. Foster und Carl L. A. Schmidt, *Die Trennung der Hexonbasen aus einigen Eiweißhydrolysaten durch Elektrolyse*. Bei Durchleiten eines direkten Stromes durch die hydrolyt. Spaltprodd. von Casein, Gelatine, Fibrin u. roten Blutkörperchen wandern die bas. Aminosäuren zur Kathode. Wird die Azidität der Eiweißhydrolysate auf $pH = 5,5$ gehalten, so wandern Arginin, Histidin u. Lysin in ungefähr der gleichen Geschwindigkeit zur Kathode, wie ihrer Menge oder Konz. im Hydrolysat entspricht. Bei einer pH von 7,5 wandern nur Arginin u. Lysin, Histidin bleibt im Mittelteil des App. unverändert. (Journ. Biol. Chem. 56. 545—53. Berkeley, California Univ.) ARON.

Arthur W. Thomas und Alexander Frieden, *Die Gelatine-Gerbstoffreaktion*. Gelatine wird durch Gerbsäure vollständig gefällt, wenn letztere in der Fällungslsg. mindestens 100% im Überschuß ist. Der gebildete Nd. ist in überschüssiger Gerbsäure unl. Bei der Fällung soll pH 3,5—4,5 sein. Die entsprechenden Konz. für verschiedene Gerbstofflsgg. werden angegeben. Ggw. neutraler Elektrolyte erhöht pH , Rühren während der Fällung hat kaum Einw. auf dieselbe. (Ind. and Engin. Chem. 15. 839—41. New York [N. Y.]) GRIMME.

E. Biochemie.

Fred Vlès, G. Achard und Dj. Prikelmaier, *Über einige physikalisch-chemische Eigenschaften des Seeigelees*. Bei der Kataphorese des Zellinnern von mace-rierten Eiern von Paracentrotus lividus zeigte eines der wichtigsten Bestandteile des Protoplasmakomplexes pH 5,0—5,8, was seinem isoelekt. Punkt entsprach. Das Gleichgewicht des Eiinnern scheint sich auf diesen isoelekt. Punkt des wichtigsten Bestandteiles einzustellen. Jede Schwankung von pH im Zellinnern führt zu einer Steigerung der physikal.-chem. Eigenschaften des kolloidalen Proteins. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1179—81.) LEWIN.

A. L. Herrera, *Über die Nachahmung von Protoplasma und Chromosomen*. Die bekannten Nachahmungen organ. Gebilde werden erzielt, indem man eine deshydrierende Substanz, wie absol. A., auf eine Schicht tropfen läßt, die aus 150 g Na-Silicat, 200 g dest. W. u. 10 g Elfenbeinschwarz besteht. Im Diffusionsfelde bilden sich kernhaltige Zellgebilde. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 508—10.) LEWIN.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

G. M. Kraaij und L. K. Wolff, *Über die Lipoidabspaltung durch Bakterien*. I. Mitt. Einzelne Bakterien, wie Typhus-, Coli- u. Dysenteriebacillen spalten weder Fett noch Lecithin, während Bacillus prodigiosus, pyocyaneus, fluor. liquefaciens Fette u. Lipoide spalten. Der Staphylococcus aureus wiederum spaltet nur Fett. Zwischen Hämolysen u. Lipoidolyse fanden Vff. keinen Zusammenhang. Bei der Spaltung des Lecithins in den Nährböden waren titrierbare Fettsäuren nicht nachzuweisen. Daher fehlt denn auch die haemolyt. Wrkg. Cholesterin wird durch Bacillus pyocyaneus, Lanolin durch Staphylococcus pyogenes gespalten. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 624—25.) LEWIN.

Margaret B. Mac Donald, *Die Synthese von „Bios“ durch Hefe, die in einer Lösung aus gereinigten Nährstoffen gewachsen ist*. Extrakte verschiedener Hefearten, die in Lsgg. von reinem Zucker u. anorgan. Nährsalzen in dest. W. gezüchtet waren, enthalten „Bios“, d. h. fördern ihrerseits das Wachstum geringer Mengen in die Nährlsgg. gebrachter Hefezellen. Die das Hefewachstum fördernde Substanz

„Bios“) kann daher von der Hefe synthet. gebildet u. in den Hefezellen aufgespeichert werden. Da Vitamine Nährstoffe sind, die das Tier nicht zu bilden vermag, Hefe aber „Bios“, wenn auch mühselig zu bilden vermag, so ist es nicht berechtigt, das „Bios“ unter die Vitamine einzuordnen; es ist kein für die Hefe unentbehrlicher Nährstoff, da es ja beim langsamen Wachstum der Hefezellen in einer aus gereinigten Stoffen bestehenden Nährlsg. gebildet wird. (Journ. Biol. Chem. 56. 489–99. Johns Hopkins Univ., Baltimore.) ARON.

Albert Frouin und Maylis Guillaumie, *Über das Fehlen freier Fettsäuren im Tuberkelbacillus*. Im Gegensatz zu anderen Autoren fanden Vff. keine freien Fettsäuren u. erklären deren angebliches V. durch Verseifung im Verlaufe des Verf. (C. r. soc. de biologie 89. 319–20.) LEWIN.

Albert Frouin und Maylis Guillaumie, *Über den Mineralstoffwechsel des Tuberkelbacillus. Über die begünstigende oder hemmende Wirkung der Salze seltener Erden und der Eisensalze*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 756; C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1471; C. 1920. III. 695. 803 u. vorst. Ref.) Die seltenen Erden steigern das Wachstum der Kulturen bei neutraler Rk. des Nährbodens, setzen es herab bei nicht neutraler Rk. Fehlt Glycerin im Glucose enthaltenden Substrat, so schwankt die Wrkg. der seltenen Erden mit der Konz. des Zuckers u. der Rk. Y-Salze steigern in einem Nährboden mit 5 g Zucker pro Liter das Wachstum der Kultur bei nicht neutraler Rk. ($p_H = 5,8$) u. verlangsamen das Wachstum bei neutraler Rk. ($p_H = 7$). In Ggw. von 20 g Zucker pro Liter vermindern Y-Salze den Ertrag bei jeglicher Rk. Fe-Salze steigern den Ertrag im Glycerin-Glucose-Substrat bei jeder Rk. Bei Fehlen von Glycerin steigern Fe-Salze in Ggw. von 5 u. 20 g Glucose pro Liter den Ertrag bei saurer Rk. ($p_H = 5,6$) u. setzen ihn herab bei neutraler Rk. ($p_H = 7,2$). (C. r. soc. de biologie 89. 382–83.) LEWIN.

A. Damboviceanu und A. Josif, *Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Entwicklung der Diphtheriebacillen*. Das Optimum der Entw. liegt zwischen $p_H = 7,3$ u. 8,3. Mit zunehmender Alkalinität sinkt die Toxizität. (C. r. soc. de biologie 88. 1343–47. Bukarest.) LEWIN.

Marie Molliard, *Über die Bedingungen für die Bildung der Conidien bei Sterigmatocystis nigra*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 87. 967; C. 1923. I. 1401.) Bestimmt wird die B. der Conidien durch Fehlen von P bei gleichzeitigem Überschuß an K. (C. r. soc. de biologie 176. 1857–59.) LEWIN.

4. Tierphysiologie.

Raymond G. Hussey und William R. Thompson, *Die Wirkung radioaktiver Strahlungen und Röntgenstrahlen auf Enzyme. I. Die Wirkung der Strahlungen von Radiumemanation auf Lösungen von Trypsin*. Die Radiumemanation wurde in Glascapillaren zur Anwendung gebracht, die in die Fermentlsg. eingetaucht wurden u. deren Wandstärke (ca. 0,1 mm) den Austritt der α -Strahlen verhinderte, so daß nur β - u. γ -Strahlen zur Wrkg. gelangten. Die Inaktivierung des Trypsins wurde an seiner Wirksamkeit auf 3%ig. Gelatinelsg. von $p_H = 7,4$ bei 34° nach der Viscositätsmethode nach NORTROP (Journ. Gen. Physiol. 5. 353; C. 1923. III. 791) gemessen. Während der Bestrahlung betrug die Temp. 4–6°. Die Trypsinlsgg. wurden hergestellt aus Fairchilds Trypsinpulver (1 g in 50 ccm W.) nach einer Stde. filtriert. Für die Best. wurde 1,5 ccm dieser Lsg. mit 0,2-m. NaCl-Lsg. auf 80 ccm verdünnt, sodaß auf 0,5 ccm über 3 Trypsineinheiten kommen. Die Inaktivierung des Trypsins durch die Strahlen der Radiumemanation läßt sich quantitativ verfolgen. Die prozentuale Abnahme der Trypsinaktivität ist eine Funktion des Prod. aus 2 Variablen, der Strahlungsintensität u. der Bestrahlungsdauer. Da die Strahlungsintensität nicht konstant ist, muß für ihre Abnahme eine Korrektur eingeführt werden, die sich aus der Zerfallsgeschwindigkeit der Radiumemanation be-

rechnen läßt. Der Verlauf der Inaktivierung erweist sich als eine monomolekulare Rk. Die Geschwindigkeitskonstante kann aus der Exponentialfunktion:

$$k = \frac{\lambda \ln \frac{Q_0}{Q}}{E_0 (e^{-\lambda t} - 1)}$$

mit guter Genauigkeit berechnet werden, worin λ die Zerfallskonstante der Radiumemanation, Q_0 die Trypsineinheiten vor der Bestrahlung, Q dieselben nach der Bestrahlung, E_0 die anfängliche Strahlungsenergie u. t die Bestrahlungsdauer bedeuten. — Die wirksamen Strahlen scheinen die β -Strahlen zu sein. Mit Röntgenstrahlen aus einer Coolidgeöhre, die mit 140000 Volt u. 4 Milliamp. gespeist worden war, wurden keine Rkk. erzielt. Dagegen zeigte sich eine deutlich zerstörende Wrkg., wenn die Spannung auf 56000 Volt herabgesetzt u. die Stromstärke auf 10 Milliamp. erhöht wurde. Mit γ -Strahlen allein wurde bei Anwendung von 2000 Millicuriestunden der gleiche Effekt erzielt wie von β -Strahlen mit 150 Millicuriestunden. Konz. Trypsinlsgg. werden durch die Strahlung nicht merklich beeinflusst. Dadurch wird die radiochem. Zers. des Trypsins in Parallele gesetzt zur Hitzeinaktivierung (vgl. NORTHROP, Journ. Gen. Physiol. 4. 261; C. 1922. I. 766). (Journ. Gen. Physiol. 5. 647—59. New York, Memorial-Hosp. u. CORNELLUNIV.) OHLE.

W. Denis und Julia Goddard, *Eine Untersuchung der anorganischen Bestandteile des Blutes bei experimenteller Nephritis*. Analyt. Unters. des Blutes u. Serums von Kaninchen mit Urannephritis ergaben, eine beträchtliche Zunahme des Nicht-eiweiß-N, aber verglichen mit der Zus. des Blutes n. Tiere keine konst. Retention irgend eines anorgan. Ions, mit Ausnahme des SO_4 bei den Tieren mit hohen Urangaben. (Journ. Biol. Chem. 56. 473—81. New Orleans, Terlane Univ.) ARON.

Alf. Quinquand, *Über die Vermehrung des Harnstoffs im Blute nach Erregung des Nervus splanchnicus*. Die Erhebung des Harnstoffpiegels im Blut nach Splanchnicusreizung beruht auf einer Wrkg. auf die Nieren. Infolge Vasokonstriktion sinkt das Vol. der Nieren, u. die renale Sekretion hört auf. Nach Durchschneidung der die Niere versorgenden Nerven steigt auch der Harnstoffspiegel, u. zwar infolge gesteigerter Nebennierensekretion. (C. r. soc. de biologie 88. 1242—43.) LEWIN.

L. J. Simon und E. Aubel, *Ist Brenztraubensäure ein Endprodukt der Glykolyse?* Auf Grund des negativen Befundes im Blute während der Glykolyse wird die Frage verneint. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1925—27.) LEWIN.

Albert Berthelot, *Untersuchungen über Brenztraubensäure als Faktor bei der Anaerobiose*. (Vgl. BERTHELOT u. OSSART, C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 792; C. 1922. I. 761) Bacillus aminophilus produziert Brenztraubensäure in erheblicher Menge. Es bestätigte sich nun in weiteren Vers., daß Brenztraubensäure für das Wachstum von Anaerobiern eine wichtige Rolle spielen kann. Bacillus perfringens, sporogenes, putrificus usw. wuchsen an freier Luft auf einem Substrat, das eine K-Brenztraubensäure-Verb. mit Glucose enthielt. Brenztraubensäure scheint hier die wichtigste reduzierende Substanz zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1929—32.) LEWIN.

J. Ducuing, J. J. Rouzaud und C. Soula, *Cholesterinaemie und Diabetes*. Es wird im Tiervers. nachgewiesen, daß die Hypercholesterinaemie der Diabetiker nicht mit den endokrinen Störungen im Pankreas zusammenhängt. (C. r. soc. de biologie 88. 1263—64. Toulouse.) LEWIN.

Roger Fischer, *Über die Elektrophorese des Serums und die Richtung der Wanderung des Globulin-Albuminkomplexes*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 88 662; C. 1923. III. 1041.) Die Globuline wandern nach dem positiven, Albumin nach dem negativen Pol. Die Proteine wandern im elektr. Felde, u. zwar bewegt sich der ganze Proteinkomplex nach dem positiven Pol. Eine Trennung erfolgt nur

durch Abstoßung des Albumins u. Entladung des Globulins. (C. r. soc. de biologie 88. 1251—53.)

LEWIN.

K. G. Dernby und **L. E. Walbum**, *Studien über die Bildung des Diphtherietoxins*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 1177; C. 1923. III. 457.) Die Diphtheriebacillen üben in Bouillonkultur eine deutliche proteolyt. Wirksamkeit aus. Parallel mit der Proteolyse, wahrscheinlich als eine Folge derselben, sinkt die [H]. Die Toxizität steigt anfangs u. nimmt mit fortschreitender Proteolyse wieder ab. Diese spontane Toxinzerstörung beruht wahrscheinlich auf proteolyt. Vorgängen u. nicht auf der Erhöhung der Alkalinität. — Gutes Wachstum der Diphtheriebacillen wird durch Ggw. reichlicher Mengen tiefgespaltener Eiweißabbauprod. im Nährboden gewährleistet. Dagegen findet eine starke Toxinb. nur statt, wenn Albumosen oder höhere Peptide anwesend sind, z. B. aus Wittepepton, Martinpepton u. Douglas-Hartley-Bouillon. Peptone, die hauptsächlich tiefgespaltene Eiweißabbauprod. enthalten, liefern nur sehr wenig Toxin. — Die momentane Schwächung des Toxins im sauren Gebiet kann durch Neutralisation wieder teilweise aufgehoben werden. — Proteolyt. Enzyme wie Trypsin, Erepsin u. die sekundären Proteasen (Tryptasen) von Leukozyten, Hefe, *B. prodigiosus*, *B. pyocyaneus* u. von den Diphtheriebacillen selbst, zerstören oder schwächen das Toxin sehr schnell ab. — Sowohl zerquetschte Bacillen als auch das Toxin können autolysieren. Allerdings nur sehr schwierig. Optimum bei pH 5—6. In der filtrierten Diphtheriebouillon sind nur sehr schwache proteolyt. Wrkkg. zu beobachten. Gelatine wird nicht angegriffen, Peptone u. Glycylglycin werden nur in sehr kleinem Umfange gespalten. Optimum bei pH 7—8. In zerriebenen u. autolysierten Diphtheriebacillen konnten schwach wirksame, sekundäre Proteasen festgestellt werden, die Gelatine, Pepton u. Glycylglycin spalten können. Optimum bei pH 6—8. Die früher beobachteten Toxizitätserhöhungen durch Zusatz von Bouillon wurden bestätigt, z. B. wenn fertiges Toxin oder ein Extrakt aus autolysierten Diphtheriebacillen mit Bouillon oder Pepton vermischt wird. Die Giftigkeit steigt zuerst, durchläuft nach 5—20 Stdn. ein Maximum u. sinkt dann wieder parallel mit der Zunahme des Amino-N. Mit Pae. extrahierte Fettsubstanzen aus fertigem Toxin oder aus autolysierten Diphtheriebacillen zeigen keine Giftwrkg. — Tetanusbacillen zeigen größere proteolyt. Wrkkg. als die Diphtheriebacillen in Bouillonkultur, besitzen auch stärkere Enzyme. Das Tetanustoxin wird weniger schnell vom Trypsin zerstört als Diphtherietoxin. Die eignen Enzyme der Tetanusbacillen scheinen das Toxin nicht anzugreifen. Die beiden Toxine dürften also verschiedener Natur sein. — Bezüglich der Natur des Diphtherietoxins nehmen Vff. auf Grund des vorst. Versuchsmaterials den Charakter von höheren Eiweißabbauprod. oder Verbb. mit denselben an. — Schließlich entnehmen Vff. aus ihren Verss. Hinweise auf die Bildungsweise des Toxins. Es ist kein o. Stoffwechselfprod., da seine B. nicht mit dem Wachstum parallel geht. Ebenso muß auch die B. auf einem anormalen Stoffwechselwege ausgeschlossen werden. Ferner kann es nicht als ein postmortales Autolyseprod. aufgefaßt werden, da die autolysierten Bacillen nur verhältnismäßig wenig giftig sind. Vff. nehmen daher an, daß die B. der Toxine außerhalb der Bacillenleiber stattfindet u. zwar, daß die von den autolysierten Diphtheriebacillen gelieferten proteolyt. Enzyme, die in der Nährbouillon vorhandenen Albumosen u. Peptone in spezifischer Art angreifen, wobei intermediär die Toxine entstehen. (Biochem. Ztschr. 138. 505—60. Kopenhagen, Staatl. Serum-Inst.)

OHLE.

Otto Mezger, *Der jetzige Stand der Vitaminforschung*. Allgemeinverständliches Übersichtsreferat. (Umschau 27. 609—13. Stuttgart.)

ARON.