

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Ernst Jänecke, *Über Le Chateliers „neue“ geometrische Darstellung*. Entgegnung (vgl. LE CHATELIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1501; C. 1923. I. 562) in der Prioritätsfrage der geometr. Darst. der Löslichkeitsbeziehungen reziproker Salzpaare. (Chem.-Ztg. 46. 771. 1922.) JUNG.

Jean Timmermans, *Neue Experimentaluntersuchungen über die Dichte von Flüssigkeiten unter 0°*. Vf. setzt seine früheren Unterss. (vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 205; C. 1912. II. 472) unter Anwendung der gleichen Untersuchungsmethoden fort. Für NH_3 , PCl_3 , C_2H_5Br , CS_2 , C_2H_5CN , C_2H_5OH u. $n-C_3H_7OH$ bestimmt er die D_0 sowie die der Formel $D_t = D_0 - \alpha t \pm \beta t^2 \dots$ entsprechenden Konstanten, die D_{-273} -Werte sowie die der Formel:

$$D_T = D_{-273} - \alpha T \pm \beta T^2 \dots$$

entsprechenden Konstanten, die Diameter Δ_{-273} u. die der Formel:

$$\Delta_T = \Delta_{-273} - \alpha T \pm \beta T^2 \dots$$

entsprechenden Konstanten, die spezif. Volumina für 0° u. die der Formel:

$$V_t = V_0 - \alpha t \pm \beta t^2$$

entsprechenden Konstanten u. schließlich die Dilatationskoeffizienten $-\alpha t \pm \beta t^2$. Die Messungen stimmen gut mit denen von CRAGOL u. HARPER (Publication of Bureau of Standards, Washington 420) u. TAYLOR überein. Die Messungen von SEITZ, ALTERTHUM u. LECHNER (Ann. der Physik [4] 49. 85; C. 1916. I. 823) zeigen systemat. Abweichungen, die Vf. durch die verschiedenen Skalen der Berliner Reichsanstalt einerseits u. des Laboratoriums in Leiden sowie des Bureaus of Standards andererseits deutet. Die Messungen von KÖRBER (Ann. der Physik [4] 37. 1014; C. 1912. I. 1650) sind nur angenähert richtig.

Das Gesetz vom geradlinigen Diameter gilt bei tiefen Temp. nicht. Die Abweichungen nehmen schrittweise zu. Vf. bestätigt von neuem die Richtigkeit der empir. Beziehung $D_{max.} / D_{krit.} = D_{krit.} / D_{theor.}$. $D_{max.}$ ist die maximale D. für -273° extrapoliert, $D_{krit.}$ ist die krit. D. u. $D_{theor.}$ ist die D., die die Fl. bei krit. Temp. u. Druck haben würde, wenn sie den Gasgesetzen folgen würde. Mittels dieser Regel errechnet Vf. den Faktor der Assoziation bei der krit. Temp. für einige Substanzen. Nur für NH_3 (1,07), *Propionitril* (1,14) u. *Acetonitril* (1,18) weichen die Werte nennenswert von 1 ab. (Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 299 bis 306. Brüssel, Univ.) LINDNER.

W. Herz, *Die Berechnung des Molekulgewichtes von assoziierten und nicht assoziierten Flüssigkeiten aus den kritischen Größen*. Die von D. BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 606 [1909]) aufgefundene Beziehung $M = 11,4 d \cdot \frac{T_k}{p_k \left(2 - \frac{T}{T_k}\right)}$

(M = Mol.-Gew., d = D. bei der absolut gezählten Temp. T , p_k = krit. Druck u. T_k = krit. Temp.) prüft Vf. an Hand der nicht assoziierten Fl. *Äthylacetat*, *Ä.*, *Chlorbenzol*, *Heptan* u. $SnCl_4$. Die Formel liefert für niedrige Temp. etwas zu hohe, für höhere Temp. genaue, für noch höhere Temp. etwas zu tiefe Werte. Das beste Verhältnis T/T_k liegt zwischen 0,67 u. 0,90. Bei den assoziierten Fl. CH_3OH , A. u. CH_3COOH sind die Mol.-Gew. bei niedrigen Temp. erheblich zu

groß. Erst oberhalb des Kp. unter n. Druck ergibt sich das richtige Mol.-Gew. T/T_1 liegt dann zwischen 0,94 u. 0,98. Auf die krit. Temp. darf die BERTHELOTsche Formel nicht ausgedehnt werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 394–95. Breslau, Univ.)

LINDNER.

M. Geloso, *Adsorptionsisothermen der Salze für das Mangandioxyd*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1629; C. 1922. III. 1326.) Gleich dem dreiwertigen Fe werden auch Cu u. Ni gefällt, wenn man die sd. Lsg. von $MnSO_4$, welche diese Metalle enthält, durch Ammoniumsulfat fällt. Auch das bereits gefällte Mangansuperhydroxyd adsorbiert Ferrisalze. Bezeichnet man mit C die Konz. der noch gel. bleibenden Anzahl Millimol des Salzes pro Liter u. mit γ die Anzahl Millimol, die von einem Millimol der gesamten festen Phase adsorbiert werden, so erhält man gerade Linien, wenn man $\log C$ als Abszissen u. $\log \gamma$ als Ordinaten aufträgt. Die Adsorption gehorcht also der Freundlichschen Isotherme $\gamma = K \cdot C^m$, wo $m < 1$ ist. Die Geraden verlaufen für die 3 Metalle einander nahezu parallel. m ist somit nahezu unabhängig von der Natur des adsorbierten Stoffes u. von der Oberfläche des Adsorbens. K ist dagegen von beiden Faktoren abhängig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1884–87.)

BÖTTGER.

Edwin H. Hall, *Eine Elektronentheorie der elektrischen Leitfähigkeit in Metallen*. (Vgl. Proc. National Acad. Sc. Washington 7. 98; C. 1922. I. 607.) Im Vorliegenden wird eine früher (Proc. National Acad. Sc. Washington 3. März 1917) vorgebrachte Theorie modifiziert u. erweitert; auf eine ausführliche Begründung wird verzichtet u. nur Widerspruchslosigkeit mit der Erfahrung als Auswahlprinzip der Annahmen aufgestellt. Die Grundzüge der Theorie sind die folgenden: Intakte Metallatome erfahren dank ihrer Härte u. Symmetrie in den gewöhnlichen aufgeprägten elektr. Feldern keine merkliche Polarisierung oder Orientierung. Ionen bilden sich aus Atomen durch Verlust eines Elektrons in der äußersten Schale u. sind infolgedessen unsymmetr., polarisiert u. orientierbar im elektr. Feld. Ihr Verh. im elektr. Feld ähnelt dem magnet. Teilchen im magnet. Feld bzw. dem elektr. Dipole. Atome u. Ionen haben eine mittlere kinet. Rotationsenergie, die proportional der absol. Temp., aber von viel kleinerer Größenordnung ist als die translator. Schwingungsenergie. Die Orientierung eines Ions erfolgt langsam im Vergleich zur Periode der translator. Schwingung. Die durch Verlust eines Oberflächen-elektrons entstehende Lücke, die das Ion kennzeichnet, muß von einem Elektron getroffen werden, um zur Wiederherstellung des atomaren Zustandes zu führen. Dieser Zustand muß nicht notwendigerweise eintreten, da das herannahende Elektron, analog einem Kometen an der Sonne, auch vorbeifliegen kann. Infolgedessen braucht Atombildung durch Aufnahme freier Elektronen kein häufiger Vorgang zu sein, sondern wird gewöhnlich durch Aufnahme von Elektronen von Nachbaratomen stattfinden. Das äußere elektr. Feld wirkt normalerweise derart orientierend auf die Ionen, daß sich die Lücken wie positive Ladungen in der Richtung der Feldkraft bewegen, während sich der Rest der Elektronenschale als Ganzes in umgekehrter Richtung bewegt. So ergibt sich der elektr. Strom. Vf. zeigt, daß seine Annahmen mit dem Ohmschen Gesetz verträglich sind, zunächst soweit die Leitfähigkeit der „assozierten“ Elektronen (k_a) in Frage kommt. Die empirisch gefundene Temp.-Abhängigkeit des Leitvermögens, die weit entfernt ist von einer strengen umgekehrten Proportionalität zur Temp., erklärt Vf. als Wrkg.-zweier entgegengesetzt gerichteten Ursachen: Vergrößerung des Widerstandes in weit höherem Maße, als der Temp.-Steigerung entspricht, u. Verkleinerung durch Zunahme der Ionenzahl. Näheres im Original. (Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 307–13. Okt. 1922. HARVARD Univ.)

KYROPOULOS.

Edwin H. Hall, *Eine Theorie des Halleffekts und des verwandten (Ettings-*

hausen-)Effekts für verschiedene Metalle. Vf. gibt einen kurzen Überblick über die Natur des Hall-, Etingshausen-, Nernst- u. Leduceffekts u. deutet, Bezug nehmend auf seine früheren Arbeiten, eine Theorie des negativen Halleffekts für Cu, Au, Ag, Al, Ni, Pd u. Pt an vom Standpunkte seiner dualen Theorie der elektr. u. Wärmeleitfähigkeit. Im Sinne dieser Theorie wird auch der Halleffekt durch freie u. gebundene Elektronen bewirkt; seine Umkehr wird veranschaulicht, jedoch eine Erklärung dafür nicht gegeben. Die Berechnung der Hallkoeffizienten selbst stützt sich auf Beobachtungen. Abkühlung bzw. Erwärmung beim Etingshauseneffekt wird mit Atombildung bzw. Ionenbildung erklärt. Die Ergebnisse der Berechnung der Effekte, deren Grundformeln z. T. gar nicht angegeben werden, zeigen etwa dieselben Abweichungen voneinander, wie die Messungen. (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 41—46. HARVARD-UNIV.) KYROPOULOS.

Edwin Bidwell Wilson, *Das elektrische Leitvermögen; Halls Theorie und Perkins Phänomen*. Vf. betrachtet zunächst krit. die bisher vorgebrachten Theorien der metall. elektr. Leitfähigkeit, insbesondere die Theorie der freien Elektronen u. weist hier auf die Schwierigkeit der Anwendung des Begriffs der freien Weglänge aus der kinet. Gastheorie auf die Elektronenbewegung in Metallen. Aus einer übersichtsweisen quantitativen Betrachtung der Anziehungsverhältnisse zwischen Ionen u. Elektronen im Metall ergeben sich ellipt. Bahnen der Elektronen um die Ionen u. erst bei Entfernungen von über 100—200 Atomburchmessern beider besteht die Möglichkeit, von einer freien Weglänge der Elektronen zu sprechen. Diese Schwierigkeit sieht Vf. noch am wenigsten in HALLS dualer Theorie, die den Hauptanteil der Leitung der Ionen u. nur einen kleinen Teil den freien Elektronen zuschreibt. Eine Stütze dieser Theorie sieht Vf. in der von PERKINS (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 363. [1922]) experimentell an Graphitstreifen beobachteten Erscheinung, daß Zufuhr negativer elektr. Ladungen das Leitvermögen vermindert, während es nach der freien Elektronentheorie vergrößert werden mußte. PERKINS fand weiter, daß Zufuhr positiver Ladungen das Leitvermögen vergrößert. Die Zufuhr negativer Ladungen würde folgerichtig die Rückbildung von Atomen aus Ionen begünstigen u. müßte im Sinne von HALLS Theorie die Zahl der Hauptleiter, der Ionen, vermindern. Der Effekt müßte bei stark ionisierten Stoffen geringer sein als bei schwach ionisierten, was in der Tat von PERKINS insofern gefunden wurde, als er bei Au Null war. (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 135 bis 140. HARVARD-School, Boston.) KYROPOULOS.

G. Baborovský, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Ionenhydratation. Die Hydratation des Lithiumions*. In der unter diesem Titel erschienenen Arbeit (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 229; C. 1923. III. 1250) ist ein Rechenfehler unterlaufen. Die mitgeteilten Tabellen werden richtiggestellt, u. es ergibt sich dann, daß sich das Li-Ion mit ungefähr 22 Molekülen H_2O verbindet unter der Annahme, daß das Cl⁻-Ion nicht hydratisiert ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 533—34. Brno.) REGLIN.

Arthur A. Noyes und H. A. Wilson, *Die thermische Ionisation gasförmiger Elemente bei hohen Temperaturen. Eine Bestätigung der Theorie von Saha*. (Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 303—7. 1922. — C. 1923. III. 1250.) KYR.

Pierre Auger, *Über in einem Gas durch X-Strahlen erzeugte sekundäre β -Strahlen*. Vf. untersucht die β -Strahlenbahnen in N, Cl, J, A nach der WILSON'schen Methode durch Photographie in zwei zu einander senkrechten Richtungen. Zur Erzielung geradliniger Bahnen wurde mit H verd. 50% der Bahnen in N bilden mit dem X-Strahl Winkel von 80° bis 100°. Bei den schwereren Atomen ist die Konz. um die senkrechte Richtung weniger markant. In Cl, J, A sieht man vom Anfang der Bahn in anderer Richtung eine tertiäre, weiche β -Strahlung ausgehen, deren Geschwindigkeit nur vom Atom abhängt. Sie entsteht durch Absorption der

charakterist. Strahlung, die beim Übergang eines Außenelektrons auf den Platz des Sekundärstrahlelektrons emittiert wird. Die Wiederholung des Prozesses führt zu einem quaternären β -Strahl, den Vf. bei J beobachtet zu haben glaubt. Gewisse Eigentümlichkeiten der Bahn lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß die charakterist. Strahlung nicht immer im eignen Atom absorbiert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 169—71.)

RICHTER.

A. A. Guntz, *Über das phosphoreszierende Zinksulfid*. Vf. hat früher Unterschiede in der Phosphoreszenz von Blende u. Wurtzit beobachtet (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1356; C. 1922. III. 698). Ersetzt man nun einen Teil des ZnS durch CdS, das mit Wurtzit isomorph ist, so tritt schon bei geringen Konz. (2%) eine Begünstigung der Emissionsdauer des ZnSCu-Phosphors ein, die auf die Unterdrückung der Blendeform zurückzuführen ist. Bei 12% CdS wird die Emissionsfarbe des ZnSCu-Phosphors zitronengelb, bei 20% orangefarben, bei 30% rot. In den üblichen Schwermetallkonz. von höchstens 1% ist Cd ohne Wrkg. Diese auffallende Erscheinung beruht, wie eine Betrachtung der Absorptionsspektren erkennen läßt, auf der mit wachsendem Cd-Gehalt steigenden Absorption der stärker brechbaren Teile des Spektrums u. einer damit parallel gehenden Verschiebung der Erregungsstellen. Ferner ist nach Ansicht des Vf. zu berücksichtigen, daß das CdS auch für das emittierte Phosphorenczlicht nicht mehr völlig transparent ist. Die neuen Phosphore besitzen den Vorteil, auf künstliches, an aktin. Strahlen armes Licht anzusprechen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 479—82.)

RICHTER.

B. Levailant, *Fluorescenz und Photochemie*. Die fluoreszierenden 0,02%ig. Lsgg. von Uranin, Eosin, Erythrosin, Methylenblau, Thionin, Neumethylenblau, Thiocarmin, Meldolablau in Glykol, Glycerin, Erythrit, Mannit, Glucose, Seignettesalz-Lsg. entfärben sich bei Luftabschluß im Bogenlicht unter B. von Leukoverbb., die sich an der Luft wieder oxydieren; schlecht verläuft die Reoxydation mit Rose bengale u. Magdalarot. Während Essigsäure u. Methylenblau im Licht nur langsam reagieren, entwickelt sich mit wss. Oxalsäure unter Entfärbung CO₂. Auch Oxysäuren, salzsaures Hydroxylamin u. Phenylhydrazin begünstigen die photochem. Red. von Methylenblau. Während eine belichtete wss. Lsg. von Uranin sich bei Luftzutritt rasch zers., ist sie bei Luftabschluß beständig. Diese Beobachtungen stehen mit der Auffassung von PERIN im Einklang, wonach die Wrkg. des Lichts auf die fluoreszierende Verb. in der Überführung in einen krit. Zustand besteht, aus dem das Mol. entweder unter Lichtemission in den Anfangszustand zurückkehrt oder in chem. Rk. in andere Moll. übergeht. Fuchsin, Tartrazin, Malachitgrün, Indigocarmin, die nicht fluorescieren, ferner die fluoreszierenden Rhodamine verändern sich in Glycerin am Licht nicht. Konzentriertere Lsgg. von Uranin (1:500) verändern sich auch bei andauernder Belichtung nicht. Die Red. der Thiazine u. Oxazine, ferner von Indigocarmin u. Malachitgrün in Glycerin erfolgt auch unter dem Einfluß von Wärme. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 398 bis 401.)

RICHTER.

W. Albert Noyes jr., *Über Belichtungserscheinungen in Jod. Eine Bestimmung des Ionisationspotentials des Jods*. Vf. zeigt in Anlehnung an frühere Arbeiten (GIBSON und NOYES, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1255; C. 1922. I. 170. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2091; C. 1923. III. 179), daß die dort aufgestellte Theorie auch bei einem elektronegativen Gase von der Art des J anwendbar ist. Als wahrscheinlichsten Wert für das Ionisationspotential des Jods fand Vf. $10,0 \pm 0,2$ Volt. Das ergibt 8,4 Volt für das Atom u. würde einer Wellenlänge von 1472 Å entsprechen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 337—42. Chicago [Ill.]) ULMANN.

E. Schiebold, *Erfahrungen über röntgenographische Drehspektrogramme*. Vf. erläutert das Wesen des auf experimentelle Anordnungen von DE BROGLIE, WAGNER u. SEEMANN zurückzuführenden Drehspektralverf., das von POLANYI bei der röntge-

nograph. Unters. von Metallen verwendet wurde. Die Ausführung u. Auswertung der Spektrogramme wird geschildert u. am Beispiel des monoklinen Feldspates erläutert. Das Raumgitter für diesen ist basiszentriert, die Raumgruppe C_{2h}^2 . Als Kantenlängen des monoklinen Elementarkörpers ergeben sich bei Adular $a = 8,57 \text{ \AA}$, $b = 13,01 \text{ \AA}$, $c = 7,23 \text{ \AA}$ mit $\beta = 116^\circ 07'$; darin sind 4 Moleküle $KAlSi_3O_8$ enthalten. An analogen Drehspektrogrammen der Plagioklase ersieht man die Isomorphie der Gruppe. — Die Methode ist im Gegensatz zur Debye-Scherreremethode auch bei niedrigsymmetr. Krystallsystemen leicht anwendbar. Es besteht ein Zusammenhang mit den Faserdiagrammen von HERZOG, BECKER, JANCKE u. POLANYI, deren Auswertung eine analoge ist. (Ztschr. f. Krystallogr. 57. 579—80.) SPA.

B. Anorganische Chemie.

H. Steinmetz, *Die Krystallform des Eises*. Vf. unternahm goniometr. Messungen an Reifkrystallen, die in becherförmigen hexagonalen Dekrescenzpyramiden aus stufenförmig übereinander gelegten Leisten in den Höhlen des Tennengebirges auftreten. Der Rand der Becher ist von der hexagonalen Basis, die Stufen sind aus Basis u. Prisma gebildet; selten sind zwischen diesen auch andere Flächen zu beobachten. In einem Falle gelang es, eine vorzüglich spiegelnde Pyramidenfläche zu finden, deren Winkel zur Basis $62^\circ 02'$ betrug; dies entspricht dem Achsenverhältnis $a : c = 1 : 1,631$ u. paßt in die von RINNE aus dem Röntgenogramm abgeleiteten Grenzwerte 1,575—1,678. — Die Symmetrieklasse konnte noch nicht eindeutig festgestellt werden, doch wird Polarität der c-Achse für wahrscheinlich gehalten. (Ztschr. f. Krystallogr. 57. 558.) SPANGENBERG.

Edmund John Bowen, *Die photochemische Zersetzung von Chlormonoxyd*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 1199; C. 1923. III. 805.) Als Lichtquelle diente eine 1000kerzige „Pointolite“-Lampe. Das Licht wurde durch Lsgg. von $CuSO_4$ u. Methylviolett filtriert. Der Berechnung wurde eine Wellenlänge von 4600 \AA . zugrunde gelegt. Die Messung der Strahlungsenergie geschah 1. in der früher geschilderten Weise, 2. durch eine elektr. geeichte Mellonische Säule, 3. durch ein Luftthermometer, das ein mit Tusche geschwärztes Blättchen aus dünnstem Reispapier enthielt; die Druckänderungen des Thermometers wurden durch ein Anilinwasser-differentialmonometer gemessen. Die drei Methoden gaben übereinstimmende Resultate. Die Absorptionsmessungen wurden mit der Thermosäule u. potentiometr. ausgeführt. Die photochem. Zelle, ein beiderseits durch ebene Glasplatten geschlossenes, 4,5 cm langes Glasrohr, wurde durch Verdampfen von fl. Cl_2O (aus Cl_2 u. HgO) gefüllt, die Zers. durch den Gasdruck an einem H_2SO_4 -Manometer gemessen. Die Zers. war in einem Bereich von 1:4 der Lichtintensität proportional; ein Quantum zersetzte 2 Moleküle Cl_2O , entweder nach $Cl_2O + h\nu \rightarrow$ „aktives“ $Cl_2O \rightarrow Cl_2 + O$; $Cl_2O + O \rightarrow Cl_2 + O_2 + 91000 \text{ cal}$ oder nach $Cl_2O + h\nu \rightarrow$ „aktives“ Cl_2O ; „aktives“ $Cl_2O + Cl_2O = 2Cl_2 + O_2 + 95000 \text{ cal}$. Cl_2O_7 wurde zers. unter B. einer unstabilen braunen Fl., die bei Ggw. von W. unter B. weißer Dämpfe verschwand. Spuren davon bildeten sich auch bei Zutritt von Wasserdampf zu belichtetem Cl_2O . (Journ. Chem. Soc. London 123. 2328—30. Oxford.) HERTER.

Ralph W. G. Wyckoff, *Die Krystallstruktur von Hydrazindihydrochlorid*. $N_2H_4 \cdot 2HCl$ krystallisiert in regulären Oktaedern; D_{2h}^{20} , 1,4226. Das Ausgangsmaterial für die röntgenograph. Unters. wurde durch langsames Abkühlen einer Lsg. mit viel HCl -Überschuß erhalten. Es ergaben sich 4 Mol. im Elementarparallelepiped. Eine Reihe von Lauephotogrammen mit verschiedenen kleinen Neigungen gegen die Normale der (111)-Fläche wurden aufgenommen u. diskutiert. Als Symmetrieklasse ergab sich entweder T oder T^h , bei zugrunde liegendem ein-

fach kubischen Gitter. Als Raumgruppe wird T_h^h ermittelt. Die Elementarwürfelkantenlänge ist $7,89 \text{ \AA}$. Die spezielle Lage der einzelnen Atome kann approximativ ermittelt werden, für N u. Cl zu $u u u$; $u + \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} - u$, u ; u , $u + \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} - u$; $\frac{1}{2} - u$, u , $u + \frac{1}{2}$; $u u u$; $\frac{1}{2} - u$, $u + \frac{1}{2}$, u ; u , $\frac{1}{2} - u$, $u + \frac{1}{2}$; $u + \frac{1}{2}$, u , $\frac{1}{2} - u$. Die Werte von u für N sind etwa 0,04, d. h. die beiden N-Atome der Hydrazingruppen liegen dicht beieinander; die Werte von u für die Cl-Atome sind 0,27. Die Abstände von benachbarten Cl-Atomen sind etwa $3,96 \text{ \AA}$, von Cl-N etwa $3,14 \text{ \AA}$. Mit der Hypothese konstanter Atomradien stimmen diese Abstände schlecht. Die Lage der H-Atome kann nicht genauer angegeben werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 5. 15—22.) SPANGENBERG.

Robert B. Sosman, *Eine Theorie über die Struktur und Polymorphie der Kieselsäure*. Vf. erklärt die Unterschiede der verschiedenen physikal. Daten des SiO_2 , dadurch, daß zur Messung verschiedene Formen des SiO_2 verwendet wurden. Die bei Zimmertemp. u. Atmosphärendruck beständigen 3 Modifikationen des SiO_2 (Quarz, Tridymit u. Cristobalit) haben bei höheren Temp. Umwandlungspunkte, u. zwar Quarz u. Cristobalit einen, Tridymit zwei; unter Hinzuzählung der glasigen Modifikation nimmt Vf. demzufolge 8 Modifikationen des SiO_2 an. — Statt SiO_2 -Mol. verwendet Vf. den Ausdruck „Atomtriolett“, statt α - u. β Modifikation „hohe“ u. „tiefe“ Form. Die große Festigkeit des SiO_2 erklärt Vf. dadurch, daß die Bahnen der Elektronen der benachbarten Atomtrioletts ineinander greifen oder sich gegenseitig durchdringen. Vf. gibt Atommodelle an, welche Rechenschaft geben 1. über die Anordnung der Atome im SiO_2 -Triplet, 2. über die B. der verschiedenen kristallisierten festen Formen u. 3. über den Umwandlungspunkt.

Nach BRAGG besitzt Quarz ein dreifach hexagonales Gitter. Drei SiO_2 -Tripletts bilden eine Einheit, in jedem hexagonalen Gitter befindet sich $\frac{1}{3}$ des Triplets. Vf. betrachtet die von BECKENKAMP (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 110. 290; C. 1920. III. 179) angegebene trigonal prismat. Struktur für die richtigere. Nach Vf. besitzt niederer Quarz ein rhomboedr. (tatsächlich trigonal prismat.) Gitter. Die SiO_2 -Moleküle sind in Schraubenform angeordnet. Von Tridymit u. Cristobalit sind keine Röntgenaufnahmen vorhanden, welche zur Aufstellung eines Modelles ausreichen. — Vf. unterscheidet 2 verschiedene Typen von Polymorphie beim SiO_2 , u. zwar 1. den „langsamen“ Typus, ausgezeichnet durch Langsamkeit der Inversion; bis zur vollkommenen Umformung sind mehrere Stdn. erforderlich (Umwandlung von Quarz in Tridymit). 2. Der „prompt reversible“ Typus. Die Umwandlung geht bei einer bestimmten Temp., beim Umwandlungspunkt vor sich (hohe u. tiefe Form des Quarzes, Tridymit u. Cristobalit). Polymorphie entsteht nach Vf. 1. durch molekulare Änderung (Inversion von Benzyl-o-carbonsäure bei $65,7^\circ$), 2. durch Strukturänderung, d. h. der Änderung in der Anordnung der Atome im Krystallgitter (Umwandlungspunkt des Fe bei 770°) u. 3. durch die atomare Änderung, der Änderung der Bahnen der äußeren planetar. Elektronen. Beim SiO_2 geht bei der langsamen Umwandlung eine Strukturänderung (2.), bei der schnellen eine atomare Änderung (3.) vor sich.

Im Atomtriolett teilen nach Vf. die Elektronen der Si-Atome ihre Bahnen mit denen der O- u. der benachbarten Si-Atome in der Weise, daß lauter Achterringe entstehen (Figur im Original, bzgl. der Einzelheiten wird hier u. im folgenden auf das Original u. seine Abbildungen verwiesen).

Im gasförmigen Zustand beginnen sich die SiO_2 -Tripletts in Ketten zu ordnen. Im fl. Zustand (1700 — 1800°) sind die Tripletts in ständiger Bewegung; beim Abkühlen nimmt die Beweglichkeit ab. Beim Ziehen des Glases zu einem Stab wird eine vorherrschend zur Zugrichtung parallele Orientierung erreicht. Die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten in der Längsrichtung u. Breite der Stäbe u.

Rohe, des weiteren die erhaltenen untereinander stark abweichenden physikal. Daten verschiedener Proben können auf diese Weise erklärt werden.

Beim Erhitzen von SiO_2 -Glas auf etwa 1600° wird Cristobalit gebildet. Infolge Atomverschiebung nimmt diese Modifikation — hoher Cristobalit genannt — äußerlich kubische Symmetrie an. Das spezif. Vol. u. sein Ausdehnungskoeffizient stimmt mit dem des SiO_2 -Glases überein. — Beim Abkühlen auf 1470° nimmt die therm. Bewegung ab, es entsteht der beständigere hohe Tridymit (äußerlich hexagonale Symmetrie). Die aus Si-Atomen gebildeten Ketten sind parallel, aber verkürzt zur hexagonalen Achse. Das Achsenverhältnis wird für das Si-Gitter auf 1:1,7 heruntergedrückt. — Beim Abkühlen unter 870° entsteht der äußerlich trigonale Quarz. Die kettenartige Anordnung der Si-Atome bleibt bestehen, dagegen entsteht eine Änderung in der Anordnung der O-Atome. — Da das Atomtriplett sich nur beim Schmelzen umgruppieren kann, gibt rechtsdrehender Quarz beim Abkühlen immer rechtsdrehenden, linksdrehender immer linksdrehenden. — Die hoch-tiefen Umwandlungen werden nach Vf. dadurch hervorgerufen, daß bei steigender Temp. die Amplitude der therm. Schwingungen zweier O-Atome zunimmt, wodurch die Bahnen der Elektronen beeinflußt werden. Die verhältnismäßig konstante Anziehung zwischen den beiden O-Atomen wird im Gleichgewicht erhalten durch das Anwachsen der Abstoßung zwischen den 2 in Frage stehenden Umlaufbahnen. Bei einer bestimmten Temp. wird die bestehende Struktur instabil, das O-Atom begibt sich plötzlich in eine für die hohe Form charakterist. Stellung. Nach Vf. stehen die beiden O-Atome im Quarz in einem Winkel zur hexagonalen Achse, bei der bei 573° erfolgenden Umwandlung in die hohe Form werden die O-Atome in eine neue Lage gedrängt, sie stellen sich paarweise senkrecht zur Schraubenchse des SiO_2 -Triplett ein. Im Tridymit sind die O-Atome weiter voneinander entfernt als im Quarz, demzufolge ist auch die wechselseitige Einw. seiner planetar. Elektronen geringer. Aus diesem Grunde hat ein kleiner Temp.-Anstieg Änderungen zur Folge. Er besitzt 2 Umwandlungspunkte: bei 117° u. 163° . Cristobalit besitzt die ungewöhnliche Eigenschaft, daß die Umwandlungstemp. um so höher ist, je höher die Darstellungstemp. war. Nach Annahme des Vfs. ist die Anordnung der O-Atome bei dieser Modifikation ungleichmäßig, nur ein Teil hat eine bestimmte Lage, der andere führt Schwingungen aus oder rotiert um die Achse der SiO_2 -Kette. Beim raschen Abkühlen in die Gegend von 200 – 300° wird die gerade vorhandene zufällige Anordnung fixiert, so daß verschiedene Umwandlungsprodd. entstehen können. Die feste Beschaffenheit des Quarzglases ist nach Vf. die Folge der langen miteinander verwickelten Si-Ketten u. des Zusammenhanges der O-Atome. Die Entfernung der O-Atome ist sehr verschieden, demzufolge finden die hoch-tiefen Umwandlungen in einem großen Temp.-Bereich statt.

Das Atommodell des Chalcedons ist ident. mit dem des Quarzes, jedoch besitzt es den Umwandlungspunkt bei 573° nicht. Chalcedon zerfällt beim Erhitzen unter 870° in Quarz u. Tridymit. Nach Vf. besteht Chalcedon aus einem Gemenge von amorphen SiO_2 -Ketten — welche die Röntgenstrahlen nicht beeinflussen — u. von Quarzketten. — Die Kettentheorie ist auch für die Eigenschaften des Systems $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ anwendbar. Das System Al_2O_3 – SiO_2 u. SiO_2 besitzen gemeinsame Eigenschaften betreffend Änderung der D. u. der Stabilität. Die 3 trägen Arten der Polymorphie finden sich wieder beim Kalifeldspat, möglicherweise auch beim Natronfeldspat u. den Silicaten. (Journ. Franklin Inst. 194. 741–64. 1922. CARNEGIE Inst. of Washington.) L. WOLF.

A. R. Olson und George Glockler, *Das kritische und Dissoziationspotential des Wasserstoffs*. Die Vf. bestimmten das Dissoziationspotential des H_2 -Mol. neu zu 3,16 Volt. Sie fanden auf der Strom-Potentialkurve acht Knicke, deren fünf

mit der Lymanserie identifiziert, drei dem H_2 -Mol. zugeschrieben werden. (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 122—26. Univ. of Calif.) KYROPOULOS.

G. Masing, *Rekrystallisation von Metallen*. Vers. einer Darst. der bekannten Erscheinungen der Rekrystallisation (Änderung im Gefüge beim Erhitzen) k. g. gereckter Metalle im einheitlichen Zusammenhang. Die Annahme, daß die neuen Krystalle durch Kernb. entstehen, wird verworfen. Beim *Kaltrecken* bilden sich Gleitebenen u. treten durch Krümmungs- u. Torsionsdeformationen des Raumgitters „*Knürlungen*“ auf. Infolgedessen besteht das k. gereckte Metall aus einer großen Zahl von Raumgitterbezirken mit verschiedenen hohem Zwangszustände u. mehr oder weniger kontinuierlichen Richtungsübergängen. Der Zwangszustand, der durch starke Koppelung des Raumgitters unterstützt wird, bietet zwischen ziemlich spitzen Maximis, wie sie der unmittelbaren Nähe der bevorzugten Gleitflächen entsprechen, beständigere Minima. Als erste Stufe der Rekrystallisation, die durch das Wiederauftreten der Ätzbarkeit (Hervortreten der Ätzfiguren durch dislozierte Reflexion) gekennzeichnet ist, erscheint die Ausbreitung des Beständigkeitszustandes der Minima (zugleich unter Aufprägung der in den Kernpunkten herrschenden Orientierungen) auf die Umgebung, bis solche einheitlich orientierte Gebilde sich gegenseitig berühren. Das so entstehende Gefüge ist von den Bedingungen der Rekrystallisation unabhängig. Schreitet diese fort, so wachsen Bezirke mit größerer Beständigkeit auf Kosten der weniger beständigen Nachbarn. Diese stete Vergrößerung des durchschnittlichen Metallkorns erfolgt viel langsamer als der erste Vorgang der B. des primären Korns, wohl weil die nunmehr entstandenen Krystallite weniger verschieden in der Beständigkeit sind, u. weil der sprunghafte Orientierungswechsel bei der Grenzenwanderung ein Hindernis ist. (Naturwissenschaften 11. 413—22. Berlin.) PETERS.

K. Spangenberg, *Dichte und Lichtbrechung der Alkalihalogenide*. Es sollen Beziehungen zwischen Lichtbrechung u. „Konstitution“ bei krystallisierten anorgan. Salzen verfolgt werden. Unter Konst. soll dabei der Einfluß, der aus dem Typ des Gitters folgt, wie der, der von verschiedener inneratomarer Elektronenverteilung als verschiedenartiger Valenzbetätigung herrührt, verstanden werden. — Die Strukturverhältnisse sind nach den vom Vf. zusammengestellten Daten für alle Salze des Li, Na, K, Rb, Cs mit F, Cl, Br, J bekannt (mit Ausnahme von RbF) u. führten nur bei CsCl, CsBr, CsJ zu der vom NaCl-Typus abweichenden raumzentrierten Struktur mit den Punktlagen Cs[[0 0 0]], Cl[[$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$]]. — Um Beziehungen der Mol.-Refr. aufzufinden, werden die für die DD. aller Salze angegebenen Werte einer krit. Besprechung unterzogen mit dem Ergebnis, daß nach Möglichkeit Bestst. nach der Schwebemethode solchen mit dem Pyknometer vorzuziehen sind. Neu bestimmt wurden vom Vf. die DD. von LiF, NaF, KF, NaCl, KCl, RbCl, NaBr, KBr u. KJ. Für die übrigen Salze wurden die wahrscheinlich besten Werte genommen u. damit die Molekularvolumina, Gitterdimensionen u. Ionenbestände Neuberechnet. — Die bisher vorhandenen Daten über das Brechungsvermögen wurden vervollständigt durch Neubestst. für LiF, LiCl, LiBr, LiJ, NaF, NaBr, NaJ, KF, RbF u. β -CsF. Mit Ausnahme von NaF u. NaBr mußten Bestst. nach der Einbettungsmethode vorgenommen werden, was häufig infolge leichter Rk. der Einbettungsfl. mit diesen gerade sehr reaktionsfähigen Salzen der Gruppe zu Schwierigkeiten Anlaß gab.

Es zeigte sich, daß die für die Molekularvolumina der Alkalihalogenide bereits von FAJANS u. GRIMM gefundenen linearen Abhängigkeiten von der Form $M R_{k_1, x} \cdot \text{tg } \alpha + c = M R_{k_2, x}$ ($M R =$ Mol.-Refr. der Salze mit Kation k_1 oder k_2 , bei beliebigem Halogen x) genau so auch für deren Mol.-Refr. gelten, d. h. die Ionenrefraktion für ein Kation ist stets auch von dem zugehörigen Anion abhängig u. umgekehrt. Werte der Mol.-Refr. nach der Gladstone-Daleschen Formel be-

rechnet, zeigen diese linearen Beziehungen anscheinend etwas weniger genau wie die nach der Lorentz-Lorenzschen Formel erhaltenen. Beim Vergleich von Salzen mit gleichem Anion gelten auch noch lineare Beziehungen für die Mol.-Refr. verschiedener Wellenlängen des sichtbaren Gebietes. — Aus Gesetzmäßigkeiten der partiellen Dispersionen sowie der reziproken relativen Dispersionen (ν -Werte) folgt ein übereinstimmender Gang für alle Salze mit gleichem Anion. Vf. folgert daraus, daß, wie es nach HEYDWELLER für die Salze in Lsg. angenommen wird, auch im kristallisierten Zustand die Dispersion im sichtbaren Gebiet im wesentlichen durch das Anion bedingt ist. Als schwingendes Elektronensystem (Dispersionselektronen) für die Ultraviolettfr frequenzen kämen danach wahrscheinlich die lockerer gebundenen nach KOSSEL lediglich auf das Anion vereinigten Valenzelektronen in Betracht. — Die Absolutwerte der Brechungsindices weisen bei NaF, KCl, RbBr, also Salzen aus Ionen des gleichen Edelgastypus, für die Salze mit gleichem Anion stets die niedrigsten Werte auf. — Schließlich wurde noch das opt. Verh. von NaF, NaBr, NaJ, KF, RbCl, RbBr, RbJ, β -CsCl u. β -CsBr bei einseitigem Druck auf eine Würfelfläche neu untersucht u. gefunden, daß alle Na-Salze sich wie NaCl ($\gamma' \perp$ zur Druckrichtung), alle übrigen sich aber wie KCl ($\alpha' \perp$ zur Druckrichtung) verhalten. (Ztschr. f. Kristallogr. 57. 494—534.) SPANGENBERG.

F. Feigl, *Bemerkung über das Altern von Thiosulfatlösungen*. Das Altern von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsgg. besteht in dem Zerfall in $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S}$. Vf. weist darauf hin, daß neben andern Faktoren auch durch die reduzierende Wrkg. des S, die vom Dispersitätsgrad u. nicht von der Menge abhängt, eine Titerzunahme der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. bewirkt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2086—88. Wien, Univ.) JOSEPHY.

Alfred Heinrich Erdenbrecher, *Über kristallisierte Natriumsilicate*. Vf. stellt auf verschiedene Weise kristallisierte Na-Metasilicate dar u. prüft sie auf Einheitlichkeit u. Gehalt an H_2O . Er versucht, die Substanzen durch Best. ihres F. u. durch Aufnahme von Schmelzdiagrammen zu charakterisieren. Auch Erhitzungs- u. Abkühlungskurven werden zum gleichen Zweck aufgenommen, schließlich werden Dampfdruckkurven untersucht. Vf. kommt zu dem Schluß, daß ein $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ existieren; das erste ist nach Vf. rhombisch, das zweite monoklin, das dritte hexagonal, F. 47,0, 62,5 u. ca. 85°. Aus der Fähigkeit, sich in der Mutterlauge bei Wasseranziehung aus der Luft ineinander umzuwandeln, erklären sich die Analysenzahlen, die ein Acht-, Sieben- oder Fünfhydrat ergeben hatten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124. 339—54. 1922.) SPANGENBERG.

F. Rinne, *Ermittlung des spezifischen Gewichtes von Steinsalz und Kalkspat auf röntgenometrischem Wege*. Gegenüber dem bisherigen Verf. zur Best. der D. kommt in gewissen Fällen die röntgenometr. Unters. mit Vorteil in Anwendung, besonders wenn sich aus dem röntgenograph. Befund die Dimensionen des Elementarparallelepeds genügend genau ablesen lassen. So gibt Vf. auf Grund der von M. SIEGBAHN mit sehr großer Genauigkeit für NaCl u. CaCO_3 angegebenen Kantenlänge der Elementarparallelepida (für NaCl 5,62800 Å, für Calcit 3,02904 Å) berechnet Vf. mit der Loschmidtschen Zahl $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ in bekannter Weise für NaCl die D. zu 2,1647, für Calcit zu 2,7101. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1923. 1—2.) SPANGENBERG.

Sydney Raymond Carter und Norman Holt Hartshorne, *Das System Ferrioxyd-Phosphorsäure-Wasser. Ein neues Phosphat*. Die Angaben von CAMERON u. BELL. (Journ. Physical Chem. 11. 363; C. 1907. II. 965) ERLÉNMEYER (LIEBIGS Ann 194. 187 [1878]), WEINLAND u. ENSGEABER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 84. 340; C. 1914. I. 1875) werden nachgeprüft u. ihre Widersprüche aufgeklärt. Bei 25° scheint sich bei niedriger Säurekonz. eine Verb. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ zu bilden, wahrscheinlich ein wahres Ferriphosphat, das aus der Mutterlauge H_3PO_4 adsorbiert. Bei höherer Säurekonz. erhält man $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, wahrscheinlich ein Ferriferri-

phosphat, das keine Säure adsorbiert. Bei 70° bilden sich Fe_2O_3 , $2\text{P}_2\text{O}_5$, $8\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Neu dargestellt wurde bei 70° eine Verb. von der wahrscheinlichen Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, die Vff. für ein höheres Hydrat von ERLÉNMEYERs $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ halten, hexagonale Platten. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2223–33. Birmingham, Univ.) HERTER.

Alan Newton Campbell, *Einige Eigenschaften von elektrolytischem Mangan*. Zwei Proben des von Vff. gemeinsam mit A. J. ALLMAND dargestellten Materials hatten D. 7,034 bzw. 7,080. W. wird bei gewöhnlicher Temp. nicht, bei 103° oder als Dampf bei der Temp. der Bunsenflamme sehr langsam zers. Elektrolyt. Mn ist ll. in verd. Säuren, jedoch nicht mehr l. in $\frac{1}{100}$ -n. H_2SO_4 . Mit konz. H_2SO_4 tritt Lsg. ein gemäß $\text{Mn} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$. Mit 100%ig. HNO_3 entsteht reines NO_2 , mit wss. HNO_3 daneben NO , N_2O u. H in Mengen, die von der Konz. der Säure abhängen. Mit konz. Lsgg. von KOH u. NaOH findet keine Rk. statt, ebenso beim Erhitzen mit Br oder S. Im N-Strom entsteht bei Gebläsetemp. Nitrid, das mit kaltem W. NH_3 entwickelt. Das elektr. Potential von Mn beträgt gegen n. MnSO_4 $-0,797$ Volt, gegen $\frac{1}{10}$ -n. MnSO_4 $-0,821$ Volt. H zeigt an Mn-Kathoden Überspannung, die mit der Stromstärke steigt u. bei Erhöhung der Temp. sinkt. An Mn-Anoden in n. MnSO_4 steigt bei Stromdichten zwischen 0,7 u. 7 Amp./qdm die Spannung von $-0,795$ auf $-0,725$ Volt. An der Kathode entweicht H u. schlägt sich Mn wieder, außerdem fällt bas. Mangansulfat aus. Die Rk. des Elektrolyten bleibt dabei neutral. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2323–27. London, King's Coll.) HERTER.

Sheikh D. Muzaffar, *Gleichgewicht des ternären Systems Wismut-Zinn-Zink*. Das System hat ein Eutektikum vom E. 130° bei der Zus. 56% Bi, 40% Sn, 4% Zn. Die Unlöslichkeit von Bi u. Zn ineinander verschwindet bei Zusatz von 28% Sn zu einem Gemisch gleicher Gewichtsteile Bi u. Zn. Weicht das Verhältnis Bi:Zn von 1:1 ab, so ist die erforderliche Menge von Sn geringer. Alle Gemische, deren Gehalt an Zn $> 4\%$ u. Sn $< 75\%$ ist, scheiden reines Zn aus. Andere bilden feste Lsgg. Steigender Gehalt an Bi beeinflusst den E. kaum bis zu Bi = 80%; weiter sinkt der E., bis zum Minimum bei 92% Bi. Steigt der Gehalt an Sn, so sinkt der E. bis zu 90% Sn, um dann langsam wieder zu steigen. Zusatz von 0–4% Zn erniedrigt den E. von 4–25% steigt er sehr stark an, bei weiterer Vermehrung des Gehalts an Zn nähert sich der E. der Legierung langsam dem des Zn. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2341–52. Cambridge, Univ.) HERTER.

F. Foerster und E. Fricke, *Elektrolytische Reduktion von Molybdänsäurelösungen*. Vff. untersuchten die elektrolyt. Red. der salzsauren Lsg. von MoO_3 , wobei als Kathode ein platinisiertes Pt-Drahtnetz verwendet wurde. Die Herst. des Elektrolyten durch Red. des $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ im Rosetiegel mittels H₂ u. Auflösen des entstandenen MoO_3 durch starke HCl unter Zusatz geringer Mengen HNO_3 wird beschrieben. Die benutzte Lsg. enthält 10 g MoO_3 in 100 ccm mit soviel HCl, daß sie nach beendeter Red. zu MoOCl_2 in bezug auf diese Säure noch 2-n. ist. Die durch Red. gewonnene Lsg. ist rotbraun, wird aber auf Zusatz von starker HCl tief smaragdgrün. Aus der rotbraunen Lsg. kann man nach Zusatz von Alkalichloriden mittels Einleiten von HCl die Salze $[\text{MoOCl}_5]_2\text{K}_2$, $[\text{MoOCl}_5]_2\text{Rb}_2$, $[\text{MoOCl}_5]_2(\text{NH}_4)_2$ u. $[\text{MoOCl}_5]_2\text{Cs}_2$, von denen die drei ersten smaragd-, das letzte gelblichgrün sind, darstellen. Bei der Red. der MoO_3 -Lsgg. zur Mo-3-Stufe kann man als Kathode ebenfalls ein platinisiertes Pt-Drahtnetz oder auch einen Pb-Zylinder verwenden. Die in 8-n. HCl durch Red. erhaltenen Lsgg. sind purpurrot, die in 2-n. HCl entstehenden grün. Man kann aus ihnen die Salze von den beiden Typen $[\text{MoCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2\text{X}_2$ u. $[\text{MoCl}_5]_2\text{X}_2$ erhalten. Diese sind wie alle komplexen Chloride des Mo^{III} oder Mo^{IV} ziegelrot, die ersteren etwas dunkler als die letzteren. Dargestellt u. analysiert wurden: $[\text{MoCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2(\text{NH}_4)_2$, $[\text{MoCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2\text{K}_2$, $[\text{MoCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2\text{Rb}_2$, $[\text{MoCl}_5 \cdot$

H_2O), ferner $[MoCl_6](NH_4)_3$, $[MoCl_6]K_3$, $[MoCl_6]Rb_3$, $[MoCl_6]Cs_3$. Die Salze vom ersteren Typus lassen sich aus W_2 , die vom letzteren nur aus starker HCl umkrystallisieren. Durch Red. der Lsg. der aus $(NH_4)_2MoO_4$ mit HCl abgeschiedenen MoO_3 in HBr wurde die Verb. $[MoBr_6 \cdot H_2O](NH_4)_3$ dargestellt. Obwohl es möglich war, aus der reduzierten Mo^{III} -Lsg. eine SO_4 - u. eine C_2O_4 -Lsg. darzustellen, gelang es nicht, Alaune oder Oxalatkomplexe zu gewinnen. In den rotbraunen Lsgg. der der Mo-3 Stufe liegen jedenfalls die Gleichgewichte $MoCl_6''' \rightleftharpoons Mo''' + 6Cl'$ oder $MoCl_6 \cdot H_2O'' \rightleftharpoons Mo''' + 5Cl' + H_2O$, in den grünen ein Gleichgewicht etwa der Art $[Mo(H_2O)_6]''' \rightleftharpoons Mo''' + 6H_2O$ war. Die grünen Mo-3 Lsgg. entsprechen dann den violetten, die roten den grünen Cr-3 Lsgg., gehen aber nicht wie diese reversibel ineinander über, sondern $[Mo(H_2O)_6]'''$ verwandelt sich irreversibel in $[MoCl_6 \cdot H_2O]'$. Aus den Ruhepotentialen der verschieden gefärbten Mo-Lsgg. an einer Elektrode aus glattem Pt geht hervor, daß die Mo-(5)-Salze schwache, die Mo-(3)-Salze weit stärkere Reduktionsmittel sind, deren Potentiale aber, solange die Lsgg. rot sind, positiver sind als das Potential der H_2 -Elektrode. Die grünen Mo-(3)-Lsgg. in Mischung mit Mo-(5) Lsgg. zeigen weit unedlere Potentiale, die bei $94 Mo^{III} : 6 Mo^V$ das Potential der H-Elektrode erreichen u. bei Steigerung des Gehaltes an Mo^{III} bis $\epsilon_h = -0,2$ Volt gelangen. Sie zers. in Berührung mit platinisiertem Pt lebhaft das W_2 , bis ihr Potential auf $\epsilon_h = -0,01$ bis $-0,02$ Volt gesunken ist. Für die Red. der Mo (3)- zur Mo (2)-Stufe wurde bisher kein Anzeichen gefunden. Auf eine Reihe von Eigentümlichkeiten im Verlauf des Kathodenpotentials während der Red. wird am Schluß hingewiesen. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 458—60. Dresden, Techn. Hochsch.)

BÖTTGER.

Georg Masing, *Zur Konstitution des Messings*. Vorläufige Mitteilung. CARPENTER (Z. f. Metallographie 2. 129; C. 1912. II. 180) nimmt an, daß von den drei Krystallarten des Messings das β -Messing (48—62% Cu) bei 470° in das Cu-reichere α -Messing u. das Cu-ärmere γ -Messing zerfällt. Vf. stellt dem gegenüber durch Erhitzen eines Preßlings aus α - u. γ -Spänen während 20 Stdn. auf 400° fest, daß beim Ätzen mit $FeCl_3 + HCl$ neben unveränderten α - u. γ -Krystallen ein neues Strukturelement auftritt, welches er für β -Messing oder ein Umwandlungsprod. desselben hält. Auch durch 118 std. Erhitzen von α - u. γ -Spänen auf 200° entsteht in geringeren Mengen die β -Form. (Wissenschaftl. Veröffentl. aus dem Siemenskonzern 3. 240—42. Siemensstadt.)

LINDNER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Johnsen, *Theodor Liebisch* †. Nachruf unter besonderer Berücksichtigung der Forschungsart u. -arbeit des am 29. 4. 1852 geborenen, am 9. 2. 1922 in Berlin verstorbenen ehemaligen ordentlichen Professors für Mineralogie. Bekannt durch seine Lehrbücher der geometr. sowie der physikal. Krystallographie (vgl. Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1922. 417; C. 1922. III. 1217). (Ztschr. f. Krystallogr. 57. 443—48.)

SPANGENBERG.

H. G. Grimm, *Krystalchemie und Ionenbau*. Vf. sucht die Zusammenhänge zwischen Eigenschaften der Ionen u. Erscheinungen kristallochem. Verwandtschaft im weitesten Sinne nachzuweisen. Als Ioneneigenschaften werden unterschieden Ladung, Radius u. Bau der Ionen. In einer beigegebenen Figur wurde versucht, die Ergebnisse KOSSELS über die Elektronenzahlen der Ionen mit BOHR'S Zahlen für die Edelgase zu verknüpfen u. zu einer Übersicht über den Gesamtaufbau der wichtigsten Ionen zu gelangen. — Wenn isomorphe Substanzen den gleichen Gittertypus u. ähnliche Gitterabstände haben müssen, so fragt Vf., wie müssen die Ionen beschaffen sein, damit ein ähnlicher Gitterabstand zustande kommt. Wenn die Näherungsgleichung von FAJANS u. HERZFELD $r = \alpha a + \beta k$ (r = Ionenabstand, a u. k Radien von Anion u. Kation, α u. β Konstanten) zugrunde gelegt wird, so

führen folgende Möglichkeiten zum Zustandekommen ähnlicher Gitterabstände. 1. Es wird ein Ion variiert, a) die variierten Ionen haben gleiche Außenschalen (die Ionenradien sind dann ähnlich) b) die variierten Ionen haben verschiedene Außenschalen (die Radiendifferenzen werden dann durch die Unterschiede im Bau ausgeglichen, d. h. die „Feldwirkungen“ werden ähnlich; Beispiel Na^+ u. Ag^+ , Mg^{++} u. Zn^{++} , Al^{+++} u. Cr^{+++}). 2. Es werden zwei Ionen variiert. a) die variierten Ionen tragen gleiche Außenschale u. gleiche Ladung (die Radiendifferenzen der Ionenpaare kompensieren sich), b) die variierten Ionen haben gleiche Außenschalen u. tragen verschiedene Ladung (die Radiendifferenzen werden durch Ladungsdifferenzen kompensiert), c) die variierten Ionen haben verschiedene Außenelektronenzahlen u. verschiedene Ladung (Ladung, Radius u. Bau müssen sich kompensieren). Über den Grad der Ähnlichkeit der Gitterabstände, der für das Zustandekommen kristallochem. Verwandtschaftsäußerungen bei gewöhnlicher Temp. erforderlich ist, sowie über Einteilung isomorpher Reihen u. kristallochem. verwandte Substanzen werden Richtlinien vorgeschlagen. (Ztschr. f. Kristallogr. 57. 574–79.) SPA.

Friedrich Rinne, *Über physikalisch-chemische Grundlagen der Kristallkonstitution*. Vf. erörtert zunächst das Kriterium der kristallinen Materie, nämlich dreidimensionale Periodizität der Anordnung von Feinbauteilchen, die ohne Änderung des chem. Wesens eines Stoffes fortsetzbar ist, u. bespricht Gemeinsames u. Unterscheidendes dieses Feinbaues gegenüber dem der Atome u. Moleküle. Sodann wird, ausgehend von der elektr. Natur der zusammenhaltenden Kräfte über die Atombereiche u. die Abstufungen des inneren Kristallzusammenhanges gesprochen. Ein Spielraum in der Stabilität zeigt sich mit Rücksicht auf Translationen, Zwillingbildungen u. Bestehen besonderer Stabilitätstypen (Isotypen). Für Spaltbarkeit u. Modifikationsänderung durch Wechsel der Temp., Lage, Zers.-Erscheinungen wird der Charakter der am Kristallfeinbau eintretenden Änderungen angedeutet. Den Schluß bilden Betrachtungen über das mögliche Ausmaß des Kristallbaues bei zunehmenden u. abnehmenden Dimensionen. (Ztschr. f. Kristallogr. 57. 535–48.) SPANGENBERG.

G. Masing, *Wachstum und Auflösung von Kristallen*. Vf. versucht in eigener Darstellungsweise in die auf Arbeiten von BECKE u. JOHNSEN gegründeten Gedankengänge von R. GROSS einzuführen, durch die die diskontinuierliche Kristallform als Ergebnis eines kontinuierlichen Ansatzes der kinemat. Theorie verständlich gemacht werden kann. Der Begriff der Bezugsfläche der Wachstumsgeschwindigkeit wird erläutert; auf die noch unergründeten näheren Ursachen des Einflusses des Lösungsm. wird hingewiesen. Der Grundannahme der Theorie, daß die Orientierung der wachsenden Flächen ihre Wachstumsgeschwindigkeit vektoriell bestimmt, schreibt Vf. nicht bloß rein geometr. Bedeutung, sondern auch bestimmten physikal. Sinn zu. Nur unterscheidet sich das Wachstumsbestreben wesentlich dadurch von den inneren physikal. Eigenschaften, daß es seinen Sitz an der Oberfläche hat. — Vf. gibt sodann die Deutung der von den Wachstumsformen wesentlich verschiedenen Auflösungsformen auf Grund der entsprechenden Bezugsfläche der Lösungsgeschwindigkeiten, deren Minima steil, deren Maxima flach sein werden. Die Vorgänge beim Wachstum u. bei der Lsg. von konkaven künstlichen Formen werden schließlich wie auch die B. von Ätzfiguren im Sinne der von R. GROSS entwickelten Anschauungen wiedergegeben. (Naturwissenschaften 10. 899–909. 1922.) SPANGENBERG.

H. Seifert, *Kristalltracht und Temperatur*. Bei Trachtstudien an Mineralien u. künstlichen Kristallen wird in einseitiger Weise der Habitusunterschied meist auf Veränderungen innerhalb der Lsg., also z. B. auf Lösungsgeossen, zurückgeführt. Vf. will demgegenüber betonen, daß auch die Änderung der Temp. allein bereits eine Änderung der Wachstumsgeschwindigkeitsverhältnisse von der Art

bedingen kann, daß eine neue Krystalltracht entsteht. Diese Behauptung wird an folgendem Tatsachenmaterial erörtert. Auf Grund bereits vorhandener Angaben u. eigener Krystallisationsvers. zeigt sich die Krystalltracht des NaClO_3 abhängig von der Temp.; einige weitere Beispiele finden sich bei NaBiO_3 , KClO_4 , KJO_3 . — Vf. folgert aus seinen Beispielen für die Beziehungen zwischen Struktur u. Wachstumsvorgang, daß die Bedeutung der BRAVAIS'schen Regel stark verringert erscheint u. daß sowohl die von VALETON wie von NIGGLI eingeführten kinet. Vorstellungen zur Lsg. des Problems der Krystalltracht nicht ausreichend sind. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1923. 3—7.) SPANGENBERG.

Georg Kalb, *Beitrag zur Erzmikroskopie: 1. Die Bedeutung der Schleifhärte der Mineralien bei erzmikroskopischen Untersuchungen.* U. Mk. läßt sich das schwache Relief, das beim Polieren eines Erzaggregates auf elast. Unterlage stets entsteht, leicht dadurch nachweisen, daß man bei geringer Apertur der Beleuchtung den Tubus aus der scharfen Einstellungs-lage hebt; es bewegt sich sodann eine den Grenzen verschieden harter Erze parallel verlaufende Lichtlinie in das Innere des weicheren Erzes. Vf. gibt hierfür eine Erklärung. Die Best. der relativen Schleifhärte der erzmikroskopisch wichtigen Mineralien kann hiermit durchgeführt werden. — 2. *Polieren und Schleifen.* Obwohl viele Beobachtungen an polierten Krystallflächen auf strukturelle Veränderungen der Oberfläche hinweisen, möchte Vf. den Poliervorgang nicht als einen vom Schleifen wesentlich verschiedenen auffassen. Denn die Poliermittel sind ebenso wie die Schleifmittel besonders harte Stoffe u. um so geeigneter, je härter sie sind; ein Unterschied beruht nur auf der viel feineren Korngröße der Poliermittel. — 3. *Das System As-Sb in der Natur.* Erzmikroskop. Unters. des Allemontit, der meist als isomorphe Mischung von As u. Sb angesehen wird, ergab, daß es sich stets um ein Gemenge zweier Komponenten handelt (ob von reinem As u. Sb oder von Grenz-mischkrystallen, bleibt vorläufig dahingestellt). Vf. glaubt auf Grund der mkr. Struktur, daß ursprünglich Mischkrystalle As-Sb vorlagen, die sich bei Erniedrigung der Temp. entmischen. (Ztschr. f. Krystallogr. 57. 572—74.) SPANGENBERG.

B. Gossner, *Zur chemischen Konstitution von Silicaten.* 4. Mitt. (3. Mitt. vgl. Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1922. 193; C. 1922. III. 703; vgl. auch nachst. Ref.) Die vorliegende Mitt. behandelt die Zeolithe. 1. Bindung des W. Vf. sieht in der Abgabe von H_2O aus den Zeolithen einen der Dissoziation des CaCO_3 analogen Vorgang, der sich von diesem nur dadurch unterscheidet, daß beim Zeolith, trotz fortschreitender Dissoziation, die Homogenität bewahrt bleibt. Vf. kommt zu folgender Auffassung: Als wahrscheinlichste Moleküle für die Bindung des W. ergeben sich Hydroxyde des Al derart, daß zunächst der gesamte Al_2O_3 -Gehalt bei geringerer Menge H_2O als AlO_2H , bei größerer Menge als AlO_3H_2 im Bestand des Zeolithen auftritt. Ist noch W. übrig, dann kommt noch SiO_2H_2 in Betracht. Kalk oder Alkali sind als CaSiO_3 bezw. Na_2SiO_3 vorhanden. Diese Auffassung wird an folgenden Beispielen erläutert: $\text{SiO}_2\text{Na}_2 \cdot [2\text{SiO}_2 \cdot \text{AlO}_2\text{H} \cdot \text{AlO}_3\text{H}_2] = \text{Natrolith}$, $\text{SiO}_2\text{Ca} \cdot [2\text{SiO}_2 \cdot \text{AlO}_2\text{H}_2 \cdot \text{AlO}_3\text{H}_2] = \text{Skolezit}$, $\text{SiO}_2\text{Ca} \cdot \text{SiO}_2\text{H}_2 \cdot [2\text{SiO}_2 \cdot \text{AlO}_2\text{H}_2 \cdot \text{AlO}_3\text{H}_2] = \text{Laumontit}$. — 2. Chem. Zus. Vf. sucht auf Grund des zahlreichen Analysenmaterials auf statist. Wege nach Gesetzmäßigkeiten. Zunächst ist in allen Zeolithen das Verhältnis $[\text{Na}_2\text{O} (+ \text{K}_2\text{O}) + \text{CaO} (+ \text{BaO})] : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ konstant. Ferner wird die krystallograph. Gleichwertigkeit von $\text{SiO}_2\text{H}_2 = \text{AlO}_3\text{H}_2$ daraus abgeleitet u. näher geprüft, inwiefern diese einen vorkommenden SiO_2 -Überschuß erklären kann. — 3. Konst. der einzelnen Zeolithe. H_2O , Na_2O , CaO usw. sind im Krystallbau der Zeolithe verhältnismäßig locker gebunden, den Grundplan bestimmen also SiO_2 u. Al_2O_3 ; von diesen gehen, sobald sie nicht völlig abgesättigt sind, anziehende Kräfte zur Anlagerung der locker gebundenen Bestandteile aus. Von diesen Vorstellungen ausgehend kommt Vf. zu folgenden Formulierungen u. erörtert ihre Wahrscheinlichkeit. *Natro-*

lith, *Skolezit*, *Laumontit* wie oben angegeben; *Analcim* = $\text{SiO}_2\text{Na}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot [2\text{SiO}_2 \cdot \text{AlO}_2\text{H} \cdot \text{AlO}_2\text{H}_2]$; *Mesolith* = $\text{SiO}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{SiO}_2\text{Ca} \cdot \left\{ \begin{array}{l} [2\text{SiO}_2 \cdot \text{AlO}_2\text{H} \cdot \text{AlO}_2\text{H}_2] \\ [2\text{SiO}_2 \cdot \text{AlO}_2\text{H}_2 \cdot \text{AlO}_2\text{H}_2] \end{array} \right.$; *Harmotom* = $\text{SiO}_2\text{Ba} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot [2\text{SiO}_2\text{H}_2 \cdot \text{AlO}_2\text{H}_2 \cdot \text{AlO}_2\text{H}_2]$; *Gmelinit* = $\text{SiO}_2\text{Na}_2 \cdot \text{SiO}_2\text{H}_2 \cdot [2\text{SiO}_2\text{H}_2 \cdot \text{AlO}_2\text{H}_2 \cdot \text{AlO}_2\text{H}_2]$; *Chabasit* = $\text{SiO}_2\text{Ca} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2 \cdot [2\text{SiO}_2\text{H}_2 \cdot \text{AlO}_2\text{H}_2 \cdot \text{AlO}_2\text{H}_2]$; *Heulandit* = $\text{SiO}_2\text{Ca} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot [2\text{SiO}_2\text{H}_2 \cdot \text{AlO}_2\text{H}_2 \cdot \text{AlO}_2\text{H}_2]$. Da dieser 3 Mole H_2O verlieren kann, ohne irreversible Zers. zu erleiden, ergibt sich nach diesem Verlust eine Formulierung vom Typus des *Analcim* u. *Natrolith*, nämlich $\text{SiO}_2\text{Ca} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot [2\text{SiO}_2 \cdot \text{AlO}_2\text{H} \cdot \text{AlO}_2\text{H}_2]$; *Desmin* = $\text{SiO}_2\text{Ca} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot [2\text{SiO}_2\text{H}_2 \cdot \text{AlO}_2\text{H}_2 \cdot \text{AlO}_2\text{H}_2]$; *Phillipsit* = $2\text{SiO}_2\text{Ca} \cdot \left\{ \begin{array}{l} 2\text{SiO}_2 \\ \text{SiO}_2\text{H}_2 \\ \text{SiO}_2\text{K}_2 \end{array} \right\} \cdot [2\text{SiO}_2\text{H}_2 \cdot \text{AlO}_2\text{H}_2 \cdot \text{AlO}_2\text{H}_2 \cdot \text{AlO}_2\text{H}_2]$. (Zentralblatt

f. Min. u. Geol. 1922. 600—11. 625—33.)

SPANGENBERG.

B. Gossner, *Der chemische Bau der Silicate*. Seine bisherigen Unterss. hierüber zusammenfassend (vgl. Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1921. 513. 1922. 129. 193. 600. 625; C. 1921. III. 1226. 1922. I. 1327. III. 703 u. vorst. Ref.) gibt Vf. nochmals zusammenhängend einen Überblick über die Grundlagen seiner neuen Auffassung vom Bau der Silicate, über die besonderen Hilfsmittel, die ihm zur Best. seiner Konst.-Formeln dienten, u. über die Konst. einz. lner natürlicher Silicate. Das bisherige Hauptergebnis sieht Vf. vor allem in der Einfachheit u. Einheitlichkeit des Bildes der untersuchten Gruppen u. läßt ihn hoffen, daß auch für die noch ausstehenden Silicate ein solches einfaches Bild zu gewinnen sein wird. (Tübinger Naturwissenschaftl. Abhandlgn. 5. Heft. 16 Seiten. Sep. v. Vf.) SPANGENBERG.

L. H. Borgström, *Bestimmung des Gehaltes von Mineralien an Uran und Thorium durch Messung der Radioaktivität derselben*. Das Material, von dem nur wenige mg vorhanden zu sein brauchen, wird im Achatmörser fein zerrieben, mit etwas Chlf. angefeuchtet u. auf einer Fläche von einigen qcm ausgebreitet. Die Ionisation wurde in einem α -Elektroskop von CH. W. COOK gemessen. Untersucht wurden U_3O_8 (aus $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Bröggerit, Thorianit, Autunit, Torbernit, Orangit, Orithit. Das Verhältnis zwischen den Entladungszeiten für U_3O_8 u. den einzelnen aufgeführten Mineralien blieb bei Verwendung von nur 20 mg (annähernd auch bei nur 10 mg) pro qcm dasselbe, wie wenn 80, 100 oder 150 mg pro qcm verwendet wurden. — Th-reiche Mineralien geben relativ genommen größere Entladungszeiten für kleine Schichtdicken, weil die Absorption der α -Strahlen durch U verschieden von der durch Th ist. (Finska Kemistsamfundets Meddelanden 1917. 1—14; N. Jahrb. f. Mineral. 1922. II. 235—36. Ref. G. AMINOFF.) SPANGENBERG.

P. Gaubert und J. Orcel, *Übersicht über neue Mineralarten*. 1. *Arakavit*. Ein sekundäres Mineral der Oxydationszone von Kupfererzergängen, zunächst mit Libethenit gleich betrachtet; $a:b:c = 0,74972:1:1,02447$ $\beta = 70^\circ 30'$. Bläulich-grüne Farbe, Spaltbarkeit nach (011), Härte 3,5; D. 3,09. Analyse: 44,44 CuO , 23,64 ZnO , 16,01 P_2O_5 , 16,22 H_2O entsprechend $4\text{CuO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6,5 \text{H}_2\text{O}$. (YAICHIHO WAKABAYASHI u. KIKUO KOMADA, Journ. Geol. Soc. Tokyo 28 191—221. 1921.) — 2. *Boliviarit*. Wasserhaltiges Al-Phosphat, grünlichgelb. D. 2,05, Härte $2\frac{1}{2}$. Analyse 44,073 Al_2O_3 , 34,934 P_2O_5 , 20,600 H_2O entsprechend $\text{PO}_4\text{Al} \cdot \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Das Mineral bildet 5 mm dicke Krusten auf dem Granit der Umgebung von Pontevedra. (L. F. NAVARRO u. P. C. BAREA, Boletín de la Real Sociedad Esp. de Hist. Nat. 21. 526 1921.) — 3. *Sobralit*. Ein trikliner Pyroxen, braunoter Farbe, opt. positiv. Analyse: 47,92 SiO_2 , 0,16 Al_2O_3 , 0,46 Fe_2O_3 , 13,78 FeO , 27,96 MnO , 3,58 MgO , 6,20 CaO , 0,28 H_2O , woraus sich ergibt $\text{SiO}_2:\text{MnO}:\text{FeO}:\text{MgO}:\text{CaO} = 8:4:2:1:1$. Es liegt also ein eisenreicher Rhodonit vor. Das Mineral findet sich zu Stora Utterviks Hage in Södermanland, zusammen mit Manganfayalit, Diopsid, Hedenbergit, verschiedenen Amphibolen, Granaten usw. (J. PALMGREN, Bull. of the Geol.

Inst. of Upsala 14. 173. 1917 u. J. M. SOBRAL, ebenda 18. 47. 1921). (Bull. Soc. franç. Minéral. 45 85–88. 1922)

SPANGENBERG.

Arthur Schwantke, *Neue Mineralien*. Sammelreferat über neue Mineralien. Die in den Jahren 1911–1921 beschrieben worden sind, enthaltend Fundort, geometr., physikal. u. chem. Daten, soweit sie bekannt geworden sind, u. Literaturangaben. Es werden angeführt: Armanit, Arsenobismut, Bäckström, Bismutoplagonit, Gavit, Braunerit (C. 1920. II. 124), Cesarolith, Cocinerit (C. 1920. III. 76), Calerainit, Callbranit, Crandallit, Credit, Crestmoreit, Dizenit, Dufiit, Eakleit, Echellit, Ferrazit (C. 1920. III. 77), Ferrierit, Flagstaffit, Gilpinit, Higginsit, Kreuzbergit, Merrillit, Meta-Torbernit (C. 1920. III. 371), Molybdophyllit, Mullanit, Olivérait, Orientit, Ornetit (C. 1919. III. 776), Orvillit, Palmierit (C. 1921. III. 605), Paternoit (C. 1921. III. 817), Phosphoferrit, Phosphophyllit, Plazolit, Pyrobelonit, Racewinit, Riversideit, Schafarzikit, Shattuckit, Sphenomanganit, Titanhydroklinohumit (C. 1921. I. 437), α -Trechmannit (C. 1920. I. 751), Trigonit, Tungstenit, Ultrabassit, Uranspat, Villamaninit (C. 1920. III. 124), Vogtit (C. 1920. I. 751), Yonsenit, Xanodont, Xanthoxen, Zebedassit, Zinkkupfermelanterit u. 7 unbenaute Mineralien. (Fortschr. d. Mineral., Kryst. u. Petrogr. 7. 157–74. 1922.) HEIDE.

Richard Hoadley Tingley, *Alunit und seine Erzeugnisse*. Ausgedehntere Lager von hochgrädigem Alunit sind in den Tusharbergen am Mount Edna bei Marysvale, Utah, erschlossen worden. Die Prodd., auf die er verarbeitet werden kann, werden tabellar., auch den Mengen nach, wiedergegeben. Von neueren Verwendungen sind namentlich die für K-Düngemittel u. in Zukunft sicher auch die für Al an Stelle von Bauxit wichtig. (Engin. Mining Journ.-Press 115. 494–97.) PE.

G. Aminoff und B. Mauzelius †, *Armanit, ein neues Arsenit von Långbanshyttan*. Schwarze, hexagonal-rhomboedr. Krystalle von braunem Strich, zusammen vorkommend mit Baryt, Fluorit, Hämatit. Härte etwa 4. Spaltbarkeit nach (0001) wenig ausgeprägt. Brechungsindices zwischen 1,79 u. 1,93. Schwache Doppelbrechung. D. 4,23 an analysiertem Material. Analysenmittel (von 4 partiellen Analysen) 42,92 As₂O₃, 0,40 Sb₂O₃, 0,32 PbO, 2,19 FeO, 45,06 MnO, 2,83 CaO, 0,49 MgO, 0,71 H₂O, 5,03 CO₂, 0,20 unl. L. in HCl unter Abscheidung von As₂O₃. Die Menge von CO₂ ist größer, als CaO + MgO entspricht, das beigemengte Carbonat dürfte daher auch Mn u. Fe enthalten. Wird die der CO₂ entsprechende Menge RO weggelassen, so ergibt sich As₂O₃:RO = 0,208:0,614 = 1:2,95. Daraus wird als Formel Mn₃(AsO₃)₂ abgeleitet. (Geol. För. Förh. 42. 301–09. 1920; N. Jahrb. f. Mineral. 1922. II. 248. Ref. AMINOFF.)

SPANGENBERG.

W. Kunitz, *Die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalisch optischen Eigenschaften in der Glimmergruppe*. Von 32 verschiedenen Glimmern wurden neue Analysen angefertigt. Vf. teilt ein in I. *Tonerdeglimmer* (Muskovitreihe). Im wesentlichen isomorphe Mischungen aus KH₂Al₂[SiO₄]₃ und KH₂Fe₃^{III}[SiO₄]₃. Mit maximal bis zu 10% wachsendem Fe-Glimmerbestandteil steigen die D. von 2,802 bis 2,885, ferner die Brechungsexponenten α von 1,5514 bis 1,5719, β von 1,5810 bis 1,6105, γ von 1,5873 bis 1,6148. Der reine Eisenglimmer existiert nicht. — II. *Magnesia-Eisenglimmer* (Biotitreihe). Schaltet man bei der Best. des W. die Wrkg. der Red. des Fe(II) aus, so erhält man auch hier K₂O:H₂O = 1:2 u. für die Phlogopite die Formel KH₂AlMg₂[SiO₄]₃ (gegenüber Tonerdeglimmern Ersatz von Al₂ durch Mg₂). Hier existieren isomorphe Mischungen mit Lepidomelanmolekül KH₂AlFe₃^{III}[SiO₄]₃, in denen wieder die D. von 2,791 bis 3,336 u. die Brechungsexponenten α von 1,5440 bis 1,6290, γ von 1,578 bis 1,68 mit steigendem Fe-Gehalt zunehmen. — Eine weitere Isomorphie besteht zwischen OH u. F; setzt man KAlMg₂[Si₂O₁₀] = R, so existiert eine Mischungsreihe zwischen RF₂ mit α = 1,524 u. R(OH)₂ mit α = 1,556. — Die beiden Einww. von variablem Fe^{II} u. F-Gehalt überlagern sich. — III. *Lithion-Eisenglimmer* (Lithionitreihe).

Vf. nimmt einen abgestuften Ersatz der Tonerde durch Li an, für den er bei gleichzeitigem Eintritt von F die dreiwertige komplexe Gruppe $[Li, SiF]$ nicht konstanter Zus. einführt. Dadurch ergeben sich Formulierungen für Lepidolithe, Zinnwaldite u. Protolithionite, die sich in den oben angegebenen Rahmen der übrigen Glimmer einfügen lassen. (Ztschr. f. Kristallogr. 57. 559–61. 1923.) SPA.

E. Schnaebelé, *Jodargyrit von Montmiers bei Echassières (Allier)*. Beschreibung des V. u. der kristallograph. Ausbildung in verschiedenen Typen. Von dem seltenen Mineral AgJ ist dies in Frankreich der erste Fundort. An den sehr kleinen Kryställchen konnte Vf. 12 der überhaupt bekannten 20 Formen des Minerals feststellen und beschreiben. Das Mineral tritt nur an einer bestimmten Stelle eines Bleiglanz-Wolframit-Arsen kies-Ganges zusammen mit Pyromorphit u. Mimetit in kleinen Hohlräumen auf. Es bildet darin kristalline Krusten von durchschnittlich nur $\frac{1}{2}$ mm großen, blaßgrünlichgelben klaren hexagonalen Individuen. (Bull. Soc. franç. Minéral. 45. 62–72. 1922.) SPANGENBERG.

A. S. Eakle, *Jurupait, ein neues Mineral*. V. bei Crestmore, Californien; seidenweiche, weiße M., Härte 4; D. 2,75. Wahrscheinlich monoklin. Ll. in HCl. Analyse (Mittel von 2 Bestst.) 48,87 SiO_2 , 33,66 CaO , 4,19 MgO , 7,89 H_2O ; Zus. $2(Ca, Mg)O \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$. Das W. wird auch bei hohen Temp. festgehalten. (Amer. Min. 6. 107–9. 1921; N. Jahrb. f. Mineral. 1922. II. 250. Ref. W. EITEL.) SPA.

E. V. Shannon, *Dichter Laumontit von Montana*. V. nahe Wolf Creek Station, Leuß u. Clark Co., Montana; $\alpha = 1,505$; $\beta = 1,515$; $\gamma = 1,517$. Analyse 50,90 SiO_2 , 21,26 Al_2O_3 , 1,66 Fe_2O_3 , 13,91 CaO , Spur MgO , Spur MnO , 12,64 H_2O . Zus. dem Laumontit entsprechend. (Amer. Min. 6. 6–7. 1921; N. Jahrb. f. Min. 1922. II. 253. Ref. W. EITEL.) SPANGENBERG.

E. S. Larsen und W. F. Foshag, *Merwinit, ein neues Calcium-Magnesium-Orthosilicat, von Crestmore, Californien*. V. in kontaktmetamorphem Kalk, zum Teil in großen MM., vergesellschaftet mit Vesuvian, Gehlenit, Spurrut, Diopsid, Wollastonit. Monoklin, polysynthetisch verzwilligt nach 2 Lamellensystemen. Härte 6; D. 3,150. Glasglänzend, farblos bis schwarz grünlich; ll. in HCl unter Gelatinieren. Analyse: 35,50 SiO_2 , 0,66 Al_2O_3 , 49,96 CaO , 11,62 MgO , 1,22 FeO , 0,12 H_2O unter 110° , 0,94 Glühverlust; Zus. also $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 = Ca_3Mg(SiO_4)_2$. — Da im System $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ keine entsprechende Phase bei den Schmelzgleichgewichten beobachtet ist, scheint Merwinit eine B. bei niedriger Temp., jedenfalls unterhalb 1190° zu sein, worauf auch V. im Kontakt hinweist. (Amer. Min. 6. 143–48. 1921; N. Jahrb. f. Min. 1922. II. 249–50. Ref. W. EITEL.) SPANGENBERG.

F. Zambonini, *Über die Identität von Spangit mit Phillipsit*. Spangit soll sich nach MANTOVANI von Phillipsiten durch ungewöhnlich hohen Mg-Gehalt unterscheiden. Vf. kam in Besitz eines Stückes des Originalmaterials u. konnte damit den Fundort, die Steinbrüche nahe dem Denkmal der Caecilia Metella an der Via Appia, feststellen. Es gelang nachzuweisen, daß der Spangit ganz mit dem von dort bekannten Phillipsit übereinstimmt; da zu einer quantitativen Analyse das Material nicht ausreichte, konnte nur mikrochem. die völlige Abwesenheit von Mg festgestellt werden. Vf. erklärt das Mineral MANTOVANIS danach für Phillipsit. (Atti Acc. sc. Torino 53. 47–54. 1917; N. Jahrb. f. Mineral. 1922. II. 253–54. (Ref. BERGEAT.) SPANGENBERG.

Edoardo Billows, *Über den Tridymit von Zovon in den Euganeen*. Von sehr zahlreichem Material (2758 Krystalle) waren 76,6% Einzelkrystalle, der Rest Gruppen mit 2, 3 oder mehr Einzelkrystallen. Auf Grund von geringen Abweichungen der Mittelwerte der stark schwankenden Einzelwerte (Mittelwert 0001):(10 $\bar{1}0$) = $90^\circ 16\frac{1}{2}'$, (10 $\bar{1}0$):(01 $\bar{1}0$) = $59^\circ 37'$ u. (01 $\bar{1}0$):(1 $\bar{1}0$) = $60^\circ 27'$) findet Vf. die Symmetrie der Einzelindividuen der pseudohexagonalen Drillingskrystalle

triklin holosymmetrisch. (Mem. della R. Accad. Nazionale dei Lincei, Physikal.-mathem. Kl 13. [5] 506—24. 1922. Sep.) SPANGENBERG.

Richard Lang, *Die Verwitterung*. Gesamtüberblick über die Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Lehre von der Verwitterung. Es werden behandelt: I. Die physikal. Verwitterung. II. Die chem. Verwitterung. A. Die Faktoren. 1. Lösungswirkung des W. 2. Gesteinsverwitterung durch Lsg. 3. Verwitterung durch Hydratbildung. 4. Verwitterung durch rein chem. Zers. 5. Die chem.-biolog. Verwitterung. 6. Verwitterung durch Einw. von Humus. B. Die chem. Verwitterung als Ganzes. 1. Die Gelberdeverwitterung. 2. Die Roterdeverwitterung. 3. Die Lateritverwitterung. 4. Die Solverwitterung. C. Beziehungen zwischen Klima, Dauerfeuchtigkeit u. Verwitterung. D. Charakteristik der Faktoren u. Tiefe der chem. Verwitterung. 1. Einfluß des W., 2. der Salze, 3. der Humussole, 4. der atmosphär. Gase, 5. der Temperaturdifferenzen. E. Die Zementationszone. F. Tiefenzonengliederung.

Ein Vergleich der 4 Verwitterungsarten (B 1—4) zeigt, daß die ersten Formen ineinander übergehen, während die Solverwitterung für sich allein steht. Bei der Gelberde-, Roterde- u. Lateritverwitterung ist die Tonerde die stabilste Komponente der Tone. Die Kieselsäure nimmt ab bis auf Null, Gelberden haben mehr als 60%, Roterden 60—20%, Laterite 20—0% SiO_2 . Das Eisen scheint nicht wesentlich verändert zu werden. — Bei der Solverwitterung ist die Kieselsäure die konstanteste Größe, während die Tonerde ziemlich beweglich ist u. das Eisen völlig verschwindet. — Bei allen Verwitterungsarten verschwinden die Alkalien u. Erdalkalien, soweit sie nicht in geringen Mengen durch Adsorption zurückgehalten werden.

Die klimatische Beeinflussungen beherrschen das Bild der Verwitterung. Die Gelberdeverwitterung ist im wesentlichen auf die Breiten mit gemäßigttem Klima beschränkt, Roterdeverwitterung findet sich vor allem in den Maditerrangebieten, Lateritverwitterung in den Tropen, Solverwitterung in den subpolaren Waldgebieten u. den Tundren. In der Färbung des Eisenanteils der Detritate hat man ein geolog. Thermometer, insofern rote Verwitterungsfarben nur in trop. u. subtrop. Ländern entstehen. Die Gelbfärbung ist nicht charakteristisch, da sie sich in kalten u. heißen Ländern einstellt. Unabhängig von der Farbe u. damit von der Diagnose störender nachträglicher Umfärbung des Eisenanteils ist der Kieselsäuregehalt, bezw. — mindestens für die Roterden konnte das bewiesen werden — das Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$. Diese Komponenten bilden auch ein geolog. Thermometer, da mit zunehmender Wärme des Klimas, bei entsprechender Feuchtigkeit, immer kieselsäureärmere u. immer tonerdereichere Verwitterungsprodd. entstehen. — Bzgl. weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Es enthält ferner eine Zusammenstellung von 41 Analysen u. der Literatur. (Fort-schr. d. Mineral., Kryst. u. Petrogr. 7. 175—244. 1922.) HEIDE.

Albert G. Wolf, *Der Ursprung der Salzlager*. Die Salzlager (Dome) an der Golfküste von Texas u. Louisiana lieferten 1921 außer NaCl über 99% des in den Vereinigten Staaten gewonnenen Schwefels (Schw. mit überhitztem W. u. Empor-pumpen) u. gegen 8% des Petroleum. Vf. stellt der Zeitfolge nach die Theorien über die Entstehung der Lager zusammen mit Angaben über ihre Aufschließung u. die Nutzbarmachung des S u. Erdöls im einzelnen. (Engin. Mining Journ.-Press 115. 412—14. Gulf [Texas].) PETERS.

Pereira de Sousa, *Über die basischen Gesteine des Nephelinsyenitmassivs der „Serra de Monchique“ und seiner Umgebung*. Vf. beschreibt den Mineralbestand u. führt 13 neue Analysen (RAOULT) von bas. Differentiationsprodd. des Nephelinsyenites an, die sich als Gänge, in kleineren Massiven oder als Einlagerungen in

ersterem finden. Es handelt sich 1. um biotitführende Gesteine (Shonkinite mit Übergängen zu Theraliten u. Algarvit), 2. um hornblendeführende Gesteine (Berondrit, Wehrlit), 3. um basaltische Gesteine (Mikroberondrit, Basanitoid, Anharatrit). (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 698—701. 1922.) SPANGENBERG.

Karl Mieleitner, *Die chemischen Verhältnisse der Pegmatite des ostbayerischen Grenzgebirges*. Dort sind über 75 größere u. mehrere 100 kleinere V. von Gangpegmatiten bekannt, die Vf. wie folgt einteilt 1. Normale Pegmatite; Bestand Orthoklas, Quarz, Muskowit. 2. Turmalinpegmatite; außer den obigen Mineralien noch Turmalin. 3. Aluminiumpegmatite; mit Andalusit, Sillimanit, Cordierit u. Spessartin. 4. Niobpegmatite; mit Niobit u. Kalkuranit, mit u. ohne Turmalin. 5. Berylliumpegmatite; mit Beryll, Übergänge zu 4. vorhanden. 6. Phosphatpegmatite; mit reichlich Apatit, Triphylin, Triploidit; Mischtypen mit 3, 4. u. 5. vorhanden. (Ztschr. f. Kristallogr. 57. 566—67.) SPANGENBERG.

H. Michel, *Fortschritte in der Meteoritenkunde seit 1900*. Das Sammelreferat behandelt: Literatur; neue Meteoriten u. Veränderungen; geograph. Verteilung (Zahl u. M. der Meteoritenfälle), Fallzeiten; die Verbreitung der Meteoritenfälle nach ihrem chem. Bestande; chem. Analysen von Steinmeteoriten; desgl. von mit Silicaten gemischten Eisen; desgl. von Eisenmeteoriten; Analysen isolierter Gemengteile (aus allen Gruppen); spektr. Unters.; Gase in Meteoriten; Radioaktivität der Meteoriten; mineralog. Beobachtungen; Einteilung der Meteoriten; Tektite. (Fortschr. d. Mineral., Kryst. u. Petrogr. 7. 245—326. 1922.) HEIDE.

George P. Merrill, *Über ein neuerdings gefundenes Meteorisen von Glasgow, Barren County, Kentucky*. Gewöhnlicher Oktaedrit, Kamazit 1—2 mm breit, wenig Plessit, kein Tänit, Schreibersit u. Troilit. Das Eisen ist stark oxydiert, vermutlich infolge eines hohen Gehaltes an Lawrencit. Analyse (J. E. WHITFIELD) 70,632 Fe, 7,270 Ni, 0,620 Co, 0,110 S, 0,121 P, 0,062 C, 0,363 Cl, 19,220 NiO + FeO + Fe₂O₃, SiO₂ Spur, 1,650 Glühverlust. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 5. 63 bis 64.) SPANGENBERG.

H. Heß, *Der Meteorit von Untermässing*. Beim Roden eines Wurzelstockes in etwa 1,5 m Tiefe wurde ein ca. 80 kg schweres Eisenstück gefunden, dessen Oberflächengestaltung die für Eisenmeteorite typische war, Ätzung mit verd. HNO₃ ergab außerdem Widmannstättenche Figuren. Analyse 89,07 Fe, 9,93 Ni, 1% unbestimmter Rest. D. 7,89. Analysen von Außen- u. Tiefenzone zeigten keinen Unterschied. (Jahresber. d. Naturhist. Ges. Nürnberg 1920; N. Jahrb. f. Mineral. 1922. II. 265. Ref. K. SPANGENBERG.) SPANGENBERG.

D. Organische Chemie.

E. Abel, *Über die Bildungsgeschwindigkeit von Chlorid aus Chloroform und Alkali*. Vf. untersucht das System $\text{CHCl}_3\text{-KOH-Lsg}$ in 95%ig. A. bei 25°. Die 5% W. dienen zur Ausschaltung unkontrollierbarer Wasserspuren aus dem KOH. Der Fortschritt der Rk. wird durch Titrieren des gebildeten Chlorides nach VOLHARD ermittelt. Das Stoppen der Rk. geschieht durch Ansäuern mit HNO₃. Die Konz. liegen für CHCl_3 zwischen 0,046-n. u. 2,32-n., für KOH zwischen 0,5-n. u. 4,06-n. Die Geschwindigkeit der Zers. zu Chlorid ist der CHCl_3 -Konz. in weitem Umfange merklich proportional, u. erst bei erheblichem CHCl_3 -Gehalt wächst die Geschwindigkeit schneller als die Konz. Dem Alkaligehalt ist die Geschwindigkeit der Chloridbildung nicht proportional. Sie wächst schneller als die KOH-Konz. u. zwar derart, daß die Rk. in schwach alkal. Lsg. annähernd erster Ordnung in bezug auf beide Komponenten ist, während die Ordnung der Rk. mit steigender KOH-Konz. ansteigt. Für KOH-Konz. bis 2,0-n. ermittelt Vf. den Mittelwert für $k_{25} = 0,0016$, der SOUNDER'S (Journ. Physical Chem. 4. 660 [1900]) Angaben entspricht. Verss. mit steigenden Wasserkonz. im System zeigen, daß mit der Wasser-

zunahme die Geschwindigkeit der Chloridbildung wenn auch langsam abnimmt. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 391–94. Wien, Techn. Hochschule.) LINDNER.

G. Vavon und S. Kleiner, *Katalytische Hydrierung und sterische Hinderung. Untersuchung einiger Heptene.* (Vgl. VAVON u. HUSSON, C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 989; C. 1923. III. 102.) Durch Wasserabspaltung aus Dipropylcarbinol, Diisopropylcarbinol, Triäthylcarbinol, Dimethyl-*sek.*-butylcarbinol wurden dargestellt: α -Äthyl- β -propyläthylen, Kp. 95,5–96,5°, D.¹⁷ 0,703, $n_D^{17} = 1,4045$; α, α -Dimethyl- β -isopropyläthylen, Kp. 96–97°, D.¹⁷ 0,724, $n_D^{17} = 1,413$; α -Methyl- β, β -diäthyläthylen, Kp. 95–96°, D.¹⁷ 0,725, $n_D^{17} = 1,417$; Trimethyläthyläthylen, Kp. 90–93°, D.¹⁷ 0,730, $n_D^{17} = 1,420$. Diese Verb. wurden analog den früheren Verss. in Ggw. von α -Pinen oder Undecylensäure in Pinan, Cyclohexan oder Äthylacetat mit Pt u. einer unzureichenden Menge H behandelt; die Verteilung des H auf die beiden Komponenten wurde durch Best. der Polarisation oder der Bromaddition ermittelt. Es ergab sich unabhängig von der Natur des Katalysators u. des Lösungsm. sowie der Konz. steigende Erschwerung der H-Aufnahme in der angegebenen Reihenfolge, d. h. mit steigender Substitution des Äthylens, jedoch nicht so ausgesprochen, wie bei den Zimtsäuren. Die Geschwindigkeit der Br-Aufnahme in Ggw. von Undecylensäure nimmt dagegen mit der Anhäufung der Radikale unabhängig von besonderen Einflüssen (Feuchtigkeit, Licht, Jod) zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 401–3.) RICHTER.

L. Bacuvier, *Optische Untersuchung der Mischkrystalle von Kalium- und Ammoniumseignettesalz.* Während beim K-Salz die opt. Achsenebene der rhomb. Krystalle (110) ist, liegt diese bei dem Ammoniumsals in (100). Beide zeigen eine starke Dispersion der opt. Achsen. Vf. will an Mischkrystallen bekannter Zus. die Änderung des opt. Achsenwinkels als Funktion von Wellenlänge u. chem. Zus. verfolgen u. mittels beobachteten mittlerem Brechungsindex β daraus den wahren Achsenwinkel berechnen. Am Totalrefraktometer bestimmte Vf. das Brechungsvermögen für die Wellenlängen 436, 546, 578, 589, 630, 625 $\mu\mu$ mit einem wahrscheinlichen Fehler von einer Einheit in der dritten Dezimale. Aus den Werten für β wird die chem. Zus. der Mischkrystalle mit einem Fehler von etwa 1% berechnet. — Es zeigen sich bei der Unters. alle Zwischenstufen, die erwartet werden müssen. Zwei der untersuchten Mischkrystalle sind z. B. einachsige für eine bestimmte Farbe, der eine im Gelb u. der andere im Blau u. zeigen bei Beobachtung im konvergenten weißen Licht, wie zu erwarten, nicht die gewöhnliche Form der isochromatischen Kurven. (Bull. Soc. franç. Minéral. 45. 73–85. 1922.) SPA.

L. Maquenne, *Über die Hydrolyse der Maltose durch Malzextrakt.* Im Anschluß an frühere Mitteilungen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1387; C. 1906. II. 261) teilt Vf. noch einige Beobachtungen mit, die möglicherweise seine damaligen Schlußfolgerungen in Frage stellen, doch ist Vf. nicht mehr imstande, die Unterss. fortzuführen. — Es werden einer 10%ig. Malzextraktlg. (durch 1 std. Schütteln aus 50 g Malz bereitet u. aktiviert durch 24 std. Stehen unter Toluolzusatz) 0,478 g Maltose in 100 g W. zugefügt u. die Lsg. in 3 Teile geteilt, die unter Toluolzusatz entsprechend bei 15, 50 u. 60° aufbewahrt wurden, u. deren Drehungsvermögen nach 1, 2, 3, 4 u. 6 Tagen bestimmt wurde. — Weiterhin wurden 0,438 g Maltose mit der 10fachen Menge W. verd. verwendet. Aus dem Drehungsvermögen, ausgedrückt in Volumen $KMnO_4$, die nach MOHR-BERTRAND verbraucht wurden, wird unter Zugrundelegung von 0,58 als Verhältnis der entsprechenden Drehungsvermögen der beiden Zuckerarten der Anteil der zugefügten Maltose errechnet, der durch den Malzextrakt hydrolysiert wurde, wobei als wahrscheinlich angenommen wird, daß das Hydrolysat ausschließlich Glucose darstellt. Die Ergebnisse sind in Tabellen im Original wiedergegeben. Es ergibt sich, daß das Malzextrakt den Sitz einer das Drehungsvermögen bis zu einer bestimmten, von der Temp. ab-

hängigen Grenze ständig steigender Umbildung darstellt. Sicher bildet sich also in den vorliegenden Systemen Malz-Maltose ein neuer Körper, sehr wahrscheinlich *Glucose*, der zwangsläufig auf den Maltosezusatz zurückzuführen ist, woraus folgt, daß das Malzextrakt außer Amylase auch geringe Mengen Maltase enthält. Diese Ansichten werden durch die neueren Unterss. von LINTNER u. KIRSCHNER (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 119; C. 1923. I. 1017) gestützt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 804-6.)

SIELSCH.

Geo A. Richter, *Darstellung von Schwefelkohlenstoff*. Die Vereinigung des S mit dem C erfolgt in einem zylindr. elektr. Ofen, der aus einem mit feuerfesten Steinen gefütterten gußeisernen Mantel besteht. Die mit W. gekühlten Elektroden sind durch ein Widerstandsbett aus Stücken von Bogenlichtkohle getrennt, auf welches, nachdem es zum Glühen erhitzt ist, die zur Rk. gelangende Kohle (am besten gut gebrannte Linden- oder Weidenkohle) geschichtet wird. Der S gelangt fl. in die Mitte der h. Zone des Ofens, deren Temp. etwa 1000° beträgt, in der er sogleich verdampft u. sich mit dem C verbindet. Das Prod. entweicht durch ein Ableitungsrohr, wird noch gasförmig nach Art des Leuchtgases mit W. gewaschen u. dann verdichtet. Ggw. von W. im Ofen ist zu vermeiden, weil sich sonst H₂S u. andere flüchtige S-Verbb. bilden. Eine Schätzung der bei der Fabrikation eintretenden Wärmeverluste wird gegeben. (Trans. Amer. Electr. Soc. 42. 253-66. 1922. Research Department BROWN & Co., Berlin [NH.])

BÖTTGER.

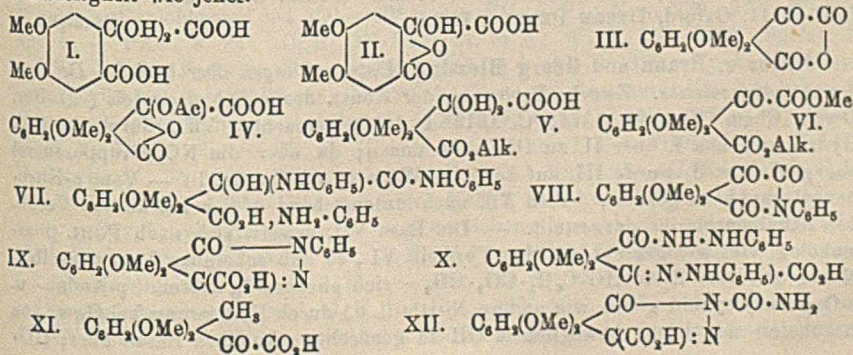
Alexander Lowy und Catherine M. Moore, *Elektrolytische Oxydation von Isoeugenol*. In dem D. R. P. 92007 wird ein Verf. zur Darst. von *Vanillin* mittels anod. Oxydation des Na-Salzes vom Isoeugenol in alkal. Lsg. beschrieben. Die Nachprüfung ergab, daß dieser Vorgang nicht stattfindet, daß vielmehr *Vanillin* selbst eine anod. Oxydation erfährt, so daß es, selbst wenn es entstände, sofort umgewandelt werden würde. Auch die Verss., das *Isoeugenol* in schwefelsaurer Lsg. zu oxydieren, hatten ein negatives Ergebnis. (Trans. Amer. Electr. Soc. 42. 273 bis 284. 1922. Pittsburg [Pa.], Univ.)

BÖTTGER.

Chika Kuroda und William Henry Perkin jun., *Derivate der Phthalonsäure, 4,5-Dimethoxyphthalonsäure und 4,5-Dimethoxy-o-tolylglyoxylsäure*. Es wird über Unterss. berichtet im Anschluß an Beobachtungen, die bei der Synthese von m-Opiansäure aus 4,5-Dimethoxyphthalonsäure (FARGHER u. PERKIN jun., Journ. Chem. Soc. London 119. 1724; C. 1922. I. 682) gemacht wurden. Die sehr verschiedene Löslichkeit der wasserhaltigen u. der wasserfreien Dimethoxyphthalonsäure (letztere konnte übrigens bei den späteren Verss. aus der wss. Lsg. bei Abkühlen immer nur in wasserhaltigen Krystallen erhalten werden) hatte damals zu der Ansicht geführt, daß nur die erste die n. Konst. des Hydrats (I.) habe, die zweite aber eine tautomere Modifikation, 4,5-Dimethoxy-ψ-phthalonsäure (II.), darstelle. Die Existenz von 2 Modifikationen wurde jetzt durch Einw. von CH₃-COCl bewiesen, wobei I. fast ausschließlich das 4,5-Dimethoxyphthalonsäureanhydrid (III.), gelb, F. 216°, liefert, II. hingegen Acetyl-4,5-dimethoxy-ψ-phthalonsäure (IV.), farblos, bei Erhitzen in Essigsäure u. III. zers., bei Kochen mit W. in Essig- u. Dimethoxyphthalonsäure, in k. W. aber unzers. l. u. dann als einbas. Säure titrierbar. Die Neigung zur Verb. mit W. zeigt sich auch beim Monomethyl- u. Monoäthylester, die aus III. bei Kochen mit den entsprechenden Alkoholen entstehen u. danach die Konst. V. haben dürften, bei Behandlung ihrer Ag-Salze mit CH₃J den Dimethylester bzw. Methyläthylester liefern; diese haben keine Tendenz zur B. von Hydraten, offenbar Konst. VI. Der Methylester der Dimethoxy-ψ-phthalonsäure konnte nicht erhalten werden, wohl aber der Methylester der Acetyldimethoxy-ψ-phthalonsäure bei Behandlung dieser Säure (IV.) mit Ag₂O u. CH₃J in Ggw. von Ä.

Das Dimethoxyphthalonsäureanhydrid (III.) reagiert noch leichter als die Säure (l. c.) mit Anilin. Dabei wurden erhalten: a) Verb. $C_{29}H_{19}O_6N_3$, wahrscheinlich das Anilinsalz der α -Anilino- α -oxy-4,5-dimethoxyhomophthalonsäure (VII.), bei Mischen von in Bzl. suspendiertem III. mit $C_6H_5 \cdot NH_2$, F. 151°, dann fest u. erst wieder bei 238° geschm., l. in Na_2CO_3 -Lsg.; b) Verb. $C_{17}H_{15}O_4N$, wahrscheinlich 4,5-Dimethoxyphthalon-2-anilsäure, $C_6H_2(OMe)_2(CO_2H) \cdot CO \cdot CO \cdot NHC_6H_5$ (vielleicht auch mit dem Anilinrest im anderen Carboxyl), aus a) bei Erhitzen mit Lösungsm., Nadeln, F. 208°, l. in Na_2CO_3 -Lsg., mit Anilin wieder in a) übergehend, beim F. übergehend in 4,5-Dimethoxyphthalonanil (VIII.), blaßgelbe Nadeln, F. 238°, wl. in Ä. u. Bzl., leichter in Aceton u. m-Hemipinansäure, $C_6H_2(OMe)_2(CO_2H) \cdot CO \cdot NHC_6H_5$, auch aus m-Hemipinsäureanhydrid durch Anilin erhältlich, F. 160°; c) 4,5-Dimethoxyphthalondianilid, $C_6H_2(OMe)_2(CO \cdot NHC_6H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot NHC_6H_5$, bei Erhitzen von III. u. Anilin ohne Lösungsm. auf dem Wasserbad, F. 238°, swl. in den üblichen Lösungsm., unl. in Na_2CO_3 -Lsg., bei Kochen mit wss. NaOH unter Abspaltung von Anilin gel., rot l. in H_2SO_4 . — Mit Phenylhydrazin reagiert die sd. wss. Lsg. von 4,5-Dimethoxyphthalonsäure leicht unter B. von 1-Keto-6,7-dimethoxy-2-phenyl-1,2-dihydrophthalazin-4-carbonsäure, $C_{17}H_{14}O_6N_2$ (IX.), F. 244°, swl. in A., Essigester, Bzl. u. PAc., l. in verd. NH_3 . Mit p-Bromphenylhydrazin entsteht dagegen das n. p-Bromphenylhydrazon der 4,5-Dimethoxyphthalonsäure, $C_{17}H_{15}O_6N_2Br$, F. 222° (Zers.), wl. in den meisten üblichen Lösungsm., ll. in verd. Na_2CO_3 -Lsg., rot l. in konz. H_2SO_4 . — Aus dem Anhydrid III. entsteht mit $C_6H_5NH \cdot NH_2$ Verb. $C_{13}H_{13}O_6N_2$, wahrscheinlich 4,5-Dimethoxyphthalonsäure-1-phenylhydrazon-2-phenylhydrazid (X.), F. 260°, wl. in k. Na_2CO_3 - oder verd. NH_3 -Lsg., ll. in b. verd. NaOH; Lsg. in H_2SO_4 , durch Zusatz von W. nicht verändert.

Die Erfahrungen mit der Dimethoxyphthalonsäure führten zu eingehender Unters. der Phthalonsäure, wobei sich ganz analoge Resultate sowohl bzgl. Existenz zweier Modifikationen entsprechend I. u. II., als auch bzgl. Einw. von Anilin ergaben. — Schließlich wurden die Eigenschaften der 4,5-Dimethoxy-o-tolyglyoxylsäure (XI.) erforscht, die neben der Dimethoxyphthalonsäure durch $KMnO_4$ aus dem Dimethoxy-o-tolylmethylketon (l. c.) entsteht, u. die Bedingungen ihrer Umwandlung in 4,5-Dimethoxy-o-tolualdehyd. Dieser bildet sich durch Kochen mit $NaHSO_3$ unter Abspaltung von CO_2 nicht aus der Säure, wohl aber in Form der entsprechenden Schiffischen Base aus ihrem Anilinsalz bei Kochen der Xylollsg. Die Spaltung dieses Tolylidenderiv. durch HCl geht nur sehr schwer vor sich u. nur dann vollständig, wenn der gebildete Aldehyd immer wieder durch Ausschütteln mit Ä. entfernt wird. Bei Zusatz von Hydroxylamin- oder Semicarbazidchlorhydrat u. $NaC_2H_3O_2$ zur HCl-Lsg. des Tolylidenderiv. scheidet sich das Oxim bzw. Semicarbazon des Aldehyds aus, aber diese Verbb. bieten der Spaltung die gleiche Schwierigkeit wie jenes.



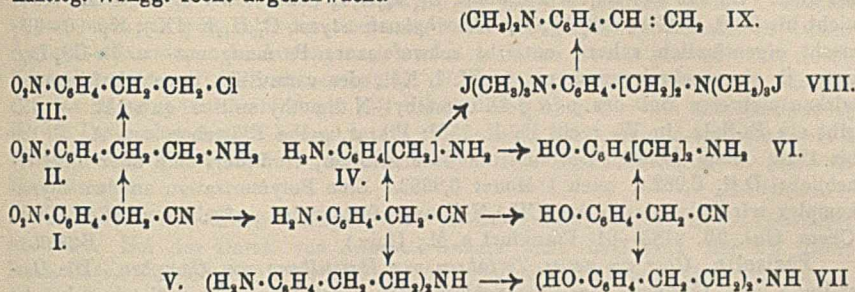
Versuchsteil. 4,5-Dimethoxyphthalonsäureanhydrid, $C_{11}H_8O_6$, entsteht aus der Säure auch durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, wl. in den meisten Lösungsm., wird durch W. oder wasserhaltige Lösungsm. bei Kochen in die Säure zurückverwandelt, mit konz. H_2SO_4 Rotfärbung, bei Erwärmen unter Entfärbung u. Entw. von CO_2 . B. von *m*-Hemipinsäure. — Monomethylester der Dimethoxyphthalonsäure, $C_{13}H_{12}O_7 \cdot H_2O$, Nadeln (aus W.), Erweichen 112° , F. $120-122^\circ$. — Monoäthylester derselben, $C_{15}H_{14}O_7 \cdot H_2O$, Nadeln (aus W.), Erweichen 85° , F. 92° . — Dimethylester derselben, $C_{13}H_{14}O_7$, Prismen (aus Ä.), F. $105-106^\circ$. — Methyläthylester, $C_{14}H_{16}O_7$, Prismen (aus Ä.), F. 100° . — Semicarbazon derselben, $C_{13}H_{13}O_7N_2 \cdot H_2O$, F. 275° , verliert erst bei 105° W., dann aber allmählich 2 Mol. unter Übergang in Anhydrosemicarbazon, $C_{12}H_{11}O_6N_2$, wahrscheinlich von Konst. (XII), besser aus jenem durch sd. Eg., F. 280° , l. in verd. NH_3 -Lsg., in konz. H_2SO_4 gelbe Lsg., bei Zusatz von W. weißer Nd. — Methylester der Acetyl-4,5-dimethoxy- ψ -phthalonsäure, $C_{14}H_{14}O_8$ (Darst. vgl. oben), Krystalle aus Bzl.-Lsg. nach Zusatz von Ä., F. $127-128^\circ$, unl. in k. verd. Na_2CO_3 -Lsg., kann aus W. bei kurzem Erhitzen umkrystallisiert werden, wird aber bei längerem Erhitzen damit verseift.

Phthalonsäureanhydrid, $C_8H_4O_3$, B. wie beim Methoxyderiv., blaßgelb, F. 186° , leichter aufspaltbar, schon an feuchter Luft, swl. in Bzl. — Acetyl- ψ -phthalonsäure, $C_{11}H_8O_8$, F. $185-186^\circ$ (Zers.). — Anilinsalz der α -Anilin- α -oxyhomophthalonsäure, $C_{17}H_{14}O_4N_2$, F. 115° , l. in Bzl., Chlf., A. u. Aceton, bei Erhitzen der Lsgg. übergehend in Phthalon-2-anilsäure, $C_{15}H_{11}O_4N$, Nadeln, F. 176° (Anilinsalz, F. 178°), geht oberhalb des F. in Phthalanilsäure über. — Phthalonanilid, $C_{21}H_{16}O_2N_2$, Nadeln (aus A. oder Bzl.), F. $206-208^\circ$. — 4,5-Dimethoxy-*o*-tolylglyoxylsäure (XI), F. bei raschem Erhitzen ca. 155° , viel leichter l. in h. als in k. W. — Methylester der vorigen, $C_{13}H_{14}O_6$, gestreifte Prismen (aus PAe. + Bzl.), F. $98-99^\circ$. — Phenylhydrazon der vorigen Säure, $C_{17}H_{18}O_4N_2$, Prismengruppen, Sintern 195° , F. 196° (Zers., Gasentw.), swl. in sd. CH_2O , gibt wl. NH_4 -Salz. — Semicarbazon der vorigen Säure, $C_{13}H_{15}O_5N_2$, Erweichen 215° , F. ca. 220° unter lebhaftem Aufschäumen, Entweichen von CO_2 u. NH_3 u. Hinterlassen eines gelben, in CH_2O swl. Rückstandes vom F. 228° . Semicarbazidsalz, $C_{13}H_{10}O_6N_2$, bei Erwärmen der Säure in wss. Suspension mit großem Überschuß von Semicarbazidsalz u. $Na_2C_2O_3$, warzige Krystallm., F. ca. 125° , ll. in h. W. — 4,5-Dimethoxy-*o*-tolylidenanilin, $C_{16}H_{17}O_2N$, aus dem Anilinsalz der Säure XI, $C_{17}H_{19}O_2N$, Nadeln, F. 117° , in sd. Xylol, farblose Nadeln (aus PAe.), F. 97° . Chlorhydrat, $(C_{16}H_{17}O_2N \cdot HC)_2 \cdot H_2O$, orangefarbene (aus Essigester) oder gelbe (aus verd. HCl) Nadeln, Sintern $160-162^\circ$, F. ca. 192° (Zers.). — 4,5-Dimethoxy-*o*-tolualdehyd, $C_{10}H_{12}O_3$, Nadeln (aus W.), F. 76° . Oxim, F. 120° ; Semicarbazon, Nadeln (aus A.), F. 218° . — β -4,5-Dimethoxy-*o*-tolylacrylsäure, $C_{11}H_{14}O_4$, dünne Platten (aus W.), glänzende Schüppchen (aus 40% ig. Essigsäure, F. 117° , wl. in sd. W., ll. in Eg. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2094-2111. Oxford, DYSON PERRINS Lab.)

SPIEGEL.

Julius v. Braun und Georg Blessing, Untersuchungen über basische Derivate der Äthylbenzolreihe. Zwecks Erhärtung der Konst. des *p*-Dihydroindols (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1274; C 1912. I. 1910) versuchten Vff., durch katalyt. Hydrierung aus I. über II. zu III. zu kommen; da aber die NO_2 -Gruppe zuerst angegriffen wird, wurde III. auf anderem Wege (s. u.) dargestellt. — Vom *p*-Nitrobenzylcyanid ausgehend, haben Vff. nach untenstehendem Schema andere Verbb. der Äthylbenzolreihe dargestellt. — Die Base VII. erweist sich nach POHL pharmakolog. viel weniger akt. als das Tyramin VI., so daß scheinbar 2 an denselben N angegliederte Reste $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ — sich gegenseitig stören. *p*-Amino- u. *p*-Oxybenzylcyanid gehen wie andere Nitrile (l. c.) durch Hydrierung bei Ggw. von Alkoholen mit leicht beweglichem OH in gemischte sekundäre Basen über; HO-

$C_6H_4[CH_2]_2 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$ erweist sich VI. gegenüber genau wie VII. in ihren pharmakolog. Wirkg. recht abgeschwächt.



Experimentelles. *p*-Nitrobenzylcyanid, Kp_{12} 195–197°. — *Bisphenyläthylamin*, *Benzoylderiv.* $C_{22}H_{22}ON$, aus verd. A., F. 61°. — Gibt in rauch. HNO_3 unter Eis-Kochsalzkühlung Verb. $C_{22}H_{21}O_2N_3$; wl. in Ä.; gelbliche Blättchen, aus A., F. 152°; enthält 2 NO_2 -Gruppen in den Phenyläthylresten. — Gibt mit PCl_5 Benzotrinitril u. β -*p*-Nitrophenyläthylchlorid, $C_8H_8O_2NCl$, F. 49°. — *Aminobenzylcyanid*, $C_8H_8N_3$, aus *p*-Nitrobenzylcyanid bei der katalyt. Hydrierung mit Ni in Tetralin (10%ig. Konz.) bei 120°; F. 45–46°; Pikrat, ll. in A., F. 185°. — Gibt bei der katalyt. Hydrierung bei 130° oder aus Nitrobenzylcyanid direkt bei dieser Temp. ein Gemisch von Aminophenyläthylamin u. Diaminophenyläthylamin. — β -*p*-Aminophenyläthylamin, $C_8H_{11}N_2$ (IV.), Kp_{12} 140–142°, riecht schwach basisch, zieht an der Luft schnell CO_2 an, färbt sich beim Stehen rötlich, sl. in W., wird durch 10%ig. Lauge nicht ausgefällt, mit Ä. aus W. ausgeäthert. $C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl$, ll. in W., F. 270–280°, aus A.-Ä. krystallwasserfrei. *Dipikrat*, orangefarbige Nadeln, aus W., zers. sich stürmisch bei 205–210°. *Dibenzoylverb.*, wl. in A., F. 223°. *Diacylverb.*, aus h. W., F. 190–192°. *Bisphenylsulpharnstoff*, $C_{22}H_{22}N_2S_2$, kaum l. in A., F. 166–167°. — Salzsäures Aminophenyläthylamin gibt mit 1 Mol. $NaNO_2$, *Tyramin*, $C_8H_{11}ON$ (VI.), F. 159–161°. — *Bis- β -p-aminophenyläthylamin*, $C_{16}H_{21}N_2$ (V.), Kp_{1-2} 200–220°, unl. in W. Trichlorhydrat, wl. in W. u. A., F. 270–275° (Zers.). *Tripikrat*, aus A.-Ä., F. 135–140°; *Triacylverb.*, F. 189–191°; *Dibenzoylverb.*; $C_8H_{10}O_2N_3$, kaum l., F. 270–280°. — Das Triamin gibt in saurer Lsg. mit 2 Mol. $NaNO_2$ Bisoxypheyläthylamin. — *p*-Oxybenzylcyanid gibt bei der katalyt. Hydrierung (bearbeitet von A. Nelken) in Tetralin bei 120–130° β -*p*-Oxyphenyläthylamin (V.), aus A., F. 161°, u. *Bisoxypheyläthylamin*, $C_{16}H_{19}O_2N$ (VII); F. 194°, wl. in W., l. in A. Chlorhydrat, $C_{16}H_{20}O_2NCl$, wl., F. 220°. Sulfat: ll. *Tribenzoylderiv.*, $C_{27}H_{23}O_3N$, aus A., F. 102°. — *N-Cyclohexyl- β -p-oxyphenyläthylamin*, $C_{14}H_{21}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$, durch katalyt. Red. von *p*-Oxybenzylcyanid in Cyclohexanol bei 120–130° neben VII. u. VI.; Kp_{15} 220–223°; Nadeln, aus Ä. + PAe., F. 94°. $C_{14}H_{21}ON \cdot HCl$: wl. in A., W., F. 258–260°. Sulfat: ll. in W. Pikrat: F. 193°. *Dibenzoylverb.*, wl. in k. A., F. 137°. — *p*-Aminobenzylcyanid gibt bei der Hydrierung bei 90° in Gzw. von Cyclohexanol neben IV. u. V. β -*p*-Aminophenyläthylcyclohexylamin, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$, Kp_1 160°. $C_{14}H_{23}N_2 \cdot 2HCl$: zll. in W. — Pikrat: enthält nur 1 Mol. Pikrinsäure, F. 147°. *Diacylverb.*, F. 129°. *Dibenzoylverb.*, F. 140°. *Diartäres Jodid*, $C_{10}H_{14}N_2J_2$, wl. in A., F. 186–188°. Gibt mit 1 Mol. $NaNO_2$ in schwefelsaurer Lsg. bei Siedetemp. *p*-Oxyphenyläthylhexylamin. — *p*-Aminobenzylcyanid gibt bei erschöpfender Methylierung das quartäre Prod. $C_{11}H_{15}N_2J = J(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$; orangefarbige Nadeln, aus W., F. 177°. — Gibt bei der therm. Spaltung im Vakuum *p*-Dimethylaminobenzylcyanid, $C_{10}H_{13}N_3$; Kp_{11} 162–165°, F. 55–56°. Chlorhydrat, F. 162°, Pikrat, F. 127°. — Gibt bei der Red. mit Na u. A. β -*p*-Dimethylamino-

phenyläthylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, Kp.₁₁ 120—125°. Pikrat, F. 133 bis 135°. Daraus das diquartäre Jodid $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{J}_2$ (VIII); wl. in W. u. A., schm. nicht bis 300°. — Gibt mit Ag_2O *p*-*Dimethylaminostyrol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$ (IX); Kp. 90—91°; riecht eigentümlich scharf; entfärbt schwefelsaure Permanganat- u. Br- CS_2 -Lsg. unter B. eines sehr hygroskop., in W. l. Nd., der vermutlich durch Aufeinanderwirken mehrerer Mol. des *p*-[α . β -Dibromäthyl]-*N* dimethylanilins entsteht. — IX. gibt ein Pt-Salz, in W. recht ll., F. 150°; Pikrat, gelbe Blättchen, aus A., F. 120 bis 121°. Beim Stehen färbt sich die Base gelblich, verändert sich aber nicht erheblich; D.¹⁶ 0,9623, nach 1 Monat 0,9663. Eine Polymerisation an dem Styrolkomplex wird also durch die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe fast restlos aufgehalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2153—61. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

Pariselle, Über ein neues Verfahren zur Darstellung von Camphen. Die Darstellung von Camphen aus *Pinenchlorhydrat* durch Einw. von Natriumphenolat nach REYCHLER (Bull. Soc. Chim. de France [3] 15. 371) hat den Nachteil, daß sich Camphen u. Phenol durch Fraktionieren schlecht trennen lassen u. daß die vollständige HCl Abspaltung durch B. von 2 Schichten erschwert wird. Folgendes Verf. liefert 88% reines Camphen. Man erhitzt 90 g techn. Kresol mit 50 g KOH 20 Min. auf 180°, läßt auf 100° erkalten u. erhitzt nach Zusatz einer Lsg. von 70 g *Pinenchlorhydrat* in 70 g Kresol auf 180—190°, wobei Camphen überdestilliert; aus dem Rückstand läßt sich Kresol regenerieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1901—2.) RICHTER.

G. Dupont und L. Desalbres, Über einen merkwürdigen Fall von Trennung optischer Antipoden durch Destillation und Krystallisation. Wurden die *Terpentinöle* von *Pinus maritima*, *P. halepensis* u. *P. longifolia* mit der früher beschriebenen Kolonne (vgl. DUPONT, *Chimie et Industrie* 8. 549; C. 1923. II. 1258) fraktioniert, so reicherte sich in den Vorläufen ein schwächer drehender Anteil von geringerer Krystallisationsgeschwindigkeit, aber sonst gleichen physikal. Eigenschaften an, der eine höhere Ausbeute an Nitrosochlorid als die späteren Fraktionen ergab u. sich als *dl*-*Pinen* erwies. Die gleichen Erscheinungen ließen sich durch Zusatz von französ. *Terpentinöl* zu griech. hervorrufen. Bei fraktionierter Krystallisation bei -75° bleibt die *dl*-Form in den Mutterlaugen. Messung des Mol.-Gew. von akt. u. inakt. *Pinen* nach der Methode der Steighöhen in Capillaren ergab zwischen -24° u. +100° für beide den n. Wert 130. Demnach liegt keine Racemverb. vor, u. der in geringerer Menge vorhandene Antipode wirkt bei der Krystallisation wie eine Verunreinigung. Die Trennung durch Dest. erklären Vf. durch eine selektive Kondensation des Dampfes der dominierenden Varietät in der Kolonnenfl., in der gleichfalls diese Varietät vorherrscht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1881—84.) RICHTER.

C. Harries, *Kolloidchemische Betrachtungen auf dem Gebiet des Schellacks und Kautschuks*. Vf. wiederholt im wesentlichen seine bereits mitgeteilten Ansichten über *Aggregationserscheinungen beim Schellack u. Kautschuk* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1048; C. 1923. III. 72). Nachzutragen ist, daß Vf. den Einfluß, den A. auf die Umwandlung von nicht hydrolysierbarem Schellackharz in das hydrolysierbare Harz hat, auf elektr. Entladung oder Umladung zurückführt. Hierdurch wird Änderung des Dispersitätsgrades u. dadurch Störung der gegenseitigen Adsorption verschiedener disperser Phasen bewirkt. Die von WILSTÄTER u. POLLINGER (LIEBIGS Ann. 430 274; C. 1922. III. 452) beobachtete gute Adsorption der Peroxydase durch $\text{Al}(\text{OH})_3$ in 70%ig. alkoh. Lsg. im Gegensatz zu der geringen Adsorption in wss. Lsg. deutet Vf. ähnlich dadurch, daß der A. eine Verschiebung des Dispersitätsgrades infolge Ladungsänderung hervorruft u. dadurch die Adsorptionsfähigkeit günstig beeinflusst. — Bei der mit Fr. Evers durchgeführten *Hydrierung von Kautschuk* mittels Pt als Katalysator in PAe.-Lsg. entsteht eine schwarze

kolloidale Verteilung des Pt in der Hydrokautschuklsg. Vf. deutet diesen Vorgang durch Ladungsabgabe des ionisierenden H_2 an das Pt, welches dadurch kolloid-dispers wird u. sich mit der dispersen Phase des Hydrokautschuks zu einem Aggregat adsorbiert. In Lösungsm. wie Ä. geht das Pt mit hinein. Erst durch Behandlung einer Pt-Hydrokautschuklsg. mit hochgespanntem Gleichstrom scheidet sich das Pt am positiven Pol ab. Es handelt sich auch hier um eine Entladung, die die Dispersion des Pt ändert u. die gegenseitige Adsorption der verschiedenen Phasen stört. (Wissenschaftl. Veröffentl. aus dem Siemenskonzern 3. 248—52. Siemensstadt.)

LINDNER.

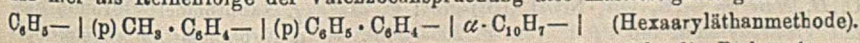
C. Harries und Werner Nagel, Über verschiedene Modifikationen des Schellack-reinharzes. Bei der Darst. von Schellackreinharz nach dem Verf. der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3833; C. 1923. I. 455) wird mitunter eine zweite Modifikation des Reinharzes erhalten, die sich durch die Unlöslichkeit in A. sowie durch die unvollkommene Hydrolyse durch KOH-Lsg. von der gewöhnlichen Modifikation unterscheidet. Durch Lösen in Eg. oder H-COOH u. Ausfällen mit W. wird die in A. unl. Form in eine in A. l. verwandelt. Während sich die gewöhnliche Modifikation durch 5-n. KOH-Lsg. leicht in Aleuritinsäure u. Schellackbarzsäure hydroly-sieren läßt, werden die in A. unl. Form wie auch die aus Eg. oder H-COOH gefällte nur wenig hydrolysiert. Jedoch entsteht aus der in A. l. gewordenen Modifi-kation durch nochmaliges Lösen in A. u. Füllen mit W. die hydrolysierbare Form. Das ursprüngliche in A. l. Prod. verfärbt sich bei 102° , sintert u. ist bei 108° fl. Die in A. unl. Form ist bei 240° noch unverändert. Die aus HCOOH gefällte Form verhält sich schon wie das erste in A. l. Produkt. Der Modifikationswechsel wird leicht durch einen Zusatz von wss. HCl zu dem Extraktionsäther bewirkt. Vf. vermuten, daß die HCl-haltige Laboratoriumsluft zur Auffindung der neuen Modifi-kation beigetragen hat. (Wissenschaftl. Veröffentl. aus dem Siemenskonzern 3. 253—55. Siemensstadt.)

LINDNER.

Julius v. Braun und Karl Moldaenke, Haftfestigkeit organischer Reste. I. Mit-teilung. Die bisherigen Resultate in der Frage nach der Haftfestigkeit von organ. Resten lassen sich in Form von Haftfestigkeitsreihen folgendermaßen wiedergeben:

- I. beim N: $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 - | CH_2 : CH \cdot CH_2 - | C_6H_5 \cdot CH_2 - | CH_3 - | C_2H_5 - | C_3H_7 - | C_4H_9 - | \dots | C_6H_5$ (BrCN- u. Chlorphosphormethode; Isopropyl-ist fester gebunden als n-Propyl).
- II. beim S: $C_6H_5 \cdot CH_2 - | CH_2 : CH \cdot CH_2 - | CH_3 - | C_2H_5 - | C_3H_7 - | C_4H_9 - |$ (BrCN-Methode).
- III. beim As: $CH_3 - | C_2H_5 - | C_3H_7 - | C_4H_9 - | \dots | C_6H_5 - |$ (BrCN-Methode).
- IV. beim C: $C_2H_5 - | C_3H_7 - | CH_3 - |$ (Pinakonmethode).
 $C_2H_5 | CH_3 - | C_3H_7 - | C_6H_5 - | (p)CH_2 \cdot C_6H_4 - | (p)C_6H_5 \cdot C_6H_4 - | (p)CH_3O \cdot C_6H_4 - | \alpha \cdot C_{10}H_7 - |$ (Carbinolmethode).
 $C_6H_5 \cdot CH_2 - | C_2H_5 - | CH_2 - | C_6H_5 - | (p)CH_3O \cdot C_6H_4 - | \beta \cdot C_{10}H_7 - | \alpha \cdot C_{10}H_7 - |$ (Oxazolmethode).

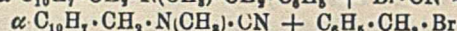
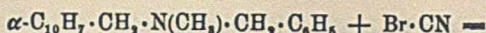
Indirekt aus dem Dissoziationsgrad der Hexaaryläthane kann geschlossen werden, daß hier als Reihenfolge der Valenzbeanspruchung also Haftfestigkeit gilt:



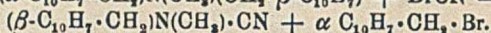
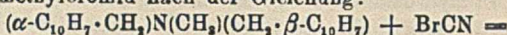
Von einer Kongruenz der einzelnen Reihen kann also nicht die Rede sein. — Ein Vergleich von α . u. β -Naphthomethyl zeigte, daß beide Reste an N lockerer als Methyl gebunden sind, denn die tertiären Basen α . u. $\beta \cdot C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ werden durch BrCN im Sinne der Gleichung:



abgebaut. Der $C_6H_5 \cdot CH_2$ -Rest sitzt am N lockerer als der $\alpha \cdot C_{10}H_7 \cdot CH_2$ -Rest, denn das tertiäre α -Naphthomethylbenzylmethylamin setzt sich nach der Gleichung:



um. Das α -Naphthomethyl wird vom N weniger fest als das β -Naphthomethyl gebunden, denn das tertiäre α -Naphthomethyl- β -naphthomethylmethylamin gibt mit BrCN α -Naphthomethylbromid nach der Gleichung:

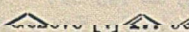


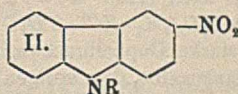
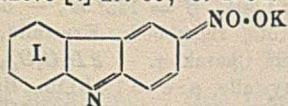
Der mittlere Teil obiger N-Haftfestigkeitsreihe kann also noch um 2 Glieder; $\dots\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2-$ | $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2-$ | $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2-$ | CH_2- | \dots erweitert werden, und dieselbe Reihe wurde auch für die Bindung des Cl u. Br an $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2-$, α - u. $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2-$ gefunden.

α Naphthomethylamin gibt in saurer Lsg. mit NaNO_2 α -Naphthylcarbinol, dieses mit HCl im Rohr das Chlorid unter teilweiser Verharzung. — Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON} = \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, B. nach SCHOTTEN-BAUMANN, Blättchen, aus A., F. 154°. — *N*-Benzoyldi- α -naphthomethylamin, $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{ON} = (\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2)_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, Prismen, F. 134°. — Das eine oder andere Benzoylderiv. gibt beim Zusammenschmelzen mit je 1 Mol. PCl_5 u. Dest. POCl_3 , um 100° Benzonitril, um 160° α -Naphthomethylchlorid, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}$; Kp.₁₄ 162–163°; Säulen, F. 34°. — α Naphthomethylbromid, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Br}$, Kp.₁₅ 170–175°; F. 50°. — *N*-Benzoyl- β -naphthomethylamin, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}$, Stäbchen, aus A., F. 144°. — *N*-Benzoyldi- β -naphthomethylamin, $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{ON}$, wl. in k. A., F. 120–121°. — β -Naphthomethylchlorid, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}$, Kp.₁₅ 162°, F. 48°. — β Naphthomethylbromid, Kp.₁₄ 165–169°; F. 56°. — α -Naphthomethylchlorid gibt mit 2 Mol. konz. benzol. Dimethylaminls. bei 100° α -Naphthomethyldimethylamin, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}$; Kp.₁₆ 148–152°. Chlorhydrat, wl. in k. A., F. 245°, Pikrat, wl. F. 145°. Gibt mit BrCN das quartäre Salz $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{NBr} = (\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{Br})$, aus A. Ä., F. 226°, Dimethylecyanamid u. α -Naphthomethylbromid. — β -Naphthomethyldimethylamin, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}$, Kp.₁₄ 130–132°; Chlorhydrat, wl. in A., F. 234°; Pikrat, F. 152°. Wenn man bei der Darst. nicht stark überschüssiges Dimethylamin nimmt, entsteht viel quartäres Chlorid, $(\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{Cl})$; Pt-Salz, F. 164–166°. — Die Umsetzung mit BrCN verläuft wie in der α Reihe unter B. von Dimethylecyanamid, β Naphthomethylbromid u. des quaternären Salzes $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{NBr}$, aus A., F. 217°. — α -Naphthomethylchlorid gibt mit 4 Mol. einer benzol. $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ -Lsg. (100°) wenig quartäres Chlorid u. ein Gemisch von α -Naphthomethylmethylamin, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N} = \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$, Kp.₁₅ 156–158°, Chlorhydrat: zwl. in A., F. 170°; Pikrat: 206°. u. Di- α -naphthomethylmethylamin, $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N} = (\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2)_2\cdot\text{N}\cdot\text{CH}_3$, Kp.₁₅ 278–280°, Stäbchen, aus A., F. 87–88°; Chlorhydrat: zwl. in k. W. u. A., F. 220°; Pikrat: F. 166°. — Die sek. Base $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N} = \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ zeigt Kp.₁₆ 148–150°; Chlorhydrat, F. 188°; Pikrat, F. 105°. Die tertiäre Base $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N} = (\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2)_2\text{N}\cdot\text{CH}_3$ hat Kp.₁₅ 276–278°; F. 87–88°; Chlorhydrat: F. 235°; Pikrat: F. 158°. — α -Naphthomethyl- β -naphthomethylmethylamin $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}$, aus der α -Base + 1 Mol. β -Naphthomethylchlorid in Bzl. in der Wasserbadkanone; Kp.₁₄ 272–274°, aus Ä. Würfel, F. 145°; Chlorhydrat: kaum l. in k. A., F. 225°; Pikrat: F. 159°. — Gibt mit BrCN α -Naphthomethylbromid, das mit alkoh. Trimethylamin Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NBr} = \text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{Br})$ gibt; F. 212°. β Naphthomethylbromid gibt mit Trimethylamin ein Prod. vom F. 205–206°. — α -Naphthomethylbenzylmethylamin, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}$, aus α Naphthomethylchlorid mit Methylbenzylamin; Kp.₁₅ 220 bis 222°; Chlorhydrat: wl. in A., F. 218°; Pikrat: F. 219°. Mit BrCN wird nur der Benzylrest herausgespalten unter B. des quartären Bromids $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{NBr}$, zwl. in k. A. u. W., F. 179–180°, das als Ausgangsbasis u. Benzylbromid gebildet wird, u. eines Gemisches von Benzylbromid + Cyanid $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CN}$, sd etwas über 200°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2165–72. Frankfurt a/M., Univ.) BUSCH.

Battegay und J. Béha, Über die Diazoniumsalze des Anthrachinons (Dia-

soniumamalgam). (Vgl. Bull. Soc. ind. Mulhouse 89. 241; C. 1923. III. 491.) Elektrolysiert man α Anthrachinonyldiazoniumchlorid unter Benutzung einer Hg-Kathode bei 10–20 Volt, so reagiert das Diazoniumkation bei 0° mit W. unter B. von Diazoniumhydrat u. H₂. Das sehr unbeständige Diazoniumhydrat zers. sich in N₂ u. Oryanthrachinon. Bei 60–100 Volt bildet sich als Zwischenprod. Diazoniumamalgam, welches sich in Hg, N₂ u. Dianthrachinonyl zers. Bei der Elektrolyse anderer Diazoniumsalze unter denselben Bedingungen werden ähnliche Ergebnisse erhalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 108⁹–93. Mülhausen i. E.) SÜ.

Thomas Stevens und Stanley Horwood Tucker, Die Darstellung von Stickstoffderivaten in der Carbazolreihe. Da 3-Nitrocarbazol sich in alkoh. KOH-Lsg. mit tieferer Farbe löst, also die B. eines Salzes vom Typus I. anzunehmen war, wurde vergeblich versucht, zu einem gefärbten aci-Äther zu gelangen. Die dabei angewendete Einw. von Alkyljodiden auf alkoh. Lsg. von NaOH u. 3 Nitrocarbazol lieferte vielmehr N-Alkylderivv. (II.). Das Verf. ließ sich mit geringen Modifikationen auch auf die Darst. von N-Acylderivv. jenes Carbazols sowie von N-Alkyl- u. Acylderivv. von Carbazol, 3-Brom- u. -Jodcarbazol u. von N-Alkylderivv. des Tetrahydrocarbazols ausdehnen. Es gibt fast quant. Ausbeuten, wenn man wss. Lsgg. von KOH oder NaOH auf Carbazol, bezw. dessen Derivv. in A. oder Aceton gel., in Ggw. des geeigneten Alkylierungs- oder Acylierungsmittels bei oder wenig über Zimmertemp. einwirken läßt. Die Rk. erfolgt um so leichter, je saurer die Iminoverb. u. je kleiner das einzuführende Alkyl ist, sie gelingt nicht bei Diphenylamin, wahrscheinlich wegen zu geringer Acidität. Die durch Alkylierung von 3-Nitrocarbazol erhaltenen Verb. sind ident. mit den durch direkte Nitrierung der entsprechenden Alkylcarbazole erhältlichen, wodurch deren Konst. erwiesen ist. Auch die Identität des durch direkte Nitrierung in Nitrobenzol nach D.R.P. 294016 (C. 1918. II 619) u. in Essigsäure (ZIERSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3797; C. 1909. II. 1750) erhältlichen Nitrocarbazols mit dem aus Nitro-N-nitrosocarbazol (RUFF u. STEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1677; C. 1901. II. 351) wurde durch Mischschmelzproben an den Alkylderivv. erwiesen. Das von Vff. gewonnene 3-Nitro-N-äthylcarbazol stimmt zu den Angaben des D.R.P. 259504 (C. 1913. I 1742) aber nicht an denen von DELÉTRA u. ULLMANN (Arch. Sc. phys. et nat.  4. I. 1568).



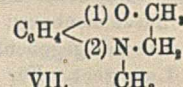
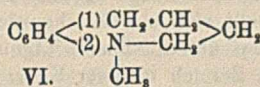
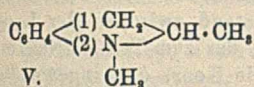
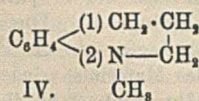
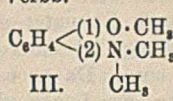
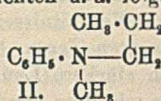
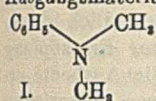
N-Derivv. des 3-Nitrocarbazols. *Methylderiv.*, gelbe Nadeln, F. 169 bis 171°. — *Äthylderiv.*, gelbe Nadeln (aus A. oder wenig verd. Essigsäure), F. 126 bis 128°, bei 230° unzers. — *n-Propylderiv.*, C₁₅H₁₄O₂N₂, gelbe Nadeln (aus obigen Lösungsm.), F. 149–152°. — *n-Butylderiv.*, C₁₆H₁₆O₂N₂, gelbe Blättchen oder spitze Schuppen (aus A.), F. 97–100°. — Die sämtlichen vorgenannten Derivv. sind l. in Ä., Aceton, Chlf., Bzl., Xylol, Nitrobenzol, mäßig l. in A. (abnehmend mit höherem F.) u. Essigsäure, fast unl. in PAe. In konz. H₂SO₄ l. mit tiefvioletter Farbe. — *Benzolderiv.*, farblose Nadeln (aus Eg.), F. 181–183°, leicht spaltbar durch w. 60%ig KOH-Lsg. — *Acetylderiv.* wird besser durch Erhitzen des Nitrocarbazols mit Essigsäureanhydrid u. einer Spur konz. H₂SO₄ gewonnen. — N-Derivv. des Carbazols. *Methyl-, Äthyl- u. n-Propylderiv.* ließen sich nach dem neuen Verf. gut gewinnen. — *Benzoylderiv.*, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 98°, sl. in h., wl. in k. A. — N-Derivv. von Halogenocarbazolen. *3-Brom-N-methylcarbazol*, C₁₄H₁₀NBr, farblose Nadeln (aus A.), F. 76–79°. — *3-Brom-N-äthylcarbazol*, F. 81 bis 84°. — *3-Brom-N-benzoylcarbazol*, F. 124°. — *3-Jod-N-methylcarbazol*, C₁₃H₁₀NJ, farblose Krystalle (aus viel A.), F. 77–79°. — *3-Jod-N-äthylcarbazol*, C₁₄H₁₁NJ,

Nadeln (aus A.), F. 83–84°. — *p*-Toluolsulfonylcarbazon, vgl. D. R. P. 224951 (C. 1910. II. 699). — *N*-Methyltetrahydrocarbazon, schwertartige Krystalle (aus CH_4O), F. 50° (vgl. PERKIN u. PLANT, Journ. Chem. Soc. London 119. 1834; C. 1922. I. 690) (Journ. Chem. Soc. London 123. 2140–47. Univ. of Glasgow.) SPIEGEL.

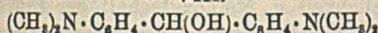
A. Duffour, *Krystallographische Untersuchung einiger Komplexverbindungen des Iridiums und des Rhodiums*. Das von DELÉPINE (Bull. Soc. Chim. de France [4] 21. 157; C. 1918. I. 513 u. Rev. gén. des Sciences pures et appl. 1921. 611; C. 1922. I. 411) dargestellte Material wurde vom Vf. krystallograph. untersucht. 1. *Irido-dichlorodioxalate des Kaliums*. Eine der vier isomeren Formen des $\text{IrCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K}_3$ ist bereits von DUFET beschrieben worden; es krystallisiert mit $1\text{H}_2\text{O}$ u. ist monoklin, $a : b : c = 1,1972 : 1 : 1,1996$; $\beta = 80^\circ 19' 40''$. Diese Verb. ist racemisch. Vf. untersuchte von dieser *cis*-Form auch die beiden opt.-akt. Verb. a) *cis-d-Irido-dichlorodioxalat des Kaliums* krystallisiert mit $3\text{H}_2\text{O}$ im rhomb. System. Granatrote Farbe $a : b : c = 1,215 : 1 : 1,528$. Pleochroismus in (001) rot u. orange. — b) *Cis-l-IrCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}. Ebenfalls rhombisch u. von gleicher Farbe u. gleichem Pleochroismus wie a), $a : b : c = 1,220 : 1 : 1,536$. Die Abweichungen der beiden Achsenverhältnisse voneinander sind auf die mangelhafte Flächenausbildung zurückzuführen. Vf. versuchte ohne Erfolg an dem V. von Flächen u. durch Erzeugung von Ätzfiguren die Symmetrieklasse zu ermitteln. — c) *trans-IrCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}. Triklone Modifikation, granatrot. $a : b : c = ? : 1 : 1,2572$; starker Pleochroismus. Monokline Modifikation, braunrot. $a : b : c = 0,874 : 1 : 0,523$, $\beta = 95^\circ 54'$, pleochroitisch. — In trockenem Zustande bei gewöhnlicher Temp. sind beide Formen stabil. Bei der B. aus der Lsg. entsteht aber bei 28–30° die triklone, bei 10–12° ausschließlich die monokline Modifikation. — 2. *Pyridinkomplexe Ir(C}_5\text{H}_5\text{N)Cl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K}^2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}. Rhombisch, $a : b : c = 0,7926 : 1 : 1,383$, orangefarben. — *trans-Ir(C}_5\text{H}_5\text{N)}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}. Dicke, granatrote Krystalle, die schlecht meßbar waren. Monoklin, vielleicht aber triklin. $a : b : c = 1,192 : 1 : 0,644$, $\beta = 94^\circ 33'$. — *rac. cis-Ir(C}_5\text{H}_5\text{N)}_2\text{Cl}_2\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}, monokline, orangefarben, Blättchen nach {100}, $a : b : c = 1,169 : 1 : 1,439$, $\beta = 97^\circ 54'$. — d) *cis-Ir(C}_5\text{H}_5\text{N)}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}, racemisch. Sehr ähnlich dem Kaliumsalz, $a : b : c = ? : 1 : 1,416$, $\beta = 99^\circ 24'$. — e) *trans-Ir(C}_5\text{H}_5\text{N)}_2 \cdot (\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}. Hellgelbe, durchsichtige, monokline Krystalle, mit vollkommener Spaltbarkeit nach (110). $a : b : c = 1,198 : 1 : 1,304$, $\beta = 123^\circ 59'$. — 3. *Doppelsalze*. $2\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3 \cdot \text{KCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Tiefgranatrote, rhomboedr. Krystalle, $a : c = 1 : 0,9179$; starke Doppelbrechung von negativem Charakter. — $2\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K}_3 \cdot \text{KCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Orangefarben, dem vorigen isomorphe Krystalle, $a : c = 1 : 0,9115$. Brechungsvermögen $\omega = 1,5681$, $E = 1,4498$. (Bull. Soc. franç. Minéral. 45. 48–61. 1922.) SPANGENBERG.*******

Julius v. Braun und Jon Seemann, *Ringschluß und Farbigkeit*. Es wurde die Frage geprüft, ob das bloße Auftreten einer geschlossenen Ringkette, ohne daß auxochrome Momente irgend welcher Art hinzukommen, die Farbigkeit, d. h. die Stärke der Lichtabsorption fördert, u. ein Vergleich bei Abkömmlingen der tertiären arom. Basen I.–VII. durchgeführt. Die Verss. erstreckten sich auf 3 Klassen von farbigen Derivv.: 1. Hydrole $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{R}$ (VIII. u. IX.), 2. Azoverbb. $\text{p O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{R}$ (X. u. XI.), 3. Nitroverbb. $\text{R} \cdot \text{NO}$ (XII. u. XIII). — Hydrole von IV., V. VII. erscheinen noch in solchen Verdd. farbige, in welchen I. keine fürs Auge wahrnehmbare Lichtabsorption mehr zeigt. Colorimetr. konnte weiter die zweifelloso größere Farbigkeit der *p*-Nitrobenzolazoderivv. von IV., V. u. VI. gegenüber I. u. namentlich III. festgestellt werden. Die 3 offenen Anilinderivv. I., II. u. III. sind rund 10-mal so wenig empfindlich gegen HNO_3 , wie die ringförmigen Amine IV., V., VI. u. VII. Zwischen I. u. II. läßt sich nicht der geringste Unterschied wahrnehmen; die Länge der zum Ring geschlossenen Kette spielt keine

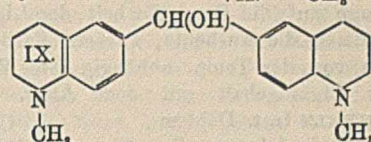
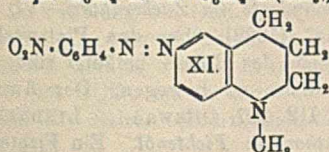
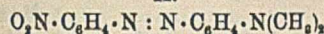
Rolle, u. nur der Ringschluß als solcher fördert die Absorption des Lichtes. — Als Ausgangsmaterial dienen u. a. folgende Verbh.



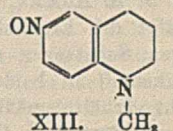
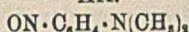
VIII.



X.



XII.



XIII.

Bis-N-methyltetrahydrochinolylmethan, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2$, aus 2 Mol. Kairolin + 1 Mol. CH_2O bei Siedetemp. in saurer Lsg.; Kp., 235—240°. — *Bis-N-methyl- α -methyl-dihydroindylmethan*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2$, ähnlicher Kp. — *p-Nitrobenzazolo-o-anisidin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$, aus in HCl gel. o-Anisidin (1 Mol.) u. in saurer Lsg. diazotiertem p-Nitranilin; wl. in A., l. in Ä., braunrotes, mikrokrystallines Pulver, aus A., F. 119—121°. — *p-Nitrobenzazolakairolin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$ (XI), mikrokrystallines braunes Pulver, aus A., F. 147°. — *p-Nitrobenzazolo-N-methyl- α -methyl-dihydroindol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$, dunkelbraune Kryställchen, F. 121°. — *p-Nitrobenzazolo-N-methylphenmorpholin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$, fast schwarzes, fein krystallines Pulver, F. 213°, swl. in A., l. in Ä. — *p-Nitrobenzazodimethylanilin* (X), F. 226°. — Einzelheiten der colorimetr. Unters. vgl. Original. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2161—64. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

Ernst Beckmann †, Otto Liesche und Fritz Lehmann, experimentell mit K. F. Lindner, *Qualitative und quantitative Unterschiede der Lignine einiger Holz- und Stroharten*. Gegenstand der Arbeit ist eine systemat. Unters. über das Verh. der Lignine verschiedener Stroh- u. Holzsorten bei aufeinanderfolgender Behandlung mit verd. 1,5%ig. NaOH bei Zimmertemp., bei 100° u. unter erhöhtem Druck, deren Ergebnis in Tabellen u. graph. wiedergegeben wird. Bei Roggen-, Gerste-, Hafer- u. Reisstroh geht der Hauptanteil der Lignine schon bei der Behandlung in der Kälte in Lsg., so daß die Proben nach der dritten 6-std. Behandlung bei 3 Atm. erschöpft sind. Die isolierten Ligninsorten gleichen einander hinsichtlich Methoxylgehalt, Farbe u. Löslichkeit, wobei mit steigender Aufschlußtemp. allgemein die Farbe dunkler, die Löslichkeit geringer wird. Reisstrohlignine zeigten erheblichen SiO_2 -Gehalt, welcher durch die Säurebehandlung auf den Präparaten niedergeschlagen wurde; im übrigen wird die Abtrennung der Lignine von der Cellulosefaser durch die SiO_2 offenbar in keiner Richtung beeinflußt. Aus Ahorn-, Rotbuche-, Kiefer- u. Fichtenholz ging der Hauptanteil der Lignine erst bei Behandlung unter Druck (8 Atmosphären) in Lsg., so daß hier offenbar eine festere Bindung des Lignins an den Cellulosekomplex gegeben ist. Der Methoxylgehalt

der isolierten Lignine nimmt hier mit der Aufschlußtemp. zu, während die Löslichkeit der Präparate vermindert ist. Bei Nadelbölzern ergab sich ein höherer Ligningehalt. Die Ausbeute ist unter gleichen Verhältnissen wesentlich davon abhängig, ob die Behandlung bei einer bestimmten Temp. bis zur Erschöpfung des Materials wiederholt wird. Da auch durch stärkere Lauge die Ausbeute erhöht wird, steht die Wrkg. der Lauge offenbar mit dem Grade ihrer Dissoziation im Zusammenhang; es stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen der Lauge u. dem bei gegebener Temp. aufschließbaren Lignin ein, das zum Teil als Na Verb. in Lsg. geht. Für einen Bereich mäßiger Konz. ist die Konz. der angewandten Lauge auf die Beschaffenheit der Ligninpräparate ohne merklichen Einfluß, sie bestimmt die Ausbeute, während Farbe, Löslichkeit u. Methoxylgehalt der Präparate von der Temp. abhängig ist. Während des Wachstums der Pflanze steigt der Ligningehalt mit dem Alter. (Biochem. Ztschr. 139. 491—508. Kaiser-WILHELM-Inst. Dahlem. MANZ.

J. A. Adams, *Der Platzwechsel der Kohlenhydrate im Zuckerahorn*. Vf. bestätigt die Ergebnisse DIXONS (Nature 110. 547. [1922]) über den Platzwechsel organ. Substanzen u. weist nach, daß die Gefäße des Holzes befähigt sind, den Zuckersaft in beiden Richtungen des Ahornstammes zu bewegen. Der Ausfluß geht verhältnismäßig schnell vor sich. (Nature 112. 207. Ottawa.) LINDNER.

Augustus H. Gill, *Vorkommen von l-Menthon in Fichtenöl*. Ein Fichtenöl, $D_{15,5} 0,9876$, $n_D^{20} = 1,4868$, $\alpha_e = -7^\circ 20'$, wurde fraktioniert dest. Die Fraktion Kp 70—100° (4 mm Druck) war prakt. terpineolfrei, die Fraktion 202—203° bestand in der Hauptsache aus *i-Fenchylalkohol*, während eine weitere Fraktion 208,5 bis 209,5° $\alpha = -20^\circ 28'$ zeigte. Aus ihm ließ sich als Semicarbazon, F. 184°, *l-Menthon* identifizieren. (Ind. and Engin. Chem. 15. 887. Cambridge [Mass.]) GRIMME.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

H. Hérissey, *Über die Umkehrbarkeit der Fermentwirkung der α -d-Mannosidase*. (Journ. Physical Chem. [7] 28. 113—18 — C. 1923 III 1232.) SIELSCH.

Hans Geilinger und Karl Schweizer, *Über das Wesen der Neutralrotreaktion in Bakterienkulturen*. Den früheren Veröffentlichungen (Biochem. Ztschr. 138. 92; C. 1923. III. 865) ist zuzufügen, daß die B. des charakterist. Reduktionsfarbstoffes bei einer [H] sich vollzieht, die über dem wahren Neutralpunkt ($p_H = 7,07$) liegt, d. h. p_H blieb immer unter 7,07. Von Anfang an bestehende saure Rk. ist an sich kein Hindernis für den vollständigen Neutralrotumschlag, sondern wirkt nur verzögernd. (Mit. Lebensmittelunters. u. Hyg. 14. 241—49. Bern, Eidgenöss. Gesundheitsamt.) WOLFF.

John W. Churchman, *Die bakterio-statische und selektive Wirkung des Gentianaviolett und anderer alkalischer Farbstoffe*. Zusammenfassung früherer Mitteilungen (vgl. Journ. Exp. Med. 37. 543. 38. 1; C. 1923. III 255. 1031) u. kurzer Bericht über therapeut. Verwendung von Gentianaviolett u. Acriflavin bei infizierten Wunden usw. (Chimie et Industrie 10. 212—15. New York, CORNELL Univ.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

John H. Northrop, *Ist die Hydrolyse der Eiweißkörper Pepsin und Trypsin als homogene Reaktion aufzufassen?* Der Mechanismus der Pepsin- u. Trypsinhydrolyse ist durchaus nicht eine im Sinne der klass. Definition katalyt. Rk., da ein Teil des Enzyms nicht wieder frei wird, sondern mit einigen Prodd. verbunden bleibt. Die Rk. verläuft folgendermaßen: $\text{Enzym} + \text{Protein} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{Enzym-Protein}) \rightleftharpoons \text{Enzym-Pepton} \rightleftharpoons \text{Enzym} + \text{Pepton}$, wobei Pepton als allgemeiner Ausdruck für die Prodd. der Eiweißhydrolyse angewandt ist. Wenn die Enzym-Peptonverb. vollständig undissoziiert wäre, würde die Rk. eine einfach bimolekulare

sein, da für jedes Mol. des gespaltenen Substrates ein Enzymmol. verschwinden wird. Entsprechend wäre bei vollständiger Dissoziation die Rk. monomolekular, da die Konz. des Enzyms sich nicht ändern würde. Tatsächlich liegt aber die Rk. in der Mitte zwischen diesen beiden Möglichkeiten. Da das Enzym zumindest eine Verb. mit einigen Prodd. bildet, so muß der Gleichgewichtspunkt der Rk. davon beeinflußt werden. (Naturwissenschaften 11. 713—19. New York, ROCKEFELLER Inst.)

WOLFF.

B. R. Henley, *Änderungen im Proteingehalt und der Gelbfärbung des Bluteserums durch Formaldehydzusatz*. Zusatz von HCHO zu Bluteserum verursacht ein fortschreitendes Absinken der Löslichkeit der Proteine in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsgg. Albumin verhält sich dabei wie umgewandelt zu Pseudoglobulin, letzteres wie Euglobulin, letzteres wie noch weniger l. Eiweiß. Der Grad dieser Umwandlung entspricht der Konz. des HCHO u. kann bis zum vollständigen Verschwinden von Albumin u. Pseudoglobulin vorwärtsschreiten. Ist die HCHO-Konz. gering genug, so scheint die Umwandlung ein Gleichgewicht zu erreichen, das unabhängig von der Proteinkonz. ist. In unverd. Serum ist die Gelbfärbung proportional der Konz. des HCHO. Verd. des Serums verhindert in bestimmten Konz. die Gelbfärbung. Bei bestimmter Konz. des HCHO ist der Grad der Gelbfärbung proportional der Konz. des Eiweißes u. der der Salze. (Journ. Biol. Chem. 57. 139—51. Washington, U. S. Dep. of Agricult.)

WOLFF.

M. Doyon und P. Dufourt, *Über die antitoxische Wirkung der Nucleinsäuren auf Tetanustoxin*. (Vgl. DOYON, C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1729; C. 1923 I. 133.) In vitro wird $\frac{1}{600}$ cem Tetanustoxin durch 1 cem gesätt. Nucleinsäure inaktiviert. Na Nucleinat ist unwirksam. Weinsäure wirkt schwächer inaktivierend als Nucleinsäure. Auch im Tiere selbst kann die Inaktivierung eintreten. (C. r. soc. de biologie 88. 1244—45.)

LEWIN.

Paul Saxl und D. Scherf, *Über die Ausscheidung von Farbstoffen durch den Magensaft*. Nach intravenöser oder subcutaner Injektion werden mit dem Magensaft Methyleneblau u. Neutralrot, nicht Indigcarmin, Kongorot, Pyrrolblau u. Fluorescein ausgeschieden. — Zur Magendiagnostik ist Farbstoffinjektion nur ausnahmsweise (Ulcus) verwendbar. (Wien. klin. Wchschr. 36. 671. Wien.)

MÜLLER.

William D. Richardson, *Die Verteilung der Vitamine in der Natur*. Vortrag gehalten vor dem Inst. für Margarinefabrikanten mit ausführlichen Tabellen über die Verteilung der Vitamine in den verschiedenen Nahrungsmitteln mit Literaturangaben. Es soll nachgewiesen werden, daß Oleo-Öl enthaltende Margarine genügend Vitamin A für das Wachstum enthält. Alle Margarinearten sind außerordentlich energiereiche Nahrungsmittel u. können mit der üblichen Kost vereinigt genossen werden, ohne daß ein Vitaminmangel eintritt. Die früher erhobenen Klagen über Vitaminmangel in der durchschnittlichen Kost sind grundlos. (Bulletin Nr. 5 Inst. of Margarine Manufact. 1923. Sep. v. Vf.)

ARON.

H. Steenbock, M. T. Sell und E. M. Nelson, *Fettlösliches Vitamin*. XI. *Stapelung des fettlöslichen Vitamins*. (X. Journ. Biol. Chem. 51. 63; C. 1922. III. 281, u. IX. Amer. Journ. Physiol. 58. 14; C. 1922. III. 1232.) Ratten können zweifellos erhebliche Mengen fettlös. Vitamins in ihrem Körper stapeln; Verss. mit einer an fettlös. Vitamin armen Ernährung fallen daher sehr verschieden aus, je nach der Menge aufgespeicherten fettl. Vitamins. Die Stapelung erfolgt sehr rasch; denn nur kurze Zeit (1—2 Wochen) mit einer vitaminreichen Nahrung gefütterte junge Ratten gedeihen bei einer vitaminarmen Kost viel besser als Vergleichstiere, die nicht erst die vitaminreiche Nahrung erhalten haben. Für Unterss. über das fettlös. Vitamin wird die Forderung aufgestellt, daß schon die Zuchttiere eine Nahrung mit genau bekannter Menge fettlös. Vitamins erhalten, die zwar so bemessen sein muß, daß sich die Tiere gut fortpflanzen, aber nicht zu überreicher

Aufstapelung führt, u. ferner, daß die Jungen schon frühzeitig auf die Versuchskost kommen, damit der Vorrat an fettl. Vitamin so gering als möglich ist. — Die Leber scheint das Hauptstapelorgan für das fettl. Vitamin zu sein; denn die Lebern von Ratten, die mit einer an fettl. Vitamin reichen Nahrung gefüttert wurden, enthalten mehr fettl. Vitamin als solche entsprechend vitaminarm gefütterter Tiere. (Journ. Biol. Chem. 56. 327—43. Wisconsin.) ARON.

H. Steenbock, Mariana T. Sell und J. H. Jones, *Fettlösliches Vitamin*. XII. *Der Gehalt an fettlöslichem Vitamin in Hirse*. (XI. vgl. vorst. Ref.) Verschiedene Hirsearten haben durchaus nicht gleichen Gehalt an fettl. Vitamin; der Gehalt an fettl. Vitamin steht in keiner bestimmten Beziehung weder zum gelben Pflanzenfarbstoff noch zur Größe des Keimlings im Verhältnis zum Endosperm. (Journ. Biol. Chem. 56. 345—54. Wisconsin.) ARON.

H. Steenbock und E. M. Nelson, *Fettlösliches Vitamin*. XIII. *Licht in seiner Beziehung zur Ophthalmie und zum Wachstum*. (XII. vgl. vorst. Ref.) Junge Ratten von Zuchtieren, die eine an fettl. Vitamin arme Kost erhalten hatten, wurden mit einer Nahrung aus reinen Nährstoffen mit Hefe als einzigem Vitaminträger gefüttert. Sie hörten nach einigen Wochen auf zu wachsen u. gingen schließlich unter Entw. von Störungen des Respirationstraktes u. Augenentzündungen ein. Lebertran, durch den längere Zeit Luft geleitet war, u. Bestrahlung mit einer Quarz-Quecksilber-Dampflampe wirkten günstig, auf die Gewichtszunahme der Tiere, verzögerten aber nicht den Tod der Tiere oder die Ophthalmie und die Störungen seitens des Respirationstraktes. Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß im Lebertran 2 verschiedene fettl. Vitamine vorhanden sind: das Vitamin A u. der antirachitische Faktor, wobei unter Vitamin A der gegen die Ophthalmie wirkende, unter antirachit. Faktor der auf das Wachstum der Ratten wirkende verstanden wird. Die angewandte Versuchsanordnung gestattet, die beiden Vitamine nebeneinander nachzuweisen bezw. zu bestimmen. (Journ. Biol. Chem. 56. 355—73. Wisconsin.) ARON.

A. D. Emmett und Gail Peacock, *Sind für das Hühnchen fettlösliche Vitamine erforderlich?* Bei jungen Hühnern, die kein Vitamin A in der Nahrung erhalten, tritt Augenentzündung u., wenn auch weiterhin kein Vitamin A gegeben wird, der Tod ein. Mit Mangel an Vitamin B hat die Augenentzündung nichts zu tun. Auch das Auftreten von Uraten in den Harnkanälchen, der Oberfläche von Herz, Milz u. Leber wird auf den Mangel an fettl. Vitaminen zurückgeführt. Beinschwäche tritt bei den Hühnern infolge Mangel an Vitamin A um so schwerer auf, je jünger die Tiere sind. Junge Hühner u. Tauben können ebenso wie Ratten das Vitamin C entbehren. Der Bedarf der Hühner an Vitamin A u. B ist größer als der von Ratten. Junge u. ausgewachsene Tauben benötigen, wenn überhaupt, nur sehr wenig fettl. Vitamin A. (Journ. Biol. Chem. 56. 679—93. Detroit, Parker Davis Co.) ARON.

R. Hamburger und J. A. Collazo, *Fettstoffwechsel und A-Vitamin*. Auf Zulage von Lebertran sanken die Werte für den Blutfettgehalt sowohl bei einem rachitischen Säugling wie auch bei mehreren n. Kindern, die Butter erhalten hatten, trotz der vermehrten Fettzufuhr um 30% ab. Der Lebertran hat wahrscheinlich einen regulierenden Einfluß auf den Fettstoffwechsel im Sinne einer Förderung der Fettresorption, vielleicht auf dem Wege einer durch vermehrte Oxydation verbesserten Spaltung. Eine ähnliche Verminderung der Lipämie wie bei Lebertrandarreichung wurde auch bei Bestrahlung der Kinder durch Sonnenlicht oder durch Quarzlampe beobachtet. (Klin. Wchschr. 2. 1756. Univ.-Kinderklinik Berlin.) ARON.

G. Gaessler und A. C. McCandlish, *Eine Untersuchung des Calciumstoffwechsels bei Milchkühen*. Der Fettgehalt des Futters u. der Ca-Verlust in Form unl. Fettseifen durch die Fäces spielt beim Ca-Stoffwechsel von Milchkühen keine

besondere Rolle. Die Säuren von Silo-Mais haben anscheinend keinen Einfluß auf den Ca-Stoffwechsel. Wichtig ist der Vitamingehalt der grünen Blätter: jedesmal wenn kein Alfalfa-Heu gegeben wurde, war die Ca-Bilanz negativ. Günstige Wrkg., d. h. eine positive Bilanz wurde aber nur erzielt mit gutem Alfalfa-Heu der frischen Ernte, dagegen war $1\frac{1}{2}$ Jahre altes Heu — infolge Zerstörung des Vitamingehaltes — ohne Wrkg., die Ca-Bilanz negativ. (Journ. Biol. Chem. 56. 663—78. Ames, Iowa State Coll.) ARON.

F. Gowland Hopkins, *Der Mechanismus der Oxydation im lebenden Körper.* (Vgl. HOPKINS u. DIXON, Journ. Biol. Chem. 54. 527; C. 1923 I. 364.) Übersicht über die bisherigen Forschungen zur Bedeutung des *Glutathions* bei den Oxydationen. (Chemistry and Ind. 42. 676—78. Cambridge.) LEWIN.

D. Bruse Jones und Henry C. Waterman, *Untersuchungen über die Verdaulichkeit von Eiweißkörpern in vitro.* IV. Über die Verdaulichkeit des Baumwollsamens-Globulins und die Wirkung von *Gossypol* auf die peptische Verdauung von Eiweißkörpern. (III. vgl. Journ. Biol. Chem. 52. 357; C. 1922. III. 1307.) Pepsin u. Trypsin verdauen in vitro Casein u. das Baumwollsamens-Globulin annähernd in gleichem Maße u. prakt. mit gleicher Geschwindigkeit. Wird dem Eiweiß 1% seines Gewichtes von *Gossypol* zugesetzt, dem tox. Prinzip des Baumwollsamens, das darin $1,5-5\%$ des aus dem N-Gehalt berechneten Eiweiß ausmacht, so verzögert sich die Verdauung von Casein u. Baumwollsamens-Globulin durch Pepsin u. Trypsin, wie auch durch Pepsin allein. Die unvollständige, nur bis 83% gehende Verdauung des Eiweißgehaltes von Baumwollsamenspreßkuchen bei Tieren könnte durch die hemmende Wrkg. des *Gossypol* erklärt werden. (Journ. Biol. Chem. 56. 501—11. Washington, U. S. Dep. of Agricult.) ARON.

H. Steenbock, E. B. Hart, M. T. Sell und J. H. Jones, *Die Ausnutzbarkeit von Calciumsalzen.* Mit einer Ca-armen Nahrung gefütterte Ratten, denen teils Ca-lactat, teils CaCO_3 , teils $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, teils CaSO_4 , teils Ca-silicat zugelegt wurde, wuchsen n., während ohne Zulage der Ca-Salze gefütterte Tiere Wachstumsrückstand u. Störungen an den Knochen aufwiesen. Die verschiedenen Salze zeigten keinen Unterschied in ihrer Verwertbarkeit. (Journ. Biol. Chem. 56. 375—86. Wisconsin.) ARON.

Mary Swartz Rose und Grace MacLeod, *Versuche über die Ausnutzung von Calcium aus Mandeln beim Menschen.* (Vgl. ROSE, ECKMAN, BROWNELL, HAWLEY u. WOODS, Journ. Biol. Chem. 41. 349; C. 1920. III. 156. SHERMAN u. HAWLEY, Journ. Biol. Chem. 53. 375; C. 1922. III. 968.) 73% des Ca-Bedarfes können ebenso gut wie aus Milch (70%) oder aus Karotten ($55-85\%$) aus Mandeln gedeckt werden. Dagegen verschlechtert sich die Ausnutzung, wenn ein zu hoher Anteil des Ca-Bedarfes, etwa $85-86\%$, aus Mandeln gedeckt werden soll; vielleicht steigert hierbei der hohe Fettgehalt der Mandeln den Ca-Verlust. (Journ. Biol. Chem. 57. 305—15. New York, Columbia Univ.) WOLFF.

C. R. Moulton, *Alter und chemische Entwicklung bei Säugetieren.* Aus den Unterss. an Jungvieh, Meerschweinchen, Menschen, Schweinen, Hunden, Katzen, Kaninchen, Ratten u. Mäusen nach Befreiung vom Fett geht hervor, daß vom frühesten Leben bis zur chem. Reife des Organismus eine Abnahme des relativen Gehalts an W., ein Anstieg an Eiweiß (N) u. Asche stattfindet. Dann bleibt die Zus. ca. konstant. Die Zus. der Säugetiere bei der Geburt ist wechselnd; relativ reife haben einen geringeren Gehalt an W. als weniger reife. Der Fettgehalt ist auf diese Zus. ohne Einfluß. Ödeme u. Atrophien sind mit abnormen Werten für W. verknüpft. (Journ. Biol. Chem. 57. 79—97. Chicago, Inst. of Amer. Meat Packers.) WOLFF.

Victor John Harding und Oliver Henry Gasbler, *Der Einfluß des positiven Stickstoffgleichgewichts auf die Kreatinurie während des Wachstums.* (Vgl. Journ.

Biol. Chem. 54. 579; C. 1923. I. 1376.) Bei wachsenden Hunden wächst bei ansteigendem Eiweißgehalt der Nahrung die Kreatinausscheidung bis zu einem Maximum, das dem Maximum des N-Gleichgewichts entspricht. Die Kreatinausscheidung ist bei gleicher N-Zufuhr umgekehrt proportional der Höhe des angesetzten N. Das abgebaute Eiweiß an sich ist als die Quelle des Kreatins anzusehen. 1 g N-Ansatz entspricht der Aufnahme von 58 mg Kreatin, einem Ansatz von 36,6 g Körpergewicht u. einer Ausscheidung von 1,22 mg Kreatinin. Der Gesamtkreatinkoeffizient ist bei jungen Hunden mehr als doppelt so hoch als der Kreatininkoeffizient erwachsener Hunde. (Journ. Biol. Chem. 57. 25—38. Toronto, Univ.) WOLFF.

Harrison Hale, *Weitere Beweise für Chlor als Influenzaverhinderer*. Durch täglich 5 Minuten langes Aufhalten in chlorhaltiger Luft konnte bei 300 Studenten die Influenz ansteckung von 13,3% auf 4,4% herabgedrückt werden. (Ind. and Engin. Chem. 15. 746. Fayetteville [Ark.]) GRIMME.

J. R. Katz, *Weitere Untersuchungen über den Antagonismus zwischen Citrat und Calciumsalz bei biochemischen Prozessen an Hand von Versuchen mit substituierten Citraten*. Beim Zusammenwirken von Citraten u. Ca-Ionen bilden sich komplexe Ionverbindungen. Auf einer solchen Verminderung der freien Ca-Ionen beruht die biolog. Citratwrkg. Prüft man nun die letztere, z. B. bei der Labgerinnung unter Verwendung substituiertes Citrate, in denen eine Alkohol- oder eine Carboxylgruppe unwirksam gemacht wurde, so wird die Citratwrkg. abgeschwächt. Noch stärker ist die Abschwächung, wenn zwei Gruppen zugleich substituiert werden. Die Wirksamkeit der Citronensäure beruht darauf, daß sie eine mehrbas. Oxysäure ist. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32 568—73.) LEWIN.

A. J. Carlson, C. J. Eldridge, H. P. Martin und F. L. Foran, *Studien über die physiologische Wirkung des Saccharins*. Die eingehenden Verss. zeigen, daß Saccharin nicht, abgesehen von der Einw. auf die Geschmacksorgane, so völlig indifferent ist, wie gewöhnlich angenommen wird. Außer der schon von früheren Autoren angegebenen Verdauungshemmung, die in Hundemagensaft mit dem Gehalte an Saccharin ansteigt, ist die durch den Geschmacksreiz bedingte Magensaftsekretion beim Menschen viel geringer als mit Zucker u. steigert es die Acidität des Magensaftes. Beim Hunde steigert es vom Magen aus wie auch intravenös die Menge des Magensaftes u. den Gehalt an freier u. Gesamtsäure unter Abnahme der pept. Wirksamkeit. Im Dünndarm vermindert es die Absorption u. an Blutkörperchen die Hämolyse (Saponin, Gallensalze, Ä.) in einem Grade, der über den durch die osmot. Verhältnisse bedingten hinausgeht. Ist es in großen Mengen im Blutstrom vorhanden, so wird die Tätigkeit der Niere deutlich, wenn auch vorübergehend herabgedrückt. Vom Blute aus geht es im Verhältnis zu seiner Konz. in Lymphe, Rückenmarksfl., Speichel, Tränen u. Milch über. (Journ. Metabol. Res. 3. 451—77. Univ. of Chicago.) SPIEGEL.

Antonin Clerc und Pierre-Noël Deschamps, *Chinin und Chinidin. Vergleich ihrer Wirkung auf das Hundehertz in situ*. Dem Chinin wirken entgegen *Digitalis*, *Strophanthin*, *Nicotin*, *Isopelletierin*. $SrCl_2$ u. $BaCl_2$ vermögen nach Chinin keine paroxysmale Tachykardie mehr zu erzeugen, $CHCl_3$ danach erst in 2- bis 3fach größerer Menge als sonst Herzstillstand zu bewirken. Antagonismus besteht auch gegen *Adrenalin* (vgl. CLERC u. PEZZI, Arch. des maladies du coeur 16. 1; C. 1923. III. 1241.) Die größere Wirksamkeit von Chinidin gegenüber Chinin soll grobenteils auf seiner besseren Löslichkeit beruhen, in Art der Wrkg. besteht kein wesentlicher Unterschied. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 27. 213—20. 1922. Paris, Fac. de méd.; Ber. ges. Physiol. 20. 128. Ref. ROTHBERGER.) SPIEGEL.

P. Klemperer und R. Strisower, *Insulin und Blutdruck*. Bei Diabetes mit abnorm hohem Blutdruck u. bei essentieller Hypertonie erzeugen 10 Einheiten In-

sulin innerhalb 2 Stdn. starke Blutdrucksenkung, die nach mehreren Stdn. wieder abgeklungen ist. Bei n. Blutdruck sinkt er nach Insulin nur um 5–15 mm Hg. (Wien. klin. Wchschr. 36. 672–73.) MÜLLER.

A. Desgrez und H. Bierry, *Die Wirkung des Brunnens von Vichy auf die Harnreaktion.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1252; C. 1923. I. 1517.) Bei einem Individuum betrug der p_H des Morgenurins 5,2, nach Einnahme von 350 ccm Vichyquelle 7,2. Die n. Rk. des Harns ist individuell verschieden, sie schwankt von p_H 4,6–7,3. Man kann eine Einteilung der Harnen vornehmen, wobei als krit. Punkt $p_H = 6-6,5$ gilt. Der Anteil der CO_2 wächst oberhalb $p_H = 6,5$ sehr schnell mit dem p_H . (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 143–46.) WOLFF.

Carl Bruck, *Über Acykal, ein neues Antigonorrhöicum.* Das seit 1½ Jahren mit bestem Erfolge erprobte Präparat (Herst.: TH. TEICHGRAEBER A.-G., Berlin) ist ein organ. Ag-Salz von der Zus. AgC_2N_2K mit 54,3% Ag. Das farblose, krystallin. Pulver ist in Leitungswasser ohne jede B. eines Nd. ll.; die Lsg. ist vollkommen klar, farblos u. geruchlos, zers. sich nicht u. ist selbst gegen starke Belichtung unempfindlich, macht weder auf der Haut noch in der Wäsche Flecke, gibt mit menschlichem Eiweiß keine Ndd. u. übt dieselbe Tiefenwrkg. aus wie die Silber-eiweißverb. Die therapeut. Wrkg. wird schon in Verdd. erzielt, die ca. 50–100mal größer sind als die z. B. bei den Silbereiweißverb. nötigen. (Klin. Wchschr. 2. 1434–35. Altona, Städt. Kkhs.) WOLFF.

L. v. Zumbusch, *Acykal, ein neues Antigonorrhöicum. Bemerkungen zu dem Artikel von C. Bruck.* (Vgl. vorst. Ref.) Acykal ist genau dasselbe wie das vom Vf. verwandte Präparat, das nicht, wie BRUCK angibt, in 10fach stärkerer Konz. angewendet werden muß. (Vgl. Münch. med. Wchschr. 70. 619; C. 1923. III. 415.) (Klin. Wchschr. 2. 1808.) WOLFF.

C. Bruck, *Über Acykal. Erwiderung.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Präparat von ZUMBUSCH ist eine Lsg. von $AgCl$ in KCN , die „recht haltbar“ sein soll, während Acykal das krystallin. Doppelsalz $AgCN-CNK$ ist. Die 10-fachen Konz. wie bei dem ZUMBUSCH'schen Prod. würden von Acykal gar nicht vertragen werden. (Klin. Wchschr. 2. 1808.) WOLFF.

E. L. Sevringhaus, A. E. Koehler und H. C. Bradley, *Untersuchungen über Autolyse.* IX. *Wasserstoffionenkonzentration bei der Autolyse.* (VIII vgl. BRADLEY, Journ. Biol. Chem. 52. 467; C. 1922. III. 1307.) Nach dem Tode wächst die $[H^+]$ der Leberzellen mit ungeheurer Schnelligkeit. In 4–48 Std. wird $p_H = ca. 6$ erreicht; nach 10 Tagen $p_H = ca. 6,6$. Danach tritt ein leichter Anstieg in saurer Richtung ein. Durch Zusatz von Säure, etwa HCl , sinkt die anfängliche hohe $[H^+]$ etwas für einige Tage in dem Maße, als die Hydrolyse vorwärts schreitet u. die Proteinmassen in Aminosäuren zerlegt werden. Danach tritt kaum noch ein Wechsel ein. Auf Alkalizusatz ($NaOH$) folgt ein sehr rascher Anstieg der $[H^+]$; in 24 bis 48 Sdn. wechselt der p_H von 9 zu 7; die Änderung der Rk. erfolgt proportional der zugesetzten Alkalimenge. Bei der Leberautolyse werden Fettsäuren frei u. tragen gemeinsam mit den Proteinen zum Anstieg der $[H^+]$ bei. Nach Zusatz von Fetten, wie z. B. *Baumwollsamöl, Erdnußöl, Lebertran, Cocosnußöl, Ricinusöl, Walratöl*, zur Leber steigt der $[H^+]$ -Spiegel u. wächst die Autolyse. Zusatz äquivalenter Mengen von Salzsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Buttersäure verursacht auch einen gleichen Anstieg in der Spaltung zu Aminosäuren. Maximale Autolyse tritt bei äquivalenten Konz. ein; das Optimum ist erreicht, wenn alles Gewebseiweiß, das gespalten werden kann, auch gespalten wird. Übermäßiger Zusatz starker Säuren dämpft die Autolyse, solcher von schwachen Säuren nicht. Bei den durch die stärkeren Säuren hervorgerufenen höheren $[H^+]$ scheinen die Enzyme zerstört zu werden. (Journ. Biol. Chem. 57. 163–79. Madison, Univ. of Wisconsin.) WOLFF.

Elmer L. Sevringhaus, Leichensäuerung. I. Die bei der Leberautolyse gebildeten Säuren. Der Säuregehalt der sterilen autolysierenden Schweineleber steigt mit der Zeit an. In wss. u. alkal. Leberbrei ist dieser Anstieg innerhalb der ersten 24 Stdn. der Autolyse beendet. In schwefelsaurem Brei hält der Anstieg erheblich länger an unter Produktion einer größeren Säuremenge, während im einfach wss. u. im alkal. Brei der Säurebetrag etwa gleich ist. Der Menge nach geordnet wurden in alkal. Brei festgestellt (in sinkender Reihenfolge): *Phosphorsäure, CO₂, Fettsäuren, Milchsäure*, u. zwar ist an Phosphorsäure mehr als an allen anderen zusammen vorhanden, unter den in W. l. u. nicht flüchtigen Säuren ca. das 10fache an Phosphorsäure als an Milchsäure. (Journ. Biol. Chem. 57. 181—89. Madison.)

WOLFF.

Elmer L. Sevringhaus, Leichensäuerung. II. Phosphorsäurebefreiung bei der Leberautolyse. (I. vgl. vorst. Ref.) Der Brei von Hundeleber zeigt bei Körpertemp. einen schnellen Anstieg an anorg. P. Läßt man den Brei gefrieren, so verzögert sich dieser Anstieg. Alkali fördert den Anstieg, Säure dämpft ihn gegenüber wss., mit Toluol konserviertem Brei. Die Befreiung von anorgan. P ist ein enzymat. Prozeß, denn die P-Produktion erlischt nach Erhitzen des Breis. Der Prozeß ist als ein überlebender Vorgang anzusehen. Der niedrigste beobachtete Gehalt an anorg. P. betrug 12,6—19,7 mg in 100 g Leber. (Journ. Biol. Chem. 57. 191—97. Madison.)

WOLFF.

6. Agrikulturchemie.

Pietre, Der Humus in den Kaffeeböden Brasiliens. Bericht über mit de Souza ausgeführte Unterss. über die Anreicherung der Bodenoberfläche an Pflanzennährstoffen (CaO, P₂O₅, MgO etc.) u. organ. Substanzen u. die Zus. der staubförmigen Vermoderungsprodd. der verwesenden Baumstümpfe. Die organ. Substanz wurde nach dem Pyridinverf. bestimmt. (Vgl. PIETRE, C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1329; C. 1923. IV. 410.) Vff. weisen auf das Fehlerhafte hin, die organ. Substanz des Bodens durch Brandkultur zu zerstören. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 139—41.)

BERJU.

A. Jacob, Zur Frage der künstlichen Düngung der Kartoffeln. In 3jährigen Düngungsverss. wurde das MITSCHERLICHsche Gesetz des Minimums bestätigt. Über die Wrkg. der verschiedenen K-Salze vgl. frühere Arbeiten des Vfs. (Ernährung d. Pflanzen 19. 58; C. 1923. III. 964). (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. Abt. B. 395—403. Berlin.)

BERJU.

Geilmann, Der Eschboden und seine Düngerbedürftigkeit. Bericht über das V., Entstehung u. Bewirtschaftung des Eschbodens, eines in den westl. Teilen der Provinz Hannover ziemlich verbreiteten, mehr oder weniger stark humosen Sandbodens. Die Methoden der chem. Unters. der in HCl l. u. unl. Bodenanteile u. der mechan. Bodenunters. werden ausführlich beschrieben. Bei Auswaschungsverss. aus 20 kg Eschboden, in welchen die zugeführten Düngemittel in den oberen 5 kg Boden fein verteilt wurden, wurde K fast quantitativ gebunden, N in Form von NH₃ gebunden, als NO₃ ausgewaschen, ebenso die anderen Säuren mit Ausnahme der P₂O₅. Kalkung erhöhte im allgemeinen die Absorptionsfähigkeit des Bodens. Bei Vegetationsverss. an Hafer u. Gerste hatte die Acidität des Bodens nach Düngung mit (NH₄)₂SO₄ u. K-Salzen so zugenommen, daß ohne entsprechende Kalkung eine pflanzenschädlich wirkende Säurekonz. im Boden entstand. Gegenüber einer P₂O₅-Düngung zeigte sich der Boden weniger dankbar. (Journ. f. Landw. 71. 53—115. Göttingen, Univ.)

BERJU.