

A. Allgemeine u. physikalische Chemie.

W. Mc Pherson, Giacomo Ciamician. Nachruf auf den 1857 geborenen u. 1922 verstorbenen italien. organ. Chemiker. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. Proc. 101-6. 1922.) SZEGÖ.

Olin Freeman Tower, Edward Williams Morley. Nachruf für den Professor der Chemie an Western Reserve University, Cleveland. 29. I. 1838 - 24. II. 1923. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. Proc. 93-98.) HERTER.

Heinrich Biltz, Vorlesungsversuche. Zur Unters. der *Verbrennungsprodd.* einer Kerze saugt man diese mittels eines unten offenen Glasmantels, der mit einem mit fl. Luft gekühlten U-Rohr verbunden ist, an. Der Glasmantel wird dann mit einem Stopfen verschlossen u. an das U-Rohr ein Gasentbindungsrohr angesetzt. — Als Beispiel von *Enantiotropie* ist Cu_2HgJ_4 besser geeignet als S. Man streicht ein Probierglas innen mit einem Brei von Cu_2HgJ_4 u. Tischleim aus. — Die *therm. Dissoziation* von NH_4Cl wird am besten in einem Verbrennungsrohr, das in der Mitte ein Diaphragma u. etwas NH_4Cl enthält, gezeigt. Verwendet man an Stelle von Asbest Glaswolle als Diaphragma, so erfolgt der Farbumschlag des Lackmuspapiers gleichzeitig rasch auf beiden Seiten. — Vf. erörtert die Anwendung des *thermoel. Pyrometers* mit Spiegelgalvanometer zur Vorführung therm. Gesetzmäßigkeiten am Kp. des W., am F. u. E. des Sn u. an der kryoskop. Best. des Mol.-Gew., bei der sich Campher als Lösungsm. besonders eignet. — Die *Heizung mit fl. Brennstoffen* zeigt man, indem man etwas Heizöl aus einem Probierglas zerstäubt u. vor der Düse einen Ring aus Eisenblech, der durch einen Münkebrenner ins Glühen gebracht wird, anbringt. — Wenn man eine Röhre aus Zeitungspapier an einem Ende durch Zusammenkniffen schließt, in der Nähe dieses Endes ein Loch anbringt u. das Papier am unteren, offenen Ende anzündet, entweicht durch das Loch Leuchtgas, das man anzünden kann. — Die *adsorbierende Wrkg. der Kohle* wird gezeigt, indem man Leuchtgas durch Überleiten über aktive Kohle die leuchtenden Bestandteile entzieht. — Zur Demonstrierung von *Gerüchen* empfiehlt Vf. die Verbreitung durch einen Ventilator. — Die *Zerstörung von Gummi* durch *Ozon* führt man durch Einführen eines durch Drahtspiralen oder Aufblasen gespreizten dünnwandigen Gummischlauchs in ozonhaltigem O_2 vor. — Die Veränderung des *Tons* beim Brennen wird durch Einlegen eines gebrannten u. ungebrannten Gegenstandes in W. gezeigt. — Zur Darst. von *Keten* in der Vorlesung eignet sich die pyrogene Zerlegung von Aceton beim Überleiten über glühendes Platin. Der dazu erforderliche App. ist im Original ausführlich beschrieben. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 229-33.) JUNG.

R. W. Thatcher, Ein Vorlesungsversuch für Löslichkeiten oder für Indicatorwirkung. Schüttelt man eine schwach alkal. wss. Lsg. von Lackmus oder einem anderen Indikator, dessen saure Form in Amylalkohol l. ist, mit diesem, so bleibt aller Farbstoff in der wss. Schicht. Säuert man an u. schüttelt wieder, so geht er vollständig mit saurer Farbe in die alkoh. Schicht. Macht man die Lsg. genau neutral, so erhält man einen Teil des Indicators in saurer Form in der alkoh., den anderen in alkal. Form in der wss. Schicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1471. New York, Landw. Vers.-Station.) HERTER.

Ernest Rutherford, *Die elektrische Struktur der Materie*. Historischer u. zusammenfassender Vortrag. (Chemistry and Ind. 42. 879—82. Pharmaceutical Journ. 111. 310—12. Nature 112. Supplement 409—19. Chem. News 127. 177—82. 193—97.)

BECKER.

J. K. Syrkin, *Zur kinetischen Begründung der chemischen Affinität*. Das kinet. Bild der chem. Affinität kann nach Vf. aufgebaut werden 1. auf dem Modell der Molekularzusammenstöße, berechnet nach dem Gesetz der großen Zahlen; 2. bei Voraussetzung, daß nicht alle Moleküle aktiv erscheinen, sondern nur ein Teil derselben, welcher nach einem gewissen energet. Merkmale — aktiv sind nur Moleküle, deren Energiegröße ein bestimmtes Minimum überschreitet — bestimmt wird u. abgeleitet wird auf Grund von Sätzen der statist. Mechanik. Vf. gelangt auf rein kinet. Wege zur Gleichung der Isochore u. entwickelt eine Formel für die chem. Kinetik der Rkk. beliebiger Ordnung:

$$K = \frac{\sqrt{0,8} \pi R \sigma^{n-1}}{n_1! n_2! r} N_0^{n-1} \sqrt{\frac{n_1}{M_1} + \frac{n_2}{M_2} \dots} \sqrt{T e^{-\frac{q}{RT}}}$$

(K = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante; n_1, n_2 = Größen, welche angeben, wieviel Mol. entsprechender Gattung zusammenstoßen; σ = Reaktionsphäre vom Radius r ; N_0 = Avogadro'sche Zahl; M_1, M_2 = Mol.-Geww.) Der erste Teil der Gleichung kann für jeden individuellen Prozeß als konstant angenommen werden:

$K = A \sqrt{T e^{-\frac{q}{RT}}}$. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 243—54. Iwanowo-Wosnessensk, Polytechn. Inst.)

ULMANN.

Bericht der internationalen Kommission der chemischen Elemente. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 867—74. — C. 1923. I. 1302.)

MEYER.

H. von Euler und Erik Rudberg, *Reaktionskinetische Messungen und Berechnungsversuche*. Vff. beabsichtigen, ohne Einführung spezieller konstitutionschem. Vorstellungen den Grad der Salzbildung an Carbamin- u. Glucosidgruppen mit der Stabilität der entsprechenden Stoffe zu vergleichen. — In der ersten Versuchreihe versuchen sie die *hydrolyt. Spaltung von Acetamid* in wss. HCl-Lsgg. (Acetamid 0,1-n., HCl 0,105- u. 0,117-n.; Temp. 64,3 u. 49,3°). In den zeitweise entnommenen Proben wird die Konz. des gebildeten NH_4 nach RUPP u. RÖSSLER (Arch. der Pharm. 243. 104; C. 1905. I. 1482) bestimmt. Die Geschwindigkeit der Rk. ist in jeder Zeiteinheit den Konz. der dissoziierten Säure u. des Acetamids proportional, die Rk. verläuft also bimolekular. Vff. bestimmen ferner p_H elektrometr. u. berechnen die $[\text{H}^+]$. Diese läßt sich durch $A - x$ (A = ursprüngliche Säurekonz., x = Konz. des NH_4 -Salzes) darstellen. Aus den elektrometr. Messungen der Dissoziationskonstante folgern Vff. eine Ionisierung der Aminogruppe in $\text{CH}_3\text{CONH}_3^+$ u. OH^- . Die Best. der zweiten Dissoziationskonstanten liegt außerhalb des Bereiches der Meßmöglichkeit.

In der zweiten Versuchsreihe untersuchen Vff. die *Hydrolyse des Rohrzuckers* in 0,1-n. HCl-Lsgg. u. sehr verd. HCl-Lsgg. (H^+ 10^{-3} -n. bis 10^{-5} -n.). Die Lsgg. sind an Rohrzucker 0,05, 0,1, 0,2 u. 0,25-n. Die Messungen werden nach der polarimetr. Methode ausgeführt. Als Mittel für die Reaktionskonstante erhalten Vff. $k = 1,52 \cdot 10^{-4}$ für 0,105-n. HCl. Für die sehr verd. HCl Lsgg. ergeben sich k -Werte von $3,65 \cdot 10^{-6}$ bis $0,1 \cdot 10^{-6}$ für p_H 4,37 bis 7,50. Für $p_H = 6$ wird der geringste Betrag der Inversionsgeschwindigkeit erreicht. Eine ähnliche Symmetrie wie die Aciditätskurven der Ester weist die des Rohrzuckers nicht auf. Bei der Berechnung der Salz- bzw. Ionenbildung des Rohrzuckers legen Vff. die extrapolierte bas. Dissoziationskonstante zu 10^{-19} u. 10^{-20} zugrunde. Die Konstanten für die Salzbildung mit HCl haben je nach den Konz. Größenordnungen zwischen

10^{-7} u. 10^{-9} . — Ähnlich berechnen Vf. für Lsgg. von Äthylacetat, die an Ester u. HCl 0,1-n. sind, die Konz. des dissoziierten Chlorides zu 10^{-8} . Für Esterlsgg. der Acidität $p_H = 3,86$ wird die Chloridkonz. 10^{-11} für 85° u. die Reaktionskonstante $3,4 \cdot 10^{-8}$ für $19,4^\circ$. Das Verhältnis Reaktionskonstante : Konz. des die Rk. vermittelnden Ions wird für Äthylacetat $3 \cdot 10^5$, für Rohrzucker (0,1-n. Zucker, 0,1-n. HCl) $8 \cdot 10^9$ (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 244–56. Stockholm, Chem. Lab.) LI.

P. Debye, *Kinetische Theorie der Gesetze des osmotischen Drucks bei starken Elektrolyten*. Vf. leitet den Ausdruck für den osmot. Druck mathemat. aus rein kinet. Betrachtungen her. In einer Elektrolytlsg., in welcher die zwischen den Ionen wirkenden elektr. Kräfte berücksichtigt werden müssen, ist der osmot. Druck $P = \nu n k T + \Phi(n)$ (ν = Summe der bei der Dissoziation eines Mol. entstandenen Moll., n = Anzahl Moll. im cem, k = Boltzmannsche Konstante = $1,346 \cdot 10^{-10}$ erg); er unterscheidet sich von dem Ausdruck in der klass. Theorie also um ein additives Glied, welches auch explizit berechnet werden kann. — Für einen vereinfachten Fall wird die elektr. Kraft, die auf ein Ion in einer Ionenlsg. mit veränderlicher Konz. wirkt, direkt berechnet. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 597–604. Physikal. Ztschr. 24. 334–38. Zürich) JOSEPHY.

Eustace J. Cuy, *Die Form der Schmelzkurven binärer Mischkristallreihen und die Gitterparameter ihrer Komponenten*. Vf. vergleicht die maximale Temperaturabweichung der Geraden, welche die FF. der beiden Komponenten binärer Mischkristallreihen verbindet mit dem relativen Unterschied der Gitterparameter der beiden Komponenten an verschiedenen binären Salz- u. Metallschmelzen. Die maximale Temperaturabweichung ergibt sich aus:

$$\Delta T_m = \{T_m - [T_A + \alpha(T_B - T_A)]\}$$

T_A u. T_B sind die FF. der Komponenten, T_m ist die Temp. des Krystallisationsbeginnes der Mischkristalle u. α der Molenbruch der Komponente B. Der relative

Unterschied der Gitterparameter ergibt sich aus: $\Delta d = \frac{d_A - d_B}{d_A/2 + d_B/2} \cdot d_A$ u. d_B

sind die Gitterparameter der beiden Komponenten. Die Kurve Δd (Ordinate)- ΔT_m (Abszisse) schneidet die Δd -Achse bei 0,04 ($\Delta T_m = 0$), die ΔT_m -Achse bei $+80^\circ$ ($\Delta d = 0$). Ist die relative Differenz der Gitterparameter kleiner als 0,04, so hat ΔT_m positive Werte, wird sie größer, negative Werte. Der Wert von 80° stellt die größte Abweichung der Kurve des Beginns der Krystallisation von der Geraden, die die FF. der Komponenten verbindet, dar. Nur in einem bekannten Fall Au-Pd beträgt die Abweichung 150° . Ob ein Maximum oder eine positive Abweichung der Temp. eintritt, hängt nur vom relativen Unterschied der Gitterparameter u. von der Differenz der FF. der beiden Komponenten ab. Ist dieser gering, so ist das Auftreten eines Maximums wahrscheinlich, ist er groß, so ist nur eine positive Abweichung zu erwarten. Entsprechendes gilt für das Auftreten eines Minimums oder einer negativen Abweichung. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 128. 241–44. Göttingen, Univ.) LINDNER.

A. G. Doroschewski und **E. N. Ekarowa**, *Über die Verteilung des Lösungsmittels unter die gelösten Körper*. V. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 550; C. 1923. III. 517) Eine gemischte Lsg. ist ein Gemisch von 2 gleich konz. (die Konz. ist in Moll./Gewichtseinheit des Lösungsm. ausgedrückt) Lsgg., dessen Eigenschaften sich aus denen der beteiligten Lsgg. additiv zusammensetzen. Hier werden die DD. u. die Brechungsindices von 14 bzw. 11 gemischten Lsgg. bestimmt u. im Einklang mit der Theorie gefunden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 64–76. 1917.) BIKERMAN.

Henri C. Parker, *Die Kalibrierung der Zellen für Leitfähigkeitsmessungen. II. Der Vergleich der Konstanten verschiedener Zellen*. (I. vgl. Journ. Americ. Chem.

Soc. 44. 2422; C. 1923. I. 1210.) Der scheinbare Widerstand von Lsgg. ändert sich mit der Spannung u. der Frequenz des Stromes. Platinierung der Elektroden ändert die Zellenkonstanten, ebenso hängen diese von dem Abstand der Elektroden ab. Die am besten übereinstimmenden Werte erhält man bei weitem Elektrodenabstand. Bei stark verd. Lsgg. tritt noch eine in gewisser Beziehung der Polarisation ähnliche Störung auf, die schon bei mäßigem Verdünnungsgrad bis zu 0,33% betragen kann. Die Daten für Leitvermögen u. Dissoziationsgrad bedürfen daher für starke Verdd. einer Korrektur. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß diese Störung von der Adsorption einer Flüssigkeitsschicht an den Elektroden herrührt. Die Korrektur ist + oder -, je nachdem die adsorbierte Schicht konzentrierter oder verdünnter als die Lsg. ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1366—79. Chicago, Univ.)

HERTER.

Irène Curie, *Anordnung zur Messung starker Ionisationen, hervorgerufen durch α -Strahlen*. In die Ionisationskammer ist ein zylinderförmiger Behälter eingebaut, dessen Deckel sectorförmige, mit Al-Folie verschlossene Ausschnitte besitzt. Durch teilweises Bedecken der Ausschnitte läßt sich der Sättigungsstrom beliebig reduzieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1462—64.)

RICHTER.

Albert Noyes jr., *Die photochemische Zersetzung fester Körper*. Verss. von **A. B. Kouperman** (Diss. Chicago 1923) über die photochem. Zers. fester Oxalsäure ergeben als obere Wellengrenze 2200—2500 Å; die Geschwindigkeit wächst mit der Frequenz. Vf. leitet für die Rk. Geschwindigkeit bei monochromat. Strahlung den Ausdruck $dx/dt = k_2 J(h\nu - h\nu_0)$ ab, wenn J die Quantenzahl pro Sek., ν_0 einen experimentell zu ermittelnden Wert bedeutet; $\epsilon = h\nu_0$ ist die zur Trennung der Moll. u. zur Entfernung der Zers.-Prodd. aus der Oberfläche erforderliche Energie. **KOUPERMAN** findet eine ziemlich lange Induktionsperiode, die so zu deuten ist, daß die Zers.-Prodd. der tieferen Schichten erst entweichen können, wenn die Moll. der Oberfläche zers. sind. Die Gleichung ergibt für 1600 Å eine 5mal größere Geschwindigkeit als für 2100 Å, in Übereinstimmung mit dem Vers. Für nicht monochromat. Strahlung gilt eine modifizierte Gleichung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1468—70.)

RICHTER.

J. Rossignol, *Untersuchungen über die kathodische Phosphoreszenz des Rubins*. Unterss. an Rubinen mit 0,1—5% Cr_2O_3 bei Spannungen von $V = 10$ —52 Kilovolt ergaben folgendes. Die Anfangsintensität des Phosphoreszenzlichtes ist unabhängig von V . Trägt man $1/\sqrt{J}$ gegen die Abklingungszeit t auf, so erhält man für den gleichen Rubin u. verschiedenes V gegen die t -Achse konkave Kurven, deren Asymptoten der Gleichung $1/\sqrt{J} = a + bt$ folgen; aV ist annähernd konstant. Die Kurven für verschiedene Rubine u. gleiches V besitzen ein Optimum der Dauer bei 0,5% Cr_2O_3 , indem b durch ein Minimum geht. Für die Deutung dieser Resultate ist zu berücksichtigen, daß die beiden Hauptlinien des Rubinspektrums Resonanzlinien sind u. die Oberflächenschichten die im Innern erregte Strahlung teilweise absorbieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1459—61.)

RICHTER.

E. Newton Harvey, *Tierische Lumineszenz*. Zusammenfassender Vortrag über die verschiedenen Lumineszenzerscheinungen, besonders über die von Tieren hervorgerufenen u. ihre Ursache, die Wechselwrkg. von *Luciferin* u. *Luciferase* u. die Red. des aus jenem bei Ggw. dieser durch O_2 unter Leuchterscheinung erzeugten *Oxyluciferins* (vgl. Journ. Gen. Physiol. 5. 275; C. 1923. I. 859). — Es wird über Verss. von **W. R. Amberson** berichtet, die Faktoren zu ermitteln, welche die Intensität des Lichtes beeinflussen. Sie ergaben, daß die Intensität annähernd proportional der Konz. von Luciferin u. wahrscheinlich auch von Luciferase ist u. bei Erhöhung der Temp. um 10° sich verdoppelt oder verdreifacht. Ein anfängliches Aufleuchten von größerer als der theoret. Intensität für 1—2 Sek. weist auf Ver-

hältnisse eines heterogenen Systems hin; sonst verläuft der Vorgang nach der Art einer monomolekularen chem. Rk. — Schließlich wird über Intensitätsmessungen des Lumineszenzlichtes, das ganz im sichtbaren Teile des Spektrums liegt, berichtet u. die Möglichkeit einer prakt. Verwendung erörtert. (Journ. Franklin Inst. 196. 31—44. Princeton [New Jersey], Princeton Univ.) SPIEGEL.

Erich Tiede und Henriette Tomaschek, Röntgenanalyse lumineszierenden, besonders flammenerregbaren, Borstickstoffs. (Vgl. TIEDE u. BÜSCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2206; C. 1921. I. 202.) Nach WÖHLER aus Borax u. NH_4Cl dargestellter BN luminesciert gut u. ist nach der Röntgenanalyse wohl kristallisiert. Dagegen ergab BN, aus BCl_3 u. NH_3 nach MARTIUS-MEYER oder aus Borsäure u. Harnstoff nach DARMSTADT bereitet, weder Lumineszenz noch Röntgeninterferenzen. Wendet man überschüssige Borsäure an oder schm. man die inakt. Präparate mit NaCl , Na_2HPO_4 oder Na_2SO_4 als Mineralisatoren, so tritt gleichzeitig mit der Ausbildung deutlicher Krystalle auch die Lumineszenzfähigkeit ein. Ob die Anwesenheit geringer Mengen aktivierender Stoffe eine weitere Bedingung für das Auftreten von Lumineszenz ist, bedarf noch der Unters. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 303—4. Berlin, Univ.) RICHTER.

Erich Tiede und Arthur Schleede, Röntgenographische Strukturuntersuchungen an lumineszenzfähigem Calciumwolframat. Nach gemeinsam mit FR. RIEMER (Diss. Berlin 1920) ausgeführten Verss. gelangt man durch weitgehende Reinigung von CaWO_4 zu Präparaten von intensiv blauer Röntgenfluoreszenz, die praktisch nachleuchtfrei sind. Schon sehr geringe Verunreinigungen bewirken Verminderung der Fluoreszenzhelligkeit u. Auftreten von Phosphoreszenz. Präparate aus NH_4 -Wolframat waren phosphoreszenzfrei, solche aus Na-Wolframat nicht. Die nachleuchtfreien Prodd. besitzen nur eine Emissionsbande, die sich bei -100° im Dauerzustand, bei Zimmertemp. im oberen Momentanzustand befindet. Die Ursache der Phosphoreszenz der anderen Präparate beruht auf der Existenz einer zweiten, bei Zimmertemp. im Dauerzustand befindlichen Bande. Während kalt gefällte Präparate keine Fluoreszenz aufweisen, luminescieren h. gefällte eben merklich, geglühte gut. Dies hängt, wie die röntgenograph. Unters. zeigte, mit fortschreitender Ausbildung der Krystallstruktur zusammen. Ein k. gefälltes, nicht fluoreszierendes Präparat war nach 3jährigem Lagern kristallin u. fluoreszenzfähig geworden. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 304—6. Berlin, Univ.) RICHTER.

J. C. Mc Lennan, Über den Ursprung der Spektren. (Neue Ergebnisse.) Zusammenfassung der neueren Forschungen. (Chem. News 127. 198—202.) BECKER.

J. J. Hopfield und S. W. Leifson, Wellenlängenmaße im äußersten Ultraviolett. Vf. bestimmt die Wellenlängen von 37 scharfen Linien zwischen λ 800 u. λ 1800, welche bei gedrängter Entladung im Spektrum von unreinem H, O, N, He u. Luft vorkommen. Fehlergrenze 0,1 Å. Die photograph. Aufnahmen sind auf einem besonders präparierten ultravioletten Film mit einem ROWLAND Konkavgitter von 50 cm Halbmesser erhalten. (Astrophysic. Journ. 58. 59—63. California, ULMANN.)

K. T. Compton, Einige Eigenschaften der Resonanzstrahlung und erregter Atome. (Vgl. SMYTH u. COMPTON Physical Rev. [2] 16. 501; C. 1922. III. 1114.) In besonders großer Menge kommen in Gasen Atome desjenigen Erregungszustandes vor, der der Verschiebung eines Elektrons aus seiner stabilsten Lage entspricht. Der größte Teil derartiger erregter Atome verdankt dabei seinen Ursprung nicht unmittelbarem Elektronenstoß, sondern der Resonanzstrahlung, die durch Elektronenstoß u. nachfolgende Rückkehr eines Nachbaratoms in seinen stabilen Zustand erzeugt wird. Man erhält so eine partielle Ionisation der ganzen Gasmasse durch die Resonanzstrahlung, die sich von Atom zu Atom durch das ganze Gas hin verbreitet. Die Absorption u. Reemission der Strahlung durch ein einzelnes Atom

erfordert eine durchschnittliche Zeitdauer T , um deren Best. es sich handelt. Schließlich entweicht die Strahlung aus dem Gase oder wird durch chem. Prozesse, die an einem der erregten Atome eintreten, in Strahlung niederer Frequenz umgewandelt. Formell, wenn auch nicht physikal. läßt sich das Wandern der Resonanzstrahlung durch das Gas als ein Diffusionsproblem behandeln. Die Zahl u. Lebensdauer der erregten Atome hängt sowohl von τ wie α^2 , dem Quadrat des Zerstreuungskoeffizienten, der Resonanzstrahlung im Gase ab. Für τ werden Schätzungen der Größenordnung angegeben. Die Ggw. von Verunreinigungen hat Einfluß auf die Eigenschaften der Resonanzstrahlung, weil sie dadurch in andere Wellenlängen umgewandelt werden kann, für die das Gas durchlässiger ist. Die Zahlenrechnungen beziehen sich hauptsächlich auf He. (Philos. Magazine [6] 45. 750—60. Princeton [New-Jersey].) BYK.

Ann Catherine Davies, *Kritische Elektronenenergien im Helium und das Spektrum im extremen Ultraviolett*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A 100. 599, C. 1922. III. 224.) LYMAN hat mehrere neue Linien im äußersten Ultraviolett des He angegeben (vgl. LYMAN Astrophys. Journ. 43. 89. C. 1922. II. 1042), die mit einem Vakuumspektroskop u. He von 1 mm Druck erhalten wurden. Die Linie 584,4 Å war die intensivste, u. die Intensitätsabnahme der nächsten 3 Linien entsprach dem Verh. einer Serie. Aus der Seriengrenze berechnet LYMAN das Ionisationspotential des He zu 24,5 Volt. Dies stimmt nicht mit den vom Vf. u. anderen elektr. gefundenen Werten des Ionisationspotentials von 25,2 Volt überein. Zur Aufklärung dieses Unterschiedes erörtert Vf. die möglichen Fehlerquellen sowie die möglichen Fehler bei Interpretation der Vers.-Ergebnisse bei ihren eigenen Verss. Ein Interpretationsfehler erscheint möglich, weil, wie sich inzwischen ergeben hat, 2 verschiedene Strahlungsspannungen in der Gegend des ersten Punktes unelast. Zusammenstöße existieren, die um 0,8 Volt etwa wie die Resultate des Vf. u. von LYMAN auseinanderliegen. Man kann das Selektionsprinzip von BOHR, nach welchem nur solche Übergänge möglich sind, bei welchen sich das azimutale Quantum um eine Einheit ändert, nicht streng auf die Übergänge des He in seinen Normalzustand anwenden. Daß einige Linien, die nach den elektr. Beobachtungen der Stromspannungskurve existieren sollten, auf den Photographien von LYMAN tatsächlich fehlen, wird vom Vf. gedeutet. Die theoret. Diskussion ergibt, daß zwar ein enger Zusammenhang zwischen der elektr. u. spektroskop. Methode bzgl. der ersten Linien der Serien besteht, bei denen es sich um die Rückkehr des verschobenen Elektrons in seine n. Bahn handelt, daß aber eine derartige enge Beziehung bei den weiteren Serienlinien nicht notwendig vorhanden ist. (Philos. Magazine [6] 45. 786—98. Holloway Coll, Englefield Green.) BYK.

Jarl A. Wasastjerna, *Über die Refraktionsäquivalente der Ionen und den Bau der zusammengesetzten Ionen*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 101. 193; C. 1922 III. 901.) In Ergänzung der früher (l. c.) berechneten Werte der Ionenrefraktion hat Vf. noch diejenigen für das Mg⁺, F⁻, O⁻ u. S⁻, ferner für das Br⁻ u. J⁻ u. die Atomrefraktion der Edelgase (für Na-Licht) durch Rechnung ermittelt. Er stellt die gefundenen Werte in der folgenden Tabelle zusammen:

$J_{O''} = 4,06$	$J_{F'} = 2,20$	$A_{Ne} = 1,01$	$J_{Na^+} = 0,74$	$J_{Mg^{++}} = 0,44$
$J_{S''} = 15,0$	$J_{Cl'} = 8,45$	$A_{Ar} = 4,23$	$J_{K^+} = 2,85$	$J_{Ca^{++}} = 1,99$
	$J_{Br'} = 11,84$	$A_{Kr} = 6,42$	$J_{Rb^+} = 4,41$	$J_{Sr^{++}} = 3,22$
	$J_{J'} = 18,47$	$A_{X} = 10,56$	$J_{Cs} = 7,36$	$J_{Ba^{++}} = 5,24$

Die von CUTHBERTSON nachgewiesene Tatsache, daß die Refraktionsäquivalente der in der 3., 5. u. 7. Horizontalreihe des natürlichen Systems untereinander stehenden gasförmigen Elemente das bzw. 4-, 6- u. 10-fache des Refraktionsäquivalentes des betreffenden gasförmigen Elements der 2. Horizontalreihe sind, läßt sich auch auf

einige Ionenrefraktionsäquivalente, z. B. diejenigen der Alkali- u. alkal. Erdmetalle ausdehnen, während diejenigen der negativen Ionen etwas langsamer wachsen, als die Regel verlangt. Daraus folgt im Hinblick auf frühere Erörterungen (l. c.), daß der Quotient aus dem Radius eines negativen Ions durch denjenigen des darauf folgenden positiven mit zunehmender Ordnungszahl abnimmt ($\rho_{J'}/\rho_{Ca} < \rho_{F'}/\rho_{Na}$). — Aus der Ionenrefraktion auf die Konst. der anorgan. Verb. zu schließen, ist bisher nur in den ersten beiden Horizontalreihen des natürlichen Systems möglich. An einigen Beispielen (SO_3 , NO_3' , CO_3'') wird gezeigt, zu welchen Folgerungen die Anwendung der Ionenrefraktionsäquivalente in dieser Beziehung führt. (Societas Scient. Fennica Commentationes phys.-math. I. 37; 6 S. Sep. v. Vf.) BÖTTGER.

C. V. Raman und K. Seshagiri Rao, *Über die Polarisation des von Gasen und Dämpfen zerstreuten Lichtes*. Im Gegensatz zu der von RAYLEIGH (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 98. 57; C. 1921. I. 394) benutzten photograph. Methode haben sich Vf. einer visuellen bedient, die ein schnelleres Arbeiten gestattet u. daher ermöglicht, eine größere Anzahl von Substanzen zu untersuchen. Die erforderliche intensive Beleuchtung wurde mit Sonnenlicht erreicht, das durch ein astronom. Fernrohr von 18 cm Öffnung u. 200 cm Brennweite u. eine Sammellinse geleitet wurde. Das zerstreute Licht ist dann von glänzend himmelblauer Farbe. Ein Doppelbildprisma zeigt die unvollkommene Polarisation des seitlich zerstreuten Lichtes an. Das Gas befindet sich in einem kreuzförmigen Gefäß aus Zn. Es muß für einen absol. schwarzen Hintergrund des beobachteten zerstreuten Lichtstrahls gesorgt werden. Zu diesem Zwecke endete der Schenkel des Kreuzes, in welchem das zerstreute Licht beobachtet wurde, in ein konisch verjüngtes Gefäß aus dunkelgrünem Glase, dessen schmales Ende unter 45° abgesprengt u. mit Hilfe einer schwarzen Glasplatte verschlossen war. Der grüne konische Ansatz war innen mit schwarzer Farbe bestrichen u. in ein schwarzes Tuch gebüllt. Die Gasdichtigkeit des Gefäßes war nur eine mäßige, u. so wurden Verunreinigungen durch einen Überdruck ferngehalten, der indes unterhalb einer Atm. blieb. Das beobachtende Auge wurde sorgfältig gegen Nebenlicht geschützt. Zur quantitativen Messung der Unvollkommenheit des Polarisationszustandes wurden die Intensitäten der beiden Bilder, die im Verhältnis der Intensitäten der beiden Komponenten des zerstreuten Lichtes zueinander stehen, mittels eines Nikols einander gleich gemacht. Vf. überzeugt sich, daß gewisse Fehlerquellen, die beim Arbeiten mit dem Prisma vorkommen können, bei seinen Vers. keine Rolle spielen. Die untersuchten Dämpfe *Bzl.*, *Ae.*, *Pentan* haben infolge ihres hohen Dampfdrucks bei gewöhnlicher Temp. ein starkes Zerstreungsvermögen u. bilden weder Nebel noch zers. sie sich unter Wrkg. des Lichtes. Da die Dämpfe die schwarze Anstrichfarbe des kon. Ansatzes angreifen, wurde dieser hier in anderer unvollkommener Weise geschwärzt. Doch ist dies unschädlich, da das seitlich abgebeugte Licht hier stark ist. Für jedes Gas wurden wenigstens 50 Beobachtungen angestellt u. das Mittel genommen. Die Unvollkommenheit der Polarisation, gemessen durch das Verhältnis der schwächeren zur stärkeren Komponente im Doppelbildprisma, ergab sich in Prozenten für H_2 zu 3,6, O_2 8,4, CO_2 10,6 *Luft* 4,37, N_2O 14,3, *Bzl.* 6,8, *Pentan* 2,8, *Ae.* 3,0. Die Werte weichen nicht unbedeutend von denen RAYLEIGH'S u. anderer früherer Beobachter ab. Die Vers. nach der visuellen Methode scheinen den Vf. den Vorzug vor den photograph. Messungen RAYLEIGH'S zu verdienen. Jedenfalls sind die für die Dämpfe von RAYLEIGH erhaltenen Werte entschieden zu niedrig. (Philos. Magazine [6] 46. 426—434. Univ. Calcutta.)

BYK.

Hugh Medwyn Roberts und Charles R. Bury, *Kryoskopische Messungen mit Nitrobenzol*. Vf. fanden, daß, ebenso wie *Bzl.*, auch *Nitrobenz.* an der Luft stark W. anzieht, wodurch der E. erniedrigt u. so die Verb. unbrauchbar wird für

kryoskop. Messungen. Die Größe der Erniedrigung des E. wurde bestimmt durch Unters. in Ggw. von Verbb. mit bekanntem Wasserdampfdruck, wofür Vf. W., P_2O_5 u. die Salzpaare Na_2SO_4 , O u. $10H_2O$, $SrCl_2$, 2 u. $6H_2O$, u. $H_2C_2O_4$, O u. $2H_2O$ verwandten. Der E. ist danach angenähert eine lineare Funktion des Dampfdruckes. Umgekehrt läßt sich durch die gemessene Erniedrigung von E. der Dampfdruck solcher Salzpaare bestimmen, besonders bei niedrigen Temp., wo andere Methoden versagen. Da die Messung für Nitroblz. nur bei einer bestimmten Temp. erfolgen kann, müssen für andere Temp. andere Lösungsm. verwandt werden. Besonders geeignet ist die Methode für Mol.-Gew.-Best. in den verschiedensten Lösungsm.

Experimentelles. In Ggw. von P_2O_5 wurde der mittlere E. für Nitrobenzol gefunden zu $5,669^\circ$. Beim Arbeiten in völlig trockener Atm. (ohne P_2O_5) wurde der Wert $5,666^\circ$ erhalten. Mit Berücksichtigung der Fehlerquellen des Thermometers ergibt sich für reines, trockenes Nitroblz. $5,668 \pm 0,010^\circ$. Die Dampfdruckbest. für Salzpaare ergab folgende Werte: $CuSO_4$, 1– $3H_2O$: 0,65 mm für E. $5,624^\circ$; $BaCl_2$, 0– $2H_2O$: 1,22 mm für E. $5,583^\circ$; $CuSO_4$, 3– $5H_2O$: 1,93 mm für E. $5,531^\circ$; $ZnSO_4$, 6– $7H_2O$: 3,09 mm für E. $5,444^\circ$; Na_2HPO_4 , 7– $12H_2O$: 4,47 mm für E. $5,335^\circ$. — Mol.-Gew.-Best. im Beckmannschen App. ohne Luftabschluß mit wasserfreiem Na_2SO_4 u. 1 Tropfen W. zeigen sehr gute Werte (Mol.-Depression 68,9 gegen 68,7 nach MEYER). (Journ. Chem. Soc. London 123. 2037–43. Aberystwyth, Univ.) BOCK.

D. Enskog, *Zur Quantentheorie des Dampfdruckes und der Dissoziation*. Vf. behandelt die Bewegungen von Atomen im Mol. als Quantenbewegungen. Mit Hilfe dieser Vorstellung können für mehratomige Gase die Entropie u. die freie Energie als Funktionen des Wirkungsquantums berechnet werden. (Ann. d. Physik [4] 72. 321–44.)
BIKERMAN.

Barnett F. Dodge, *Kondensation von Dampf aus Gemischen von Dämpfen und nichtkondensierbarem Gase*. Es wird die Theorie der Kondensation von Dampf- u. Gasgemischen entwickelt. Die abgeleiteten Gleichungen gestatten angenäherte Berechnung der Menge des unter gegebenen Bedingungen erhaltenen Kondensats. Voraussetzung ist, daß die Dämpfe angenähert dem RAOULTschen Gesetze gehorchen, wenn sie als Fl. existieren. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 1062–66. 1922. Cambridge [Mass.])
RÜHLE.

Chr. Mezger, *Der Zustand des sich aus einer Lösung entwickelnden Dampfes und seine Abhängigkeit von der Dichte des Lösungsmittels*. Nach SCHEEBER ist die Temp. des aus einer Lsg. entstehenden Dampfes dieselbe wie die des aus dem reinen Lösungsm. bei demselben Druck sich entwickelnden; LOSCHGE hält die Überhitzung des Schwadens u. die Temperaturgleichheit zwischen Lsg. u. dem aus der Lsg. abziehenden Wasserdampf für erwiesen. Die Messungen beider Forscher ergeben nach dem Vf., daß der aus einer sd. Lsg. aufsteigende Dampf seine Temp. u. D. rasch ändert u. schon in verhältnismäßig geringer Entfernung vom Flüssigkeitsspiegel aus dem überhitzten in den Sättigungszustand übergeht. Vf. schließt, daß in jeder Fl. ihr gesätt. Dampf als besonderes Gebilde, gewissermaßen als Lsg. vorhanden ist. Die Moleküle des gel. Stoffes können in der Lsg. dynam. wie Flüssigkeitsmoleküle wirken u. die Stelle von Molekülen des Lösungsm. vertreten. Die Höchstdichte des Dampfes wird im Augenblick seiner Entw. durch die D. der Fl. bestimmt, der er entstammt. Der Zustand des Dampfes ändert sich durchweg desto rascher, je stärker u. unvermittelter der Querschnitt der Dampfströmung wechselt. Der aus einer Lsg. austretende Dampf hat im Augenblick seines Austritts annähernd die Temp. der Lsg.; ein Temperaturursprung zwischen dem Flüssigkeitsspiegel u. dem Dampf besteht nicht. (Gesundheitsingenieur 46. 296–300. Gernsbach.)
WECKE.

Walter Daudt, *Eine Differentialmethode zur Messung kleiner Drucke mittels der Wärmeleitung*. Spannt man einen Pt-Draht in einer hinreichend weiten Röhre schief aus, so wird, falls letztere durch einen Thermostaten auf konstanter Temp. gehalten wird, der Widerstand des Drahtes, infolge Änderung der Wärmeleitfähigkeit bei verschiedenen Drucken, verschiedene Werte annehmen. Da die vom Vf. nach diesem Prinzip gebaute Apparatur einige Mängel aufwies, wurde, auf Vorschlag von Bennewitz, eine Differentialmethode angewandt, welche mit 2 gleichlangen Pt-Drähten arbeitet. Fehler kompensieren sich bei dieser Anordnung. Es werden Dampfdruckmessungen am CuJ , an $H_2SO_4 \cdot H_2O$ u. an *Glycerin- H_2O -Gemischen* ausgeführt u. besprochen. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 255—75. Berlin, Univ.) ULMANN.

Hugh S. Taylor, *Der Einfluß katalytischer Forschungen auf die chemische Industrie*. (Vgl. Journ. Physical Chem. 27. 322; C. 1923 III. 344.) Sammelbericht über Katalysatorwrkg. bei niedrigen Temp., Katalysatorvergiftungen u. negative Katalyse. (Ind. and Engin. Chem. 15. 902—4. Princeton [N. J.]) GRIMME.

J. M. Weiß, C. E. Downs und R. M. Burns, *Oxydgleichgewichte in der Katalyse*. Vf. haben das Verh. von V_2O_5 als Katalysator bei der partiellen Oxydation von *Bzl.* u. *Naphthalin* eingehend studiert. Sie fanden, daß das Verhältnis von V:O im Katalysator bei gegebener Temp. abhängt von dem angewandten Verhältnis Luft:Zl. V_2O_5 geht dabei partiell in V_2O_4 über unter Abgabe von akt. O_2 . Diese Zers. tritt vor allem oberhalb 400° auf. (Ind. and Engin. Chem. 15. 965—67. New York [N. Y.]) GRIMME.

H. von Euler und K. Josephson, *Bezeichnung der Aktivität und Affinität von Enzymen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 446; C. 1923. III. 1331.) „Minuten-“ oder „Zeitwert“ eines Saccharasepräparates ist die Zeit in Min., die erforderlich ist, um durch 0,05 g eines Präparates bei $15,5^\circ$ 4 g Rohrzucker, gel. in 25 ccm einer 1%ig. NaH_2PO_4 -Lsg., bis zu 75,75% zu spalten, d. h. bis die Drehung nach Aufhebung der Mutarotation 0° beträgt. Die „Saccharase-Einheit“ (S. E.) ist die Enzymmenge in 50 mg saccharasehaltiger Substanz vom Zeitwert 1 unter den Bedingungen der Definition von O'SULLIVAN u. THOMPSON (Journ. Chem. Soc. London 57. 834). Der „Saccharase-Wert“ (S. W.) gibt die Zahl der Saccharaseeinheiten in 50 mg Substanz an; S. W. ist also der invertierte Wert des älteren Zeitwerts. Die „Inversionsfähigkeit“ (If) eines Saccharasepräparates wird definiert durch die Gleichung $If = k \cdot g \text{ Zucker/g Präparat}$, wobei k den Reaktionskoeffizienten erster Ordnung bezeichnet; „g Zucker“ ist die bei der Inversionsbest. anwesende ursprüngliche Rohrzuckermenge, „g Präparat“ die Menge angewandten Enzympräparates bzw. das Trockengewicht der zur Inversionsbest. angewandten Enzymlysg. Vf. erörtern die Umrechnung von If auf den Zeitwert bzw. den Saccharasewert u. kommen dabei auf folgende Beziehungen: $If_{15,5^\circ} = 46,2/t$; $If_{18} = 58,6/t$; $If_{30} = 69,1/t$, wobei vorausgesetzt wird, daß die Polarisationen bei der gleichen Temp. ausgeführt werden wie die Inversionsverss. Statt in die Formel für If das Mittel einer Reihe von k -Werten bei verschiedenen Spaltungsgraden des Rohrzuckers einzusetzen, empfiehlt es sich, den k -Wert für 75,75% ige Spaltung (Drehung = 0°) einzusetzen; den so erhaltenen Wert von If nennen Vf. If^0 . Die Best. der Affinität durch die Michaelissche Konstante K_M entbehrt noch der sicheren theoret. Grundlagen.

Für *Amylase* läßt sich die Aktivität durch die Formel $Sf = k \cdot g \text{ Maltose/g Präparat}$ ausdrücken, worin Sf die Verzuckerungsfähigkeit der Amylase Präparate bezeichnet, k der Reaktionskoeffizient monomolekularer Rkk. u. „g Maltose“ die Anzahl g Maltose ist, welche im Maximum bei dem ersten schneller verlaufenden Teil der Verzuckerung gebildet wird; diese Teil-Rk. führt oft zu ca. 71% der theoret. möglichen Maltosemenge. Zur Best. von Sf sind die Reaktionskoeffizienten

bei 37° u. bei optimaler Acidität zu messen. Als Substrat diente l. Stärke in Konz. von 0,72–2,8%. Die Stärkelsg. wurde vor der Anwendung gekocht. Die Enzymkonz. wird so gewählt, daß der k-Wert der monomolekularen Formel zwischen 0,004 u. 0,08 liegt. Die von WILLSTÄTER u. KÜHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 509; C. 1923 III. 1331) eingeführten Bezeichnungen „Amylase-Einheit“ (Am.-E.) u. „Amylase-Wert“ (Am.-W.) werden besprochen. Bei der Berechnung von Sf u. von Am.-E. wurde der Reaktionskoeffizient zugrunde gelegt, der nach der Formel für Rkk. erster Ordnung berechnet wird. Die Kinetik der Stärke-spaltung ist aber noch so wenig aufgeklärt, daß man nicht ohne weiteres die vorgeschlagene Berechnung durchführen kann, zumal da die B. von Maltose aus Stärke durch mehrere aufeinander folgende Rkk. bedingt ist. Die größten Schwierigkeiten bei den Messungen, die auf der B. von Maltose beruhen, bestehen darin, daß verschiedene Stärkearten mit verschiedener Geschwindigkeit gespalten werden, u. die Reaktionsgeschwindigkeit auf einen geringen Bruchteil der ursprünglichen sinkt, wenn die Spaltung eine bestimmte Grenze überschritten hat. Mit genügender Genauigkeit dürfte die Berechnung darauf gegründet werden können, daß aus 100 mg Stärke 75 mg Maltose gebildet werden. Der Einfluß des Substrats bei der Aktivitätsbest. von Amylasepräparaten wurde durch einen Vergleich von Lintnerstärke mit Zulkowsky Stärke untersucht; verwendet man bei der Aktivitätsbest. zur Berechnung der Reaktionskonstanten nur Zahlen innerhalb der ersten 40% der Spaltung, so fällt der Unterschied, daß Lintnerstärke gegen Schluß der Rk. mehr Maltose bildet als Zulkowskystärke, nicht mehr ins Gewicht. Stärke wurde ferner bzgl. der Geschwindigkeit u. Grenzen der Spaltung durch Amylase mit *Glykogen* verglichen. Es ergab sich u. a., daß die *Glykogen*spaltung erheblich langsamer verläuft als die Stärkespaltung. — Allgemein scheint es am zweckmäßigsten, die Aktivität von Enzympräparaten durch den Ausdruck $Xf = k \cdot g$ Substrat/g Enzympräparat zu bezeichnen, wenn a. K konstant ist. Ist k von der Substratkonz. unabhängig, so ist $Xf = k/g$ Enzympräparat. Die Bezeichnung Xf ist zu ergänzen durch die Kennzeichnung des speziellen Enzyms (Uf = Urease, Lf = Lipase, Kat.f = Katalase), ferner durch die Angabe der Affinitätskonstanten. Die Michaeliskonstante K_M ($= [\text{Enzymsubstrat}]/[\text{Enzym}] \times [\text{Substrat}]$) scheint sich mit der Temp. nicht sehr stark zu ändern; die Temp. ist aber mit anzugeben u. in Übereinstimmung mit der für Xf gültigen zu wählen. K_M schwankt bei Saccharasen zwischen 25 u. 60, beträgt bei Urease ca. 90 u. bei einer Lipase ca. 15. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1749–58. Stockholm, Univ.) BUGEÉ.

B. Anorganische Chemie.

Robert Bürstenbinder, *Die Herstellung der Sauerstoffsalze*. Nach Vf. ist der Vorgang bei der Herst. von Sauerstoffsalzen rein physikal. Natur. Die verwendeten reinen kristallin. Körper binden das H₂O als Krystallwasser, u. die zugesetzten Stabilisatoren verhindern das Verwittern der Krystalle. Den gasförmigen O₂ binden im Sinne OSTWALDs nur die kolloiden Körper, diese Verbb. sind am beständigsten. (Chem. Ztg. 47 381.) SZEGÖ.

Wilhelm Traube und Emil Reubke, *Zur Kenntnis des Sulfamids*. Unter dem Einfluß starker Basen bildet Sulfamid eine aci-Form, wahrscheinlich im Sinne der Gleichung $O_2S(NH_2) \rightleftharpoons O : S(OH) : (NH)(NH_2)$, die zur B. von Salzen imstande ist. Aus wss. Lsg. wurden dargestellt SO₂N₂H₂Na, SO₂N₂H₂K, SO₂N₂H₂Li, (SO₂N₂H₂)₂Ba, sämtlich weiße Krystalle, *Cupritetrammin*- $(SO_2N_2H_2)_4[Cu(NH_3)_4]$ u. *Cupriäthylendiaminsals des Sulfamids* $(SO_2N_2H_2)_2[Cu(C_2H_5N_2)_2]$, blaue Krystalle. Das Ca-Salz wurde nur in Lsg. erhalten, da es äußerst hygroskop. ist. Auch das K-Salz ist hygroskop. Die Alkalisalze enthalten stets Amidosulfonat. Die Reindarst. des Na- u. K-Salzes gelang aus alkoh. Lsg. von Sulfamid u. den betreffenden Alkoho-

laten. Das NH_4 -Salz konnte nicht isoliert werden, doch spricht für seine B. die starke Erhöhung der Leitfähigkeit von wss. NH_3 -Lsgg. bei Zugabe der äquivalenten Menge des in wss. Lsg. selbst kaum leitenden Sulfamids. Ferner wurde aus konz. alkoh. Lsg. von Benzaldehyd u. $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ das Benzylidensalz in einer Ausbeute von 8–10% erhalten. Aus konz. wss. Lsg. von $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ u. 6% ig. wss. HClO wurde $\text{SO}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{Cl}$ kristallisiert dargestellt, ll. in A., Ä., CHCl_3 ; mit Alkalien u. NH_3 entweicht N_2 . Das $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ wurde in einer Ausbeute von über 90% aus SO_2F_2 u. wss. oder gasförmigem NH_3 gewonnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1656–63. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) HERTER.

P. Villard, *Über ein Hydrat des Jods*. Im Hinblick auf die Arbeit von BOUZAT (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 253; C. 1923. I. 1147) teilt Vf. unveröffentlichte Verss. aus dem Jahre 1897 mit. Die Darst. von Gashydraten läßt sich wesentlich durch den früher angegebenen Kunstgriff (vgl. VILLARD, Ann. de Chimie [7] 11. 209; C. 97. II. 241) erleichtern, indem man in O_2 , N_2 oder H_2 unter Druck arbeitet. Offenbar hängt mit dem beträchtlichen Lösungsvermögen dieser Gase eine Zunahme der DD. des mit dem W. verbundenen Elements zusammen, die die Dissoziation des Hydrats zurückdrängt. Doppelhydrate (DE FORCRAND, Ann. de Chimie [5] 28. 5 [1883]) liegen anscheinend nicht vor. Auf diese Weise wurde in N_2 bei 150–200 Atm. u. $+3^\circ$, in O_2 bei 150–200 Atm. u. $+4^\circ$ oder 330 bis 350 Atm. u. $+8^\circ$ ein violettes, fast carmoisinrotes Jodhydrat erhalten, in dem Jod wohl dasselbe Mol.-Gew. wie im Dampf besitzt. Theoretisch ist so die Möglichkeit gegeben, auf analoge Weise Hydrate wenig flüchtiger Verbb. wie Paraffin oder Hg zu gewinnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1516–18.) RICHTER.

Włodzimierz Bobrownicki und Józef Kuszewski, *Über die Azotierung von Calciumcarbid*. Diskussion der Frage, warum die Rk. zwischen N_2 u. CaC_2 an das Vorhandensein gewisser Beimengungen gebunden ist; die Vff. unterstützen die Theorie der Rk., die von EHRlich (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 529; C. 1923. I. 1078) gegeben wurde. (Przemysł Chemiczny 7. 204–208.) RABINOWITSCH.

W. A. Plotnikow, *Elektrolyse von Phosphor-pentabromidlösungen in Brom* (vgl. PLOTNIKOW u. ROKOTJAN, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 723; C. 1916. I. 918.) Nicht gesätt. PBr_5 -Lsgg. in Br leiten den Strom ohne jegliche Polarisierung; stärkere Ströme bewirken eine Erwärmung u. ein Aufkochen des Elektrolyten an der Kathode. Bei Elektrolyse einer gesätt. Lsg. sinkt die Stromstärke rasch, nimmt aber die Anfangswerte an, sobald die Stromrichtung gewechselt oder die Kathode durch eine neue ersetzt ist. Die Ursache liegt in der kathod. Ausscheidung von P, welches momentan mit dem Lösungsm. PBr_5 bildet, das in gesätt. Lsgg. die Elektrode bedeckt. Bei Elektrolyse zwischen Ag Elektroden entsteht an der Anode AgBr (ungefähr nach dem Faradayschen Gesetz), das Gewicht der Kathode bleibt unverändert. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 76–81. 1917. Kiew, Polytechnikum.) BIKERMAN.

G. Mazzetti und F. de Carli, *Über die Darstellung des Borchlorids*. Zur Darst. des BCl_3 verwandten Vf. mit gutem Erfolg verschiedene B-Fe-Legierungen; durch Erhitzen im Cl-Strom bei 500° . Ausbeute nahezu quantitativ. Kp. $17,5-18,5^\circ$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II 119–20 1922 Rom, Univ) OHLE.

Arthur E. Ruark, *Die Balmerie des Wasserstoffes und die Unmöglichkeit einer weiteren Quantenkorrektur des Wasserstoffatoms*. Vf. stellt in einer Tabelle die Werte für λ der Balmerie des H von H_2 bis H_{18} zusammen, dieselben sind aber nicht genau genug, um einen bestimmten Wert für R_H zu liefern. Es werden Formeln entwickelt zur Berechnung von R_H aus einer unaufgelösten Balmerlinie. Die Hauptkomponenten von H_2 liegen bei $0,0584 \text{ \AA}$. Weiter setzt sich Vf. mit der Relativitätskorrektur u. den vorhandenen Beobachtungen auseinander. Die Theorie von SILBERSTEIN zeigt, daß eine Änderung der Linien unbeobachtbar ist, wenn der Kern u. das Elektron einen Halbmesser von ca. $3,10^{-18} \text{ cm}$ haben. H. A. WILSONS

Quantenkorrektur des H-Atomens stimmt nicht mit den Beobachtungsergebnissen überein. Die Formeln von H. S. ALLEN für die Korrektur, bei Annahme eines magnet. Momentes im Kern, werden für ellipt. Bahnen erweitert; ein Weißesches Magneton im H- oder He-Kern würde die feine Struktur der Linien um einen leicht beobachtbaren Betrag ändern, weshalb dasselbe zu verwerfen ist. (Astrophysic. Journ. 58. 46–58. JOHNS HOPKINS UNIV.)

ULMANN.

B. P. Orelkin, W. G. Chlopin und I. I. Tscherniajew, *Darstellung des schwefelsauren Hydrazins und des Natriumazids*. $N_2H_4HSO_4$ wurde nach RASCHIG (D. R. P. 192783; C. 1908. I. 1957) aus 2700 g techn. NaOH, 12 Liter W., 1920 g Cl_2 u. 36 Liter wss. NH_3 (D. 0,91) bei Ggw. von 60–100 g Tischlerleim dargestellt. Ausbeute 86% (auf das wirksame Cl gerechnet); das techn. Prod. enthält 19,5% N_2H_4 (anstatt 24,6%). — NaN_3 stellten Vff. nach THIELE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2681; C. 1908. II. 1258) her. 250 g $N_2H_4HSO_4$ + 370 g techn. NaOH gerührt, 750 ccm 95% A. zugesetzt, erwärmt (6 Stdn., Wasserbad), die Fl. nach der Absetzung mit $C_2H_5NO_2$ gemischt (bei Eiskühlung), Ä. eingetragen; nach 24std. Stehen Ausscheidung von NaN_3 (Gehalt an reinem Stoff 96%) (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 82–87. 1917.)

BIKERMANN.

Theodore W. Richards und Charles P. Smyth, *Die Lösungswärme von Thallium in verdünnten Thalliumamalgamen*. Die Lösungswärme ist bis zu ca. 10% Tl positiv, bei wachsendem Gehalt des Amalgams an Tl wird sie negativ. Die Kurve geht in die von RICHARDS u. DANIELS (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1756; C. 1920. I. 814) für konz. Thalliumamalgame erhaltene über. Durch Extrapolation wird die molekulare Lösungswärme von Tl in einer unendlichen Menge Hg zu + 2970 Joules best. LEWIS u. RANDALL (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 239; C. 1921. III. 450) berechnen sie zu 3220 Joules. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1455–60. Cambridge [Mass.], HARVARD-UNIV.)

HERTER.

Q. A. Mansuri, *Intermetallische Wirkungen. Das System Thallium-Arsen*. (Journ. Inst. Metals 28. 453–66. 1922. — C. 1923. I. 493)

PETERS.

L. F. Yntema, *Untersuchungen über die seltenen Erden. XIII. Studien an Absorptionsspektren*. (XII. vgl. HOPKINS u. DRIGGS, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1927; C. 1923. I. 393.) Zweck der Unters. ist es, die bereits vielfach durchgemessenen Absorptionsspektren der bunten seltenen Erden unter einheitlichen Bedingungen spektrograph. festzulegen. Die Lsgg. der Chloride wurden in absteigender Schichtdicke zwischen den Grenzen von 10 u. 1 cm benutzt, außerdem wurden sie systemat. bis zum Verschwinden der Banden verd., wodurch die Maxima gefunden wurden. Als Lichtquelle diente eine N-gefüllte Wolframlampe. Für die Wellenlängenmessungen wurde das Eisenspektrum als Standard benutzt. Die Wellenlängen sind in internationalen Å angegeben. In den Diagrammen sind auf der Ordinate die Logarithmen der Schichtdicken, auf der Abscisse die Wellenlängen abgetragen. Die Messungen erstrecken sich auf das Gebiet von 7000 bis etwa 3800 Å. — Es wurden gemessen die Spektren von Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tu. — Eine quantitative Best. dieser Erden in Gemischen wird aus dem Verhältnis der Schichtdicken, bei denen eine bestimmte Bande im Gemisch einerseits u. in der reinen Erde andererseits gerade verschwindet, abgeleitet. Eine period. Beziehung zwischen den Banden der einzelnen Erden konnte nicht festgestellt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 907–15. Urbana [Ill.].)

MEYER.

F. E. Brown, J. Austin Burrows und H. M. Mc Laughlin, *Die Zersetzung von Kaliumchlorat*. I. Temperaturen der freiwilligen Zersetzung von Gemischen von Kaliumchlorat und Mangandioxyd. Werden homogene Gemische von $KClO_3$ mit mindestens $1/16$ u. höchstens 5 Molen MnO_2 schnell erhitzt, so tritt unter schneller Temperatursteigerung freiwillige Zers. ein. Jedem Mischungsverhältnis entspricht eine bestimmte Temp. Die Steigerung der Temp. beruht auf dem exo-

thermen Charakter der Rk. Bei 7 std. Erhitzen in einer Bombe über die Zersetzungstemp. blieben 66% des KClO_3 unzers., der Einfluß des O_2 -Druckes ist also hier wirksam. Außerdem wurden nur KCl u. in W. unll. Manganoxyde gefunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1343—48. Ames, Iowa.)

HERTER.

G. R. Levi, *Chlorite einiger Cobaltamine*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 53. 200; C. 1923. III. 358.) *Hexammincobaltchlorit*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus Luteocobaltchlorid u. AgClO_3 in konz. wss. Lsg. Durch fraktionierte Fällung der wss. Lsg. mit A. orangegelbe Nadeln. Explodieren durch Schlag. Bei der Behandlung mit CuCl_2 entsteht das Doppelsalz, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot \text{CuCl}_2$, von der gleichen Farbe wie Luteocobaltchlorid. — *Chloropentammincobaltchlorit*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ClO}_3)_2$, aus Chloropentammincobaltchlorid u. AgClO_3 , ll. in W., unll. in A.; zers. sich l. unter Entw. von Cl , explodiert auf Schlag. Gibt keine Doppelsalze mit CuCl_2 . — Das *Chlorit des Aquopentammincobalts* konnte nicht im festen Zustand isoliert werden. — Vf. weist rückblickend darauf hin, daß die Unters. nur in sehr geringem Grade eine Analogie zwischen Chloriten u. Nitriten zutage gefördert hat. Die *Löslichkeiten der Ba-, Ag- und Pb-Salze der chlorigen Säure* sind in einer Tabelle im Original zusammengestellt. (Atti R. Acad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 623—26. Mailand, Polytechnikum.)

OHLE.

Washington del Regno, *Das elastische Verhalten des Nickels bei hoher Temperatur*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 465; C. 1923. I. 190.) Beim Übergang des magnet. Materials in den unmagnet. Zustand ändert sich die gesetzmäßige Beziehung zwischen Festigkeit u. Temp. Dieser Übergang findet sehr langsam statt, zwischen 300 u. 400°. In diesem Intervall ist das elast. Verh. (Dilatation u. Zerreißungszug) des Ni nahezu konst. Die Diskontinuität der Ausdehnung erreicht mit wachsender Temp. unterhalb 300° ihr Maximum u. verschwindet oberhalb dieser Temp. vollständig. Das Erhitzen auf 400° erhöht die Duktilität u. macht das Metall leichter hämmerbar, ohne die Zähigkeit wesentlich zu beträchtigen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 105—8. 1922. Neapel, Univ.)

OHLE.

Maurice Cook, *Das System Antimon-Wismut*. (Journ. Inst. Metals 28. 421—36. 1922. — C. 1923. III. 358.)

PETERS.

W. Ipatiew und A. Starynkewitsch, *Über die Verdrängung der Metalle der II. Gruppe ungerader Reihen des periodischen Systems durch Wasserstoff aus Salzlösungen bei hoher Temperatur und unter hohem Druck*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1712; C. 1913. I. 687.) Unterhalb der „kritischen“ Temp. tritt Hydrolyse ein, u. es fallen bas. Salze oder Oxyde aus. Zur Ergänzung der früheren Verss. wurden Metalle mit hohem Lösungsdruck untersucht. Aus gesätt. HgNO_3 -Lsg. fielen bei 13 std. Erhitzen auf 160° bei 100 Atm. H-Druck hellgelbe Krystalle von der Zus. $2\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ u. metall. Hg aus. Bei 225° u. 90 Atm. fiel alles Hg als Metall. — $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ wurde bei 170—180° zu HgNO_3 reduziert; bei 240—250° erfolgte Ausscheidung von Hg , manchmal wurden daneben geringe Mengen von kristallisiertem HgO erhalten. — Aus 2-n. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, schieden sich im Laufe von 7 Stdn. bei 220° u. 135 Atm. große Mengen von Krystallen der ungefähren Zus. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 7\text{CdO}$ aus, bei 270° u. 220 Atm. metall. Cd . Aus 2-n. CdSO_4 fiel bei 260—280° u. 250 Atm. in 6—8 Stdn. $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Beim Erwärmen auf 270° bis 290° entstand kristallisiertes CdS . — Bei Erwärmen von 2-n. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ auf 290° schied sich bas. Salz aus, bei 330—350° u. 300—400 Atm. ZnO in oft sehr gut entwickelten Krystallen, die schwarze Einschließungen von metall. Zn in mkr. Krystallen enthielten. Das ZnO zeigte Doppelbrechung. Bei 5 std. Erhitzen von 2-n. ZnSO_4 auf 290° bei 250 Atm. erhielt man ZnS , das in Spintarskop aufleuchtete. — Aus 2-n. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ fielen bei 6 std. Erhitzen auf 340° bei 220—230 Atm. reguläre Blättchen von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ aus. Aus MgSO_4 entstand unter denselben Bedingungen

MgS, das aber in $Mg(OH)_2$ u. H_2S zerfiel. *Salpetersäure* (D. 1,4) wurde bei 340° u. 250 Atm. reduziert; es entstand eine gesätt. Lsg. von NH_3 in NH_4NO_3 . Aus 10% ig. *Schwefelsäure* entstand bei 340° u. 210 Atm. fast quantitativ H_2S . 2-n. Lsg. von $KHCO_3$ ließ sich durch 24std. Erhitzen auf 200° bei 380 Atm. zu 16% in Formiat überführen. Bei höherer Temp. fiel die Ausbeute wieder. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1663–67.)

HERTER.

Worth H. Rodebush, *Die Atomwärmen von Cadmium und Zinn bei tiefen Temperaturen*. Die Atomwärmen von Cd u. Sn werden zwischen 70° u. 100° absol. u. bei 298° absol. gemessen. Bei 298° ist C_p für Cd 6,25, für Sn 6,50. Es wird die Kurve der Atomwärmen von 0 bis 298° absol. konstruiert; sie stimmt gut mit der von LEWIS u. GIBSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 2560; C. 1918. II. 578) angegebenen charakterist. Metallkurve überein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1413–16. Urbana [Ill.])

HERTER.

A. M. Wassiljew, *Eutektica des Zinnjodides mit Jod, Arsenjodid und Antimonjodid* (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48 1779. 49. 432; C. 1923. I. 1501. III. 669) SnJ_4 vom F. $143,3^\circ$ u. J geben bei $77,8^\circ$ ein Eutekticum der Zus. $SnJ_4 + 3,257 J$, woraus sich das eutekt. Modul zu $(3,257)^2 \cdot 126,92 \cdot 38,2 / 626,68 \cdot 65,7 = 1,248$ berechnet. $SnJ_4 + AsJ_3$ bilden ein Eutektikum bei $106,2^\circ$ mit der Zus. $AsJ_3 + 0,6936 SnJ_4$; aus den Modulen für $SnJ_4 + J$ u. für $AsJ_3 + J$ (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1076; C. 1912. II. 1334) würde sich die Zus. $AsJ_3 + 0,7266 SnJ_4$ ergeben. $SnJ_4 + SbJ_3$ (F. 170°): ein Eutekticum bei 127° , Zus. $SbJ_3 + 0,8728 SnJ_4$; aus den Modulen für die Systeme $SbJ_3 + J$ u. $SnJ_4 + J$ folgte die Zus. $SbJ_3 + 0,841 SnJ_4$. Die Module für $SbJ_3 + AsJ_3$ (l. c.) für $SbJ_3 + SnJ_4$ u. für $SnJ_4 + AsJ_3$ sind 0,5984 bzw. 0,2799 bzw. 0,8989, was für das Prod. der drei Module 1,038 liefert; die Abweichung vom Sollwert 1 ist gering. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 88–91. 1917. Kasan.)

BIKERMAN.

L. M. Dennis und E. B. Johnson, *Germanium. V. Extraktion aus germaniumhaltigem Zinkoxyd. Direkte Darstellung von arsenfreiem Germaniumdioxyd. Nachweis geringer Mengen von Arsen in Germaniumdioxyd.* (IV. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44 2854; C. 1923. III. 189.) Der Inhalt deckt sich mit einer früheren Veröffentlichung von DENNIS (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 565; C. 1923. I. 25). Nachzutragen ist, daß chemisch As nicht nachweisbar war; spektr. Unters. ergab einen Gehalt von höchstens 0,001% Fe u. höchstens 0,0005% As. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45 1380–91. Ithaca [New York])

HERTER.

M. Ettisch, M. Polanyi und K. Weißenberg, *Röntgenographische Untersuchungen an Metallen*. Zu den früheren Ausführungen (Ztschr. f. Physik 7. 181; C. 1923. I. 643) ist anzufügen, daß die für das W gefundene einfache Faserstruktur für Elemente mit raumzentrierten kub. Gittern (W , Fe , Mo) zutrifft, während Elemente mit flächenzentrierten kub. Gittern (Cu , Pd , Al) zweifache Faserstruktur bei Diatropie von $\langle 111 \rangle$ - u. $\langle 100 \rangle$ -Ebenen zeigen. (Physikal. Ztschr. 22. 646. 1921. Berlin-Dahlem.)

BEHRLE.

M. Ettisch, M. Polanyi und K. Weißenberg, *Faserstruktur hartgezogener Metalldrähte*. Eingehendere Aufführung der im vorst. Ref. gemachten Angaben. (Ztschr. f. physik. Ch. 99 332–37. 1921.)

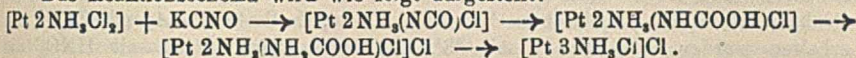
BEHRLE.

L. A. Tschugajew, *Untersuchungen über die Komplexverbindungen von Platin. IV. Ein neues Darstellungsverfahren von Salzen der Chloro- und Bromoplatotriaminreihe (der Cleve-Reihe)*. (III. vgl. TSCHUGAJEW u. PSCHENICIN, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 47; C. 1923. III. 825.) Versucht man, ein Salz der Formel $[Pt 3NH_3 \cdot X]X$ durch Einw. von NH_3 auf $[Pt 2NH_3 \cdot X_2]$ oder von HCl auf $[Pt 4NH_3]X_2$ herzustellen, so geht die Rk. weiter, so daß man im ersten Falle eine Tetrammino-, im zweiten eine Diamminoverb. erhält. Das Salz bildet sich aber, wenn man anstatt freien NH_3 einen NH_3 bei Hydrolyse abspaltenden Körper

nimmt. 1 g Peyronessalz + 0,7 g KCNO + 18–20 ccm W. werden 2 Min. lang gekocht, mit 4 ccm HCl (D. 1,19) versetzt, gekocht u. abgekühlt. Die vom ausgeschiedenen Peyronessalz getrennte Lsg. wird mit K_2PtCl_4 ausgefällt; angesäuertes W. (40 ccm) extrahiert aus dem Nd. $[Pt\ 3NH_3 \cdot Cl]_2PtCl_4$, rosafarbige Täfelchen. Ausbeute 48%. Das Chloroplatinat kann ins Chlorid übergeführt werden:



Das Reaktionsschema wird wie folgt dargestellt:



In ganz analoger Weise erhält man $[Pt\ 3NH_3 \cdot Br]PtBr_4$ violette Täfelchen, mit H_2O , l. in h. W., u. $[Pt\ 3NH_3 \cdot Br]Br$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 115–19. 1920. Petrograd, Univ.)

BIKERMAN.

L. A. Tschugajew und S. S. Kiltinowitsch (+), *Untersuchungen über die Komplexverbindungen von Platin. V. Über die Ammoniakverbindungen des Platonitrits.* (IV. vgl. vorst. Ref.). Es sind 10 entsprechende Verb. zu erwarten (I. bis V.). Hier wird die Konst. von (IIIa) u. (IIIb) festgestellt u. die Verb. (IV.) u.

I. $[Pt\ 4NO_2]Me$, II. $[Pt\ NH_3 \cdot 3NO_2]Me$ IIIa. $\begin{bmatrix} NH_3 & Pt & NO_2 \\ | & & | \\ NH_3 & & NO_2 \end{bmatrix}$ IIIb. $\begin{bmatrix} NH_3 & Pt & NO_2 \\ | & & | \\ NO_2 & & NH_3 \end{bmatrix}$
 IIIc. $[Pt\ 4NH_3]Pt(NO_2)_4$ IIId. $[Pt\ 4NH_3][Pt\ 3NO_2 \cdot NH_3]$ IIIe. $[Pt\ 3NH_3 \cdot NO_2]_2Pt(NO_2)_4$
 IIIf. $[Pt\ 3NH_3 \cdot NO_2][Pt\ 3NO_2 \cdot NH_3]$ IV. $[Pt\ 3NH_3 \cdot NO_2]NO_2$ V. $[Pt\ 4NH_3 \cdot (NO_2)_2]$
 (IIIe) neu synthetisiert. — Die von LANG u. VÈSES (vgl. VÈSES, Bull. Soc. Chim. de France 27. 930; C. 1902. II. 1174) dargestellte Verb. $[Pt\ 2NH_3 \cdot 2NO_2]$ ist mit (IIIa) ident. Vf. erhielten sie bei Einw. von NH_3 auf eine $K_2Pt(NO_2)_4$ -Lsg., fast farblose Nadeln, kann aus W. umkristallisiert werden, l. in 100 g W. bei 25° 0,082 g, bei 94,5° 2,32 g. Die nämliche Löslichkeit hat die aus dem Peyroneschlorid hergestellte Verb. (IIIa.); die Löslichkeit der aus dem Chlorid der zweiten Reisetbase gewonnenen (IIIb): 0,063 (25°), 1,85 g (95°), die Löslichkeit des Platonitrits der ersten Reisetbase: 0,011 g (25°). Um den Bau von (IIIa) u. (IIIb.) aufzufinden, wurden die beiden Verb. zurück in das Peyroneschlorid, bezw. das Chlorid der zweiten Reisetbase übergeführt; da bei Einw. von HCl Chloroverbb. des vierwertigen Pt entstehen, so mußten diese noch mit $K_2C_2O_4$ reduziert werden. Die cis-Verb. (IIIa.) reagiert mit $KOOC \cdot COOH$ unter B von $[Pt\ 2NO_2(OOC)_2]K_2$, die trans-Verb. (IIIb) bleibt dabei unverändert. — $[Pt\ 3NH_3 \cdot NO_2]_2PtCl_4$, aus 0,5 g cis-Dinitrodiamminoplatin (IIIa.) + 15 ccm 8,5%ig. NH_3 + 15 ccm W. (Wasserbad, Schütteln), nach Ansäuern mit Eg. mit 1 g K_2PtCl_4 ausgefällt, fleischrote Tafeln; entsteht auch, obgleich nicht so leicht, aus (IIIb.); die Löslichkeit in W.: 0,072, bezw. 0,077 g in 100 g W. bei 25°. — $[Pt\ 3NH_3 \cdot NO_2]NO_2$ (IV.): eine ammoniakal. Lsg. des Dinitrodiamminoplatins ein wenig eingedampft, filtriert u. mit A.-Ä.-Gemisch versetzt; mkr. Nadeln. — $[Pt\ 3NH_3 \cdot NO_2]PtBr_4$, violett. — $[Pt\ 3NH_3 \cdot NO_2]_2Pt(NO_2)_4$, blaßgelb, wl. in W. — Bei 100° verliert (IV.) 1 Mol. NH_3 , wobei (IIIb.) sich bildet; da (IV.) leicht aus (IIIa.) erhalten wird, so gewinnt man eine Möglichkeit, die Isomerisation (IIIa.) \rightarrow (IIIb.) durchzuführen; eine Isolierung von (IV.) ist dazu nicht nötig. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 119–35. 1920. Petrograd, Univ.)

BIKERMAN.

L. A. Tschugajew und N. A. Wladimirow, *Untersuchungen über die Komplexverbindungen von Platin. VI. Über die Leitfähigkeitsänderung in der Reihe von Ammoniakverbindungen des Platonitrits.* (V. vgl. vorst. Ref.) Es wurden die Leitfähigkeiten von wss. Lsgg. (1 : 1000 Liter) des $[Pt\ 4NH_3]NO_2$, $[Pt\ 3NH_3 \cdot NO_2]NO_2$, cis- $[Pt\ 2NH_3 \cdot 2NO_2]$, trans- $[Pt\ 2NH_3 \cdot 2NO_2]$ u. $[Pt(NO_2)_4]K_2$ gemessen; es ergab sich eine der WERNER-MIOLATISchen ganz ähnliche Kurve. Auch die Leitfähigkeit des $[Pt\ 3NH_3 \cdot NO_2]_2Pt(NO_2)_4$ wurde bestimmt u. gleich 217 gefunden. (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 52. 135–38. 1920. Petrograd, Univ.)

BIKERMAN.

F. L. Brady, *Die Struktur der Eutektica*. I. Das eutektische Korn: *Zn-Cd* mit 18%, *Zn* zeigt nach dem Ablöschen in *W.* u. Ätzen mit alkoh. Pikrinsäure oder besser 1% HNO_3 in *W.* eine Struktur, die entgegen VOGEL (*Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.* 76. 425; C. 1912. II. 568) als eutekt. Korn (hell) zu deuten ist mit größerer (dunkel) Begrenzung. Die Skleroskop-Härte ist 37 (gegen 24 für die langsam abgekühlte Legierung); die für die Eutektica *Cd-Pb* mit 21%, *Cd* 23 (17), *Zn-Sn* 17 (11), *Pb-Sn* mit 37% *Pb* 11 (8). Die von VOGEL betonte Stäbchenstruktur ist in den abgelöschten Eutekticis *Pb-Sn*, *Zn-Sn* u. *Cu-Ag* mit 28,2%, *Cu* erhalten worden. Bei *Cu-Sb* mit 23% *Cu* treten nach Ätzen mit HNO_3 die Stäbchen senkrecht zur Fläche, die der Kokille anlag, neben dem innern feinen Gemisch der beiden Phasen des Eutekticums ($\text{Sb}, \text{Cu}_2\text{Sb}$) hervor. — Daß die Teilchen-Kolonien oder -Häufungen, aus denen das Eutekticum aufgebaut ist, dieselbe Struktur wie irgend ein anderer Krystallit haben, kann bewiesen werden durch Ätzen, durch die Form der einzelnen Phasenteilchen, durch das Auftreten von Gleitbändern u. durch Polarisationswirkungen. Eine Lsg. von 1 g *J* u. 5 g *KJ* in 100 ccm *W.* ätzt vom *Zn-Cd*-Eutekticum zunächst das *Zn*; dann wird das *Cd* dunkel, u. dieser Hintergrund zeigt in sich gleichmäßig, aber unter sich verschieden dunkle Flächen. Die Struktur gleicht der von gegossenem *Bi* u. kann ebenso bei *Cu-Ag*, *Au-Bi* mit 18,9% *Au*, *Ag-Bi* mit 2,5% *Ag* erhalten werden. Das *Sb-Cu₂Sb*-Eutekticum kann als ein großer *Sb*-Krystall betrachtet werden, in dem ein Teil des *Sb* durch Cu_2Sb ersetzt ist. *Mikropegmatit* besteht in der Hauptsache aus dem Eutekticum zwischen Quarz u. Feldspat, dessen Bestandteile verschiedene Polarisationsfarben haben.

II. Die Struktur der Begrenzung des eutektischen Kornes: Das eutekt. Korn von *Pb-Sn* mit 63% *Sn* erfährt an den Rändern, unabhängig von der Abkühlungsgeschwindigkeit, eine Verdickung durch einen geringen Überschuß eines der Metalle (vgl. ROSENHAIN u. TUCKER, *Phil. Trans. Roy. Soc. [A]* 209. 89; C. 1909. I. 140), die *Pb*-Blättchen durch einen von *Pb*, die *Sn*-Blättchen durch einen von *Sn*. Der verdickte Rand erstarrt zuletzt. Diese Unterkühlung kann weder durch Impfen noch durch Röhren aufgehoben werden. In gewissen Teilen des Eutekticums (auch von *Zn-Cd*, *Cd-Sn*, *Cu-Ag*) zeigt der größer körnige Rand parallele oder geometr. Musterung, während der Kern krummlinige Struktur hat. Erstere wird wohl durch herabgesetzte Oberflächenspannung hervorgerufen, ähnlich der allgemeinen Struktur der *Sn-Bi*- oder *Pb-Bi*-Legierungen. — Die eutekt. Struktur ohne primäre Dendriten erstreckt sich beiderseitig etwas über den eutekt. Punkt, so bei *Cu-Ag* mit 28,2% *Cu* von im Mittel 71,5% *Ag* bei Überschuß an *Cu* bis im Mittel 72,0% *Ag* bei Überschuß an *Ag*.

III. Einteilung der Eutektica u. Form der Blättchen. Nach physikal. Eigenschaften, besonders der Oberflächenspannung, kann man unterscheiden: 1. Kugelige Eutektica, die zustande kommen, wenn beide Metalle ziemlich hohe Oberflächenspannung haben u. das mit der höchsten in kleinerer Menge als das andere vorhanden ist; 2. Blättrige Eutektica bei nahezu gleicher Oberflächenspannung u. Menge (dem Vol. nach) der Bestandteile; 3. Winklige, die beim Überwiegen der Kohäsionskräfte der Krystallisation über die Oberflächenspannung, zum mindesten bei einem Bestandteil, entstehen; 4. Krystallin. Eutektica (an der Oberfläche) bei niedriger Oberflächenspannung beider Phasen. — 1. Die Kugeln brauchen nur an einzelnen Stellen vorhanden zu sein. So weist *Cd-Sn* mit 31,3% *Cd* daneben Blätter auf. Die Kugeln liegen in ununterbrochenen Reihen, wie meist (z. B. auch bei *Cd-Pb* u. *Zn-Cd*); bei *Cu-Ag* bilden sie anscheinend ein verwickeltes Netzwerk. Die äußerlich ähnliche Struktur des sehr langsam abgekühlten perlitischen Stahls hat einen andern Charakter u. kommt auf andere Weise zustande. *Zn-Sn* mit 16% *Zn* zeigt *Zn* nur selten in Kugeln; meist ist die Struktur teils blättrig, teils hiero-

glyphisch. — 2. *Pb-Sn* mit 37% Pb zeigt lange Platten in gekrümmten oder wellenförmigen Bändern. Durch langes Anlassen auf 178° (etwas unter die eutekt. Temp) oder auch bei sehr langsamem Abkühlen zerfließen die Blätter zu unregelmäßig gestalteten u. unregelmäßig verteilten Gebilden u. verlieren den Perlmutterglanz. — 3. Die FF. u. Oberflächenspannungen beider Metalle sind a) entweder annähernd gleich oder b) sehr verschieden (hoch bei dem in kleiner Menge vorhandenen Bestandteil). — 3a. *Sb-Pb* mit 13% Sb zeigt, von Pb (dunkel durch AgNO_3) umgeben, Nadeln von Sb, die meist martensitisch, zuweilen in gleichseitigen Dreiecken angeordnet sind u. gelegentlich drei- oder viereckige Gestalt haben. *Sn-Bi* mit 42% Sn u. *Pb-Bi* mit 43,5% Pb zeichnen sich durch das Überwiegen der fischgrätenartigen Struktur, die besser dendritische genannt wird, aus. In *Cd-Bi* mit 40% (43,2 Vol.-%) Cd treten an den meisten Stellen von Cd (durch alkoh. J-Lsg. dunkel) umgebene Bi-Krystalle, an andern infolge der hohen Oberflächenspannung des Cd Kugeln von diesem in Bi auf; andere zeigen eine Zwischenstruktur. — 3b. *Ag-Pb* mit 2,5% Ag zeigt lange nadelähnliche Stäbe oder Blätter, die drei- u. rechteckige Formen in paralleler u. geradliniger Anordnung bilden. Ähnlich ist die Struktur von *Ag-Bi* mit 2,5% Ag: nur sind die Stäbe kürzer. Auch *Au-Bi* mit 18,9% Au zeichnet sich durch parallele u. rechteckige Gruppierung aus. *Al-Sn* mit 0,5% Al, *Cu-Bi* mit 0,2% Cu u. *Cu-Pb* mit 0,2% Cu zeigen Al bezw. Cu in kleinen pfeil-, stern- oder stabförmigen MM., zuweilen in sehr kleinen Krystallen. — 4. Metall. Eutektica dieser Art gibt es wenig. Cu-Cu, Sb scheint hierher zu gehören. Im *Granit* aus Finnland sind Quarskrystalle von dreieck- oder sechseckigem Querschnitt in Feldspat-Krystalle eingebettet. — Im Anhang werden der benutzte *elektr. Ofen* u. die Herrichtung der Proben beschrieben. Die bewährtesten *Ätzmittel* werden angeführt u. die Bibliographie gegeben. (Journ. Inst. Metals 28. 369—413. 1922. Birmingham Univ.)

PETERS.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Joffé, *Elektrizitätsdurchgang durch Krystalle*. Die im Jahre 1904 in Gemeinschaft mit Röntgen (vgl. RÖNTGEN u. JOFFÉ, Ann. der Physik [4] 64. 1; C. 1921. I. 705) angefangene Unters. betraf folgende Fragen: 1. das Ohmsche Gesetz. Seine Gültigkeit wurde zuerst für die erste kurze Zeit nach Anlegen einer Spannung durch die Tatsache festgestellt, daß die Stromstärken für gleiche Zeiten (bis 5 Min.) nach Anlegen der Spannung dieser proportional sind. Daß der Widerstand eines Krystalles einen zeitlich konstanten Wert hat, ergibt sich, wenn man die schon angelegte Spannung um dV ändert u. die entsprechende Stromänderung dJ bestimmt; das Verhältnis $dV/dJ = R$ ist von dV unabhängig. Einen konstanten R erhält man auch, wenn man die mit einem HANKELschen Elektrometer ermittelte Polarisationsspannung P in die Formel $R = (V - P)/J$ einführt. 2. die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit σ wird durch die Gleichung $\log \sigma = A/T + B$ dargestellt, wobei A für *Kalkspat*, *Quars*, *Alaune*, *Kupfervitriol* ca. $-1,1 \cdot 10^4$ beträgt. 3. die Polarisation. Mittels Abschleifen der den Elektroden zugerichteten Krystallenden u. mittels einer Sondenmethode wurde gefunden, daß der Sitz der Polarisation im Kalkspat die äußere Schicht (ca. $4 \cdot 10^{-5}$ cm dick) an der Kathode ist, bei Quarz dagegen sind an der Polarisationsspannung dicke Schichten in der Nähe beider Elektroden beteiligt. 4. das Ionengleichgewicht im Quarz. Ist die Ionisation von Quarz durch Bestrahlung oder Temperaturerhöhung erhöht, so wächst seine Leitfähigkeit u. geht, nachdem der äußere Ionisator weggenommen ist, nur langsam auf den Normalwert zurück (bei 100° etwa in 1 Std.). Dadurch wird die Möglichkeit gegeben, die Rolle der Ionenkonz. von der der Ionenbeweglichkeit zu trennen; bei 100° ist die letzte 200mal, die Dissoziation 100mal größer als bei 0°. Ein langdauernder Strom erhöht die Leitfähigkeit für

einen entgegengesetzten Strom, weil er eine räumliche Trennung von verschieden geladenen Ionen bewirkt. Bei sehr großen Spannungen (10000—50000 Volt/cm) tritt die Erscheinung des Sättigungsstromes auf. 5. der Bestrahlungseinfluß. Bei Quarz steigt die Leitfähigkeit während der Bestrahlung u. sinkt nach dem Aufhören derselben; eine langdauernde Belichtung macht den Quarz weniger empfindlich gegen neue Bestrahlungen. Bei Kalkspat wächst die Leitfähigkeit noch 10 Tage nach der Unterbrechung der Belichtung, bis das Phosphoreszenzlicht erloschen ist. 6. das Verh. von künstlichen reinen Krystallen. Durch wiederholte Umkrystallisation können Krystalle vom konstanten spezif. Widerstand hergestellt werden: die Leitfähigkeit von *Ammoniumalaun* ist bei 17° $2 \cdot 10^{-15}$, für *Kupfervitriol* $1,5 \cdot 10^{-15}$ mho. 6. die Elektrolyse der Krystalle u. ihre Durchlässigkeit. Ist ein NaNO_3 -Krystall in ein geschmolzenes Eutekticum von $\text{NaNO}_3 + \text{LiNO}_3$ eingetaucht, so zeigt das Anwachsen der Leitfähigkeit, daß Li-Ionen durch den Krystall hindurchwandern. Cu-Ionen zerstören das krystallin. Gefüge bei ähnlichen Verss. (Ann. der Physik [4] 72. 461—500.) BIKERMAN.

D. P. Rohlfling, *Eisenerzlager des südlichen Utah*. Das Erz ist ein Gemenge von Fe_2O_4 u. Fe_2O_3 mit durchschnittlich 58% Fe, 6,5 SiO_2 , 4 CaO , 3 H_2O . Die Geologie des V. wird beschrieben. (Engin. Mining Journ.-Press 115. 716—9.) PE.

Juljan Tokarski, *Über die Phosphorite in Podolien*. Beschreibung der Phosphoritlager bei Niezvisk (Podolien), vom geolog., mineralog., chem. u. wirtschaftlichen Standpunkt. Die chem. Analyse der Rohphosphorite ergibt 20—23% P_2O_5 ; bei sorgfältiger Trennung von Begleitgangarten — 30,5% P_2O_5 . (Przemysł Chemiczny 7. 57—68. Mineralog. Inst. d. Polytechn. Lemberg.) RABINOWITSCH.

A. Gawlińska, *Analysen der Kalidüngersalze aus Stebnik*. Analysen der in Stebnik (Polen) gewonnenen Kainite werden angegeben. (Przemysł Chemiczny 7. 46—47.) RABINOWITSCH.

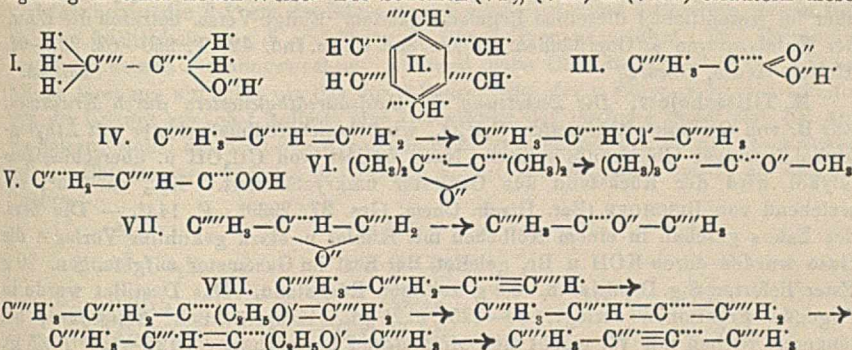
Romuald Dobrowolski, *Analysen einiger charakteristischen Gattungen galizischer Erdöle*. Analysen, ausgeführt an drei verschiedenen Erdölen aus Galizien: 1. aus dem östlichen (Bitkow), 2. mittleren (Borislaw) u. 3. westlichen (Krosno) Teil des galizischen Beckens werden mitgeteilt. (Przemysł Chemiczny 7. 68—74. 92 bis 105. Warschau, Polytechn.) RABINOWITSCH.

N. G. Chatterji, *Ortsteinbildung in Böden im Lichte des Liesegang-Phänomens*. Aus den als LIESEGANG-Phänomen bezeichneten period. Fällungserscheinungen (vgl. Kolloid-Ztschr. 31. 15; C. 1923. I. 488), den erfolgreichen Versuchen der Synthese gebänderter Steine von PHATNAGAR u. MATHUR (Kolloid-Ztschr. 30. 368; C. 1923. I. 497) u. dem von ihm beobachteten Verh. l. Ferrisalze in Kieselsäuregelen folgert Vf., daß auch die B. der Ortsteine auf period. Fällung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ u. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus in Kieselsäuregelen gel. Fe- u. Al-Verbb. beruhen. Im Laufe der Zeit trocknen die Kieselsäuregele aus, u. es bildet sich das lose aus Quarzkörnern bestehende Gefüge der Sandbodenoberfläche u. unterhalb derselben die kreisförmigen oder langgestreckten, dicht bei einander liegenden Zonen der Ausscheidungen von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ u. $\text{Al}(\text{OH})_3$, welche langsam zu harten für W. u. Luft undurchlässigen Schichten sich verkitten. (Chem. News 127. 84—86.) BERJU.

D. Organische Chemie.

A. M. Berkenheim, *Grundlagen einer Elektronenchemie organischer Verbindungen*. Moll. sind aus Ionen aufgebaut, H kommt immer als H^+ vor, O als O^- usw. C kann mit 4 beliebigen Ladungen versehen werden: jedem mit C verbundenen H^+ entspricht eine negative Ladung an C, jedem O^- zwei positive Ladungen usw. Für A. ergibt sich daraus die „Elektronenformel“ (I), für Bzl. die Formel (II). Jeder Rk. geht eine elektrolyt. Dissoziation voran, die um so leichter stattfindet, je kleiner die elektrostat. Anziehung zwischen den benachbarten Ionen ist. Ein

Vergleich der (I) mit der Formel für Eg. (III.) lehrt, weshalb die Eg. den H' abspaltet, A. dagegen nur schwache H' u. OH'-Dissoziation aufweist. Aus der (II.) folgen leicht die Substitutionsregeln bei Sulfurierung, Nitrierung usw., wenn man bedenkt, daß die wirksamen Ionen dabei SO₃H', NO₂ usw. sind. Cl nimmt bei wiederholender Einführung in Bz. o- oder p-Stellung ein, weil das substituierende Ion Cl' ist, im Mol. wandelt es sich aber rasch in Cl' um. — Die Anlagerungen vollziehen sich, wie das Schema (IV.) zeigt; dadurch wird die Markownikowsche Regel erklärt; die Formel (V.) der Acrylsäure erklärt auch, warum die HBr-Anlagerung zur β-Brompropionsäure führt im scheinbaren Gegensatz zur genannten Regel. Die Anwendung der Theorie auf die Abspaltungsreakt. führt im wesentlichen zu den Regeln von MICHAEL. Vf. unterscheidet 3 Typen von Isomerisationen: ohne Ladungsänderung der das Mol. bildenden Ionen, mit einer inneren Oxydation bezw. Red. begleitete Isomerisationen u. Abspaltungen mit darauffolgender Anlagerung in einer neuen Weise. Die Schemen (VI.), (VII.) u. (VIII.) erläutern diese



Rkk. im Lichte der Elektronentheorie. Einige Beispiele zeigen, daß auch die Thielesche Regel u. ihre Ausnahmen der Anforderungen der Theorie entsprechen. Die Polymerisationen werden durch das Zusammenziehen entgegengesetzt geladener Ionen aus verschiedenen Moll. erklärt. Die B. von komplexen Verb. wird besprochen u. auf die Unmöglichkeit der Vierwertigkeit des O hingewiesen. Zum Schluß wird die Elektrosynthese organ. Verb. erörtert. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. II. 1—181. 1917.)

BIKEMAN.

E. Berl und H. Fischer, *Zur partiellen Verbrennung von Methan.* Vf. erörtern die Theorie der B. von HCOH bei der partiellen Oxydation von Methan. Bei dem Vers. der partiellen Verbrennung von CH₄ mit Luft wurden vom angewandten Methankohlenstoff maximal 1,8% in Formaldehyd-C; 32,4% in CO-C; 2,45% in CO₂-C übergeführt; 63,35% Methan-C blieben als solcher erhalten. Bei der Oxydation mit SO₂ wurde kein HCOH erhalten; mit SO₃ wurden optimal 0,5% Methan-C in Formaldehyd-C übergeführt; bei starkem Methanüberschuß konnte die Verbrennung ohne B. anderer Prodd. als HCOH, der in geringerer Konz. gebildet wurde, beobachtet werden. Die Verbrennung mit NO₂ ergab B. von HCOH. Vers., den HCOH im Entstehungszustand als Sulfitverb. oder als Hexamethylen-tetramin zu binden, waren ergebnislos. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 297—302. Darmstadt. Techn. Hochsch.)

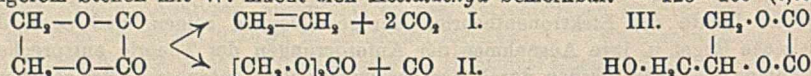
JUNG.

T. Sherlock Wheeler und E. W. Blair, *Die Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit besonderer Beziehung auf die Erzeugung von Formaldehyd.* Teil III. Die Einwirkung von Sauerstoff auf Gemische von Methan und Äthylen und deren Oxydationsprodukte. (II. vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 81; C. 1923. III. 536.) Es sollten die Rkk. aufgeklärt werden, die eintreten, wenn nach einer gewissen Dauer der Oxydation der KW-stoff u. seine Oxydationsprodd. zugegen, also Gemische

entstanden sind, die außer dem KW-stoffe noch O_2 , CO , CO_2 u. H enthalten. Die Verf. u. die dazu verwendeten App. waren die früher (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 331; C. 1923. I. 1117) beschriebenen. Das Ergebnis dieser Vers., die im einzelnen im Original nachgelesen werden müssen, ist, daß, wenn die Temp. steigt, der eine oder andere der Bestandteile des Gemisches anfängt zu reagieren, dem sich bald weitere anschließen, sodaß sich der Grad der Umsetzungen schnell steigert, bis sie bis zu einem gleichbleibenden Gleichgewichte zu einander gelangt zu sein scheinen. Es erklärt sich hieraus, warum CO u. H_2O hauptsächlich bei der langsamen Oxydation von CH_4 unter Bedingungen, bei denen sich CH_2O zers., entstehen; denn bei den hierbei angewandten Temp. u. Zeiten wird H zuerst oxydiert, dann CH_4 u. dann erst CO . Der Umfang der Oxydation des KW-stoffs wird nicht wesentlich durch die Ggw. der Zwischenprodd. beeinflusst, obgleich diese das Reaktionsgemisch verd. Der Betrag an CH_2O war bei den hier angestellten Versuchsreihen etwas geringer als bei den Vers. mit CH_4 (l. c.), zeigte aber im wesentlichen dieselben Regelmäßigkeiten. Einige Vers. betrafen die Einw. der Katalysatoren u. Oberflächen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 260—62. 263—66. Holton Heath, Dorset.)

RÜHLE.

M. Tilitschew, *Die Zersetzung des Oxalsäureäthylenesters durch Erwärmen*. Zur B. von Oxalsäureäthylenester, $C_2H_4O_4$, wird Oxalsäuredimethylester mit Äthylen glykol (geringer Überschuß) erhitzt. Nach Abdest. von CH_3OH u. überschüssigem Glykol wird der Rückstand aus Oxalester umkrystallisiert. Kp., ca. 175° , abweichend von BISCHOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2939). F. 144° . — Die Zers. des Esters geschah in einem Kölbchen mit Kühler u. stark gekühlter Vorlage, die Gase wurden durch KOH u. Br_2 geleitet, der Rest im Gasometer aufgefangen. 20 g Ester lieferten 8 g Destillat u. 0,8 g kohligen Rückstand. Das Destillat wurde in folgende Fraktionen zerlegt: 50— 125° (0,25 g). Hauptsächlich Essigsäure; bei längerem Stehen mit W. macht sich Acetaldehyd bemerkbar. — 125— 165° (0,65 g).

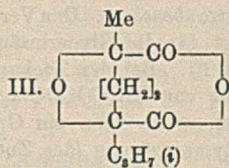
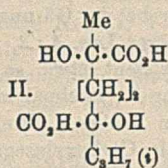
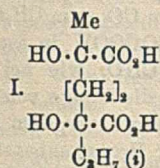


Nicht untersucht. — 165 — 232° (1 g) u. 232 — 239° (2,36 g). Wesentlich Kohlensäure-äthylenester, Kp. 239° , F. $38,5$ — 40° . An gasförmigen Prodd. wurden erhalten: Äthylen (als Bromid), CO_2 u. CO . Die festgestellten Mengen ergeben, daß die Zers. zu ca. 40% nach Schema I. u. zu ca. 28% nach Schema II. verläuft. — Aus Oxalester u. Glycerin entsteht analog Oxalsäureglycerylester, $C_8H_{10}O_8$ (III.), glasartige M., F. 220 — 225° (Zers.), unl. Bei dessen Zers. wurden Allylalkohol, CO_2 , CO u. ein dickfl. Destillat von Kp., 225 — 230° (vielleicht Kohlensäureglycerylester) festgestellt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2218—22. Moskau.)

LINDENBAUM.

Thomas Anderson Henry und Humphrey Paget, *Spaltung der α, δ -Dioxy- α -methyl- δ -isopropyladipinsäuren*. Vff. fanden, daß die von NELSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1411. 35. 87; C. 1911. II. 891. 1913. I. 831) aus Erythrit erhaltene Säure, F. 190 — 191° , identisch ist mit der einen der von ihnen aus Chenopodiumöl gewonnenen Säure, F. 203 — 204° (vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1720; C. 1922. I. 635). Letztere ist sehr wenig l., spaltet sehr schwer 2 Mol. W. ab u. gibt das Dilacton von WALLACH (LIEBIGS Ann. 392. 67; C. 1912. II. 1644), F. 62° , während die andere, F. 189° , ll. ist u. leicht das Dilacton vom F. 74° gibt. Auf Grund analoger Beziehungen würde sich daraus ergeben, daß der Säure vom F. 203 — 204° die meso- u. anti-Form (I.), der vom F. 189° die rac. u. p-Form (II.) entspräche. Das aus der Säure vom F. 203 — 204° nach WALLACH (l. c.) mit sd. HCl entstehende Dilacton, F. 62° , konnte nur durch trockene Dest. unter vermindertem Druck erhalten werden, ist aber in Wirklichkeit das Anhydrid der 1:4-Cineolsäure (III.). Aus der Säure F. 189° entsteht durch sd. HCl leicht das Dilacton, F. 74° , aber nur zu 50% ,

u. der Rest besteht aus Säure (I). Durch Hydrolyse mit NaOH wird das letztere Dilacton in eine Säure, F. 198°, übergeführt, die in ihrer Löslichkeit zwischen I. u. II. steht. Die Isolierung der beiden Komponenten von II. läßt sich auch durch fraktionierte Krystallisation ihrer Chininsalze erreichen, wobei die d-Form der Verb. von F. 203—204° zunächst auskrystallisiert u. die d-Form der Verb. von F. 198° aus der Mutterlauge erhalten wird. Aus Dimethylacetylacetone, HCl u. HCN erhielten Vff., im Gegensatz zu WALLACH (l. c.), der nur die Säure von F. 189° bekam, alle 3 inakt. Säuren, u. zwar in einer Ausbeute von 3 : 1 : 1 (Verb. von F. 203 bis 204° : F. 189° : F. 198°). Daß II. eine selbständige Verb. darstellt, ergibt sich aus der Tatsache, daß sie beim Lösen der anderen beiden Säuren in h. W. u. Konzentrieren der Fl. auskrystallisiert, woraus erhellt, daß sie eine Verb. der Säure (I) u. der von F. 198° ist. Ferner geht aus ihren physikal. Konstanten u. aus der Art, wie sie W. abspalten, hervor, daß die Verb. I. die anti-Form, die Verb. von F. 198° die p-Form ist. Die Spaltung durch Alkaloidsalze zeigt für I., daß l-Chinin u. d-Cinchinin die d-Form der Säure zuerst geben, während d-Chininid wegen fast gleicher Löslichkeit der d- u. l-Form zu keiner Trennung führt. Das Chininsalz veranlaßt keinen Drehungswechsel, während beim Chinidin [das Salz der l-Säure höhere Drehung aufweist als das der d-Säure. Bei der p-Säure wird das Chininsalz der l-Säure zunächst isoliert; eine Umkehrung der Drehung findet sich bei den Na-Salzen, wobei das der l-Säure rechtsdrehend ist u. umgekehrt, ebenso anscheinend bei den Chininsalzen, wo das der d-Säure höhere Linksdrehung besitzt als das der l-Säure.



Experimentelles. *Anti-Säure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$, F. 198°, durchscheinende Prismen, geht durch Schmelzen wieder in das Dilacton, F. 74°, über. In der Mutterlauge waren noch neutrale, ölige Verbb. enthalten, aus denen mittels Semicarbazid das Semicarbazon des Tanacetophorons, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}_3$, isoliert wurde, aus A. Plättchen, F. 189—190°. — Aus der Säure F. 189° wurde mit konz. HCl I. direkt, II. über das Dilacton erhalten. — *d-anti-Säure* (I), $[\alpha]_D^{16} = +7,37^\circ$ (c = 0,6 bis 1,25) (nicht einwandfrei). — *Saures Cinchoninsalz*, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ON}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$, aus 96%ig. A. Plättchen, F. 174°, wl. in A., swl. in W., $[\alpha]_D = +115,2^\circ$, in A. (c = 2,11). — *Na-Salz*, $[\alpha]_D = +5,23^\circ$. — *Chininsalz*, aus 96%ig. A., F. 231°, $[\alpha]_D = -127,2^\circ$ (c = 0,7454). — *Chinidinsalz*, aus 30%ig. A., F. 144°, $[\alpha]_D = +154,4^\circ$ in A. (c = 5,417). — *l-anti-Säure*, F. 214°, $[\alpha]_D = -7,20^\circ$ (c = 0,76—1,42 in A.) (nicht einwandfrei). — *Na-Salz*, $[\alpha]_D = -5,7^\circ$ (c = 17,94—18,03 in W.). — *Cinchoninsalz*, wahrscheinlich $3\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ON}_2 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$, Plättchen, F. ca. 190°, l. in etwa der gleichen Menge 96%ig. A., $[\alpha]_D = +145,7^\circ$ in A. (c = 2,521). — *Chininsalz*, aus 50%ig. A. Nadeln, F. 225°, $[\alpha]_D = -135,6^\circ$ in A. (c = 1,057). — *Chinidinsalz*, aus 30%ig. A. Nadeln, F. 154°, $[\alpha]_D = +162,4^\circ$ in A. (c = 5,645). — *l-p-Säure*, F. 208°, $[\alpha]_D^{21} = -9,6^\circ$ in 96%ig. A. (c = 4,091). — *Na-Salz*, $[\alpha]_D = +4,41^\circ$ (c = 17,54). — *Chininsalz*, aus verd. A. Krystalle, F. 213°, $[\alpha]_D = -111,4^\circ$ in W. (c = 2,074). — *d-p-Säure*, F. 208°, $[\alpha]_D = +9,12^\circ$ in A. (c = 4,17), $[\alpha]_D = +9,94^\circ$ in W. (c = 1,107). — *Na-Salz*, $[\alpha] = -4,11$ in W. ($\alpha = -0,48^\circ$; c = 6,3). — *Chininsalz*, F. 207°, $[\alpha]_D = -134,5^\circ$ in A. (c = 2,98). (Journ. Chem. Soc. London 123. 1878—87. Wellcome Chem. Research Lab.)

BOCK.

E. Darmois und J. Périn, Über d-Äpfelsäure und die Verwendung von

Ammoniummolybdomalat zur Spaltung von dl-Äpfelsäure. (Vgl. DARMOIS, C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 348. 174. 1062; C. 1921. I. 613. 1922. III. 987.) Nach WALDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 210; 29. 133) aus l-Äpfelsäure über d-Chlorbersteinsäure mit AgNO_3 dargestellte d-Äpfelsäure zeigte in W. $[\alpha]_{578}^{17} : +0,83^\circ$ ($c = 18,62$) statt $+1,50^\circ$. Das daraus bereitete linksdrehende Ammoniumdimolybdomalat, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$, drehte nur $\frac{1}{2}$, so stark wie die entsprechende l-Verb.; die Waldensche d-Säure enthält also $\frac{1}{4}$ l-Säure. Beim Eindampfen der Lsg. des Dimolybdomalats scheiden sich die Antipoden mit $[\alpha]_{578} : \pm 220^\circ$ nebeneinander ab u. können durch Auslesen getrennt werden. Sie sind nach DUFFOUR monoklin hemiedrisch: $p(001)$, $d^{\frac{1}{2}}(111)$, $b^{\frac{1}{2}}(\bar{1}11)$, $h^1(100)$, $g^1(010)$; Hemiedrie tritt nur an g^1 auf. Auf analoge Weise gelingt die Spaltung von dl-Äpfelsäure. Aus der Mo-Verb. fällt in $12\frac{1}{2}\%$ ig. HNO_3 Mo durch H_2S ; aus dem Filtrat isoliert man die Säure als Pb-Salz. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 391—94.) RICHTER.

A. Baird Hastings und Donald D. van Slyke, *Die Bestimmung der 3 Dissoziationskonstanten der Citronensäure.* Mittels der früher entwickelten Formeln (vgl. VAN SLYKE, Journ. Biol. Chem. 52. 525; C. 1923. II. 1230) berechnen Vff. aus den Resultaten der elektrometr. Titration folgende Werte: für $K'_1 = 8,3 \cdot 10^{-4}$, $K'_2 = 4,1 \cdot 10^{-5}$ u. $K'_3 = 3,2 \cdot 10^{-6}$; für die entsprechenden pK' -Werte 3,08, 4,39, 5,49. Die für pK'_1 gefundene Zahl stimmt mit den früheren Literaturangaben über K_1 nahezu überein. (Journ. Biol. Chem. 53. 269—76. 1922. ROCKEFELLER Inst. for Med. Res.) OHLE.

A. N. Lebedew und A. N. Polonski, *Über die Gärung der Glycerin- und Brenztraubensäure.* Das Verhältnis der bei der Gärung gebildeten CO_2 zum CH_3CHO beträgt für die Glycerinsäure in saurerer Lsg. 4 : 3, für CH_3COCOOH in saurerer Lsg. 2 : 1. Bei der Zuckergärung entsteht etwa so viel CH_3CHO , wie bei der Gärung von CH_3COCOOH , 6mal mehr A., zweimal mehr CO_2 ; die Menge von CO_2 wächst, wenn man ein Gemisch von Zucker u. Brenztraubensäure vergären läßt. Die Zymasegärung (des Zuckers) u. die Carboxylasegärung (der Brenztraubensäure) verlaufen in den Anfangsstadien monomolekular. Die Gärung von CH_3COCOOH hört auf, wenn 40% der Säure verschwunden ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 93—94. 1917. Nowotscherkask.) BIKERMAN.

M. A. Rakusin, *Über die optische Aktivität des Leucins und der Alkalileucinate.* $[\alpha]_D$ für Leucin: $-3,39^\circ$, für Li-Leucinat $-8,35^\circ$, NH_4 - $-10,34^\circ$, Na- $-20,21^\circ$, K- $-23,22^\circ$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 92—93. 1917. Chem. Lab. d. Ges. „Masut“. Petrograd.) BIKERMAN.

Iw. S. Jaitschnikow, *Hydrolyse des Glycylglycins mit Salzsäure.* Die Umrechnung der Verss. von FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 466; C. 1906. I. 1000) u. von FISCHER u. SCHULZE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 947; C. 1907. I. 1106) betreffend die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Glycyl-d-alanin u. d-Alanyl-d-alanin ergibt eine ziemlich gute monomolekulare Konstante. — Bei Hydrolyse des Glycylglycins (aus Seide) fällt die Säurekonz. der Lsg., was darauf deutet, daß das gespaltene Glycylglycin sich in Diketopiperazin umwandelt, welches sich nach SÖRENSEN nicht titrieren läßt. Wird aber für die Hydrolyse eine schwache HCl (0,2-n.) benutzt, so wird nach der Rk. erster Ordnung Glykokoll abgespalten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 147—50. 1920. Moskau, Univ.) BIKERMAN.

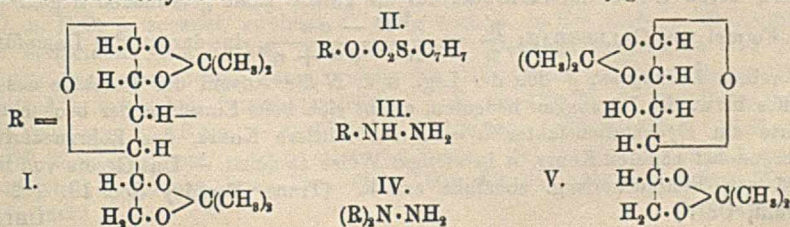
Géza Zemplén und Alfons Kunz, *Über die Natriumverbindungen der Glucose und die Verseifung der acylierten Zucker.* Bei der Einw. von Natriumalkoholat (20 ccm, enthaltend 0,2 g Na) auf Glucose in absol.-alkoh. Lsg. (1 g in 200 ccm) wird eine Additionsverb. erhalten: Glucosenatriumalkoholat, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6 + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$; farbloses Pulver, nicht sehr hygroskop., ll. in W. Einw. von NaOC_2H_5 (50 ccm, enthaltend 0,5 g Na) auf Pentaacetylglucose (5 g) in (200 ccm) h. absol. A. ergibt einen gelblichen Nd., der sich als Gemisch aus NaOC_2H_5 -Additionsverb. der ver-

schiedenen Verseifungszwischenstufen der Pentaacetylglucose erweist. Bei der Reacetylierung dieser nicht einheitlichen Substanz mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin wird β -Pentaacetylcellulose gebildet. Einw. von NaOC_2H_5 (100 ccm, enthaltend 2,25 g Na) auf Acetobromglucose (20 g) in (400 ccm) h. absol. A. führt zur B. eines Nd., der bei der Reacetylierung Tetraacetyl- β -äthylglucosid liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1705—10. Budapest, Techn. Hochschule.) BUGGE.

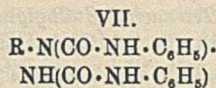
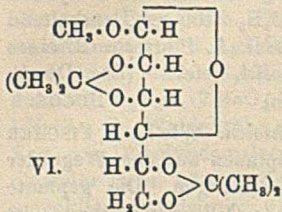
E. Potel, Über einige Glucoside und Galaktoside von Thiolen. Wie EMIL FISCHER mit Äthylmercaptan, konnte Vf. auch mit anderen Mercaptanen auf dem Wege der Verätherung mit starker HCl nur zu den Mercaptanen gelangen. Die geplante Unters., ob andere Wege zu Thioglucosiden mit innerer O-Bindung führen, ist durch die Arbeit von SCHNEIDER, SEPP u. STIEHLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 220; C. 1918. I. 538), die Vf. später kennen lernte, gegenstandslos geworden. Die Mercaptale bilden sich um so schwerer, d. h. bei höherer Temp., je größer das Alkyl ist, mit Galaktose leichter als mit Glucose. Sie werden durch w. verd. Säuren leicht hydrolysiert, lösen sich in Alkali, indem der H am die S-Gruppen tragenden C durch Metall substituiert wird, reduzieren nicht u. verbinden sich nicht mit Hydrazinen.

n-Propylmercaptalglucosid, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot(\text{CHOH})_4\text{—CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, seidenartige Nadeln oder perlmutterglänzende Blättchen, F. 146°, swl. in k. W. u. A., in Ä., Chlf., CCl_4 , Bzl. — *n*-Propylmercaptalgalaktosid, lange Nadeln, F. 130—131°, l. in sd. W. u. A., wl. in k. A., unl. in anderen Lösungsm. — *n*-Butylmercaptalglucosid, seidenartige Nadeln, F. 124—125°, Löslichkeit wie beim vorvorigen. — *n*-Butylmercaptalgalaktosid, seidenartige Nadeln, F. 122—123°, Löslichkeit in k. A. etwas größer. — *n*-Heptylmercaptalglucosid, krystallin. Pulver, F. 116—118°, auch in sd. A. swl. — *n*-Heptylmercaptalgalaktosid, perlmutterglänzende Krystalle, F. 113 bis 115°, leichter l. in sd. A., sonst unl. (Bull. Sciences Pharmacol. 30. 453—59. Rennes, Ecole de Méd. et de Pharm.) SPIEGEL.

Karl Freudenberg und Ralph M. Hixon, Zur Kenntnis der Acetonzucker. IV. Versuche mit Galaktose und Mannose. (III. vgl. FREUDENBERG u. DOSER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1243; C. 1923. III. 743.) Diacetongalaktose, für deren Rest willkürlich Formel I. angenommen wird, liefert mit Toluolsulfochlorid in Pyridin glatt Toluolsulfodiacetongalaktose (II), aus der mit Hydrazin 60% Diacetonhydrazinogalaktose (III) u. 30% *a*. Di-(diacetongalaktosyl)-hydrazin (IV) erhalten wurden. Diacetongalaktose u. Diacetonmannose reduzieren Fehlingsche Lsg. nicht, so daß ein Acetonrest in 1,2 stehen muß. Die Toluolsulfoverb. der Diacetonmannose (V.?) konnte nicht gefaßt werden. 2 Mol. Diacetonmannosenatrium u. 1 Mol. Toluolsulfochlorid in PAe. liefern 1 Mol. NaCl u. 1 Mol. toluolsulfosaures Na; vielleicht entsteht hierbei ein Äther aus 2 Mol. Diacetonmannose, $(\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_5)_2\text{O}$. — Monomethyl-diacetonmannose liefert bei der Spaltung lediglich Mannose. Ob bei der Methylierung der Diacetonmannose (V.?) eine Umlagerung zum Mannosid (VI.) erfolgt, die die leichte Abspaltung des CH_3 erklären würde, bleibt dahingestellt. Die Diacetonhexosen liefern mit Na in indifferenten Lösungsm. ll. Alkoholate, die mit CH_3J glatt die Monomethyläther liefern. Da nach IRVINE aus Methylglucose u. -fructose



das gleiche monomethylierte Osazon entsteht, was Vf. bestätigen konnte, folgt für Diacetonfructose eine Formel mit freiem 3 Hydroxyl.



95%. Krystalle aus A., F. 91–92°. Löslichkeit u. Geschmack wie bei der Glucoseverb. $[\alpha]_{\text{Hg}}^{\text{gelb}} = -64,7^\circ$ (0,1936 g in 2,169 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_4$ -Lsg.). Fehlingsche Lsg. wird nicht reduziert. Mit wasserfreiem Hydrazin bei 50–70° entsteht *Diacetonhydrazinogalaktose*, die ebensowenig wie ihre Kondensationsprodd. mit Benzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd, Piperonal u. Aceton krystallisiert erhalten wurde, aber mit Phenylisocyanat das *Dianilid der Diacetongalaktosylhydrazinocarbonsäure*, $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_7\text{N}_4$ (VII), lieferte. Nadeln aus Methylcyclohexanol oder Pyridin, F. 227°. — *a. Di-(diacetongalaktosyl)-hydrazin*, $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_{10}\text{N}_2$ (IV.) (mit A. Doser). Nadeln aus A., F. 129–130°. Zll. in Ä. u. Aceton, l. in A., swl. in W.; ll. in verd. Säuren. $[\alpha]_{\text{Hg}}^{\text{gelb}} = -77^\circ$ (0,0758 g in 1,360 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_4$ -Lsg.). Reduziert in 20%ig. A. langsam Fehlingsche Lsg. Geht, mit KMnO_4 in Aceton oxydiert, in *Tetra-(diacetongalaktosyl)-tetrazen*, $\text{C}_{48}\text{H}_{76}\text{O}_{20}\text{N}_4$, über. Mkr. Prismen aus A., F. 103–104°. Unl. in W. u. verd. Säuren. $[\alpha]_{\text{Hg}}^{\text{gelb}} = -76,3^\circ$ (0,0591 g in 1,787 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_4$ -Lsg.). — *Diacetonmannose*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (V.?). Ausbeute 84–90%. F. 118°. L. in 8 Tln. Ä., in Bzl. u. W. $[\alpha]_{\text{Hg}}^{\text{gelb}} = +14,3^\circ$ (0,2004 g in 2,224 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_4$ -Lsg.). — Die *Natriumdiacetonverb. von Glucose, Galaktose, Mannose, Fructose* lösen sich in PAe., Ä., Bzl. leichter als die freien Diacetonzucker, werden durch Stehen an der Luft oder durch NaHCO_3 zers. u. bilden in festem Zustande harzige hellgelbe MM. Diacetonmethylhexosen entstehen in 90%ig. Ausbeute, wenn 10 g Diacetonhexose, 30 ccm Ä. u. überschüssiges Na 3–4 Stdn. stehen bleiben, worauf man überschüssiges Na entfernt, eindampft u. mit 2 Mol. CH_3J bei 30–40° stehen läßt. — *Diacetonmethylgalaktose*, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Öl. $[\alpha]_{\text{Hg}}^{\text{gelb}} = -63,2^\circ$ (0,2516 g in 2,351 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_4$ -Lsg.). — *Diacetonmethylmannose*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6$. F. 37°; $\text{Kp}_{0,1-0,5} = 118$ bis 124° . $[\alpha]_{\text{Hg}}^{\text{gelb}} = -41,0^\circ$ (0,2083 g in 2,186 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_4$ -Lsg.). — *3-Methylglucose* u. *3-Methylfructose*, durch Kochen ihrer Acetonverb. mit methylalkoh. H_2SO_4 erhalten, liefern dasselbe Osazon, F. 178°. $[\alpha]_{\text{Hg}}^{\text{gelb}} = -173 \pm 4^\circ$ in Pyridin (aus Methylglucose), –168 $\pm 4^\circ$ (aus Methylfructose). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2119–27. Karlsruhe i. B., Univ., u. Iowa, V. St. A.)

RICHTER.

Edgar Philip Perman und Horace Leonard Saunders, *Der Dampfdruck konzentrierter Rohrzuckerlösungen*. Es zeigte sich, daß die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Konz. der Lsgg. nicht durch eine gerade Linie dargestellt werden kann, sondern eine gegen die Abscisse (Konz.) konkave schwachgekrümmte Kurve liefert, deren Werte unterhalb der für die gerade Linie gefundenen liegen. Aus

der Formel von CALLENDAR: $\frac{p'}{p} = \frac{N - an}{N - an + n}$, in der p der Dampfdruck

des reinen Lösungsm., p' den der Lsg., n u. N die Anzahl der Moleküle des gel. Stoffes bzw. des Lösungsm. bedeuten, ergibt sich beim Einsetzen der beobachteten Werte ein Hydratationsfaktor $a = 5$ für mittlere Konz. der Rohrzuckerlsgg., während bei höheren Konz. a in stetiger Weise abnimmt. — Das Gesetz von BABO wird von Rohrzuckerlsgg. ebenfalls erfüllt. (Trans. Faraday Soc. 19. 112–17. Cardiff, Univ.)

OHLE.

Ernest Walter John Mardles, *Die Viscosität einiger Celluloseacetatlösungen*. Vf. untersuchte die Abhängigkeit der Viscosität von der Konz. mit dem Fallkegel-Viscosimeter von GIBSON u. JACOBS (Journ. Chem. Soc. London 117. 472; C. 1921. II. 93.), das auch höhere Konz. der Sole zu messen gestattet. Die untersuchten Lsgg. von Celluloseacetat ($C_{12}H_{16}O_5 \cdot COCOCH_3$), waren klar u. zeigten nur schwachen Tyndalleffekt; die Messungen wurden erst nach einigen Tagen nach der Herst. der Lsgg. vorgenommen. Als Lösungsm. dienten Cyclohexanon, Benzylalkohol, Triacetin, Nitrobenz. u. Aceton. Die Messungen sind in Tabellen wiedergegeben. Es geht daraus hervor, daß keine einfache Beziehung zwischen der Viscosität u. der Konz. der Lsgg. besteht. Die Beziehungen zwischen dem Logarithmus der Viscosität u. der Konz. u. zwischen $\log \eta/\eta_0$, wo η die Viscosität der Sole u. η_0 die des Dispersionsmediums bedeutet, u. dem Logarithmus der Konz. stellen schwache Kurven dar. Die für Nitrocelluloselsgg. von BAKER (Journ. Chem. Soc. London 103. 1653; C. 1913. II. 1855) aufgestellte Formel $\eta/\eta_0 = (1 + ac)^k$ gilt nur für weniger als 10%ig. Celluloseacetatlsgg. Der spez. Charakter des Kolloids u. des Mediums sind von großem Einfluß auf die Viscositätswerte. Eine Prüfung der Viscositätstemperaturwerte zeigte, daß der Temp.-Koeffizient schnell wächst bei fallender Temp. u. bei höher werdender Konz. in einem von dem spezif. Charakter des Esters abhängenden Maße. Vf. betrachtet ein stabiles, keine beginnende Gelatinierung zeigendes Sol als unter der Sättigungsgrenze befindlich. Beim Abkühlen der Cyclohexanonsole auf -10° u. der Benzylalkoholsole auf 15° wurde Celluloseacetat ausgefällt, während höhere Konz. Gelatinierung zeigten. Die Acetonsole zeigte bis zur Konz. von 36,5/100 bei 25° fl. Charakter. Wenn man die Gelatinierung als eine Folge überschrittener Sättigungskonz. auffaßt, ist die aus der Beziehung zwischen Gelatinierungstemp. u. Konz. resultierende Kurve der Löslichkeitskurve eines Krystalloids analog. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1951—57. London, Royal Aircraft Establishment, Farnborough.)

BOCK.

George Joseph Burrows, *Dissoziation von komplexen Cyaniden*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 115. 1429; C. 1920. I. 702.) Vf. hat K- u. Na-Ferrocyanid, K-Ferricyanid, K-Kobaltcyanid u. K-Chromicyanid kryoskop. u. auf Leitfähigkeit untersucht, um einen Rückschluß auf das Mol.-Gew. dieser Verbb. machen zu können, das sich aus der in Lsg. des Cyanids vorhandenen Anzahl von Ionen ergibt. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die Ferrocyanide der Formel $H_4[Fe(CN)_6]$, Ferricyanid der Formel $H_3[Fe(CN)_6]$, Kobaltcyanid u. Chromicyanid den Formeln $H_5[Co(CN)_6]$ u. $H_5[Cr(CN)_6]$ entsprechen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2026—2029. Sidney, Univ.)

BOCK.

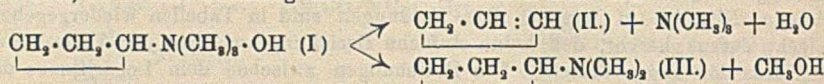
E. Fritzmann, *Darstellung größerer Mengen von Blausäure im Laboratorium*. Der App. bestand aus einem Dreiliterkolben, einem Musseliusschen Kühler, zwei $CaCl_2$ -Röhren, einem Kühler u. einer Vorlage; im ersten Kühler verflüssigte sich u. floß zurück in den Kolben das W., im zweiten werden HCN-Dämpfe kondensiert. Aus 1600 g K_4FeC_6 , 800 g H_2SO_4 u. 1200 ccm W. erhält man in 3 Std. 410 bis 425 ccm wasserfreie HCN; die Rk. wird bei $110-120^\circ$ durchgeführt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 227—34. 1920.)

BIKEMAN.

N. I. Nikitin, *Über den Dampfdruck des Phosgens*. $COCl_2$ wurde durch H_2SO_4 u. P_2O_5 getrocknet, zweimal über Hg dest. u. in den Meßapp. übergeführt unter Vermeidung von Korken, Kautschuk usw. Dennoch enthielt es eine Beimengung eines permanenten Gases, welche den Dampfdruck um 1 mm Hg unsicher macht. Die erforschte Temperaturstrecke: -99 bis $12,60^\circ$. Einige Daten: bei $12,60^\circ$ 889,2 mm ($\pm 3,8$ mm), $-0,41^\circ$ 540,4 ($\pm 1,6$) mm, $-25,56^\circ$ 176,5 ($\pm 3,0$) mm, $-40,26^\circ$ 82,8 ($\pm 1,8$) mm, $-64,03^\circ$ 21,4 ($\pm 0,7$) mm, $-86,41^\circ$ 2,0 mm. K_p 768 ergibt sich gleich $8,1^\circ$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 235—49. 1920. Staatl. Wiss.-Techn. Inst.)

BIKEMAN.

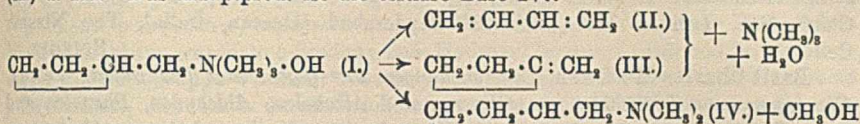
N. J. Demjanow und Marie Dojarenko, *Cyclopropen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2718. 2727; C. 1922. III. 1124. 1125.) *Cyclopropen* (II.) wurde durch Hofmannschen Abbau des *Trimethylcyclopropylammoniumhydroxyds* (I.) neben höchstens 10% Allylen gewonnen. Dieses kann durch Isomerisation von II. oder direkt aus I. entstanden sein; für letzteren Fall spricht, daß II., bei 270–290° über Al_2O_3 im CO_2 -Strom geleitet, kein Allylen bildet. — Die Rk. verläuft, wenn auch untergeordnet, in zweiter Richtung unter B. der tertiären Base III.



Versuche. Cyclopropylaminchlorhydrat, mit Verbesserungen nach KISHNER (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37. 304; C. 1905. I. 1703) dargestellt, wird über das *Trimethylcyclopropylammoniumjodid* (Ausbeute 93%) in I. übergeführt. Dessen Lag. wird aus einem mit platinieren Tonstückchen beschickten Quarzkolben zers. Die bas. Prodd. werden in verd. HCl, die gasförmigen KW-stoffe über NaCl-Lsg. gesammelt. Hohe Zersetzungstemp. (ca. 300°) u. rasche Zers. erhöhen die Ausbeute an II. Vor Licht u. Luft schützen. — Das KW-stoffgemisch wird durch ammoniakal. CuCl-Lsg. geleitet, wobei das Allylen als gelbe Cu-Verb. niedergeschlagen wird. — *Cyclopropen*, C_3H_4 (II.), riecht charakterist., brennt mit stark leuchtender, rußender Flamme, reagiert äußerst heftig mit Br_2 , gibt mit alkoh. Jodlsg. ein fl. Jodür, verflüssigt sich in $\text{CO}_2 + \text{Ä}$. Es polymerisiert sich am Licht schnell u. absorbiert begierig O_2 unter B. einer dicken gelblichen Fl. der Zus. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$. Verd. mit Luft verlangsamt die Polymerisation. Der große Energievorrat wird auf die durch die Doppelbindung hervorgerufene Ringspannung zurückgeführt. — Zur Darst. der Bromide wurde der nicht vom Allylen befreite KW-stoff, mit CO_2 verd., in CO_2 -Atm. über gekühltes Br_2 geleitet, das Prod. durch Vakuumdest. in 3 Teile zerlegt. — 1. *Cyclopropendibromid*, $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$ (Br in 1 u. 2), ist das Hauptprod. Fl. von süßlichem Geruch, Kp.₂₇ 45°, Kp.₇₄₃ 135–136°, F. ca. 0°, D.₄ 2,1436, D.₁₀ 2,1241, D.₂₀ 2,1040, $n_D^{20} = 1,5369$, Mol.-Refr. = 29,68. Erstarrt in $\text{CO}_2 + \text{Ä}$. krystallin., unter Impfen schon in einem Bad von –4°. Reagiert mit Br_2 äußerst träge, verhält sich also dem Dichlorcyclopropan von GUSTAVSON analog, während die isomeren Dibromide des Allylens u. Allens sehr lebhaft mit Br_2 reagieren. Von Zinkstaub in 80%ig. A. bei 72–73° wird es quantitativ zu II., frei von Allylen, reduziert. — 2. *Allylentetrabromid*, $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CHBr}_2$. Kp._{17,5–20} 121–123°, in festem CO_2 glasig erstarrend, D.₄ 2,7225, D.₁₀ 2,7011, D.₂₁ 2,6800, $n_D^{21} = 1,617$, Mol.-Refr. = 47,00. Gibt bei der Red. Allylen. — 3. Das *Tetrabromid*, $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr}_2$. Kp.₁₉ 154–156°, in festem CO_2 glasig erstarrend (zum Unterschied von dem leicht krystallisierenden Allentetrabromid), D.₄ 2,7405, D.₁₀ 2,7213, D.₂₁ 2,702, $n_D^{21} = 1,6225$, Mol.-Refr. = 46,99. Gibt bei der Red. quantitativ II. Der Kp. ist in guter Übereinstimmung mit dem aus den bekannten Regeln errechneten. — *Dimethylcyclopropylamin*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ (III.). Stark riechende Fl., Kp.₇₁₃ 59,8–60,3°, D.₄ 0,7644, D._{15,5} 0,7497, $n_D^{15,5} = 1,4015$, Mol.-Refr. = 27,61. — Chlorplatinat, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. Orangerote Nadeln aus verd. A. + Ä., sl. in W., wl. in absol. A. — Pikrat. Blättchen aus A., F. 191–192°. — Chloraurat, sl. in h. W. — *Jodmethylat*, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NJ}$ (vgl. oben). Krystalle aus alkoh. Lsg. der Komponenten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56 2200–207.) LINDENBAUM.

N. J. Demjanow und Marie Dojarenko, *Versuche der Darstellung des Methylencyclopropans und über Dimethylcyclopropylmethylamin*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Gewinnung des *Methylencyclopropans* (III.) wurde Cyclopropylmethylamin (aus dem entsprechenden Nitril) über das quartäre Jodid in *Trimethylcyclopropylmethylammoniumhydroxyd* (I.) übergeführt u. dieses der Zers. unterworfen. Unter verschiedensten

Bedingungen bilden sich höchstens 6,5% KW-stoffe, ein Gemisch von *Erythren* (II.) u. III. Das Hauptprod. ist die tertiäre Base IV.:



In dem KW-stoffgemisch ist das Verhältnis C : H = 7,93, bzw. 7,42 : 1. Es liefert ein wechselnd zusammengesetztes Gemisch fl. u. fester Di- u. Tetrabromide. Der feste, in Ä. wl. Teil ist *Erythrentetrabromid*, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, Nadeln aus A., F. 118,5°. Der fl., in Ä. ll. Teil läßt sich durch Dest. unter 5 mm in 2 Prodd. zerlegen. Das Destillat ist *Methylencyclopropandibromid*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2$, Fl., vom kristallin. Erythrendibromid in jeder Hinsicht verschieden. Der fl. Rückstand ist wahrscheinlich das von III. abzuleitende *Tetrabromid*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4 = \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. — Vff. sind der Ansicht, daß auch hier II. nicht durch Isomerisation von III., sondern schon während der Zers. von I. gebildet wird. — *Dimethylcyclopropylmethylamin*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$ (IV.). Bewegliche, sehr flüchtige Fl., $K_p\text{-}734,5$ 99–99,5°, D_4^{20} 0,7963, D_4^{10} 0,7880, D_4^{25} 0,7705, $n_D^{10} = 1,4245$, Mol.-Refr. = 32,12. — Chlorhydrat, Prismen, F. 158–160°, ll. in W. u. A., hygroskop. — Chlorplatinat, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. Orangefarbige Prismen aus W. + A., sll. in W. — Chloraurat, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NCl}_4\text{Au}$. Blättchen aus W., wl. in W. — Pikrat. Gelbe Prismen aus A., F. 103,5–104°. — *Jodmethylat*, $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NJ}$. Prismen aus A.

Aus ihren Unterss. u. denen anderer Autoren (besonders WILLSTÄTTER) leiten Vff. folgende allgemeine Regeln ab: 1. Befindet sich die Gruppe $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ im Ringe, so ist die B. von KW-stoff Haupt-, von Amin Nebenrk. — 2. Cycl. Basen mit der Seitenkette $\cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ geben wenig semicycl. KW-stoff u. viel Amin. — 3. Cycl. Basen mit der Gruppe $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ in der Seitenkette bilden, wenn das dieser Gruppe benachbarte C-Atom H trägt, hauptsächlich KW-stoff mit Doppelbindung in der Seitenkette. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56, 2208–12.) LINDENBAUM.

A. F. Dobrjanski, *Thermische Analyse des Systems o- und p-Toluolsulfamid*. Das *o-Toluolsulfamid*, bei 40° mit 63 Teilen KMnO_4 gereinigt u. aus Aceton umkristallisiert, F. 158,2° (korr.), u. *p-Toluolsulfamid*, F. 137,1° (korr.), geben ein einfaches Zustandsdiagramm mit einem Eutekticum bei 108° u. der Zus. 42,5% o- u. 57,5% p-Isomeres. Bei fraktionierter Ausfällung eines Gemisches mit 60% o-Isomeren mittels wss. NH_4Cl (163,75 g im l) scheidet sich bloß das o-Isomere ab, bis der Rest die Zus. des Eutekticums hat. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 139 bis 144. 1920.) BIKERMAN.

Basil Charles Mc Ewen, *Untersuchungen über gegenseitige Löslichkeit*. Teil I. *Einführung. Die gegenseitige Löslichkeit von Glycerin und aliphatischen und aromatischen Ketonen*. Die gleichen allgemeinen Regeln wie für W. (vgl. FLASCHNER u. MC EWEN, Journ. Chem. Soc. London 93. 1000; C. 1908. II. 423). Einführung einer Aminogruppe in aliphat. oder aromat. KW-stoff steigert die Löslichkeit in W. oder anderen OH-haltigen Verb. durch die gegenseitige Affinität zwischen dem N jener u. dem O von OH. Einführung von Alhyl u. Aryl vermindert die Löslichkeit in den OH-Verb., erhöht diejenige in KW-stoffen. Es wird also die gegenseitige Löslichkeit von 2 Fl. im allgemeinen durch Einführung irgendeines Substituenten in das Mol. der einen verändert, wobei auch ster. Hinderungen in Betracht kommen. Dies wird an Beispielen über die gegenseitige Löslichkeit von Glycerin u. verschiedenen Verbindungsgruppen (vgl. auch nachst. Ref.) erläutert. In der vorliegenden Mitteilung werden die Löslichkeitskurven nach der Methode von ALEXEJEV für Gemische des Glycerins mit *Aceton*, *Methyläthylketon* u. *Acetophenon* festgestellt. Die obere krit. Lösungstemp. beträgt für das Gemisch mit

Aceton 95,7°, mit Methyläthylketon 164,5, mit Acetophenon 185,5°. Die gegenseitige Löslichkeit ist um so geringer, je größer die Alkylgruppe am CO ist. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2279—84. Hyderabad [Deccan, India], The Nizams Coll.) SPIEGEL.

Basil Charles Mc Ewen, *Untersuchungen über gegenseitige Löslichkeit*. Teil II. Die gegenseitige Löslichkeit von Glycerin und Alkoholen, Aldehyden, Phenolen und ihren Derivaten. (I. vgl. vorst. Ref.) Glycerin ist mit den niederen aliphatischen aromatischen Alkoholen in jedem Verhältnis mischbar. Iso- u. sec.-Butylalkohol sind noch vollkommen damit mischbar, während sie mit W. obere krit. Lösungstemp. von 130° u. 113,7° haben. Für Isoamylalkohol ist diese mit Glycerin 74,2°. — Auch mit den niederen Gliedern der monohydr. Phenole ist Glycerin vollkommen mischbar, die Löslichkeit vermindert sich mit der Größe der KW-stoffgruppe oder -gruppen; so ergibt sich mit Thymol obere krit. Lösungstemp. 218,5°. Eintritt von CH₃ statt H (Anisol) erniedrigt die gegenseitige Löslichkeit beträchtlich, Einführung eines neuen OH in o-Stellung (Guajacol) erhöht sie dann wieder, so daß hier vollkommene Mischbarkeit, abgesehen von einem kleinen Temperaturintervall (39,5—83,5°) besteht. — Einführung von OH in o-Stellung in Benzaldehyd erniedrigt die bei diesem beobachtete Löslichkeit, Salicylaldehyd + Glycerin hat obere krit. Lösungstemp. 176,6°. Wie anzunehmen, steigert Einführung eines —CHO, wenn nicht in o-Stellung zu OH oder OCH₃, in das Guajacol die Mischbarkeit, Vanillin ist mit Glycerin oberhalb seines F. (80°) vollkommen mischbar. Dagegen wird die Löslichkeit durch Einführung einer Seitenkette in das Guajacol vermindert (Eugenol). Für Brenzcatechin fand sich oberhalb des F. (104°) vollkommene Mischbarkeit. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2284—88. Hyderabad, The Nizams Coll.) SPIEGEL.

L. Chas. Raiford und Harald A. Iddles, *Die Wirkung der relativen Stellung von Hydroxyl- und Aminogruppen auf die Wanderung des Acetyls vom Stickstoff zum Sauerstoff*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1792; C. 1923. I. 56.) Vff. zeigen, daß auch bei den bromierten Aminophenolen u. Kresolen bei der Benzoylierung der entsprechenden Acetylaminoverbb. eine Verdrängung des Acetyls durch das Benzoylradikal nur bei den o-Aminophenolen, nicht aber bei den p-Verbb. stattfindet.

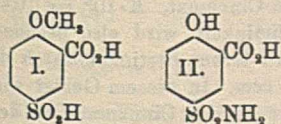
Versuche. 2,6-Dibrom-4-acetylaminophenylacetat, C₁₀H₉O₂NBr₂, aus A. bräunliches Pulver F. 172—173°. — 2,6-Dibrom-4-acetylaminophenylbenzoat, C₁₅H₁₁O₂NBr, aus verd. A. hellbraunes Pulver F. 168°, unl. in Chlf. u. Bzl., l. in A. u. Aceton. — 2,6-Dibrom-4-benzoylamino-phenol, C₁₃H₉O₂NBr₂, aus A. + W. Nadeln F. 208°. — 2,6-Dibrom-4-benzoylamino-phenolacetat, C₁₈H₁₁O₃OBr₂, aus verd. A. Krystalle F. 165°. — 2-Brom-4-acetyl-amino-6-methylphenylbenzoat, C₁₆H₁₄O₂NBr, aus verd. A. bräunliche Schuppen F. 196°. — 2-Brom-4-benzoylamino-6-methylphenol, C₁₄H₁₁O₂NBr, aus verd. A. Nadeln F. 189°, unverändert l. in Alkalien. — 2-Brom-4-benzoylamino-6-methylphenylacetat, C₁₆H₁₄O₂NBr, aus verd. A. feine Nadelchen F. 130°. — 2,6-Dibrom-4-acetyl-amino-5-methylphenylacetat, C₁₁H₁₁O₂NBr₂, aus verd. A. Krystallkrusten F. 145—146°, l. in A., Chlf. u. Aceton, unl. in Bzl. — 2,6-Dibrom-4-acetyl-amino-5-methylphenol, C₉H₉O₂NBr₂, aus verd. A. hellbraune Schuppen F. 220°, unverändert l. in Alkalien. — 2,6-Dibrom-4-acetyl-amino-5-methylphenylbenzoat, C₁₆H₁₃O₂NBr₂, aus verd. A. F. 182—183°. — 2,6-Dibrom-4-benzoylamino-5-methylphenylacetat, C₁₆H₁₃O₃NBr₂, F. 179°. — 2-Acetyl-amino-4,6-dibrom-5-methylphenylacetat, C₁₁H₁₁O₂NBr₂, aus A. seidige Nadeln F. 216°. — 2-Acetyl-amino-4,6-dibrom-5-methylphenol, C₉H₉O₂NBr₂, aus Bzl. Schuppen F. 171°, l. in Chlf., Aceton, A. unl. in Lg., unverändert l. in Alkalien. — 2-Benzoylamino-4,6-dibrom-5-methylphenylacetat, C₁₆H₁₃O₃NBr₂, aus verd. A. feines Krystallpulver 195—196°. — 2-Benzoylamino-4,6-dibrom-5-methylphenol, C₁₄H₁₁O₂NBr₂, aus A. + W. Blättchen F. 198—199° (Zers.), unverändert l. in Alkalien. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 469—75. Iowa, Univ.) OHLE.

Andrew Norman Meldrum und Madhavlal Sukhlal Shah, *Die Einwirkung von Brom auf p-Oxy- und p-Methoxysulfosäuren*. Vff. untersuchten die Bromierung von Phenol-p-sulfosäure, o-Kresolsulfosäure, Sulfosalicylsäure u. ihrer Methyläther. Phenolsulfosäure wurde in o-Stellung zum Hydroxyl bromiert, während im Methoxyderiv. die Sulfogruppe durch Br ersetzt wurde. Aus Anisol-p-sulfosäure entstand *p-Bromanisol*, das auch durch Bromierung von Anisol in Essigsäurelsg. erhalten wurde. 2-Methoxytoluol-sulfosäure wurde in 5-Brom-2-methoxytoluol übergeführt, das auch aus Br u. o-Methoxytoluol in Essigsäurelsg. entstand. Ging durch Oxydation in 5-Brom-2-methoxybenzoesäure über. Aus Sulfosalicylsäure entstand 3-Brom-sulfosalicylsäure, aus der Methoxysulfosäure. 5-Brom-2-methoxybenzoesäure, F. 121°, die auch aus Br u. dem Methyläther der Salicylsäure in Essigsäurelsg. erhalten wurde u. identisch war mit der von PERATONER (Gazz. chim. ital. 16. 409) dargestellten Säure von F. 119°.

Experimentelles. Die Bromierung wurde ausgeführt durch Einleiten von mit Luft gemischten Br-Dämpfen (1 Mol.) in die wss. Lsg. der Sulfosäure (1 Mol.) u. Beseitigung des überschüssigen Br durch einen Luftstrom. — *p-Bromanisol*, C_7H_7OBr , Kp. 216–217°. — 5-Brom-2-methoxytoluol, $C_8H_9OBr \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$, aus verd. Essigsäure 6-seitige Platten, F. 74°, unl. in k., wl. in h. W., mäßig l. in k. A. oder Aceton, ll. in k. Essigsäure, Bzl., Toluol oder Chlf. Besitzt einen aromat. Geruch. — 5-Brom-2-methoxybenzoesäure, $C_8H_7O_3Br$, aus Petroleum Nadeln, F. 121°, unl. in k., mäßig l. in h. W., ll. in den meisten organ. Lösungsm. Ba-Salz, $(C_8H_6O_3Br)_2Ba$, 3H₂O, Nadeln. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1982–86. Ahmedabad.) BOCK.

Andrew Norman Meldrum und Madhavlal Sukhlal Shah, *Die Konstitution der Sulfosalicylsäure und verwandter Substanzen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. bestätigen die von STEWART (Journ. Chem. Soc. London 121. 2556; C. 1922. I. 517) angegebene Konst. der Sulfosalicylsäure. Die Einw. von einem Mol. Br auf diese Verb. in wss. Lsg. führte zu einer bromierten Säure, die als 3-Brom-5-sulfo-2-oxybenzoesäure aufzufassen ist, da sie in 3-Bromsalicylsäure übergeführt werden konnte. Vff. stellen reine Sulfosalicylsäure aus Salicylsäure u. rauchender H₂SO₄ (mit 3% SO₃) bei 50° her, aus W. krystallisiert die Verb. C₇H₆O₆S, 2H₂O. Das saure K-Salz enthält 3 Mol. H₂O. Sulfosalicylsäuremethyläther (I) wurde hergestellt: 1. durch Sulfurierung von o-Methoxytoluol-sulfosäure, 2. durch Methylierung von Sulfosalicylsäure u. 3. durch Oxydation von o-Methoxytolyl-m-sulfosäure. Bei (1.) wurde die Sulfosäure in Form des wl., sauren Na-Salzes, C₇H₆O₆SNa, 3H₂O, aus der Lsg. abgeschieden; das saure K-Salz, C₇H₆O₆SK, 2H₂O, ist viel löslicher. Bei (2.) ebenfalls Isolierung als Na-Salz. Durch Sulfurieren von o-Methoxytoluol erhielt BROMWELL (Amer. Chem. Journ. 19. 569; C. 97. II. 415) eine Sulfosäure von ungewisser Konst., Vff. gewannen daneben in geringerer Menge noch eine Verb. von F. 138°. Da die Oxydation (3.) der Sulfosäure zu (I.) führte, muß sie als o-Methoxytolyl-m-sulfosäure aufgefaßt werden. Dieses wird weiterhin auch dadurch bewiesen, daß das aus (I.) dargestellte Sulfamid ident. war mit dem Sulfamid, das BROMWELL aus der obigen Sulfosäure u. nachfolgender Oxydation zur Carbonsäure darstellte. Durch Kalischmelze ging das Methoxyamid in Salicylsäuresulfamid (II.) über (vgl. WALKER, Amer. Chem. Journ. 19. 578; C. 97. II. 415).

Experimentelles. 3-Brom-5-sulfo-2-oxybenzoesäure, C₇H₆O₆BrS, $\frac{1}{2}H_2O$, Nadeln, beim Erhitzen ab 110° Sintern, F. 140°, wird dann wieder fest u. schmilzt erneut bei ungefähr 182°, unl. außer in Nitroblz. u. Essigester. Saures K-Salz C₇H₄O₆SBrK, 3H₂O, flockige Nadeln, verliert bei 110° 2 $\frac{1}{2}$ Mol. W. Saures Na-Salz C₇H₄O₆SBrNa, 5H₂O, seideartige Nadeln, löslicher als das K-Salz. Ba-Salz, wurde mittels BaCO₃ in 2 Formen erhalten, bei schneller Krystallisation Nadeln,



$C_7H_5O_6SBrBa, H_2O$, die bei 110° kein W. verlieren, bei langsamer Krystallisation kurze Nadeln, $C_7H_5O_6SBrBa, 5H_2O$, die bei 110° 4 Mol. W. abgeben. Sr-Salz, $C_7H_5O_6SBrSr, H_2O$, Nadeln; verliert bei 110° kein W. Pb-Salz, $C_7H_5O_6SBrPb, 3H_2O$, Nadeln. — 3-Bromsalicylsäure, $C_7H_5O_6Br$, aus 3-Bromsulfoalicylsäure u. H_3PO_4 durch 30 Min. langes Erhitzen auf 130° u. Behandlung des Reaktionsprod. mit überhitztem Dampf bei $155-160^\circ$, aus verd. Essigsäure u. 50% ig. CH_3OH Nadeln, F. $184,5^\circ$, ll. in CH_3OH , Aceton u. Essigsäure, wl. in h. W., Bzl., Toluol, Chlf. u. Petroleum. Na-, K- u. NH_4 -Salz, Nadeln. Ba-Salz, $(C_7H_4O_6)_2Ba, 3H_2O$, hellrote Prismen. — 3-Brom-2-methoxybenzoesäure, $C_8H_7O_6Br$, mit Methylsulfat u. $NaOH$, aus Bzl., Toluol oder A. faserartige Krystalle, F. 136° , ll. außer in W. — o-Methoxybenzoesäure, durch Methylieren von Salicylsäure, Aufslg. des Reaktionsprod. in NH_3 u. Behandlung der neutralen Lsg. mit konz. $CaCl_2$ -Lsg., wonach das Ca-Salz zuerst auskrystallisiert, aus W. Krystalle, F. $100,5^\circ$. — Sulfoalicylsäuremethyläther, $C_8H_8O_6S$ (I.), Nadeln, F. 152° . Ba-Salz, $C_8H_8O_6SBa$, Nadeln. — o-Methoxytolylm-sulfosäure, aus o-Methoxytoluol u. rauchender H_2SO_4 (3% SO_2 -Gehalt) unter 15° , Verd. mit W., wodurch zunächst eine in Nadeln krystallisierende Verb. von F. 138° sich abschied. Durch $BaCO_3$ wurde aus dem Filtrat das Ba-Salz gefällt. Geht durch $KMnO_4$ in sd. wss. Lsg. in (I.) über. Sulfoxychlorid, der Verb. (I.), $C_8H_7O_6ClS$, mit PCl_5 , aus Toluol Rhomboeder, F. $148,5^\circ$, ll. in h. Bzl., Toluol u. Chlf. — 2-Methoxybenzoesäure-5-sulfamid, $C_8H_8O_6NS$, Nadeln, F. $212-213^\circ$. — Salicylsäure-5-sulfamid, F. 230° . Gibt mit $FeCl_3$ eine violette Farbe. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1986-93 Ahmedabad.)

Bock.

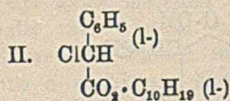
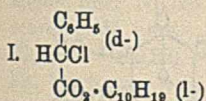
Eric Keightley Rideal, Über die Hydrierungsgeschwindigkeit der Zimt- und Phenylpropionsäure. Die Red. wurde mit einem aus $PdCl_2$ mit NH_3OH hergestellten 1% ig. Pd-Sol, das mit dem gleichen Vol. 2% ig. Gummiarabicumlsg. stabilisiert worden war, ausgeführt. Der Katalysator wurde jedesmal frisch bereitet. Die Red. erwies sich in beiden Fällen von o-Ordnung. Die durch die Gleichung: $\frac{dx}{dt} = K$ definierte Geschwindigkeitskonstante hatte bei Verwendung von 10 ccm der $\frac{1}{10}$ m-Lsgg. der Na-Salze der beiden Säuren in Ggw. von 1 ccm Pd-Sol = 5 mg Pd bei 25° u. 1500 Schwingungen pro Min. in beiden Fällen nahezu den gleichen Wert 2,38 bzw. 2,43 ccm pro Min., u. änderte sich abhängig von der Schüttelgeschwindigkeit. Bezeichnet man mit n die Anzahl der Schwingungen pro Min., so wird die Gleichung: $\frac{dx}{dt} = K \cdot n^2$ mit guter Genauigkeit erfüllt. Aus zahlreichen Verss. ergab sich aus dieser Gleichung für Na-Cinnamat, $K \cdot 10^5 = 10,48$, für Na-Phenylpropiolat 10,78. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird also bestimmt durch die Diffusionsgeschwindigkeit des H_2 . Sie wird ferner bestimmt durch die Konz. des Pd, sofern diese kleiner ist als 5 mg auf 11 ccm. In diesem Gebiet wird das Phenylpropiolat etwa doppelt so schnell reduziert als das Cinnamat. In dem Gebiet der höheren Katalysatorkonz. erweist sich die Rk.-Geschwindigkeit von der Salzkonz. nur in sehr geringem Maße abhängig. — Ein nur mit $0,1\%$ ig. Gummiarabicumlsg. stabilisierter Katalysator flockte auf Zusatz von $\frac{1}{10}$ -n. Natriumphenylpropiolatlg. sofort aus, ein mit $0,2\%$ ig. Gummiarabicumlsg. stabilisiertes nicht, jedoch fand allmählich eine Aggregation statt. Der aus einem 10 mg Pd enthaltenden Sol so gewonnene Nd. absorbierte bei 25° 3,35 ccm H_2 , während 10 mg Pd des n-Sols ohne Salzzusatz nur 1,53 ccm H_2 aufnehmen. Daraus folgt, daß das Salz vom Katalysator adsorbiert wird. — Das Alter des Sols übt einen großen Einfluß auf die Rk.-Geschwindigkeit u. -Typus aus. Die Red. ist anfangs eine Rk. o-Ordnung, später folgt sie dem monomolekularen Gesetz. Je älter das Sol, desto mehr tritt dieser 2. Teil des Reaktionsverlaufs in Erscheinung. (Trans. Faraday Soc. 19. 90-98. Cambridge.)

OHLE.

L. Mascarelli, Über die beiden Formen des o-Methylcyclohexanols. Die beiden Isomeren vom Kp. $163-164^\circ$ u. $164,5-165,5^\circ$, deren Phenylurethane die

FF. 81–82 bezw. 104° u. deren saure Phthalate die FF. 99–100 bezw. 117–118° aufweisen, hält Vf. für Stereoisomere, u. zwar erteilt er der durch Hydrierung des *o*-Kresols erhaltenen Form die *cis*-Konfiguration zu. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 116–18. 1922. Turin, Univ.) OHLE.

Alex. Mc Kenzie und Isobel Agnes Smith, *Die isomeren Phenylchloroessigsäure-l-methyl ester*. Vf. untersuchten in Anbetracht dessen, daß *l*-Mandelsäureäthylester durch PCl_5 in *d*-, durch SOCl_2 in *l*-Phenylchloroessigester übergeht, das Drehvermögen der durch Einw. dieser Chlorierungsmittel auf *l*-Mandelsäure-*l*-menthylester u. *l*-Mandelsäure-*d*-menthylester entstehenden Chloridrivv. Die Herst. der isomeren, opt. reinen Chloresters aus *d,l*-Phenylchloroessigsäurementhylester geschah durch fraktionierte Krystallisation aus A., wobei tiefe Temp. die Trennung begünstigt. *d*-Phenylchloroessigsäure-*l*-menthylester (I), F. 56–57°, in A. $[\alpha]_D = +5,6^\circ$ $c = 4,1732$), *l*-Phenylchloroessigsäure-*l*-menthylester (II), F. 44,5–45,5°, $[\alpha]_D = -149,8^\circ$ $c = 3,9912$) in A. Die Ester können auch aus den durch Spaltung von *r*-Phenylchloroessigsäure mit Morphin erhaltenen *d*- u. *l*-Säuren gewonnen werden. — Vf. untersuchten außerdem die Hydrolyse der *l*-Menthylester durch alkoh. Alkali. Die Tatsache, daß in diesen Verb. eine Phenylgruppe mit einem *as*. C-Atom verbunden u. ein in α -Stellung zur $\text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19}$ -Gruppe stehendes, bewegliches H-Atom vorhanden ist, läßt bei der Hydrolyse Racemisierung erwarten. Daher hatte die aus *l*-Phenylchloroessigsäure-*l*-menthylester erhaltene Säure nur $[\alpha]_D = -1,6^\circ$ in A. (*l*-Phenylchloroessigsäure hat $[\alpha]_D = -155,8^\circ$), da vorwiegend *r*-Chlorsäure entstanden war. In geringerer Menge war Mandelsäure anwesend. Die aus dem *d*-Phenylester entstandene Säure war nicht wie erwartet rechts-, sondern linksdrehend, $[\alpha]_D = -1,3^\circ$ in A., $-3,3^\circ$ in Bzl. Dieses steht im Einklang mit der Beobachtung der Vf., daß bei fraktionierter Veresterung von *r*-Phenylchloroessigsäure durch *l*-Menthol bei 150° die nicht veresterte Säure rechtsdrehend war ($[\alpha]_D^{15} = +4,3^\circ$ in A.), daß also die Geschwindigkeit der B. von (I) geringer ist als die von (II). Letzterer wird daher in dem *r*-Gemisch schneller hydrolysiert. Die Richtigkeit dieser Auffassung zeigte sich an der Hydrolyse des durch Mischung der Isomeren erhaltenen *d,l*-Phenylchloroessigsäure-*l*-menthylesters, F. 28–29°, $[\alpha]_D = -72,2^\circ$ ($c = 3,9216$) in A., wobei eine leicht linksdrehende Säure entstand. — Durch Einw. von SOCl_2 wurden erhalten aus *d*-Mandelsäure-*l*-menthylester



68% der Verb. (I) u. 32% der Verb. (II), aus dem *l*-Mandelsäureester 70% (II) u. 30% (I).

Es findet also teilweise Racemisierung der Mandelsäureteile

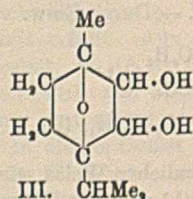
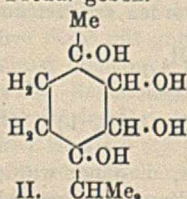
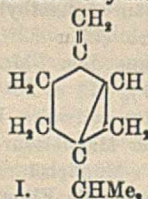
in ähnlicher Weise wie oben statt, u. daher wurde auch aus *r*-Mandelsäureester 49% (I) u. 51% (II) erhalten. — Wesentlich verschieden davon ist die Einw. von PCl_5 auf die *d*-Verb., wobei 31% (I) u. 69% (II), u. auf die *l*-Verb., wo 35% (II) u. 65% (I) entstand. Der *r*-Ester lieferte 48% (I) u. 52% (II). — Vf. wenden sich gegen die von SHIMOMURA u. COHEN (Journ. Chem. Soc. London 119. 1816; C. 1922. I. 684) aufgestellten Grundsätze über die Überführung inakt. Gemische in opt. akt., für die Vf. bei ihren Unters. keine Belege gefunden haben. *r*-Mandelsäure-*l*-menthylester verhält sich vielmehr so, als ob er ein Gemisch aus *d*-Mandelsäure- u. *l*-Mandelsäure-*l*-menthylester sei, u. demgemäß bestehen die Chlorierungsprodd. aus Mischungen von (I) u. (II). SHIMOMURA u. COHEN haben die Racemisierungsverschiebung bei der Überführung der Oxyester in die Chloresters u. bei der Isolierung der letzteren aus den Hydrolyseprodd. u. die katalyt. Racemisierung der Chloresters durch alkoh. Alkali außer acht gelassen.

Experimentelles. *d*-Phenylchloroessigsäure-*l*-menthylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Cl}$ (I), aus A. Nadeln. — *l*-Phenylchloroessigsäure-*l*-menthylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Cl}$ (II), aus A. Nadeln,

leichter l. als der d-Phenylester. — Die angegebenen Mengenverhältnisse der Verbb. (I.) u. (II.) wurden erhalten aus 3 g r-Mandelsäureester u. 20 g SOCl_2 durch $2\frac{1}{4}$ -std., aus 1,5 g d- bzw. l-Mandelsäureester u. 10 g SOCl_2 durch 2 std. Erhitzen, auf dem Wasserbade, aus 10 g PCl_5 u. 10 g r-Mandelsäureester in 50 g Chlf. durch 2-std., aus 1,6 g d-Mandelsäureester, 3,2 g PCl_5 u. 20 ccm Chlf. durch $6\frac{1}{2}$ -std., aus 3 g l-Mandelsäureester, 6 g PCl_5 u. 30 g Chlf. durch $6\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1962—78. Univ. St. Andrews.)

BOCK.

George Gérald Henderson und Alexander Robertson, *Die Oxydation von Sabinen mit Wasserstoffsuperoxyd*. (Vgl. HENDERSON, ROBERTSON u. BROWN, Journ. Chem. Soc. London 121. 2717—21; C. 1923. I. 750.) Während SEMMLER, (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1459; C. 1900. II. 93) bei der Oxydation von Sabinen mit KMnO_4 ein Glykol $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{OH})_2$ u. eine Säure $\text{C}_9\text{H}_{14}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ erhielt, lieferte H_2O_2 2 isomere Verbb. der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}(\text{OH})$, wahrscheinlich Glykolanhydride, außerdem eine sehr unbeständige Säure u. etwas p-Cymol. Die zum Teil veresterten Glykolanhydride wurden hydrolysiert u. durch fraktionierte Krystallisation aus Ä. getrennt. Die im Ä. weniger l. Form vom F. 172° wurde in 5-mal größerer Menge als die leichter l. vom F. 174° erhalten. Beide sind gesätt. Verbb., reagieren nicht mit Semicarbazid u. werden durch h. CrO_3 in Eg. teilweise zers., h. verd. H_2SO_4 führt zur Abspaltung von W. unter B. von KW-stoffen. Durch p-Nitrobenzoylchlorid konnte aus den beiden Isomeren ein Mono- u. ein Di-p-nitrobenzoat erhalten werden; eine weitergehende Veresterung war nicht zu erreichen. Da das Glykolanhydrid, F. 172° , mit KMnO_4 die inaktive Form der α, α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyladipinsäure (vgl. WALLACH, LIEBIGS Ann. 362. 261; C. 1908. II. 1594) gibt, die durch ihr Dilacton, F. 72 — 73° , identifiziert wurde, so erscheint als beste Konst. Formel III., die nach Ansicht des Vfs. aus Sabinen (I.) über 1 : 2 : 3 : 4-Tetraoxymenanthan (II.) entsteht. Das isomere Glykolanhydrid, F. 174° , gibt mit KMnO_4 die akt. Form der obigen Adipinsäure, woraus hervorgeht, daß die Glykolanhydride stereoisomer sind. Zwei isomere Glykolanhydride von NELSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 84; C. 1913. I. 831) vom F. $62,5$ — 64° bzw. 103 — 105° , für die er Formel III. annimmt, sind nicht identisch mit den hier behandelten, da sie bei der Oxydation andere Prodd. geben.



Experimentelles. *Sabinenglykolanhydrid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (III.), F. 172° , aus Ä. Nadeln, die ohne Zers. sublimieren, l. in W., A., Ä., wl. in Bzl. u. PAe.; in alkoh. Lsg. opt.-inakt. — *Mononitrobenzoat*, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2)_2\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2$, aus A. Nadeln, F. 176° . — *Dinitrobenzoat*, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2)_2\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}$, aus A. gelbliche Nadeln, F. 192 — 293° . — *Sabinenglykolanhydrid*, F. 174° , aus Ä. Blättchen, in organ. Lösungsm. leichter l. als das Isomere, in alkoh. Lsg. $[\alpha]_D = +34,3^\circ$. — *Mononitrobenzoat*, F. 181 — 182° , aus A. kurze Prismen. — *Di-p-nitrobenzoat*, F. 162 bis 163° , aus A. Platten. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1849—55. Glasgow, Univ.)

BOCK.

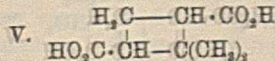
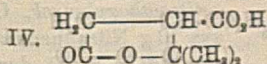
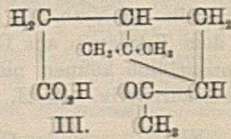
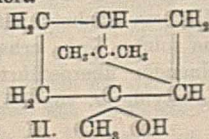
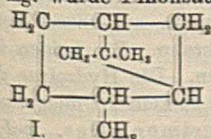
John Read und Henry George Smith, *Die Extraktion von Piperiton aus ätherischen Ölen*. Vff. extrahieren mit Na_2SO_3 u. NaHSO_3 unter gleichzeitigem Durchschütteln des Gemisches u. Verwendung von Dampfheizung. Auf diese Weise wurde Piperiton aus Eucalyptusölen in 80% Ausbeute gewonnen. Das Prod. er-

leidet dabei eine teilweise Racemisierung, doch konnte durch Einw. geringer Mengen alkoh. NaOC_2H_5 -Lsg. opt. reines d,l-Piperiton in fast quantitativer Ausbeute aus der krystallinen Sulfidverb. erhalten werden. Für die Isolierung von Arten des Ketons von hohem Drehvermögen eignet sich die fraktionierte Dest. unter vermindertem Druck.

Experimentelles. Verwendet wurde das durch 8 std. Wasserdampfdest aus *E. dives* erhaltene, 46% (Vol.) Piperiton enthaltende Rohöl („8 Std.-Öl“) mit folgenden Konstanten: D_{20}^{20} 0,9042 (Vak.), $n_D^{20} = 1,4802$, $[\alpha]_D^{20} = -62,73^\circ$. 1750 g des letzteren, 700 g NaHSO_3 u. 1000 ccm. W. gaben nach 10 Stdn. 770 g der Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, NaHSO_3 , Krystalle, woraus das Keton (370 g) durch konz. NaOH -Lsg. erhalten wurde, $\alpha_D^{20} = -22,12^\circ$. Das nach der Extraktion hinterbleibende Rückstandöl hatte die Konstanten: D_{20}^{20} 0,8749 (Vak.), $n_D^{20} = 1,4797$, $[\alpha]_D^{20} = -67,09^\circ$; es enthielt noch 4% Keton. Aus der im wss. Filtrat vorhandenen Bisulfidverb. wurden noch 200 g Keton, $\alpha_D^{20} = -11,24^\circ$ gewonnen. — Durch Verwendung von Na_2SO_3 (1750 g in 500 ccm W.) war der Ketongehalt des Rückstandöles schon nach 6 Stdn. nur noch 3%. Doch wurde hier 5 mal hintereinander je 90 ccm Eg. der Mischung zugesetzt, um das Alkalisichwerden zu verhindern, das das Drehvermögen des extrahierten Ketons herabdrückt. Piperiton vom niedrigsten Wert von $\alpha_D^{20} = 0,15^\circ$ hatte die Konstanten: D_{20}^{20} 0,9344 (Vak.) u. $n_D^{20} = 1,4852$. — Vff. geben dann noch eine Übersicht über die Ausbeuten an Piperiton bei Dest. des „3–7 Stdn.-Öles“ von *E. dives* unter Atm.-Druck. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 121 1871; C. 1923. I. 1274.) Das Keton war in den Fraktionen von 185–235° enthalten, u. der Gehalt betrug etwa 36% des Rohölgewichts. Die Fraktion von 230–235° war die reinste, Piperitongehalt 93%. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 339–40. Sydney, Univ.)

BOCK.

A. Lipp †, *Über Pinan*. (Nach Vers. von E. Schenk, W. Wöllmer, W. Miehre u. R. Zwanziger.) Pinen (Gemisch von α - u. β -Pinen) läßt sich in Übereinstimmung mit SEMMLERS Regel mit Na u. A. oder Amylalkohol nicht hydrieren. Durch Ni-Katalyse nach SABATIER gewonnenes Pinan (I.) zeigt geringere D. u. Refr. als das durch Pt-Katalyse dargestellte Prod., scheint also wesentlich aus trans-Verb. zu bestehen (vgl. NAMETKIN u. JARZEW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 832; C. 1923. I. 1500); das mit Pt bei Zimmertemp. hergestellte (cis-)Pinan verändert über Ni bei 200° Kp. u. D. merklich. Die dem Tetramethylenring zuzuschreibende opt. Anomalie des Pinens erhält sich bei der Hydrierung ($E \sum_D = +0,28$). Die Konst. des Pinans wird durch die KMnO_4 -Oxydation in Eg. bewiesen, bei der aus d- u. l-Pinan *Methylnopinol* (II.), *Pinonsäure* (III.) u. wenig *Terebinsäure* (IV.) entstehen. Salpetersäure liefert *Terebinsäure* u. wenig *Norpinonsäure* (? V.) neben Oxalsäure u. Terephthalsäure. Bei der Einw. von CrO_2 in Eg. wurde Pinonsäure isoliert.



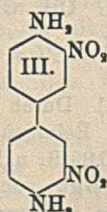
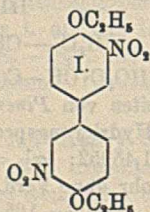
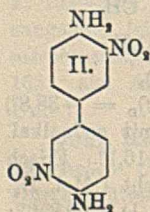
Experimentelles. *Pinan* (I.). Durch Überleiten von *Pinen* ($[\alpha]_D = -38,8^\circ$) mit H über Ni bei 220–230° u. Reinigen des Hydrierungsprod. mit NaOH alkal. KMnO_4 . Kp.₇₆₀ 162–164°; D_{20}^{20} 0,8519; $n_D^{20} = 1,45952$; $[\alpha]_D = -16,1^\circ$. Frisch über Na dest. Pinen absorbiert in Ggw. von Pt-Mohr ohne Verd. leicht 1 Mol. H_2 . Mit KMnO_4 gereinigtes Prod. aus 1 Pinen: Kp.₇₁₆ 164,8–165,8°; D_{20}^{20} 0,8562;

$n_D^{20} = 1,4620$; $[\alpha]_D = -18,9^\circ$. Prod. aus d-Pinen ($[\alpha]_D = +47,5^\circ$): Kp.₇₃₀ 163 bis 164°; $D_4^{20} = 0,8566$; $n_D^{20} = 1,4624$; $[\alpha]_D = +23,08^\circ$. Bromierung mit 4,5 Mol. Br in Eg. anfangs unter Kühlung, zuletzt bei 60–70° liefert eine Verb. der Zus. $C_{10}H_{16}Br_4$. Rotbraunes Öl von stechendem, zu Tränen reizendem Geruch, mit A. u. CH_3OH schwer mischbar. HCl-Abspaltung ergab keine eindeutigen Resultate. Gesätt. Eg.-HBr wirkt erst bei 230° u. selbst dann unvollständig auf Pinan ein. Bei anhaltendem Erhitzen mit HJ (D. 1,96) in großem Überschuß u. P auf 250° entsteht ein dem p-Menthan ähnliches KW-Stoffgemisch $C_{10}H_{16}$, Kp. 160–165°; $D_4^{20} 0,8019$; $n_D^{20} = 1,43939$, opt.-inakt., indifferent gegen Nitriersäure; daneben treten geringe Mengen niedriger sd. KW-Stoffe (Kp. 70–155°) auf, die von Nitriersäure angegriffen werden. — *Methylnopinol*, $C_{10}H_{18}O$ (II.). Aus 70 g Pinan u. 161 g $KMnO_4$ in 500 g Eg. bei 30°. Sehr flüchtige, campherartig riechende Nadelchen aus 50%ig. CH_3OH . F. 79°; Kp.₇₃₁ 204–205°; Kp.₁₃ 93 bis 95°; $[\alpha]_D = -24,39^\circ$ (in Ä.); sl. Offenbar stereoisomer mit dem Methylnopinol von WALLACH (LIEBIGS Ann. 356. 239; C. 1907. II. 1789). Beim Schütteln des Methylnopinols mit 5%ig. H_2SO_4 resultiert *Terpinhydrat*, F. 116–117°. — Unter den sauren Prodd. der Oxydation finden sich *dl-Pinonsäure* ($1/4$), $C_{10}H_{18}O_8$ (III.), F. 103–104°, *Oxim*, F. 148–149°, u. *l-Pinonsäure* ($3/4$), F. 68–69°, $[\alpha]_D = -87,36^\circ$ (in Chlf.), *Oxim*, F. 127–128°. Aus d-Pinan wurde nur *d-Pinonsäure*, F. 66,5 bis 68°, $[\alpha]_D = +85,34^\circ$, *Oxim*, F. 125°, γ -*Oxim*, F. 190°, isoliert. — *Terebinsäure*, $C_8H_{10}O_4$ (IV.), F. 173°. — Bei der Oxydation von Pinan mit HNO_3 (D. 1,4), zuletzt auf dem Wasserbade (17–20 Stdn.), wurde neben Terephthalsäure u. Terebinsäure *Norpinsäure*(?) vom F. 173–175° erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2098–2107. München, Techn. Hochsch.)

RICHTER.

Oscar Lisle Brady und Gerald Patrick Mc Hugh, *Die Isomerie von Dinitrobenzindinen*. Vff. konnten durch Synthese die Konst. des *Dinitrobenzidins* (II.) von STRAKOSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5. 236) beweisen, eine Formel, die bereits von CAIN, COULTHARD u. MICKLETHWAIT (Journ. Chem. Soc. London 101. 2293; C. 1913. I. 927) für diese Verb. vorgeschlagen wurde. (II.) wurde dargestellt aus p-Acetylaminoäthoxybenzol über p-Acetylamino-o-nitroäthoxybenzol, p-Amino-o-nitroäthoxybenzol, p-Jod-o-nitroäthoxybenzol u. *Dinitrodiäthoxydiphenyl* (I.), welches identisch war mit der durch Nitrierung von Diäthoxydiphenyl erhaltenen Verb. BANDROWSKI (Monatshefte f. Chemie 8. 471) stellte ein Dinitrobenzidin her, das von II. verschieden war, u. dem CAIN (l. c.) die Formel III. zuschrieb. Vff. stellten fest, daß die aus II. u. III. entstehenden *Tetraaminodiphenyle* nicht identisch sind, obgleich sie mit Benzil dieselben Dichinoxaline geben. Auch die Hydrochloride der Tetramine haben verschiedene Löslichkeit u. Krystallform. Es wurde bestätigt, daß beide Dinitrobenzidine bei der Oxydation *3-Nitro-4-acetylamino-2-oxo-5-phenylbenzoesäure* liefern, woraus die Stellung der Substituenten wie angegeben hervorgeht. Während das Tetraamin aus Verb. II. mit HNO_3 ein Azoimid liefert, konnte auf diese Weise aus dem Tetraamin aus III. keine solche Verb. erhalten werden. Die beiden Dinitrobenzidine können nicht ineinander übergeführt werden. Die Hydrolyse des Phthalsäurederiv. von II. u. des Acetylderiv. von III. führte zu keiner Umlagerung.

Experimentelles. *p-Jod-o-nitroäthoxybenzol*, $C_8H_8O_2NJ$, aus 10 g Nitrophenacetin u. 250 ccm 20%ig. H_2SO_4 durch 1-stdg. Erwärmen u. Behandlung des gebildeten, grünelben Sulfats von p-Amino-o-nitroäthoxybenzol mit 3,5 g $NaNO_2$ in W. u. 18 g KJ bei 0°, aus A. u. PAe.



orangerote Krystalle, F. 80°. — 3,5'-Dinitro-4,4'-diäthoxydiphenyl (I), aus der vorst. Verb. u. Erhitzen mit Cu-Pulver, aus Acetanhydrid Krystalle, F. 192—193°. — 3,5'-Dinitrobenzidin (II), aus I. mit alkoh. NH_3 (160—170°, 5 Std.) aus A. + W. rote Krystalle, F. 268°, wl. in A. — Diacetylbenzidin, aus Benzidin, Acetanhydrid u. sd. Eg. (2 Std.), fast unl. in A. — 3,3'- u. 3,5'-Dinitrodiphenyl, aus einer Mischung von 125 ccm absol. u. 50 ccm rauchender H_2SO_4 (20% SO_3 -Gehalt) u. 5 g 3,3'- oder 3,5'-Dinitrobenzidin unter Kühlung, Erhitzen auf dem Wasserbad u. Zusatz von 15 g NaNO_2 . — 3,3',4,4'- u. 3,5',4,4'-Tetraaminodiphenyl, aus den Dinitrobenzidinen nach BRUNNER u. WITT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1024) Hydrochlorid der 3,5',4,4'-Verb., braune Nadeln, schwerer l. als das Hydrochlorid der 3,3',4,4'-Verb., $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Cl}_4$, aus salzsaurem A. Krystalle. — Diphenyldiazoimid, aus 3,5',4,4'-Tetraaminodiphenylhydrochlorid, bräunliche Krystalle. — 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylhydrochlorid gab mit NaNO_2 eine braunrote, amorphe Verb. der ungefähren Zus. $(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4)_n$, wl. in h. A. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2047—53. London, Univ.)

BOCK.

Roger Adams, J. E. Bullock und W. C. Wilson, Beitrag zur Struktur des Benzidins. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1126; C. 1923. I. 681.) Benzidin u. einige seiner Deriv. kondensieren sich leicht mit Terephthalaldehyd u. Isophthalaldehyd, indem die beiden Komponenten im äquimolekularen Verhältnis unter Austritt von 2 Mol. W. reagieren. Die Leichtigkeit, mit der diese Kondensation stattfindet (in alkoh. Lsg. bei Zimmertemp.), wird durch die übliche Formulierung des Benzidins nicht erklärt. Vf. schließen sich daher der Raumformel von KAUFLEDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3250; C. 1907. II. 1071) an, nach der die beiden Benzolringe nicht in einer Ebene, sondern übereinander liegen, wodurch die beiden NH_2 -Gruppen genügend nahe gerückt werden, um den Eintritt u. die Leichtigkeit der Rk. zu erklären. Die Kondensationsprodd. haben einen sehr hohen F., sind amorph u. durchweg unl.; wahrscheinlich kommt ihnen ein höheres Mol.-Gewicht zu, als den einfachen Formeln entspricht.

Versuche: Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2 = (\text{C}_6\text{H}_4\text{N} : \text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_4$, aus Isophthalaldehyd u. Benzidin, dunkelgelb. — Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{N} : \text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_4$, aus Terephthalaldehyd u. Dianisidin, gelblichgrün. — Terephthalaldehydmonazin, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, aus Toluol gelbe Krystalle vom F. 232°. — Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_4 = (\text{N} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{NC}_6\text{H}_4)$, aus Terephthalaldehydmonazin u. Benzidin durch 15—20-std. Kochen der Toluollsgg. Orange gelbe amorphe M. — Terephthalaldehyddihydrason, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4$, aus A. in Ggw. von etwas Hydrazinhydrat, gelblichweiße Krystalle F. 165° (Zers.). — (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 521—27. Urbana [Illinois], Univ. u. HARVARD Univ.)

OHLE.

W. C. Wilson und Roger Adams, Ringschlüsse aus m- und p-Derivaten des Benzols. Studium einiger Äther des Resorcins und m-Aminophenols. (Vgl. vorst. Ref.) Die Bemühungen der Vf., aus den oben genannten m- u. p-Deriv. des Bzls. zu vielgliedrigen Heterocyclen zu gelangen, blieben ohne Erfolg. Während das m-Xylylendicyanid bei der Red. leicht ein cycl. Amin liefert, bleibt die Ringbildung beim Resorcinbis- γ -cyanpropyläther aus. Es entsteht Resorcin, Resorcinmono- δ -aminobutyläther u. Pyrrolidin. Auch die Kondensation von Resorcinbis- γ -jodpropyläther mit einem primären Amin zu einem cycl. System war nicht durchführbar, ebenso wenig bei Verwendung von Na an Stelle des Amins. p-Aminophenol- β -bromäthyläther, bleibt beim Erhitzen unverändert, zum Unterschied von p- β -Chloräthylanilin, das nach v. BRAUN unter diesen Bedingungen Dihydro-p-indol liefert. m-Aminophenol- γ -brompropyläther liefert dabei das 6-Aminochroman.

Versuche. Resorcinbis- β -bromäthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}$, durch langsames Eintragen einer Suspension von Resorcinnatrium in A. in eine alkohol. Lsg. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, u. 6-std. Kochen, Rohprod. Kp., 160—170°, aus A. wachsartige Platten vom F. 94,5

bis 95° u. Kp., 166—167°. In den alkoh. Mutterlauge n befindet sich der *Resorcinmono-β-bromäthyläther*, Kp.₁₂ 150—155°. Beim Kochen des Diäthers mit Na-Malonester, Zers. unter B. von Resorcin. — *Resorcinbis-γ-brompropyläther*, C₁₂H₁₆O₂Br₂, aus Resorcin, Trimethylenbromid u. K₂CO₃ in Aceton u. W. durch 7-std. Kochen u. Nachgeben von K₂CO₃. Aus A. Platten F. 67°, Kp.₈ 204—206°. Bei der Darst. nach dem für das niedrigere Homolog angegebenen Verf. entstehen außerdem unter HBr-Abspaltung *Resorcin-γ-brompropylallyläther*, C₈H₄(OCH₂CH : CH₂)OCH₂CH₂·CH₂Br = C₁₂H₁₆O₂Br, aus A. Krystalle F. 88—89°, ferner *Resorcindiallyläther*, C₁₂H₁₄O₂, Öl vom Kp.₁₂ 156—158°, D.₂₀²⁰ 1,1645, n_D²⁰ = 1,5672; schließlich *γ-Brompropyloxyphenylallyloxyphenyltrimethylenglykol*, BrCH₂CH₂CH₂·O·C₆H₄·O·(CH₂)₃·O·C₆H₄·O·CH₂·CH : CH₂ = C₂₁H₂₆O₄, aus Eg. amorphes Pulver F. 119—120°. — *Resorcinbis-γ-jodpropyläther*, C₁₂H₁₆O₂J₂, aus der Br-Verb. u. KJ, aus Aceton Platten F. 88—89°. — Daraus mit Na in Ä. *Resorcinbis-n-propyläther*, C₁₂H₁₈O₂, Öl vom Kp.₁₁ 120—125°, n_D²⁷ = 1,5126; liefert bei der Bromierung in Eg. ein Bromderiv., aus A. Nadeln F. 81°. — Der synthet. bereitete Resorcinbis-n-propyläther zeigte Kp.₁₂ 127—128°, D.₂₀²¹ 1,035; n_D³³ = 1,5138, lieferte aber dasselbe Bromderiv. vom F. 81°. — Dieselben Prodd. entstehen auch bei der Umsetzung der obigen Jodverb. mit Na in sd. Toluol. Fein verteiltes Ag reagiert nicht. — *Resorcinbis-γ-n-amylaminopropylätherdihydrochlorid*, C₂₂H₄₀O₂N₂·2HCl, aus der obigen Jodverb. mit n-Amylamin (95—110°). Aus wss. alkoh. HCl Säulen vom F. 287°. Entsteht auch aus den beiden Komponenten in Toluol bei 100°. Freie Base, C₂₂H₄₀O₂N₂, hellgelbes Öl, Kp. 249—52°. — *Resorcinolbis-γ-cyanpropyläther*, C₁₄H₁₆O₂N₂, aus der Jodverb. mit KCN. Öl vom Kp.₇ 236—237°, federartige Krystalle F. 31—32°. — *Resorcinbis-δ-aminobutyläther*, C₁₄H₂₄O₂N₂, durch Red. der vorst. Verb. mit Na u. A. über das Chlorhydrat gereinigt, Öl vom Kp.₇ 208—209°, D.₂₀²⁰ 1,0589, n_D²⁶ = 1,5315. Färbt sich beim Aufbewahren allmählich braun. Dichlorhydrat, aus gleichen Teilen Bz. + A. Platten F. 248—249°. — *Monochlorhydrat*, F. 233—34°. Bei der trockenen Dest. desselben im Vakuum entstand neben Pyrrolidin u. Resorcin der *Resorcinmono-δ-aminobutyläther*, C₁₀H₁₈O₂N, Öl vom Kp.₈ 189—204°, aus Bz. + A. (9 : 1) F. 119—119,5°. — Chlorhydrat, aus HCl-haltigem A. F. 159—161°. — *p-Nitrobenzoylderiv.*, C₂₄H₂₁O₈N₃, aus 95%ig. Nadeln F. 123—124°. — *m-Nitrophenyl-γ-brompropyläther*, C₉H₁₀O₂NBr, mattgrünlichgelbes Öl vom Kp.₇ 186—188°, D.₂₀²⁰ 1,513, n_D²⁵ = 1,5700. — *m-Aminophenyl-γ-brompropyläther*, C₉H₁₁ONBr. Chlorhydrat aus 50%ig. wss. HCl, weiße Schuppen F. 114—115°. — *6-Aminochroman*, C₉H₁₁ON, durch trockene Dest. des vorst. Chlorhydrats im Vakuum, mattgelbes Öl vom Kp.₇ 140—142°, D.₂₀²⁰ 1,1549, n_D²⁵ = 1,5944. — Chlorhydrat, hygroskop. F. 158—160° (Zers.). Pikrat, aus 25%ig. A. schwefelgelbe Nadeln F. 182—183° (Zers.). Chloroplatinat aus W. braune Krystalle F. 224—225°, Zers. bei 227°. Acetylderiv. Öl. — *Benzolsulfoaminochroman*, C₆H₅SO₂NH(C₆H₅O) = C₁₅H₁₅O₂NS, aus 50%ig. A. Nadeln F. 140—143,5°. — Bei der Diazotierung u. Kupplung mit β-Naphthol entsteht die *Azoverb.* C₁₉H₁₆O₂N₂, aus A. glänzende Platten. — *m-Nitrophenylallyläther*, C₉H₉O₂N, aus m-Nitrophenol u. Allylbromid mit Na-Äthylat. Mattgelbes Öl, Kp.₅ 136—137°, Krystalle F. 31,5—32°. — *m-Aminophenylallyläther*, C₉H₁₁ON, gelbes Öl, Kp.₅ 120—122°, D.₂₀²⁰ 1,0891, n_D²⁵ = 1,5708. Chlorhydrat F. 145—146°. *Acetylderiv.*, Öl. *Benzolsulfoderiv.* aus 25%ig. A. Nadeln F. 83—83,5°. — *p-Nitrophenyl-β-bromäthyläther*, C₈H₉O₂NBr, aus A. Platten F. 64°. — *p-Aminophenyl-β-bromäthyläther*, C₈H₁₀ONBr, aus Ä. + PAe. Blättchen F. 84°, Chlorhydrat, aus W. F. 196° (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 528—40. Urbana [Illinois], Univ.) OHLE.

Karl Ziegler und Fritz Thielmann, *Über Alkalimetall als Reagens auf abgeschwächte Valenzen in organischen Verbindungen.* Alkalimetall (insbesondere K in Form der fl. KNa-Legierung) gestattet den Nachw. abgeschwächter Valenzen in den verschiedensten Gruppen organ. Verbb. Es wurden z. B. folgende Äther durch

Alkalimetall im Sinne der Gleichung $R \cdot O \cdot R' + 2K = R \cdot K + K \cdot O \cdot R'$ gespalten: [1,1,3,3-Tetraphenylallyläthyläther liefert tiefrotes, in Ae. swl. krystallines Tetraphenylallylkalium, das durch Zers. mit etwas A. glatt in 1,1,3,3-Tetraphenylpropen (F. 127—28°) übergeht. Triphenylmethyläthyl- und -phenyläther lassen sich in Triphenylmethylkalium umwandeln; mit A. bildet sich hieraus Triphenylmethan. Der aus dem Phenyläther erhaltenen äth. Lsg. ließ sich mit W. Kaliumphenolat entziehen. Benzhydryläthyläther u. Dibenzhydryläthyläther geben beide das intensiv gelbe, in Ae. swl. Diphenylmethylkalium (Identifizierung durch Überführung mit CO_2 in Diphenyllessigsäure). Benzophenondimethylacetal liefert unter Abgabe einer Methoxygruppe an das Alkalimetall das α -Methoxydiphenylmethylkalium, $(C_6H_5)_2 \cdot C(OCH_3)K$, eine rotbraungelbe Substanz, die mit CO_2 in das K-Salz der Methylätherbenzilsäure übergeht. Analog diesen O haltigen Substanzen gibt der Thioäther Triphenylmethylphenylsulfid wieder Triphenylmethylkalium. Triphenylmethylperoxyd reagiert langsam mit K u. liefert unter Aufspaltung zwischen den O-Atomen Triphenylcarbinolkalium. 1,1,2,2-Tetraphenyläther wird auffallenderweise von K glatt zu 2 Mol. Diphenylmethylkalium aufgespalten, das durch Überführung in Diphenyllessigsäure identifiziert wurde. Das Äthanderiv. reagiert mit K etwa ebenso schnell wie Benzhydryläthyläther. Die gleiche Umsetzungsfähigkeit mit K zeigt auch 1,1,1,2-Tetraphenyläthan, indem es Triphenylmethylkalium überführbar in Triphenyllessigsäure) u. wahrscheinlich Benzylkalium, vielleicht auch Dibenzyl liefert. Über die theoret. Deutung dieser Rkk. zwischen gesätt. KW-stoffen u. K muß Näheres im Original nachgelesen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1740—45. Marburg, Univ.)

BUGGE.

George Hallatt Christie, Cuthbert William James und James Renner, Die Molekülkonfigurationen mehrkerniger aromatischer Verbindungen. Teil IV. 6,6'-Dichlordiphensäure; ihre Synthese und Zerlegung in optisch-aktive Komponenten. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 779; C. 1923. III. 136.) Vff. stellten diese Säure her aus 2-Amino-3-nitrotoluol über 2-Jod-3-nitrotoluol, 2-Jod-3-aminotoluol, 2-Jod-3-acetylaminotoluol, 2-Jod-3-acetylaminobenzoessäure, 2-Jod-3-aminobenzoessäure, 2-Jod-3-chlorbenzoessäure, 2-Jod-3-chlorbenzoessäuremethylester u. 6,6'-Dichlordiphensäuremethylester. 2-Jod-3-aminotoluol konnte wegen der Beweglichkeit des Halogenatoms aus der Nitroverb. nur mittels $FeSO_4$ u. NH_3 oder durch $SnCl_2$ u. HCl in Eg. bei niedriger Temp. (unter 25°) erhalten werden. — Die Spaltung der r-6,6'-Dichlordiphensäure geschah durch fraktionierte Krystallisation der Brucinsalze. Die aus diesen erhaltenen freien Säuren lieferten Na-Salze der spezif. Rotation + 21,43° bezw. — 20,18° (in W.). Diese Resultate bestätigen die Richtigkeit der Auffassung von der Stereoisomerie der Nitrodiphensäuren, die nicht in einer besonderen Eigenschaft der Nitrogruppe zu suchen ist.

Experimentelles. 2-Jod-3-acetylaminobenzoessäure, aus 10 g Jodacetylaminotoluol, 1200 cem W., 9,3 g $MgSO_4$ u. 15,4 g $KMnO_4$ durch Kochen, Nadeln, F. 199°. Wird durch konz. HCl bei 100° (bis zur Entw. von J-Dämpfen) in das Hydrochlorid der 2-Jod-3-aminobenzoessäure, $C_7H_6O_2NJ$, HCl , F. 262—263°, übergeführt. — 2-Jod-3-chlorbenzoessäure, $C_7H_4O_2ClJ$, aus W. Platten, F. 137—138°. Methylester, $C_8H_6O_2ClJ$, Kp.₂₃ 182°. Äthylester, Kp.₁₅ 175°. — 6,6'-Dichlordiphensäuremethylester, aus gleichen Gewichtsmengen Jodchlorbenzoessäuremethylester u. Cu-Pulver bei 180° u. nachfolgende Steigerung der Temp. auf 230—240° eine Stde. lang, aus Bzl. fast rechteckige Prismen, F. 156°. Äthylester, $C_{18}H_{16}O_4Cl_2$, aus A. rhomb. Platten, F. 103° bis 104°. Freie r-Säure, $C_{18}H_{16}Cl_2(CO_2H)_2 = C_{14}H_8O_4Cl_2$, aus A. Nadeln, F. 288°. — Brucin-C 6,6'-dichlordiphenat, $C_{14}H_8O_4Cl_2 \cdot 2C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot 3H_2O = C_{65}H_{60}O_{11}N_4Cl_2 \cdot 3H_2O$, Prismen, F. 235°. $[\alpha]_D^{15} = +1,97^\circ$ bei einer 1,23% ig. Lsg. in Chlf. verliert bei 120° das W. vollständig. — Brucin-d-d 6,6'-dichlordiphenat, $C_{65}H_{40}O_{11}N_4Cl_2 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$, Platten, F. 163° (Zers.), $[\alpha]_D^{15} = -58,62^\circ$ bei einer 1,16% ig. Lsg. in Chlf.

Verliert bei 120° das Krystallwasser. — *d-6,6'-Dichlordiphensäure*, Platten, F. 259°. *l-6,6'-Dichlordiphensäure*, Platten, F. 259°. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1948 bis 1951. Sheffield, Univ.)

BOCK.

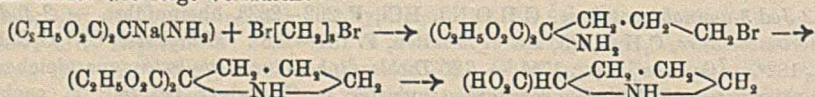
John Edward Purvis, *Die Absorptionsspektren der Dämpfe verschiedener Chinone*. HARTLEY u. LEONARD (Journ. Chem. Soc. London 95. 34; C. 1909. I. 844) fanden, daß im Spektrum von *p-Benzochinondampf* 27 Banden sichtbar sind u. zwar in 3 Gruppen, die den von STEWART u. BALY (Journ. Chem. Soc. London 89. 618; C. 1906. II. 38) in wss. Lsg. gefundenen Banden entsprechen. Vf. findet im selben Dampf 68 Banden, angeordnet in 3 Gruppen mit kleineren Banden, die auf der Seite des Spektrums mit geringerer Brechbarkeit liegen. Auch beim *o-Toluchinon* findet Zerfall der 3 Lsgs.-Banden in kleinere Dampfbanden statt, die aber geringer an Zahl u. weniger ausgeprägt sind. Im *Xylo- u. Thymochinondampf* findet sich nur eine, nämlich die auf der Seite des Spektrums mit geringster Brechbarkeit liegende, in kleinere Banden aufgelöst, während die beiden andern sich wie die entsprechenden Lsgs.-Banden verhalten. Beim *Dichlor- u. Dibromthymochinon* findet gar keine Aufspaltung, in kleinere Banden mehr statt, u. die beiden vorhandenen entsprechen in ihrer Lage auf der Seite mit geringerer Brechbarkeit den zugehörigen Lösungsbanden. Ebenso wenig findet beim α -Naphtho- u. Anthrachinon eine Aufspaltung statt. Vf. schließt aus diesen Beobachtungen, daß jede Bande ihr Gepräge durch charakterist. Schwingungen erhält, die beeinflusst werden durch Einführung von Gruppen oder Elementen in den Kern, u. zwar im vorliegenden Falle in der Weise, daß mit fortschreitender Komplexbildung die Aufteilung der Lsgs.-Banden in eine Reihe von Dampfbanden aufhört u. die im weniger brechbaren Teile liegende Bande verschwindet, während die im sehr stark brechbaren Teil mehr hervortritt. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1841—49, Cambridge, Public Health Chem. Labor.)

BOCK.

Mario Betti und Guglielmo Sensi, *Über die Phenylmethylisoxazolcarbonsäuren*. Vgl. BETTI u. VIANINO, Atti R. Acad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 563; C. 1923. III. 1276.) Um weitere Anhaltspunkte über die Isomerie der beiden Methylphenylisoxazolcarbonsäuren von den FF. 189 bezw. 157° zu gewinnen, bestimmen Vf. ihre Löslichkeit u. Leitfähigkeit in wss. Lsg. Bei den entsprechenden *Diphenyllderiv.* ließen sich diese Messungen wegen der großen Schwerlöslichkeit nicht ausführen. — Löslichkeit der Säure vom F. 189°. Bei 13,5° 0,0133 (1 : 7519), bei 35° 0,0150 (1 : 6667), elektr. Leitfähigkeit $\mu_{\infty} = 372$, $k = 0,02038$. Für die Säure vom F. 157°, Löslichkeit bei 13,5° 0,3739 (1 : 267), bei 35° 1,0890 (1 : 92), elektr. Leitfähigkeit $\mu_{\infty} = 372$, $k =$ stark wechselnd mit der Verdünnung. Bei $V = 512$, $k = 0,660$, bei $V = 1024$, $k = 0,353$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 615—18. (Genua, Univ.)

OHLÉ.

N. J. Putochin, *Über die Synthese des Prolins*. Vf. hat *Prolin* aus Aminomalonester u. Trimethylenbromid ohne Darst. von Zwischenstufen synthetisiert. Die Rk. dürfte wie folgt verlaufen:

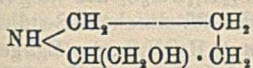


Durch Einleiten von trockenem $\text{NO}(\text{OCH}_3)$ in eine alkoh. Lsg. von Na-Malonester bei 21—23° wird Isonitrosomalonester dargestellt. Kp., 172°. Ausbeute bis zu 90%. — Die Red. desselben zu Aminomalonester erfolgt entweder mit Al-Amalgam + W. in äth. Lsg. unter starker Kühlung oder mit Pt-Mohr in Ä., nachdem die Luft durch CO_2 ersetzt u. auf 10 mm ausgepumpt ist. 5 g Ester erfordern 2 Tage zur Aufnahme des berechneten H_2 . Der Aminoester wird als Chlorhydrat isoliert. Aus Aceton oder A. + Ä., F. 162°. Ausbeute in beiden Fällen etwa 60%.

— 1 Mol. Chlorhydrat, 2 Atome Na u. 2 Mol. $[\text{CH}_2]_n\text{Br}$, werden in A. bis zu neutraler Rk. gekocht (6 Stdn.). Das sirupöse Rohprod. wird mit Wasserdampf u. dann mit starker h. HCl. behandelt; die Aminosäuren werden mit Ag_2CO_3 frei gemacht, das Ag mit H_2S ausgefällt. Die weitere Isolierung erfolgt über das mit 2 Mol. H_2O krystallisierende Cu-Salz. Das Prolin bildet Prismen aus A., F. 205°. Ausbeute ca. 25%. — Nebenher wird — durch Zers. des Aminomalonesters — etwas Glykokoll gebildet u. als Cu-Salz isoliert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2213—16. Moskau.)

LINDENBAUM.

N. J. Putochin, α -Pyrrolidylcarbinol. Dieses Carbinol (nebensteh. Formel) entsteht durch Red. des Prolinäthylesters nach der Methode von BOUVEAULT u.



BLANC. Eine Lsg. von 5 g Ester in 35 ccm absol.

A. wird auf 6 g Na gegossen. Nach der ersten stürm.

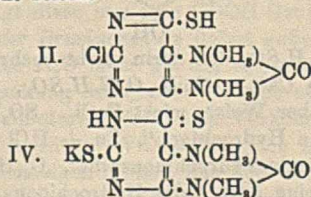
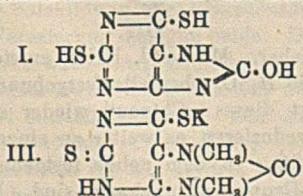
Rk. wird noch 3—4 Stdn. erhitzt, schließlich noch

etwas A. zugesetzt bis zur Lsg. des Na. Dann wird

mit W. erhitzt, mit HCl neutralisiert, A. u. W. im Vakuum abdest., die Base mit starker KOH frei gemacht, mit K_2CO_3 übersätt. u. mit Ä. extrahiert. Ausbeute ca. 40%. — α -Pyrrolidylcarbinol, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}$, dicke, unangenehm riechende, an der Luft CO_2 absorbierende Fl., Kp.₁₃ 148—153°, ll. in W., A., Ä. — Chlorplatinat, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON})_2, \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Orangegelbe Blättchen, F. 204° (Zers.), ll. in W., wl. in A. — Chloraurat, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}, \text{HAuCl}_4$. Federförmige Krystalle aus W., F. 152°, ll. in A., wl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2216—17. Moskau.)

LINDENBAUM.

Prafulla Chandra Bây, Gopal Chandra Chakravarti und Prinfulla Kumar Bose, Mercaptane der Puringruppe. Teil I. Vf. untersuchten die Einw. von KHS auf 2,6-Dichlor-8-oxypurin in sd. alkoh. Lsg., in sd. W. u. bei hoher Temp. u. unter Druck. In A. trat Zers. des Hydrosulfids u. Abscheidung des K-Salzes des Oxypurins ein, aus dem in wss. Lsg. erhaltenen Rk.-Prod. konnte kein reines Mercaptan isoliert werden, bei 140—150° (3 Stdn.) wurde jedoch 2,6-Dithiol-8-oxypurin (I.) erhalten. Dieser schwer zu erreichende Ersatz der Cl-Atome durch SH-Gruppen geht leichter beim nicht mehr sauren 2,6-Dichlor-8-oxypurin, wo in alkoh. Lsg. bereits ein Cl-Atom ersetzt wird, wahrscheinlich das in Stellung 6, das nach FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2226; C. 97. II. 1004) reaktionsfähiger ist als das in 2. Vf. schreiben daher der Verb. die Formel II. zu. Ihr Methyl ester gibt in sd. alkoh. KSH-Lsg. nicht das 2-Thiolderiv., sondern durch Hydrolyse das Mercaptan. 2,6-Dithiol-8-oxypurin wird aus der 2,6-Dichlor- u. aus der 2-Chlor-6-thiolverb. u. KSH bei 130° unter Druck erhalten, Verb. von stark saurem Charakter, die aber nur ein Monokaliumsalz III. oder IV. bildet, weshalb Vf. annehmen, daß eine der Thiolgruppen in der Ketoform vorliegt. Die Titration mit J zeigt zwar die Ggw. von 2 Thiolgruppen an, doch sind Fälle von enolisierendem Einfluß des Halogens nicht selten.



Experimentelles. 2,6-Dithiol-8-oxypurin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ON}_4\text{S}_2$ (I.), gelbe Klümpchen. Na-Salz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ON}_4\text{S}_2\text{Na}$, Nadeln. Geht durch Erwärmen mit überschüssigem CH_3J in wss. Lsg. in den Dimethylester, $\text{C}_7\text{H}_8\text{ON}_4\text{S}_2$, über, aus Aceton Krystalle, F. 285 bis 288° (Zers.). — 2-Chlor-6-thiol-8-oxypurin, $\text{C}_7\text{H}_7\text{ON}_4\text{S}_2$ (II.), aus A. oder Amylalkohol braungelbe, rhomb. Krystalle, maßig l. in Eg., wl. in A. u.

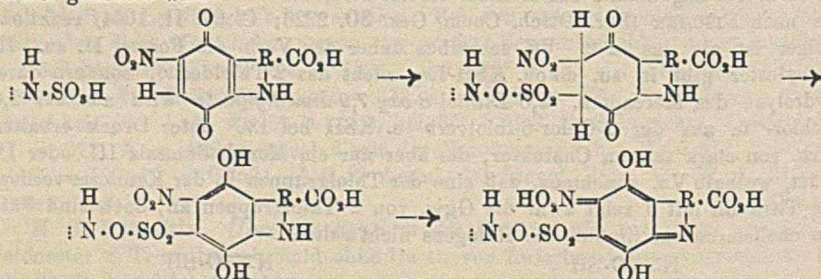
Amylalkohol, ll. in verd. wss. Alkalien, schmeckt bitter u. gibt keine Murexidrk. Wird beim Erhitzen zers., ohne zu schmelzen. K-Salz, $C_7H_8ON_4ClSK$, Nadeln. Ammoniumsalz, seidenartige Krystalle. Verb. $C_7H_8ON_4Cl_2SHg$, $4C_2H_5OH$, aus II. in h. Amylalkohol u. überschüssigem $HgCl_2$, in alkoh. Lsg. unter dauerndem Rühren u. Extraktion des Nd. mit Amylalkohol. Verb. $C_7H_8ON_4Cl_4SHg_2$, aus dem Filtrat der vorstehenden Rk., Nadeln. Wird nicht erhalten, wenn statt Amylalkohol A. als Lösungsm. für das Mercaptan gebraucht wird. — Disulfid $C_{14}H_{16}O_2N_8Cl_2S_2$, aus II. in wss. K_2CO_3 -Lsg. u. J-KJ bis zum Bestehenbleiben der braunen Jodfarbe, aus Toluol Nadeln, F. 259°. — *Methylester von Verb. II*, $C_8H_9ON_4ClS$, aus absol. A. Nadeln, F. 179°, ll. in A. *Äthylester*, aus 60%ig. CH_3OH Nadeln, F. 133°. *n-Propylester*, $C_{10}H_{13}ON_4ClS$, F. 120°, l. in h. absol. A. — Verb. $C_{11}H_{14}ON_6S$, aus 0,3 g (II), 2 g salzsaurem Phenylhydrazin u. 2 g Na-Acetat in 25 ccm W. durch 7–8-std. Erhitzen, Nadeln, unl. — *2,6-Dithiol-8-oxo-7,9-dimethylpurin*, $C_7H_8ON_4S_2$, aus Eg. gelbe Krystalle, F. über 300° unter Zers. Gibt keine Murexidrk. K-Salz, $C_7H_7ON_4S_2K$, seidenartige Nadeln. *Dimethylester*, $C_9H_{12}ON_4S_2$, aus CS_2 , Prismen, F. 172–173°. *Diäthylester*, $C_{11}H_{16}ON_4S_2$, aus verd. A. Nadeln, F. 104°. *Dibenzylester*, $C_{21}H_{20}ON_4S_2$, aus Bzl. + Ä. rhomb. Prismen, F. 158°. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1957 bis 1962. Calcutta, Univ.)

BOCK.

Pierre Steiner, *Die ultravioletten Absorptionsspektren der Alkaloide der Isochinolingruppe. Narcein*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 244; C. 1923. I. 1189.) Die Absorptionskurve des Narceins in alkoh. Lsg. hat ein Maximum bei 2707 Å ($\epsilon = 9800$) u. ein Minimum bei 2539 Å ($\epsilon = 8000$). 0,05 g Narcein in 2 ccm A. lassen sich spektrograph. bestimmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1379–81.)

RICHTER.

Hermann Leuchs und Walter Hempel, *Über das violette Sulfid aus Kakothelin und andere Derivate davon. (Über Strychnosalkaloide. 39.)* (38. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 502; C. 1923. I. 952.) Analog wie Methylkakothelin reagiert auch das *Kakothelin*, $C_{21}H_{21}O_7N_3$, HNO_3 , mit $NaHSO_3$ in Ggw. von SO_2 unter B. einer tiefvioletten Verb., $C_{21}H_{21}O_7N_3H_2SO_3$, deren Entstehung im Sinne folgender Formel gedeutet wird:



Die H_2SO_3 ist darin nicht mehr nachweisbar. Mit verd. HNO_3 entsteht ein rotgelbes *Chinon* $C_{21}H_{19}O_7N_3H_2SO_3$, in der die H_2SO_3 ebenfalls festgebunden ist. In gleicher Weise wirkt $FeCl_3$. SO_2 reduziert dieses „Chinon“ wieder zu dem „violettten Hydrochinon“, $Sn + HCl$ bei 0° reduzieren es weiter zu einem farblosen „Aminhydrochinonsulfid“, $C_{21}H_{21}O_7N_3H_2SO_3$, in dem neben festgebundener H_2SO_3 eine NH_2 -, die Hydrochinon- u. CON-Gruppe anzunehmen sind. In dem „violettten Nitrohydrochinon“ ist die Säureamidgruppe aufgespalten. Bei seiner Veresterung entsteht nur ein Monoester, da die Isonitrogruppe nicht reagiert. Bei der Oxydation der violetten Verb. mit Luft in wss. NH_3 entsteht unter Abgabe von 2 H u. Aufnahme von O die Verb. $C_{21}H_{21}O_{11}N_3S$, die erst nach längerem Erhitzen mit H_2SO_3 auf 100° das „Hydrochinon“ regeneriert. Für die Anlagerung

des O wird eine äthylenoxydartige Bindung in Betracht gezogen. Bei der Alkylierung mit CH_3OH u. H_2SO_4 entsteht die Verb. $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_{12}\text{N}_3\text{S}$, aus der das eine OCH_3 schon durch Bicarbonat abgespalten wird. Das 2. OCH_3 hat sich augenscheinlich unter Öffnung des O-Ringes ätherartig angelagert u. ist noch in dem mit NaHCO_3 verseiften Prod. $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_{12}\text{N}_3\text{S}$ enthalten. — Die Diäthyl- u. Dimethylester des wirklichen „Hydrochinons der Kakothelinbase“ werden von Luft zu gelben Monoestern des Chinons oxydiert, die offenbar keine Isonitrogruppe enthalten. Der freie bas. N des violetten Dimethylesters lagert sehr leicht Dimethylsulfat u. CH_3J an.

Versuche. „Nitrohydrochinonsulfat“ aus *Kakothelin*, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_{10}\text{N}_3\text{S}$, dunkelviolette Nadelchen, l. in konz. H_2SO_4 grünbraun ohne Zers., auf Zusatz von W. violett u. Krystallisation. Swl. in Aceton u. A., l. in Alkalien, anfangs blau, dann über grün zu braun u. gelb. Mit sd. Acetanhydrid u. Na-Acetat im H-Strom amorphes braunes Prod., augenscheinlich ein acetyliertes Anhydrid der Verb. — *Monomethylester*, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_{10}\text{N}_3\text{S}$, blauviolette Prismen, wl. in W. — „Sulfat des Nitrochinons“, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_{10}\text{N}_3\text{S}$, aus 80 Tln. sd. W. rotgelbe Täfelchen. Mit H_2SO_4 schon in der Kälte Red. zu dem violetten Hydrochinonsulfat. Reagiert nicht mit NH_2OH . — „Sulfat des Aminohydrochinons“, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}$, Prismen, swl. in h. W. Chlorhydrat, Prismen, l. in 80 Tln. h. 12-n. HCl , unl. in A. W. hydrolysiert. L. in Alkalien, erst rosa, dann violett u. gelb. — *Oxyd aus Nitrohydrochinonsulfat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_{11}\text{N}_3\text{S}$, aus sd. W. Tafeln, l. in Na_2CO_3 -Lsg. — *Dimethylester des Hydrats von* $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_{11}\text{N}_3\text{S}$, $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_{11}\text{N}_3\text{S}$, aus 70 Tln. W., gelbliche Tafeln oder Prismen, aus CH_3OH Prismen. — *Monomethylester*, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_{12}\text{N}_3\text{S}$, wl. in h. W. Prismen, aus CH_3OH Nadeln. — *Diäthylester des Nitrohydrochinons der Kakothelinbase*, $\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{O}_7\text{N}_3$, aus A. violette Nadeln, F. 182° , oberhalb des F. Aufschäumen, l. in Chlf. u. Aceton, zl. in A., wl. in W. unter Veränderung. Beim Stehen der alkoh. Lsg. an der Luft gelbe Prismen der Verb. $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{O}_7\text{N}_3$, fast unl. in Aceton, wl. in A. u. W., ll. in verd. HNO_3 . Verfärbt sich von 180° an, ohne zu schmelzen. — *Dimethylester des „Nitrohydrochinons“*, $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{N}_3$, aus CH_3OH violette Prismen, F. 211° (Aufschäumen), nach starkem Sintern von 170° an, wl. in W., ll. in Aceton. Daraus mit O_2 in CH_3OH dunkelgelbe Nadeln der Verb. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N}_3$, durchweg wl. oder unl.; l. in Säuren u. Alkalien. — *Dimethylsulfatverb. des Nitrohydrochinondimethylesters*, $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{O}_{11}\text{N}_3\text{S}$, violette Nadeln, ll. in W., zl. in CH_3OH , wl. in Aceton. — *Jodmethylat des Esters*, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_3\text{J}$, dunkelviolette Nadeln, zl. in w. W. u. CH_3OH . — *Chlormethylat des Esters*, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_3\text{Cl}$, aus dem Jodmethylat mit AgCl , aus CH_3OH rotviolette Nadeln, ll. in W., fast unl. in Aceton. (Ber. dtsch. Chem. Ges. 56. 1775–80. Berlin, Univ.)

OHLE.

Hermann Leuchs und Werner Gladkorn, *Über die Veresterung der Brucinonsäure und ihr verwandter Säuren. (Über Strychnosalkaloide. 40.)* (39. vgl. vorst. Ref.) Bei der Salzbildung der *Brucinonsäure* betätigt diese nur eine COOH -Gruppe, bei energ. Veresterung dagegen beide. Das *Oxim der Brucinonsäure* liefert außer Monoalkylestern auch einen Dimethylester mit einem H_2O mehr als der erwarteten Zus. Es ist daher zweifelhaft, ob nicht durch Aufspaltung der $>\text{NCO}$ -Gruppe ein neues Carboxyl entstanden ist. — Das Azid der Oximsäure liefert beim Verkochen eine neutrale Substanz $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}_3$, neben Ameisensäure. Vff. halten jene Substanz möglicherweise für das Hydrat eines Oxims desjenigen Ketons, das dem Brucinolon als Alkohol entspricht. Bei der stärkeren Veresterung der Brucinolsäure mit sd. alkoh. HCl entstehen ca. 30% Brucinolon, so daß auch unter diesen Bedingungen Glykolsäureester abgespalten worden sein muß. —

Versuche: *Pb-Salz der Brucinonsäure*, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_3\text{Pb}$, aus h. W. Säulen u. Tafeln mit 4 H_2O , F. ca. 235° (Aufschäumen). — *Brucinonsäuremethylester*, $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_3$, aus CH_3OH Prismen, F. 221 – 224° , krystallisiert auch mit H_2O u. schm. dann bei

165°. ll. in Eg., zl. in Aceton, wl. in W. — Beim Kochen dieses Esters mit 5%ig. methylalkoh. HCl entsteht der ll. Diester, in W. wl., amorph. *Jodmethylat* amorph. *Chloroplatinat* amorph. — *Oxim des Brucinonsäuremethylesters*, $C_{24}H_{27}O_8N_3$, aus 80% ig. CH_3OH Nadeln, Sintern bei 160°, Festwerden bei 200°, Sintern von 250° an unter Gelbfärbung u. F. ca. 265° (Zers.). $[\alpha]_D^{17} = +81,7^\circ$ (Eg.; c = ca. 2,7). — *Oxim des Brucinonsäureäthylesters*, $C_{25}H_{29}O_8N_3$, aus A. Prismen, F. 280° (Zers.), ll. in Eg. u. Chlf., wl. in sd. W., unl. in $NaHCO_3$. — *Oxim des Brucinonsäurehydrasids*, $C_{22}H_{17}O_7N_3$, aus A. glänzende Blättchen, F. ca. 265° (Zers.), ll. in W., daraus Prismen, F. 235° (Aufschäumen), ll. in Chlf., l. in verd. HCl; mit verd. HNO_3 Nitrat, zwl. Nadeln. *Oxim des Brucinonsäureazids*, amorpher Nd., der sich in W. bei 100° unter Zers. teilweise löst zu der Verb. $C_{31}H_{33}O_8N_5$ oder $C_{31}H_{35}O_8N_5$, aus CH_3OH , spitze Blättchen, die von 210—290° sintern, ohne zu schmelzen. Aus sd. W. glänzende Nadeln, F. 290° (Zers.), ll. in Chlf. u. Aceton, unl. in $NaHCO_3$ -Lsg. u. verd. HCl, l. in NH_3 u. Alkalien. 5-n. HNO_3 löst rot, ohne Chinonabscheidung. — *Brucinonsäureoximhydratdimethylester*, $C_{35}H_{31}O_9N_3$, aus dem Chlorhydrat mit $NaHCO_3$ zunächst Harz, das bald Prismen bildet; F. 144—146° (getrocknet bei ca. 130°), sll. in CH_3 u. Aceton, zl. in Essigester, wl. in W. — *Chlorhydrat*, Blättchen, F. 193° (Gasentw.), sll. in CH_3OH , wl. in Aceton, zl. in W. — *Jodmethylat*, $C_{28}H_{34}O_8N_3J$, aus Aceton Blätter oder Prismen, F. 185—187° (Gasentw.), sll. in CH_3OH , zl. in h. W. — *Dihydrobrucinonsäureäthylester*, $C_{25}H_{25}O_8N_3$, aus A. Prismen, F. 227—229°, sll. in Chlf., zl. in Aceton, wl. in h. W. — *Dihydrobrucinonsäuremethylester*, $C_{24}H_{25}O_8N_3$, aus verd. CH_3OH wasserhaltige Krystalle, F. 155—205°, aus abs. CH_3OH Prismen, F. 223—224°, aus h. W. Nadeln, in Aceton zl., unl. in verd. HCl oder Na_2CO_3 -Lsg. — *Jodmethylat des Dihydrobrucinonsäurehydratdimethylesters*, $C_{36}H_{36}O_9N_3J$, aus W. oder CH_3OH Prismen. Bei 130° Zers. unter Abspaltung von CH_3J ; F. 165° (Gasentw.). Das geschmolzene Prod. ist wl. in h. Aceton u. Chlf., ll. in 2-n HCl, daraus durch Aussalzen Prismen oder aus CH_3OH Tafeln der Verb. $C_{35}H_{33}O_9N_3 \cdot HCl$, F. 175—176° (Aufschäumen). — *Brucinonsäureäthylester*, $C_{25}H_{29}O_8N_3$, aus A. Blättchen, F. 121—123°, zl. in Aceton, ll. in W. — *Brucinonsäuremethylester*, $C_{24}H_{27}O_8N_3$, aus CH_3OH Tafeln, F. 205—207°, zl. in Aceton, wl. in Essigester u. A., zl. in W. mit neutraler Rk. — *Jodmethylat des Brucinonsäurehydratdimethylesters*, $C_{36}H_{35}O_9N_3J$, aus W. Blättchen, F. 140—144° (Aufschäumen), sll. in CH_3OH u. Chlf., swl. in h. Essigester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1780—85. Berlin, Univ.)

OHLE.

H. Engelhardt und H. H. Crosbie, *Aloin*. Lösungsverss. mit diesem Prod. hatten ergeben, daß bei Anwendung von W. in einer Konz. 1 : 120 Nadeln zurückblieben, die für weniger l. Pentoside gehalten wurden. Erhöht wurde die Löslichkeit durch Mischen mit gepulverter Aloe bezw. unvollständige Befreiung von der Mutterlauge beim Umkrystallisieren. Die Löslichkeit eines reinen Präparates ist abhängig von der Temp. u. der Krystallgröße. Vf. weisen die Einheitlichkeit des *Aloins* nach, indem sie die Verb. mit einer unzureichenden Menge Aceton schütteln, wobei ein grünlichgelber Rückstand bleibt, den sie aus W. umkrystallisieren u. erneut mit Aceton schütteln. Die erhaltenen Prodd. waren goldgelbe Krystalle, F. 134° (7,65% H_2O) bezw. F. 138°, unscharf (7,9 bezw. 6,5% H_2O), völlig l. in W. bei Zimmertemp. Verunreinigungen, die den F. erniedrigen, sind nur in verschwindender Menge vorhanden. Vf. weisen ferner darauf hin, daß kein Verf. zur einwandfreien Best. des *Aloins* in der Aloe vorhanden ist. Während bisher die Fluoreszenzerscheinung eines wss. Aloe-Auszuges in Boraxlsg. auf Anwesenheit von *Aloin* zurückgeführt wurde, zeigen Vf., daß bei Extraktion des letzteren die Fluoreszenz sogar verstärkt wird, was auf nahe Beziehungen des *Aloins* zu anwesenden Harzen hindeutet. Letzteres wird bestätigt durch die Tatsache, daß

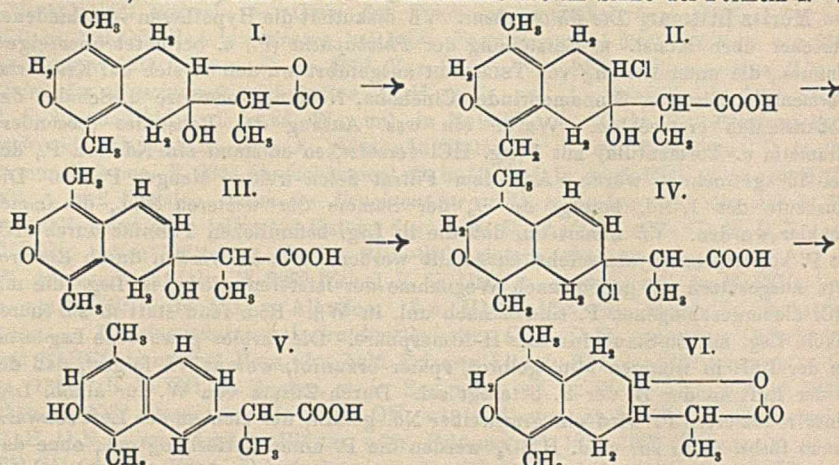
beide mit Caroscher Säure *Tri*- u. *Tetraoxymethylanthrachinon* geben. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 695—98. Baltimore, MD., Labor. of Sharpe u. Dohme.) BOCK.

Moritz Dittmar, *Die Phlobaphene*. Vf. diskutiert die Hypothesen verschiedener Forscher über Konst. u. Entstehung der *Phlobaphene* (P.) u. berichtet über eigene Unterss., die unter Leitung von TSCHIRCH ausgeführt wurden u. sich auf *Krameria*, *Tormentilla*, *Bistorta*, *Cinnamonrinde*, *Cinchona*, *Nelken*, *Kolanüsse* u. *Schalen der Torbkastanien* erstrecken. Wurde ein wss. Auszug des Rohstoffes (besonders *Krameria* u. *Tormentilla*) mit 1⁰/₁₀ig. HCl versetzt, so entstand ein Nd. von P., der bei 70° getrocknet wurde. Aus dem Filtrat fielen weitere Mengen P. aus. Die Ausbeute des 1. Nd. beträgt ca. 1/8 der Summe der weiteren Ndd., die immer dunkler wurden. Vf. nimmt an, daß die in Lsg. befindlichen *Tannine* durch HCl zu P. kondensiert u. als solche ausgefällt werden. Die P. werden durch Elektrolyte ausgesalzen u. gehen nach Wegnahme der letzteren wieder in Lsg. (die mit HCl niedergeschlagenen P. sind danach unl. in W.). Red. fand statt in sd. saurer alkoh. Lsg. mit Zn-Staub in einer H-Atmosphäre. Die farblos gewordene Lsg. wird an der Luft in wenigen Min. gelbrot, später braunrot, woraus Vf. folgert, daß der O der Luft an der B. der P. beteiligt sei. Durch Zusatz von W. zur alkoh. Lsg. eines reduzierten P. wird ein grauweißer Nd. gefällt, der sich an der Luft schwarzbraun färbt. Von sd. verd. H₂SO₄ werden die P. unter Rotfärbung gel., ohne daß eine Änderung der Konst. nachgewiesen werden könnte, fallen aber allmählich wieder aus. Von diesem Nd. wie auch von der roten Lsg. wird Fehlingsche Lsg. reduziert. HNO₃ gab unter sehr verschiedenen Bedingungen mit jedem Ausgangsprod. *Oxalsäure*, bei *Tormentilla* noch *Trinitroresorcin* u. bei *Krameria* außerdem *Pikrinsäure*. Gegen verd. NaOH (2% u. 5%) sind die P. beständig. An Hand von Analysen kommt Vf. zu dem Schluß, daß die P. keine einheitlichen Verbb., sondern amorphe Kondensationsprodd. vieler *Tannine* seien. Analysen ergaben folgende Werte für *Krameria* bezw. *Tormentilla*, *Bistorta*, *Kolanüsse*: C = 62, 59, 57, 56,7%; H = 5, 5, 7,8, 5%; O = 33, 36, 38,2, 38,3%. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 680—88.) BOCK.

Ross. Aiken Gortner und **Earl B. Norris**, *Die Entstehung des Humins bei der Säurehydrolyse der Proteine*. VII. *Hydrolyse in Gegenwart von Ketonen*. (VI. vgl. HOLM u. GORTNER, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2378; C. 1921. I. 370.) Im Anschluß an eine Arbeit von FÜRTH u. LIEBEN (Biochem. Ztschr. 116. 224; C. 1921. III. 231) weisen Vf. nochmals darauf hin, daß eine vollständige Abscheidung des *Tryptophan N* bei der Hydrolyse der Proteine als säureunl. *Humin-N* nur in Ggw. einer genau äquivalenten Menge eines Aldehyds gelingt. Setzt man diesen Aldehyd nicht zu, so ist die Abscheidung unvollständig. In diesem Falle haben auch Vf. niemals einen Zusammenhang zwischen *Tryptophan-N* u. säureunl. *Humin N* festgestellt. Zur Entscheidung der Frage, ob die *Huminbildung* bei der Eiweißhydrolyse durch einen Aldehyd oder ein Keton bewirkt wird, untersuchen Vf. den Einfluß von *Aceton* u. *Acetophenon* auf die *Huminbildung* sowohl bei der Eiweißhydrolyse als auch bei der Behandlung von isoliertem *Tryptophan* mit den beiden Ketonen. Die N-Verteilung auf die Hydrolysefraktionen nach VAN SLYKE wird durch die Ggw. der Ketone nicht beeinflusst. Insbesondere ist der *Humin-N* in beiden Fällen gleich. Auch die B. von säureunl. *Humin* aus *Tryptophan* wird durch die beiden Ketone nicht wesentlich beeinflusst, wohl aber diejenige von säurelös. *Humin*. Auf *Tyrosin* wirken die beiden Ketone nicht ein. — Vf. nehmen daher an, daß die B. des säureunl. *Humins* auf eine Rk. zwischen *Tryptophan* u. einem bisher noch unbekanntem Aldehyd zurückzuführen ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 550—53. St. Paul [Minn.], Univ.) OHLE.

P. Bertolo, *Über die chemische Konstitution des Artemisins*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 486; C. 1923. III. 1280.) Auf Grund der Um-

wandlung des Artemisins in Artemisiasäure durch HCl erteilt Vf. dem Artemisin die Konst. I., aus der sich die B. der Artemisiasäure im Sinne der Formeln I.—V.

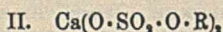
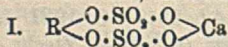


zwanglos ableiten läßt u. der Unterschied der HCl-Wrkg. auf Santonin (VI.), die nur zu der um 2H ärmeren Hyposantoninsäure führt, erhellt. Auch die übrigen Eigenschaften des Artemisins stehen mit dieser Formel im Einklang. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 618—22. Catania, Univ.) OHLE.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

Frank Courtney Harwood, *Der aus Carragheenmoos extrahierte kolloidale Elektrolyt*. Leitfähigkeits- u. osmot. Messungen sprechen für die von HAAS (Biochemical Journ. 15. 469; C. 1921. III. 1248) aufgestellte Formel (I.) oder die ähnl.



liche Formel (II.). (Journ. Chem. Soc. London 123. 2254—58. London, Univ. Coll.) SPIEGEL.

R. D. Desai, J. J. Sudborough und H. E. Watson, *Hongayöl (Pongamiaöl)*. Die Farbe des Öles ist orange bis braun, der Geruch charakterist u. der Geschmack, der durch ein Harz, nicht durch ein Alkaloid verursacht wird, unangenehm bitter. Die Reinigung des Öles erfolgt entweder mit 10—20%ig. Alkali, doch wird ein völlig geruchloses Öl nur durch Wasserdampfdest. unter vermindertem Druck erhalten. Durch Anwendung von 2% H_2SO_4 wird Farbe u. Geruch verbessert, während die Säurezahl dieselbe bleibt. Dabei entsteht ein gelber Nd. in einer Ausbeute von 1,5%, der beim Waschen mit W. farblos wird u. Proteinrk. zeigt. Die Ggw. dieser Verb. ist vermutlich die Ursache, daß D. u. die Refr. nach Behandlung mit Alkali bzw. Säure niedriger sind als beim rohen Öl, wobei die Erniedrigung von D. durch Säurebehandlung größer ist als durch alkal. Beim rohen Öle sind D. u. Refr. höher bei Pressung mit der Andersonpresse als mit der Handpresse. Charakterist. ist die relativ hohe Brechung, die der des Ricinusöles analog ist, bei welchem sie durch den hohen Brechungsindex der Glyceride von Oxyssäuren bedingt ist. Beim gehärteten Pongamiaöl ist ein solch hoher Wert aus der Zus. nicht herzuleiten, sondern er ist vermutlich durch Verunreinigungen entstanden, die bei der Härtung in Verb. mit höherem Brechungsindex übergeführt werden (im

Original wird das Verhältnis Jodzahl: n_D näher ausgeführt). Durch Härtung des Öles wird nur der Geruch beseitigt, nicht die Farbe. An Fettsäuren fanden Vff. (in % berechnet auf das Öl): *Linolensäure* 0,46%, *Linolsäure* 9,72%, *Ölsäure* 61,30%, *Myristinsäure* 0,23%, *Palmitinsäure* 6,06%, *Stearinsäure* 2,19%, *Arachinsäure* 4,30%, *Lignocerinensäure* 3,22%, *Dioxy-stearinsäuren* 4,36%. Das Glycerid der letzteren (Acetylzahl 12,4) allein kann die ungewöhnlich hohe Acetylzahl (20·24) nicht bedingen, sondern Vff. nehmen an, daß außerdem Mono- oder Diglyceride dazu beitragen, die durch partielle Hydrolyse entstanden sind. Im unverseifbaren Teile des Öles wurden *Brassicasterin* u. *Sitosterin* neben 70% eines dunklen Öles von $n_D^{60} = 1,5496$ gefunden, welch letzterer Wert zum Teil Ursache des hohen Brechungsindex des Pongamiaöles ist. (Journ. of the Indian Inst. of Science 6. 93 bis 110. Bangalore.)

BOCK.

C. K. Patel, J. J. Sudborough und H. E. Watson, *Cashewkernöl*. (Vgl. ITTYERAH JOSEPH u. SUDBOROUGH, Journ. of the Indian Inst. of Science 5. 133; C. 1923 II. 1194.) Durch Extraktion mit Ä. erhalten Vff. ein Öl in 42,2% Ausbeute, $n_D^{40} = 1,4623$ bis 1,4632, SZ. 6,8, VZ. 190,6, Jodzahl 84—89, Acetylzahl 4,9. Für die in Öl als Glyceride enthaltenen Fettsäuren wurden gefunden (bei Extraktion mit KW-stoffen): *Hehnerzahl* 89, $n_D^{40} = 1,4533$, Titerzahl 29,9, Jodzahl 83, mittleres Mol.-Gew. 278—292; für gesätt. Säuren: Jodzahl 4,5, mittleres Mol.-Gew. 278; für ungesätt. Säuren: %-Gehalt 81,8, Jodzahl 98,7 u. mittleres Mol.-Gew. 285—301. Es wurden festgestellt die Glyceride von *Ölsäure* (73,77%), *Linolsäure* (7,67%) *Palmitinsäure* (6,40%), *Stearinsäure* 11,24%, *Lignocerinensäure* (0,50%). Die Twitchellsplaltung ergab 18,2% gesätt. u. 81,8% ungesätt. Säuren. Im Unverseifbaren (0,42%) ist wahrscheinlich vorwiegend *Sitosterin*. Die Reinigung des Öles mit Alkali ergab 78% eines farblosen Öles. Durch Härten mittels Ni-Kieselgurkatalysators wurde ein etwas anderes Prod. erhalten, je nachdem ausgegangen wurde von einem mit Ä. oder mit KW-stoffen extrahierten Öl. Vff. nehmen Polymerisation von ungesätt. Verbb. bei Extraktion mit KW-stoffen u. B. von Verbb. mit höherem n_D an. Vff. bringen mehrere Tabellen u. Kurven über Quantität, Qualität u. physikal. Verhalten der im Öl enthaltenen Komponenten u. wenden als Katalysator für die Verseifung mit Ricinussamen an Stelle von Essigsäure mit gutem Erfolg Milchsäure an. (Journ. of the Indian Inst. of Science 6. 111—29. Bangalore.)

BOCK.

Frederic W. Heyl, *Einige Bestandteile der Pollen von Ambrosia artemisiifolia*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44 2283; C. 1923. I. 955). Der äth. Auszug ergab *Ameisen-, Essig-, Valerian-, Laurin-, Öl-, Linol-, Palmitin-, Myristinsäure* u. eine ungesätt. Säure, $C_{10}H_{18}O_2$. Der alkohol. Auszug enthielt *Phosphatide* (1,8%), ferner *Harze* (ca 6,2%) als wasserunl., sowie geringe Mengen *Guanosin* (fraglich), *Adenin*, *Betain* (1%), *Glucose* (0,4%) u. *Lävulose* (0,5%), als wasserl. Bestandteile. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12 669—76. Kalamazoo, Mich.)

BOCK.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Edward Mack und Donald S. Villars, *Synthesen des Harnstoffs mittels des Enzyms Urease*. Vff. zeigen, daß die Harnstoffzers. durch Urease umkehrbar ist, jedoch wird das Gleichgewicht bei 25° nur sehr langsam erreicht, schneller bei 55°. Wesentlich ist eine hohe Konz. des $(NH_4)_2CO_3$, bzw. NH_4 -Carbamats. Es wurden etwa 10 n.-Lsgg. dieses Salzgemisches verwendet. Der Harnstoff wurde nach FOSSE als Dixanthylharnstoff bestimmt. Eine 1%ige Enzymlsg. bewirkt die Einstellung des Gleichgewichtes bei 55° innerhalb 10 Stdn., eine 0,1%ige Enzymlsg. erst nach 100 Stdn., während ohne Enzyme das Gleichgewicht erst nach über 600 Tagen erreicht wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 501—5. Columbus [Ohio], Univ.) OHLE.

Edward Mack und Donald S. Villars, *Die Wirkung der Urease bei der Zersetzung des Harnstoffs*. (Vgl. vorst. Ref.) Die B. von Harnstoff aus NH_4 -Cyanat

bei 25° findet ohne Enzymlg. schneller statt als in Ggw. von 0,1% Urease. Diese Rk. wird daher durch das Ferment nicht beeinflusst. — Bei der Hydrolyse des Harnstoffs durch Urease bildet sich gleichzeitig NH_4 -Cyanat, das über das Ag-Salz als NH_3 colorimetr. bestimmt wurde. Unter Zugrundelegung der Gleichgewichtskonstante für die Rk.: Harnstoff \rightleftharpoons NH_4 -Cyanat $K = 0,000106$ geht aus den Verss. hervor, daß dieses Gleichgewicht innerhalb 80—165 Min. erreicht ist u. dann infolge der fortschreitenden Zers. der Urease das NH_4 -Cyanat schnell verschwindet. Nach einer Diskussion der möglichen Reaktionswege, die vom Harnstoff zum NH_4 -Carbamat führen, kommen Vff. zu dem Schluß, daß nur die Rk. $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_2 \cdot \text{COONH}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ von dem Ferment beeinflusst wird u. zwar nur in seiner 1. Phase. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 505—10. Columbus [Ohio], Univ.)

OHLE.

Hans Pringsheim u. Walter Fuchs, *Über ein Komplement der Amylasen*. Als „Komplement“ bezeichnen Vff. — zur Unterscheidung von den Koenzymen oder Kinasen — einen Fermentaktivator, der in keinem biolog. Zusammenhang mit dem aktivierbaren Ferment steht, u. bei dem das einem Substrat gegenüber aktive Ferment einem Teilsubstrat gegenüber erst dann kräftig wirksam wird, wenn es der Zutritt des Aktivators hierzu befähigt. Einen derartigen Sonderfall von Fermentaktivierung beobachteten Vff. bei der Unters. der Stärkeverzuckerung. Um festzustellen, ob sich Stärke mittels Amylase zu 100% in Maltose aufspalten läßt, wurde einmal die gebildete Maltose durch Dialyse entfernt, zum anderen Mal nach Abtötung der zur Verzuckerung benutzten Amylase durch Hefe weggeegoren. Aus den so behandelten Lsgg. wurde beide Male ein Restkörper erhalten, der von stark aktiver Malzamyase bei optimaler H'-Konz. relativ langsam angegriffen wurde. Durch Zusatz einer mittels Toluol verflüssigten Hefe ließ sich die Amylase jedoch aktivieren u. auch der Restkörper einer energischen Verzuckerung zuführen. Im Dialysat konnte Maltose als einziges Endprod. der Spaltung nachgewiesen werden. Es gelang, sowohl gewöhnliche wie auch 1. Stärke mit Hilfe des „Komplements“ bis zu 100% in Maltose aufzuspalten. Durch die Beobachtungen der Vff. fällt jetzt neues Licht auf die Technik der Spiritusgewinnung, insbesondere wird verständlich, warum der Brenner so großen Wert auf die Intakterhaltung seiner Amylase bis zum Zusatz der Hefe legt u. warum die Milchsäuerung durchgeführt worden ist an Stelle der näher liegenden Sterilisation durch Erhitzen. Die neue „Theorie der Nachverzuckerung“ ermöglicht die Einführung einer neuen Gärführung, bei der zunächst durch das Komplement quantitativ verzuckert, dann durch Hitze sterilisiert u. erst nachher vergoren wird; auch kann jetzt an Stelle der Darst. von Stärkezucker durch Säurehydrolyse die Maltose leicht dextrinfrei u. kristallin. praktisch gewonnen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1762—68. Berlin, Univ.)

BUGGE.

F. Boas und F. Merckenschlager, *Spezifische Zuckerwirkung bei Keimversuchen*. (Vgl. BOAS, Biochem. Ztschr. 129. 144; C. 1922. III. 837.) Der Inhalt der Arbeit deckt sich in der Hauptsache mit der hier schon referierten Mitteilung der Vff. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 41. 187; C. 1923. III. 1174) über die Wrkg. spezif. Zuckerarten bei höheren Pflanzen. Die Zuckerernährung wurde den natürlichen Verhältnissen möglichst angepaßt, indem die arteigenen Zucker, Galaktose u. Arabinose, dem kohlehydratarmen u. überaus eiweißreichen Samen von *Lupinus luteus* zugeführt wurden. Es zeigte sich, daß die Galaktose die Wrkg. anderer Zuckerarten übertrifft. Bei Ggw. stärkerer Mengen von CaNO_3 u. CaCl_2 im Keimbeet läßt sich die Wrkg. der Ca-Ionen auf Lupinenkeimlinge durch Galaktose sichtlich abschwächen. (Biochem. Ztschr. 137. 300—11. Weihenstephan.) RAMMST.

Otto Warburg und Erwin Negelein, *Über den Einfluß der Wellenlänge auf den Energieumsatz bei der Kohlensäureassimilation*. Vermittelt einer, schon früher

angewandten Anordnung (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 102. 235; C. 1923. I. 1131) messen Vff. den Energieumsatz — die pro Calorie absorbierter Strahlung gewonnene chem. Energie — bei der Kohlensäureassimilation im Rot, Gelb, Grün u. Blau. Die Spektralgebiete hierbei waren: 610–690 $\mu\mu$, 578 $\mu\mu$, 546 $\mu\mu$ u. 436 $\mu\mu$. Versuchsobjekt: *Chlorella vulgaris*. Im Ultravot (800–900 $\mu\mu$) war in keinem Fall Zers. von CO_2 zu beobachten, im sichtbaren Rot (700–780 $\mu\mu$) u. im Ultraviolett (366 $\mu\mu$) findet wohl Zers. statt, doch eignen sich diese Gebiete nicht für quantitative Verss. Die „Ausbeute“ worunter der Grenzwert φ_0 , dem sich φ — die von einer Calorie absorbierter Strahlung hervorgebrachte chem. Wrkg. — bei wachsender Intensität der angewandten Strahlung kleiner werdend nähert, nimmt in der Richtung von Rot nach Blau ab. Irgendeine Beziehung zu den Absorptionsbanden ist nicht zu erkennen. — Den Gang der Ausbeute versuchen Vff. durch die Quantentheorie zu erklären u. erhalten unter der Annahme, daß jede absorbierte Quantenmenge dieselbe chem. Wrkg. hervorbringt: $n = K \frac{Q}{h\nu}$ (n = Zahl der zerlegten

CO_2 -Moleküle; Q = absorbierte Strahlungsenergie; K = Proportionalitätsfaktor.) Hieraus folgt für 2 verschiedene Spektralbezirke $\varphi_1/\varphi_2 = \lambda_1/\lambda_2$, eine Beziehung, die für Rot u. Gelb nahezu erfüllt ist: $\varphi_{660}/\varphi_{578} = 1,13$, während $660/578 = 1,14$. Die etwas zu kleine Ausbeute im Blau: $\varphi_{578}/\varphi_{436} = 1,55$, $578/436 = 1,32$ läßt sich durch die Annahme erklären, daß neben dem Chlorophyll noch die gelben Farbstoffe absorbieren. Zur Berechnung von K ($1/K$ = Zahl der Quanten, die zur Zerlegung eines CO_2 -Mol. erforderlich sind) erhalten Vff.: $K = \varphi_0 \cdot h\nu \cdot N_0$ (φ_0 in Molen/cal. ausgedrückt); nach Einsetzung der Meßdaten zeigt sich, daß im Rot u. Gelb etwa 4 Quanten, im Blau etwa 5 Quanten zur Zerlegung eines CO_2 -Mol. erforderlich sind. — Zum Schluß geben Vff. noch verschiedene experimentelle Einzelheiten an, solche betreffen die Farbfilter für die Quecksilberlampe, die Bolometerkorrekturen, das Differentialmanometer. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 191–218. Berlin-Dahlem, Kais. Wilh.-Inst. f. Biologie.)

ULMANN.

Gilbert J. Fowler und Talwar Dinanath, *Die Frucht von *Bassia longifolia*. Die Veränderungen, welche ihre Zusammensetzung nach der Ernte erleidet*. Vff. fanden, daß diese Frucht in den ersten 3 Tagen nach dem Pflücken infolge Fermentwrkg. eine bedeutende Zunahme an Zucker auf Kosten der Stärke erfährt, so daß sie höchst geeignet erscheint zur alkoh. bzw. Essiggärung. Zur Analyse wurden die entsamten Fruchtschalen mit ammoniakal. A. gekocht, wodurch die Zucker sowie die Gerbstoffe extrahiert, Enzyme u. Bakterien aber vernichtet wurden. Der Rückstand der Extraktion enthielt die Stärke. Zur Best. der Enzymwrkg. wurden die bei 90–95° getrockneten Früchte mit W. ausgezogen u. das Filtrat nach KASTLE u. CLARKE mit Fehlingscher Lsg. geprüft. Die Unterss. zeigen 1. für Zucker folgende Zunahme (1. bzw. 3. Tag): Rohrzucker 4,6 bzw. 16,32%, Maltose 0 bzw. 2,39%, reduzierende Zucker 6,13% bzw. 8,30% (am 5. Tage 10,41%), 2. starke Abnahme der Stärke (1. bzw. 3. Tag): 35,69% u. 6,77%, während die Gerbstoffe erst am 3. Tage abzunehmen beginnen, 3. daß die Wirksamkeit der Enzyme verschieden lange anhält, nämlich für *Amylase* 1, *Invertase* 2, *Maltase* 3 Tage, 4. daß die durch Gärung erhaltene Ausbeute an absol. A. in Gewichts-% betrug: am 1. Tage 0,21, am 3. Tage 3,20 (auf Trockensubstanz berechnet 1,25 bzw. 10,2). (Journ. of the Indian Inst. of Science 6. 131–45. Bangalore.)

BOCK.

E. Pons, *Der Bakteriophage des *Pyocyanus**. Vf. hat unabhängig von anderen, deren Befunde inzwischen veröffentlicht wurden, im Januar 1923 aus Mittelohrentzündungseiter einen *Bac. pyocyanus* u. einen Bakteriophagen für ihn isoliert u. berichtet über die beobachteten Erscheinungen. Optimum der Wrkg. bei 37°, Verschwinden derselben unterhalb 30°. (C. r. soc. de biologie 89. 77–78. Saigon, Inst. Pasteur.)

SPIEGEL.

R. Bruynoghe und J. Wagemans, *Über die Komplexität gewisser Bakteriophagen*. Die Komplexität einiger früher schon untersuchter Bakteriophagenstämmen (vgl. WAGEMANS, C. r. soc. de biologie 87. 1244; C. 1923. I. 692. NGEN u. WAGEMANS, C. r. soc. de biologie 87. 1253; C. 1923. I. 1132) wird durch Neutralisationsverss. an ihren Antiseren bestätigt. (C. r. soc. de biologie 89. 85—87. Louvain, Univ.) SPIEGEL.

Paul Brutsaert, *Die Virulenz der Bakteriophagen*. Verss. über die Reaktivierung von Bakteriophagen, deren Virulenz durch Verd. oder durch Aufenthalt in 4% ig. Lsg. von Chininchlorhydrat oder nach Anpassung an Glycerin oder auch durch lange Aufbewahrung geschwächt war, zeigen die Möglichkeit, die Virulenz nach einer oder der anderen Seite zu verändern. (C. r. soc. de biologie 89. 87—89. Louvain, Univ.) SPIEGEL.

Paul Brutsaert, *Der Bakteriophage und das Radium*. Im Gegensatz zu Mikroben wird der Bakteriophage (Herelle P I) selbst bei längerer Exposition von radioakt. Strahlen kaum vorübergehend geschwächt. (C. r. soc. de biologie 89. 90. Louvain, Univ.) SPIEGEL.

Igor N. Asheshov, *Die Abschwächung des Bakteriophagen durch Altern*. Entsprechend der Fordeung, die BORDET (Brit. Medical Journal 1923. I. 177; C. 1923. I. 855) für Anerkennung des Bakteriophagen als eines lebenden Virus aufstellte, ließ sich bei einem Stamme, mit dem Vf. auch sonstige interessante Beobachtungen gemacht hat (vgl. C. r. soc. de biologie 87. 1341; C. 1923. I. 1460), beträchtliche Abschwächung bei längerer Aufbewahrung im Filtrat feststellen, die durch mehrere Bakterienpassagen wieder vollständig behoben werden konnte. (C. r. soc. de biologie 89. 118—19. Dubrovnik [Jugoslavien], Bakteriolog. Staatslab.) SPIEGEL.

Igor N. Asheshov, *Einige Untersuchungen über die Natur der Bakteriophagenlöcher*. Bei Erzeugung der Löcher spielt bzgl. deren Zahl die Konz., in der eine Bakteriophagenmenge verteilt ist, keine Rolle. Das „lyt. Prinzip“ wird, wie sich durch nach verschiedenen Richtungen variierte Verss. zeigen ließ, nicht von den empfindlichsten Bacillen zuerst vollständig absorbiert u. existiert nicht außerhalb der Löcher. Es erscheint deshalb sehr zweifelhaft, daß es sich in der bakteriophag. Fl. um eine gel. bakteriolyt. Substanz handelt, die Auffassung als Lebewesen entspricht weit mehr den beobachteten Erscheinungen. (C. r. soc. de biologie 89. 120—21. Dubrovnik [Jugoslavien], Bakteriolog. Staatslab.) SPIEGEL.

I. N. Asheshov und J. Giaja, *Über das Überleben der Toluolhefe*. Selbst nach langer Berührung von Hefe mit Toluol (72 Stda.) fanden sich noch Hefezellen fähig, nach Entfernung des Toluols (starkes Verdünnen oder Behandeln mit Tierkohle) sich zu vermehren u. Gärung hervorzurufen. Bei Bewegung der toluolhaltigen Emulsion ist die Widerstandsfähigkeit der Hefe größer als in Ruhe, offenbar infolge der günstigen Einw. von O₂ (vgl. GIAJA u. MALES, C. r. soc. de biologie 86. 703; C. 1922. III. 275). (C. r. soc. de biologie 89. 122—23. Dubrovnik [Jugoslavien], Bakteriolog. Staatslab.) SPIEGEL.

H. v. Euler und Karl Myrbäck, *Selbstgärung von Hefe*. Bei der Selbstgärung der Hefe wird Glykogen gespalten u. vergoren. Es wurde der Einfluß der antisept. Stoffe Toluol, Chlf. u. Äthylacetat auf die Selbstgärung untersucht. Toluol beschleunigt die Selbstgärung frischer Hefe stark, während Äthylacetat hemmt auch in Ggw. von Toluol; die auftretende Essigsäure scheint die Hauptursache zu sein. Auch CHCl₃ hemmt die Selbstgärung. Die durch Äthylacetat hervorgerufene Hemmung wird durch die Ggw. eines Aciditätspuffers nicht verringert. — Die Selbstgärung der Trockenhefe ist auch ohne Zusatz eines Antisepticums stark, sie wird durch Zusatz von Toluol allein als auch von Toluol + Äthylacetat gehemmt, u. zwar sowohl in Ggw. als in Abwesenheit von Glucose. Bei der benutzten,

glykogenreichen Hefe trat durch die Selbstgärung eine viel raschere u. stärkere CO_2 -Entw. ein als bei Zusatz von Zucker u. Phosphatpuffer. Vergärbare Zucker hemmt also die Selbstgärung. Physiol. läßt sich dies dadurch erklären, daß bei der Vergärung von Zuckerlsgg. Reservekohlehydrat aufgespeichert wird, während die Selbstgärung das Reservekohlehydrat verbraucht; die chem. Vorgänge sind noch nicht aufgeklärt. Trockenhefe vergärt den der Fl. zugesetzten Hefegummi nicht. Die Stoffe, welche durch Zusatz 1 Stde. lang gekochter Trockenhefe in die Lsg. eingeführt werden, beschleunigen die Gärung in Ggw. von Toluol anfangs nicht unerheblich. — Die Wrkg. von Lactose, die von der Trockenhefe nicht angegriffen wurde, auf die Vergärung der Glucose war gering; bei einer Acidität $p_H = 6,3$ wurde die Selbstgärung durch Lactose deutlich gehemmt. Bei der Selbstgärung wird Hefegummi nicht vergoren, während Glykogen fast vollständig verschwindet. NaCl hemmt die Selbstgärung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 195—204. Stockholm.)

RAMMSTEDT.

4. Tierphysiologie.

Donald D. van Slyke, Hsien Wu und Franklin C. Mc Lean, *Untersuchungen über Gas- und Elektrolytgleichgewichte im Blut, V. Faktoren, die die Elektrolyten- und Wasserverteilung im Blut regulieren.* (IV. vgl. VAN SLYKE, HASTINGS u. NEILL, Journ. Biol. Chem. 54. 507; C. 1923. III. 795.) Drei Voraussetzungen werden entsprechend dem Verh. in verd. Lsgg. für Blut gemacht: 1. Am oder nahe am Neutralpunkt sind alle Blutalkalien in Salzform vorhanden. Die Gesamtbasensmenge $[B] = [BP] + [BA]$; $[BP]$ ist das Alkali des Eiweißsalzes, ausgedrückt in einwertigen Basenäquivalenten, $[BA]$ das der anderen negativen Radikale, vor allem Cl' u. HCO_3' . 2. Die Membrangleichgewichtsgesetze von DONNAN, die die Verdrängung von diffusiblen durch nichtdiffusible Ionen an Membrangrenzflächen berechnen lassen, gelten auch für die roten Blutkörperchen. 3. Die Proportionalität zwischen Lösungsm. u. gel. Stoff (Moleküle + Ionen): Moleküle Wasser zum osmot. Druck gilt auch für Blut. Die Ggw. des Serumeiweiß beeinflusst diese Proportionalität nicht. — Es wurde die Wrkg. wechselnder CO_2 -Spannung an Pferdeblut auf die Wanderung von Cl' u. W. zwischen Serum u. Zellen experimentell untersucht. Das Ergebnis stimmt mit dem theoret. berechneten sehr genau überein. Bezeichnet man mit r das Verhältnis der Summen aller einwertigen Anionen in den Körperchen (c) zu denen im Serum (s), dann ist:

$$r = 1 - \frac{[BP]_c + Hb_c - [BP]_s}{2([B]_c - [BP]_c)} \quad \text{u.}$$

$$= 1 - \frac{[BP]_c + Hb}{2[B]_c - [BP]_c + Hb} + \frac{[BP]_s}{2([B]_s - [BP]_s)}$$

Für den W.-Austausch gelten die folgenden Formeln:

$$[\text{H}_2\text{O}]_c = [\text{H}_2\text{O}]_s \cdot \frac{2[B]_s - [BP]_s - [BP]_c + [Hb]}{2[B]_c - [BP]_c + [Hb]}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_s = [\text{H}_2\text{O}]_c \cdot \frac{2[B]_c - [BP]_c + [Hb]}{2[B]_s - [BP]_s - [BP]_c + [Hb]}$$

Aus ihnen kann man den W.-Gehalt voraus berechnen; auch er stimmt mit dem Ergebnis der Verss. befriedigend überein. — Bei der physiol., n. $p[\text{H}]$ ist für O_2 -gesätt. Pferdeblut:

$$[BP]_c = 3,6[Hb] \cdot (p[\text{H}]_c - 6,6) \quad \text{u.} \quad [BP]_s = 0,068 P, (p[\text{H}]_s - 4,8)$$

ausgedrückt in Milliäquivalenten u. P , in g Serumeiweiß. — Die Kurve $[BP]_c$, $p[\text{H}]_c$ ist zur Ordinate leicht konkav. (Journ. Biol. Chem. 56. 765—849. Peking, ROCKEFELLER-Inst.)

MÜLLER.

D. Jaumain, *Über die Absorption des Anaphylatoxins durch Kaolin.* Vf. konnte

auf keine Weise die von einigen Autoren angeblich beobachtete B. von Anaphylatoxin aus frischem Meerschweinchenserum durch Kaolin, der bekanntlich für fertiges Anaphylatoxin starkes Absorptionsvermögen besitzt, bestätigen. Das Absorptionsvermögen des Kaolins zeigt sich sowohl gegenüber dem von FRIEDBERGER durch spezif. Ndd. wie gegenüber dem von BORDET mit Agar gewonnenen Anaphylatoxin; die Fähigkeit zur B. dieses Anaphylatoxins geht dem Serum durch Behandlung mit Kaolin nicht verloren, auch wenn das Dreifache der zur Absorption von fertigem Anaphylatoxin erforderlichen Kaolinmenge benutzt wird. Vorherige Behandlung des Kaolins mit Agarsol schwächt seine Absorptionsfähigkeit für Anaphylatoxin nicht, eine solche mit frischem n. Meerschweinchenserum hebt sie dagegen auf. (C. r. soc. de biologie 89. 91—92. Brüssel, Inst. Pasteur.) SPIEGEL.

Leonard Anderson, *Notiz über die Coagulation der Milch durch Säure*. Der durch HCl bewirkte Casein-Nd. reißt die Fettröpfchen mechan. mit u. gibt sie bei der Auflösung des Caseins durch höhere HCl-Konz. wieder ab. Sie sammeln sich dann an der Oberfläche, aber ohne zusammenzufließen. Emulsionen von Bzl. oder Olivenöl in Caseinlg. verh. sich ähnlich wie die Milch. Durch wiederholtes Waschen mit W. kann die vom Casein befreite Oberflächenschicht der Fettkügelchen zum Zusammenfließen gebracht werden. Vf. schließt daraus, daß das Casein die Rolle eines Schutzkolloids für die Fettemulsion spielt. (Trans. Faraday Soc. 19. 106—11. Liverpool, Univ.) OHLE.

M. Nicolle und E. Césari, *Ungewöhnliche Empfindlichkeit und Überempfindlichkeit*. Erörterung der Begriffe u. der Ursachen, wobei natürliche u. künstliche zu unterscheiden sind. Besprochen werden die Empfindlichkeit gegen Eiweißkörper, gegen Tuberkulin u. verwandte Substanzen, gegen Toxine u. Medikamente. (Ann. Inst. Pasteur 37. 837—51.) SPIEGEL.

Charles E. Bill, *Ein pharmakologischer Vergleich von sechs Alkoholen, einzeln und gemischt, bei Paramacien*. Von $\text{CH}_3(\text{OH})$ bis $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ steigt die Giftigkeit u. narkot. Wirkungsintensität, doch bis $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})$ diese schneller als die erstgenannte. Die Alkohole über C_5 sind also relativ ungiftiger. — Die n. Alkohole sind giftiger als die Isoalkohole. — Auch qualitativ sind $\text{C}_4\text{H}_9(\text{OH})$ die besten Narkotica. — Gemische verschiedener Alkohole wirken weniger stark narkot., als der Summe entsprechen sollte. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 22. 49—57. JOHNS HOPKINS Univ.) MÜLLER.

David I. Macht, *Eine pharmakodynamische Analyse der Gehirnwirkung von Atropin, Homatropin, Scopolamin und verwandten Drogen*. Beobachtungen an weißen Ratten im „Irrgarten“ zeigen, daß erst große Dosen von *Tropinhydrochlorid* die Großhirnfunktion lähmen. *Tropasäure* ist unwirksam. Kleine Dosen von *Atropin* u. *Scopolamin* erregen, größere lähmen zentral. *Homatropin* wirkt weniger giftig u. schwächer lähmend als *Atropin*, dessen kleinste wirksame Dosis 0,025 mg pro kg gegenüber einer tödlichen Dosis von 0,75 g beträgt. — Die linksdrehenden Stoffe *Hyoscyamin* u. *Scopolamin* sind viel wirksamer als die racem. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 22. 35—48. JOHNS HOPKINS Univ.) MÜLLER.

David I. Macht und Elmer J. Teagraden, *Die Wirkung von Belichtung auf das Verhalten von Ratten nach Injektionen von Chinin- und Chinidinsulfat*. Im allgemeinen erregt Bestrahlung mit Sonnenlicht oder Licht der Quarzlampe Ratten, die im „Irrgarten“ beobachtet werden. *Chinin* u. *Chinidin* wirken beruhigend u. zwar erheblich stärker bei Belichtung als im Dunkeln. — Die wirksamen Strahlen dringen bei weißen Ratten in die Tiefe der Haut ein. — Das linksdrehende Chinin ist giftiger als das rechtsdrehende Chinidin. Bei Belichtung sinken die letalen Dosen von beiden. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 22. 21—34. JOHNS HOPKINS Univ.) MÜLLER.

Ubaldo Sammartino und **Domenico Liotta**, *Die Darstellung des sogenannten Insulins und seine Wirkung*. Vff. haben das *Insulin* nach dem Verf. von BANTING und BEST dargestellt u. erhielten die beste Ausbeute u. Wirksamkeit bei Verwendung von Pferdepankreas. Sie beschreiben die pharmakolog. Wrkg. des Insulins am Kaninchen, kommen jedoch bezüglich der Gegenwrkg. gefäßkontrahierender Mittel wie Ergotin u. Pituitrin zu entgegengesetztem Resultat wie jene Autoren. Die Heilwrkg. von Zuckerinjektionen dürfte also nicht mit der gefäßkontrahierenden Wrkg. der Zucker in Zusammenhang stehen. Die Insulininjektionen reduzieren den Blutdruck u. parallel damit die Rektaltemp. bis auf 35–36°, ohne daß die Zuckerinjektionen diesen Zustand verändern. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 627–30. Rom, Univ.)

OHLE.

E. Grafe, *Über die praktische und theoretische Bedeutung des Insulins*. Zusammenstellung vornehmlich der engl. u. amerikan. Resultate. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1141–43. 1177–79. Rostock.)

MÜLLER.

Max Simon, *Insulinwirkung bei Coma diabeticum eines 2 $\frac{3}{4}$ jährigen Kindes*. 5–10 Einheiten bewirkten schnelle Besserung des Comas. Der Harn wurde am zweiten Tage zuckerfrei u. enthielt nur noch Spuren Aceton. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1144–45. Berlin.)

MÜLLER.

Jean Régnier, *Versuch der Messung der durch Lokalanästhetica auf die Nervenenden der Cornea hervorgebrachten Anästhesie. Vergleich der anästhesierenden Kraft des Cocains, des Novocains und des Stovains*. Während ein n. Auge sich bei der ersten leichten Berührung der Hornhaut mit einem feinen Haare schließt, tritt am anästhesierten Auge dieser Effekt erst nach wiederholten Berührungen ein, deren Zahl vom Grade der Anästhesie abhängt. So ergibt sich ein Maß für die Anästhesie durch schwache Anästhetica u. für die unvollständigen Anästhesien, die der vollständigen durch starke Anästhetica vorausgehen oder folgen. Als vollständig betrachtet Vf. die Anästhesie, wenn 100 aufeinander folgende Berührungen notwendig sind; nach der Dauer des so definierten Zustandes lassen sich die Wirkungsstärken starker Anästhetica vergleichen. — Bei *Cocainchlorhydrat* ist die Voranästhesie kurz, fast stets nur bis 5 Min., die Nachanästhesie kaum > 10–15 Min.; gleiches gilt für *Novocain* u. *Stovain*. Durch Vergleiche mit steigenden Verdünnungen bis zum Schwellenwert wurde Novocain als 10–13mal weniger wirksam als Cocain befunden. Stovain, das übrigens im Beginn der Anästhesie die Hornhaut ziemlich stark reizt, ist in sehr konz. Lsgg. (1:10) fast ebenso wirksam wie Cocain, bleibt aber mit Verdünnung dahinter zurück u. ist bei 1:25 u. 1:50 ca. $\frac{1}{7}$ mal weniger wirksam. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 558–60.)

SPIEGEL.

Walter Joseph, *Zur Behandlung parasitärer und bakterieller Hautkrankheiten mit Thiosapol, einem neuen Steinölpräparat*. Gute Heilung verschiedener Hauterkrankungen durch Abtötung der Bakterien u. Beseitigung der entzündlichen Reizung, sowie Förderung der Resorption, wenn Schwellung vorhanden. Verwendet wurde *Thiosapol purum, liquidum* u. als Salbe mit Vaseline. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1155–56. Berlin.)

MÜLLER.

Curt Emil Anding, *Über die Wirkung des Arsenpräparates „Arsalyt“ bei Febris recurrens*. Dimethylaminotetraaminoarsenobenzol mit 26,5% As in 5%ig. Lsg. (6–10 ccm) intravenös injiziert, heilte das Rückfallfieber schnell u. ohne Nebenwrkg., selbst bei einer infektiösen Nephrose. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1150–51. Odessa.)

MÜLLER.

6. Agrikulturchemie.

Weiß, *Die Steigerung der Brotgetreideerträge durch sachgemäße Anwendung künstlicher Düngemittel unter besonderer Berücksichtigung der Kalidüngung*. Bericht

über die Ergebnisse der 1914—1922 in Württemberg zu Roggen u. Dinkel ausgeführten Düngungsverss. Durch Volldüngung (mit N, K u. P) wurden bei beiden Getreidearten gegenüber Ungedüngt Mehrerträge erzielt. Auf schwereren Böden wirkten die hochprozentigen K-Salze besser als die niedrigprozentigen. Auf leichten Böden zeigte *Kainit* bessere Wrkg. Bei Dinkel kam die *K-Wrkg.* auch dann zur Geltung, wenn die Vorfrucht oder die Versuchsfrucht K bekommen hatten. (Ernährung d. Pflanze 19. 113—16. Württ. Landwirtschaftskammer.) BERJU.

O. Lemmermann und K. Ecke, *Vergleichende Versuche über die Wirkung verschieden starker Gaben von chlorfreien und chlorhaltigen Kalidüngern auf Ertrag und Güte von Gerste und Kartoffeln.* Düngungsverss. mit K_2SO_4 u. schwefelsaurer Kali-Magnesia im Vergleich mit *Kainit* aus 40%ig. K-Salz zu Gerste bestätigten das Ergebnis der Verss. des Jahres 1921 (vgl. LEMMERMANN, Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1922. 393; C. 1922. III. 458). Ebenso war eine bessere Wrkg. der Cl-freien K-Salze gegenüber den Cl-haltigen Düngern bei Kartoffeln nicht ersichtlich. Die stärkeren Gaben von 300 kg K_2O/ha hatten meist ungünstig gegenüber der Gabe von 100 kg K_2O gewirkt. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. Abt. B. 385 bis 394. Berlin, Landw. Hochsch.) BERJU.

Walter Collins O'Kane, *Chemie in der Kontrolle der Pflanzenschädlinge. Neue Erfindungen und Zukunftsmöglichkeiten.* Sammelbericht über die Verwendung von *p-Dichlorbenzol*, *Schwefel*, *NaF*, *Hg-Salzen*, *OS₂* als Bekämpfungsmittel für Pflanzenschädlinge. (Ind. and Engin. Chem. 15. 911—13. Durham [N. H. J.]) GRI.

A. Buschmann, G. Ratmanow, J. Treugut, J. Kasperowitz und S. Witowsky, *Untersuchungen über den Eiweißbedarf der Milchkuh und den Einfluß eiweißreicher und eiweißarmer Fütterung auf die Menge und Zusammensetzung der Milch.* Fütterungsverss. an Kühen ergaben, daß die Proteinmenge im Futter der Milchkuh erheblich niedriger bemessen werden kann, als man bisher annahm. Zur Erzeugung von Milch braucht die Milchkuh neben einer Proteingabe von 0,20—0,25 kg auf 500 kg Lebendgewicht im Erhaltungsfutter nur noch so viel oder nur wenig mehr Protein, als in der Milch ausgeschieden wird, außer bei tragenden Kühen, die eine zur B. der Frucht erforderliche Proteinmenge benötigen. Auf 1 kg Milch sind bei Kühen der Niederungsrassen 40 g, bei Höhengschlägen bis zu 45 g u. gegen Ende der Lactation bis zu 50 g Eiweiß zu rechnen. Das Protein im Futter kann auch durch N-haltige, nichtproteinartige Stoffe mehr oder weniger ersetzt werden. Die Futtermittel wirken aber nicht allein durch den Nährstoffgehalt sondern auch in spezif. Weise durch besondere Eigenschaften, die sowohl den Milchertrag als auch die Zus. mehr oder weniger stark ändern; so wirken besonders Futterrüben milchtreibend, annähernd in gleichem Maße auch Kartoffeln, Sonnenblumenkuchen weniger gut als Baumwollsaatkuchen. — Bei Einhaltung eines bestimmten, verhältnismäßig niedrig bemessenen Maßes an Eiweiß kommen nicht nur Unterschiede im Stärkewert, sondern auch solche in den spezif. Wrkgg. der Futtergaben stärker zur Geltung als solche im Proteingehalt selbst. Eine auf die unterste Stufe des Möglichen herabgesetzte Eiweißgabe darf jedoch nur als Nothelf u. zeitweilige Maßnahme angesehen werden, etwa um über Perioden besonderer Eiweißknappheit ohne nennenswerte Einbuße an Erträgen hinwegzukommen, weil leicht der Gesundheitszustand der Tiere darunter leidet. — Die Fütterungsverss. ließen einen Einfluß der Fütterung auf den Fettgehalt der Milch deutlich, nicht aber auf den Proteingehalt erkennen. (Landw. Vers.-Stat. 101. 1—216. Riga, Chem. Techn. Hochsch., Versuchswirtschaft Peterhof.) GROSZELD.