

# Chemisches Zentralblatt.

1923 Band III.

Nr. 26.  
(Wiss. Teil.)

26. Dezember.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Ernest Rutherford, *Die Beziehungen der Elemente*. Übersicht über den heutigen Stand unserer Kenntnisse von der Atomkonst. der Elemente u. die da- durch gegebenen Beziehungen zueinander. (Journ. Inst. Metals 28. 3—17. 1922. Cambridge, Univ.) PETERS.

R. A. Millikan, *Gleitung in Gasen und das Reflektionsgesetz von Molekülen an den Oberflächen starker und flüssiger Körper*. Eine histor.-krit. Studie der Öltropfenmethode zur Best. der *Elektronenladung*, u. der *Gleitung* zwischen einem Gas u. der Oberfläche eines starren oder fl. Körpers. (Vgl. MILLIKAN, Philos. Magazine [6] 34. 1; C. 1918. I. 1.) Die Verss., bei denen der Wert der Elektronenladung durch die Tropfenmethode bestimmt wurde, ergaben nur dann übereinstimmende Resultate, wenn das Stokessche Gesetz durch den Faktor  $(1 + A \cdot l/a)$ , worin  $l/a$  das Verhältnis zwischen freier Weglänge u. Tropfenradius bedeutet, korrigiert wird. Im Anschluß an die klass. Verss. von KUNDT u. WARBURG ist die Gleitung  $\zeta$  definiert durch  $\eta/\varepsilon = \zeta$  ( $\eta$  die innere,  $\varepsilon$  die äußere Reibung). Die hydrodynam. Theorie gibt in erster Annäherung  $(1 + \zeta/a)$ , während die kinet. Theorie  $(1 + 0,7004 l/a)$  gibt für den Fall, daß alle Moll. von der Oberfläche diffus reflektiert werden. Die von CUNNINGHAM entwickelte Theorie führte zu einer numer. Konst. von 0,79, welcher Wert zu hoch ist, seitdem experimentelle Werte für  $A$  fast bis 0,70 erhalten worden sind. Die Methode auf Grund des Stokesschen Gesetzes u. die mit rotierendem Zylinder ergeben übereinstimmende Resultate. Es zeigt sich, daß die Werte von  $\zeta/l$  mit der Oberfläche variieren, z. B. von 0,70 für *Luft/Hg* u. 0,87 für *Luft/Öl* u. *Luft/Glas*, bis 1,07 für *Luft/frischer Schellack*. Sie variieren auch mit dem Gas, z. B. von 0,81 für  $H_2/\text{Öl}$  u. 0,82 für  $CO_2/\text{Öl}$ , bis 0,86 für *Luft/Öl* u. 0,90 für  $He/\text{Öl}$ . Für die diffuse Reflektion der Gasmoll. ergeben sich Werte, die bzgl. der Oberfläche von 0,79 für *Luft/frischer Schellack* u. 0,89 für *Luft/Glas* bis 1,00 für *Luft/Hg* u. bzgl. des Gases von 0,87 für  $He/\text{Öl}$  u. 0,895 für *Luft/Öl* bis 0,92 für  $CO_2/\text{Öl}$  u.  $H_2/\text{Öl}$  variieren (bei 23°). (Physical Review [2] 21. 217—38. California, Techn. Inst.) K. WOLF.

Leland Johnson Stacy, *Bestimmung der Gleitung für rauhe und glatte Oberflächen in Luft mittels der konstanten Abweichungsmethode*. (Vgl. vorst. Ref.) Die mittels der außergewöhnlich genauen Abweichungsmethode bestimmte Viscosität schwankt für niedrige Drucke, sofern die Gleitung an den Oberflächen nicht berücksichtigt wird. Die benutzte Apparatur besteht aus einer vakuumdichten Kammer, in der zwei konzentr. Zylinder so angeordnet sind, daß langsames Drehen des äußeren Zylinders stetige Abweichung des an einem Stahldraht hängenden inneren Zylinders herbeiführt. Für *Messingoberflächen* ergab sich nach Red. auf 23° u. 76 cm für die Gleitung  $\zeta$  der Wert  $66,15 \cdot 10^{-7}$ , der prakt. dem theoret. Minimum  $65,9 \cdot 10^{-7}$  nach MILLIKAN für eine vollständig zerstreue Oberfläche entspricht. Für mit *Schellack* bedeckte Oberflächen ergab sich  $97 \cdot 10^{-7}$  für eine frische Oberfläche, welcher Wert jedoch im Laufe der Zeit stetig abnahm, wahrscheinlich infolge des Rauherwerdens durch Oxydation. Die Luftviscosität bei 0,1 mm ist unter Berücksichtigung der Gleitung die gleiche wie bei atmosphär. Druck. Die Konstanz der für  $\zeta$  erhaltenen Werte beweist, daß die Gleitung un-

abhängig vom Druck ist. Bzgl. der Versuchstabellen sei auf das Original verwiesen. (Physical Review [2] 21. 239—49. Chicago, Univ.) K. WOLF.

Karl Skillman van Dyke, *Die Bestimmung der Viscosität und Gleitung von Luft und Kohlensäure nach der rotierenden Zylindermethode.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Prinzip der rotierenden Zylindermethode besteht darin, daß man die Viscosität eines Gases aus der Abweichung eines aufgehängten Zylinders gegen einen tortierten Faden erhält, wenn ein konzentr. Zylinder sich mit einer konstanten Geschwindigkeit dreht. Die Abweichung mißt den viscosen Zug, den der eine Zylinder auf den anderen ausübt, u. kombiniert in einem einzigen gemessenen Effekt sowohl die innere Reibung einer Gasschicht von bekannter Dicke wie die äußere Reibung zwischen Gas u. den 2 begrenzenden Oberflächen. Für die Viscosität von Luft ergab sich  $\eta_{23} = 1822,1 \cdot 10^{-7}$ ; für  $\text{CO}_2$ ,  $\eta_{23} = 1471,5 \cdot 10^{-7}$ , während die gefundenen Werte der Gleitung für rauhe u. glatte Oberflächen in Luft u.  $\text{CO}_2$  in Übereinsimmung sind mit den Messungen von STACY (vgl. vorst. Ref.) (Physical. Review [2] 21. 250—65. Chicago, Univ.) K. WOLF.

P. A. Levene und Henry S. Simms, *Berechnung isoelektrischer Punkte.* Aus der Definition des isoelekt. Punktes als derjenigen [H], bei welcher eine amphotere Substanz gleichstark als Säure u. Base dissoziiert ist, folgt:

$\alpha_{b1} C + \alpha_{b2} C + \alpha_{b3} C + \dots = \alpha_{a1} C + \alpha_{a2} C + \alpha_{a3} C + \dots$  oder  $\sum \alpha_b = \sum \alpha_a$ , worin  $C$  = Konz. des Ampholyten,  $\alpha_a$  die Ionisationsgrade der einzelnen Säuregruppen,  $\alpha_b$  diejenigen der einzelnen bas. Gruppen bedeuten. Daraus geht hervor, daß die Dissoziation beim isoelekt. Punkt (=  $J$ ) unabhängig ist von  $C$ . Die [H] einer reinen Lsg. des Ampholyten wird dagegen bestimmt durch die Gleichung:  $[\text{H}] + \sum \alpha_a C = [\text{OH}] + \sum \alpha_b C$ . Sie ist also abhängig von  $C$  u. daher nicht ident. mit  $J$ , ausgenommen wenn  $J$  mit der [H] des W. zusammenfällt. Auch in konz. Lsgg. des Ampholyten gleichen sich diese Unterschiede aus. — Vff. leiten dann die exakte Formel zur Berechnung von  $J$  für Ampholyte mit mehreren sauren u. bas. Gruppen ab, die bereits bei Anwesenheit von je 2 dieser Gruppen im Mol. zu einer komplizierten Gleichung 4. Grades führt. Man kann dieselbe jedoch wesentlich vereinfachen, ohne die experimentellen Fehlergrenzen zu überschreiten, wenn man sich auf das 1. Glied dieses Ausdrucks beschränkt. Die Gleichung nimmt dann folgende allgemeine Form an:

$$J = \sqrt{\frac{K_{a1} + K_{a2} \dots + K_{am}}{K_{b1} + K_{b2} \dots + K_{bn}}} K_w = \sqrt{\frac{\sum K_a}{\sum K_b}} K_w = \sqrt{\frac{\sum k_a}{\sum \frac{1}{k_b}}}$$

worin  $K_a$  die Dissoziationskonstanten der sauren,  $K_b$  die der bas. Gruppen,  $K_w$  die des Wassers sind u.  $k_b = K_w/K_b$  ist. — Zu dem gleichen Ausdruck gelangt man, wenn man von der andern Definition des  $J$  ausgeht, nach der  $J$  der Punkt der minimalen Dissoziation ist. Danach muß  $\frac{d \sum \alpha C}{d H} = \frac{\sum K_b}{K_w} - \frac{\sum K_a}{H^2} = 0$

sein u. der daraus für  $H$  berechnete Wert beim Einsetzen in die 2. Ableitung derselben ein positives Vorzeichen geben. — Bei manchen Ampholyten ist der isoelekt. Punkt nicht durch eine bestimmte [H] definiert, z. B. bei Glykokoll, Alanin, Leucin, die innerhalb der Grenzen  $p_H = 4,5-8$  in undissoziiertem Zustand existieren. In solchen Fällen schlagen Vff. vor, von einem isoelekt. Gebiet (statt Punkt) zu sprechen. Nur dann hat der Begriff isoelekt. Punkt eine prakt. Bedeutung, wenn  $p K_{a1}$  um weniger als  $4 p_H$ -Einheiten größer ist als  $p k_{b1}$ . (Journ. Biol. Chem. 55. 801—13. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research) OHLE.

Joseph Valasek, *Eigenschaften des Rochellesalzes in Zusammenhang mit dem piezoelektrischen Effekt.* (Vgl. Physical Review [2] 19. 478; C. 1923. III. 1196.) Vff. verfolgt die Temp.-Abhängigkeit verschiedener physikal. Eigenschaften des

Rochellesalzes von  $-30$  bis  $+30^\circ$ , um zu entscheiden, welche derselben mit dem piezoelekt. Effekt verknüpft ist, der zwischen  $-20$  u.  $-15^\circ$  rasch ansteigt u. ebenso rasch zwischen  $+25$  u.  $+30^\circ$  abnimmt. Es werden folgende Größen (nähere Best.-Methoden vgl. Originalabh.) festgestellt: 1. Die Brechungsindices in den drei kristallogr. Hauptrichtungen für  $6 \lambda$  ( $4554-6500 \text{ \AA}$ .); ihre Temp.-Abhängigkeit ist im untersuchten Intervall  $-70$  bis  $+40'$  linear (etwa  $= +59,10^{-8}$  für  $1^\circ$ ). 2. Die therm. Ausdehnung in den 3 Hauptrichtungen. Auch hier zeigt die D. normale Temp.-Abhängigkeit, 3. die spezif. Drehung einer wss. Lsg. des Salzes: sie ändert sich um weniger als  $0,4^\circ$  im Intervall von  $+4$  bis  $40^\circ$  u. läßt keine Umwandlung der molekularen Asymmetrie in diesem Bereich vermuten ( $\alpha_D^{25} = 25,9^\circ$ ), 4. die elektr. Leitfähigkeit: sie steigt von  $2 \cdot 10^{-14}$  1/Ohm cm bei  $-65^\circ$  auf  $5,4 \cdot 10^{-14}$  bei  $-20^\circ$ , zwischen  $-20^\circ$  u.  $+30^\circ$  hängt ihr Wert von der Stromrichtung ab, zwischen  $0$  u.  $20^\circ$  ist sie in der einen Richtung doppelt so groß wie in der anderen, über  $20^\circ$  steigt sie rasch an auf  $5 \cdot 10^{-10}$  1/Ohm cm bei  $43^\circ$ . Der Strom ist bei allen Temp., wenigstens bis zu  $10000$  Volt/cm proportional der angelegten Feldstärke, 5. die reversible elektr.-opt. Drehung: sie wird mit Verwendung polarisierten Lichtes von  $5737 \text{ \AA}$ . in der Feldrichtung gemessen u. ergibt bei  $20^\circ$  eine Drehung der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Achsen von  $1,7 \cdot 10^{-4}$  pro Einheit des Feldes, mit steigender Temp. sinkt sie rascher wie die DE., 6. ein pyroelekt. Effekt wird beobachtet, obgleich Rochellesalz als Typ eines einen solchen nicht aufweisenden Salzes gilt; er tritt in Richtung der  $\alpha$ -Achse bei gleichmäßiger Erhitzung auf, wechselt unterhalb der Zimmertemp. das Vorzeichen seines Temp.-Koeffizienten u. wird sehr beträchtlich. — Keine der untersuchten Eigenschaften zeigt somit eine der des piezoelekt. Effektes symbate Temp.-Abhängigkeit, so daß an einen Zusammenhang des letzteren mit elast. oder piezoopt. Konstanten zu denken ist. — Rochellesalz scheint, falls es der hemiedr. Klasse des orthoromb. Krystallsystems angehört, insofern eine Ausnahme von NEUMANN'S Prinzip der Symmetrie in der Krystalloptik zu bilden, als daß die meisten seiner elektr. Eigenschaften in Richtung der  $a$ -Achse von der Feldrichtung abhängen. Die Lage des infraroten Absorptionsbandes des Rochellesalzes errechnet sich aus der Dispersionsformel zu  $55 \mu$ . (Physical Review [2] 20 639-64. 1922. Minnesota Univ.)

FRANKENBURGER.

John G. Frayne, *Die reversible Induktivität von Rochellesalzkristallen und ihre Beziehung zur Frequenz und Temperatur*. (Vgl. vorst. Ref.) Unter reversibler Induktion wird in diesem Falle der Grenzwert des Verhältnisses zwischen Induktionsänderung u. Änderung der elektr. Feldstärke im Dielektricum verstanden. Nach VALASEK ist das Verhalten eines Rochellesalzkristalles im elektr. Felde dem von Eisen in einem magnet. Felde analog (Hystererisschleife). Entsprechend führt Vf. an Stelle der reversiblen Permeabilität ferromagnet. Substanzen, den Ausdruck „reversible“ Induktivität ein. Bzgl. der Versuchsanordnung u. den experimentellen Daten sei auf das Original verwiesen. (Physical. Review [2] 21. 348-59. Minnesota, Univ.)

K. WOLF.

D. L. Webster und A. E. Hennings, *Über das Eindringungsvermögen der Kathodenstrahlen in Molybdän*. (Vgl. WEBSTER, Physical Review. [2] 13. 302; C. 1921. I. 479.) Je tiefer ein Kathodenstrahl in eine Substanz eindringt, um so mehr werden die hierbei hervorgerufenen X-Strahlen vor ihrem Austritt von der Substanz absorbiert. Die Absorption ist also abhängig von der Tiefenwrkg. u. der gewählten Strahlenfrequenz. Vf. stellen sich die Aufgabe, die Absorption der austretenden Strahlen zu messen u. aus diesen Absorptionen die von den Kathodenstrahlen erreichten Tiefen angenähert zu berechnen. Vorliegende Methode besteht also darin, daß in dem beobachteten Spektrum nach einer Diskontinuität gesucht wird, die als ausschließlich herrührend von der Absorption interpretiert wird, u. hierauf die Anteile, die der Absorption durch Oberflächenunregelmäßigkeiten u. dem wirklichen

Eindringen zuzuschreiben sind, voneinander getrennt werden. Ist die Intensität des Emissionsspektrums eine stetige Funktion der Wellenlänge, die Absorptionsdiskontinuität  $\mu_k$ , das beobachtete Intensitätsverhältnis auf beiden Seiten der Diskontinuität  $R$ , so ist die logarithm. mittlere Tiefe des Eindringens  $\bar{x} = \mu_k^{-1} \cdot \log R^{-1}$  für Spannungen oberhalb des zur Strahlenanregung der Grenzabsorptionsfrequenz erforderlichen Minimums, das für *Mo* 20 KV beträgt (vgl. RICHTMEYER, *Physical Review*. [2] 18. 13; C. 1922. III. 226). Bzgl. der benutzten Versuchsanordnung u. der Auswertung der Versuchsdaten sei auf das Original verwiesen. Die zunehmende Schwierigkeit des Eindringens unterhalb des ersten Mikrons ist wahrscheinlich der Ablenkung der Kathodenstrahlen durch die Atome zuzuschreiben. (*Physical Review*. [2] 21. 301—11. Cal., Univ.)

K. WOLF.

**D. L. Webster** und **A. E. Hennings**, *X-Strahlenisochrome von Molybdän*. (Vgl. vorst. Ref. u. RICHTMEYER, *Physical Review*. [2] 17. 264; C. 1921. III. 757.) Das übliche X-Strahlenspektrum, die Ionisation als Funktion der Wellenlänge graph. darstellend, läßt sich nicht durch Energiegrößen interpretieren, da verschiedene Faktoren in heute noch unbekannter Weise von einer Wellenlänge zur anderen variieren. Im Falle der *Isochromen*, wobei die Intensität pro Kathodenstrahl für eine gegebene Wellenlänge als Funktion der Spannung aufgetragen wird, wird das Problem einfacher, weil die unbekannt Frequenzfaktoren sich auf einen Faktor beschränken lassen, der zwar unbekannt, wenigstens für jede einzelne Isochrome konst. ist. Jedoch sind auch in diesem Falle zwei Faktoren variabel, einerseits die Streuung der X-Strahlen, andererseits die Absorption einiger Strahlen in der Zielscheibe. Vf. stellen sich die Aufgabe, Korrelationsdaten für die Faktoren zu ermitteln, um hieraus Schlüsse über den Vorgang der Elektronenstöße u. der Strahlung zu ziehen. Es wird dieselbe Versuchsanordnung wie früher benutzt u. die X-Strahlung von *Mo* für Wellenlängen von 0,246—123 Å. untersucht. Nach Einführung der Korrekturen ergibt sich für die Isochromen, bis auf einen konkaven Teil, geradliniger Verlauf. Es wird eine empir. Gleichung für Isochromen angegeben, aus der eine Formel für die Strahlung einer verschwindend dünnen Zielscheibe abgeleitet wird. (*Physical Review*. [2] 21. 312—25. California, Univ.) K. WOLF.

**J. M. Cork**, *Charakteristische L-Absorption der X-Strahlen für die Elemente mit den Atomnummern 62 bis 77*. (Vgl. BOHR, *Ztschr. f. Physik* 9, 1; C. 1923. I. 625.) Bisher sind nur die L-Absorptionswellenlängen der Elemente mit den Atomnummern 55—60, 74 u. 78—92 bestimmt worden. Zu diesem Zwecke wurden Verbindungen von *Sm* (62), *Gd* (64), *Dy* (66), *Er* (68), *Yb* (70), *Ta* (73), *W* (74), *Os* (76) u. *Ir* (77) auf Filtrierpapier gefällt u. den X-Strahlen aus der W-Scheibe einer Coolidgeöhre ausgesetzt. Es wurden in jedem Falle die drei L-Absorptionsbanden zusammen mit den Emissionslinien des W photographiert, unter Benutzung eines Kalkapatkrystals, der mit konst. Winkelgeschwindigkeit rotierte. Die Wellenlängen u. Frequenzahlen dividiert durch die Rydbergsche Konst. sind tabellar. zusammengestellt; ferner werden die Energieniveaus im Atom entsprechend den aus Absorption u. Emissionsfrequenzen berechneten Absorptionsgrenzen mitgeteilt. Die gefundenen Dublettendifferenzen sind in guter Übereinstimmung mit den aus der Sommerfeldschen Formel berechneten Werten. Die Änderung der Differenzen  $L_2-L_1$ ,  $M_2-M_1$ ,  $M_4-M_3$  mit der Atomnummer wird durch die Sommerfeldschen Seriengleichungen gegeben. Diese Serien konvergieren nicht schnell für Elemente mit hoher Atomnummer  $Z$ . Für obige untersuchten Elemente lassen sich die experimentellen Daten durch die empir. Formel  $\Delta(\nu/N) = KZ^5$  hinreichend genau ausdrücken für folgende Werte von  $K$ :  $4,44 \cdot 10^{-8}$  für  $L_2-L_1$ ;  $1,97 \cdot 10^{-9}$  für  $M_2-M_1$ ;  $9,6 \cdot 10^{-9}$  für  $M_4-M_3$ . (*Physical Review* [2] 21 326—33. Michigan, Univ.) K. WOLF.

**A. M. Mosharrafa**, *Zur Quantentheorie des einfachen Zeemaneffekts*. (Vgl. SOMMERFELD, *Atombau u. Spektrallinien*, 2. Aufl., VI. § 5 [1921].) Vf. stellt sich

die Aufgabe, eine Theorie des einfachen Zeemaneffekts zu entwickeln, die dieselben allgemeinen Zügen wie die von EPSTEIN u. SCHWARZSCHILD für den Starkeffekt entwickelte aufweist. Der Unterschied zwischen vorliegender u. der Bohr-Sommerfeldschen Theorie besteht darin, daß die Beziehung zwischen der Bewegung des Atomes in Ggw. u. Abwesenheit des magnet. Feldes, wie sie die klass. Mechanik verlangt, von jener nicht angenommen wird, während sie in dieser von grundlegender Bedeutung ist. Vf. zeigt, daß, wenn an der ursprünglichen Form der eingeschränkten Quantenbedingungen festgehalten wird, sowohl in Ggw. wie in Abwesenheit des Feldes kein Unterschied zwischen den Energien der korrespondierenden statischen Bahnen in beiden Fällen u. folglich kein theoret. Grund für die spektrale Aufteilung besteht. Des weiteren wird gezeigt, daß die erweiterte Form der Quantenbedingungen zum einfachen Zeemaneffekt führt. Bezüglich der mathemat. Durchführung des Vorstehenden sei auf das Original verwiesen. (Proc. Royal Soc. London [Serie A] 102. 529—37. London, Univ.)

K. WOLF.

J. J. Hopfield, *Die Spektren von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff im äußersten Ultraviolett.* (Vgl. Physical Review [2] 18. 327; C. 1923. I. 1110.) Vf. untersucht die Spektren von  $H_2$ ,  $N_2$  u.  $O_2$ , die in besonders konstruierten, ölkühlten Capillarentladungsröhren bei hoher Strombelastung auftreten (bis zu 2,25 Kilowatt bei etwa 320 Milliampère Stromstärke). Zerlegung der Strahlung erfolgt in einem Vakuumgitterspektrographen, der mit demselben Gase wie die Entladungsröhre von geringem Druck gefüllt ist, da entgegen früheren Ansichten auch  $N_2$  u.  $O_2$ , nicht nur  $H_2$  im Ultraviolett zwischen 500 u. 1800 Å. nicht völlig undurchlässig sind; sie lassen selbst bei 30 mm Druck zwischen 1100 u. 1225 Å. noch Licht hindurch. Bei etwa 1 mm Druck, beim  $O_2$  bei 0,001 mm, werden die Linien bis zu 430 Å. photographiert. Während des Vers. ist für Zirkulation des Gases gesorgt. Aufnahme des Spektrums erfolgt auf besonders hergestellten (vgl. Originalabhandlung) ultraviolett empfindlichen Films; infolge der hohen Strombelastung kann die Expositionszeit auf wenige Min. bemessen werden, was eine Verschleierung des Films hintanhält.

Das  $H_2$ -Spektrum (1220—885 Å.) zeigt für kontinuierliche u. stoßweise Entladungen die gleiche Ultraviolettgrenze; es werden die Wellenlängen von 90 Linien unterhalb 1059 Å. bestimmt, die vermutlich dem Wasserstoff (reines, strömendes Gas) zuzuschreiben sind. Die Resonanzlinie ergab sich als in 4. Ordnung mit der  $H_\beta$ -Linie zusammenfallend; die hiermit sich ergebende Wellenlänge =  $1215,68 \pm 0,03$  Å. steht mit der Bohrschen Formel in Einklang. — Für  $N_2$  gibt die kontinuierliche Entladung in Gebieten von 1750 bis 835 Å. hauptsächlich das Bandenspektrum des  $N_2$ , das bis 1026 Å. reicht; 19  $\lambda$ -Werte für Banden unter 1385 Å. werden bestimmt, ebenso 50 neue, bei stoßweiser Entladung auftretende Linien (in 4 Spektrogrammen). — Für  $O_2$  werden die  $\lambda$ -Werte von etwa 100 neuen, zwischen 1863 u. 507 Å. bei stoßweiser Entladung auftretenden Linien in 6 Spektrogrammen gegeben; bei Anwesenheit von Hg-Dampf erhält Vf. etwa 15 Linien dazu, die bis 433 Å. reichen. — Eine Deutung LENARDS (1910) für die rings um einen Al-Funken in Luft entstehende Fluoreszenz hängt möglicherweise mit der Durchlässigkeit der Luft für Wellenlängen von 1000 bis 1400 Å. zusammen. (Physical Review [2] 20. 573—88. 1922. California Univ.)

FRANKENBURGER.

## B. Anorganische Chemie.<sup>2</sup>

A. Ll. Hughes und P. Lowe, *Intensitäten im Wasserstoffspektrum.* (Vgl. HUGHES, Philos. Magazine [6] 41. 778; C. 1921. III. 931.) Vf. untersuchten die Änderung der Linienintensitäten des  $H$ -Spektrums mit der Energie der erregenden Elektronen zwischen 29—110 Volt, bei konst. Druck u. Strom. Benutzt wurde eine Dreielektrodenröhre, die an Hand einer Skizze beschrieben wird. Die Spektren des

feldfreien Raumes zwischen Gitter u. Platte, angeregt durch verschiedene beschleunigende Potentiale, wurden auf dieselbe Platte photographiert u. die Schwärzung bestimmter Linien mit einem Mikrophotometer gemessen. Die Resultate werden in „DD.“ angegeben. Die Beziehung zwischen Dichte  $D$  u. Schwärzung  $O$  wird gegeben durch  $D = \log_{10} O$ . Eine Kalibrierung der Platten konnte nicht durchgeführt werden. Von den Serienlinien zeigt  $H_{\alpha}$  prakt. konstante  $D$ . für den gesamten Spannungsbereich, während  $H_{\beta}$ ,  $H_{\gamma}$ ,  $H_{\delta}$  an  $D$ . zunächst schnell, dann langsamer zunehmen u. konstanten Werte für höhere Elektronenenergie zustreben. Je höher die Termzahl, um so größer war die Änderung der  $D$ . Von den Linien des Sekundärspektrums nehmen  $\lambda\lambda$  6327, 6225, 6135, 6122, 6030 u. 6018 sehr schnell an  $D$ . ab, bei zunehmender Elektronenenergie, während  $\lambda\lambda$  5013, 4934, 4929, 4743, 4632 u. 4205 eine maximale  $D$ . zwischen 30–40 Volt erreichen u. dann schwächer werden, jedoch nicht so schnell wie die ersten 6 Linien. Da das Serienspektrum mit dem Atom u. das Sekundärspektrum mit dem Mol. verknüpft wird, schließen Vf., daß das Verhältnis dissozierender zu nichtdissozierenden Zusammenstößen rasch mit der Energie der bombardierenden Elektronen zwischen 29 u. 110 Volt wächst. Die Änderung der relativen Intensität der Serienlinien macht es wahrscheinlich, daß, je größer die Energie des Elektronenstoßes ist, um so mehr das Elektron im Atom sich nach einer entfernteren Bohrschen Bahn verschieben wird, wenn das Mol. dissoziiert. (Physical Review [2] 21 292–300. Kingston, Univ.) K. WOLF.

P. S. Olmstead, *Neues Beweismaterial für die Deutung der kritischen Potentiale in Wasserstoff*. Vf. trennt experimentell die bei der Unters. des  $H_2$  mittels der Elektronenstoßmethode erhaltenen Effekte in solche, die dem H-Atom, u. solche, die dem  $H_2$ -Mol. zuzuschreiben sind, indem in einer mit reinem  $H_2$  beschickten Ionisierungsröhre zwischen dem Glühfaden u. dem der Auffangelektrode gegenüberstehenden Netz ein Gitter aus Wolframdrähten eingeschaltet wird, bei dessen elektr. Erhitzung auf Weißglut der Bruchteil von durch Dissoziation gebildeten H-Atomen wesentlich ansteigt. Ferner trennt Vf. die lichtelektr., durch Bestrahlung der Auffangelektrode bewirkten Effekte von dem der Ionisierung durch Elektronenstoß, indem er die bei Verwendung einer scheibenförmigen Elektrode mit denen an einem dünnen als Elektrode dienenden Draht erhaltenen Ströme vergleicht. Die relativ kleine Oberfläche des letzteren läßt nur geringe lichtelektr. Effekte eintreten. Zwischen 10 u. 16 Volt werden 6 krit. Potentiale beobachtet u. unter Bezugnahme auf den schärfsten, bei 16 Volt liegenden Knickpunkt gemessen, indem jeder Knickpunkt als Schnittpunkt zweier Tangenten an die Kurve sich ergibt; dies hat eine Genauigkeit der relativen Werte von 2–3% zur Folge. Die derart experimentell bestimmte Lage der krit. Potentiale ist gut mit der auf der Quantentheorie fußenden Ansicht vereinbar. Strahlung des Atoms bei 10,1 u. 12,2 Volt (entsprechend den 2 ersten Termen der Lymanserie), Ionisierung des Mol. bei 11,5 Volt u. des Atoms bei 13,5 Volt, Dissoziation des Mol. u. Strahlung bei 12,9 Volt u. endlich Dissoziation des Mol. u. Ionisierung eines seiner Spaltstücke bei 16,0 Volt. Hieraus errechnet sich die zur Dissoziation des Mol. nötige Energie zu etwa 2,8 Volt. (Physical Review [2] 20. 614–30. 1922. Princeton, Univ., Palmer Phys. Lab.)

PRANKENBURGER.

O. S. Duffendack, *Entladungen niedriger Spannung in 2-atomigen Gasen*. I. Wasserstoff, Stickstoff und Jod. Nach Diskussion früherer Unters. schildert Vf. die mit einer einfachen, Zwei-Elektrodenröhre bei Verwendung sehr dichter Elektronenströme gemessenen Stromspannungskurven. Das Abreißpotential der in den mit reinem Gas gefüllten Röhren auftretenden Bogenentladung ist stets gleich dem Ionisierungspotential (16,3 bzw. 16,2 u. 14,6 Volt für die 3 Gase), das Bildungspotential des Bogens übersteigt das Abreißpotential um einen mit wachsendem Druck u. Glühfadentemp. zunehmenden Betrag. Im dissoziierten  $H_2$

(erhalten in einem hochehitzen Wolframzylinder) bildet sich beim Ionisierungspotential des Atoms = 13,7 Volt eine Entladung, bei günstig gewählten Bedingungen bereits beim Strahlungspotential = 10,0 Volt. Im dissoziierten I-Dampf bildet sich bei 12,1 Volt, unter bestimmten Bedingungen schon beim Ionisierungspotential = 10,2 Volt ein Bogen.  $N_2$  dissoziiert im Heizofen nicht merklich. Die erwähnten krit. Potentiale decken sich mit den bisherigen Bestat. bis auf  $\pm 0,2$  Volt; es gelingt, die den Atomen von den den Moll. zuzuschreibenden zu scheiden. Das  $H_2$ -Spektrum zeigt bei Erhitzung im Ofen auf 2500° die Serienlinien bereits bei 10,6 Volt, nicht aber die Banden, was für Zuordnung der Linien zum H-Atom, der Banden zum  $H_2$ -Mol. spricht. In  $N_2$  tritt bei Spannungen von 70–40 Volt ein helles Aufflammen auf, dessen Spektrum die positiven u. negativen Banden zugleich mit dem Wolframspektrum aufweist; es ist vermutlich auf B. von aktivem Stickstoff zurückzuführen. Bei 70 Volt erscheinen die ersten Linien 5006 u. 5003 Å u. bei 90 Volt 2 weitere, 5680 u. 5667 Å. Vf. gibt Gründe dafür an, daß die positiven Banden dem neutralen, die negativen dem ionisierten Mol. u. die Linien dem Atom zuzuordnen sind. In  $I_2$  treten die Bogenlinien, vor allem 4860 Å. mit Beginn der Entladung auf, die höheren Linien bei höheren Spannungen, ein Bandenspektrum erscheint nicht. — Neue negative Banden des  $N_2$  werden bei 5075, 5018 u. 4961 Å. festgestellt. (Physical Review [2] 20. 665–87. 1922. Princeton Univ., Palmer Phys. Lab.)

FRANKENBURGER.

David Stockdale, *Die kupferreichen Aluminiumkupferlegierungen*. (Vgl. Engineering 114. 396; C. 1923. II. 135.) Die allgemeine Gestalt des Diagramms ist bekannt (vgl. z. B. GWYER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 57. 113; C. 1908. I. 1033; GREENWOOD, Journ. Inst. Metals 19. 55; C. 1919. I. 213). Gleichmäßigkeit wird leicht erzielt, wenn (unter Holzkohlendecke) vor dem Zusatz des Al nur die größte Menge des Cu geschmolzen wird. Die Hitzeentw. durch Al beruht wahrscheinlich auf B. von  $Cu_2Al$  (12,44% Al). Die Legierungen mit 0–19,5% Al wurden von 1100° auf 800° in 20 Min. abgekühlt, die mit 8–15% Al von 200° über dem vermuteten Umwandlungspunkt sehr langsam abgekühlt u. dann abgelöscht. — Der E. des Cu (1085°) wird bis 3,5% Al proportional der Al-Konz. erniedrigt, bleibt dann kurze Zeit derselbe, sinkt schneller bis 8,3% Al u. 1031°, steigt zu einem flachen Maximum bei etwa 12,5% Al u. 1047° (etwas unbeständiges  $Cu_2Al?$ ) u. sinkt zuletzt gleichmäßig, möglicherweise mit einer kleinen Unregelmäßigkeit bei etwa 17,5%. Der Kurve der beginnenden liegt die der vollendeten Erstarrung sehr nahe. Eutekticalen bei 7,5–8,5% Al u. 1031°, 16,5–18% Al u. 1017°; über 18% Al Haltepunkt bei 868°. — Ätzen bei 0–11% Al nach Waschen mit A. durch 10%ig.  $(NH_4)_2S_2O_8$ -Lsg., über 11% Al durch verd.  $FeCl_3$ -Lsg. + HCl. — Cu löst bei gewöhnlicher Temp. 9,8% Al, bei 1030° 7,4%. Diese  $\alpha$ -Lsg. gibt leicht Zwillinge u. hat eine dem  $\alpha$ -Messing u. verschiedenen Sondermessingen sehr ähnliche Struktur. — Im Gebiet  $\alpha + \beta$  zeigt die Legierung mit 11% Al bei langsamem Abkühlen  $\alpha$  im Eutektoid, beim Ablöschen von 680° reines  $\beta$ . — Die feste Lsg.  $\beta$  (8,5–16,5% Al bei 1031–1017°, 11,9% bei 537°), eine von  $Cu_3Al$  mit Cu einer-, Al andererseits, zeigt martensit. oder sehr grob verzwilligtes Gefüge, dessen Individuen mit zunehmendem Al-Gehalt stark wachsen. Ablöschen macht diese Struktur besonders deutlich, wie bei 14% Al bei 900°, oder wandelt in eine andere Phase um, wie in  $\gamma$  bei 850°.  $Cu_4Al$  nimmt an der B. einer festen Lsg. nicht teil. Der Endpunkt der zweiten Eutekticalen bei 18% Al u. 1017°, die Senkrechte bis etwa 870° u. die gekrümmte Linie bis 16% Al bei 780° begrenzen das Gebiet der festen Lsg.  $\gamma$ , der wohl die Verb.  $Cu_4Al$  (17,6% Al) zugrunde liegt. — Das Gebiet  $\beta + \delta$  wird von den beiden Wagerechten bei 781° u. 16–13,5% Al einer-, 537° u. 16 bis 11,9% Al andererseits begrenzt. Der bei 286° u. 10% Al auftretende Haltepunkt, der bis 12% Al wächst u. dann verschwindet, hat nichts mit dem Verschwinden

der  $\beta$ -Lsg. zu tun. — Die Legierungen mit 10–16% Al sind nicht magnet. (Journ. Inst. Metals 28. 273–86. 1922. Cambridge, King's College.) PETERS.

A. J. Dempster, *Analyse von Kalium, Calcium und Zink mittels der positiven Strahlenmethode*. (Vgl. Physical Review [2] 19. 431; C. 1923. I. 639.) Die Isotopen von K, Ca u. Zn werden mittels des bereits beschriebenen App. bestimmt; die Methode beruht auf Best. der mittels eines konstanten Magnetfeldes durch einen festen Spalt in einen Faradayschen Zylinder abgelenkten Ladung als Funktion der beschleunigenden Spannung. Die Maxima der erhaltenen Kurven entsprechen den einzelnen Isotopen. Analog den Aston'schen Ergebnissen findet Vf. für K die At.-Gew. 39 u. 41, für reines Ca solche von 40 u. 44 u. für Zn 64, 66, 68 u. 70. Nach Behebung eines störenden Nebeneinflusses des elektr. Feldes ergibt sich als Intensitätsverhältnis der K-Isotopen 18 : 1, der Ca-Isotopen 70 : 1, was gut mit dem empir. At.-Gew. 39,10 u. 40,07 übereinstimmt. Es wird dargelegt, daß bei genügend exakter Best. der relativen Mengen aller Isotopen eines Elementes der Vergleich zwischen dem errechneten Mittelwert u. dem empir. At.-Gew. ein Maß für den „Packungseffekt“ oder die Abweichung der Geww. der Isotopen von den ganzzahligen Werten ergibt. (Physical Review [2] 20. 631–38. 1922. Ryerson Phys. Lab.) FRANKENBURGER.

L. Weber, *Die Struktur von ZnO*. Vf. wertete eine Aufnahme von SCHERRER mit Cu-Strahlung, nochmals aus. Bei  $a:c = 1:1,6077$ , D. 5,7 ergeben sich für das hexagonale Elementarparallelepiped mit  $a = 3,351 \text{ \AA}$  u.  $c = 5,226 \text{ \AA}$  2 Moleküle. Die Diskussion aller Möglichkeiten führt zu der von AMINOFF (Ztschr. f. Krystallogr. 57. 204; C. 1923. III. 1441) bereits bestätigten Bragg'schen Struktur. (Ztschr. f. Krystallogr. 57. 398–403.) SPANGENBERG.

Arthur W. Gray, *Volumenänderungen in Amalgamen*. (Vgl. Physical Review [2] 19. 405; C. 1923. I. 226.) Die Faktoren, die die dimensional Änderungen bedingen, die Erleichterung der Zusammenziehung durch einen größeren Sn-Gehalt u. die Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen  $Ag_3Sn$  u. Hg durch Anlassen (Altern) der zerkleinerten Legierung werden besprochen. (Metal Ind. [London] 22. 306–8. Milford [Delaware]) PETERS.

G. R. Levi und C. Cipollone, *Chloride des Kupfers und anderer Metalle*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. 38–42. Mailand, Kgl. Polytechnikum. — C. 1923. I. 358.) SPIEGEL.

H. A. Wilson, *Notiz über das Verhältnis von Masse zu Gewicht für Wismut und Aluminium*. Vf. konstatiert experimentell mittels der Eötvösschen Methode, daß für Bi u. Al das Verhältnis von Masse zu Gewicht innerhalb  $\frac{1}{1000} \%$  das gleiche ist. (Physical Review [2] 19. 73–77. 1922. Houston, Tex. Rice Inst.) FR.

G. R. Fonda, *Verdampfungsmerkmale von Wolfram*. Vf. untersuchte die Verdampfungsgeschwindigkeit  $m$  in  $\text{g/cm}^2/\text{Sek.}$  von W-Drähten bei  $2825^\circ \text{K}$ . Dieselbe ist im Vakuum unabhängig vom Durchmesser  $a$ ,  $\frac{1}{32}$ – $\frac{1}{4}$  mm, jedoch über  $40\%$  größer für fein- als für grobkörnige Drähte. Sie ist in Gasen entschieden niedriger als die im Vakuum u. zwar in  $N_2$  um 2–5%, in Ar um 1,3–3%, dabei zunehmend wenn der Durchmesser von  $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{15}$  mm abnimmt. Die mit den Drahtdimensionen verknüpfte Änderung bei Ggw. von Gas ist in Übereinstimmung mit der Langmuir'schen Theorie der Wärmeleitung für h. Drähte, nach der eine den Draht umhüllende stationäre Gasschicht, durch die die verdampften Atome diffundieren, vorausgesetzt wird. (Physical Review [2] 21. 343–47. Schenectady, General Electric Co.) K. WOLF.

L. W. Mc Keehan, *Die Krystalstruktur des Systems Palladium-Wasserstoff*. (Vgl. MAXTED, Journ. Chem. Soc. London 119. 220; C. 1921. III. 271; HULL, Physical Review [2] 17. 266; C. 1921. III. 198.) Die röntgenolog. Unters. von draht- bzw. blechförmigem Pd ergab die Anwesenheit von 2 Krystalstrukturen, die beide Würfelanordnung der Atome aufweisen. Die eine, bei reinem Pd, hat



einen Parameter von  $3,900 \cdot 10^{-8}$  cm, während die andere, bei mit  $H_2$  gesätt. Pd, einen Parameter zwischen  $4,000$  u.  $4,039 \cdot 10^{-8}$  cm besitzt, je nach dem Sättigungsgrad. Ein Wert in der Nähe von  $4,036 \cdot 10^{-8}$  cm entspricht wahrscheinlich der Verb. Pd<sub>2</sub>H, mit der D.  $10,76$  g/cm<sup>3</sup>. Alle bisherigen Daten lassen darauf schließen, daß der gesätt. Zustand instabil oder metastabil ist, bei Abwesenheit von freiem atomarem H; reines Pd ist in Ggw. von atomarem H instabil. Die Kristallstruktur erklärt die Änderungen des elektr. Widerstands. Literaturzusammenstellung 1900—1921 als Anhang. (Physical Review [2] 21. 334—42.) K. WOLF.

### D. Organische Chemie.

C. N. Riiber, *Das spezifische Gewicht des absoluten Alkohols bei 20° C.* (Tidskrift for kemi og Bergvaesen 1923. 12 S. Sep. vom Vf. — C. 1923. III. 1390.) REGLIN.

Olof Svanberg, *Über zwei Methylderivate der Acetonxylose.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1448; C. 1923. III. 907.) Bei der Methylierung von *Monoacetonxylose* wurde ein Prod. erhalten, aus dem sich zwei Methoxyderivate, eine *Monomethylacetonxylose* u. eine *Dimethylacetonxylose* isolieren ließen. Erstere Verb., wahrscheinlich *5-Methyl-1,2 acetonxylose*, ist linksdrehend u. verwandelt sich bei der Hydrolyse mit schwachen Säuren in einen rechtsdrehenden Zucker. Die zweite Verb., eine leicht bewegliche u. leicht destillierbare Fl., ist stärker linksdrehend als die Mono-Verb. u. gibt bei der Abspaltung der Acetongruppe einen recht schwach rechtsdrehenden Zucker; in schwach essigsaurer Lsg. zeigt sie mit Phenylhydrazin deutliche B. von Osazon, womit die 1,2-Stellung der Acetongruppe in der Monoverb. wahrscheinlich gemacht wird. Beide Methylacetonverb. werden von schwachalkal. Permanganat unter Entfärbung, Verschwinden der Phloroglucin-Rk. u. B. von reichlichen Mengen *Oxalsäure* fast gleich schnell oxydiert. — Experimentelles: Zur Darst. von *Diacetonxylose* werden 8 g Xylose, 250 ccm Aceton u. 7 ccm konz.  $H_2SO_4$  14—17 Stdn. bei Zimmertemp. geschüttelt, mit konz. NaOH neutralisiert, nach Abdampfen des Acetons mit PAe. ausgeschüttelt u. nach Abtreiben des PAe. im Hochvakuum abdestilliert. — Methylierung der Acetonxylose (mit  $CH_3J$  u.  $Ag_2O$ ) führt zu einem zwischen  $80$  u.  $120^\circ$  sd. Gemisch, aus dem die *Monomethylacetonxylose*,  $C_9H_{16}O_6$ , auskristallisiert, während die Diverb.,  $C_{10}H_{18}O_6$ , aus dem abdekantierten, fl. Teil durch fraktionierte Dest. im Hochvakuum gewonnen wird. *Monomethylacetonxylose*: F.  $78^\circ$ , Kp.<sub>0,5</sub>  $105-07^\circ$ ,  $[\alpha]^{18}_{Hg}$  gelb =  $-21^\circ$ ; in W. u. organ. Lösungsm. l. Drehung des entsprechenden Zuckers, *Monomethylxylose*,  $[\alpha]^{18}_{Hg}$  gelb =  $+41,95^\circ$ . — *Dimethylacetonxylose*: Kp.<sub>0,5</sub>  $78-80$ , in organ. Lösungsm. u. W. ll.;  $[\alpha]^{18}_{Hg}$  gelb =  $-43,3^\circ$ . *Dimethylxylose*:  $[\alpha]^{18}_{Hg}$  gelb =  $+23,7^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2195—99. Stockholm, Hochschule.) BUGGE.

P. P. Budnikoff, *Die Verzuckerung der Cellulose.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 35. 677; C. 1923. II. 696.) Vf. stellte sich die Aufgabe, bei der *Verzuckerung der Cellulose* ohne Eindampfen *Glucoselsg.* von größerer Konz. zu erhalten u. die  $H_2SO_4$  durch Ausscheidung aus der *Glucoselsg.* zu regenerieren. Filtrierpapier (ca. 1 g) wurde in  $72\%$ ig.  $H_2SO_4$  (7—8 ccm) gel., die Lsg. nach 3 Stdn. mit W. soweit verd., daß der  $H_2SO_4$ -Gehalt  $3\%$  nicht überstieg, die verd. Lsg. 2 Stdn. im Autoklaven bei  $120^\circ$  erhitzt u. die  $H_2SO_4$  durch  $BaCO_3$  ausgefällt. Analog wurde eine zweite Portion Filtrierpapier mit  $H_2SO_4$  behandelt, dann aber nicht mit W., sondern mit der aus der ersten Portion gewonnenen *Glucoselsg.* verd. u. analog der ersten im Autoklaven verzuckert u. s. f. Auf diese Weise wurde nach der 7. Verzuckerung die Konz. der Glucose auf das 4fache erhöht. Das Anwachsen des Glucosegehaltes erfolgt nicht proportional der Zahl der Verzuckerungen, da ein Teil der Glucose beim Erhitzen im Autoklaven mit  $H_2SO_4$  unter B. organ. Säuren zerlegt wird. Stellt man Glucose unmittelbar aus Holzmasse dar, so hängt

die Glucoseausbeute vom Pentosengehalt des Holzes ab, der zwischen 8 u. 30% schwankt; man muß dann im Vakuumapp. bei 60–65° verkochen. Zur Ausscheidung der  $H_2SO_4$  wurden Lsgg., die 1% chem. reine Glucose u. 3%  $H_2SO_4$  enthielten, in verschiedenen Anordnungen, bei denen Anode u. Kathode getrennt waren, der Elektrolyse unterworfen. Der Erfolg der Elektrolyse hängt von der Art des die Kathode umschließenden porösen Gefäßes ab. In einem Fall gelang es, 91,5%  $H_2SO_4$  abzuscheiden. Der Stromverbrauch zur Abscheidung von 1 kg  $H_2SO_4$  betrug im Mittel 7,215 KW. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 326–28. Iwanow-Wosnessensk, Polyt. Inst.)

BUGGE.

Franz Fischer, Hans Schrader und Alfred Friedrich, *Druckoxydation des Lignins*. In Fortsetzung früherer Verss. (FISCHER u. SCHRADER, Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle 5. 200; C. 1922. IV. 1064. FISCHER, SCHRADER u. TREIBS, Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle 5. 221; C. 1922. III. 1185) wurden je 500 g Lignin in 2 l 1,25 n.  $Na_2CO_3$ -Lsg. 16 Stdn. bei 200° u. 55 at. mit Luft oxydiert, zuerst mit einem Gasdurchgang von 35 l/Stde., nach 10 Stdn. mit 200 l/Stde.  $O_2$ -Gehalt der abziehenden Gase 0–6%,  $CO_2$ -Gehalt 16–14%. Dann 4 Portionen auf 3 l eingeeengt u. 69 Stdn. weiter oxydiert. Nach 50 Stdn. enthielten die abziehenden Gase 20%  $O_2$  u. 0,8%  $CO_2$ . Um ein Sauerwerden der Lsg. zu verhindern wurden nach 63 Stdn. noch 66,2 g festes  $Na_2CO_3$  zugegeben. Die entstandene rotgelbe Lsg. enthielt 12,81% des im angewandten Lignin vorhandenen C als l. organ. Substanz. — Durch Wasserdampfdest. der angesäuerten Lsg. wurde *Ameisensäure* (0,19% bezogen auf angewandtes Reilignin), *Essigsäure* (6,70%) und *Benzoessäure* (0,06%) abgetrennt. Die nicht wasserdampflichten Säuren wurden aus dem Salzrückstand nacheinander durch Ä. u.  $CH_3OH$  ausgezogen, in die Ba-Salze übergeführt u. diese in leicht, schwer u. unl. getrennt. Aus den ll. Ba-Salzen wurde durch HCl *Isophthalsäure* (0,05%) abgeschieden. Das Filtrat lieferte ein Säuregemisch, aus dem durch Cd-acetat eine *Benzoltricarbonsäure* abgetrennt werden konnte. Das aus den wl. Ba-Salzen isolierte Säuregemisch gab bei der Sublimation im Vakuum die Anhydride der *Bernsteinsäure* (0,20%), *Phthalsäure* (Spuren) u. *Trimellithsäure* (0,05%), deren Trennung durch die verschiedene Flüchtigkeit gelang. Die in W. unl. Ba-Salze wurden durch HCl in einen unl. Teil, in dem *Oxalsäure* u. *Fumarsäure* (0,08%) nachgewiesen wurden, u. einen l. getrennt. Aus letzterem wurden die Ca-Salze dargestellt; deren weitere Trennung erfolgte in: 1. Mit Kalkmilch in saurer Lsg. gefällte Ca-Salze: Oxalsäure (mit obiger Menge 1,11%). 2. Bis zur Erreichung schwach alkal. Rk. mit Kalkmilch gefällte Ca-Salze, deren Trennung der Reihe nach erfolgt a) in W. k. l. h. wl. Ca-Salze: *Pyromellithsäure* (0,23%,  $\beta$ ) in Essigsäure k. l. h. wl. Ca-Salze: *Benzolpentacarbonsäure*,  $\gamma$ ) in W. unl. Ca-Salze; aus den freien Säuren wurde über das  $NH_4$ -Salz *Mellithsäure* (0,38%), durch Sublimation *Benzoltricarbonsäure* (?) u. *Prennitsäure* (0,12%) u. aus dem Rückstand über das k. l. h. wl. Ca-Salz *Benzolpentacarbonsäure* (mit obiger Menge 1,65%) isoliert,  $\delta$ ) W. l. Ca-Salze, aus denen *Trimellithsäure* (?) (0,05%) u. durch weiteren Abbau des Säuregemisches mit konz.  $HNO_3$  *Hemimellithsäure* (?) (0,53%) isoliert wurde. Bei der Druckoxydation des Lignins wurden insgesamt 8,28% aliph. Säuren u. 3,12% Benzolcarbonsäuren erhalten. Die gegen die früheren Verss. geringere Ausbeute an Benzolcarbonsäuren führen Vf. u. a. auf den weiter getriebenen oxydativen Abbau zurück. (Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle 6. 1–21. 1921. Mülheim-Ruhr, Kaiser-WILHELM-Inst. f. Kohlenforschung; Sep. v. Vf.)

TROPSCHE.

Franz Fischer, Hans Schrader und Alfred Friedrich, *Vorläufige Mitteilung über die Druckoxydation des Holzes*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Entkräftung des Einwands, daß sich bei der Gewinnung des Lignins nach WILLSTÄTTER arom. Anteile aus aliph. Material erst gebildet haben, wurde Holz der Druckoxydation

unterworfen. Da Cellulose nach früheren Verss. (FISCHER, SCHRADER u. TREIBS, Ges. Abh. z. Kenntnis d. Kohle 5. 211; C. 1922. III. 1185) so gut wie keine Benzolcarbonsäuren liefert, so mußten ev. gebildete vom Lignin stammen. — Je 500 g mit A.-Bzl. (1 : 1) extrahiertes Kiefernägemehl wurden in 3 l 1,25-n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. 15 Stdn. bei 200° u. 55 Atm. oxydiert. Gasdurchgang 3 Stdn. lang 50 l/Stdn., weitere 12 Stdn. 200 l/Stde. 8 Portionen von 4 kg Lignin wurden auf 2,5 l eingeengt u. noch 26 Stdn. oxydiert. Bei der Aufarbeitung der grünlichgelben Lsg. haben sich Vff. auf die Isolierung der *Benzolpentacarbonsäure* beschränkt, die nach Abscheidung des größten Teiles von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. Oxalat durch das in der Hitze wl. Ca-Salz u. Überführung in den Methylester gelangt. Es wurden 9,35 g = 0,83% vom Lignin des Holzes nachgewiesen. Lignin nach WILLSTÄTTER u. ZECHMEISTER gab 1,65%. Diese Abweichung erklären Vff. durch die in beiden Fällen verschieden weit fortgeschrittene Oxydation, die beim Holz bereits einen Teil der Benzolpentacarbonsäure weiter abgebaut hat. (Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle 6. 22—26. 1921. Mülheim-Ruhr, Kaiser WILHELM-Inst. f. Kohlenforschung; Sep. v. Vff) TROPSCH.

Franz Fischer und Hans Tropsch, *Druckerhitzung und Alkalischemelze von Lignin*. 1. Druckerhitzung. 250 g Lignin (4,1% W., 6,3% Asche) wurden in einem Schüttelautoklaven mit 1250 ccm 10-n. KOH 3 Stdn. auf 300° erhitzt, wobei sich 45 l brennbares Gas bildeten. Das Rk.-Prod. gab bei der Wasserdampfdest. ein von 80—270° unter Hinterlassung eines Rückstandes sd. terpenartig riechendes Öl (74,0% C, 11,6% H, 0,6% vom Reilignin). Es konnten dann dunkelbraune *alkalunl. Rk.-Prodd.* (7,7%) abfiltriert u. aus dem Filtrat 38,6% zur Hälfte in Ä. l. *Huminsäuren* durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgefällt werden. Das Filtrat gab bei der Wasserdampfdest. 8,9% flüchtige Säuren (*Ameisensäure* u. *Essigsäure*) u. durch Ä.-Extraktion 10,1% in W. u. Ä. l. Prodd., darunter *Phenolcarbonsäuren*, sowie 1,2% *Adipinsäure*. Die Druckerhitzung mit 10-n. NaOH (5 Stdn. bei 250°) gab 16,9%  $\text{CO}_2$ , 16,2% alkalunl. Rk.-Prodd., 40,4% *Huminsäuren*, 8,9% flüchtige Säuren, 11,6% in W. u. Ä. l. Prodd. (darunter *Bernsteinsäure* u. *Phenolcarbonsäuren*), 3,7% *Oxalsäure*. Die B. von Adipinsäure einerseits u. von Bernsteinsäure u. Oxalsäure andererseits steht offenbar in einem gewissen Zusammenhang. — 2. Kalischmelze. Diese ergab die B. von huminsäureartigen Prodd. (35,5%), sowie von 14,9% mit Ä. extrahierbaren Prodd., die *Protocatechusäure* (vgl. HAGGLUND, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 7. 1; C. 1919. III. 186), sowie eine bei 260° noch nicht schm. kristallisierte Substanz mit schmutzgrüner, auf Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  rotbrauner  $\text{FeCl}_3$ -Rk. enthielten. (Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle 6. 271—78. 1921. Mülheim-Ruhr, Kaiser WILHELM-Inst. f. Kohlenforschung; Sep. v. Vff) TROPSCH.

Franz Fischer und Hans Tropsch, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Lignin*. Lignin reagiert sowohl mit konz. als auch verd.  $\text{HNO}_3$  unter B. stark saurer, ll., mit Pb-Acetat teils in saurer, teils in ammoniakal. Lsg. fällbarer Verb., die zu  $\frac{1}{4}$  aus Oxalsäure bestehen. Der B. dieser Abbauprod. geht die eines roten Körpers voraus, das sich als ein Nitroprod. erwies. 150 g Willstättersches Lignin wurden mit 1000 ccm 5-n.  $\text{HNO}_3$  übergossen, die lebhaftere Erwärmung durch Kühlen gemäßigt, nach dem Nachlassen der Rk. erwärmt, bis das gebildete *Nitrolignin* in allen Teilen eine gleichmäßig orangerote Färbung angenommen hatte, dann abgesaugt, zuerst mit 5-n.  $\text{HNO}_3$ , dann mit W. gewaschen u. an der Luft getrocknet. Gelbes, leicht zerreibliches Pulver. Ausbeute schwankend, bis 60%. Die Reinigung erfolgte durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in die gekühlte alkoh. Lsg. Das Nitrolignin fällt als gelber, leicht filtrierbarer, amorpher Nd. aus. L. in A., ll. in Aceton, swl. in Ä., spurenweise in W., unl. in O-freien organ. Lösungsmm. Geht nach längerem Waschen mit W. kolloid durchs Filter. Ll. mit dunkelbrauner Farbe in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. verd. NaOH. Bei 80° getrocknetes *Nitrolignin* nimmt aus der Luft W. auf. Analyse u. Mol.-Gew.-Best. in Phenol ergaben

die Formel  $C_{42}H_{37}O_{34}N_8$ . Es wurden 3  $OCH_3$ -Gruppen, sowie durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH u. Phenolphthalein 6 OH-Gruppen nachgewiesen. Das Nitrolignin gibt ein *Acetylprod.*, in dem 4  $COCH_3$ -Gruppen festgestellt wurden. Red. Vers. von Nitrolignin führten unter teilweiser Abspaltung von N zu braunen, in den meisten Lösungsm. unl., anscheinend weitgehend polymerisierten Prodd. Die leichte Nitrierbarkeit des Lignins wird als ein Beweis für seinen Phenolcharakter angesehen. (Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle 6. 279—83. 1921. Mülheim-Ruhr, Kaiser WILHELM-Inst. f. Kohlenforschung; Sep. v. Vf.) TROPSCH.

Hans Tropsch, *Notiz über die Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Lignin*. Lignin geht bei 3-std. Kochen mit  $SbCl_5$  u. etwas J in Lsg. Aus dem stark chlorhaltigen Reaktionsprod., dessen Hauptmasse bei  $200^\circ$  schm., konnte *Perchloräthan* u. anscheinend *Hexachlorbenzol* isoliert werden. (Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle 6. 301—2. 1921. Mülheim-Ruhr, Kaiser WILHELM-Inst. f. Kohlenforschung; Sep. v. Vf.) TROPSCH.

Frank Tutin, *Pektin und sein hypothetischer Vorläufer „Protopektin“*. (Vgl. VON FELLEBERG, Biochem. Ztschr. 85. 118; C. 1918. I. 515.) Bei seinen Arbeiten über Pektin (vgl. Biochemical Journ. 17. 83; C. 1923. I. 1617) kam Vf. zu der Ansicht, daß das „Protopektin“ nicht existiere u. daß die zu seiner Annahme führende Tatsache, daß nicht ganz reife Früchte einen Teil ihres Pektingehaltes in einer anscheinend unl. Form enthalten, teils durch Ggw. von in W. unl., aber in A. l. Stoffen zu erklären sei, teils durch die große Schwierigkeit, mit mechan. Mitteln eine hinreichende Zerkleinerung des unreifen Gewebes zu erzielen. Es ergab sich in der Tat, daß eine weit größere Ausbeute an Pektin erhalten wird, wenn das dünn geschnittene unreife Apfelfleisch erst mit k. A. erschöpft, zerrieben, mit A. gewaschen, nach Trocknen wieder möglichst fein zerrieben u. durch ein Sieb mit  $\frac{1}{200}$  Quadratzoll Maschenweite gesiebt, dann mit k. dest. W. erschöpft, nach Behandlung mit A. u. Essigester getrocknet, mit feinem Sande verrieben u. gesiebt u. diese Behandlung nach nochmaliger Erschöpfung mit W. wiederholt wurde. Wird dann mit Säure behandelt, so kann nur noch eine unbedeutende Menge Pektin extrahiert werden. Auch die großen Unterschiede, die CARRÉ (Biochemical Journ. 16. 704; C. 1923. II. 1261) im Pektingehalt verschiedenen alten Obstes gefunden hat, dürften sich durch den verschiedenen Zerkleinerungsgrad erklären, den die Beschaffenheit der Untersuchungsobjekte mit sich brachte. (Biochemical Journ. 17. 510—14. Long Ashton, Univ. of Bristol Res. Station.) SPIEGEL.

L. Francesconi und A. Ciurlo, *Neue Synthesen mittels Blausäure durch dunkle elektrische Entladungen. Das Verhalten des Pinens*. (Gazz. chim. ital. 53. 470—72. — 1923. III. 1264.) OHLE.

L. Francesconi und A. Ciurlo, *Synthesen mittels Blausäure durch dunkle elektrische Entladungen. Verhalten des Amylens*. III. (II, vgl. vorst. Ref.) Auch an *Amylen* lagert sich gasförmige HCN unter B. eines Nitrils u. eines Isonitrils an. Das Reaktionsprod. liefert nach der Verseifung *Amylamin*, eine Fettsäure von Buttersäuregeruch u. eine ketonartig riechende neutrale Substanz. (Gazz. chim. ital. 53. 521—22; Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. II. 34—35. Genua, Univ.) OHLE.

L. Francesconi und A. Ciurlo, *Synthesen der Amine mittels dunkler elektrischer Entladungen*. I. (Vgl. vorst. Ref.)  $NH_3$  lagert sich an Äthylen unter dem Einfluß dunkler elektr. Entladungen an unter B. von Äthylamin in einer Ausbeute von ca. 10%, bezogen auf das angewandte  $C_2H_4$ . Nachgewiesen durch die Isonitrilrk. u. isoliert als Chlorhydrat vom F.  $73^\circ$ . (Gazz. chim. ital. 53. 598—600. Genua, Univ.) OHLE.

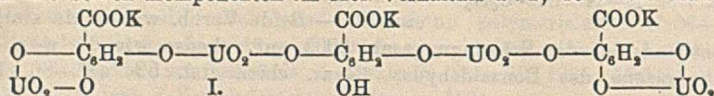
G. Rastelli, *Über einige Salze von wahrscheinlich m-chinoider Struktur*. Aus dem vergleichenden spektrograph. Studium des *m-Nitrophenylhydrazons des Benz-*

aldehyds in Aceton u. in Ggw. von Na-Äthylat u. des Tribromresochinons von LIEBERMANN u. DITTLER (LIEBIGS Ann. 196. 252) geht hervor, daß die intensiv grün gefärbte Lsg. der I. Verb. ein chinoides Na-Salz der Konst. I. enthält. — Beide Verb. weisen ein starkes Absorptionsband bei der Schwingungszahl 2000 auf, ebenso wie die o- u. p-Nitrophenylhydrazone des Benzaldehyds. (Gazz. chim. ital. 53. 485—86. Bologna, Univ.) OHLE.

S. C. J. Olivier, *Der Einfluß einiger Substituenten im Benzolkern auf die Beweglichkeit des Chlors in der Seitenkette mit Bezug auf das Problem der Substitution im Benzolkern*. III. (II. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 646; C. 1923. I. 908.) *p*-Chlormethylbenzoesäure,  $C_6H_7O_2Cl$ , dargestellt aus *p*-Aminotoluol über das Nitril u.  $\omega$ -Chlortolunitril, deren Verseifung in 2 Etappen über das Amid nach MELLINGHOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 3211) sich als vorteilhaft erwies. Aus A. F. 202,5 bis 203°. Die Geschwindigkeitskonstante der Cl-Abspaltung beträgt bei 83,1°  $k = 0,00258$ , bei 30°  $k = 0,000121$ . — *m*-Chlormethylbenzoesäure, Darst. analog; aus h. W. Krystalle, F. 137,5—138,5°;  $k_{83,1} = 0,00392 - 0,00373$ ,  $k_{30} = 0,000189$ . Die Darst. des o-Isomeren gelang nicht, da sich unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen augenscheinlich Phthalid bildet. — *p*-Jodbenzylchlorid,  $C_7H_6ClJ$ , konnte durch Chlorierung von *p*-Jodtoluol nicht gewonnen werden. Bei 150° starke Zers. auch bei Bestrahlung mit einer Quarzlampe. Es wurde daher folgender Weg eingeschlagen:  $J \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \rightarrow J \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br$  (aus A.; F. 79,5—90°)  $\rightarrow J \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$  (aus W., F. 72—73°)  $\rightarrow J \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$ ; aus dem Alkohol mit  $PCl_5$ . Aus A. Nadeln, F. 53—53,5°, wl. in A., ll. in Ä.;  $k_{87,7} = 0,0071 - 0,0074$ ,  $k_{30} = 0,000402 - 0,000427$ . — Die Darst. von *m*-Jodbenzylchlorid durch elektrol. Red. der *m*-Jodbenzoesäure u. Chlorierung des entstandenen Alkohols erwies sich als undurchführbar. Daher wurde der bei den *p*-Isomeren erprobte Weg eingeschlagen. — *m*-Jodbenzylbromid,  $C_7H_6BrJ$ , durch Bromierung von *m*-Jodtoluol bei 200°, aus PAe. Stäbchen, F. 50—50,5°, ll. in Ä., Chlf. u.  $CS_2$ , wl. in A., unl. in W. — *m*-Jodbenzylalkohol,  $Kp_{10} 154^\circ$  (im RICHTER, Lexikon der Kohlenstoffverb. III. Auflage, 637 ist angegeben  $Kp_{16} 165^\circ$ , der sich auf *m*-Cyanbenzylalkohol bezieht). — *m*-Jodbenzylchlorid,  $C_7H_6ClJ$ , Öl, das nach fraktionierter Vakuumdest. erstarrt zu einer kristallinen M. vom F. 26,5—27,5°, ll. in Ä., Chlf., A., PAe., unl. in W.;  $k_{87,6} = 0,00304 - 0,00299$ ;  $k_{30} = 0,000152$ . — *o*-Jodbenzylbromid. Aus PAe. F. 55—55,5°. — *o*-Jodbenzylalkohol, aus W. Nadeln, F. 59,5—90°, ll. in Ä., A., unl. in k. W. — *o*-Jodbenzylchlorid, F. 28,5—29,5°, ll. in Chlf., Ä., PAe., zl. in A., unl. in W.,  $k_{83,1} = 0,00446 - 0,00443$ ;  $k_{30} = 0,000248$ . (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 516—23. Wageningen.) OHLE.

L. Fernandes, *Komplexsalze der Gallussäure mit den Anhydriden  $MoO_3$ ,  $WO_3$  und  $UO_3$* . Aus 2 Mol. Na-, K- oder  $NH_4$ -Gallat u. 1 Mol.  $MoO_3$  entstehen die dunkelroten, in W. sl. Alkalisalze von der Zus.  $C_{14}H_6O_{12}Me_2Mo$ , beständig gegen verd. Säuren, während konz. Mineralsäuren zers. — Im Mol.-Verhältnis 1 : 1 bildet das Kaliumgallat mit  $MoO_3$  die Verb.  $C_7H_6O_7KMo$ , kastanienbraune Krystalle, weniger l. als die vorst. Verb. — *Tl-Salz*, grünlichgelbe, amorphe M., fast unl. in W., wl. in verd. Säuren. — *Ba-Salz*,  $C_{14}H_6O_{14}BaMo_3$ , hellkastanienbraun, ll. in W. Beim Aufbewahren in feuchter Luft Zers. unter Grünfärbung. — *Ni-Salz*,  $C_{14}H_6O_{14} \cdot NiMo_3$ , grünlichschwarzes Pulver. — Aus 2 Mol. K-Gallat u. 3 Mol.  $MoO_3$ , dunkelkastanienbraune Nadelchen,  $C_{14}H_4O_{16}K_2Mo_3$ . — Aus 2 Mol. K-Gallat u. 1 Mol.  $WO_3$ , Verb.  $C_{14}O_{13}H_6K_2W$ , dunkelkastanienbrauner, amorpher Nd., swl. in W. — Die Herst. einer Verb. dieser beiden Komponenten im Mol.-Verhältnis 1 : 1 gelingt trotz der leichten B. der vorst. Verb. Das gleiche Salz,  $C_7H_6O_7KW$ , wird auch bei der Umsetzung von K-Wolframat mit Gallussäure erhalten. — Aus 2 Mol. Gallussäure

u. 3 Mol. K-Wolframat nach kurzem Kochen der beiden Lsgg. brauner, amorpher Nd. der Zus.  $C_{14}H_4O_{16}K_2W_3$ , fast unl. in W. — Aus 2 Mol. Gallussäure u. 1 Mol. K-Pyrouranat Verb.  $C_{14}H_{12}O_8K_1U$ , leuchtenschwarze Krystallkrusten, sl. in W. — Löst man die beiden Komponenten im Mol.-Verhältnis 1:1, so erhält man neben



der vorst. Verb. einen Nd. der Verb. I. — Die Verb.  $C_7H_5O_7KU$  erhält man nur bei der Anwendung eines Überschusses von Gallussäure. — Das *K-Salz des Triuranyldigallats*,  $C_{14}H_4O_{16}K_3U_3$ , kann im reinen Zustand nur bei der Umsetzung der stöchiometr. Mengen Uranylsulfat u. Gallussäure durch Neutralisieren der h. Leg. gewonnen werden. Swl. in W. (Gazz. chim. ital. 53. 514–20. Florenz, Ist. di Studi Sup.) OHLE.

G. Bruni und T. G. Levi, *Ein Verfahren zur Herstellung der organischen Dithiosäuren*. (Vgl. BRUNI, India Rubber Journ. 64. 937; C. 1923. II. 261.) Das l. e. schon erwähnte Verf. wird unter Verwendung von gelbem Schwefelammonium ausgeführt. Zusatz von A. als Lösungsm. für die zu behandelnde Aldehyde ist zuweilen vorteilhaft, aber nicht notwendig. Außer schon bekannten Dithiosäuren u. Derivv. derselben wurden die folgenden dargestellt:

*Dithiosalicylsäure*,  $C_6H_4(OH) \cdot CS_2H$  (vgl. BLOCH, HÖHN u. BUGGE, (Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 473. 486; C. 1910. II. 1901. 1903). *Zn-Salz*, orangefarbene Krystalle (aus Xylol); *Pb-Salz*, pomeranzenfarbige Krystalle (aus Bzl.). — *Dithioanisssäure*,  $C_6H_4(OCH_3) \cdot CS_2H$  (l. c.); *Zn-Salz*, orangefarbene Krystalle (aus Aceton + W.); *Pb-Salz*, orangefarbene Krystalle (aus Toluol). *Disulfid*,  $[C_6H_4(OCH_3)CS_2]_2$ , rosensfarbene Krystalle (aus Aceton), F. 150 (nach BL. u. H. 161–163°). — *Dithioprotocatechusäure*,  $C_6H_3(OH)_2 \cdot CS_2H$ , dunkelrotviolett Öl; die Derivv. sind weniger beständig als bei den vorgenannten. *Zn-Salz*, rotbraun, l. in Aceton; *Pb-Salz*, rotbraune Krystalle, aus Aceton + W., schwärzt sich schnell. — *Dithiovanillinsäure*,  $C_6H_3(OH)(OCH_3) \cdot CS_2H$ , rote Krystallm. *Zn-Salz*, pomeranzengelbe Krystalle (aus Xylol); *Pb-Salz*, ebenso gefärbt (aus Aceton + W.). *Disulfid*, rote Krystalle (aus Aceton). *Dithioheliotropsäure*,  $CH_2 : O_2 : C_6H_3 \cdot CS_2H$ , rote krystallin. M. *Zn-Salz*, pomeranzenrote Nadeln (aus Bzl.); *Pb-Salz*, pomeranzenfarbige Krystalle (aus Toluol). *Disulfid*, gelbgrüne Krystalle, F. 146° zu dunkelroter Fl., l. in Aceton. — *Dithio-brenzschleimsäure*,  $C_6H_4O \cdot CS_2H$ , rotviolett Öl, viel beständiger als Dithiobenzoesäure. *Zn-Salz*, pomeranzenfarbige Krystalle (aus Bzl.); *Pb-Salz*, pomeranzenrote Krystalle (aus Toluol). *Disulfid*, purpurrote Krystalle (aus Aceton), F. 89,5–90,5°.

Wie andere Verbb. mit den Gruppen:  $C \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{---} \\ \text{S} \end{array}$  u.  $-C \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{---} \\ \text{S} \end{array}$  (vgl. BRUNI u. ROMANI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. I. 337; C. 1922. II. 482) sind auch die beschriebenen Zn Salze Beschleuniger der *Vulkanisation von Kautschuk* auch bei niedriger Temp., diejenigen von Dithiobenzoe-, -anis-, -heliotrop- u. -brenzschleimsäure ziemlich energ., dasjenige von Dithiovanillinsäure etwas schwächer, diejenigen von Dithiosalicyl- u. protocatechusäure schwach. Die Disulfide wirken sämtlich stärker als die entsprechenden Zn-Salze. Auch die Salze u. Disulfide aliphat. Dithiofettsäuren (Dithioessigsäure) haben ähnliche Wrkg. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 5–8. Mailand, Società Italiana PIRELLI.) SPIEGEL.

Hedley Duncan Wright und William Ogilvy Kermack, *Die Eigenschaften des kolloidalen Benzoeharztes*. Das Benzoeharzsol hat die Eigentümlichkeit, durch gereinigte Gelatine u. auch durch andere Eiweißstoffe, z. B. Oxyhämoglobin, bei großer Verd. (Gelatine 1:500 000) ohne Zusatz von Salz gefällt zu werden. Die hierzu erforderliche Konz. hängt von der [H] der Lsg. ab. Bzgl. der Fällung durch

Säuren u. den Einfluß der  $[H^+]$  auf die Fällung durch Salze gelten die von TARTAR u. GALEY (Journ. Americ. Chem. Soc. 44 2212; C. 1923. I. 389) für andere Sole ermittelten Regeln auch hier. Zum Schutze des Sols gegen Fällung sind erheblich größere Eiweißmengen als die fallenden erforderlich. Dies wird mit der elektr. Ladung der Teilchen in Verb. gebracht. Sie ist negativ, wenn zur Fällung ungenügende Mengen Gelatine zugefügt werden, positiv bei einem die Fällung hindernden Überschuß. Die fallende Wrkg. der Gelatine verschwindet plötzlich bei ihrem isoelekt. Punkt,  $p_H = 4,7$ , u. hier hat die Schutzwrg. ihr Minimum. Die fallende Wrkg. von Oxyhämoglobin verschwindet erst bei  $p_H > 6$ . Die Menge Salz, die zur Fällung erforderlich ist, wächst mit zunehmendem  $p_H$ ; darauf beruht wenigstens größtenteils die Verschiedenheit der erforderlichen Mengen von Salzen mit einwertigen Kationen. (Biochemical Journ. 17. 635—57. Ednburgh, Roy. Coll. of Physicians.) SPIEGEL.

P. J. Montagne, Über die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Ketone. 8. Mitteilung. Über die Substituierbarkeit von Bromatomen durch Wasserstoff in den Brombenzophenonen und deren Derivaten. (7. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 703; C. 1923. I. 927.) Bei der Einw. von alkoh. KOH auf 4-Amino-3,5-dibrombenzophenon entstehen 2 isolierbare Verb., das 4-Amino-3,5-dibrombenzhydrol u. das 4-Amino-3-benzophenon. Daraus geht hervor, daß gleichzeitig die beiden folgenden Rkk. verlaufen: 1. findet in einem Teil des Ausgangsmaterials die Red. des CO zu CHO statt, ohne daß das m-ständige Br dabei in Mitleidenschaft gezogen wird. — 2. vollzieht sich in einem anderen Teil der Austausch des einen m-ständigen Br durch H ohne Red. des CO. Im Zusammenhang mit den früheren Ergebnissen lassen diese Resultate darauf schließen, daß die Einw. der alkoh. KOH auf die verschiedenen Brombenzophenonderiv. nicht nach ein u. demselben Schema vor sich geht, sondern je nach der Zahl, der Art u. der Stellung der eingeführten Substituenten in verschiedener Richtung erfolgen kann. Vf. erörtert die Möglichkeit, daß der Br-Abspaltung eine Anlagerung des A. an das Benzophenonderiv. vorhergeht u. die Haftfestigkeit des Br von der Affinitätsbeanspruchung desselben in dieser Additionsverb. abhängt.

Versuche: 4-Aminobenzophenon,  $C_{13}H_{11}ON$ , durch Red. von Nitrobenzophenon in sd. A. unter langsamem Zusatz von  $SnCl_2$  (D. 1,195),  $Kp_{13}$  246°, aus verd. A. F. 122, 75°. — Bei der Einw. von alkoh. KOH auf diese Verb. wurde selbst nach 4-tägigem Erhitzen das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen. — 4-Amino-3-brombenzophenon,  $C_{13}H_{10}ONBr$ ,  $Kp_{11}$  241°, aus A. F. 157, 75°. Geht bei der Diazotierung in alkoh.  $H_2SO_4$  in 3-Brombenzophenon über; durch Umkrystallisieren aus PAe, Vakuumdest u. Umlösen aus A. gereinigt: F. 77°. Auch diese Verb. wird von alkoh. KOH bei 100° in 2 Tagen nicht angegriffen. — 4-Amino-3,5-dibrombenzhydrol,  $C_{13}H_{11}ONBr_2$ , durch Einw. von alkoh. KOH auf 4-Amino-3,5-dibrombenzophenon Trennung vom Ausgangsmaterial durch Krystallisation aus A., mechan. Auslesen der Krystalle u. weitere Fraktionierung aus A. Nadeln F. 149, 5°. 4-Amino-3-brombenzoyphenon, aus den alkoh. Mutterlaugen. Aus Bzl. F. 157°. — 4-Amino-3,5-dibrombenzhydrol wird durch alkoh. KOH bei 100° kaum verändert. — 2-Brom-4-oxybenzophenon,  $C_{13}H_9O_2Br$ , aus der Äthoxyverb. mit Eg. u. HBr, aus Bzl. + Bzn. Krystalle vom F. 114° (nach scharfem Trocknen),  $Kp_{13}$  260°. Wird durch alkoh. KOH in 2 Tagen kaum verändert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 499—510. Leiden, Univ.) OHLE.

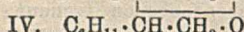
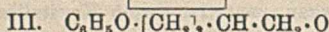
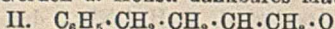
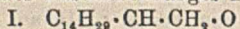
Remo de Fazi, Einige Bromderivate des Acenaphthens. (Gazz. chim. ital. 53. 499—504. — C. 1923. III. 1160.) OHLE.

Robert Kremann, Eugen Hönigsberg und Otto Mauermann, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. 41. Mitteilung. Die binären Lösungsgleichgewichte der isomeren Dinitrotoluole mit Aminen

bezw. Kohlenwasserstoffe. (40. vgl. Monatshefte f. Chemie 43. 335; C. 1923. III. 911.) 1,3,4-Dinitrotoluol gibt mit den folgenden Substanzen keine Verb. Die Eutektica der binären Systeme liegen mit Anilin bei  $-17^{\circ}$  u. 69% Anilin; mit p-Toluidin bei  $+11^{\circ}$  u. 41%; mit  $\beta$ -Naphthylamin bei  $33^{\circ}$  u. 28%; mit  $\alpha$ -Naphthylamin bei  $-10^{\circ}$  u. 54%; mit Acenaphthen bei  $39^{\circ}$  u. 30%; mit Anthracen bei  $55^{\circ}$  u. 2%; mit Fluoren bei  $37^{\circ}$  u. 29%. — Auch 1,2,6-Dinitrotoluol zeigt keine Neigung zur B. von Additionsverb. Die Eutektica liegen in den Systemen mit p-Toluidin bei  $18^{\circ}$  u. 55% p-Toluidin; mit  $\alpha$ -Naphthylamin bei  $7,5^{\circ}$  u. 62%; mit  $\beta$ -Naphthylamin bei  $45^{\circ}$  u. 24%; mit Anthracen bei  $54^{\circ}$  u. 6%; mit Fluoren bei  $46^{\circ}$  u. 30%; mit Acenaphthen bei  $46^{\circ}$  u. 27%. — Abweichend von diesen beiden Dinitrotoluolen ist das Additionsvermögen des 1,3,5-Dinitrotoluols sehr gut ausgeprägt. Mit Anilin bildet es eine Verb. im äquimolekularen Verhältnis, deren F. bei ca.  $46,5^{\circ}$  u. deren Eutektica mit Dinitrotoluol bei  $46^{\circ}$  u. 32% Anilin, mit Anilin bei  $-13^{\circ}$  u. 92% Anilin liegen. Auch im System mit p-Toluidin läßt sich die B. einer äquimolekularen Verb. nachweisen, jedoch geht der primären Abscheidung derselben entsprechende Kurvenast nicht durch ein Maximum. Ihr Eutekticum mit p-Toluidin liegt bei  $22^{\circ}$  u. 61% des Amins. Der Schnittpunkt des Dinitrotoluolastes mit demjenigen der Verb. bei  $25^{\circ}$  u. 50% p-Toluidin. — Mit  $\alpha$ -Naphthylamin äquimolekulare Verb. vom F.  $40^{\circ}$  u. 44% Amin, deren Eutektica mit Dinitrotoluol bei  $75^{\circ}$  u. 12% u. mit Naphthylamin bei  $40^{\circ}$  u. 87% Amin liegen. — Auch die Schmelzlinie des Systems mit  $\beta$ -Naphthylamin besteht aus 3 Ästen, von denen der mittlere, der primären Krystallisation einer Verb. der beiden Komponenten entsprechend, horizontal verläuft bei einer Temp. von  $53^{\circ}$  u. die beiden ansteigenden Äste bei einem Gehalt an 27 bzw. 40%  $\beta$ -Naphthylamin schneidet. Die Verb. ist also im Schmelzfluß weitgehend dissoziiert. Ihre Zus. entspricht wahrscheinlich der äquimolekularen Verb. — Mit Acenaphthen liegt eine äquimolekulare Verb. vom F.  $94^{\circ}$  mit 45,9% vor, deren Eutektica mit Dinitrotoluol bei  $72^{\circ}$  u. 15% Acenaphthen, mit Acenaphthen bei  $79^{\circ}$  u. 73% liegen. — Mit Fluoren u. Anthracen bildet 1,3,5-Dinitrotoluol keine Verb. — Die Eutektica liegen bei  $42^{\circ}$  u. 39% Fluoren bzw.  $76^{\circ}$  u. 14% Anthracen. — 1,2,4-Dinitrotoluol gibt mit p-Toluidin ebenfalls keine Verb., sondern lediglich ein einfaches Eutekticum bei  $15^{\circ}$  u. 50%. (Monatshefte f. Chemie 44. 65–81. Graz, Univ.)

OHLE.

Julius v. Braun,  $\alpha$ -Oxyde aus Aldehyden und Carbonsäuren. (II. Mitteilung.) (Vgl. v. BRAUN u. SCHIRMACHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1845; C. 1923. III. 1362.) Bei der Isomerisierbarkeit der Oxyde zu Aldehyden macht das Verf. dort Aldehyde zugänglich, wo man sie nicht aus Säuren oder Alkoholen fassen kann. Die Oxyde liefern weiter bei ihrem ausgesprochen starken Geruch ein für das Studium des Zusammenhanges zwischen Geruch u. Konst. dankbares Material.



(Mit W. Schirmacher):  $\alpha$ -Brompalmitinsäureester, durch Einw. von A. auf das Prod. der Einw. von Br u. P auf Palmitinsäure bei Wasserbadtemp.; Kp.<sub>11</sub> 224 bis  $227^{\circ}$ , wasserhell; Krystalle, F.  $27^{\circ}$ . — Gibt beim Erwärmen im Rohr mit etwas mehr als 2 Mol. 25%ig. Dimethylamin in Bzl.  $\alpha$ -Dimethylaminopalmitinsäureester,  $C_{29}H_{41}O_2N = C_{14}H_{29} \cdot \text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ; fast geruchlos; Kp.<sub>11</sub> 215–217°. Jodmethylat  $C_{21}H_{44}O_2\text{NJ}$ : aus A.-Ä., F.  $134^{\circ}$ . — Gibt in A. mit Na  $\beta$ -Dimethylaminocetylalkohol,  $C_{18}H_{39}ON = C_{14}H_{29} \cdot \text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ; Kp.<sub>11</sub> 210–213°; riecht schwach basisch. Jodmethylat (Tetradecylcholinjodid),  $C_{19}H_{43}ONJ$ , F. 199–200°; zll. in A., l. in W. — Gibt bei der Umsetzung mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  u. Dest. im Vakuum neben Trimethylamin u. Palmitinsäure Cetenoxyl,  $C_{16}H_{33}\text{O}$  (l.); Kp.<sub>11</sub> 175–180°; fast geruchlos; F.  $21$ – $22^{\circ}$ ; indifferent gegen Permanganat, Phenylhydrazin, Semi-



carbaid u. fuchsin-schweifige Säure;  $D_{20}^{20}$  0,8457;  $n_D^{20} = 1,4445$ ; Mol.-Refr. 75,56. Scheint mit  $H_2SO_4$  leicht zum Palmitinaldehyd isomerisiert zu werden, desgl. bei der Dest. — (Mit J. Osterroth):  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -phenylbuttersäureäthylester,  $C_{12}H_{15}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(Br) \cdot CO_2C_2H_5$ , riecht fruchtartig;  $Kp_{14}$  157°. Gibt beim Erwärmen mit Dimethylamin in Bzl.  $\alpha$ -Dimethylamino- $\gamma$ -phenyl-*n*-buttersäureester,  $C_{14}H_{21}O_2N$ ;  $Kp_{15}$  160°. Jodmethylat  $C_{15}H_{21}O_2N$ , aus Holzgeist, F. 125°. — Gibt bei der Red. mit Na u. A.  $\beta$ -Dimethylamino- $\delta$ -phenyl-*n*-butylalkohol,  $C_{12}H_{19}ON$ ; riecht schwach basisch,  $Kp_{12}$  172—173°. Jodmethylat (Phenyläthylcholinjodid)  $C_{13}H_{21}ONJ$ , ll. in A. u.  $CH_3OH$ , wl. in k., ll. in w. W., F. 155°. Gibt bei der Umsetzung mit  $Ag_2O$  u. Dest. im Vakuum neben Trimethylamin  $\beta$ -Phenyläthyläthylenoxyd,  $C_{10}H_{13}O$  (II.);  $Kp_{31}$  106—109°; riecht angenehm, an Rosen erinnernd; reagiert nicht mit Permanganat, fuchsin-schweifiger Säure, Semicarbaid;  $D_{20}^{20}$  1,0029;  $n_D^{20} = 1,5129$ ; Mol.-Refr. 44,35. Gibt beim Erwärmen mit 20%ig.  $H_2SO_4$  durch Umlagerung den Aldehyd, beim Erhitzen mit W. im Rohr auf 160—170° das Glykol  $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_2CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ ; riecht schwächer u. süßlich;  $Kp_{13}$  180°. — Das Oxyd gibt mit 2,5 Mol. Dimethylamin beim Erwärmen in Bzl. Dimethyl- $\delta$ -phenyl- $\beta$ -oxybutylamin,  $C_{12}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ ,  $Kp_{15}$  145—147°. Jodmethylat  $C_{13}H_{21}ONJ$ , F. 170°. — (Mit W. Münch):  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -phenoxy-*n*-buttersäureäthylester,  $C_{12}H_{15}O_3Br$ ,  $Kp_{12}$  179—180°. Gibt mit Dimethylamin in Bzl.  $\alpha$ -Dimethylamino- $\gamma$ -phenoxybuttersäureäthylester,  $C_{14}H_{21}O_3N$ ,  $Kp_{13}$  174°. Gibt mit Na u. A.  $\beta$ -Dimethylamino- $\delta$ -phenoxybutylalkohol,  $C_{12}H_{19}O_3N$ , fast geruchlos, unl. in W.,  $Kp_{14}$  186—187°. Sein Jodmethylat, das  $\beta$ -Phenoxyäthylcholinjodid,  $C_{13}H_{21}O_3NJ$ , wl. in k., ll. in h. A., F. 117°, gibt mit  $Ag_2O$  u. Dest. im Vakuum neben Trimethylamin  $\beta$ -Phenoxyäthyläthylenoxyd (III.), aber nicht rein. — (Mit W. Kaiser):  $\alpha$ -Bromcyclohexylessigsäureäthylester,  $C_{10}H_{17}O_2Br = C_6H_{11} \cdot CH(Br) \cdot CO_2C_2H_5$ , aus Cyclohexylessigsäure mit Br u. P u. Eingießen in eiskalten A.;  $Kp_{15}$  133—135°. Gibt mit Dimethylamin bei 100°  $\alpha$ -Dimethylaminocyclohexylessigsäureester,  $C_{12}H_{19}O_2N$ ;  $Kp_{13}$  123—124°; riecht schwach basisch. Chlorhydrat: F. 173—174° (Zers.). Wird reduziert zum  $\beta$ -Dimethylamino- $\beta$ -cyclohexyläthylalkohol,  $C_{10}H_{21}ON$ ;  $Kp_{13}$  124—136°. Jodmethylat: Cyclohexylcholinjodid,  $C_{11}H_{21}ONJ$ , aus A., F. 155—156° gibt mit  $Ag_2O$  u. Dest. neben Trimethylamin Cyclohexyläthylenoxyd,  $C_8H_{14}O$  (IV.);  $Kp_{14}$  63—65°; riecht sehr angenehm fruchtähnlich;  $D_{20}^{20}$  0,9359;  $n_D^{20} = 1,4518$ ; Mol.-Refr. 36,31. Wird durch  $H_2SO_4$  nur schwer isomerisiert. Gibt beim Erwärmen mit 2 Mol. Dimethylamin nur zum fünften Teil das Alkamin  $C_8H_{11} \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ , Jodmethylat, F. 191°. Gibt mit W. bei 170° das Glykol  $C_8H_{16}O_2 = C_8H_{11} \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH$ ,  $Kp_{13}$  150°, F. 43°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2178—85. Frankfurt a. M.)

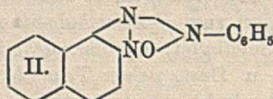
BUSCH.

Robert Kremann und Emmerich Janetzky, Das ternäre System Antipyrin-Coffein-Wasser. Ein Beitrag zur Kenntnis des Migräns. Vff. stellen zunächst die Kurven der primären Krystallisation der binären Gemische: Antipyrin-W. (II) u. Antipyrin-Coffein (I) dar. Im System I. tritt keine Verb. der beiden Komponenten auf. Eutekticum bei 103° mit 13% Antipyrin. Die Kurve des Systems II. läßt ebenfalls nicht das Auftreten von Verb. erkennen; das Eutekticum liegt bei -3,3° u. 37,5% Antipyrin. Die Antipyrinkurve weist einen Wendepunkt auf. Im System Coffein-W. tritt nur ein Eutekticum auf, das bei -0,4° mit 4% Coffein liegt, jedoch läßt der weitere Verlauf der Kurve, die zunächst steil, dann allmählich immer langsamer ansteigt, bis zu einem Knickpunkt bei 61° u. 31% Coffein, den Vff. als den Umwandlungspunkt des Coffeinhydrates in wasserfreies Coffein ansprechen. Die Wärmetönung sowie die Geschwindigkeit dieser Umwandlung scheint jedoch nicht erheblich zu sein, da sich auf den Zeitabkühlungskurven ein dieser Temp. entsprechender Haltepunkt nur undeutlich beobachten ließ. Ferner wurden die Schmelzkurven einer Anzahl ternärer, quasibinärer Mischungen untersucht u. zwar bei

konstantem Verhältnis Antipyrin-Coffein die Mischungen, 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 70/30 u. 60/40; bei konstantem Verhältnis Antipyrin-W. die Mischungen, 94/6, 79,8/20,2, 69,2/30,8, 59,6/40,4, 49,7/50,3, 39,5/60,5, 15/85, 29/6/70,4. Aus den so gewonnenen Kurven wurde das Raummodell konstruiert, das als Dreiecksdiagramm in der Ebene wiedergegeben wird. Dieses besteht aus 4 Feldern, in denen sich primär Antipyrin bzw. wasserfreies Coffein bzw. Coffeinhydrat bzw. Eis abscheiden. Diese Gebiete werden begrenzt durch 4 binäre eutekt. Linien, von denen sich 3 in dem ternären Eutekticum von Antipyrin, Coffeinhydrat u. Eis bei  $-4^{\circ}$  u. einem Gehalt von 60% W., 35% Antipyrin u. 5% Coffein schneiden. — Die im Migränin enthaltene geringe Menge Citronensäure erhöht die Löslichkeit des Antipyrins u. bewirkt dadurch eine geringe Verschiebung der Kurven. Jedoch wird dadurch die aus dem ternären Zustandsdiagramm abgeleitete Folgerung nicht beeinträchtigt, daß das Migränin im wesentlichen als ein Gemenge von Coffein u. Antipyrin aufzufassen ist, der Hauptsache nach bestehend aus dem fein kristallinen binären Eutekticum Coffein-Antipyrin, in das relativ kleine Mengen von primär abgeschiedenem Antipyrin u. des zuletzt abgeschiedenen ternären Eutekticums Coffein-Antipyrin-citronensaures Antipyrin eingebettet sind. (Monatshefte f. Chemie 44. 49—63. Graz, Univ.)

OHLE.

**G. Charrier und G. B. Crippa, Oxydation der o-Aminoazoverbindungen in essigsaurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd.** (Vgl. Gazz. chim. ital. 52 I. 261; C. 1922. III. 880.) Die Oxydation der o-Aminoazoverb. mit  $H_2O_2$  in Eg. führt zu den N-Oxyden der entsprechenden Triazololderiv. Als Zwischenprodd. sind die Oxyverbb. der Amine u. die sich von ihnen ableitenden Hydroxylamine anzunehmen. — Verss. mit **M. Agostoni.** o-Aminoazobenzol liefert: 1. *N*-Phenylazonitrosobenzol,  $C_{11}H_9N_3O$  (I), aus A. oder Lg. Nadeln, F.  $88^{\circ}$ . Oxydiert HJ u. wird durch HCl u.  $SnCl_4$  in *N*-Phenylbenzotriazol vom F.  $108-109^{\circ}$  übergeführt. — 2. o-Amino-p-oxazobenzol aus Bzl., F.  $158-159^{\circ}$ . — 1-Phenylazo-2-aminonaphthalin liefert *N*-Phenyl-

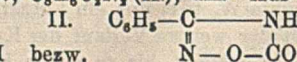
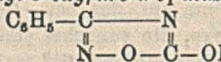
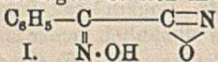


naphthoxytriazol,  $C_{16}H_{11}N_3O$  (II), aus A. Blättchen, F.  $146^{\circ}$ . Bei der Red. mit Zn-Staub u. Eg. entsteht *N*-Phenyl-1,2-naphthotriazol,  $C_{16}H_{11}N_3$ , vom

F.  $107-108^{\circ}$ . — 1-*p*-Tolylazo-2-aminonaphthalin liefert dagegen *N-p*-Tolyl-1,2-naphthotriazol vom F.  $148-149^{\circ}$ . — 1-*p*-Acetylphenylazo-2-aminonaphthalin liefert *N-p*-Acetylphenyl-1,2-naphthotriazol vom F.  $185^{\circ}$ . — 1-*p*-Chlorphenylazo-2-aminonaphthalin,  $C_{16}H_{11}N_3Cl$ , aus A. orangefelbe Nadeln vom F.  $116^{\circ}$ . Liefert mit  $H_2O_2$  in Eg. *N-p*-Chlorphenyl-1,2-naphthotriazol,  $C_{16}H_{10}N_3Cl$ , aus A. feine Nadeln vom F.  $186^{\circ}$ . (Gazz. chim. ital. 53. 462—69. Pavia, Univ.)

OHLE.

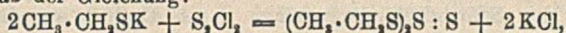
**G. Ponzio, Untersuchungen über Dioxime 12.** (11. vgl. Gazz. chim. ital. 53. 379; C. 1923. III. 1490.) Die in der vorigen Mitteilung für das durch Einw. von  $N_2O_4$  auf  $\alpha$ -Phenylglyoxim entstehende Prod. vorgeschlagene Formel des Nitriloxys des Oxims des Benzoylcyanids (I) wird durch weitere Umwandlungen gestützt. Beim Kochen mit Xylol oder bei der Behandlung mit Phenylhydrasin in Bzl. in der Kälte lagert es sich in 3-Phenyl-5-oxofuro-a-bi-diazol,  $C_8H_6O_2N_2$  (II), um. Aus A.



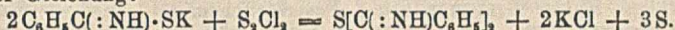
große Kristalle, aus W. feine Nadeln, F.  $202-203^{\circ}$ , ident. mit der Verb. von **TIE-MANN u. FALCK** (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 1475), ziemlich starke Säure, reagiert nicht mit Br, Phenylecyanat oder  $PCl_5$ . Ist weder acetylierbar, noch benzoylierbar. Unverändert l. in konz.  $H_2SO_4$ , in h. konz. HCl u.  $HNO_3$ . Na-Salz, krystallin. Pulver, l. in W.,  $CH_2OH$  u. A., sonst unl. Methyläther,  $C_8H_6O_2N_2$ , aus A. lange

Nadeln vom F. 116°, unl. in W., swl. in Lg., wl. in Ä., besser l. in A. u. Bzl. Wird leicht durch verd. Alkalien gespalten. Bei der Einw. von  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  auf I. entsteht *Methylphenylglyoxim*, u. zwar wahrscheinlich zunächst die labile  $\alpha$ -Form, die sich im Laufe des Isolierungsprozesses in die stabile  $\beta$ -Form umlagert u. als Ni-Salz abgeschieden wurde. — Das Nitriloyd wird durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nicht verändert (vgl. dazu WIELAND u. SEMPER, LIEBIGS Ann. 358. 36; C. 1909. I. 649). I. schließt sich also in seinem Verh. vollständig dem Oxyd des Benzonitrils an. (Gazz. chim. ital. 53. 507—13. Turin, Univ.) OHLE.

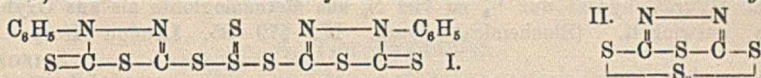
**Gopal Chandra Chakravarti**, *Die Wirkung von Schwefelmonochlorid auf Mercaptane*. Bei der Einw. von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  auf Mercaptan beobachtet man dieselben beiden Reaktionstypen wie bei der Einw. von Chlorpikrin (vgl. RAY u. DAS, Journ. Chem. Soc. London 121. 323; C. 1922. III. 1226). Echte Mercaptane, wie *Äthylmercaptan*, reagieren gemäß der Gleichung:



„potenzielle“ Mercaptane, wie *Thiobenzamidkalium*, dagegen unter Verlust von S gemäß der Gleichung:



*Thioacetanilid* wird vollständig zers. unter B. von Anilin, Eg. u. S. Die nachstehenden Verb. wurden dargestellt durch Einw. von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in P.Ae. auf eine Suspension der Alkalisalze der Mercaptane in Ä. — *Diäthyltetrasulfid*,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_4$ , goldgelbes Öl vom Kp. 210—212°. — *Diphenyltetrasulfid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}_4$ , gelbes Öl, l. in Ä., Chlf., Aceton, Bzl., unl. in A. — *Dithioäthyltetrasulfid*,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_8 = (\text{HS}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S})_2\cdot\text{S} : \text{S}$ , aus Nitrobenzol feine Kryställchen vom F. 126—128°. — *Dibenzyltetra-*



*sulfid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_4$ , aus A. Krystalle vom F. 48—50°. — *Di-2-thio-3-phenyl-2,3-dihydro-1,3,4-thiadiazol-5-tetrasulfid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_8$  (I), aus Chlf. + Bzl. Krystalle vom F. 131 bis 132°. Daraus mit  $\text{CH}_3\text{J}$  die Verb.  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}_8\text{N}_4\cdot 7\text{CH}_3\text{J}$ , aus Aceton + W. Krystalle, F. 124°. Verb.  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_8\cdot 7\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 114—116°. — *1,3,4-Thiadiazoltetrasulfid*,  $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2$  (II), bei 80° Zers. unter Schäumen, gelbes amorphes Prod., durchweg unl. — Verb.  $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2\cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , aus A., F. 114°. — *Di- $\beta$ -naphthyltetrasulfid*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{S}_4$ , aus Bzl. mit A. amorpher Nd. vom F. 82—85°. — *Thiobenzoensäure* gibt mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  einen krystallin. Nd. von *Dibenzoyldisulfid*. — *Thiocarbanilid*, liefert ein braunes amorphes, sehr S-reiches Prod. von noch unbekannter Zus. neben einer Verb.  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Cl}$  vom F. 248°. — *Pinacolylthiocarbamid* u. *Allylphenylthiocarbamid* wurden vollständig zers., ohne daß die Isolierung eines Reaktionsprod. gelang. Aus *Thioacetanilid* wurde Verb.  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2$  erhalten, Nadeln, F. 104°. (Journ. Chem. Soc. London 123. 964—68. Calcutta, Univ.) OHLE.

**H. Mark, K. Weissenberg und H. W. Gonell**, *Gitterbestimmungen mit Hilfe der Schichtlinienbeziehung*. Die von POLANYI aufgefundene Schichtlinienbeziehung gestattet, bei röntgenograph. Unterss. von Krystallgittern direkt Identitätsperioden also Abstände ident. Punkte im Gitter zu messen. Vf. untersuchen die nadelförmigen, prismat. Krystalle von  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ ,  $\text{C}_6\text{Br}_6$ ,  $\text{C}_6\text{I}_6$ ,  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{C}_2\text{I}_2$ ,  $\text{C}_2\text{I}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{J}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,  $(\text{COOH})_2$ , *Phthalsäureanhydrid* u. *Metaldehyd* u. stellen fest, daß sich in der Richtung der Nadelachse die kürzeste Periode des Gitters befindet.

Vf. messen mit Hilfe der Schichtlinienbeziehung einige Elementarkörper von niedriger Symmetrie direkt durch Drehung um die 3 Hauptachsen u. lesen die Identitätsperioden auf den Hauptachsen aus den erhaltenen Diagrammen direkt ab. Für *rhomb. S* sind die Abmessungen des Elementarkörpers in Übereinstimmung mit W. H. BRAGG (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 90. 191; C. 1915. I. 244)  $a = 5,34$ ;

$b = 6,46$ ;  $c = 15,27$ , das Achsenverhältnis ist  $a:b:c = 0,827:1:1,901$ , stimmt also mit dem goniometr. gemessenen überein. Durch Messung der Periode  $J_{[110]} = 8,30$  u. deren Berechnung aus  $a$  u.  $b$  zu  $8,34$  folgt, daß die Basis nicht zentriert ist u. BRAGGS Angabe eines rhomb. basisflächenzentrierten Elementarkörpers irrig ist. Aus der Größe des Elementarkörpers folgt, daß in ihm 16 Atome enthalten sind. Aus der Unmöglichkeit, aus 16 gleichwertigen Bestandteilen einen rhomb. einfachen Elementarkörper aufzubauen, folgern Vff., daß die S-Atome beim Gitteraufbau immer zu je 2, 4 oder 8 zu einem Mol. vereinigt sind. Für Harnstoff (vgl. Ztschr. f. Physik 16. 1; C. 1923. III. 613) finden Vff. die Identitätsperiode auf der tetragonalen Achse zu  $4,70 \text{ \AA}$ , die dazu senkrechte zu  $5,63 \text{ \AA}$ . Im Elementarkörper sind 2 Moll. enthalten. Das Mol. hat die Eigensymmetrie  $C_{2v}$ , ist also eben. Die Doppelbindung  $c=0$  liegt auf einer diagonalen Achse. Beim Hexamethylentetramin bestimmen Vff. durch Drehen der Würfelkante die Identitätsperiode  $[100]$  zu  $6,99 \cdot a$ . Aus den Schichtliniendiagrammen durch Drehen um die Flächen- u. Raumdiagonale ergibt sich, daß der Elementarkörper raumzentriert ist. Einzelheiten vgl. Dissertation H. W. GONELL. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 364–65. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.) LINDNER.

Herbert Eldon Roaf und William Arthur Merrett Smart, *Der Sauerstoffgehalt des Methämoglobins*. Durch vergleichende Verss. wird festgestellt, daß bei Zusatz von Säure (Essigsäure) zu Oxyhämoglobin in solcher Menge, daß die Überführung in Methämoglobin erfolgt, ca. die Hälfte derjenigen Menge  $O_2$  entbunden wird, die bei Einw. von  $K_3Fe(CN)_6$  resultiert. Das Ergebnis wird in Beziehung zu einer Beobachtung von BUCKMASTER (Journ. of Physiol. 48. Proc. XXV) gebracht, wonach Hydrazinhydrat nur  $\frac{1}{2}$  so viel  $N_2$  aus Methämoglobin als aus Oxyhämoglobin entwickelt. (Biochemical Journ. 17. 579–85. London Hosp. Med. Coll.) SPIEGEL.

P. Bertolo, *Über eine Acetylverbindung des Artemisins*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 618; C. 1923. III. 1575.) Während Artemisin mit Acetanhydrid nicht reagiert, liefert es beim Kochen mit  $CH_3COCl$  ein Monacetylderiv.,  $C_{17}H_{30}O_5$ , aus A. zitronengelbe Nadelchen F.  $200^\circ$ , unl. in W. wl. in Ä., Bzl., Lg., zl. in Chlf.  $[\alpha]_D^{25} = -52,6^\circ$  ( $98\%$ ig. A.,  $c = 1,47$ ), unl. in k. Alkalien u. Carbonatlsgg. in der Wärme mit rötlicher Farbe l., mit alkoh. KOH schöne Rotfärbung. — Oxim der Acetylverb.,  $C_{17}H_{21}O_5N$ , aus verd. A. Nadelchen F.  $188-189^\circ$ , l. in Ä., Chlf. u. Lg. — Hydrazon der Acetylverb.,  $C_{23}H_{25}O_4N_2$ , aus verd. A. seiden-glänzende, rötliche Nadeln F.  $145^\circ$ , durchweg wl. Bei der Verseifung der Acetylverb. mit alkoh. KOH wird Artemisin nicht regeneriert, sondern eine Säure, die aus verd. A. kristallisiert, F.  $220^\circ$  zeigt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. II. 76–79. Catania, Univ.) OHLE.

## E. Biochemie.

A. L. Herrera, *Biologische Bedeutung der Fluorsilicate*. Erörterungen über die Bedeutung dieser Verbb., die sich im wesentlichen an früher veröffentlichte Beobachtungen des Vfs. (C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 1015; C. 1919. III. 576. Gac. méd. catalana 57. 97; C. 1921. III. 663) anlehnen u. sonstige Angaben über V. von F-Verbb. in Organismen benutzen. (Atti R. Acad. dei Lincei, Roma [5] 32. 42–44. 1923.) SPIEGEL.

## I. Pflanzenchemie.

Hans Tropsch, *Notiz über den Ligningehalt von Laubblättern*. Aus abgefallenen Buchenlaubblättern konnten durch zweimalige Behandlung mit hochkonz. HCl  $48,1\%$  der organ. Substanz an Lignin isoliert werden, das  $4,15\%$   $OCH_3$  enthält. Bei der HCl-Behandlung war  $\frac{1}{2}$  des in den Blättern vorhandenen  $OCH_3$ ,

abgespalten worden. Das Buchenlaublignin hat dasselbe Aussehen wie das aus den Hölzern isolierte Prod. u. gibt wie dieses bei der Einw. von 5-n.  $\text{HNO}_3$  ein Nitroprod. (Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle 6. 289—92. 1921. Mülheim-Rubr, Kaiser WILHELM-Inst. f. Kohlenforschung; Sep. v. Vf.) TROPSCH.

## 2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

**Valeria Bambacioni**, Beitrag zur Kenntnis des Bildungsortes der organischen stickstoffhaltigen Substanzen in den Pflanzen. Sowohl die Wurzel als auch die oberird. Teile können organ. N-Verbb. synthetisieren, jedoch ist dieses Vermögen bei den Wurzeln stärker entwickelt. Behandelt man diese allein mit der Nährlsg., so ist ihr N-Gehalt beträchtlich größer als in den Fällen, wo mit den ganzen Pflanzen gearbeitet wurde. Daraus folgt, daß die in den Wurzeln gebildeten organ. N-Verbb. in die oberird. Teile abtransportiert werden. Versuchspflanzen: *Vicia Faba* u. *Ricinus communis*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. II. 108—10. Rom, Botan. Inst.) OHLE.

**Hans Schrader**, Über das Verhalten von Cellulose, Lignin, Holz und Torf gegen Bakterien. (Vgl. FISCHER, SCHRADER, FRIEDRICH u. SCHELLENBERG, Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle 5. 553; C. 1922. IV. 1044.) Bei vergleichenden Gärungsverss. mit reinem Filtrierpapier, Zeitungspapier, frischem u. altem Kiefernholz, vermodertem Eschenholz, *Sphagnum cuspidatum* u. Velener Torf in Abwesenheit u. in Ggw. von Nährlsgg. wurde bei Lignin u. Velener Torf keine Spur von Gärung beobachtet, während die anderen Materialien diese zeigten. (Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle 6. 173—76. 1921. Mülheim-Rubr, Kaiser WILHELM-Inst. f. Kohlenforschung; Sep. v. Vf.) TROPSCH.

## 4. Tierphysiologie.

**Fritz Edelmann**, Über den Einfluß des Cholesteringehaltes des Blutes auf die Wirksamkeit der Blutlipase. Durch Cholesterinzusatz wird die Lipase-Wrkg. sehr stark, oft vollständig gehemmt. Sowohl bei patholog. als auch bei physiol. erhöhtem Cholesteringehalt des Blutes wird die Tätigkeit der Blutlipase gehemmt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 35. 322—27. Freiburg i. B., Univ.) FRANK.

**Ernst Bloch und Ernst Oelsner**, Untersuchungen an menschlichen roten Blutkörperchen. (Vgl. Klin. Wechschr. 2. 1412; C. 1923. III. 686.) Vergleiche der Senkungsgeschwindigkeit in NaCl-Lsg. u. in Citratblut ergaben im allgemeinen für Carcinom einen niedrigen, für perniciöse Anämie einen hohen Senkungsindex. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 35. 404—15. Berlin, Krankenh. am Friedrichshain.) FRANK.

**Rudolf Mond**, Untersuchungen über den Zustand der Eiweißkörper des Plasmas und Serums. II. Mitteilung. Der Einfluß von NaCl und  $\text{CaCl}_2$ . (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 199. 187; C. 1923. III. 570.) Im Säurebindungsvermögen sind Unterschiede zwischen den labilen u. stabilen Eiweißfraktionen des Pferdeserums nicht zu beobachten. Das *Euglobulin* wird durch Salzzug irreversibel verändert. Das Säurebindungsvermögen der Serumeiweißkörper überwiegt im Gegensatz zum *Hämoglobin* das Basenbindungsvermögen. Der Einfluß von NaCl in physiol. Konz. auf Eiweiß-Lsgg. kommt darin zum Ausdruck, daß die H-Zahl auf der alkal. Seite vom isoelekt. Punkt zunimmt, auf der sauren Seite abnimmt.  $\text{CaCl}_2$  in äquivalenten Mengen veranlaßt auf der alkal. Seite vom isoelekt. Punkt eine weitere Steigerung der  $[\text{H}^+]$ , auf der sauren Seite hingegen wirkt es wie NaCl. Auch in Kombinationen von NaCl u.  $\text{CaCl}_2$  kommen diese Unterschiede zum Ausdruck, ähnlich auch in *Glykokoll-Lsgg.* (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 200. 422—28. Kiel, Univ.) FRANK.

**Edgar Wöhlisch und Karl Paschke**, Ein direkter Nachweis der spezifischen Rolle des Kalks bei der Entstehung des Thrombins. Durch Dialyse statt durch

Oxalatzusatz wurde eine Ca-Verarmung des Plasmas bezw. des Serums herbeigeführt. Die Hammarstenske Lehre von der spezif. Rolle der II. bezw. ionisierten Ca-Salze für die Blutgerinnung, insbesondere für die Phase der Thrombinentstehung, konnte in allen Einzelheiten bestätigt werden. (Klin. Wchschr. 2. 1930—32. Kiel, Univ.)

FRANK.

Ernst Bloch, *Untersuchungen über Urinlipase*. (Vgl. Klin. Wchschr. 2. 1318; C. 1923. III. 951.) Ausführliche Darstellung. Bei Übertritt von Blutbestandteilen in den Urin u. bei Leberkrankheiten tritt im Urin durch Chinin vergiftbare Lipase auf, anscheinend Serumlipase. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 35. 416—22. Berlin. Krankenh. am Friedrichshain.)

FRANK.

A. Jung, *Über die Löslichkeit der Harnsäure und ihrer Salze*. Der Einfluß der [H] auf die Löslichkeit der Harnsäure ist überaus groß, verschiedene Puffergemische ergaben weitgehend übereinstimmende Kurven, wobei bei den Salzen der Puffer-Lsgg. die Art des Alkalikations gleichgültig war. Na konnte mit K, in gewissen Grenzen sogar mit Ammonium vertauscht werden, ohne daß dadurch an den Resultaten etwas geändert wurde. Das Anion des Puffergemisches scheint nach den Ergebnissen der Acetat-Essigsäurereihe eine gewisse Rolle zu spielen. Es konnte ferner gezeigt werden, daß wie für die Harnsäure als Ausgangsmaterial auch für das *Mononatriumurat* als primärer Bodenkörper das Massenwirkungsgesetz Gültigkeit besitzt, bei letzterem bleiben noch Einzelheiten zu klären. Es gelang ferner, in rein wss. Salz-Lsgg. Harnsäuremengen nachzuweisen, die die höchsten im Harn aufgefundenen Werte übersteigen, so daß eine Begünstigung der Löslichkeit durch Kolloide im Harn bei 37° nicht mehr postuliert zu werden braucht. Im Harn kann um so mehr Harnsäure gel. sein, je größer die [K] ist im Verhältnis zur [Na]. Die Verss. ergaben weiter, daß die Zufuhr von alkal. Wässern die Ausscheidung des Na-Urats nicht nur nicht steigern, sondern sogar verringern kann, weil mehr Alkali im Harn ausgeschieden wird u. gerade die höhere Alkali-Konz. im Harn dessen Lösungsvermögen für Harnsäure herabsetzt. (Klin. Wchschr. 2. 1889. Basel, Univ.)

FRANK.

Hedley Duncan Wright und William Ogilvy Kermack, *Der Mechanismus der Fällung von kolloidalem Benzocharz durch Rückenmarksflüssigkeit*. (Vgl. Biochemical Journ. 17. 635; C. 1923. III. 1642.) Entsprechend den Feststellungen über den Einfluß von Gelatine u. Oxyhämoglobin auf die Fällung des Benzocharzols (I. c.) beruht die Fällung in n. u. patholog. Rückenmarksfl. im 7. u. 8. Röhrchen bei der Methode von GUILLAIN, LAROCHE u. LECHELE (C. r. soc. de biologie 83. 1077; C. 1920. IV. 582) auf der Fällung der negativ geladenen Benzocharzteilchen durch das positiv geladene Eiweiß. Damit eine Fällung eintritt, muß  $pH < 4,7$  sein. Die Verschiedenheiten im Fällungsgrade u. in der Zahl der Röhrchen mit Fällung hängt von dem relativen Eiweißgehalt u. dem Pufferungsgrade der Fl. ab. Die bei den ersten 5 Röhrchen in Fl. von Fällen allgemeiner Paralyse auftretende Fällung hängt aber nicht mit vermehrtem Gehalte an n. Eiweiß zusammen, ist vielmehr der Ggw. eines abnormen Bestandteils zuzuschreiben, der eine in n. Rückenmarksfl., in Serumglobulin u. -albumin nicht vorhandene Fällungszone bei  $pH = 5$  bis 7—8 bedingt. Wenn überhaupt Eiweiß, müßte es ein solches vom isoelekt. Punkt bei  $pH = 8$  sein. (Biochemical Journ. 17. 658—67. Edinburgh, Roy. Coll. of Physicians.)

SPIEGEL.

J. B. Pincus und Benjamin Kramer, *Vergleichende Untersuchungen der Konzentration verschiedener Anionen und Kationen in der Rückenmarksflüssigkeit und im Serum*. Die Befunde von DEPISCH u. RICHTER-QUITTNER (Wien. Arch. f. inn. Med. 5. 321; C. 1923. III. 1179) erwecken teilweise Zweifel bzgl. Exaktheit der Bestst. Vff. bestimmten bei 3 n. u. 10 kranken Personen sowohl im Serum wie in der Spinalfl. Na, Ca u. K nach KRAMER u. TISDALL, P nach BRIGGS's Modifikation

des Verf. von BELL u. DOISY, Cl nach WHITEHORN u. CO<sub>2</sub> nach VAN SLYKE u. CULLEN. Die Konz. an Ca betrug in Spinalfl. 40—50% von derjenigen des Serums, die an anorgan. P war in jener viel kleiner, die an Cl viel höher als im Serum derselben Person, die an K stets geringer, an Na u. CO<sub>2</sub>H' wesentlich gleich. Diese Verhältnisse sind meist bei Kranken die gleichen wie bei Gesunden. Nur bleibt die Ca-Konz. in Spinalfl. recht konstant, selbst bei Abnahme im Serum, die Konz. an anorgan. P sehr niedrig, unabhängig von der Konz. im Serum. Die Unters. der Gleichgewichte weist darauf hin, daß bei den Verschiedenheiten das Donnanse Membrangleichgewicht eine Rolle spielt. (Journ. Biol. Chem. 57. 463—70. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ. u. Hosp.) SPIEGEL.

**Barnett Sure, Aminosäuren in der Ernährung. VI. Die Natur des Ergänzungswertes eiweißfreier Milch gegenüber dem Gesamteiweiß der Milch.** (V. vgl. SURE u. O'KELLY, Journ. Metabol. Res. 3. 365; C. 1923. III. 1328.) In einer Kost mit 10% Gesamteiweiß zeigte *Lactalbumin* keinen Ergänzungswert gegenüber *Casein*. Wurde eiweißfreie Milch in Höhe von 28% der Nahrung als Ersatz der vorher gegebenen 4% Salzmischung u. 24% Dextrin gegeben, so zeigte sie erheblichen Ergänzungswert. Da 0,4% *Cystin* ähnlich wirkten, so ist anzunehmen, daß die Wrkg. der eiweißfreien Milch nicht einem höheren Werte der darin enthaltenen Salze, sondern dem Gehalte an *Cystin* oder an Verbb., die der Organismus leicht darin umwandeln kann, zu danken ist (vgl. Journ. Biol. Chem. 43. 457; C. 1921. I. 41). Der Wert der 28% eiweißfreie Milch enthaltenden Kost kann durch Spuren (0,4%) *Tyrosin* noch weiter erhöht werden, so daß auch diesem ein besonderer, durch den Gehalt der in der Grundkost vorhandenen 8% *Casein* noch nicht ausgeschöpfter Wert für das Wachstum zuschreiben ist. (Journ. Metabol. Res. 3. 373—82. Fayetteville, Univ. of Arkansas.) SPIEGEL.

**Barnett Sure, Aminosäuren in der Ernährung. VII. Weitere Untersuchungen über die Ursache der mangelhaften Ernährungseignung der Eiweißstoffe der Georgia-Sambohne (*Stilzilobium Deeringianum*.)** (VI. vgl. vorst. Ref.) Daß der Mangel an *Cystin* in den Proteinen der Sambohne deren Nährwert für wachsende Ratten beschränkt (vgl. Journ. Biol. Chem. 50. 103; C. 1922. I. 766), wird durch neue Versuchsreihen erwiesen. Die von FINKS u. JOHNS (Amer. Journ. Physiol. 57. 61; C. 1922. III. 563) als alleinige Ursache des mangelhaften Wachstumserfolges angenommene schlechte Verdaulichkeit läßt sich allerdings durch Autoklavieren beheben. Eine Nahrung mit 40% hülsenhaltigem Bohnenmehl nach dieser Behandlung ergab an Stelle des mit dem rohen Bohnenmehl festgestellten Gewichtsverlustes eine gute Gewichtserhaltung. Wurden nun noch 9% *Casein* zugegeben, so war das Wachstum ausgezeichnet u. trat auch teilweiser Erfolg in der Fortpflanzung ein. Dieser war aber noch wesentlich besser, wenn noch 0,4% *Cystin* zugefügt wurden. Es wirkt nicht auf die Fortpflanzungsfähigkeit an sich, da in dieser Hinsicht die hierfür ungeeigneten Milcheiweißstoffe auch in Ggw. von Lysin nicht mit *Cystin* wirksam gemacht werden konnten. Lysin scheint also Milch- u. Bohneneiweiß für das Wachstum zu ergänzen, während Gemüseeiweiß die Fortpflanzung fördert. Es soll nicht behauptet werden, daß *Cystin* der einzige im Bohneneiweiß mangelnde Stoff sei. — Für den Vergleich der jetzigen Verss. des Vfs. mit den früheren ist zu beachten, daß hülsenfreies Samenmehl der Bohnen 27,5%, hülsenhaltiges nur 20% N enthielt. — Die Ergebnisse von FINKS u. JOHNS sind nicht direkt vergleichbar, weil sie mit den isolierten Globulinen des Samens arbeiteten u. außerdem durch Zugabe von eiweißfreier Milch fremden N u. wahrscheinlich auch *Cystin* oder gleichwertige Stoffe (vgl. vorst. Ref.) in die Nahrung einführten. (Journ. Metabol. Res. 3. 383—91. Fayetteville, Univ. of Arkansas.) SPIEGEL.

**Vladimir Korenchevsky und Marjorie Carr, Der Einfluß der Vorgeburts-Fütterung des Elternratten auf Zahl, Gewicht und Zusammensetzung der Jungen bei**

der Geburt. (Vgl. KORENCEVSKY u. CABR, Biochemical Journ. 17. 187; C. 1923. III. 687.) Außer Zahl u. Gewicht wurden Ca, P u. N im Körper der Jungen nach verschiedener Ernährung der Eltern bestimmt. Die Ernährung des Vaters zeigte sich ohne jeden Einfluß. War die Mutter vor u. während der Trächtigkeit mit einer Überschuß an fettl. Vitamin enthaltenden Kost ernährt, so war die Nachkommenschaft an Zahl u. Gesamtgewicht, nicht aber Einzelgewicht derjenigen bei gewöhnlicher oder an Vitamin armer Kost überlegen. Im letzten Falle wurden viele Junge tot geboren. Im Gehalt an W., Ca, P u. N fanden sich bei den Jungen nach Vitaminmangel ein wenig höhere Zahlen. Der früher (l. c.) beobachtete Einfluß der Nahrung auf das Skelett der Jungen in späterem Alter kann daher nicht auf Unterschiede in der P- u. Ca-Reserve zurückgeführt werden, sondern nur auf verschiedene Speicherung von Vitamin in den Föten. (Biochemical Journ. 17. 597—99. London, LISTER Inst.) SPIEGEL.

Louis Gross, *Die Wirkungen an Vitamin mangelhafter Ernährungsformen auf das Adrenalingleichgewicht im Körper.* Bei der Ratte konnten unter des Vitamins B ermangelnder Nahrung keine wesentlichen Veränderungen des Adrenalingleichgewichtes, d. h. der Beziehungen zwischen Adrenalinvorrat, Drüsengewicht u. Körpergewicht, festgestellt werden. Die auftretenden Abweichungen können auf Grund allgemeiner Gewebsatrophie erklärt werden, u. die von mehreren Beobachtern berichteten auffallenden Erscheinungen dürften eher auf Abzehrung u. unausgeglichene Ernährung als auf Mangel an Vitaminen zurückzuführen sein. Es zeigte sich ein außerordentlich konstantes Verhältnis zwischen dem Adrenalinvorrat u. dem Körpergewicht der Ratte. Irgendwelche deutliche Änderung des Gehaltes im Blute konnte nicht gefunden werden, auch keine Störung des Kohlenhydratstoffwechsels. (Biochemical Journ. 17. 569—78. London, Roy. Coll. of Surgeons; Univ. Coll.) SPIEGEL.

H. Beumer, *Über Cholesterin-Bilanz und Cholesterin-Ansatz.* Die negative Bilanz ist ein charakterist. Befund des n. Cholesterin-Stoffwechsels, trotzdem findet sich beim wachsenden Säugling ein beträchtlicher Cholesterin Ansatz. Im Organismus findet demnach eine Cholesterin-Synthese in großem Umfange statt. Organcholesterin u. Gallensäuren sind als verschiedene Prodd. der Zelltätigkeit aus dem gleichen Ausgangsmaterial anzusehen. Bei Autolyse-Verss. an der Leber wurden keine Veränderungen des Cholesteringehaltes beobachtet, ebensowenig ließen sich quantitative Veränderungen im Cholesteringehalt des Eies während der Bebrütung bis zum Ausschlüpfen des Hühnchens nachweisen. Bei perniziösen Anämien war die Cholesterin-Ausscheidung nicht erhöht. Bei genuiner u. Amyloidnephrose steigt bei fettreicher Diät das Blutcholesterin an u. die Bilanz wird stark positiv. Ein Einfluß der cholesterinreichen Diät auf die Lipoidurie konnte nicht festgestellt werden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 35 328—39. Königsberg, Univ.) FRANK.

Herbert Onslow †, *Harnsäure- und Allantoinausscheidung bei der Nachkommenschaft dalmatinischer Bastardtiere.* (Vgl. Biochemical Journ. 17. 334; C. 1923. III. 870.) Die aus den beiden früher untersuchten Bastarden, Hund u. Hündin, hervorgegangene Nachkommenschaft zeigte sowohl bzgl. des Auftretens von Flecken, als bzgl. der Fähigkeit zur Zerstörung von Harnsäure Verschiedenheiten. Von 5 Tieren, an denen die Unterss. durchgeführt werden konnten, zeigte eins bzgl. der Harnsäure vollen Rückschlag in den Dalmatinertypus. (Biochemical Journ. 17. 564—68. 1 Tafel. Cambridge, Biochem. Lab.) SPIEGEL.

Joseph M. Looney, Hilding Berglund und Roger C. Graves, *Untersuchung mehrerer Fälle von Cystinurie.* Fälle von familiärer Cystinurie gaben Anlaß, das Verhältnis der Cystinausscheidung zum allgemeinen Stoffwechsel mit Hilfe neuerer analyt. Methoden nachzuprüfen, für Best. von Cystin nach LOONEY (Journ. Biol. Chem. 54 171; C. 1923. II. 6), für Aminosäuren nach FOLIN (Journ. Biol. Chem.



51. 393; C. 1922. IV. 352) u. für Verteilung des S nach FISKE (Journ. Biol. Chem. 47. 59; C. 1921 IV. 773). Die Ergebnisse bestätigen im wesentlichen diejenigen früherer Forscher (vgl. WILLIAMS u. WOLF, Journ. Biol. Chem. 6. 337; C. 1909. II. 1151). Die Cystinurie erscheint als besonderer Komplex, nicht als Ausdruck einer allgemeinen Störung im Aminosäurestoffwechsel.  $\text{NaHCO}_3$  vermindert die Ausscheidung von Cystin, erhöht diejenige anderer Aminosäuren. Die Gesamtausscheidung von Cystin hängt zu einem verhältnismäßig geringen konstanten Teil vom endogenen Stoffwechsel, zum großen wechselnden von der Eiweißzufuhr ab. Als solches verabreichtes Cystin wird nur zu sehr geringem Teile unverändert ausgeschieden. (Journ. Biol. Chem. 57. 513—31. Boston, Harvard Med. School.) SPIE.

**A. A. Christman** und **Howard B. Lewis**, *Biochemische Studien über Allantoin*. I. *Der Einfluß der Aminosäuren auf die Ausscheidung von Allantoin beim Kaninchen*. Im Gegensatz zu der Beeinflussung der Harnsäureausscheidung beim Menschen (vgl. LEWIS, DUNN u. DOISY, Journ. Biol. Chem. 36. 9; C. 1919. I. 485) setzte die Verfütterung von Aminosäuren (Glykokoll, Alanin, Glutaminsäure) die tägliche Allantoinausscheidung des Kaninchens deutlich herab. Ähnlich wirkte Harnstoff u. weniger konstant u. stark auch Gelatine. (Journ. Biol. Chem. 57. 379—95. Urbana, Univ. of Illinois. Ann Arbor, Univ. of Michigan.) SPIEGEL.

**Oskar Groß** und **Heinrich Heinelt**, *Fieberregistrierungen*. I. *Die Temperaturkurve bei chronischer und akuter Infektion*. *Allgemeine Wirkungsweise der Proteinkörper und Antipyretica auf die febrile Temperatursteigerung bei der Infektion*. Artificielle Temp.-Erhöhungen nach Zuführung von *Proteinkörpern* unterscheiden sich bei der Registrierung von pyäm. Fieberparoxysmen u. sept. Erhebungen durch den rascheren u. geradlinigeren Anstieg sowie den steilen Abfall, der sich an das Maximum der Zacke fast unmittelbar anschließt. *Antipyretica* beeinflussen in der üblichen Dosierung die febrile Temp.-Steigerung bei chron. Infektionen stärker als bei akuten, bewirken aber bei beiden keine anhaltende Senkung der Körperwärme. Elektr. Lichtbäder bewirkten Erhöhung der mittleren Körperwärme bis um  $0,8^\circ$ . Durch vorherige Injektion von *Atropin* wurde Erhöhung der Körpertemp. im Lichtbade um  $1,2—1,7^\circ$  bewirkt, während vorherige Injektion von *Pilocarpin* den Temp.-Anstieg verringerte. Die Wrkg. elektr. Lichtbäder kann durch Injektion von *Atropin*, bis zu  $\frac{1}{2}$  mg, verstärkt werden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 35. 376 bis 92. Greifswald, Med. Poliklin.) FRANK.

**C. Siebert** und **Henryk Cohn**, *Targesin, ein neues, lokales Antigonorrhoeicum*. *Targesin*, eine komplexe kolloidale Diacetyltanninsilbereiweiß-Verb. (Herst. GOEDECKE & Co., Berlin-N. 4), wirkt gut gonokokkentötend u. stark sekretvermindernd, ohne Reizerscheinungen aufzuweisen. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1181—82. Berlin, Krankenh. Lankwitz.) FRANK.

**C. Hirsch**, *Über Digitalis und Digitalistherapie*. Ausführliche Wiedergabe eines Vortrages über Pharmakologie der Digitalis, ihre therapeut. Verwendung, Anführung der wichtigsten Präparate u. Ersatzmittel. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1173—76 u. 1202—5. Bonn, Univ.) FRANK.

**Trilok Nath Seth**, *Adsorption und Mechanismus der Vergiftung*. I. Teil. *Reisende Gifte*. Mit  $\text{Pb-Acetat}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  wurden Verss. der Adsorption aus wss. Lsg. durch Caseinogen angestellt. Die für verschiedene Konz. ermittelten Kurven zeigen sich von der Natur der Adsorptionsisothermen. Zwischen der Adsorption u. der elektrolyt. Dissoziation lassen sich konstante Beziehungen feststellen. Wie Caseinogen verhalten sich auch Speichel, Serum u. Galle bzgl. der Adsorption von  $\text{CuSO}_4$  aus wss. Lsgg., bei den beiden ersten bildet sich sofort ein Nd., dessen Cu-Gehalt alsbald maximal ist, aber mit der Konz. der Cu-Lsg. wechselt, also keine rein chem. Verb. sein kann. Es wird die B. von „Chemicoadsorptionsverb.“ angenommen. Jedenfalls ist nach Ausfall der Verss. die Adsorption als der hervor-

stechendste Zug bei Einw. von Giften der hier behandelten Art auf Eiweiß- u. Organsubstanzen zu betrachten. (Biochemical Journ. 17. 613—21. Benares [Indien], Hindu Univ.) SPIEGEL.

### 6. Agrikulturchemie.

A. N. J. Beets, *Düngungsversuche 1918—1919*. Die auf Versuchsfeldern der Versuchsstation für *Vorstenländer Tabak* angestellten Verss. werden nach Ausführung u. Ergebnissen eingehend besprochen. An Düngern wurden verwendet: Kalk, Dessaerde, Stallmist,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ , Einfach- oder Doppelsuperphosphat, Fledermausmist; Erdnuß- u. Tabaksamenkuchen. Kalk hatte auf schwerem Boden günstigen Einfluß sowohl auf den Ertrag, als auch auf die Länge, Güte u. Farbe der Blätter. Dessaerde u. Stallmist hatten dieselben guten Erfolge wie früher auf verschiedenen Böden hinsichtlich Ertrag u. Länge u. Güte der Blätter, geben aber unter Umständen Anlaß zum Befallenwerden des Bodens mit *Phytophthora Nicotianae*.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  war fast in allen Fällen vorteilhaft, gemessen an der Länge der Blätter;  $\text{NaNO}_3$  erwies sich als weniger günstig. Mit den Phosphaten wurde kein sicheres Ergebnis erhalten, wegen Beeinträchtigung der Verss. durch äußere Einww. Dung von Fledermäusen erwies sich durchaus als ungünstig. Erdnußsamenkuchen hatte auf schwerem Boden sehr guten Erfolg, hinsichtlich Ertrag u. Länge der Blätter. Auch Tabaksamenkuchen erwies sich als günstig, doch ist seine Menge für umfangreichere Verss. zu gering. (Proefstation voor Vorstenlandsche Tabak. Mededeeling Nr. 46. 5—66. Sep. v. Vf.) RÜHLE.

E. J. Pranke, *Die Wichtigkeit korrekter Methoden bei der Anwendung der Düngemittel*. Vf. berichtet über die Verss. von FE. E. ALLISON und G. COE über den Einfluß konz. Bodenlegg. von Düngemitteln auf die Entw. keimender Samen. Werden, wie dies häufig geschieht, Same u. Dünger zugleich in die schmalen Drillreihen eingebettet, so kann nach Regenfällen die Konz. der gel. Düngemittel so stark werden, daß die Saat empfindlich geschädigt wird. Aus den Ergebnissen ihrer Feldverss. folgern ALLISON u. COE, daß die Düngemittel am zweckmäßigsten in etwas reichlicheren Mengen in einer Entfernung von  $\frac{1}{2}$  bis 1 Zoll von den Saaten seitlich eingedrillt werden sollen. Durch Verss. mit verschiedenen Düngemitteln werden deren Maximalmengen festgestellt, welche bei Mais bei den angegebenen Verf. der Unterbringung angewendet werden können, u. die Ergebnisse in einer Tabelle angeführt. So wurde z. B. ermittelt, daß bei einem anorg. Dünger 2—8—2 (d. h. bei einem Dünger, in welchem die Mengen von  $\text{NH}_3$ : $\text{P}_2\text{O}_5$ : $\text{K}_2\text{O}$  sich wie 1:4:1 verhalten) die maximale Menge pro acre 200 lbs beträgt u. hier bei verschiedenen Düngern organ. Ursprunges bis 400 lbs erhöht werden kann. Kartoffeln vertragen die 2- bis 3fache Menge u. Kleinsaatens, wie Baumwoll- u. Gemüsesaat nur  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$  der für Mais als zulässig angegebenen Mengen. (Amer. Fertilizer 57. 29—31. 1922. New Jersey Agric. Exper.-Stat.) BERJU.

G. Lo Priore, *Die niedrige Temperatur im Verhältnis zur Keimung der Seidensamen*. (Vgl. Staz. sperim. agrar. ital. 54. 227; C. 1922. I. 361.) Unter Bezugnahme auf eine Arbeit MUNERATIS (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 285; C. 1923. III. 876) über Kältekonservierung von Getreide hat Vf. die Einw. von Kälte auf Kleeseidensamen näher untersucht u. dabei festgestellt, daß Frost ( $-5,6$  bis  $-7,8^\circ$ ) in Verb. mit einer Schneedecke bei *Cuscuta suaveolens* die Keimkraft von 42 auf 85% heraufsetzte, bei *C. Epithimum* von 22 auf 17% herabdrückte. Allgemeine Schlüsse lassen sich aus diesen Verss. noch nicht ziehen, sie bedürfen noch dringend der Nachprüfung. (Staz. sperim. agrar. ital. 56. 271—76.) GRIMME.

