

Bernsteinsäure oder Phthalsäure. — Abspaltung von Acetaldehyd (über primär gebildetes Äthylenglykol) durch Erhitzung (220 °C) von Alkalisalzen der Äthylendiamin-tetraessigsäure mit Bernsteinsäure oder Phthalsäure. — Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus Mercapto-Verbindungen durch Erhitzung (130 °C) mit  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder Erhitzung (200 °C) mit Bernsteinsäure oder Phthalsäure.

Pyrohydrolysen von organischen Verbindungen können auch bei deren trockenen Erhitzung an der Luft ohne Zusatz von wasserabspaltenden Verbindungen eintreten. In diesem Falle bewirkt thermisch abgespaltenes Wasser die Hydrolyse von noch unverändertem Ausgangsmaterial oder Spaltprodukten desselben. Auf diesen Effekt ist die Bildung charakteristischer flüchtiger Verbindungen beim trockenen Erhitzen organischer Verbindungen zurückzuführen; z. B. Bildung von Salicylaldehyd aus Helicin und Salicin; Formaldehyd und Essigsäure aus Methyl- bzw. Acetylcellulose; Halogenwasserstoff aus organischen Halogenverbindungen usw.

Es wurde gefunden, daß sich auf Pyrohydrolysen einige neue selektive Nachweise organischer Verbindungen bzw. darin enthaltener funktioneller Atomgruppen begründen lassen, die in der Arbeitsweise der Tüpfelanalyse mit kleinen Substanzmengen schnell ausführbar sind.

Eingegangen am 27. Februar 1958 [Z 580]

## Versamlungsberichte

### GDCh-Ortsverband Kiel

am 11. Februar 1958

W. JOST, Göttingen: *Schnelle Gasreaktionen in Detonationen und Flammen.*

Die in Göttingen benutzten Methoden zur Untersuchung von Gasreaktionen unter extremen Bedingungen sind weiter entwickelt worden. Die Untersuchung des Zündvorgangs von Kohlenwasserstoff-Luftmischungen u. a. durch adiabatische Kompression wurde zu einer leistungsfähigen Meßmethode ausgebaut. Es wurde an die Grenze des festigkeitsmäßig möglichen gegangen. Neuartige Werkstoffe erlaubten eine sehr schnelle Verdichtung, extrem kurzes Abbremsen und absolut zuverlässige Dichtung ohne Schmiermittel. In diesen Versuchen wurde der Bereich von  $\sim 10^{-2}$  bis  $\sim 10^{-4}$  sec Reaktionsdauer erschlossen. Für den gleichen Zweck wurde ein Stoßwellenrohr weiter ausgebaut. Hier konnte Vortr. zeigen, daß, entgegen sonstigen andersartigen Beobachtungen, die erhaltenen Zündtemperaturen mit den nach klassischen Methoden erhaltenen vergleichbar sind. Die Methode überdeckt sich im Anwendungsbereich etwas mit der vorausgehenden, führt aber herunter zu Induktionszeiten bis  $\sim 10^{-6}$  sec (im Prinzip auch noch weiter). Für noch kürzere Reaktionszeiten werden Detonationen benutzt, wo bis unter  $10^{-6}$  sec gemessen werden kann (bei schnellen Detonationen unter Atmosphärendruck liegen die Reaktionszeiten unter  $10^{-7}$  sec, wo aus rein geometrischen Gründen eine Auflösung nicht mehr möglich ist).

Völlig ebene Flammen von ca. 22 cm Durchmesser und Dicken der Brennzonen bis  $> 1$  cm können jetzt so gut stationär gemacht werden, daß eine detaillierte Ausmessung der Struktur und damit der Reaktionsgeschwindigkeit möglich ist. Dies entspricht Reaktionszeiten bis herauf zu  $\sim 10^{-2}$  sec, also in der Zeit mit denen nach der Methode der adiabatischen Verdichtung vergleichbar, aber von völlig verschiedenem Mechanismus. Bei diesen ist nämlich der Anlaufvorgang beteiligt, bei jenen die voll ausgebildete Reaktion maßgebend. Bei Überdrucken bis zu 25 atm stationär brennende Flammen wurden, im Hinblick auf die Kinetik untersucht.

[VB 16]

### GDCh-Ortsverband Marburg-L.

am 7. Februar 1958

U. F. FRANCK, Darmstadt: *Elektrochemische Modelle zur Nervenregnung und zur Spannungserzeugung in elektrischen Fischen.*

Vom Standpunkt der Thermodynamik stellen alle lebenden Organismen „offene“ Systeme dar. Sie verhalten sich in dynamischer Hinsicht gegenüber äußeren Einflüssen (Reizen bzw. vorübergehenden Störungen) analog wie nichtlebende offene Systeme. Solche sind deshalb als Modelle für biologische Reaktionssysteme geeignet.

Enthalten offene Systeme instabile stationäre Zustände, so ergibt sich eine Anzahl typischer Verhaltensweisen, wie z. B. „Erregbarkeit“, Rhythmizität, Ausbreitungserscheinungen usw., die in biologischen Objekten eine entscheidende funktionelle Rolle spielen, die aber auch in der nichtlebenden Natur in analoger Weise beobachtet werden können. Hierauf beruht die Möglichkeit, biologische Vorgänge, insbesondere erregungsphysiologische Erscheinungen, modellmäßig zu studieren. Für die Nervenregnung und -leitung wurden hierfür von W. Ostwald elektrochemische Anordnungen vorgeschlagen, die von R. Lillie vom physiologischen und von K. F. Bonhoeffer vom physikalisch-chemischen Standpunkt eingehend untersucht wurden. An Hand von derartigen Modellen, die aus Kobalt in Chromsäure, Eisen in Schwefelsäure, Gold in Salzsäure u. a. bestehen, wurden typische erregungsphysiologische Vorgänge hinsichtlich ihres Mechanismus gedeutet und ihre Funktion demonstriert. Dies wurde speziell für den Vor-

gang der saltatorischen Nervenleitung, die rhythmischen Erscheinungen der Sinnesrezeptoren, die Koordinierung von motorischen Einheiten in den Muskeln bzw. den elektrischen Organen elektrischer Fische sowie die Synchronisationserscheinungen elektroencephalologischer Vorgänge im einzelnen dargelegt. [VB 14]

### Symposium der Biochemical Society über „Glutathion“

London, 15. Februar 1958

Das einzige in höherer Konzentration vorkommende Tripeptid Glutathion war bereits 1953 der Gesprächsstoff eines Symposiums in den USA; hierüber ist in dieser Zeitschrift berichtet worden<sup>1</sup>). Über die neuerliche Veranstaltung sei an Hand der Vortragsauszüge kurz referiert.

Glutathion ist in der Lage, seinen  $\gamma$ -gebundenen Glutaminyl-Rest enzymatisch auf Wasser (Hydrolyse) oder Amino-Gruppen anderer Aminosäuren (Transpeptidierung) zu übertragen (F. A. Isherwood, P. C. Jocelyn). Zusätzlich zu dieser Art der Abspaltung durch  $\gamma$ -Glutamyl-transferase existiert noch eine weitere enzymatische, bei der der Glutamyl-Rest in Form von Pyrrolidon-carbonsäure frei wird. Die Synthese des Glutathions verläuft enzymatisch in zwei Stufen (Bildung von  $\gamma$ -Glutamylcystein, Reaktion mit Glycin zu Glutathion), die beide der Energielieferung durch ATP bedürfen und in ihrem Mechanismus auch in den letzten Jahren eingehender untersucht wurden.

An der biologischen Funktion des Glutathions ist hauptsächlich seine SH-Gruppe beteiligt. Bekannt ist seine Rolle als Coenzym der Milchsäure-Bildung aus Methylglyoxal. Hierbei wird der Ketoaldehyd am SH als Halbmercaptal angelagert, das dann eine intramolekulare Wasserstoff-Übertragung zu S-Lactoyl-glutathion erleidet. Neuerdings wurde nun erkannt, daß auch die enzymatische Oxydation des Formaldehyds am Glutathion (GSH) stattfindet, indem die Verbindung  $\text{G-S-CH}_2\text{OH}$  zu  $\text{G-S-CHO}$  dehydriert wird<sup>2</sup>). Besonderes Augenmerk hat man auf Enzyme verschiedener Herkunft gerichtet, die das Redoxgleichgewicht  $2\text{GSH} \rightleftharpoons \text{GS-SG}$  einstellen. Bei solchen GSH-Reduktasen sind TPN und DPN als Coenzyme beteiligt. Dieses System scheint in der lebenden Zelle eine wichtige Rolle zu spielen. Auf die Konzentration an Glutathion haben Vitamin B<sub>1</sub> und Thyroxin Einfluß. Mit Dehydroascorbinsäure-Reduktase gekuppelt, bildet die GSH-Reduktase im Pflanzengewebe eine wirksame Elektronentransportkette (L. W. Mapson).

In der Augenlinse, die eine hohe Glutathion-Konzentration aufweist, wurde erstmalig eine dem Glutathion analoge Verbindung, „Ophthalminsäure“ entdeckt (S. G. Valey). Sie unterscheidet sich durch den Gehalt an  $\alpha$ -Amino-buttersäure an Stelle des Cysteins. In kleinerer Menge wurde ferner „Norophthalminsäure“ ( $\gamma$ -Glutaminylalanyl-cystein) entdeckt. Die erstere vermag kompetitiv die enzymatische Glutathion-Synthese durch Linsenextrakte zu hemmen. Auch bei der Glyoxalase-Reaktion wirkt sie als starkes Anticoenzym.

Mit einem Vortrag über die Strahlenschutzwirkung fand die Veranstaltung ihr Ende. Nicht nur Glutathion, sondern viele SH-Verbindungen, aber auch S-freie (Cyanid, Azid, 5-Hydroxytryptamin, Adrenalin und Histamin) entfalten eine Schutzwirkung. Es erschien dem Vortragenden (D. B. Hope) unwahrscheinlich, daß die schwefelhaltigen Verbindungen ihre Wirkung durch Abfangen freier Radikale oder Verminderung der Sauerstoff-Konzentration im Gewebe entfalten. Er wies auf die allen schützenden Substanzen gemeinsame sedative Wirkung hin, die mit einer Senkung der Körpertemperatur verbunden ist.

[VB 15]

<sup>1</sup>) Th. Wieland, diese Ztschr. 66, 34 [1954].

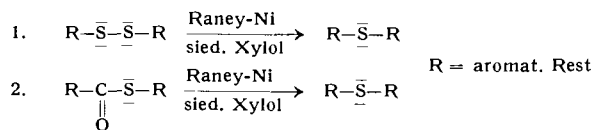
<sup>2</sup>) P. Strittmatter u. E. G. Ball, J. biol. Chemistry 213, 445 [1953].

## GDCh-Ortsverband Tübingen

am 13. Dezember 1957

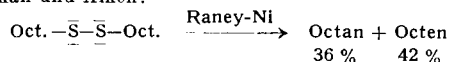
H. HAUPTMANN, Sao Paulo: Über organische Schwefel- und Selen-Verbindungen, insbesondere über ihr Verhalten gegenüber Raney-Metallen.

Bei 200 °C entgast Raney-Ni liefert mit Disulfiden und Thioestern in Ausbeuten von 60–90 % Thioäther:



Bei 220 °C tritt völlige Entschwefelung unter Bildung der entspr. dimeren Verbindungen ein. Durch Kreuzversuche konnte gezeigt werden, daß es sich in beiden Fällen um eine intermolekulare Reaktion handelt.

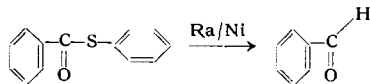
Verwendet man an Stelle aromatischer Disulfide aliphatische, so verläuft die Entschwefelung unter Bildung von etwa gleichen Teilen Alkan und Alken:



Die gleichen Umsetzungen sind unter milderen Bedingungen mit den entspr. Selen-Verbindungen möglich und ergeben die analogen Reaktionsprodukte.

Zum Mechanismus der Entschwefelung nimmt Votr. als ersten Schritt eine chemische Adsorption des Schwefels an der Metalloberfläche an. Vorbedingung dafür ist, daß sich am Schwefel verfügbare freie Elektronenpaare befinden. Es handelt sich hierbei um eine spezifische Eigenschaft des Schwefel- bzw. Selen-Atoms, denn analoge Sauerstoff-Verbindungen reagieren nicht unter den beschriebenen Bedingungen. Für den weiteren Ablauf der Reaktion wird ein radikalischer Mechanismus diskutiert, der durch das als Nebenprodukt immer auftretende Terphenyl sehr wahrscheinlich gemacht wird. Die Ausbeuten an Thioäthern sinken bei Verwendung von Raney-Kobalt stark und Raney-Eisen ist noch weniger wirksam.

In Gegenwart von Nitro-Verbindungen verläuft die Reaktion nicht, d. h. die Nitro-Gruppe tritt mit dem Metall bevorzugt



in Wechselwirkung und blockiert somit die Reaktion. Nach neuesten Untersuchungen des Votr. eignet sich besonders vorbehandeltes Raney-Ni (bei 100 °C entgast) als sehr guter Hydrierungskatalysator für die Darstellung von Aldehyden aus Thioestern.

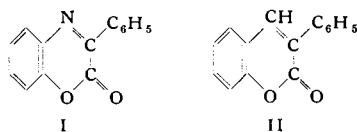
[VB 6]

## GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg

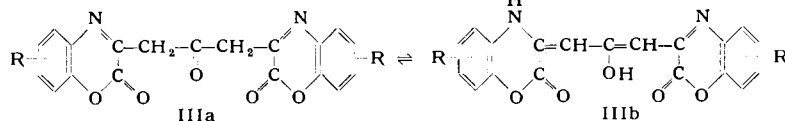
Tübingen, am 6. Dezember 1957

E. BIEKERT, München: Kondensationen mit  $\alpha$ -Ketoestern und mit Glyoxylsäure.

Die allgemeine Gültigkeit des Kondensationsprinzips zwischen  $\alpha$ -Ketosäure-estern und o-Aminophenolen bzw. 1,2-Aminoalkoholen, das zu 2-Oxo-1,4-oxazinen führt<sup>1)</sup>, wurde durch weitere Beispiele gesichert. Spektroskopische Untersuchungen zeigen die nahe Verwandtschaft z. B. des durch Kondensation von Phenyl-glyoxylsäureester mit o-Aminophenol erhaltenen I mit II. Die Benzoxazinone können demnach auch als Azacumarine angesprochen werden.

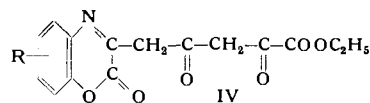


Kondensation von o-Amino-phenolen mit Aceton-dioxalsäurediäthylester führt zu tief-farbigem Di-azacumaryl-acetonen IIIa, die nach spektroskopischen Befunden in Gleichgewichten mit IIIb vorliegen müssen.

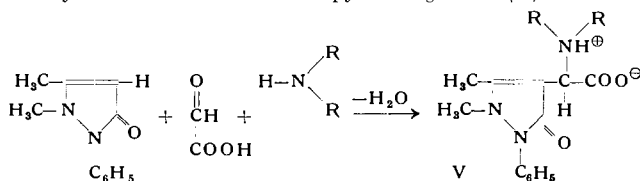


<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 69, 103, 208 [1957].

Werden dabei die Komponenten im Verhältnis 1:1 umgesetzt, so entstehen in guten Ausbeuten die Oxazinone IV, aus denen durch weitere Kondensation mit einem zweiten o-Aminophenol unsymmetrische Di-azacumaryl-acetone leicht zugänglich sind.



Versuche mit Glyoxylsäure und deren Derivaten führten zu der Beobachtung, daß Glyoxylsäure als Carbonyl-Komponente in der Mannich-Kondensation verwendbar ist. Während Untersuchungen von Mannich und Bauroth<sup>2)</sup> nur zur Darstellung von Diantipyrino-essigsäure geführt hatten, konnten nun N,N-disubstituierte  $\alpha$ -Aminosäuren durch Kondensation der Glyoxylsäure mit C-H-aciden Komponenten und sek. Aminen dargestellt werden. Z. B. führen die Umsetzungen von Glyoxylsäure mit Antipyrin und sek. Aminen, wie Morpholin, Piperidin, Dimethylamin und Diäthylamin zu den  $\alpha$ -Amino-antipyrinoessigsäuren (V).



Diese Reaktion, die auch auf andere Verbindungsklassen (z. B. Indol, Phenole usw.) übertragen werden kann, wird z. Zt. zum Studium der N,N-disubstituierten  $\alpha$ -Aminosäuren benutzt.

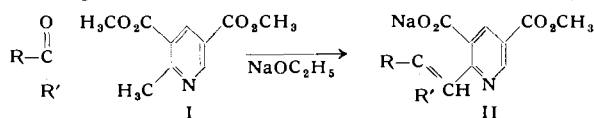
[VB 5]

## Chemische Gesellschaft in Heidelberg

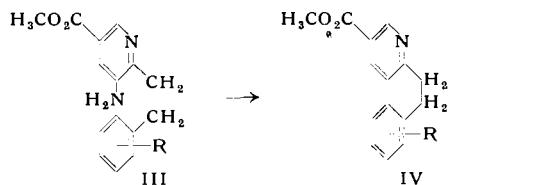
am 14. Januar 1958

H. PLIENINGER, M. SCHACH von WITTENAU und B. KIEFER, Heidelberg: Synthesen in der Oxindol- und Pyridin-Reihe (vorgetr. von H. Plieninger).

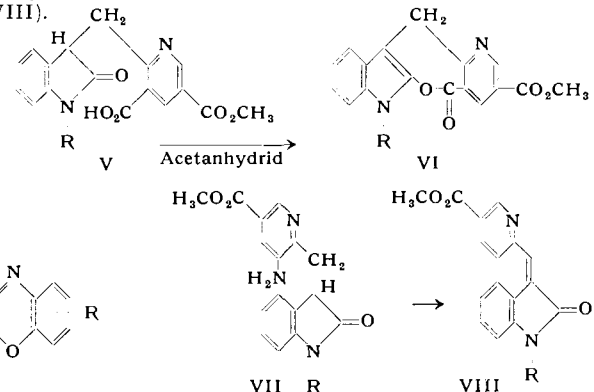
Bei der Kondensation aromatischer Aldehyde und Ketone mit 2-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-dimethylester (3.5) (I) unter der Einwirkung von Alkoholaten entstehen Salze von Estersäuren (II)



Durch Abbau der freien Säuregruppe entspr. Verbindungen nach Curtius und Hydrierung der Doppelbindung erhält man in 3-Stellung substituierte Aminopyridine (III), die man über die Diazoniumsalze zu Dihydro-benzochinolin-Derivaten (IV) cyclisieren kann. (Ausbeute ca. 35 % d. Th.).



Ausgehend von analog hergestellten Oxindol-Abkömmlingen (V) gelang eine entspr. Umsetzung über das Lacton (VI) zum Amin (VII). Bei der Kupplung des Amins (VIIa) entsteht in sehr geringer Ausbeute eine Verbindung der wahrscheinlichen Formel (VIII).



<sup>2)</sup> C. Mannich u. M. Bauroth, Arch. Pharmac. 1924, 243.

Aus Oxindol-Verbindungen lassen sich über die Thio-oxindol-Derivate durch Behandeln mit Raney-Nickel Indol-Abkömmlinge erhalten. (3-Benzylloxindol, 3-Benzylindol. Ausb. 70 % d.Th.).

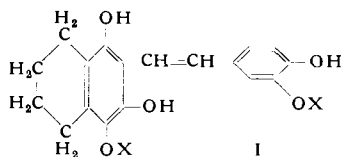
[VB 10]

## GDCh-Ortsverband München

am 11. Februar 1958

W. GRASSMANN, München: Die Konstitution des Gerbstoffes der Fichtenrinde.

Hauptbestandteil des Gerbstoffes der Fichtenrinde sind Glucoside, die sich von einem Aglucon der Formel I (Piceatannol) ableiten. Sie repräsentieren einen neuen Typ kondensierter Gerbstoffe. Die Bindungsstellen der beiden Glucosid-Reste in der Haupt-



Piceatannol (x = H)  
Piceatannol-diglucosid (x = Glukose)

komponente konnten endgültig festgestellt werden. Unter Einwirkung von Mineralsäure und von dehydrierenden Enzymen erfolgt Kondensation zu höhermolekularen Verbindungen, wobei im letzteren Falle offenbar Chinone als Zwischenprodukte durchlaufen werden<sup>1)</sup>.

[VB 17]

## GDCh-Ortsverband Nordbayern und Gießen

am 30. Januar und 11. Februar 1958

F. BOHLMANN, Braunschweig: Konstitution und Synthese natürlich vorkommender Polyine<sup>2)</sup>.

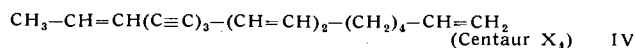
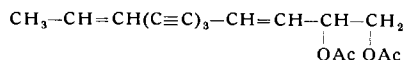
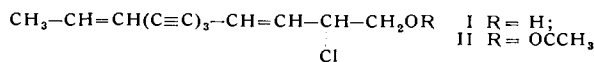
Nach einem Überblick über die bisherigen Ergebnisse<sup>3)</sup> werden die neuen Resultate besprochen.

<sup>1)</sup> Näheres vgl. Chem. Ber. 89, 2523 [1956]; 90, 1125, 2416 [1957]; 97, 134, 141 [1958] u. Leder 8, 222 [1957].

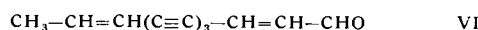
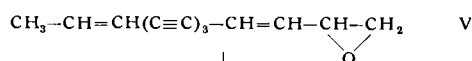
<sup>2)</sup> Aus Vorträgen in Leverkus-Bayerwerk, Erlangen und Gießen.

<sup>3)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 69, 676 [1957].

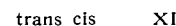
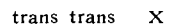
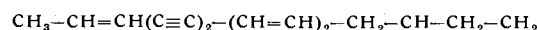
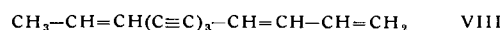
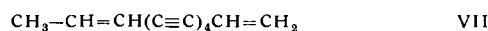
Die Untersuchung der Polyine der Gattung *Centaurea L.* (Kornblumen) ergab, daß die Sektion *Centaureum* andere Polyine enthält als die übrigen untersuchten Vertreter dieser Gattung. Die Konstitutionsaufklärung der Polyine aus den Wurzeln von *C. ruthenica*, die zur Sektion *Centaureum* gehört, ergab folgende Strukturen:



I und II wurden über das Epoxyd V und das Glykol, das auch aus III erhalten wurde, zum synthetisch dargestellten Aldehyd VI abgebaut:



I und II sind die ersten Polyine, die Halogen enthalten. Von den Polyinen aus den übrigen untersuchten Sektionen der Gattung *Centaurea L.* wurden folgende Verbindungen aufgeklärt:



VIII, X und XI wurden synthetisch dargestellt. [VB 12]

## Rundschau

**Der Nachweis von <sup>54</sup>Mn in radioaktiven Niederschlägen.** Proben aus der Gegend von Eniwetok, die während der dortigen Versuchsexplosionen gesammelt wurden, zeigten bei der Untersuchung ihres  $\gamma$ -Spektrums ca. 1 Jahr später eine Linie bei 840 keV, die bei den Spaltprodukten dieses Alters nicht vorkommt. Die Vermutung, daß es sich um induzierte <sup>54</sup>Mn-Aktivität handelte, wurde von W. H. Shipman, P. Simone und H. V. Weiss durch chemische Abtrennung bestätigt. Nach Zugabe von Trägermaterial zu der gelösten Probe wurde das Ganze mit NaClO<sub>3</sub> oxydiert, das unlösliche MnO<sub>2</sub> reduziert und mit NaHSO<sub>3</sub> und HCl gelöst, die Lösung mit basischen Eisen(II)-acetat gereinigt, um unerwünschte Elemente auszuschleusen. Schließlich wurde das Mn als MnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> niedergeschlagen und zu Pyrophosphat erhitzt zur Bestimmung der Ausbeute. Der resultierende Niederschlag wurde auf sein  $\gamma$ -Spektrum untersucht. Die Mn-Aktivität betrug ca. 40 % der Gesamtaktivität der Probe. Nach überschlägigen Rechnungen ist bei der Explosion eine Mn-Aktivität in der Größenordnung Megacurie erzeugt worden, wahrscheinlich durch die Reaktionen <sup>55</sup>Mn (n, 2n) und <sup>54</sup>Fe (n, p). (Science [Washington] 126, 971 [1957]). —Schu. (Rd 44)

**Mikrobestimmungen von Schwefel** führen M. Večeřa und D. Šnobl folgendermaßen aus: Die Substanz wird in einem mit Quarzfritten versehenen Quarzrohr bei etwa 700 °C im O<sub>2</sub>-Strom verbrannt. Die Schwefeloxyde setzen sich in einem an das Verbrennungsrohr anschließenden abnehmbaren, mit Ag-Wolle gefüllten Absorptionsröhrchen, das auf 450 °C geheizt wird, zu Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> um. Dieses wird mit heißem Wasser eluiert und Ag<sup>+</sup> titrimetrisch mit NH<sub>4</sub>SCN und Fe<sup>3+</sup> als Indikator bestimmt. Analysendauer 60 min; Genauigkeit  $\pm 0,3\%$  bei einem S-Gehalt von 20 %. Mit der Methode läßt sich Schwefel in Substanzen bestimmen, die gleichzeitig Stickstoff, Halogen, Phosphor, Quecksilber und Alkalimetalle enthalten sowie Ba, Pb, Mg oder Ag. Für letztere wurde gefunden, daß Vanadinpentoxyd bei 1200–1300 °C alles SO<sub>2</sub> aus diesen Sulfaten in wenigen Minuten verdrängt. (Mikrochim. Acta [Wien] 1958, 28). —Gä. (Rd 35)

**Phthalane mit eingebauten Äthylen- und Methylen-Brücken als Lösungsmittel für die Kryoskopie** empfiehlt J. Pirsch. Die Herstellung von Phthalanen mit eingebauten Äthylen- und Methylen-Brücken gelingt sehr leicht aus den entspr. 1,4-Diolen, z. B. durch Erhitzen mit wäßriger Oxalsäurelösung. Die Brückenverbindungen der Phthalane sind auf Grund ihres sphärischen Baues durch sehr hohe molare Schmelzpunktserniedrigungen ausgezeichnet und stellen infolge ihrer chemischen Indifferenz und entassoziierenden Wirkung als Lösungsmittel eine wertvolle Bereicherung für die Kryoskopie dar. Beispiele: cis-3,6-Endoäthylen-hexahydrophthalan, Fp 112 °C, molare Fp-Erniedrigung Eg 47,0;  $\alpha$ -cis-3,6-Endoäthylen- $\Delta^4$ -tetrahydrophthalan, Fp 56 °C, Eg 80,0;  $\alpha$ -cis-3,6-Endomethylen-hexahydrophthalan, 113 °C, Eg 40,7;  $\alpha$ -cis-3,6-Endomethylen- $\Delta^4$ -tetrahydrophthalan, 94 °C, Eg 48,3. (Mh. Chem. 88, 578 [1957]). —Ma. (Rd 13)

**Strunzit**, ein in den letzten Jahren in den USA und in Deutschland (Hagendorf, Bayern) gefundenes neues Mineral, kommt in der Zusammensetzung der Formel  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  sehr nahe. Es bildet strohgelbe bis bräunlichgelbe Kristalle von monokliner Symmetrie. Die Raumgruppe ist wahrscheinlich C 2/c. Die Elementarzelle enthält 4 Molekeln. Dichte 2,47 bis 2,56 (Mittel 2,52),  $a_0$  9,80;  $b_0$  18,06;  $c_0$  7,34;  $\beta$  100 ° 10';  $a_0 : b_0 : c_0 = 0,543 : 1 : 0,406$ . Die optischen Eigenschaften des Materials von gleichen und von verschiedenen Fundorten wechseln etwas; Hagendorf:  $n_X = 1,619$ ;  $n_Y = 1,670$ ;  $n_Z = 1,720$ ,  $Z \wedge c = 10^\circ$ . (Cl. Frondel, Naturwissenschaften 45, 37 [1958]). —Ma. (Rd 54)

**Die photometrische Bestimmung von Eisen in Ton und Kalkstein** ist sehr einfach nach P. F. Lott und K. L. Cheng möglich. Von der nach Aufschluß mit Alkalicarbonatschmelze oder mit Säuren und Entfernung der Kieselsäure erhaltenen Lösung der Probe wird ein aliquoter Teil mit einem Überschuß an Äthylendiamin-tetraessigsäure, Ammoniak und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt. Nach Auffüllen auf ein bekanntes Volumen wird die Extinktion der erhaltenen farbigen Lösung bei 520 m $\mu$  gemessen. Die Äthylendiamin-tetraessigsäure