

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Geda Laski**, *Über achsenparallele Kernschwingungen in Bohrschen Molekülen.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 20. 269; C. 1919. III. 365.) In den Berechnungen der Vf. ist, wie **Eucken** in einer Zuschrift bemerkt, insofern ein Irrtum untergelaufen, als in den zum Vergleich mit den berechneten spezifischen Wärmen herangezogenen Tabellen nur die Werte der spezifischen Wärmen für ein größeres Temperaturintervall angegeben sind. Dann aber erhält man für die spezifische Wärme des  $H_2$  viel zu kleine Werte, die auch innerhalb der Grenzen der möglichen Versuchsfehler nicht mit der Erfahrung in Einklang zu bringen sind. Die am angeführten Orte konstruierten Molekülmodelle für  $N_2$  und  $O_2$  dagegen lassen sich mit den Messungen der spezifischen Wärmen auch jetzt noch vereinbaren. Um die Frequenz der Kernschwingungen von BOHRschen Gasmolekülen auch direkt mit präzisen Erfahrungstatsachen vergleichen zu können und den Umweg über andere Theorien und Beobachtungen zu vermeiden, wurde in einer noch im Gang befindlichen Unters. der Vers. gemacht, ob sich diese Eigenschwingungen bei asymmetrischen Molekülen mit der optisch beobachtbaren ultraroten Frequenz identifizieren lassen. Schiebt man im Sinne der Dispersionstheorie die Entstehung ultraroter Absorptionslinien intraatomaren Massenschwingungen zu, so bietet die betrachtete Kernschwingung die einzige intraatomare Bewegungsmöglichkeit im BOHRschen Modell. Eine näherungsweise Berechnung mit Berücksichtigung der Wrkg. der Elektronenringe ergibt bei CO (Ladung des C-Kernes 6, Ladung des O-Kernes 8, Gesamtzahl der Elektronen 14), daß sich mehrere Konfigurationen finden lassen, in denen bei geeigneter Wahl der Elektronenanordnung und Quantenzahl die berechnete ultrarote Eigenschwingung nur um wenige Prozente von der beobachteten abweicht. Berechnet man aber bei HCl ebenfalls auf Grund der üblichen Annahmen (Anordnung in mehreren planparallelen Ringen senkrecht zur Achse, Coulombkräfte) die obere Grenze für die ultrarote Eigenfrequenz, so zeigt sich, daß man zwar hier wieder bei Anordnung in drei Ringen, wenn man an der Zweiquantigkeit des äußersten Ringes festhält, stets in die geforderte Größenordnung kommt, daß aber bei allen möglichen Elektronenanordnungen die berechnete Frequenz kleiner bleibt als die beobachtete. (Physikal. Ztschr. 20. 550—51. 1/12. [2/8.] 1919.) BYK.

**John Eggert**, *Über den Dissoziationszustand der Fixsterngase.* Die von EDDINGTON (vgl. KOHLSCHÜTTER, Naturwissenschaften 7. 65; C. 1919. I. 420) aufgestellte Theorie über den inneren Aufbau der Sterne erfordert zur Integration der Differentialgleichungen das Atomgewicht der Fixsterngase. Zur Bewertung dieser Größe nimmt EDDINGTON an, daß, wenn ein Atom Elektronen abdissoziiert, diese wie ein selbständiges einatomiges Gas wirken, d. h. dem AVOGADROSchen Gesetze gehorchen. Das Atomgewicht dieses Gases wäre praktisch gleich Null. EDDINGTON fordert eine sehr weitgehende Atomdissoziation dieser Art. Sobald alle Elektronen vom Kern abgespalten sind, kommt dem entstehenden, aus Kernen und Elektronen zusammengesetzten Gasgemisch nach EDDINGTON das mittlere Atomgewicht von nahezu 2—3 zu. Vf. will diese Frage vom thermochemischen Standpunkte erörtern, wobei diejenigen Atome als Zustandsgrößen eingesetzt werden, die sich aus der EDDINGTONSchen Theorie ergeben. Nach dieser hat nämlich der Sternmittelpunkt

eine Temp. von  $10^8$ — $10^7$  Grad und einen Druck von  $10^7$  Atmosphären. Das NERNSTsche Wärmethorem erscheint auf den Fall anwendbar, sobald man einen bestimmten Dissoziationsvorgang annimmt, somit die Dissoziationswärme und die chemischen Konstanten aller Reaktionsteilnehmer kennt. Es wird deshalb den Betrachtungen ein ganz bestimmtes Atom zugrunde gelegt, und zwar ein solches mit der mittleren Kernzahl 26, weil dies die Kernzahl des Fe ist. Die 26 zu diesem Kern gehörigen Elektronen sollen sich auf vier Kreise verteilen, von denen der innerste Ring mit 2, die übrigen mit 8 Elektronen besetzt sind. Damit soll indes nicht der Bau des Fe-Atoms streng wiedergegeben sein, sondern nur die Schätzung der erforderlichen Größen vorgenommen werden. Will man sich von dem Charakter der Dissoziation ein Bild machen, so ist dabei aus Gründen der Symmetrie weder an eine successive Abspaltung der einzelnen Elektronen zu denken, noch daran, daß sich alle auf einmal vom Kern lösen. Vielmehr wird der thermodynamisch wahrscheinlichste Vorgang im Sinne des angenommenen Atombaues so erfolgen, daß jeweilig eine Schale von 8 Elektronen nach der anderen abdissoziiert. Nach Schätzung der Dissoziationswärme und der chemischen Konstanten findet Vf., daß mit der Abtrennung der beiden äußersten Elektronenringe die obere Grenze für die Dissoziationsmöglichkeit des Atoms unter den angenommenen Bedingungen erreicht sein dürfte. Ist die Kernzahl kleiner als 26, so bedeutet das für die Dissoziation, daß unter gleichen Umständen eine weitergehende Abspaltung der Elektronen erfolgen kann; ist die Kernzahl größer, so wird die Dissoziation entsprechend erschwert. Rechnet man mit der gefundenen Atomdissoziation weiter, so ergibt sich das mittlere Atomgewicht der Gaskugel, indem man das zugrunde gelegte Kerngewicht 56 auf die Anzahl der durch den Dissoziationsvorgang entstandenen 17 Teilchen verteilt, zu 3,3, ein Wert, der dem von EDDINGTON endgültig angenommenen 2,8 sehr nahe kommt. Die für die Dissoziationswärme gefundene Größe von  $10^7$ — $10^8$  cal. ist zwar sehr groß, aber doch klein gegen die Wärmetönungen radioaktiver Prozesse, weil die mit der Abspaltung von Elektronenringen verbundenen Wärmetönungen zwar groß gegen die der gewöhnlichen Rkk. sind, aber doch noch klein gegen diejenigen des Kernzerfalls, die eben in den radioaktiven Prozessen auftreten. (Physikal. Ztschr. 20. 570—74, 15/12. [15/7.] 1919.) BYK.

**Julius Meyer, Atomgewichtstabellen.** Im Anschluß an eine Erörterung der Stellung der deutschen Chemiker zu der irreführender Weise als „Internationale Atomgewichtstabelle für 1920“ bezeichneten Ententabelle von WILHELM OSTWALD (Chem.-Ztg. 43. 801; C. 1920. I. 190) wird auf die Mängel und Nachteile der früheren Internationalen Atomgewichtskommission hingewiesen u. die B. einer Deutschen Atomgewichtskommission vorgeschlagen, wie sie schon früher bestanden hat. Es werden dann die Ziele und Aufgaben dieser Deutschen Atomgewichtskommission besprochen. (Chem.-Ztg. 44. 1—2. 1/1. Breslau.) J. MEYER.

**J. N. Brönsted, Über die Löslichkeit von Salzen in Salzlösungen. Studien über Löslichkeit. I.** Vf. entwickelt die Theorie der Löslichkeit von Salzen in Salzlsg. auf Grund der vorläufigen Hypothese, daß der Aktivitätskoeffizient in einer gemischten Salzlsg. derselbe sei für jedwedes Ion von demselben Typus. Zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten  $f$  kann man ausgehen von den Ergebnissen von NOYES und FALK, die gezeigt haben, daß die für den E. einer Anzahl von binären Salzen geltenden Daten durch die Gleichung ausgedrückt werden:

$2 - i = K \sqrt{c}$ , wo  $i$  der VAN'T HOFFsche Faktor,  $c$  die Äquivalentkonzentration, und  $K$  eine charakteristische Konstante für jedes Salz ist. Vf. kommt durch einige Umformungen und die Substitution  $2a = K$  zu der Gleichung:

$$\log_{10} f = -1,373 a \sqrt{c} = -a \sqrt{c}.$$

Für die Entw. der Theorie ist es wichtig, ob das Lösungsmittel mit dem gel.

Stoff ein Ion gemeinsam hat oder nicht. Für beide Fälle wird die Betrachtung durchgeführt und mit experimentellem Zahlenmaterial belegt. Es wird angegeben die Löslichkeit von Dichlorotetramminkobaltrhodanid in Natriumchloratlsg., von Transdinitrotetramminkobaltnitrat in Kaliumformiatlsg., von Oxalotetramminkobaltperechlorat in Natriumformiatlsg., von Dichlorotetramminkobaltribromid in KBr-Lsg., von Transdinitrotetramminokobaltchlorid in KCl-Lsg., von Isorhodanopentamminkobaltsulfat in  $MgSO_4$ -Lsg. Die Arbeit schließt mit einer Betrachtung des Gleichgewichts flüssig-flüssig u. theoretischen Ausblicken. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser 2. 10. 46 Seiten. 10/12. [11/4.\*] 1919. Kopenhagen, Polytechn. Inst.; Sep. vom Vf.)

GÜNTHER.

R. E. Slade, *Der Nachweis der Strahlung beim Arbeiten mit X-Strahlen*. Bei der *Materialprüfung* mit Hilfe von Röntgenstrahlen kommt für den Nachweis der X-Strahlen hauptsächlich die *photographische Platte* in Betracht. Vf. erörtert den Zusammenhang zwischen der photographischen Wirksamkeit der X-Strahlen und ihrer Wellenlänge und kommt zu dem Schlusse, daß bei der Verwendung von X-Strahlen verschiedener Wellenlänge die Strahlen kürzester Wellenlänge die größte photographische Wrkg. erzeugen; sie sind es, die den erzielten Kontrast bestimmen. Dieser Kontrast ist zwar kleiner als der mit Strahlungen größerer Wellenlänge erhaltene; es ist aber in jedem Falle unwahrscheinlich, daß die Wellenlänge der Strahlen derart ist, daß kein genügender Kontrast erzielt wird. Die Anwendung möglichst harter Strahlen beim Photographieren durch Metalle empfiehlt sich auch deshalb, um eine kurze Exponierung zu ermöglichen. Beim Photographieren durch Eisen mit der charakteristischen K-Strahlung des Nickels (Wellenlänge  $1,66 \times 10^{-8}$ ) müßte es möglich sein, auf der Platte Unterschiede in der Dicke des Eisens im Betrage von  $4 \times 10^{-5}$  cm zu entdecken; hierzu ist natürlich eine lange Exponierung nötig. Zur Entdeckung von Sprüngen im Eisen wird ein ausreichender Kontrast bei Anwendung von Strahlen von der Wellenlänge  $0,3-0,45 \times 10^{-8}$  cm erhalten. Eine Nickel-Antikathode ist nicht zu empfehlen; besser benutzt man eine Antikathode aus Platin oder Wolfram. (Chem. Engineer 27. 131-34. Juni [29/4.] 1919. Lab. of the British Photogr. Research Association.)

BUGGE.

L. Brunninghaus, *Über die Bedingungen der Fluorescenzerrregung*. Ebenso wie es ein Optimum der Phosphorescenz gibt, existiert auch ein Optimum der Fluorescenz bei Lösungen. Dies Optimum wird bei gewissen Verdünnungen erreicht, welche von der Dicke der flüssigen Schicht abhängen. Beim System Fluorescein-Wasser fällt die optimale Konzentration von  $10^{-3}$  auf  $10^{-5}$ , wenn die Dicke der emittierenden Schicht von  $10^{-3}$  auf 50 mm steigt. Mit der Verdünnung wächst also die Intensität der Fluorescenz. Läßt man die verschiedenen Teile des Spektrums auf die Fluoresceinlösung fallen, so wird durch die am stärksten absorbierten Strahlen nur eine ganz oberflächliche Erregung ausgelöst. Das Maximum der Absorption fällt nicht mit dem Maximum der Fluorescenz zusammen. Je mehr man sich von diesem Absorptionsmaximum entfernt, desto mehr wird die Fluorescenz im Innern der Fl. erregt. Es scheint, als wenn eine Strahlung innerhalb der Grenzen der Absorptionsbanden um so besser erregend wirkt, je schwächer sie absorbiert wird. Die Erscheinungen der Phosphorescenz und der Fluorescenz sind also dadurch charakterisiert, daß die Wrkg. des Erregungsvorganges ein Maximum erreicht, wenn die Lsg. sehr verdünnt ist, u. die erregende Strahlung sehr schwach absorbiert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 531-34. 22/9. [4/8.] 1919.) J. MEYER.

H. Deslandres, *Bemerkungen über die Konstitution des Atoms und die Eigenschaften der Bandenspektren*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 1179; C. 1919. III. 970.) Im Anschluß an die vorhergehenden Unterss. des Vfs. werden die Bandenspektren der  $N_2$  und  $O_2$  erörtert. Die Bandenspektren können von trans-

versalen und longitudinalen Schwingungen im Atom erzeugt werden. Die Bedingungen, unter denen ein Atom diese beiden Schwingungen veranlassen kann, sind in dem Atommodell von J. J. THOMSON gegeben, während das RUTHERFORDSche Modell dafür weniger geeignet ist. Die longitudinale Schwingung ist besonders wirksam bei der Absorption, während die transversale bei der Emission zur Geltung kommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 593—99. 6/10. [29/9.] 1919.) J. MEYER.

**Joseph S. Ames**, *Temperatur*. Eine theoretische Studie über thermometrische Methoden und den Begriff der Temp. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers 1919. 2475—83. Sept.) DITZ.

**Henri Maraour**, *Vergleich von Explosionstemperaturen, die aus den spezifischen Wärmen und aus den Explosionsdrücken berechnet worden sind*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 995; C. 1919. III. 471.) Es wurde die Explosionstemp. von *Tolit-Ammoniumnitratgemisch* mit wachsenden Nitratmengen berechnet, und zwar auf Grund der spezifischen Wärme der entstehenden Gase nach MALLARD und LE CHATELIER u. nach SARRAU, sowie der spezifischen Wärmen nach dem Vorschlage SCHREBERs, ferner auf Grund der Explosionsdrücke, die mit Hilfe einer manometrischen Tafel, ferner der Drucktafeln des Zentrallaboratoriums der Marine, sowie des Zentralpulverlaboratoriums ausgewertet waren. Die berechneten Explosionstemp. weichen voneinander erheblich ab und liegen zwischen 1500 und 1700° unterhalb der tatsächlich auftretenden Temp. Denn hier konnten Platindrähtchen bei der Explosion teilweise zum Schmelzen gebracht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 723—26. 27/10. [20/10.\*] 1919.) J. MEYER.

**Emile Jouguet**, *Über ein allgemeines Problem der Hydraulik. Ausströmen eines Gasgemisches während seiner Verbrennung*. In einem geschlossenen Raume befindet sich ein Gasgemisch unter bestimmtem Drucke. Strömt dieses Gas durch eine Öffnung in die Atmosphäre aus, so läßt sich die ausströmende Menge in ihrer Abhängigkeit vom Innen- und Außendruck, sowie vom spezifischen Volumen des Gases u. des Verhältnisses der spezifischen Wärmen nach bekannten Gleichungen berechnen. Es wird nun auch die ausströmende Gasmenge für den Fall zu berechnen versucht, daß sie während des Ausströmens einer Verbrennung unterliegt. Die Gleichungen und ihre Ableitungen müssen im Original nachgelesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 326—28. 18/8. [11/8.\*] 1919.) J. MEYER.

## B. Anorganische Chemie.

**Konr. Schaefer**, *Die Bedeutung der Absorptionsspektralanalyse für die Erforschung der Konstitution anorganischer Verbindungen*. Zusammenfassender Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Würzburg in der Fachgruppe für anorganische Chemie, über die Unters. von HANTZSCH und vom Vf. in diesem Gebiet. (Ztschr. f. angew. Ch. 33. 25—29. 27/1. 1920. [10/11. 1919.] Leipzig.) J. MEYER.

**P. Ludwik**, *Über die Änderung der Metalle durch Kaltreckung und Legierung*. (Internat. Ztschr. f. Metallogr. 11. 117—22. November 1919. — C. 1919. I. 596.) GROSCHUFF.

**J. N. Brönsted**, *Eine thermodynamische Beziehung zwischen den Mischungsaffinitäten teilweise gesättigter Lösungen und deren Anwendung zur Affinitätsbestimmung. Affinitätsstudien. XII*. (Mitt. XI: Kong. Danske Vidensk. Meddelelser, Mathem.-physik. Reihe 1. Nr. 3; C. 1920. I. 425.) Vf. hat einen Zusammenhang zwischen den Mischungsarbeiten (oder Potentialen) von 2 Komponenten in einer polyären Mischung gefunden, in welcher das Potential der anderen anwesenden Komponenten konstant gehalten wird, z. B. so, daß die betreffenden Legg. überall mit diesen Komponenten gesättigt sind. Der Zusammenhang lautet:

$$x \frac{dA_1}{dx} + (1-x) \frac{dA_2}{dx} = 0,$$

oder  $n_1 dA_1 + n_2 dA_2 = 0$ , worin  $A_1$  u.  $A_2$  die molekulare, differentiale Mischarbeit der Komponenten und  $n_1$  u.  $n_2$  die Molekülzahl in der Mischung bezeichnet. Die Gleichung hat also dieselbe Form, als wenn die 2 Komponenten in binärer Mischung zugegen wären. Die Theorie wird für die Doppelsalzbildung, die allotrope Umwandlung und für reziproke Salzpaare durchgeführt und die abgeleitete Formel dazu gebraucht, auf Grund der in der Literatur vorliegenden Messungen die Affinität bei der Umwandlung von  $\alpha\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in  $\beta\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zu berechnen und weiterhin die Affinität bei der B. von *Carnallit* und *Schönit* aus den kristallisierten Komponenten dieser Doppelsalze. Weiterhin hat Vf. die Affinität der Umsetzungen:

$\text{KCl} + \text{NaClO}_3 \rightarrow \text{KClO}_3 + \text{NaCl}$  und:  $\text{KCl} + \text{NaClO}_3 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$  bei  $16,39^\circ$  durch Dampfdruckmessungen bestimmt und dabei in Übereinstimmung mit früheren elektrometrischen Messungen für die erste Rk. 2020 cal. und für die zweite Rk. 740 cal. gefunden, somit eine scharfe Verifikation seiner Theorie erreicht. Hierbei wird eine experimentelle Methode zur gleichzeitigen Best. von Dampfdruck und Konz. von Lsgg. beschrieben, bei welcher zugleich auf einfache Weise eine Best. derjenigen Punkte erfolgt, in welchen Sättigung im Hinblick auf eine oder zwei Komponenten auftritt. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser, Mathem. physik. Reihe I. Nr. 5. 39 Seiten. 1918. [Aug. 1917.] Kopenhagen, Physik.-chem. Lab. d. Polytechniske Laeresanstalt; Sep. v. Vf.)

GÜNTHER.

E. Terres und K. Brückner, *Über die Einwirkung von Wasser auf Schwefelstrontium*. Als Ausgangsmaterialien für die technische Gewinnung von Sr-Salzen dienen der Strontianit und der Cölestin. Der Cölestin kann entweder direkt in Carbonat übergeführt werden, oder er wird zu Sulfid reduziert, aus dem dann das Hydroxyd zu gewinnen ist. Die physikalischen und chemischen Grundlagen sind hier aber von denen beim BaS vollkommen verschieden. Die Einw. von W. auf SrS besteht nicht wie beim BaS in einer einfachen Addition von 1 Mol. W. an 1 Mol. desselben unter B. eines basischen Sulfhydrats, sondern beim Schwefelstrontium geht die Einw. weiter, indem das Schwefelstrontiummolekül unter Addition von 2 Mol. W. vollkommen in  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  u.  $\text{Sr}(\text{SH})_2$  aufgespalten wird. Das entstehende Hydroxyd und Sulfhydrat lassen sich infolge ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit durch Krystallisation trennen. Es konnte gezeigt werden, daß die Lsg., welche beim Auslaugen von SrS mit siedendem W. entsteht, beim Abkühlen reines  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  ausscheidet. Die Löslichkeitsverhältnisse des  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  in reinem W. waren bekannt, diejenigen des Sulfhydrats mußten erst ermittelt werden. Wenn diese beiden Löslichkeitskurven in ihrem Verhalten bei Änderung der Temp. infolge ihrer großen Verschiedenheit schon erkennen lassen, daß eine Trennung der beiden Salze durch Krystallisation möglich erscheint, so konnte doch erst das systematische Studium der Löslichkeitsänderungen bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Komponenten vollkommene Klarheit bringen.

Es wurde daher das Verhalten des Lösungs-paares  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  —  $\text{Sr}(\text{SH})_2$  in dem ganzen Temperaturgebiet von  $0-100^\circ$  untersucht und die Existenzfelder beider Salze ermittelt. Es konnte gezeigt werden, daß bei der Einw. von W. auf SrS in dem untersuchten Temp.-Gebiet kein Zwischensalz entsteht, und daß Hydroxyd u. Sulfhydrat bei jeder Temp. mit einer bestimmten und ausgezeichneten Lsg. nebeneinander u. gleichzeitig im Gleichgewichtszustande sein können. Es konnte weiter am Raummodell gezeigt werden, daß alle Lsgg., welche beim Auslaugen von SrS mit W. entstehen, nur mit  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  als Bodenkörper im Gleichgewichte sein können, und daß sie infolgedessen beim Abkühlen nur Strontiumhydroxyd auskrystallisieren lassen, während das gesamte  $\text{Sr}(\text{SH})_2$  in Lsg. bleibt. Aus Schwefelstrontium kann

daher direkt Strontiumhydroxyd durch Auslaugen desselben mit W. gewonnen werden, und ein Umweg über das Carbonat oder eine Entschwefelung mit Metall-oxiden ist hier nicht erforderlich. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 25—32. 1/1. [3/9.] 1919. Chem. Techn. Inst. der Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.) J. MEYER.

**E. Terres und K. Brückner, Über die Einwirkung von Wasser auf Schwefelbarium.** Es werden die Ausgangsmaterialien für die technische Gewinnung der Barytverb. u. die benutzten technischen Methoden, die sich in den letzten Jahren zur Großindustrie entwickelt haben, an der Hand der Literatur u. Patentschriften erörtert. Die einfache Verarbeitung des weniger häufig vorkommenden Witherits tritt gegenüber der Verarbeitung des Schwerspats zurück. Der Schwerspat wird zuerst zu Bariumsulfid reduziert, das dann mit W. in Bariumhydroxyd übergeführt wird. Um die bei den Verss. auftretenden Lsgg. und Krystalle zu untersuchen, wurden die bekannten gravimetrischen und titrimetrischen Methoden geprüft. Zur Best. des S und des Ba nebeneinander, wurde die alkal. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. mit einer genügenden Menge  $H_2O_2$  versetzt, mit HCl angesäuert und auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis sich das gebildete  $BaSO_4$  vollkommen abgesetzt hatte. Nach dem Abfiltrieren wurde dann, wenn in der Lsg. Ba über- wog, dieses mit  $H_2SO_4$  ausgefällt und gewogen, oder wenn S im Überschuß vor- handen gewesen war, dieses mit  $BaCl_2$  gefällt und bestimmt. Es konnte so der S-, wie auch der Ba-Gehalt der ursprünglichen Lsg. berechnet werden. Titrime- trisch wurde der Gehalt der beiden Stoffe mit Salzsäure ermittelt, indem zuerst die Hydroxylionen mit Phenolphthalein, die SH-Ionen dann mit Methylorange auf Rot titriert wurden. Aus der Summe beider Titrationsergebnisse erhält man den Ba-, aus der Titration mit Methylorange den S-Gehalt. Durch Titration mit J er- hält man nur den S-Gehalt. Um auch hier den Ba-Gehalt zu finden, wird eine zweite Probe mit überschüssiger Salzsäure versetzt, zur Entfernung des in der Lsg. gebliebenen  $H_2S$  gekocht und dann nach dem Abkühlen mit NaOH zurück- titriert.

Da einige Vorverss. die in der Literatur enthaltenen Angaben nur zum Teil bestätigten, so wurde die Einw. von W. auf  $BaS$  systematisch untersucht. Zu- nächst wurden Verss. über die Konz. der Lsg., welche beim Auslaugen von Schwefelbarium mit W. bei verschiedenen Temp. erhalten werden, und über die Zus. des Bodenkörpers angestellt. Die Gehalte der Lsgg. an  $Ba(OH)_2$  und Sulf- hydrat nehmen mit der Temp. rasch zu. Die Bodenkörper bestehen bis zu  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$  aus Oxyd. Die Lsgg. enthalten gleich viel Hydroxyd und Sulfhydrat, was den Anschein erweckt, als ob beide Körper bei gleichzeitiger Anwesenheit gleiche Löslichkeit besäßen. Die Einw. von Barytlauge auf Schwefelbarium zeigt jedoch, daß die Lsg. in bezug auf Hydroxyd noch ungesättigt ist, woraus geschlossen werden kann, daß die Lsg. wohl in bezug auf ein Zwischensalz, sei es ein basisches Sulfhydrat oder ein aus Hydroxyd u. Sulfhydrat bestehendes Doppelsalz gesättigt ist, aber nicht in bezug auf die Komponenten des Zwischensalzes. Das geht auch aus den Löslichkeitskurven der einzelnen Komponenten hervor. Dieselben sind außerordentlich verschieden. Für diejenigen des Hydroxyds konnten die Angaben der Literatur benutzt werden, während sie für das Sulfhydrat erst neu bestimmt werden mußten. Zur Darst. von reinem Sulfhydrat wurde ein Verf. von VELEY (Journ. Soc. Chem. London 49. 375; C. 86. 664) etwas abgeändert.

Die B. des Zwischensalzes wurde beim Zusammengeben von  $Ba(OH)_2$ - und Sulfhydratlsgg. in verschiedenen Verhältnissen beobachtet. Eine genau aufgestellte Versuchsreihe ergab, daß sich das Zwischensalz in einem bestimmten Konzentrations- verhältnis stets aus seinen Komponenten bildet, daß ein Optimum an ausgeschie- denem Salz aus Lsgg. erhalten wird, wenn etwa 27 Mol. Sulfhydrat auf 1 Mol. Hydroxyd kommen. Je größer der Überschuß an Sulfhydrat ist, um so reiner ist

das ausfallende Zwischensalz. Das Salz entsteht immer, wenn die Möglichkeit der B. seiner Komponenten gegeben ist. Durch diese Beobachtung wird eine größere Anzahl von Literaturangaben hinfällig.

Das Zwischensalz wird in verschiedener Reinheit erhalten, je nach der Herstellungsweise und je nach der Krystallisationstemp. Meistens enthält es etwas mehr Hydroxyd, als dem vorhandenen Sulphydrat entspricht. Die Beobachtungen werden durch frühere Verss. von H. ROSE bestätigt.

Verss. über die Löslichkeit des Zwischensalzes ergaben, daß in diesen Lsgg. Bariumhydroxyd u. Sulphydrat in einem ganz anderen Verhältnis als im Zwischensalz selbst vorhanden sind, wenigstens trifft dies unterhalb 60° zu. Desgleichen sind die Bodenkörper dieser Lsgg. unterhalb dieser Temp. alle hydroxydhaltig. Aus den gemachten Beobachtungen wurde versucht, die Konstitution des Zwischensalzes aufzuklären. Aus verschiedenen Gründen muß es als basisches Bariumsulfhydrat angesprochen werden. Zersetzungsverss. des Zwischensalzes ergaben, daß demselben eine große Beständigkeit, ausgenommen gegenüber oxydierenden Stoffen, innewohnt, und daß eine bemerkenswerte Spaltung weder durch Erhitzen mit W. mit und ohne Druck, noch durch Einw. von Laugen usw. durchzuführen ist. Das Salz besitzt gegenüber dem reinen Sulphydrat eine sehr geringe Schwefelwasserstofftension.

Alle gemachten Beobachtungen konnten durch Aufnahme der Lösungskurven des Lösungs-paares Bariumhydroxyd u. Sulphydrat aufgeklärt werden. Die Kurven wurden für den Temperaturbereich zwischen kryohydratischem Punkt und 100° festgelegt. Bei allen Temp. liegt zwischen den Existenzfeldern von Bariumhydroxyd und Sulphydrat das Gebiet des Zwischenkörpers. Erstere können als solche nie gleichzeitig nebeneinander bestehen. Es entsteht immer das Zwischensalz. Das Raummodell zeigt diese Verhältnisse besonders deutlich. An demselben kann auch gezeigt werden, warum die Löslichkeitskurve des Zwischensalzes die früher geschilderten merkwürdigen Ergebnisse geliefert hat, desgleichen geht daraus die Unmöglichkeit hervor, aus dem Zwischensalz durch Umkrystallisieren Hydroxyd in praktisch durchführbarer Weise zu gewinnen. Es kann weiter gezeigt werden, daß u. warum verschiedene bisher angegebene Verff., aus Schwefelbarium Bariumhydroxyd zu gewinnen, ohne Bedeutung sind. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 1—24. 1/1. 1920. [3/9. 1919.] Chem.-Techn. Inst. der Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.)

J. MEYER.

J. S. Negru, *Glucinum*. Bezugnehmend auf eine frühere Abhandlung des Vfs. (Chem. Metallurg. Engineering 21. 353; C. 1920. II. 182) werden die beiden, für das Be angewendeten Namen, Beryllium und Glucinum, hinsichtlich ihrer Herkunft, Zweckmäßigkeit und Verbreitung in der Literatur, erörtert und schließlich der Bezeichnung Glucinum für das Element und seine Verbb. der Vorzug gegeben. (Chem. Metallurg. Engineering 21. 417—18. 1/10. 1918.)

DITZ.

Otto Hahn und Lise Meitner, *Der Ursprung des Actiniums*, Das Actinium wird heute allgemein als Zweigprod. des Ur betrachtet. Um diese allerdings sehr wahrscheinliche Annahme zu sichern, ist die Beantwortung zweier Fragen erforderlich, die heute noch nicht ausreichend beantwortet sind, erstens ob das Actinium ein konstanter Bestandteil aller Ur-Mineralien ist, u. zweitens, welchen Zahlenwert das konstante Aktivitätsverhältnis Actinium-Uran besitzt. Die weitere Aufgabe, das Glied der Ur-Reihe festzustellen, an dem die Abzweigung eintritt, kann erst nach der Beantwortung dieser beiden Fragen in Angriff genommen werden. Die bisherigen Verss. haben für das Abzweignungsverhältnis ergeben, daß 8% der Ur-Atome in die Ac-Reihe übergehen, während die übrigen 92% bei ihrem Zerfall die Ra-Reihe bilden. Doch erscheint eine nochmalige Best. des Verhältnisses Ac:Ur wünschenswert. Die Auffindung des Protactiniums, der Muttersubstanz des Ac,

bot günstigere Bedingungen für die Auffindung dieses Verhältnisses als bisher. Das Verhältnis Protactinium:Uran muß denselben Wert besitzen wie das von Actinium:Uran. Die Vorteile des Ersatzes von Ac durch Protactinium sind die folgenden. Während noch immer keine einwandfreie Methode zur quantitativen Abtrennung des Ac bekannt ist, zeigt das Protactinium gut definierte und gut reproduzierbare chemische Rkk. Auch besitzt das Ac keine nachweisbare Strahlung, das Protactinium dagegen eine typische  $\alpha$ -Strahlung, die die sofortige Best. der abgeschiedenen Protactiniummenge ermöglicht und sich infolge der langsam erfolgenden Nachbildung des Ac nur sehr langsam ändert, so daß kein besonders rasches Arbeiten erforderlich ist. Als Ausgangsmaterial dient österreichische Pechblende mit einem Ur-Gehalt von 60,7%. Zunächst wurde das bei der Auffindung des Protactiniums benutzte Verf. gebraucht. Es werden einige Gramm Pechblende mit  $\text{HNO}_3$  erschöpfend extrahiert. Dabei lösen sich alle radioaktiven Körper einschließlich des Ra praktisch quantitativ auf. Die unl. Kieselsäure enthält neben minimalen Mengen an Po und ev. Ra E und Ur X nur das Protactinium. Merkwürdigerweise war die so gewonnene Protactiniummenge viel geringer, als sich aus dem Ur-Gehalt der verwendeten Pechblende und dem Abzweignungsverhältnis von 8% für die Ac-Reihe berechnen ließ, und zwar wurde nur etwa ein Viertel der errechneten Menge erhalten. Zwei Möglichkeiten boten sich für die Erklärung des Befundes. Es konnte ein Teil des Protactiniums in die  $\text{HNO}_3$ -Lsg. gegangen sein, oder der Prozentsatz der Abzweigung ist in Wirklichkeit beträchtlich geringer, als bisher angenommen wurde. Ersterer Fall war der wahrscheinlichere, u. es wurde daher die salpetersaure Lsg. der Pechblende auf etwa darin vorhandenes Protactinium untersucht. Tatsächlich ließ sich eine ganz beträchtliche Menge darin nachweisen, aber auch bei deren Berücksichtigung blieb die gefundene Menge noch weit hinter der errechneten zurück. Wollte man daraus schließen, daß tatsächlich der angenommene Wert für das Abzweignungsverhältnis zu hoch ist, so muß dieser Schluß auf verschiedenen unabhängigen Wegen geprüft werden. Es wurde deshalb aus Pechblende nach verschiedenen Aufschlußmethoden das Protactinium hergestellt, alle dabei entstandenen Filtrate u. Rückstände verarbeitet u. die dabei erzielten Gesamtausbeuten an Protactinium verglichen. An Aufschlußmethoden kamen zur Anwendung diejenige mit Natriumbisulfat, Zers. des Minerals durch HF und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und drittens die Auflösung durch  $\text{HNO}_3$ . Alle diese Rkk. beruhten auf der Annahme, daß das Protactinium den allgemeinen Rkk. des Ta folgt. Daher wurde vor jeder Teilverarbeitung dem untersuchten Material eine kleine Menge Tantal säure zugesetzt und diese dann abgeschieden. Die Kontrolle, daß die mit dem Ta abgeschiedene Aktivität tatsächlich nur vom Protactinium herrühre, geschah durch die Feststellung, daß die beobachteten Strahlungen die für das Protactinium charakteristische Absorbierbarkeit besaßen. Außerdem wurde die Änderung der Aktivität mit der Zeit messend verfolgt. Unter Beobachtung entsprechender Vorsichtsmaßregeln gelingt es leicht, Protactinium frei von radioaktiven Verunreinigungen zu erhalten, nur geringe Mengen von Po wurden manchmal mitgerissen, deren Menge sich aber leicht aus der anfänglichen Aktivitätsabnahme solcher Präparate bestimmen ließ. Um aus den Aktivitätsmessungen auf das Verhältnis Protactinium zu Ur schließen zu können, wurden sehr sorgfältige Vergleichsmessungen ausgeführt. Da das Protactinium stets mit Ta gemischt war, konnten zum Vergleich mit Ur nur möglichst dünne Schichten verwendet werden, wobei durch Variation der Schichtdicke deren Einfluß ausgeschaltet, d. h. auf die Schichtdicke Null extrapoliert werden mußte. Die Korrektur der Aktivität auf die Reichweite geschah in der Weise, daß die Gesamtionisationen den Reichweiten direkt proportional gesetzt wurden. Die erhaltenen Einzelwerte lassen erkennen, daß die nach verschiedenen Aufschlußmethoden gewonnenen Mengen Protactinium in guter Übereinstimmung



stehen, so daß die Annahme berechtigt erscheint, daß das Protactinium aus dem Ausgangsmaterial ohne nennenswerte Verluste abgeschieden ist. Das Abzweignungsverhältnis der Ac-Reihe berechnet sich nach den Messungen der Vff. nunmehr zu 3,06 oder rund 3%. Man könnte zur Erklärung der Abweichung gegen den von früheren Autoren gefundenen Wert von 8%, einwenden, daß die für das Protactinium verwendeten Abscheidungsverf. keine quantitativen Ausbeuten liefern. Trotzdem dies von vornherein unwahrscheinlich war, haben Vff. einen direkten Kontrollversuch angestellt. Es wurde eine Probe Pechblende bei der Verarbeitung auf Protactinium nach der Natriumbisulfatmethode von vornherein mit einer ihrer Aktivität nach bekannten Menge von Protactinium versetzt, und die Aktivität des nunmehr erhaltenen Protactiniums ergab sich innerhalb 5% gleich der Summe der Aktivitäten, wie sie sich aus dem ursprünglichen Protactinium nach den Verss. der Vff. und aus der zugesetzten Menge berechnen. Daß der Wert des Abzweignungsverhältnisses 3 statt 8% beträgt, erleichtert die Herleitung der Ac-Reihe aus der U-Reihe über das Bindeglied UY. Durch die nahe Übereinstimmung zwischen dem Prozentsatz UY:U u. Protactinium:U ist eine neue Stütze dafür gewonnen, daß das UY das Bindeglied zwischen der U- u. der Ac-Reihe bildet. Auch wird nunmehr der Schluß wahrscheinlicher, daß das UY neben dem Ionium aus dem U II und nicht neben dem Uran X<sub>1</sub> aus dem Uran I entstehe. Die Frage, ob die Abzweigung der Actiniumreihe bei U I oder bei U II stattfindet, ist vorläufig nicht unmittelbar zu entscheiden. Da aber die Hypothese, daß das Ac-Blei instabil sei, durch keine Beobachtung gestützt werden kann, muß man annehmen, daß das Atomgewicht des Actiniumbleies 206, das des Protactiniums also 230 beträgt und sonach wahrscheinlich die Abzweigung der Ac-Reihe beim U II eintritt. (Physikal. Ztschr. 20. 529—533. 1/12. [16/8.] 1919. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.)

BYK.

A. Sanfourche, *Über die Kupfersiliciumlegierungen*. Als Ausgangsmaterialien wurden *elektrolytisches Kupfer* in Drahtform mit nur 0,000 07% Fe und *krystallisiertes Silicium*, das mit Königswasser-HF nur 0,52% Rückstand ergab und frei von Fe war, verwendet. Trotzdem enthielt die Schmelze etwas, aus den Röhren stammendes Fe, dessen Menge aber selten 0,25% überstieg. Über die Herst. der Legierungen, die Analysemethoden und die Apparatur werden kurze Angaben gemacht, ausführlich werden das ermittelte Zustandsdiagramm und die Ergebnisse der mikroskopischen und chemischen Unters. der Legierungen erörtert. RUDOLFI (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 53. 216; Rev. de Métallurgie 5. 390; C. 1907. I. 1393) hat das beobachtete Maximum mit 12,10% Si auf eine Verb. Cu<sub>3</sub>Si (mit 87,04% Cu und 12,96% Si) zurückgeführt; der Unterschied von 0,86% im Si-Gehalt übersteigt aber die Versuchsfehler, auch beeinflußt die geringe Anzahl von Schmelzen bei seiner Unters. die Genauigkeit der Kurve. Dagegen würde die Formel Cu<sub>10</sub>Si<sub>4</sub> (87,91% Cu, 12,09% Si) mit den beobachteten Resultaten sehr gute Übereinstimmung zeigen. Die Deutung einer solchen Verb. und der von RUDOLFI angegebenen Formel Cu<sub>10</sub>Si<sub>4</sub> für das Auftreten der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Krystalle wird an Hand des wiedergegebenen Diagramms näher erörtert und die Möglichkeit der Annahme fester Lsgg. statt der definierten Verb. diskutiert. Da es unmöglich ist, mehr als 12,10% Si in Lsg. oder in Verb. zu bringen, so dürften alle bisher vorgeschlagenen Formeln für Cu-Si-Verb. mit höherem Si Gehalt auszuschließen sein. (Rev. de Métallurgie 16. 246—56. Juli-August 1919. Lab. für Industrielle Chemie der Faculté des Sciences, Bordeaux.)

DITZ.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Lacroix, *René Tronquoy (1884—1915)*. Nachruf für den im Kriege gefallenen Forscher. (Bull. Soc. franç. Minéral. 42. 1—4. Jan. 1919.) BISTER.

**A. LaCroix**, *Über einige Mineralien von Madagaskar*. In den Ablagerungen einiger Flüsse in Madagaskar ist *Cymophan* gefunden worden. Durch das V. von Miakanjavato ist der Beweis für seine Entstehung durch Zers. von Pegmatiten gesichert. Er findet sich hier im Eluvium eines Pegmatits neben Ilmenit, Magnetit, Columbit, Euxenit und Monazit. Als weitere aus Pegmatit entstandene Mineralien werden beschrieben: *Monazit* von einem anderen V., *Zirkon*, *Uranothorit*, *Molybdänit*, *Amethyst mit Hämatiteinschlüssen*, *hyaliner Quarz mit Turmalineinschlüssen*, ein S, Bi u. Pb enthaltendes Mineral, das wahrscheinlich *Cosalit* ist, endlich *Topas*. In vulkanischen Gesteinen auf Madagaskar findet sich häufig der vom Vf. als *Ferro-Picolit* bezeichnete schwarze Spinell ( $\text{Fe, Mg}(\text{Al, Fe})_2\text{O}_4$ ), für den ein neues V. beschrieben wird. Das Mineral ist von RAOULT analysiert worden. (Bull. Soc. franç. Minéral. 41. 186—96. [12/12. 1918].) BISTER.

**P. Gaubert**, *Künstliche Färbung der schraubenförmig eingerollten Sphärolithe und Unterscheidung der polymorphen Modifikationen durch die erworbene Färbung*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 167. 368; C. 1919. I. 273.) Besonders eingehend wurde das Asparagin kristallographisch und hinsichtlich seiner Färbbarkeit untersucht. Das krystallwasserhaltige Asparagin färbt sich beim Entstehen in farbstoffhaltiger Mutterlauge unter B. von Mischkrystallen mit dem Farbstoff. Beim Eindampfen einer wss. Lsg. bei ca. 100° auf einem Deckglas entstehen nebeneinander 3 verschiedene Modifikationen des kristallographisch bisher noch nicht untersuchten wasserfreien Asparagins in Form von schraubenförmig eingerollten Sphärolithen. Der Beständigkeitsbereich der 3 Modifikationen konnte nicht sicher festgestellt werden. Die Unterscheidung der sonst kaum auseinander zu haltenden Modifikationen fällt leicht, wenn sie bei ihrer Entstehung gefärbt wurden. Eine große Zahl organischer Farbstoffe wurde versucht; sie färbten sämtlich. Die Art des Polychroismus läßt darauf schließen, daß in den gefärbten Sphärolithen der Farbstoff als solcher kristallisiert vorliegt, daß es sich also um eine regelmäßige Vereinigung zweier Krystallarten handelt. — Bei der Hydratisierung gehen die schraubenförmigen Sphärolithe in unregelmäßig orientierte Krystallanhäufungen über. Trotzdem haben die krystallinischen Partikelchen ihre Stellung und ursprüngliche Orientierung behalten, denn beim Erhitzen auf ca. 100° entstehen die Sphärolithe wieder, was beim Erhitzen des krystallisierten wasserhaltigen Asparagins nicht der Fall ist. — Ferner wurde die Erscheinung untersucht beim  $\text{NH}_4$ -, Rb-, Tl- und Na-Bitartrat, beim l-weinsäuren Strychnin, beim Cinchonintartrat und beim  $\text{NH}_4$ -Bimalat. (Bull. Soc. franç. Minéral. 41. 198—224. [12/12. 1918\*].) BISTER.

**J. A. Ede**, *Der Mineralreichtum des La Salle-Distriktes*. Vf. berichtet über das V. von wertvollen mineralischen Rohstoffen im Distrikt von La Salle, Ill., wie Zementstein, Sand, Sandstein, Quarz, Ton und Kohle, sowie deren wirtschaftliche Bedeutung und Verwertung in den dortigen Industrien. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers 1919. 2609—30. Sept.) DITZ.

**Ernest F. Burchard**, *Chromerzlager in Cuba*. Nach kurzer Besprechung der Verteilung und der Natur der Lager, sowie der geologischen und topographischen Verhältnisse werden die einzelnen Lager in den verschiedenen Provinzen ihrer Ausdehnung und Bedeutung nach hinsichtlich der Struktur und der Zus. der Erze ausführlich beschrieben. Zum Schlusse werden Angaben über die Produktionsverhältnisse und über durchgeführte Schätzungen der dortigen Reserven an Chromerzen gemacht. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineering 1919. 2523—46. Sept.) DITZ.

**Reinhardt Thiessen**, *Vorkommen und Entstehung von feinverteilten Schwefelverbindungen in der Kohle*. Der Pyrit kommt in der Kohle in Form von Kugeln, Linsen, Nadeln, dünnen Blättchen oder Flocken vor, außerdem auch in sehr feinen mikroskopischen Teilchen, welche letztere Form bisher noch wenig untersucht

worden ist. Außerdem ist noch S in einer mit dem gewöhnlichen Mikroskop nicht sichtbaren Form, wahrscheinlich in organischer Bindung, vorhanden. Vf. beschreibt an Hand von Abbildungen die Ergebnisse der mikroskopischen Unters. einer Reihe von amerikanischen Kohlen hinsichtlich des vorkommenden Pyrits und bespricht kurz die einschlägigen (amerikanischen) Literaturangaben über das wahrscheinliche V. von organischem S in der Kohle. Es besteht die Möglichkeit, daß ein beträchtlicher Teil des S in der Kohle auf den Schwefelgehalt der Urmaterials (besonders auf den Gehalt an Eiweißstoffen der Pflanzen) zurückzuführen ist, was Vf. an Hand von Analysen mit Berücksichtigung geologischer Verhältnisse und mit Hinweis auf die mögliche Oxydation von  $H_2S$  und die Wrkg. von Schwefelbakterien, sowie nach Besprechung des V. des S im Torf erörtert. Der Schwefelgehalt des Torfes ist mehr als ausreichend, um die Mengen an S in den Kohlen aufzuklären. Der Pyrit ist im Torf in gleicher Form wie in den Kohlen vorhanden und wahrscheinlich organischen Ursprungs. Die Linsen, Kugeln und Blättchen von Pyrit in den Kohlen dürften sekundär entstehen. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers 1919. 2431—44. Sept.) DITZ.

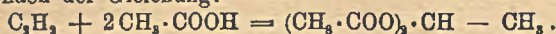
Friedrich Katzer, *Zur Kenntnis der Braunkohlenablagerungen des älteren Jungtertiärs in Ostbosnien.* (Vgl. Bergbau und Hütte 4. 295; C. 1919. III. 979). Eine kurze Schilderung der geologischen Verhältnisse der Braunkohlenablagerungen Ostbosniens, und zwar von Secna, Banovići, Omazići, Gjurjevnik, Jasenica und Drienča. (Bergbau und Hütte 5. 255—59. 1/8. 279—82. 15/8. 1919.) DITZ.

P. Loisel, *Über die Radioaktivität des Wassers der großen Quelle von Bagnoles-de-l'Orne und seine Schwankungen.* Nach Unterss. von CURIE und LABOUBE aus dem Jahre 1904 entspricht die Radioaktivität der Gase dieser Quelle einem Gehalte von 0,17 mg/Min.  $RaBr_2$  im Quellwasser, während MOUREU im Jahre 1907 den Wert 0,36 mg/Min.  $RaBr_2$  fand. Vf. bestimmte den Ra-Gehalt des W. direkt, indem er das Ra durch Hinzufügen von Bariumsulfat und Zusatz mit  $(NH_4)_2SO_4$  mit dem  $BaSO_4$  ausfällte. Die Best. der Radioaktivität dieses Nd. führte zu Ra-Mengen, welche beträchtlich schwankten u. zwischen  $22 \cdot 10^{-12}$  u.  $109 \cdot 10^{-12}$  g/Liter lagen. Die Ursache der Schwankungen konnte nicht festgestellt werden. Ganz entsprechend schwankt auch der Gehalt der Quellengase an Ra-Em zwischen 20 und 150 Milli-Microcuries. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 791—92. 3/11. [13/10.\*] 1919.) J. MEYER.

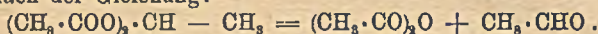
Rolland, *Beitrag zur hydrologischen Kenntnis eines Sektors.* Zahlreiche Trinkwasseranalysen in dem Viereck Compiègne—Reissons-sur-Matz—Lassigny—Noyon ergaben einen außerordentlich hohen, auf Verunreinigungen hinweisenden Gehalt an Chloriden (112 mg im Liter) und Nitraten (152 mg) und in scheinbarem Widerspruch damit nur wenig (2 mg) organische Substanz. Anscheinend entstammen die untersuchten Wasserproben einem Grundwasserbecken, das vor langer Zeit verunreinigt worden ist und sich infolge der sehr geringen Neigung des Pariser Beckens nur sehr langsam erneuert, so daß sich die Chloride und Nitrate allmählich auf Kosten der organischen Substanz anreichern. Die an Hand von zwei Skizzen erörterten Bodenverhältnisse der dortigen Gegend wären im allgemeinen einer Verunreinigung des Grundwassers sehr günstig, wenn nicht der Sand von Guise als reinigendes Filter wirkte. Auf den hohen Calciumgehalt dieser Schicht und die damit verknüpfte Beförderung der Nitrifikation ist es wohl zurückzuführen, daß  $NH_3$  und Nitrite nicht gefunden wurden. Für die chemische Beurteilung des Trinkwassers ergibt sich aus diesen Beobachtungen, daß Chloride, Nitrate und Phosphate auf eine alte, organische Materie,  $NH_3$  und Nitrite auf eine frische Verunreinigung des W. hinweisen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 20. 314—18. 16/11. 1919.) RICHTER.

## D. Organische Chemie.

**Albert Hutin**, *Das Äthylidendiacetat*. Nach BOITEAU setzen sich Acetylen u. Essigsäure um nach der Gleichung:



Das Äthylidendiacetat hat die Eigenschaft, sich in Ggw. gewisser Katalysatoren umzusetzen nach der Gleichung:



(Rev. des produits chim. 22. 623. 15/12. 1919.)

RÜHLB.

**E. Ariès**, *Die Zustandsgleichung des ameisensauren Äthyls*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 216; C. 1920. I. 30). Es werden die früher entwickelten und schon auf andere Stoffe angewendeten Formeln zur Berechnung des Drucks des gesättigten Dampfes und der Verdampfungswärme jetzt auch auf das Äthylformiat angewendet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 602—5. 6/10. [29/9.] 1919.) J. MEYER.

**E. Ariès**, *Über die Dichten des gesättigten Dampfes und die Verdampfungswärmen des Propylacetats bei verschiedenen Temperaturen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 216; C. 1920. I. 30.) Nachdem in den vorhergehenden Unterss. des Vfs. der Exponent  $n$  seiner Zustandsgleichung für Fl. berechnet worden war, soll nun die Funktion  $\Gamma$  berechnet werden, mit deren Hilfe man auf Grund der früher abgeleiteten Formeln  $\Pi = \tau^{n+1} \cdot \frac{Z}{x}$  und  $x = \tau^{n+1} \cdot \Gamma$  den Druck des gesättigten

Dampfes erhalten kann. Er setzt  $\Gamma = 1 + \frac{(1 - \tau)(\tau_0 - \tau)}{A + B\tau + C\tau^2}$ , wo  $\tau_0$  die reduzierte Temp. ist. Es wird gezeigt, daß sich die drei Konstanten  $A$ ,  $B$  und  $C$  dieser Gleichung aus drei Verss. berechnen lassen. Für Propylacetat erhält man auf Grund der YOUNG'schen Verss. die Werte  $A = 0,07705$ ,  $B = 2,0541$  und  $C = -1,9532$ . Da sich so der Wert für  $\Gamma$  ergibt, kann man mit Hilfe von  $T_c$ ,  $P_c$  und  $n$  den Druck des gesättigten Dampfes des Propylacetats berechnen. Die Übereinstimmung mit den von YOUNG beobachteten Werten ist gut. (C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 1188—92. 16/6. [10/6.\*] 1919.) J. MEYER.

**Percy Faraday Frankland** und **Frederic Horace Garner**, *Die Rotationsdispersion des Weinsäurebutyl-, -heptyl- und -octylesters*. Die Drehungswerte des Weinsäure-*n*-butyl-, -*n*-heptyl- und -*n*-octylesters wurden innerhalb eines weiten Temperaturbereiches für mehrere Lichtwellenlängen bestimmt. Die erhaltenen Resultate, zusammen mit den von WINTHER, WALDEN u. PATTERSON (vgl. Journ. Chem. Soc. London 103. 149; C. 1913. I. 1948) für den Methyl-, Äthyl- u. Propylester gefundenen, zeigen, daß die Temperaturdrehungskurven für alle Wellenlängen oberhalb 150° Maxima haben. Die Rotationsdispersionskurven für den Butyl-, Heptyl- und Octylester haben nur bei tieferen Temp. Maxima. Die Werte für  $\alpha_D^{100}$  und  $[\alpha]_D^{100}$  zeigen höchste Werte bei dem Propylester, während die Molrotation bis zum Propylester ansteigt und darüber hinaus bei +39,5° praktisch stehen bleibt; das letztere gilt, abgesehen natürlich vom Zahlenwert, für alle Farben. Bei tieferen Temp. sind der Butyl-, Heptyl- u. Octylester anomal, da die Temp.-Rotationskurven für kürzere Wellen die für längere schneiden; die Dispersionsverhältnisse streben mit wachsender Temp. einem konstanten Werte zu, der für die drei Ester annähernd gleich groß ist. Für alle Temp. ist die Rotationsdispersion komplex, doch ist die Kurve  $1/\alpha$  gegen  $\lambda^2$  bei höheren Temp. nur noch wenig gekrümmt.

Experimentelles. Weinsäure-*n*-butylester, F. 22°, Kp.<sub>13</sub> 178°, D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 1,0968, D.<sup>61,0</sup><sub>4</sub> 1,0600, D.<sup>101,2</sup><sub>4</sub> 1,0246, D.<sup>131,5</sup><sub>4</sub> 0,9986, D.<sup>169,5</sup><sub>4</sub> 0,9654. — Weinsäure-*n*-heptylester, C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>, F. 35—35,5°, Kp.<sub>13</sub> 228°, Kp.<sub>14</sub> 235°, D.<sup>41,0</sup><sub>4</sub> 0,9985, D.<sup>67,1</sup><sub>4</sub> 0,9776, D.<sup>105,3</sup><sub>4</sub> 0,9473, D.<sup>131,1</sup><sub>4</sub> 0,9283. — Weinsäure-*n*-octylester, C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>, F. 41—42°, Kp.<sub>13</sub>

252°, D.<sup>54,1</sup>, 0,9746, D.<sup>78,5</sup>, 0,9601, D.<sup>100,8</sup>, 0,9380, D.<sup>135,1</sup>, 0,9112. — Von den  $[\alpha]_D^t$  können nur die folgenden angeführt werden; in der ersten Zeile stehen die Werte für  $t$ , in der ersten Spalte die  $\lambda$ -Werte:

	Butylester				Heptylester			Octylester		
	9	72,5	128	165	44,5	100	168	45	112	165
6563	7,68	11,73	12,91	12,99	7,92	9,59	10,06	7,35	9,26	9,41
5893	8,67	13,91	15,53	15,69	9,17	11,43	12,12	8,51	11,06	11,33
5461	9,13	15,44	17,53	17,67	10,03	12,79	13,69	9,29	12,42	12,80
4861	8,7	17,4	20,4	20,60	10,77	14,76	16,20	9,98	14,50	15,04.

(Journ. Chem. Soc. London 115. 636—61. Juni. [13/2.] 1919. Birmingham, Univ. Chem. Abt.)

FRANZ.

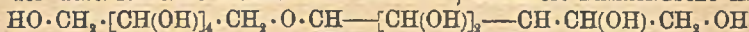
Anton Skrabal und Erna Singer, *Über die alkalische Verseifung des Weinsäureesters*. (Vgl. SKRABAL, MATIEVIC, Monatshefte f. Chemie 39. 765; C. 1919. I. 1001.) *d*-Weinsäuremethylester wurde in einer Natriumcarbonat-Bicarbonatlg. bei 25° alkal. verseift. Das erste Methyl reagiert dabei 14-mal rascher als das zweite; die auf  $[\text{OH}'] = 1$  bezogenen u. für 25° geltenden Konstanten der Stufenreaktion sind  $k_1 = 206$  u.  $k_2 = 14,7$ . — Die Methode der *Verseifung von Estern* mit Alkalicarbonat wurde näher untersucht und an der Hand der Verseifung von *Methylacetat* überprüft. Die aus den Verseifungen mit Natriumcarbonat bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind kleiner als die aus der Verseifung mit Lauge ermittelten. Für Methylacetat ergab sich  $k_a = 5,4$  (25°). (Monatshefte f. Chemie 40. 363—75. 29/11. [10/7.\*] 1919. Graz, Chem. Inst. d. Univ.)

HÖHN.

H. Colin und A. Chandun, *Über die diastatische Inversion der Saccharose: Einfluß der Reaktionsprodukte auf die Hydrolysegeschwindigkeit*. Die Vf. haben früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 1274; C. 1919. III. 876) gezeigt, daß die Hydrolysegeschwindigkeit einer Zuckerlg. der Fluidität proportional ist. Da die bei der Zuckerinversion auftretenden Prodd. die innere Reibung der Lsgg. verändern, wie an einigen Verss. gezeigt wird, so kann die Änderung der Hydrolysegeschwindigkeit hierdurch erklärt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 849 bis 852. 10/11. 1919.)

J. MEYER.

J.-B. Senderens, *Katalytische Hydrierung der Lactose*. Bei der katalytischen Hydrierung wss.-alkoh. Lsgg. von Lactose unter 74 Atm. bei 130° in Ggw. von Nickel und Nickeloxyd erhielt IPATJEW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1710; C. 1913. I. 695) Dulcit und einen nicht kristallisierenden Sirup. Vf. hat die Verss. von IPATJEW in wss. Lsg. wiederholt u. erhielt aus 2 kg Lactose je nach der Aktivität des Katalysators 2—375 g *Dulcit*. FEHLINGSche Lsg. wurde von der Reaktionsflüssigkeit in keinem Falle mehr reduziert, entsprechend einem Übergang von CHO in CH<sub>2</sub>OH. Aktive Katalysatoren bewirken neben dieser Reduktion zu einer Verb. C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>11</sub> eine Spaltung zu Glykose und Galaktose, die weiter zu Sorbit, bezw. *Dulcit* reduziert werden. Beim Eindampfen der Mutterlaugen vom *Dulcit* wurde die Verb. C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>11</sub> + H<sub>2</sub>O erhalten, die Vf. *Lactosin* nennt (vielleicht identisch mit dem *Lactobiotin*, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>11</sub>, von NEUBERG u. MARX, Biochem. Ztschr. 3. 539; C. 1907. I. 1322. Der Ref.). Sehr harte, rhombische Oktaeder von süßem Geschmack, F. 78°. Wird von 100° an sehr langsam wasserfrei, D. 1,43. 3 Tle. lösen sich in 1 Teil k. W.; swl. in A.  $[\alpha]_D = +12,2^\circ$  in W. Mol.-Gew. in W. 340. Die Verb., der untenstehende Konstitution zukommt, reduziert FEHLINGSche Lsg. erst



nach der Spaltung mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei der Sorbit und Galaktose entstehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 47—50. 5/1.)

RICHTER.

Niels Bjerrum, *Studien über Chromirhodanide*. Vf. gibt am Beispiel der Rhodanverbb. des Cr, die von ihm ausführlich untersucht worden sind, zum ersten Male eine ausführliche, mit den notwendigen Zahlenkonstanten versehene Beschreibung des chemische Gleichgewichts in einer stark komplexen Salzlg. und damit der Komplexaffinität.

Das dreiwertige Cr bildet mit  $H_2O$  und Rb folgende 7 komplexe Ionen, in denen das W. sukzessive durch Rh ersetzt ist:

1.  $Cr aq^{+++}$  Hexaquochromiion,
2.  $Cr aq Rh^{++}$  Monorhodanopentaquochromiion,
3.  $Cr aq Rh_2^+$  Dirhodanotetraquochromiion,
4.  $Cr aq Rh_3$  Trirhodanotriaquochrom,
5.  $Cr aq Rh_4^-$  Tetrarhodanodiaquochromiation,
6.  $Cr aq Rh_5^{--}$  Pentarhodanoaquochromiation,
7.  $Cr Rh_6^{---}$  Hexarhodanochromiation.

Der Körper  $Cr aq Rh_3$  ist ein Nichtelektrolyt.

Die Existenz des Komplexes 2. und 3. konnte in Lsg. festgestellt werden, doch konnten die entsprechenden Körper nicht in festem Zustande erhalten werden. Sie sind unl. in Ä. Das *Trirhodanotriaquochrom* konnte krystallinisch, wenn auch nicht ganz rein, erhalten werden. In Lsg. ist der Komplex in viel reinerem Zustande verwirklicht. Die molekulare Leitfähigkeit einer 0,1-n. Lsg. der Krystalle betrug bei  $0^\circ \mu = 3,87$ , während bei dreiwertigen Elektrolyten unter entsprechenden Bedingungen im allgemeinen  $\mu = 250-300$  ist. Beim Trocknen im Vakuum halten die sehr hygroskopischen Krystalle 3,2—3,6 Moleküle W. zurück, die offenbar konstitutiv in dem Komplex gebunden sind, ll. in Ä. Der *Tetrarhodanokomplex* konnte in Form der verd. Lsg. der freien Säure erhalten werden, woraus die entsprechenden Salz hergestellt werden konnten, die sich jedoch niemals in festem Zustande isolieren ließen. Chinin u. Strychnin füllen den Komplex aus, doch hat der Nd. wechselnde Zus. Chinolinsalze ergeben einen öligen Nd. Die freie Säure ist l. in Ä., die Salze nicht. Der *Pentarhodanokomplex* wurde in Form eines schön krystallisierenden Chinolinsalzes (unl. in W.) erhalten, aus dem sich die freie Säure und das Na-Salz herstellen ließen. 1 Molekül Krystallwasser ist anscheinend konstitutiv gebunden. Die freie Säure ist l. in Ä., die Salze nicht. Von dem bekannten *Hexarhodanokomplex* erhielt Vf. das Chinolinsalz, das bemerkenswerterweise kein Konstitutionswasser enthält, und das Pyridinsalz. Beide unl. in W. In wss. Lsg. sind alle Chromirhodanokomplexe rotviolett gefärbt, und zwar verschiebt sich die Färbung mit steigendem Rh-Gehalt nach Rot und vertieft sich.

Der Teilungskoeffizient zwischen Ä. und W. beträgt bei den l. Komplexen bei gewöhnlicher Temp.  $Cr aq Rh_3$  ca. 3,6,  $H[Cr aq Rh_4]$  ca. 9,4,  $H_2[Cr aq Rh_5]$  ca. 4,  $H_3[Cr Rh_6]$  ca. 0,3. Beim Tri- und Tetrarhodanokomplex wurden je nach der Herstellungsweise etwas verschiedene Teilungskoeffizienten erhalten, was dahin deutet, daß es sich hier um Gemische von Stereoisomeren handelt, wie nach der WERNER-Sche Theorie zu erwarten ist.

Vf. hat die Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls der einzelnen Komplexe bestimmt, indem die Konz. der Rh-Ionen colorimetrisch durch die beim Zusatz von Eisennitrat auftretende Farbe gemessen wurde. In wss. Lsg. ist die Stabilität des Hexarhodanokomplexes fast unabhängig von der Rk. der Lsg. Die anderen Komplexe sind in saurer Lsg. um so stabiler, je geringer ihr Rh-Gehalt ist, während in alkal. Lsg. ihre Stabilität sich mit abnehmendem Rh-Gehalt vermindert. In Ä. gelöst, ist der Trirhodanokomplex ziemlich stabil, während die Stabilität der anderen Komplexe schnell mit dem Rh-Gehalt abnimmt. Die Komplexe sind lichtempfindlich.

Vf. hat eine Analysenmethode zur Best. der verschiedenen Komplexe aus-

gearbeitet. Zuerst werden der Hexa- und Pentakomplex als Chinolinsalze gefällt, wobei das Verhältnis dieser Komplexe im Nd. durch eine Cr- und Rh-Best. ermittelt wird. Aus dem Filtrat des Chinolin-Nd. werden der Tri- und TetraKomplex durch Extraktion mit Ä. entfernt, wobei es möglich ist, die beiden Komplexe durch Fraktionierung zu trennen und deren Menge durch zwei Cr-Bestst. zu ermitteln. Schließlich bestimmt man durch Titration in der extrahierten wss. Lsg. das Cr u. Rh, woraus sich der Gehalt an Mono- und Di-Komplex berechnen läßt, wenn der Gehalt an HexaquoKomplex bekannt ist. Diesen letzteren ermittelt man durch Fällung mit  $\text{KHSO}_4$  und A. als Chromalaun.

Die Cr-Rh-Komplexe bilden sich langsam in Lsgg., die das HexaquoChromion und das Rh-Ion enthalten. Bei gewöhnlicher Temp. ist der stabile Zustand wahrscheinlich erst nach einigen Jahren erreicht. Vf. hat das chemische Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Komplexen und dem Rh-Ion in wss. Lsg. bei  $50^\circ$  für 10 Lsgg. zahlenmäßig bestimmt. Durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit konnten die Ergebnisse der chemischen Analyse bestätigt werden. Aus den Gleichgewichtskonstanten konnte in bekannter Weise die Affinität zwischen dem Cr-Atom und dem Rh-Ion in n. Lsg. berechnet werden; sie beträgt für die erste Rh-Gruppe + 3710 cal., für die letzte - 570 cal.

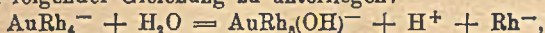
Schließlich wird die Abhängigkeit der Komplexität von der Konz. des Rh-Ions graphisch dargestellt, so daß es möglich wird, das Gleichgewicht in einer Lsg. zu berechnen, wenn man die Konz. des Cr und des Rh kennt. (Det kong. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, Naturvidensk. og Mathem. Afd. 7. Rakke 12. 4. 66 Seiten 1915. [1914.] Kopenhagen, Chem. Lab. d. Univ. Sep. v. Vf.) GÜNTHER.

Niels Bjerrum und Aage Kirschner, *Die Rhodanide des Goldes und das freie Rhodan mit einem Anhang über das Goldchlorid*. Die Vff. haben die Rhodanverbb. des Au untersucht als Vertreter von stark komplexen, aber wenig beständigen Salzen, und weil sie Unterss. über die Umwandlungen der verschiedenen Oxydationsstufen eines Metalles ineinander erlauben. Die Unterss. über das Verhalten des Aurirhodanids führten dazu, in diesen Lsgg. die Existenz des freien Rhodans anzunehmen. *Kaliumaurirhodanid*,  $\text{KAuRh}_4$ . Darst. nach CLEVE (Journ. f. prakt. Ch. 94. 14), swl. in W. Löslichkeitsprodukt  $6 \cdot 10^{-5}$  in 1,4 ion-normaler Lsg. — *Ammoniumaurirhodanid*,  $\text{NH}_4\text{AuRh}_4$ . Darst.  $\text{NH}_4\text{Rh}$ , in W. gel., wird mit einer salzsauren Lsg. von  $\text{AuCl}_3$  (mit 0,4% Au) gefällt. Rotgelb. — *Natriumaurirhodanid*,  $\text{NaAuRh}_4$ . Darst.: Verd. Lsg. von  $\text{NaRh} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird mit 0,1-n. Wasserstoffaurichlorid unvollständig gefällt. Rubinrote Nadeln. Löslichkeitsprodukt  $5 \cdot 10^{-4}$  in 2,2 ion-normaler Lsg. — *Wasserstoffaurirhodanid*,  $\text{HAuRh}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Darst.:  $\text{NaRh} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gel., mit Wasserstoffaurichloridlsg. (10% Au) vermischt u. die Mischung ausgeäthert. Die ätherische Schicht wurde nach dem Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  im Vakuum eingedampft ( $20^\circ$ ), wobei die Säure sich ausschied. Dunkelrote Krystalle. In reinen Lsgg. ist das Aurirhodanid hauptsächlich als Tetra-rhodanoauriation,  $\text{AuRh}_4^-$ , vorhanden. Die Komplexitätskonstante dieses Ions  $K_{\text{Rh}} = \frac{[\text{AuRh}_4^-]}{[\text{Au}^{++}] \cdot [\text{Rh}^-]^4}$  ist  $10^{17,7}$  mal größer als die des Tetrachlorauriations. Das Tetra-rhodanoauriation ist stark rotbraun gefärbt. Bei  $\lambda = 578 \mu\mu$  ist sein molarer Extinktionskoeffizient 108. Bei Rhodanionenkonz. größer als 0,2 sind Penta- und Hexarhodanoauriationen in bedeutender Menge vorhanden, deren Komplexitätskonstanten sind:

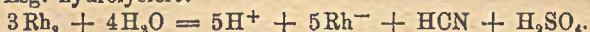
$$K_{\text{AuRh}_5} = \frac{[\text{AuRh}_5^{--}]}{[\text{AuRh}_4^-] \cdot [\text{Rh}^-]} = 1,0; \quad K_{\text{AuRh}_6} = \frac{[\text{AuRh}_6^{---}]}{[\text{AuRh}_5^{--}] \cdot [\text{Rh}^-]} = 1,1.$$

Färbung stärker als bei TetraKomplexen. Molarer Extinktionskoeffizient des Pentakomplexes ca. 218 und des Hexakomplexes ca. 248 bei  $\lambda = 578 \mu\mu$ . Bei

kleinen Rhodanionen- und  $H^-$ -Ionenkonz. scheint das Tetrarhodanoauration einer Hydrolyse nach folgender Gleichung zu unterliegen:



doch ist die Hydrolyse selbst bei  $[H^+].[Rh^-] = 0,01$  noch kaum größer als 20%. Das Tetrarhodanoauration ist dissoziiert in Dirhodanoauration und freies Rhodan nach der Gleichung  $AuRh_4^- = AuRh_2^- + Rh_2$ , wobei  $K = 1,49 \cdot 10^{-4}$  ist (bei 18°). Das freie Rhodan,  $Rh_2$ , ist als ein zwischen Br u. J liegendes, farbloses, zusammengesetztes Halogen aufzufassen. Es wird aus Rhodaniden von Br frei gemacht, und macht selbst momentan J aus Jodiden frei. Es ist äußerst unbeständig und wird in wss. Lsg. hydrolysiert:



Dieser Bruttoprozess ist das Resultat folgender 4 Partialprozesse:

1.  $Rh_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + Rh^- + HRhO$ ; 2.  $HRhO \rightarrow H^+ + Rh^- + HRhO_2$ ;
3.  $HRhO + HRhO_2 \rightarrow H^+ + Rh^- + HRhO_2$ ;
4.  $HRhO_2 + H_2O \rightarrow HCN + H_2SO_4$ .

Der 2. Partialprozeß bestimmt durch einen langsamen Verlauf die Reaktionsgeschwindigkeit, für die die Gleichung gilt:

$$\frac{d[Rh_2]}{dt} = -k [HRhO]^2 = -k \frac{[Rh]^2}{[H^+]^2 \cdot [Rh^-]^2};$$

$k$  ist ca. 5 bei 18°.

*Dirhodanoauratoäure*,  $HAuRh_2$ . Darst.: Aurirhodanid wird mit Sulfit reduziert, die Lsg. angesäuert und ausgeäthert. Aus dem Ä. erhält man die Säure als zersetzliches Öl. — *Kaliumaurorhodanid*,  $KAuRh_2$ . Darst.:  $KRh$ -Lsg. wird mit 0,5 molarem Wasserstoffaurichlorid in kleinen Portionen versetzt, wobei jede Portion mit konz.  $NaSO_3$ -Lsg. entfärbt wird. Ansäuern und Ausäthern. Die äth. Schicht wird mit  $KHCO_3$  im Überschuß versetzt, wobei Kaliumaurorhodanid gemischt mit Bicarbonat ausfällt. Aus der Mischung wird das Rhodanid mit Ä. extrahiert. Feine, weiße Nadeln, ll. in A., swl. in Ä. In W. l. unter Zers. — *Ammoniumaurorhodanid*,  $NH_4AuRh_2$ . Darst.: Ähnlich wie K-Salz. Weiß, kristallinisch. Frisch dargestellt ll. in Ä., getrocknet swl. in Ä., ll. in A., ll. in W. unter schwacher Zers. Die Komplexitätskonstante des Dirhodanoaurations,  $AuRh_2^-$ , das in den wss. Lsgg. dieser Salze vorhanden ist, ist  $10^{24}$  mal kleiner als die des entsprechenden Cyanions. — *Monamminoaurorhodanid*,  $AuNH_2Rh$ . Darst.: Durch Einw. von  $NH_3$  auf Dirhodanoaurate in reversibler Rk. Unbeständig, lichtempfindlich, von W. zers., swl. in wasserfreiem Ä. und A.

Die Best. von Aurirhodanid neben Aurorhodanid kann durch Titrierung mit Sulfit bis zur Farblosigkeit ausgeführt werden, da das Dirhodanoauration farblos ist. — Aurirhodanid wird in Lsg. durch Autoreduktion nach folgender Gleichung in Aurorhodanid umgewandelt:



Die Ggw. von  $H^-$  und  $Rh^-$ -Ionen und von Aurorhodanid wirkt auf diese Rk. verlangsamen ein. Die Autoreduktion wird durch die Unbeständigkeit des durch die Dissoziation des Aurirhodanids entstandenen freien Rhodans verursacht. Die Vf. konnten ihren zeitlichen Verlauf aus der Dissoziationskonstante des Aurirhodanids und aus der Zersetzungsgeschwindigkeit des  $Rh_2$  berechnen. — Eine Lsg. von Aurorhodanid scheidet unter B. von Aurirhodanid Au aus in der reversiblen Rk.:  $3AuRh_2^- = 2Au + AuRh_4^- + 2Rh^-$ , deren Gleichgewichtskonstante ca. 33 beträgt. Die Geschwindigkeit der reziproken Rk. nimmt mit abnehmender  $Rh^-$  und  $H^-$ -Ionenkonzentration zu. Die Ggw. von Au-Pulver beschleunigt katalytisch. Autoreduktion und Au-Ausscheidung bewirken zusammen, daß Lsgg. von Goldrhodanid allmählich alles Au metallisch ausscheiden.

In einer salzsauren Lsg. von Wasserstoffaurichlorid ist das Au hauptsächlich



als Tetrachloroauration  $\text{AuCl}_4^-$ , vorhanden. Dieses Ion ist in reinen Lsgg. folgendermaßen hydrolysiert:  $\text{AuCl}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{AuCl}_3(\text{OH})^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ . Die Gleichgewichtskonstante hat den Wert  $0,55 \cdot 10^{-4}$ .

Die Vf. haben folgende Normalpotentiale bestimmt (bei ca. 18°):

Elektrodenreaktion:	Normalpotential $E_n$ :
1. $\text{Au} + 2\text{Rh}^- = \text{AuRh}_2^- + \Theta$	0,689 Volt
2. $\text{AuRh}_2^- + 2\text{Rh}^- = \text{AuRh}_4^- + 2\Theta$	0,645 „
3. $\text{Au} + 4\text{Rh}^- = \text{AuRh}_4^- + 3\Theta$	0,660 „
4. $\text{Au} + 4\text{Cl}^- = \text{AuCl}_4^- + 3\Theta$	1,001 „
5. $2\text{Rh}^- = \text{Rh}_2 + 2\Theta$	0,769 „

Der von ABEGG und CAMPBELL (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 440) angegebene Wert 1,5 für das Normalpotential Gold-Auroion ist unzuverlässig, da bei der Messung von Goldelektrodenpotentialen in starker, mit Auroxyd gesättigter  $\text{HNO}_3$  nur das Oxydationspotential der  $\text{HNO}_3$  gemessen wird. (Det Kong. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, Naturvidensk. og Mathem. Afd. 8. Rakke 5, 1. 76 Seiten. 1918. Kopenhagen, Chem. Lab. d. Univ. d. tierärztl. u. landwirtschaftl. Hochschule. Sep. v. Vf.)

GÜNTHER.

André Kling, D. Florentin, A. Lassieur und R. Schmutz, *Darstellung von chlorierten Chlorameisensäuremethylestern*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1166; folg. Ref.) Bei gemäßigter Chlorierung von Chlorameisensäuremethylester, erhalten aus Methylalkohol und Phosgen bei möglichst niedriger Temp., am Licht entsteht fast ausschließlich *Chlorameisensäuremonochlormethylester*, der von etwas beigemengtem Dichlorester kaum getrennt werden kann. Bei weiter getriebener Chlorierung entsteht zunächst der *Chlorameisensäuredichlormethylester* und schließlich *Perchlormethylformiat*. Dieselben Prodd. entstehen, wahrscheinlich neben etwas *Ameisensäuredichlormethylester*, bei der Chlorierung von Methylformiat am Licht.

Die Verb.  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{Cl}_5 = \text{ClCH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CCl} \langle \text{O} \rangle \text{CCl} \cdot \text{O} \cdot \text{CHCl}_2$ , die HENTSCHEL (Journ. f. prakt. Ch. [2] 36. 104. 470) bei der Chlorierung von Chlorameisensäuremethylester erhalten haben wollte, existiert nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1046 bis 1047. 1/12. [17/11.\*] 1919.)

RICHTER.

André Kling, D. Florentin, A. Lassieur und R. Schmutz, *Eigenschaften der chlorierten Chlorameisensäuremethylester*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1046; vorst. Ref.) *Chlorameisensäuremonochlormethylester*,  $\text{ClCO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . Das reinste Prod., das erhalten werden konnte, enthielt noch 9% Dichlorester. Farblose, bewegliche Fl., die zu Tränen reizt und erstickend riecht.  $\text{Kp}_{700}$  106,5—107°;  $\text{Kp}_{100}$  52,5—53°;  $\text{D}^{15}$  1,465. Wird durch W. in Formaldehyd,  $\text{CO}_2$  und  $\text{HCl}$  gespalten. Wasserfreies  $\text{FeCl}_3$  u.  $\text{AlCl}_3$  zersetzen bei 70° unter B. von Phosgen. Mit Natriumphenolat entsteht *Phenylchlormethylcarbonat*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . Fl. von phenolartigem Geruch;  $\text{Kp}_{13}$  122—124°;  $\text{D}^{23}$  1,255. — *Chlorameisensäuredichlormethylester*,  $\text{ClCO}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ . Gleich in den allgemeinen Eigenschaften der vorhergehenden Verb.  $\text{Kp}_{700}$  110—111°;  $\text{Kp}_{100}$  54—55°;  $\text{D}^{15}$  1,560. Wird durch W. zu  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  u.  $\text{HCl}$  hydrolysiert. Reagiert mit Natriumphenolat unter B. von *Phenyldichlormethylcarbonat*. Fl. F. 14,5°;  $\text{Kp}_{14}$  124—125°;  $\text{D}^{15}$  1,34. — *Perchlormethylformiat*,  $\text{ClCO}_2 \cdot \text{CCl}_3$ . Reizt kaum zu Tränen, riecht aber sehr erstickend. Zerfällt bei der Siedetemp. in geringem Betrage in Phosgen.  $\text{Kp}_{750}$  127°;  $\text{Kp}_{50}$  49°;  $\text{D}^{15}$  1,653. Verhält sich wie Phosgen („Diphosgen“). Die Hydrolyse liefert  $\text{CO}_2$  und  $\text{HCl}$ . Mit Anilin in wss. Lsg. entsteht *symm. Diphenylharnstoff*. Wird durch  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{AlCl}_3$  katalytisch in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CO}_2$  gespalten. Reagiert mit Natriumphenolat unter B. von *Phenyltrichlormethylcarbonat*. Kristalle; F. 66°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1166—68. 15/12. [1/12.\*] 1919.)

RICHTER.

V. Grignard, G. Rivat und Ed. Urbain, *Untersuchungen über die Chlorierung*

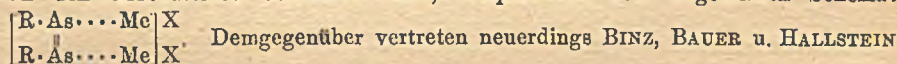
von Ameisensäuremethylester und Chlorameisensäuremethylester (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1143; folgendes Ref.; KLING, FLORENTIN, LASSIEUR, SCHMUTZ, C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1046. 1166; C. 1920. I. 417). Bei der Chlorierung von Chlorameisensäuremethylester nach KLING, FLORENTIN, LASSIEUR und SCHMUTZ, die in Bleikammern bei 140—150° im Bogenlicht ausgeführt wird, gelangt man über einen Chlorgehalt von 65,5% nicht hinaus, während Perchlormethylformiat 71,7% erfordert. Die Chlorierung von Ameisensäuremethylester u. Chlorameisensäuremethylester führt zu denselben Prodd.; das nach den Angaben von DELÉFINE im ersten Fall als Nebenprod. entstehende, namentlich in Ggw. von Fe unbeständige *Dichlormethylformiat*,  $\text{HCO}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ , wird nach den Vff. bei fortschreitender Chlorierung vollständig umgewandelt. Auch bei schwachem, diffusum Licht kann man entgegen HENTSCHEL (Journ. f. prakt. Ch. [2] 36. 100) bei 75° Chlorameisensäuremethylester in *Chlorameisensäuremonochlormethylester* verwandeln. Die letzte Phase der Chlorierung wird nach KLING mit Bogenlicht, nach den Vff. auch mit Auerlicht nur mit äußerster Langsamkeit erreicht. Dagegen erhält man mit Quarzquecksilberlicht bei 80° leicht Prodd. von 80—90% *Perchlormethylformiat*. Überschreitet man die Temp. von 112°, so verlangsamt sich die Rk. und wird bei 117° durch den Zerfall von Perchlormethylformiat in Phosgen begrenzt. Es wurde versucht, die Rk. durch Sulfurylchlorid, Pyrosulfurylchlorid,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{CuCl}_2$  oder Schwefel zu katalysieren. Positiv wirken  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{SbCl}_5$ ; sobald aber eine gewisse Konz. erreicht ist, tritt Zerfall unter B. von viel Chlf. ein, wohl nach der Gleichung:  $\text{ClCO}_2 \cdot \text{CHCl}_2 = \text{CO}_2 + \text{CHCl}_3$ ;  $\text{CCl}_4$  wird hierbei nicht gebildet. Mit Schwefel scheint man ebenfalls nicht über den Dichlorester hinauszugelangen. Fe und Pb sind in der Fl. ohne erheblichen Einfluß, bedecken sich jedoch im Dampf mit katalytisch wirksamen Chloriden, die sich in der Fl. lösen und die Beendigung der Rk. auch in Glasgefäßen unmöglich machen. Zur Darst. von Perchlormethylformiat im Großen benutzt man Steinzeuggefäße nach Art der Chlorentwickler, auf deren große Öffnung eine dünnwandige Glasglocke mit einer Westinghouse-Cooper-Hewittlampe aufgesetzt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1074—77. 8/12. [24/11.\*] 1919.)

RICHTER.

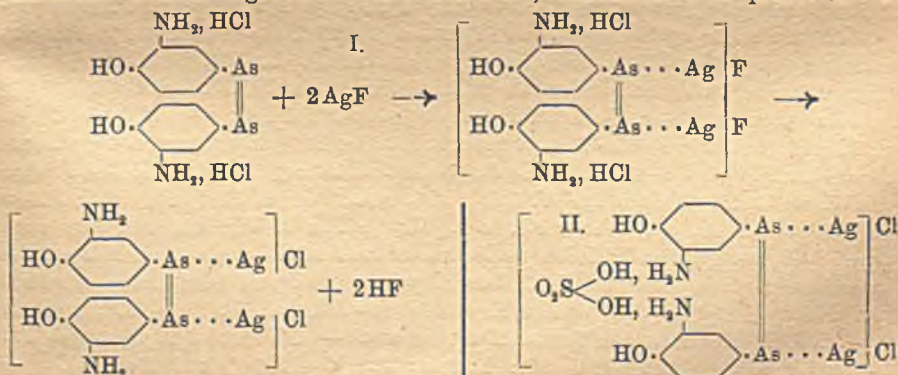
V. Grignard, G. Rivat und Ed. Urbain, *Über die Chlorderivate von Methylformiat und Methylcarbonat* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1074; vorst. Ref.). Da der technische, aus Methylalkohol und Phosgen erhaltene Chlorameisensäuremethylester bis zu 25% Methylcarbonat enthält, finden sich neben seinen Chlorierungsprodd. auch solche des Methylcarbonats. — *Chlorameisensäuremonochlormethylester*,  $\text{ClCO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . Das erhaltene Prod. enthielt noch 6% Dichlorester und 2% Methylcarbonat. Kp. 106,5°;  $D_{14}^{20}$  1,456;  $n_D^{20} = 1,42857$ . — *Chlorameisensäuredichlormethylester*,  $\text{ClCO}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ . Bei der Chlorierung in Bleikammern im ultravioletten Licht gelangt man über 65,5% Cl nicht hinaus ( $\text{ClCO}_2 \cdot \text{CHCl}_2 = 65,1\%$ ); unter diesen Bedingungen verschwindet  $\text{ClCO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  fast völlig, vom Trichlorester trennt man durch Rektifikation. Das so gewonnene Prod. enthielt nur 2,5% Monochlorester. Erstickend riechende, zu Tränen reizende Fl. Kp. 111°;  $Kp_{62}$  46°;  $D_{17}^{15}$  1,558;  $n_D^{20} = 1,44322$ . — *Perchlormethylformiat*,  $\text{ClCO}_2 \cdot \text{CCl}_3$ . Frei von Hexachlorcarbonat durch direkte Chlorierung von Methylformiat. Reizt weniger zu Tränen, riecht aber erstickender als die vorhergehenden Verbb.  $Kp_{748}$  125—126°;  $D_{15}^{15}$  1,644;  $n_D^{20} = 1,45664$ . — *Trichlormethylcarbonat*. Bei vorsichtiger Chlorierung von technischem Chlorameisensäuremethylester am diffusum Licht. Fl. Kp. 138°;  $D_{20}^{20}$  1,297;  $n_D^{20} = 1,41160$ . — *Unsymm. Dichlormethylcarbonat*. Durch Veresterung von Chlorameisensäuredichlormethylester; Ausbeute 90%. Fl. von aromatischem, etwas stechendem Geruch.  $Kp_{18}$  48—49°; zers. sich bei gewöhnlichem Druck schon unterhalb 150° merklich;  $D_{17}^{17}$  1,412;  $n_D^{20} = 1,42852$ . Bei der Hydrolyse mit Alkalien entstehen Ameisensäure, CO und HCl. — *Chlormethyl-*

dichlor methylcarbonat,  $\text{ClCH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ . Etwas stechend riechende Fl. Kp. 177 bis 179°;  $\text{Kp}_{45}$  96°;  $\text{D}^{18}$  1,553;  $n_D^{22} = 1,45414$ . Liefert bei der Hydrolyse  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ . Wahrscheinlich identisch mit der Verb.  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8\text{Cl}_7$  von HENTSCHEL. — *Methyltrichlormethylcarbonat*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CCl}_3$ . Durch Veresterung von Perchlormethylformiat. Stark zu Tränen reizende Fl. Kp. 161—163°;  $\text{Kp}_{10}$  59,5—60°;  $\text{D}^{17}$  1,525;  $n_D^{22} = 1,44964$ . Wird durch k. Soda nicht merklich hydrolysiert. Spaltet bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck etwas Phosgen ab. — *Tetrachlormethylcarbonate*. Bei der Chlorierung von industriellem Chlorameisensäuremethyl-ester. Dickliche Fl. von schwach aromatischem, stechendem, etwas an Phosgen erinnerndem Geruch. Frakt. I  $\text{Kp}_{19}$  83°;  $\text{D}^{18}$  1,626;  $n_D^{22} = 1,46192$ . Frakt. II  $\text{Kp}_{20}$  93—94°;  $\text{D}^{18}$  1,634;  $n_D^{22} = 1,46421$ . — *Hexachlormethylcarbonat*,  $\text{CO}(\text{O} \cdot \text{CCl}_3)_2$ . Krystalle, F. 79°. Riecht anfangs ätherisch, später nach Phosgen. Leicht flüchtig ohne Zers.; geht mit flüchtigeren Fl. leicht über. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1143—47. 15/12. [8/12.\*] 1919.) RICHTER.

P. Karrer, *Die Konstitution der Arsenometallverbindungen*. In einer früheren Arbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1634; C. 1915. II. 1069) hat Vf. nachgewiesen, daß in den Arsenometallverb. die Metalle komplex gebunden sind, und daß von 1 Mol. Diaminodioxyarsenobenzol im Maximum 2 Mol. Metallsalz addiert werden. Die Konstitution dieser Komplexsalze wurde so aufgefaßt, daß das Metall direkt an den Arsenatomen verankert wäre, entsprechend dem allgemeinen Schema:



die Ansicht, die Bindung des Metalls in den Arsenometallkomplexsalzen erfolge nicht durch die Arsenatome, sondern durch die salzbildenden Amino- u. Hydroxylgruppen. Die genannten Autoren vermuten, daß z. B. in den Salvarsanmetallkomplexsalzen das Metall den Wasserstoff der Phenolgruppe substituiert. Vf. schließt die Möglichkeit einer solchen Substitution aus, da Körper dieser Art, ähnlich wie Metallbeizen, in Alkali nicht l. sein könnten, ohne daß das Metall als Hydroxyd, resp. Oxyd abgespalten würde. Unter Zugrundelegung der WERNERSchen Komplextheorie wird aber die Alkalilöslichkeit der Metallsalvarsane verständlich. Sie können sich lösen dank der freien Phenolgruppen. Die Annahme BINZs, BAUERS und HALLSTEINS, daß in wss. Lsg. die Rk. des Silbersalzes mit dem Salvarsan derart verlaufe, daß der Wasserstoff der Salzsäure durch das Silber substituiert wird, widerlegt Vf. mit der Begründung, daß die Substitution des Wasserstoffs einer Säure, welche mit einem Amin zum Ammoniumsalz vereinigt ist, durch Metall bei Einw. von Metallsalzen ohne Analogie wäre. Die Komplexsalzformel des Vfs. macht dagegen den von den genannten Autoren beobachteten Umsatz leicht verständlich. Danach lagert sich das Silberfluorid, Silbernitrat usw. primär an das



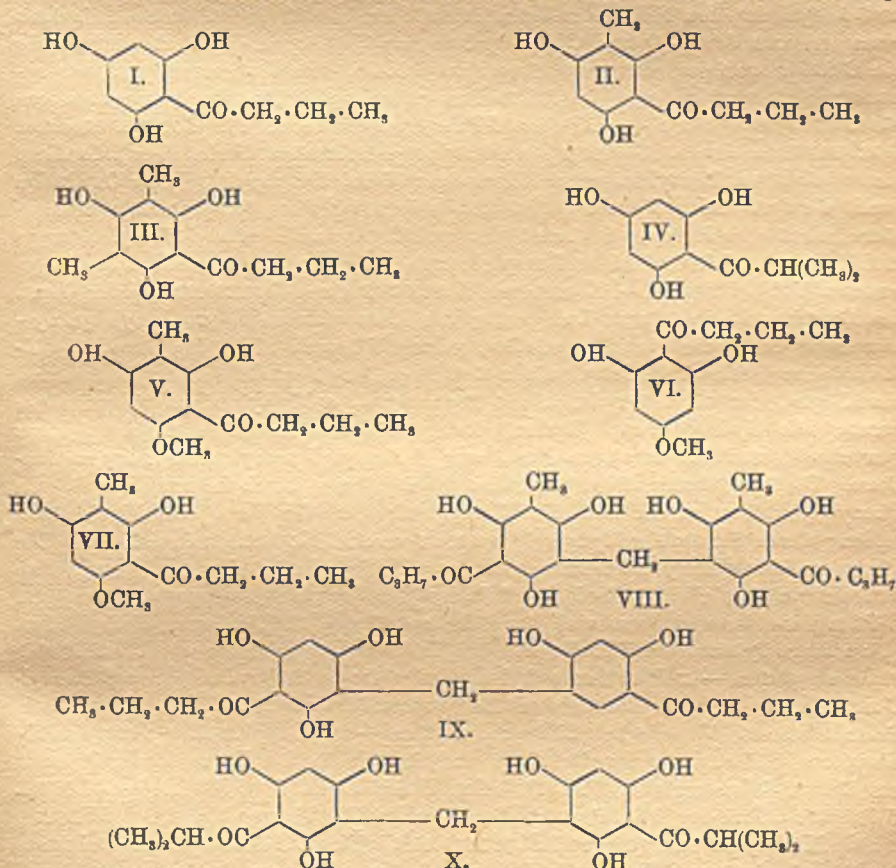
Komplexsalz an; nachher findet zwischen dem ionogenen Fluor-, resp. Nitratrest und dem vorhandenen Chlorwasserstoff, jedenfalls weil das Chlorid schwerer l. ist, Umsatz statt, wie es Schema I. veranschaulicht. Es erfolgt also nicht Substitution, sondern Addition. Endlich weist Vf. noch auf eine andere bemerkenswerte Beobachtung hin. Die wss. Lsg. des Additionsprod. von Silbernitrat an Salvarsan gibt ganz analog wie die anderen aminosubstituierten Arsenoverbb. ein unl. Sulfat. Das ausgefällte Sulfat des Silbersalvarsans enthält aber nicht allein Schwefelsäure, sondern außerdem noch Chlor, und zwar 1 Mol.  $H_2SO_4$  und 2 Atome Cl. Erstere dient ohne Zweifel zur Neutralisierung der Aminogruppen, da es ja ein Charakteristikum der Aminoarsenoverbb. ist, unl. Sulfate zu bilden. Die beiden Chloratome werden vermutlich den ganzen basischen Komplex absättigen, wie dies durch Schema II. dargestellt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2319—24. 13/12. [3/11.] 1919. Zürich, Chem. Lab. der Univ.)

WEGE.

P. Karrer, *Über Oxycarbonylverbindungen. II. Synthetische Versuche in der Filixgruppe.* (I. s. Helv. chim. Acta 2. 89; C. 1919. III. 260.) Vf. versuchte, durch Synthese Verb. aufzubauen, die ähnliche Konstitution und vielleicht auch ähnliche pharmakologische Wrkg. aufweisen würden, wie die von BÖHM (LIEBIGS Ann. 318. 230; C. 1901. II. 1342) untersuchten Filixpräparate. Bei diesen Vers. war zu berücksichtigen, daß alle bekannten Bandwurmmittel, mit Ausnahme der Granatwurzelsalkaloide, Buttersäure oder Isobuttersäurederivate sind, ferner daß die vielen Kernmethylgruppen in der Filicinsäure, im Aspidinol usw. die therapeutische Wrkg. voraussichtlich ungünstig beeinflussen. Zur Darst. von Filixkörper ähnlichen Prodd. wurde die Keton synthese von HÖSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1122; C. 1915. II. 598) benutzt: Einw. von Nitrilen auf Phenol bei Ggw. von HCl-Gas und Verkochen der Chlorhydrate der Ketimide mit W. zu den entsprechenden Ketonen. Durch Einw. von Buttersäure- und Isobuttersäurenitril auf Phloroglucin, Methylphloroglucin u. Dimethylphloroglucin wurde Phlorbutyrophenon (I.), Methylphlorbutyrophenon (II.), 1,3-Dimethylphlorbutyrophenon (III.), Phlorisobutyrophenon (IV.), Phlorbutyrophenonmethyläther (V., VI.), Isoaspidinol (VII.) hergestellt. Behandelt man Phlorbutyrophenon, Methylphlorbutyrophenon und Phlorisobutyrophenon in alkal. Lsg. mit Formaldehyd, so findet Kondensation zu Diphenylmethan- u. Triphenylmethanderivaten statt. Aus Methylphlorbutyrophenon entsteht Methylendi[methylphlorbutyrophenon] = VIII., das ganz analog konstituiert ist wie Albaspidin und Flavaspidinsäure. Komplizierter verläuft die Kondensation zwischen  $CH_2O$  und Phlorbutyrophenon und Phlorisobutyrophenon. Auch hier entstehen als Zwischenprodd. die Verb. IX. und X. Der Formaldehyd kondensiert sich aber mit diesen Körpern weiter. Nach früheren Unterss. von STRAUB (Arch. f. exp. Path. u. Ther. 48. 1; C. 1902. II. 469) und BÖHM nimmt die Wirksamkeit der Filixkörper auf Würmer mit der verstärkten Kondensation zu. Beim synthetischen Phlorbutyrophenon ist die Sache nach Unterss. von STRAUB umgekehrt, die einfachen Phlorbutyrophenone und Phlorisobutyrophenone wirken stärker als die Methylendi-phlorbutyrophenone. Die Isobuttersäurederivate wirken stärker als die Buttersäurederivate.

Experimenteller Teil. *Phlorbutyrophenon*,  $C_{10}H_{12}O_4$  (+  $1H_2O$ ) = I. B. In 10 g Phloroglucin in absol. Ä., vermischt mit 8 g Buttersäurenitril u. 4 g wasserfreiem  $ZnCl_2$ , wird 3—4 Stdn. HCl eingeleitet. Das abgeschiedene Ketimid wird mit W. verkocht. Nadeln aus W. (mit 1 Mol.  $H_2O$ , das bei  $110^\circ$  entweicht); F. 179 bis  $180^\circ$ ; ll. in A., Ä.; schwerer l. in h. W.; swl. in k. W.; die wss. Lsg. wird durch  $FeCl_3$  rot gefärbt. Phlorbutyrophenon kuppelt mit Diazoniumsalzen, resp. Diazoaminoverbb. zu Azofarbstoffen. Das Kupplungsprod. mit Diazoaminobenzol ist der Farbstoff  $C_{22}H_{20}O_4N_4$ ; orange Krystalle aus Alkohol; F. 136— $137^\circ$ ; zwl. in verd. NaOH, HCl fällt den Farbstoff wieder aus. — *Phlorisobutyrophenon* = IV. B. analog mit Isobuttersäurenitril; Nadeln; F. 177— $178^\circ$  (mit 1 Mol.  $H_2O$ ). —

*Methylphloroglucin* (vgl. BÖHM, LIEBIGS Ann. 302. 174). 43,2 g Phloroglucin in 2 Liter W. werden mit 100 ccm HCl (1,12) u. 13 ccm 35%ig. Formollsg. versetzt. Das ausgeschiedene Hexaoxydiphenylmethan wird mit 250 ccm 15%ig. NaOH und 100 g Zinkstaub  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Nach vollendeter Reduktion wird abgesaugt, das Filtrat angesäuert und ausgeäthert. Nach Dest. des Ä. bleibt ein aus Phloroglucin und Methylphloroglucin bestehender Rückstand zurück. Man krystallisiert aus 40–50 ccm W. Das II. Methylphloroglucin bleibt in Lsg. — *Methylphlorobutyrophenon*,  $C_{11}H_{14}O_4$ . B. analog der Verb. I. aus Methylphloroglucin u. Butyronitril; Nadeln aus W. (mit 1 Mol.  $H_2O$ ); schwerer l. in W. als Phlorobutyrophenon; gibt in wss.-alkoh. Lsg. mit  $FeCl_3$  eine Violettfärbung; F. 154–155°. — *1,3-Dimethylphlorobutyrophenon*,  $C_{13}H_{16}O_4$  = III. B. analog aus Dimethylphloroglucin; Nadeln aus W.; gibt mit  $FeCl_3$  gelbbraune Farbenrk.; F. 140°. Kuppelt nicht mit Diazobenzol. — *Phlorobutyrophenonmethyläther*,  $C_{11}H_{14}O_4$  = V. und VI. B. analog aus Phloroglucinmethyläther, Buttersäurenitril usw. Durch fraktionierte Krystallisation aus W. und Lg. gelang es, das Rohprod. in die beiden Isomeren zu trennen. Das in W. leichter l. Keton hat den F. 130°; weiße Nadeln; mit  $FeCl_3$  Braunrotfärbung.



Diese Form ist die in Lg. schwerer l. Das in W. schwerer l. Isomere hat den F. 113°; gelbliche Blättchen, gibt mit  $FeCl_3$  ebenfalls Braunrotfärbung; ist in Lg. leichter l. Das Keton vom F. 113° ist wahrscheinlich das p-Isomere, dasjenige vom F. 130° das o-Isomere. — *Isoaspidinol*,  $C_{12}H_{16}O_4$  = VII. B. analog aus Methyl-

phloroglucin-p-methyläther, Butyronitril etc.; Nadeln aus Lg.; F. 151,5°. Kann sublimiert werden; die  $\text{FeCl}_2$ -Rk. ist braunrot. — *Methylendi[phlorbutyrophenon]*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_8 = \text{IX}$ , erhalten durch  $\frac{1}{4}$ -stdg. Stehenlassen von 19,6 g Phlorbutyrophenon in 1 l W. + 200 cem 2-n. NaOH mit 4,3 cem 35%ig. Formaldehydslg. u. Ansäuern mit HCl; amorph; F. 200—215°. — *Methylendi[phlorisobutyrophenon]* = X; amorph. Ist wahrscheinlich wie IX, ein Gemenge. — *Methylendi[methylphlorbutyrophenon]*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8 = \text{VIII}$ . B. analog aus Methylphlorbutyrophenon; Nadeln aus verd. A.; F. 212°. (Helv. chim. Acta 2. 406—81. 1/10. [3/7.] 1919. Chem. Lab. Univ. Zürich u. GEORG SPEYER-Haus, Frankfurt a. M.) SCHÖNFELD.

F. Knoop, *Physiologische Adrenalinbildung und Phenylserinsynthese, eine Erörterung auf die Arbeit von K. Rosenmund und H. Dornsaft*. Die Auffassung ROSENMUNDs und DORNsAFTs, daß das von ihnen dargestellte *Dioxyphenylserin* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1734; C. 1920. I. 9) als Zwischenprod. bei der B. des *Adrenalins* im tierischen Körper in Betracht käme, widerspricht der bisher gewonnenen Erkenntnis des physiologischen Abbaues von Säuren und Aminosäuren.  $\alpha$ -Aminosäuren gehen im menschlichen Organismus unter Eintritt von 1 Atom O und Abspaltung von  $\text{NH}_3$  in  $\alpha$ -Ketonsäuren über, die ihrerseits durch Aufnahme eines weiteren Atoms O und  $\text{CO}_2$ -Abspaltung zu Fettsäuren abgebaut werden, die ein C-Atom weniger enthalten. Aus Phenylalanin, dem Ausgangskörper der genannten Autoren für die B. des *Adrenalins*, entsteht also über Phenylbrenztraubensäure Phenylelessigsäure, nicht aber  $\beta$ -Phenylpropionsäure, wie ROSENMUND und DORNsAFT annehmen. Selbst wenn Phenylpropionsäure entstände, so würde diese sicher nicht in Phenylelessigsäure übergehen; denn die physiologische Oxydation greift stets nur am  $\beta$ -C-Atom an, so daß sich aus  $\beta$ -Phenylpropionsäure Benzoesäure, nicht aber Phenylelessigsäure bildet, und diese, da sie keine  $\beta$ -Methylengruppe enthält, auch sicher nicht in Phenylglyoxylsäure übergeführt wird, wie die genannten Vf. behaupten. — Ebenso wie ROSENMUND und DORNsAFT bei der Darst. des *Dioxyphenylserins* durch Anlagerung von Ammoniak an *Dioxyphenyloxyacrylsäureester* auf Schwierigkeiten stießen, gelang Vf. auch nicht die Darst. des *N-Methylphenylserins* aus Methylamin und  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -chlormilchsäure. Es entstand ein Körper, der durch Oxydation mit Permanganat  $\alpha$ -Methylaminphenylelessigsäure ergab. Die Hydroxylgruppe der substituierten Milchsäure hatte also ihren Platz gewechselt, und das erhaltene Prod. war  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -methylamino- $\alpha$ -oxypropionsäure. Die Entstehung dieser Substanz ist wohl nur durch intermediäre B. von Phenylglycidsäure zu erklären, die N in  $\beta$  anlagert. Ein Vers., die Glycidsäurebildung durch Schutz der Hydroxylgruppe zu verhindern, hatte keinen Erfolg. Die Phenyl- $\alpha$ -chlor- $\beta$ -acetylmilchsäure spaltete mit Methylamin die Acetylgruppe ab und lieferte das gleiche Prod. —  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -methylamino- $\alpha$ -oxypropionsäure aus  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -chlormilchsäure und der 6fachen Menge 30%ig. wss. Methylamins.  $\frac{1}{2}$  cm lange Prismen aus W., die sich bei 250° langsam bräunten und bei 272° sich völlig zersetzten. —  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -methylaminessigsäure durch Oxydation von  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -methylamino- $\alpha$ -oxypropionsäure mit Bariumpermanganat in n.-Säure. Zugespitzte Prismen aus h. W., die bei 270° sublimierten. —  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -chlor- $\beta$ -acetylmilchsäure aus  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -chlormilchsäure und Acetylchlorid. Kurze, derbe Prismen aus Eg. bei Wasserzusatz. F. 131°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2266—69. 13/12. [5/11.] 1919. Freiburg i/B., Physiol.-chem. Institut der Universität.) WEGE.

C. Marie, R. Marquis und Birckenstock, *Über die elektrolytische Reduktion der Phenylelessigsäure*. Vers., die Phenylelessigsäure in einem Gemisch von A. und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Pb als Kathodenmaterial bei 60° zu reduzieren, ergaben ein negatives Resultat. Dagegen fand in ca. 70%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine teilweise Reduktion zu Phenyläthylalkohol statt. Das Maximum der Ausbeute (33% der Theorie) wurde erhalten, wenn man 20 g Phenylelessigsäure mit 75 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 25 g W. u. 1 g Gelatine 4 Stdn.

mit 10 Amp. an 100 qcm Bleikathode bei 70° elektrolysierte und  $\frac{1}{2}$  stündlich 11 g  $H_2SO_4$  zusetzte. Die Konz. der  $H_2SO_4$  ist von großem Einfluß auf die Ausbeute; die Abhängigkeit von der Stromdichte ist gering, doch scheinen niedrige Dichten vorteilhaft zu sein. Der Phenyläthylalkohol findet sich im Reaktionsgemisch als *Phenylacetat* vom F. 20°, Kp.<sub>20</sub> 210°, Kp. 330°. Der größte Teil des gebildeten Alkohols geht anscheinend als ll. saurer Schwefelsäureester an die Anode u. wird dort zerstört, wodurch die durchweg niedrigen Ausbeuten ihre Erklärung finden. Setzt man nämlich dem Gemisch von vornherein Phenyläthylalkohol zu u. elektrolysiert an einer Platinkathode, an der Phenyllessigsäure nicht reduziert wird, so beobachtet man während der Elektrolyse einen Verlust an Phenyläthylalkohol. Verss., die B. des Phenylacetats des Phenyläthylalkohols zu begünstigen, schlugen fehl; Benzolsulfostäure als Elektrolyt erwies sich als gänzlich ungeeignet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 512—16. Sept. [17/6.] 1919.)

RICHTER.

**Max Hönig und Walter Fuchs, Untersuchungen über Lignin. II. Kalischmelze der Lignosulfosäuren.** (Vgl. Monatshefte f. Chemie 39. 1; C. 1918. II. 374; MELANDER, Teknisk Tidskr. 1918. Nr. 10—12; C. 1919. I. 862.) Die Verss. ergaben im wesentlichen, daß die *Lignosulfosäuren* komplizierte aromatische Sulfosäuren sind. Bei ihrer Kalischmelze entsteht *Protocatechusäure*; diese Säure hat vermutlich, wenigstens mit ihrem Kohlenstoffskelett, am Aufbau der Lignosulfosäuren besonderen Anteil. — Ausgangsmaterial waren die nach dem a. a. O. beschriebenen Gang in 3 Fraktionen (Methoxylgehalt 12, bzw. 3 u. 4,5%) zerlegten *Bariumsalze der Lignosulfosäuren*. Verss., aus diesen Substanzen durch Erhitzen mit Lauge in eiserner Bombe auf 130—180° genügende Mengen kristallisierte Substanz zu erhalten, hatten nicht das gewünschte Ergebnis; es wurden stets nur minimale Mengen feiner, weißer, angenehm nach Vanillin riechender, aber wahrscheinlich nicht mit Vanillin identischer Nadelchen erhalten. — In der Kalischmelze der Lignosulfosäuren beginnt die Abspaltung des Schwefels aus seiner organischen Bindung bei 130—140° und steigt dann langsam mit der Temp., wird aber erst bei 300° rasch praktisch vollständig; bei 160—170° sind ca.  $\frac{1}{3}$ , bei 200° kaum  $\frac{2}{3}$  des S abgespalten. Die Kalischmelzen wurden deshalb derart durchgeführt, daß 2 g Substanz in ein auf 240—250° erhitztes Gemisch von 8 g festem KOH in 8 cm  $H_2O$  in kleinen Anteilen eingetragen wurden, worauf man die Temp. allmählich steigerte und 10 Min. auf 300° hielt.

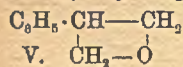
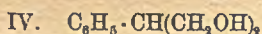
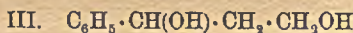
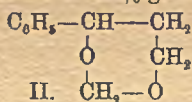
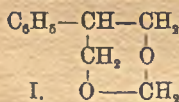
Bei allen 3 Salzfractionen ließ sich die verschmolzene organische Substanz in 3 Anteile zerlegen: beim Lösen der Schmelze in W., Ansäuern, Absaugen und Waschen mit W. hinterbleibt ein in W. unl. Anteil; von dem in Lsg. gebliebenen Teil ist ein Teil mit Ä. extrahierbar, ein anderer nicht. Die vorliegende Mitteilung betrifft lediglich den ätherlös. Anteil der verschmolzenen Substanz. Aus diesem konnte in allen Fällen nur *Protocatechusäure*, aber in einer Menge von 10—15% des Ausgangsmaterials, isoliert werden. Da die Salze rund 25% an der Gruppe  $(SO_3)_2Ba$  enthalten, macht die gewonnene Protocatechusäure 13—19% der organischen Substanz des Ausgangsmaterials aus. — Von der restlichen Menge der organischen Substanz ließ sich aus der Schmelze ca.  $\frac{1}{3}$  in Form eines säureunl., amorphen Pulvers von saurem Charakter erhalten; weiter schied die ausgeätherte Lsg. beim Eindampfen zur Trockne u. Wiederaufnehmen in W. geringere Mengen organischer Substanz ab, während andere Mengen wieder in Lsg. gingen; ca. 80% des Ausgangsmaterials konnten nach durchgeführter Schmelze wieder aufgefunden werden. (Monatshefte f. Chemie 40. 341—49. 29/11. [10/7.\*] 1919. Brünn, Inst. f. organ., Agrikultur- u. Nahrungsmittelchemie d. Deutschen Techn. Hochschule.)

HÖHN.

**H. J. Prins, Die gegenseitige Kondensation der ungesättigten organischen Verbindungen.** (Vgl. Chem. Weekblad 14. 923; C. 1918. I. 168.) Um die Rkk.

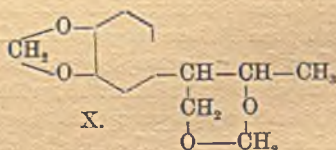
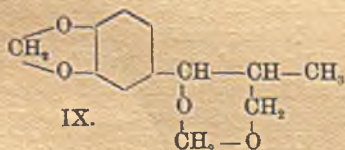
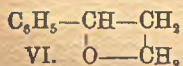
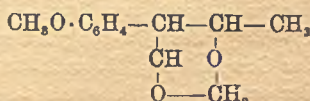
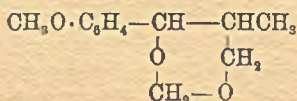
zwischen der C : C- und der C : O-Gruppe zu untersuchen, wird die Kondensation der verschiedenen Verbb. mit *Formaldehyd* ausgeführt. Als Katalysator diene eine Lsg. von 10%  $H_2SO_4$  in Eg., Ameisensäure oder 20–30%  $H_2SO_4$  in W. Es bildet sich intermediär ein Vierring, der unter Aufnahme von W. oder Formaldehyd in Glykol oder Methylenester übergeht, welch letztere gegen verd. Säuren beständig sind. Das Glykol entsteht nicht in wss. Lsg. Bei Ggw. von Eg. entsteht das Glykoldiacetat. Manchmal entsteht ein ungesättigter, primärer Alkohol durch W.-Austritt aus dem Glykol. Bei den *Terpenen* wird dann ein weiteres Mol. Formaldehyd aufgenommen: es wird ein primärer Alkohol gebildet.

*Styrol* kondensiert nicht in wss. Lsg. 33 g Trioxymethylen werden in 220 g Eg. und 32 g konz.  $H_2SO_4$  auf 100° bis zur Klärung erhitzt, nach Abkühlung auf 40° unter Umschütteln und Kühlen mit 104 g Styrol versetzt. Nach 12 Stdn. hat sich 40% Phenylpropylglykoldiacetat gebildet, das durch Verseifung übergeht in 2-Phenylpropylglykol-1,3-methylenäther, daneben entstand Phenylpropylglykol und Phenylpropyloxyd. — 2-Phenylpropylglykol-1,3-methyläther (I. oder II.) farblose Fl.,  $Kp_{13}$  128–130°,  $D_{16}^{18}$  1,1111, teilweise l. in 62%ig.  $H_2SO_4$ ,  $n_D^{18} = 1,53063$ , Mol.-Refr. 45,64, beim Kochen mit verd. Säuren wird Formaldehyd abgespalten, eine Lsg. von Br in  $CCl_4$  wird nicht entfärbt. Reagiert mit Acetylchlorid ohne Entw. von HCl. — 2-Phenylpropylglykol-1,3 (III. oder IV.), farblose Fl.  $Kp_{13}$  176°,  $D_{16}^{18}$  1,1161, ll. in 30%ig. A.,  $n_D^{19} = 1,54267$ , Mol.-Refr. 42,92, reagiert nicht mit Br-Lsg., gibt mit Acetylchlorid sofort HCl, reagiert sofort mit GRIGNARDS Reagens, gibt, mit Eg. gekocht, das Phenylpropylglykoldiacetat,  $Kp_{13}$  162–164°. — Phenylpropyloxyd,  $C_9H_{10}O$  (V. oder VI.). — Anethol kondensiert auch in wss. Lsg. 1 Mol. Anethol mit 2 Mol. Formaldehyd in 30%ig.  $H_2SO_4$  3 Tage kräftig gerührt, gibt mit 100% Ausbeute *p*-Methoxyphenylbutylglykolmethylenäther,  $C_{12}H_{16}O_3$  (VII. oder VIII.), farbloses, viscoses Öl,  $Kp_{13}$  168–170°,  $D_{16}^{18}$  1,1197, in allen Verhältnissen mischbar mit 62%ig.  $H_2SO_4$ .  $n_D^{16} = 1,53438$ , Mol.-Refr. 57,78, 62%ig.  $H_2SO_4$  zeigt bei gewöhnlicher Temp. keine Einw. beim Erhitzen völlige Verharzung unter Abspaltung von Formaldehyd. 5%ig.  $H_2SO_4$  selbst sd. ohne Einw. 5%ig. Oxalsäure greift sd. nicht an. Kochen mit Acetylchlorid und Pyridin, ebenso Eg. u. Pyridin ohne Einfluß. Acetylchlorid in Ggw. von  $FeCl_3$  oder  $ZnCl_2$  verharzt k. beträchtlich unter Entw. unbedeutender Mengen HCl. Eg. und Spur  $H_2SO_4$  verharzen in der Kälte binnen einer Woche. 87%ig. Ameisensäure gibt sd. völlige Verharzung,



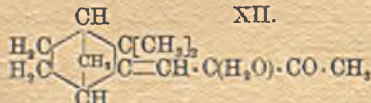
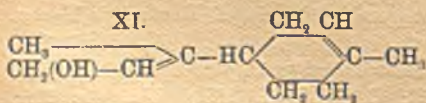
VII.

VIII.



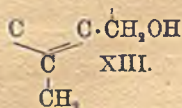
XI.

XII.





k. 35% Glykoldiformiat, das, verseift, etwas viscoso Fl., Kp.<sub>13</sub> 216—220°, gibt. GRIGNARDS Reagens wirkt k. nicht ein, gibt bei der Dest. in Ggw. von Xylol heftige Rk., bei der Oxydation mit sd.  $\text{KMnO}_4$  entsteht *Anissäure*, F. 182—183°.



*Isosafrol*, 1 Mol. mit 2 Mol. Formaldehyd in wss. Lsg. von 30%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 Tage kräftig gerührt, gibt mit 100% Ausbeute den 3,4-Oxymethylenphenyl-1-butylglykolmethylenäther,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (IX. oder X.). Viscose, farblose Fl., Kp.<sub>13</sub> 182—184°, D.<sup>17</sup><sub>4</sub> 1,2272,  $n_D^{17} = 1,54078$ , Mol.-Refr. 56,84. 136 g *a*-Pinen

mit 30 g Formaldehyd u. 136 g Eg. 3 Tage gekocht, mit alkoh. KOH verseift u. im Vakuum dest., gibt *Homopinenol*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ , Konstitution entweder nach dem Pinen- oder Camphentypus mit einer Doppelbindung. Farblose Fl., Kp.<sub>13</sub> 113—116° D.<sup>19</sup><sub>4</sub> 0,9720,  $n_D^{19} = 1,48616$ , Mol.-Refr. 49,05. — *d*-Limonen gibt, mit Paraformaldehyd in Eg. 3 Tage gekocht, *Homolimonenol*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ , Konstitution wahrscheinlich XI., farbloses Öl, Kp.<sub>12</sub> 122—126°, D.<sup>14</sup><sub>4</sub> 0,9757,  $n_D^{19} = 1,5026$ , Mol.-Refr. 50,26. — *Camphen* kondensiert nicht in wss. Lsg., gibt aber beim Kochen mit Formaldehyd in Eg. *Homocamphenolacetat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (XII.), farbloses Öl, Kp.<sub>13</sub> 124—128°, D.<sup>19</sup><sub>4</sub> 1,0013,  $n_D^{19} = 1,48209$ , Mol.-Refr. 59,23. — *Cedren* kondensiert nicht in wss. Lsg., gibt aber bei 3tägigem Schütteln mit Formaldehyd in Eg. und 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neben einer viel höher sd. Verb. *Homocedrenol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}$  (vom Typus XIII.) viscoso Fl., Kp.<sub>13</sub> 168—171°, D.<sup>19</sup><sub>4</sub> 1,0270,  $n_D^{19} = 1,51826$ , Mol.-Refr. 63,08. *Zimtaldehyd* und *zimtsaures Äthyl* reagieren nicht mit Formaldehyd in saurer Lsg. (Chemisch Weekblad 16. 1510—26. 13/12. [Jan.] 1919. Hilversum.)

HARTOGH.

J. N. Brönsted und Agnes Petersen, *Untersuchungen über die Umwandlung reziproker Salzpaare, sowie über das Benzidin-Benzidinsulfatgleichgewicht. Affinitätsstudien XI.* Vf. hat die Affinität der Umsetzung  $\text{KCl} + \text{NaBr} \rightarrow \text{KBr} + \text{NaCl}$  elektrochemisch unter Anwendung von  $\text{H}_2$ , Weinsäure und deren Alkalisalzen als Hilfsstoffen zu 1620 cal. bestimmt. Gemessen wurden die Elemente: 1.  $\text{H} | \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ,  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ,  $\text{KCl} | \text{HgCl} \cdot \text{Hg}$ . 2.  $\text{H} | \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ,  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl} | \text{HgCl} \cdot \text{Hg}$ . 3.  $\text{H} | \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ,  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ,  $\text{KBr} | \text{HgBr} \cdot \text{Hg}$ . 4.  $\text{H} | \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ,  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} | \text{HgBr} \cdot \text{Hg}$ .

Weiterhin konnte die Affinität bei der Umsetzung:



folgendermaßen bestimmt werden. Das System der drei Salze ist instabil auf Grund von Glaseritbildung, aber die beiden Systeme  $\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  sind jedes für sich vollkommen stabil. Setzt man zu diesen Systemen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vom gleichen Potential hinzu, so wird bei den dadurch hervorgerufenen Rkk.

$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KCl} = \frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$  u.  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} = \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$  Salzsäure unter zwei verschiedenen Potentialen frei, deren Differenz ein Maß für die gesuchte Umwandlungsaffinität ist. Die beiden Potentiale wurden mit  $\text{H}_2$ - u.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -Elektroden gemessen. Die Gleichheit der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Potentiale in beiden Systemen wurde durch Zusatz einer Mischung von Benzidin und Benzidinsulfat oder des letzteren Stoffes allein zu erreichen gesucht, wobei vermutlich eine Abspaltung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erfolgen mußte nach dem Schema:

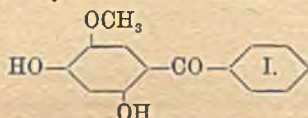


so lange, bis die Fl. ein vom übrigen System unabhängiges  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Potential angenommen hatte. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Zerlegung des Benzidinsulfates durch W. oder wss. Lsgg. nicht nach dem einfachen Schema erfolgt, denn ein Zusatz von Benzidin zu einer Lsg., die mit Benzidinsulfat ins Gleichgewicht gebracht war, ergab eine starke Verminderung des  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Potentials. Die Verss. ergaben, daß neben der bekannten Verb.  $[\text{Benzidin}]_2\text{H}_2\text{SO}_4$  noch die Verb.  $[\text{Benzidin}]_3 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]_2$  und eine mehr basische Verb.  $[\text{Benzidin}]_2 \cdot \text{H}_4\text{SO}_4$  existiert. Mit

Hilfe von Elementen, in denen das  $H_2SO_4$ -Potential in der angegebenen Weise festgelegt worden war, wurde die Affinität der Umsetzung von KCl mit  $\frac{1}{2} Na_2SO_4$  zu 210 cal. gefunden. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser Mathem.-physik. Reihe I. Nr. 3. 21 Seiten. 1917. [9. 1917.] Kopenhagen. Physik.-chem. Lab. der Polytekniske Laereanstalt; Sep. v. Vf.)

GÜNTHER.

**P. Karrer**, *Über Oxycarboonylverbindungen. III. Synthese des Isocotoin.* (II. vgl. KARRER, Helv. chim. Acta 2. 466; C. 1920. I. 420.) Vf. versuchte, durch Umsatz von Phloroglucinmethyläther mit Benzonitril und HCl Cotoin zu erhalten. Die Rk. führte jedoch zum isomeren Isocotoin (I.). — *Isocotoin*,  $C_{14}H_{12}O_4$  = I., erhalten



durch mehrstdg. Einleiten von HCl in eine absol. äth. Lsg. von 8 g Phloroglucinmonomethyläther u. 8 g Benzonitril, nach Zusatz von 1 g  $ZnCl_2$ . Das entstandene Chlorhydrat des Ketimids wird mit W. verkocht. Gelbe Krystalle aus W. u. aus Lg.; F. 162°. Es ist in W. leichter, in Lg. schwerer l. als Cotoin. — Beim Einleiten von HCl in die äth., mit  $ZnCl_2$  versetzte Lsg. von Piperonylsäurenitril bildete sich die Doppelverb. II.; Krystalle aus Lg.; F. 157—158°. Wird durch W. gespalten. (Helv. chim. Acta 2. 486—89. 1/10. [14/7.] 1919. Chem. Lab. Univ. Zürich.)

SCHÖNFELD.

**Hartwig Franzen und Fritz Helwert**, *Über einen merkwürdigen Isomeriefall in der Naphthalinreihe.* Das 1-Chlor-4-nitronaphthalin wird nach den Angaben von ATTERBERG durch Nitrieren von 1-Chlornaphthalin gewonnen; die Rohausbeute beträgt aber nur 30,6% der berechneten. Vorteilhafter schien es daher, den Körper aus dem 1-Amino-4-nitronaphthalin nach der SANDMEYERSCHEN Rk. in der von ULLMANN vorgeschlagenen Ausführungsform darzustellen. Dieses Verf. lieferte bei wiederholter Anwendung in fast allen Fällen das gleiche, bei 84—85° schm. Prod., wie das Nitrierungsverf.; in einem Falle wurde aber ein Körper vom F. 60—61° erhalten, der nach der Darst. auch ein 1-Chlor-4-nitronaphthalin sein muß. In der Annahme, daß hier vielleicht eine physikalische Isomerie vorliegt, werden Verss. angestellt, den niedriger schm. Körper durch Schmelzen und Impfen mit dem höher schm. in diesen überzuführen; sie hatten aber nicht den gewünschten Erfolg. Auch die Umsetzung mit Piperidin führte nicht zu dem erwarteten Ergebnis, indem die beiden Verbb. nicht ein und dasselbe 1-Piperidino-4-nitronaphthalin, sondern zwei verschiedene Piperidinoderivate lieferten. Das höher schm. Chlornitronaphthalin gibt das bekannte 1-Piperidino-4-nitronaphthalin vom F. 70—71°, das niedriger schm. Isomere ein bei 63—64° schm. Piperidinonitronaphthalin. Die Umsetzung mit Piperidin erfolgt unter gleichen Bedingungen bei dem hochschmelzenden Chlornitronaphthalin zu 95,5%, bei dem niedrigschmelzenden zu 39,66%. Hiernach ist eine physikalische Isomerie ausgeschlossen. Stereochemisch läßt sich das Verhalten der beiden Körper mit Hilfe der heutigen Naphthalinformeln nicht erklären. Wenn man nicht eine ziemlich unwahrscheinliche Verschiebung der Substituenten annehmen will, so muß ein besonderer Isomeriefall vorliegen. — 1-Chlor-4-nitronaphthalin,  $C_{10}H_6O_2NCl$ . Man diazotiert 1-Amino-4-nitronaphthalin in Salzsäure mit  $NaNO_2$  bei -5° und läßt die Diazoniumsalzlg. mit Naturkupfer C bei Zimmer-temp. stehen. Bräunlichgelbe Nadeln aus A., F. 84—85°. Ausbeute 41%. — *Isomeres 1-Chlor-4-nitronaphthalin*,  $C_{10}H_6O_2NCl$ . Aus 1-Amino-4-nitronaphthalin wie die vorige Verb. Gelbgrüne Krystalle aus A.; F. 60—61°. — 1-Piperidino-4-nitronaphthalin,  $C_{15}H_{18}O_2N_2$ . Aus dem bei 84—85° schm. Chlornitronaphthalin mit Piperidin bei 100°. Gelbbraune Nadeln aus Lg., F. 70—71°. — *Isomeres 1-*

*Piperidino-4-nitronaphthalin*. Aus dem bei 60–61° schm. Chlornitronaphthalin analog der vorigen Verb. Gelbbraune Nadeln aus Lg.; F. 63–64°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 319–22. 14/2. [16/1.] Karlsruhe, Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

**Hans Pringsheim und Hartmut Noth**, *Über Versuche zur katalytischen Reduktion des Furfurols*. Bei der katalytischen Reduktion des Furfurols nach SABATIER und SENDERENS bei 200° konnten Vff. als wesentliches Reduktionsprod. *Furan* nachweisen, so daß damit die Brücke zwischen den Verss. von PADOA und PONTI über Reduktion des Furfurols (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 610; C. 1907. I. 570) und denen von BOURGUIGNON über Reduktion des Furans (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 87; C. 1908. I. 1630) geschlagen ist. Von den sonstigen Reduktionsprodd. des Furfurols wurde eine Fraktion von Kp. 67–70° untersucht, deren Zus. auf  $\alpha$ -Methyldihydrofuran schließen läßt, das aber im Gegensatz zu dem von LIPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1200) untersuchten nicht mit Phenylhydrazin reagiert. Eine Fraktion vom Kp. 64–65° scheint aus einem Gemisch von  $\alpha$ -Methyldihydrofuran und Dihydrofuran zu bestehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 114–18. 17/1. 1920. [10/12. 1919.]

KEMPE.

**Joseph Reilly und Wilfred J. Hickinbottom**, *Untersuchung über n-Butylsubstitution in Arylaminen*. Zusammenfassender Bericht über schon an anderer Stelle veröffentlichte Arbeiten (vgl. Journ. Chem. Soc. London 113. 99. 974. 985. 115. 175; C. 1919. I. 437. 926. 927. III. 377 u. Chem. Trade Journ. 65. 390; C. 1920. I. 121). (Chem. News. 119. 175–76. 10/10. 1919.)

BUGGE.

**H. Kiliani**, *Über Digitalisstoffe (40. Mitteilung)*. (39. Mitteilung s. KILIANI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 200; C. 1919. I. 471). *I. Hydrolyse der Digitogensäure*. Das aus der Digitogensäure erhaltene Lacton, dem die Formel  $C_8H_{12}O_3$  zugeschrieben wurde, hat nach der Molekulargewichtsbestimmung und der Existenz eines Acetylderivats die Zus.  $C_{12}H_{18}O_3$ . Es ist in 30%ig. A. spurenweise l., geruchlos, stark linksdrehend und gibt ein krystallinisches Mg-Salz. Es ist verschieden von dem Lacton der  $\gamma$ -Oxycycloheptancarbonsäure von WILLSTÄTTER (LIEBIGS Ann. 317. 242; C. 1901. II 683); dieses ist in 85%ig. A. sl. und wird aus diesen Lsgg. durch 50%ig. A. nicht gefällt, ist auch in 30%ig. A. erheblich l., besitzt einen charakteristischen Geruch, scheint optisch inaktiv oder fast inaktiv zu sein und liefert kein krystallinisches Magnesiumsalz. — *Acetylderivat des Lactons*,  $C_{12}H_{18}O_3$ ,  $C_{12}H_{17}O_3(CO \cdot CH_3)$ . Beim Kochen des Lactons  $C_{12}H_{18}O_3$  mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Säulen aus 85%ig. A.; F. 89–90°. — *Mg-Salz aus dem Lacton*  $C_{12}H_{18}O_3$ ,  $Mg(C_{12}H_{18}O_3)_2 + 6H_2O$ . Nadeln. — Kocht man das ursprüngliche Lacton mit alkoholischer Lauge, so geht es größtenteils in Lsg.; ein geringer Teil bleibt indes ungelöst. Dieses unl., neutrale Prod. krystallisiert aus Ä. in blättrigen Nadeln und wird aus 85%ig. A. durch vorsichtiges Hinzufügen von 50%ig. A. in Säulen erhalten; es schm. bei 76°, ist in Ä. l. und hat nach der Analyse gleichfalls die Zus.  $C_{12}H_{18}O_3$ . — Aus der Alkalisalzlsg. läßt sich das Lacton als solches nicht wiedergewinnen; die aus der Lsg. abgeschiedene Säure gibt zwar das oben erwähnte Mg-Salz, läßt sich aber nicht in das Lacton überführen. — Die bei der Spaltung der Digitogensäure neben dem Lacton entstehende Säure, der die Formel  $C_{10}H_{16}O_6$  zugeschrieben wurde, hat vermutlich die Zus.  $C_{16}H_{26}O_8$ . Auf diese Formel stimmt aber die früher mitgeteilte Analyse nicht; die Vermutung, daß die Säure nicht einheitlich ist, hat sich bestätigt. Behandelt man die nach den früheren Angaben aus 85%ig. Methylalkohol auskrystallisierte erste Fraktion der ursprünglichen „Säure“ mit  $\frac{1}{4}$ -n. Kalilauge auf dem Wasserbade, so läßt sich aus ihr der saure Monoäthylester der Digitogensäure,  $C_{38}H_{48}O_8(C_2H_5)$ , in Form seines Kaliumsalzes isolieren. Der freie Ester ist in Ä. l., hinterbleibt beim Verdunsten des Ä. in strahligen, fettglänzenden Krystallen und schm. bei 101–102°. —  $KC_{28}H_{44}O_8 + 7H_2O$ .

Nadeln. — Die Unters. der aus den Mutterlaugen des Kaliumsalzes gewonnenen Säure ist noch nicht abgeschlossen. — *Digitonin* wird beim Erhitzen mit 2% ig. verd. alkoh. Salzsäure im sd. Wasserbade nicht gespalten. — *II. Digitaligenin*. Das *Digitaligenin* besitzt ein auffallend hohes Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = +454^\circ$  (0,0262 g Subst. in 14 ccm 95% ig. A.); es wird beim Erhitzen mit verd. alkoh. Salzsäure nicht hydrolysiert. — *Formylverb.*,  $C_{22}H_{22}O_8(CHO)$ . Beim Kochen von Digitaligenin mit 98% ig. Ameisensäure und Natriumformiat. Blättrige Krystalle aus Aceton + W.; F.  $169^\circ$ . — *Verb.*  $C_{10}H_{18}O_8$  (oder  $C_{10}H_{30}O_8$ ) (KILIANI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1636; C. 1918. II. 1036).  $[\alpha]_D = +42^\circ$  (0,033 lufttrockene Subst. in 14 ccm 95% ig. A.). Sie gibt nur ein Monoacetylderivat, dagegen beim Erhitzen mit verd., alkoh. NaOH eine krystallisierende Natriumverb. und dürfte daher als Lacton aufzufassen sein. — *Acetylderivat*,  $C_{19}H_{27}O_8(CO \cdot CH_3)$ . Beim Kochen der Verb.  $C_{19}H_{27}O_8$  mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Säulen aus Aceton + W.; F.  $165^\circ$ . — *III. Digitoxigenin*. Erhitzt man Digitoxigenin mit 2% ig. verd. alkoh. Salzsäure im siedenden Wasserbade, so erfolgt keine Spaltung; man erhält hierbei ein *Prod.*, das aus Methylalkohol krystallisiert und die gleiche *Zus.*  $C_{22}H_{22}O_4$  wie das Digitoxigenin zeigt, sich von diesem aber durch seinen niedrigeren, bei  $175^\circ$  liegenden Schmelzpunkt und seine weit geringere physiologische Wirksamkeit unterscheidet. Optisch ist es ebenso indifferent wie das Digitoxigenin. Letzteres scheint durch das Erhitzen in Salzsäure eine intramolekulare Umlagerung zu erleiden. — *Acetyldigitoxigenin*,  $C_{20}H_{31}O_4(CO \cdot CH_3)$ . Säulen aus Aceton + W.; F.  $211-212^\circ$ . — LÄßt man auf das Oxydationsprod.  $C_{19}H_{26}O_4$  des Digitoxigenins (KILIANI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1632; C. 1918. II. 1036) ein Gemisch von gleichen Volumteilen 95% ig. A. und konz. Salzsäure (D. 1,19) einwirken, so erhält man das bei  $260^\circ$  schm. *Toxigenon*,  $C_{10}H_{24}O_3$  (KILIANI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2459; C. 98. II. 1133), das beim Erhitzen mit alkoh. Natronlauge eine wasserlösliche, amorphe Natriumverb. liefert und vielleicht Lactoncharakter besitzt. — Führt man Digitoxigenin durch Kochen mit alkoh. Natronlauge in *dixgeninsäures Natrium* über und oxydiert dieses Salz in Sodalsg. mit Kaliumpermanganat, so erhält man eine *Verb.*  $C_{17}H_{24}O_6$ . Tafeln mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. W. aus 50% ig. A.; F. 218 bis  $219^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -31,4^\circ$  (0,5944 g lufttrockene Subst. in 4 ccm n. KOH gel. und auf 16 ccm verdünnt). Wird von h. Natronlauge nicht angegriffen. Permanganat wirkt in sodaalkal. Lsg. in der Kälte garnicht, in der Wärme langsam ein. Bei der Einw. von 2% ig. verd. alkoh. Salzsäure entsteht ein *Prod.*, das aus 50% ig. A. in Nadeln krystallisiert, bei  $120^\circ$  schm. und sich in verd. Kalilauge löst. Mit Salpetersäure (D. 1,39) gibt die Verb.  $C_{17}H_{24}O_6$  eine stickstoffhaltige, in Nadeln krystallisierende Säure, die sich bei  $235^\circ$  verfärbt, bei  $270^\circ$  unter starker Dunkel-färbung schm. und ein in wasserhaltigen Nadeln krystallisierendes Ca-Salz liefert. —  $Ca \cdot C_{17}H_{22}O_6 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 240—50. 14/2. 1920. [23/12. 1919]. Freiburg i. B., Med. Abteil. d. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

## E. Biochemie.

### 2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

E. M. Holmes, *Notiz über die Ingwerbierpflanze*. Auf Grund einer früheren Arbeit von H. MARSHALL WARD (Proc. Royal Soc. London 50. 261—55) wird die Ingwerbierpflanze beschrieben. Sie stellt eine Fermentsymbiose dar, indem eine Hefe (*Saccharomyces pyriformis*) und ein Bacterium (*Bacterium vermiforme*) zusammen leben. Sie vergärt Saccharose, Maltose, Glucose, Fructose, aber nicht Lactose; durch letztgenannte Eigenschaft unterscheidet sie sich von Kefir und Kumys. Die Hauptprodd. der durch die Ingwerbierpflanze in 10—30% ig. Zuckerrohrslg. hervorgerufenen Gärung sind Kohlensäure, Milchsäure und Spuren von Alkohol und Essigsäure. (Pharmaceutical Journ. 104. 4. 3/1.) BACHSTETZ.

**A. de Dominicis**, *Über die biologische Bedeutung der Gerbstoffe. Schwankungen des Tanningehaltes der Kastanienbaumrinde in den verschiedenen Monaten und Jahreszeiten.* Gemeinsam mit **R. Spataro** ausgeführte Tanninbestimmungen in den Rinden verschieden alter (2-, 5- und 20jähriger) Kastanienbäume in den verschiedenen Monaten desselben Jahres führten zur Feststellung, daß der Tanningehalt in der Sommerszeit, d. h. in der Periode lebhaftester Zelltätigkeit eine Tendenz zur Verminderung zeigt. An 1%ig. wss. Lsgg. von Eialbumin ließ sich feststellen, daß die Ggw. von Pflanzensäuren — Essig-, Wein- und Citronensäure — einen hemmenden Einfluß auf die Koagulationswrkg. von Tannin ausübt. Fügt man zu 20 ccm einer solchen Eiweißlösung 6 Tropfen einer 10%ig. Lsg. dieser Säuren, so bewirkt der Zusatz von 10 Tropfen einer 10%ig. Tanninlsg. in der reinen Albuminlsg. eine unmittelbare Koagulation. Die Lsg. mit Citronensäure wurde trüb, die übrigen beiden blieben durchsichtig. Bewirkt man durch die Zugabe des Tannins zuerst eine Koagulation, so ruft die nachherige Zufügung der Pflanzensäuren wieder eine merkliche Aufhellung hervor. Diese Tatsachen zusammen mit kritischen Erwägungen der Literaturangaben führen den Vf. zur Ansicht, daß die Gerbstoffe sekundäre Prodd. des Stoffwechsels darstellen. Die Verkettung der Gerbsäuren durch Zucker zu den Tanninen bezweckt nicht, wie sonst die Glucosidbildung, eine Entgiftung toxischer Substanzen, da das Tannin giftiger ist als die Gerbsäure. Die Glucosidbindung, d. h. die Tanninbildung erhöht jedoch das Fixationsvermögen in der Holzsubstanz. Die bessere Adsorptionsfähigkeit an die Holzsubstanz ist jedoch nicht die einzige und auch nicht die hauptsächliche Ursache der Tanninbildung. Diese liegt vielmehr in der gegenüber den Gerbsäuren erhöhten Verbrennlichkeit. Infolge derselben zeigt sich auch in den wärmeren Jahreszeiten in den peripheren Rindensubstanzen eine vermehrte Oxydation der Gerbstoffe. In den Früchten erfolgt diese Verbrennung zur Zeit der Reife. Sie ist dann am ehesten angezeigt, weil die Abnahme des Säuregehaltes der Früchte eine erhöhte Toxizität der Gerbstoffe bedingt. (Staz. sperim. agrar. ital. 52. 305—31. [April] 1919. Portici, Agrikulturchem. Lab. d. Kgl. Landwirtschaftl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

**Hans Naumann**, *Die Lebenstätigkeit von Sproßpilzen in mineralischen Nährlösungen.* Es handelt sich um die Lebenstätigkeit der Hefen und verwandter Organismen bei schwächster Aussaat in mineralischen Nährlsgg. und um die WILDIERSSCHE Biosfrage (vgl. P. LINDNER, Wehschr. f. Brauerei 35. 320. 37. 19; C. 1919. I. 238. 1920. I. 391), also um Aufklärung der Tatsache, daß in mineralischen Nährlsgg., welche Zucker als Kohlenstoffquelle enthalten, bei Aussaat einer einzelnen Zelle weder Vermehrung, Gärung, noch Stickstoffumsatz eintritt. Vf. hat nachgewiesen, daß bei Aussaat von 50 Zellen und mehr in 10 ccm mineralischer Nährlsg. Vermehrung erfolgt, und zwar auf Kosten der aus abgestorbenen Zellen ausgetretenen organischen Stickstoffverb. Je mehr Zellen ausgesät werden, um so intensiver setzt Vermehrung und Gärung ein. In allen Fällen, in denen Vermehrung eintrat, wurde sichtbare Gärung beobachtet. Gebrannter Zucker, als N-freie C-Verb., bringt einzeln ausgesäte Hefezellen in mineralischer Nährlsg. nicht zur Entwicklung. Wohl aber fördert Zusatz von gebranntem Zucker bei reichlicher Hefeaussaat, über 50 Zellen für 10 ccm, und zwar steigt mit der Aussaatmenge die Hefeernte. Geringe Spuren organischer N-Verb. von einem Minimum von 0,00005% ab bei Pepton u. Harnstoff helfen der einzelnen Hefe u. ermöglichen Vermehrung. Bei steigender Gabe wächst auch die Hefenernte. Die wachstumsfördernde Wrkg. von Tannin u. Huminsubstanzen ist auf ihren Gehalt an organischen N-Substanzen zurückzuführen. Gleichzeitig ausgesäte Schimmelpilze und Kahlhefen ermöglichen der Hefe offenbar infolge ausgeschiedener organischer N-Substanzen Wachstum u. Vermehrung. Es ist gleichgültig, ob der Hefe das Ammoniumion an anorganische oder organische Säure gebunden zur Verfügung steht, es tritt in keinem Falle

Wachstum ein. — Hefen und verwandte Organismen verhalten sich, einzeln in mineralische Zuckerlsg. ausgesät, verschieden: a) Gärende sporenbildende Hefen entwickeln sich nicht. b) Nicht sporenbildende (Torula)-Hefen zeigen schwache Vermehrung; man erkennt aus dem verzögerten Wachstum, daß sie verwandtschaftlich mehr zu den gärenden sporenbildenden Hefen neigen. c) Kahmhafen, einzeln ausgesät, entwickeln sich gut und zeigen, nach dem flotten Wachstum beurteilt, mehr Verwandtschaft mit den Schimmelpilzen, als mit den gärenden Hefen. d) Bei einzeln ausgesäten Schimmelpilzsorten erfolgt die Entwicklung leicht und schnell. Für Kahmhefe u. Schimmelpilze ist es gleichgültig, ob die anorganischen N-Verbb. in Form von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oder  $\text{KNO}_3$  vorhanden sind. Die unter a—d ermittelten ausgesprochenen Unterschiede bei Hefen und den ihnen nächstverwandten Organismen bezeichnet Vf. als Merkmale zur Feststellung der Verwandtschaft; Voraussetzung ist, daß nach den bisherigen Kulturmethoden gearbeitet wird. — Es ist Vf. gelungen, Hefezellen, die aus organischen Nährlsgg. stammen, ohne Angewöhnung, bei Aussaat einzelner Zellen in mineralischer Nährlsg. zur Entw. zu bringen. Bedingung ist: Die Verwendung sprossenden, in voller Lebenstätigkeit befindlichen Materials im Gegensatz zur Anwendung ausgereifter Hefezellen, wie es bisher üblich war. Osmotische Störungen, wie diese bei der bisherigen Verdünnungs- und Schüttelmethode mit dest. W. eintraten und vermutlich auf der Auswaschung organischer N-Verbb. beruhten, müssen ausgeschaltet werden. Statt dessen Anwendung zuckerhaltiger Mineralsalzlsg., bei welcher obige Auswaschungen vermieden werden dürften. Kahmhefe und Schimmelpilze verhalten sich anders. Bei diesen tritt Wachstum bei Aussaat einzelner Zellen in mineralischer Nährlsg. ein. — Unter gleichen Versuchsbedingungen, gleichen Nährlsgg. bei schwächster Aussaat ist das Verhältnis von N-Ansatz zu N-Umsatz verschieden: 1 : 2,8 bei sporenbildenden gärenden Hefen; 1 : 3,7 bei nicht sporenbildenden (Torula-) Hefen; 1 : 1,3 bei Kahmhafen; 1 : 1,3 bei Schimmelpilzen. Die Kahmhafen eignen sich infolge ihrer Fähigkeit, bei geringstem Zuckerverbrauch anorganischen N unter günstigster Ausbeute in organischen N umzuwandeln, und infolge ihres schnellen Wachstums zur Gewinnung eines neuen eiweißhaltigen Futtermittels. (Ztschr. f. techn. Biologie 7. 1—68. Juni 1919.)

RAMMSTEDT.

P. Lindner und T. Unger, *Die Fettbildung in Hefen auf festen Nährböden*. Unter Bezugnahme auf einen vorläufigen Bericht (Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei in Berlin 14. 555), daß bei Assimilationsverss. mit A. in mineralischer Nährlsg. die Hefen sowohl Zellhaut, Zellsubstanz als auch Fettkügelchen aus dem A. aufbauen können, teilen Vff. Verss. über die direkte Einw. von Alkoholdämpfen auf verschiedene Brauerei- und Brennereihafen mit, bei denen sie eine überraschend schnelle B. von Fett beobachtet haben. Die Betriebshefen wurden in dünner Schicht auf Glasplatten aufgestrichen und den Dämpfen ausgesetzt; eine Nährlsg. wurde nicht zugesetzt. Durch mkr. Unters. der Oberflächenschicht in zahlreichen Würze- u. Agarkulturen wurde festgestellt, daß die untergärigen Brauereihafen am kräftigsten Fett bilden. Bei obergärigen Brauereihafen, bei Brennerei-, Preß- und Weinhefen überweg starkkörniger Inhalt statt der großen Fetttropfen. Bei den wilden Hefen treten schwach gekörnte Zellen häufiger auf, und bei den Kahmhafen und roten Hefen sind oft nur winzige, bzw. überhaupt keine Fetttropfen zu sehen. Bei den Torulahefen sind die beiden Gegensätze ziemlich gleichmäßig vertreten. Da selbst 40 Monate alte Kulturen noch sehr reichlich Fett enthielten, glauben Vff., das Fett nicht als Reservestoff ansprechen zu dürfen; als Reservestoff dürfte es nur gelten für die noch feinkörnigen Ausscheidungen im Plasma, die man in jungen Sproßzellen in frischer Nährlsg. bei reichlichem Luftzutritt regelmäßig beobachtet. — Die leichte Umwandlung von A. in Fett ist die Regel bei der Mehrzahl der Hefen, wenn für ausreichenden Luftzutritt gesorgt ist. — Die Bierhefe ist, im Gegensatz

zur Ansicht BOKORNYS, einer der geeignetsten Pilze für die B. von Fett. Der Umstand, daß gerade die in größerer Menge zur Verfügung stehende Bierhefe leicht fettreich gemacht werden kann, dürfte noch einmal technisch und volkswirtschaftlich ausgewertet werden. Solche Hefe als Nährhefe würde wie die Milch Eißweiß und Fett gleichzeitig liefern. (Ztschr. f. techn. Biologie 7. 68—78. Juni 1919.) RAMMSTEDT.

Paul Lindner, *Zur Verflüchtigung des Biosbegriffs*. An dem Fettpilz *Endomyces vernalis* LUDWIG hat Vf. die Erfahrung gemacht, daß mit zunehmender Verfettung der Zellen dieselben schließlich ihr Wachstum einstellen und es auch in frischer Nährlsg. nicht mehr aufnehmen. Auch bei längerer Zeit hindurch auf Würzgelatine oder Würzeagar gezüchteten Kulturhefen hat Vf. häufig ein Ausbleiben der Keimung beobachtet, wenn Einzelkulturen hergestellt wurden, ohne jedoch zunächst die Verfettung der Zellen als Ursache zu erkennen; in einer vorläufigen Mitteilung (Wchschr. f. Brauerei 35. 320; C. 1919. I. 238) hat er dann die Verfettung der Aussatzellen bei reichlich Sauerstoff als Grund ausbleibender Vermehrung angesprochen. In der vorliegenden Abhandlung beweist Vf. seine Behauptungen an Hand verschiedener Mikrophotogramme. In dem Fernhalten des Sauerstoffs besitzt man ein Mittel, die Fettbildung zu verhindern und die Zellen gesund und sproßtüchtig zu erhalten. Die Annahme eines besonderen „Bios“ nach WILDIERS ist also nicht mehr nötig, und die Verss., dasselbe zu isolieren, sind jetzt aussichtslos. (Ztschr. f. techn. Biologie 7. 79—87. Juni 1919.) RAMMSTEDT.

Paul Lindner, *Kleine Mitteilungen*. Ergänzende Nachträge aus der Literatur betreffend Bios, Hefewachstum in Minerallsgg., Alkoholassimilation u. dgl. Zusammenfassendes Referat über verschiedene Literaturstellen, die sich mit dem „Bios“, mit Hefewachstum in Minerallsgg., mit der Assimilation von A. und mit der Nutzbarmachung von Hefe zu Nährzwecken beschäftigen. (Ztschr. f. techn. Biologie 7. 87—93. Juni 1919.) RAMMSTEDT.

Julien Dumas, *Mikrobenflora bei Ruhrkranken*. Unterss. über das zeitliche und örtliche Auftreten der verschiedenen Arten Ruhrbacillen führen zu dem Schlusse, daß die sogen. „atypischen Ruhrbacillen“ saprophytische Mikroben des Dickdarmes zu sein scheinen. (C. r. soc. de biologie 82. 1308—10. 13/12.\* 1919.) SPIEGEL.

Julien Dumas, *Virulenz- und Giftlosigkeit der im Laufe der Bacillenruhr beobachteten Bacillen*. Die sogen. „atypischen Ruhrbacillen“ (vgl. C. r. soc. de biologie 82. 1308; vorst. Ref.), die im Verlaufe einer durch SHIGASche oder FLEXNER-HISSsche Bacillen verursachten Ruhr gegen den fünften Tag an den Geschwürflächen auftreten, zeigten sich frei von jeder pathogenen oder toxischen Wrkg. (C. r. soc. de biologie 82. 1363—64. 27/12.\* 1919.) SPIEGEL.

A. Ranque und Ch. Senez, *Eberthscher Bacillus in Ketten*. Das Auftreten des Typhusbacillus in streptokokkenähnlichen Ketten wurde mehrmals nach Einsaat von Krankenblut in Peptonbouillon beobachtet. Bei Umimpfungen verschwand es. (C. r. soc. de biologie 82. 1421—22. 27/12. [16/12.\*] 1919.) SPIEGEL.

Georges Blanc, *Neue Untersuchung über die Ratten von Tunis. Suche nach der Spirochaete des infektiösen Icterus und nach dem Stefanskyschen Bacillus*. Im Anschlusse an Unterss. von NICOLLE und LEBAILLY (C. r. soc. de biologie 81. 351; C. 1919. I. 402) vorgenommene Unterss., die jene für das ganze Jahr ergänzen, zeigten, daß das ikterische Virus zu allen Jahreszeiten bei den Ratten in Tunis zu finden ist, häufiger in den Schlachthäusern und im Hafen als in der Stadt. Die Unters. auf den STEFANSKYSchen Bacillus blieb stets ergebnislos. (C. r. soc. de biologie 82. 1310—12. 13/12.\* 1919. Inst. Pasteur de Tunis.) SPIEGEL.

F. d'Herelle, *Über die Züchtung des bakterienfressenden Mikroben*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 82. 1237; C. 1920. I. 297.) Eine vollvirulente Kultur des Mikroben tötet unterschiedslos alle Bacillen. Er greift aber nur die lebenden an. Die

Bakteriolyse, gekennzeichnet durch die Aufhellung des Mediums, macht vor schon abgestorbenen Bacillenleibern Halt, so daß eine Trübung bestehen bleiben kann, die um so stärker ist, je mehr Bacillen bereits bei Beginn der Einw. abgestorben waren oder während dieser aus anderen Gründen sterben. Es empfiehlt sich deshalb, die Verss. in der Art anzustellen, daß man zu einem Röhrchen mit MARTINscher Peptonbouillon, die auf — 5 gegen Phenolphthalein alkalisiert ist, eine konz. Emulsion des Bacillus zufügt, auf den der Mikrobe einwirken soll, von einer höchstens 24 Stdn. alten Agarkultur stammend, dann mit einer gegebenen Menge eines Faccsfiltrats oder einer Kultur des Mikroben impft. Bis zu ungefähr 500 Millionen Bacillen in 1 ccm erhält man dann völlige Lsg., wobei die Menge der anfangs vorhandenen Freßmikroben nahezu gleichgültig ist. Mit bacillenreicheren Emulsionen bleibt das Medium nach beendeter Einw. mehr oder weniger trübe. Es scheint, daß die in Lsg. gehenden Bacillenprodukte die Wrkg. der von dem Mikroben abgeschiedenen lösenden Diastasen hemmen. Die baktericide Wrkg. entfaltet sich dagegen ungehindert, auch bei Ggw. von mehreren Milliarden Bacillen in 1 ccm; es besteht dann nur ein Unterschied in der Abtötungsdauer je nach der Anzahl der eingesäten Freßmikroben. (C. r. soc. de biologie 83. 52—53. 24/1.\* Inst. Pasteur.) SPIEGEL.

F. d'Herelle, *Über die Widerstandsfähigkeit der Bakterien gegen die Einwirkung des bakterienfressenden Mikroben.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 52; vorst. Ref.) Während gegenüber dem vollvirulenten Mikroben die Bakterien stets erliegen, zeigt sich, daß bei Anwendung von schon etwas geschwächten Stämmen einzelne Bakterien, ehe sie befallen werden, eine Widerstandsfähigkeit erwerben können, die eine wirkliche Immunität darstellt. Auch dann wird das Medium klar, beginnt aber nach einigen Tagen wieder sich zu trüben. U. Mk. zeigt sich dann der Anblick einer bescheidenen Kultur der betreffenden Bakterie in sonderbaren Involutionenformen, die durch ein spezifisches Serum agglutiniert werden können; die Überimpfung auf Agar bleibt gewöhnlich steril, liefert aber zuweilen spärliche, stets im trockensten Teile gelegene Kolonien, die bei Weiterimpfung n. Kulturen geben. (C. r. soc. de biologie 83. 97—99. 31/1.\* Inst. Pasteur.) SPIEGEL.

L. Panisset, *Galle und Milzbrandbakterie.* Die Meinungen darüber, ob Galle lytisch auf Milzbrandbakterien wirkt, sind geteilt. Vf. konnte eine solche Wrkg. auf keine Weise feststellen. Zusatz von Galle (vom Rinde oder vom Hunde) zu Bouillonkulturen vor oder nach der Entw., zu den Mikroben selbst oder zu ihren virulenten Prodd. scheint die pathogene Wrkg. nicht zu verändern, nur die morphologischen und färberischen Eigenschaften erleiden einige Änderungen. Die Galle der an Milzbrand gestorbenen Meerschweinchen ist ziemlich regelmäßig pathogen, und die darin enthaltene Bakterie ist es gleichfalls. (C. r. soc. de biologie 82. 1318—19. 13/12.\* 1919. École vétérinaire de Lyon, Service des maladies contagieuses.) SPIEGEL.

#### 4. Tierphysiologie.

Jules Amar, *Atmung in begrenzter Luft.* Unterss. nach der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 1219; C. 1919. III. 893) beschriebenen Methode zeigen, daß der Einfluß des Atmens in abgegrenzter, daher an CO<sub>2</sub> reicher Luft sich nach zwei Richtungen geltend macht: 1. Er erniedrigt die „Hämatoose“ u. verlangsamt die Betätigung der Zelle; daher kommt das Bläßwerden u. die Kraftlosigkeit der mit CO<sub>2</sub> Vergifteten. — 2. Er steigert die Ventilation durch Vertiefung der Atmung u. Verstärkung der Ausatmungsenergie zu besserer Entleerung der Lungen; hierin liegt ein nervöser Abwehrmechanismus, der selbst bei Tuberkulösen besteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 667—70. 13/10. [6/10.\*] 1919.) SPIEGEL.

A. Roehaix, *Physiologische Grundlagen der Ernährung.* Vf. erörtert in ge-



meinverständlicher Weise die physiologischen Grundlagen der modernen rationalen Ernährungsweise. (Bull. Sciences Pharmacol. 26. 413—24. Okt. 520—31. Dez. 1919. Faculté de Lyon, Inst. bactériologique.) MANZ.

**F. Maignon**, *Die Überlegenheit der Kohlenhydrate über die Fette bei der Sparwirkung gegenüber dem Eiweiß ist vereinbar mit der Überlegenheit der Fette über die Kohlenhydrate bei der Ausnutzung der Eiweißstoffe.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 82. 400. 806; C. 1919. III. 441. 686.) Der scheinbare Widerspruch zwischen beiden Tatsachen löst sich auf, wenn man zur Erklärung der Eiweißfixierung mit LANDERGREEN, FALTA und GIGON annimmt, daß der Organismus stets Zucker braucht, und ferner annimmt, daß das Fett, unfähig, solchen zu liefern, die Zerstörung einer entsprechenden Menge Eiweiß zum Zwecke der Zuckerbildung nötig macht. Danach wirken bei Ernährung mit Eiweiß u. Fett zwei Einflüsse einander entgegen, die Notwendigkeit, Glykogen auf Kosten eines Teiles von dem zugeführten Eiweiß zu erzeugen, und die bessere Ausnutzung des Restes für die Eiweißbildung. Beim Hunde, wo die Fähigkeit zur Eiweißausnutzung größer ist als bei der weißen Ratte, muß dann der erste Einfluß überwiegen, bei der Ratte der zweite. (C. r. soc. de biologie 82. 1358—60. 27/12.\* 1919.) SPIEGEL.

**F. Maignon**, *Antwort auf die Mitteilung von Herrn E.-F. Terroine „Über eine neue Auffassung der Bedeutung der verschiedenen Nahrungsmittel in der Ernährung.* (Vgl. TERROINE, C. r. soc. de biologie 82. 574; C. 1919. III. 498.) Vf. erörtert die von TERROINE, zum Teil auch von BJERRY (C. r. soc. de biologie 82. 808; C. 1919. III. 686) gegen seine Anschauungen erhobenen Einwände (vgl. auch C. r. soc. de biologie 82. 1358; vorst. Ref.) im ablehnenden Sinne. (C. r. soc. de biologie 82. 1360—62. 27/12.\* 1919.) SPIEGEL.

**Cl. Gautier und Ph. Riel**, *Über die Ernährung der Raupen der Pieris- und Eukloearten.* Es wird auf die enge chemische Verwandtschaft aller derjenigen Pflanzenfamilien hingewiesen, auf deren Vertretern die als polyphag angesprochenen Raupen der beiden genannten Familien sich ernähren. (C. r. soc. de biologie 82. 1371—74. 27/12.\* 1919.) SPIEGEL.

**Casimir Funk**, *Wirkung von Substanzen, welche den Kohlenhydratstoffwechsel beeinflussen, auf die experimentelle Beri-beri.* Eine Reihe von Substanzen, welche bekanntermaßen den Kohlenhydratstoffwechsel beeinflussen, nämlich Traubenzucker, Adrenalin, Pituitrin, Schilddrüse und Nebenschilddrüsen, wurden normalen Tauben und mit poliertem Reis ernährten Tauben gegeben, und der Blutzuckergehalt, das Glykogen in der Leber u. der Aminostickstoffgehalt des Blutes bestimmt, andererseits wurde bei einer Reihe mit poliertem Reis ernährter Tiere der Einfluß dieser Substanzen auf das Auftreten der Symptome und die Zeit bis zum Eintritt des Todes genau verfolgt u. mit den Erscheinungen bei gleichartig ernährten Kontrolltieren verglichen. — In allen Versuchen wurde der Blutzucker bei den mit poliertem Reis gefütterten Tauben im Durchschnitt erheblich höher als bei den normal ernährten gefunden. Die Verss., welche im übrigen große Schwankungen in den erhaltenen Werten ergeben, lassen erkennen, daß Glucose bei den Reistieren u. den normal gefütterten Glykogen zum Verschwinden bringt u. eine Abnahme des Blutzuckers zur Folge hat. Phlorhizin rief bei den Kontrollen eine Zunahme des Glykogens u. des Zuckers hervor, bei den Reistieren eine Abnahme des Glykogens und eine geringe Zunahme des Zuckers. Adrenalin und Pituitrin hatten auf den Kohlenhydratstoffwechsel keinen nachweisbaren Einfluß — Schilddrüsen riefen bei den Reistieren eine beträchtliche Zunahme des Zuckers hervor, bei beiden Reihen von Tieren ein Verschwinden des Glykogens und eine Zunahme des Amino-N. Nebenschilddrüsen führten zu vermehrtem Glykogengehalt der Leber, mäßiger Zunahme des Blutzuckers und Abnahme des Amino-N.

Bei den Fütterungsversuchen schien Phlorhizin den Ausbruch der Beri-  
II. 1.

beri zu beschleunigen u. den Gewichtsverlust zu vermehren, Adrenalin die Lebenszeit der Tiere abzukürzen. Von den mit Schilddrüsen behandelten sechs Tieren entwickelte nur eines Beri-beri, die anderen starben rasch unter starkem Gewichtsverlust; die mit Nebenschilddrüsen behandelten zeigten frühzeitig Beri-beri-Symptome u. starben gleichzeitig mit den Kontrolltieren, aber unter etwas größerer Gewichtsabnahme. (Journ. of Physiol. 53. 247—56. 3/12. 1919.) ARON.

**Ernst Frey**, *Das Gesetz der Abwanderung intravenös injizierten Stoffes aus dem Blute und seine Verteilung auf Blut und Gewebe*. Rechnerische Auswertung alter Vers., in denen Jodide, Nitrate, Sulfate, Phosphate, Bromide und Chloride intravenös injiziert worden waren, dann die Konz. im Blut und die Ausscheidung im Harn verfolgt worden war. Zu dem angegebenen Zwecke wird die „Blutkonz.“ u. die „Gewebskonz.“ ermittelt; letztere ergibt sich durch Abzug des Harnverlustes und der im Blut verbliebenen Menge von den anfänglich injizierten Grammen der Substanz. Die Abwanderung eines injizierten Stoffes folgt den Gesetzen der Diffusion, d. h. die Geschwindigkeit des Übertrittes von intravenös injizierten Substanzen aus der Blutbahn ist dem jeweiligen Konzentrationsunterschied proportional, und schließlich verteilt sich die Substanz mit gleicher Konz. auf Plasma und Gewebe. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 177. 110—56. 27/11. [1/6.] 1919. Marburg a. d. L. Pharmak. Inst.) ARON.

**G. B. Fleming**, *Kohlenhydratstoffwechsel bei Enten*. Bei Enten wird der Gaswechsel durch die Nahrung in gleicher Weise beeinflusst wie bei Säugetieren. Injektion von Adrenalin oder Entfernung des Pankreas ruft bei Enten Hyperglykämie hervor. Innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stde. nach Injektion von Adrenalin steigt der respiratorische Quotient u. fällt innerhalb der nächsten  $\frac{1}{2}$  Std. wieder. Die Zunahme des respiratorischen Quotienten nach der Injektion von Adrenalin beim hungernden Tiere deutet auf eine Kohlenhydratmobilisation, aber das Bestehenbleiben der Hyperglykämie nach dem Absinken des respiratorischen Quotienten spricht dafür, daß Adrenalin die innere Sekretion des Pankreas hemmt. — Weder Unterbindung der Pfortader, noch Exzision des Pankreas, noch beide Operationen zusammen rufen eine Zunahme des respiratorischen Quotienten hervor, auch nicht nach Traubenzuckergaben. Wahrscheinlich sind beim Pankreasdiabetes die Gewebe unfähig, Kohlenhydrat zu verwerten, und die Leber ist nicht der einzige Sitz der Stoffwechselstörung. (Journ. of Physiol. 53. 236—46. 3/12. 1919. Glasgow, Physiol. Univ.-Abt.) ARON.

**Cl. Gantier und Ch. Hervieux**, *Indoxylurie im Gefolge der Injektion von Indol in die Leber mittels Bauchvene beim Frosche*. Vf. hatten früher die Beteiligung der Leber am Zustandekommen der Indoxylurie dadurch wahrscheinlich gemacht, daß sie ihr Ausbleiben nach Injektion von Indol in den Rückenlymphsack des Frosches, die sonst das Auftreten bedingt, in dem Falle feststellten, daß zuvor die Leber entfernt wurde. Dieser Beweis wird jetzt durch die Feststellung ergänzt, daß nach Injektion des Indols in die Bauchvene stets Indoxyl im Harn in beträchtlicher Menge erscheint. Dieses Auftreten beginnt bereits 6 Stdn. nach der Injektion und dauert mehrere Tage an. (C. r. soc. de biologie 82. 1302—4. 13/12.\* 1919. Lab. von Prof. PORCHER.) SPIEGEL.

**Léon Blum und Nakano**, *Beitrag zum Studium der Hyperglykämie. Ihr Einfluß auf die Bildung der Acetonkörper*. Wenn man bei Kaninchen, Hunden oder Menschen  $\beta$ -Oxybuttersäure in Form des Na-Salzes injiziert, treten keine merklichen Mengen Diessigsäure im Harn auf; erzeugt man aber gleichzeitig eine Störung der Leberfunktion, beispielsweise durch Chloroformanästhesie, so kommt es zu sehr deutlicher Acetonurie. Eine solche ließ sich nun auch erzielen, wenn man gleichzeitig mit dem Oxybutyrat größere Mengen Glucose in die Vene fließen ließ, während NaCl-Lsg. keine solche Wrkg. hatte. Der Gehalt des Harnes an Aceton-

körpern stand im Verhältnis zur Stärke der erzeugten Hyperglykämie. Ein Einfluß etwa durch die Glucose hervorgerufener Diurese konnte ausgeschaltet werden. Auch bei durch Adrenalin hervorgerufener Glykosurie fanden sich ähnliche Verhältnisse. (C. r. soc. de biologie 82. 1435—38. 27/12. [19/12.\*] 1919. Straßburg, Lab. d. medicin. Klinik.)

SPIEGEL.

**J. Verne**, *Experimentelle Bildung von Melanin bei den Krustentieren*. Bei manchen Krustentieren, z. B. *Cancer pagurus* und *Carcinus moenas*, enthält nur die Unterhaut der Rückenfläche ausgebildete Melanophoren, während die dem Lichte nicht ausgesetzten Seiten- und Bauchflächen nur einen bräunlichen Farbstoff enthalten. Dieser konnte durch die verschiedene Tyrosinasen, auch durch die in dem Melanin enthaltene Gewebe (nur in diesem) der betreffenden Tiere selbst vorhandene, in Melanin verwandelt werden. (C. r. soc. de biologie 82. 1319—21. Paris, Lab. d'histologie de la Faculté de médecine.)

SPIEGEL.

**J. S. Haldane**, **A. M. Kellas** und **E. L. Kennaway**, *Versuche über die Anpassung an verminderten Atmosphärendruck*. Die Erscheinungen der Anoxyhämie sind weniger ausgesprochen, wenn nur der  $O_2$ -Gehalt der Atmungsluft herabgesetzt wird, als wenn in entsprechendem Maße auch der atmosphärische Druck vermindert wird. Bei verschiedenen Personen ist die Schwere der Erscheinungen nicht immer der Blaufärbung von Lippen und Gesicht proportional, und einzelne Symptome variieren ein gut Teil. Während der Anoxyhämie ist eine sehr ausgesprochene Abnahme der Säureausscheidung durch die Nieren u. eine weniger ausgesprochene Verminderung der  $NH_3$ -Ausscheidung nachzuweisen. An den verminderten Atmosphärendruck können sich Personen teilweise akklimatisieren; das ist wohl dadurch möglich, daß die innere Abgabe von  $O_2$  durch das Lungenepithel zunimmt.

Durch eine einfache Vermehrung der Respiration und Zirkulation kann die Anoxyhämie nicht behoben werden. Die bei der Akklimatisation an niederen Atmosphärendruck anscheinend vorhandene leichte Acidosis ist in Wirklichkeit nur eine unvollkommene Kompensation einer „Alkalosis“, welche durch die infolge der Anoxyhämie eintretende Zunahme der Atmung bedingt ist. (Journ. f. Physiol. 53. 181—206. 3/12. 1919.)

ARON.

**W. Storm van Leeuwen** und **J. W. Le Heux**, *Über den Zusammenhang zwischen Konzentration und Wirkung von verschiedenen Arzneimitteln*. Für den Zusammenhang zwischen Konz. und Wrkg. bei verschiedenen Arzneimitteln werden zwei Hauptformen unterschieden. Bei Typus I. verläuft die Konzentrationswirkungskurve als gerade Linie derart, daß wenn für eine Wrkg.  $\frac{1}{2} a$  eine Konz. 2 nötig ist, eine Konz. 4 auch eine doppelt so große Wrkg.  $a$  hat. Zu den Stoffen, welche diesem Typus I. folgen, gehören vor allen Dingen die Narkotica, welche leicht in Lipoid l. sind. Da die Verteilung dieser Stoffe zwischen lipoidreichen und lipoidarmen Geweben in derselben Weise verläuft wie ihre Konzentrationswirkungskurve, so ist es sehr wahrscheinlich, daß ihre Wrkg. im geraden Verhältnis steht zu der Menge, welche an der Stelle im Körper anwesend ist, wo das Gift seine Wrkg. entfalten muß.

Beim Typus II. geht die Steigerung der Wrkg. nicht parallel mit der Steigerung der Konz. Es gibt vielmehr erst ein Stadium, in dem bei geringer Steigerung der Konz. die Wrkg. stark zunimmt, dann ein zweites, in welchem starke Steigerung der Konz. eine nur geringe Erhöhung der Wrkg. zur Folge hat. In dieser Art verhalten sich die Basen. Der Verlauf ihrer Konzentrationswirkungskurve stimmt mit dem ihrer Adsorptionsisotherme überein. Es ist möglich, daß diese Alkaloide an den Stellen, wo sie wirken, spezifisch adsorbiert werden, u. daß demnach auch ihre Wrkg. in geradem Verhältnis steht zu der Menge des Giftes an der Stelle, wo es einwirkt. — Durch diese Annahme kann der große Unterschied im Verlaufe der Konzentrationswirkungskurven der in Lipoid l. Narkotica

einerseits und der Alkaloide andererseits erklärt werden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 177. 250—68. 27/11. [15/7.] 1919. Utrecht, Pharmakol. Inst. Reichs-Univ.)

G. Liljestrand, M. van der Made und W. Storm van Leeuwen, *Zur Konzentrationswirkungskurve des Scopolamins*. Der Verlauf der Konzentrationswirkungskurve des Scopolamins entsprach vollkommen dem für Alkaloide geltenden Typus (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 177. 250; vorst. Ref.) Nach kleinen Dosen Scopolamin tritt beim Kaninchen eine leichte narkotische Wrkg. ein. Bei höheren Dosen wird die Narkose tiefer. Gibt man Kaninchen sehr große Mengen von Scopolamin, so kann die narkotische Wrkg. noch zunehmen, aber in der Regel tritt nach derartigen Dosen beim Kaninchen eine gesteigerte Reflexerregbarkeit (neben einer gewissen Benommenheit) auf, wie dies auch für das Morphin mitunter der Fall ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 177. 269—75. 27/11. [15/7.] 1919. Utrecht, Pharmakol. Inst. Reichs-Univ.)

J. N. Langley, *Vasomotorische Zentren*. Teil II. *Beobachtungen über die Wirkung des Strychnins*. (Teil I vgl. Journ. of Physiol. 53. 120; C. 1920. I. 96.) Katzen wurden nach SHERRINGTONS Methode enthirnt, curarisiert und erhielten dann Strychnininjektionen. Durch kleine Mengen Strychnin wird die bei submaximaler Reizung des Rückenmarks eintretende Blutdrucksteigerung verstärkt, bei größeren Gaben Strychnin die Wrkg. der Rückenmarksreizung herabgesetzt. Strychnin verursacht einen anscheinend maximalen Anstieg des Blutdrucks nach Entfernung der Nebenniere, einen geringeren nach Entfernung der gesamten Baucheingeweide. Es wird angenommen, daß Strychnin auf die Hautgefäße ebenso wie auf die Eingeweidegefäße kontrahierend wirkt. — Strychnin verwandelt nicht gefäßerweiternde in gefäßkontrahierende Reize. Nach großen Gaben von Ergotoxin ruft Strychnin eine wahrscheinlich peripher bedingte Blutdrucksenkung hervor. — Bei anästhesierten Tieren kann Strychnin nach anfänglichem Sinken einen langsamen Anstieg des Blutdrucks hervorrufen, so daß angenommen werden muß, Strychnin wirke auf oberhalb des Rückenmarks gelegene Zentren. (Journ. of Physiol. 53. 147—61. 3/12. 1919. Cambridge, Physiol. Lab.)

Jacques Parisot und Louis Caussade, *Experimentelle Globinurie*. Wird Globin Kaninchen intravenös zugeführt, so wird es bis zu einem Grenzwerte im Organismus zurückgehalten, darüber hinaus aber alsbald mit dem Harn ausgeschieden. In großen Gaben wirkt es wie ein heterogenes Gift, indem es eine vorübergehende Nephritis hervorruft, ohne daß dabei eine besondere Empfindlichkeit der Niere gegenüber neuen Globininjektionen erzeugt zu werden scheint. (C. r. soc. de biologie 82. 1409—11. 27/12. [9/12.\*] 1919.)

Jacques Parisot und L. Caussade, *Veränderungen der Ausscheidung von Globin im Harn je nach den Wegen der Einverleibung*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 82. 1409; vorst. Ref.) Über das Ergebnis bei Injektion in eine periphere Vene ist bereits berichtet. Nach direkter Injektion in eine Arterie (Carotis) erfolgt der Übertritt in den Harn schon bei kleineren Mengen; nach Injektion in eine Bauchvene erfolgt die Ausscheidung bei Überschreitung des Grenzwertes langsamer als nach Benutzung der Ohrvene, im übrigen in gleicher Weise; ähnlich ist das Verhältnis nach Injektion in eine Darmarterie. Weder Leber, noch Darm wirken demnach merklich hemmend oder reduzierend auf die in ihr Gefäßsystem eingeführten heterogenen Eiweißstoffe. (C. r. soc. de biologie 82. 1411—13. 27/12. [9/12.\*] 1919.)

Rohleder, *Organotherapie des Prostatismus (Prostatatyper- und -atrophie)*. Zur Behandlung der genannten Krankheitserscheinungen empfiehlt Vf., Hodenpräparate zu verwenden. Günstige Ergebnisse mit Testogan und Hormospermin (Hersteller:

HENNING) werden mitgeteilt. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 70—72. 15/1. Leipzig-Gohlis).

BORINSKI.

W. Storm van Leenwen und M. van der Made, *Über den Synergismus von Arzneimitteln*. IV. Mitteilung. *Scopolamin-Morphin*. (III. Mitt. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 174. 120; C. 1919. I. 884.) Die beim Menschen für gewisse Fälle nachgewiesene Potenzierung der narkotischen Wrkg. von Strychnin u. Scopolamin besteht beim Kaninchen (Unters. der Großhirnnarkose u. der Rückenmarksreflexe) und beim Hunde (Unters. der Großhirnnarkose) nicht. Die Wrkg. von kleinen Dosen Morphin wird durch die erregende Wrkg. des Scopolamins sogar abgeschwächt; die Wrkg. von größeren Dosen Morphin scheint durch Scopolamin etwas verstärkt zu werden, es wird dabei offenbar die erregende Wrkg. des Scopolamins unterdrückt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 177. 276—93. 27/11. [15/7.] 1919. Utrecht, Pharmakol. Inst. Reichs-Univ.)

ARON.

W. Sp., *Vergiftung durch Benzoldampf*. Anlässlich der Veröffentlichung von LEYBOLD (Journ. f. Gasbeleuchtung 62. 177; C. 1919. III. 399) werden weitere Betriebserfahrungen mitgeteilt. Benzoldampf bei größerer Verdünnung übt nach gemachten Beobachtungen keine besonderen nachteiligen Folgen auf den menschlichen Organismus auch nach längerer Einw. aus; dagegen kann Benzoldampf in mehr konz. Zustand und in geschlossenen Räumen in kurzer Zeit einschläfernd und lähmend wirken und unter Umständen den Erstickungstod herbeiführen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 62. 656. 1/11. 1919.)

PFLÜCKE.

Marchadier und Gonjon, *Giftigkeit der Kakaoschalen*. (Ann. des Falsifications 12. 283—87. Sept.-Okt. 1919. — C. 1920. I. 274.)

MANZ.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

R. H. Kahn, *Beiträge zur Lehre vom Muskeltonus*. I. *Über den Zustand der Muskeln der vorderen Extremitäten des Frosches während der Umklammerung*. Eine colorimetrische Methode zur Best. des *Kreatinins* in der Muskulatur wurde ausgearbeitet, bei welcher der durch Kochen mit NaCl u. Essigsäure erhaltene Auszug der Muskulatur mit HCl angesäuert, mit Pikrinsäure und NaOH versetzt und in bestimmter Verdünnung im FLEISCHLSchen Hämometer mit dem dort vorhandenen Rubinglaskeil verglichen wurde. Die Anwesenheit von Zucker wirkt bei dieser Best. störend; die Best. des Kreatins in der Muskulatur wird durch diese Komplikation nicht betroffen, wohl aber die in dem Kammerwasser des Auges. Die Muskeln der vorderen Extremitäten des Frosches weisen während der Umklammerung gegenüber der übrigen Muskulatur eine Verminderung des Kreatingehaltes auf. Während ruhiger Umklammerung sind an der in dauernder Verkürzung, bezw. Spannung befindlichen Muskulatur der vorderen Extremitäten keine Aktionsströme nachweisbar. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 177. 294—303. 27/11. [21/7.] 1919. Prag, Physiol. Inst. Deutsche Univ.)

ARON.

Alfred Trautmann, *Die Milchdrüse thyreoopriver Ziegen*. Nach der Schilddrüsenexstirpation tritt bei Ziegen, die in der Lactation stehen, sehr bald ein erheblicher Abfall der Milchproduktion ein. Die Agalactie entsteht viel früher als bei nicht thyreoopriven Tieren. Hand in Hand mit dem raschen und erheblichen Abfall der Menge der täglich produzierten Milch geht eine Veränderung der Farbe und Zus. der Milch. Neben der Minderung der Milchsekretion läßt sich eine Atrophie der Mamma und ihrer Zitzen erkennen, die sich nach Eintritt der Agalactie noch erheblich steigert. Durch die Vermehrung des interalveolären (intra-lobulären) und darauf auch des interlobulären Bindegewebes wird das Parenchym der Milchdrüsenläppchen atrophisch. Der Ausfall der Funktion der Thyreoidea wirkt also schädigend auf die Struktur der lactierenden Milchdrüse und damit auf ihre Funktion. Die in ihr ablaufenden Veränderungen sind degenerativer Natur.

— Ziegen, denen nach der Thyreoidektomie Thyreoidintabletten verabreicht wurden, lassen vermutlich nicht so schnell und nicht so erhebliche Veränderungen des Milchdrüsen Gewebes erkennen, wie solche, denen keine Tabletten gegeben werden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 177. 239—49. 27/11. [3/7.] 1919. Dresden, Physiol. Inst. Tierärztl. Hochschule.) ARON.

T. J. Honeyman, *Die Thymus und die Tetanie*. Extirpation der Thymus zusammen mit den Nebenschilddrüsen beim Meerschweinchen wirkt in keiner Weise auf das Auftreten der parathyreoopriven Tetanie, und es ist deshalb unwahrscheinlich, daß die Thymus irgend eine Substanz enthält, welche Tetanie hervorzurufen vermag oder eine solche Substanz ausscheidet. (Journ. of Physiol. 53. 207—10. 3/12. 1919. Glasgow, Physiol. Univ.-Lab.) ARON.

B. Klinger, *Versuche über den Einfluß der Hypophyse auf das Wachstum*. Jungen Meerschweinchen wurde wöchentlich einmal eine durch kurzes Verreiben frischer Meerschweinchenhypophysen in physiologischer NaCl-Lsg. hergestellte Emulsion intraperitoneal injiziert, und die Gewichtskurve dieser Tiere mit derjenigen gleich ernährter Kontrolltiere verglichen, welche an Stelle von Hypophysen eine Leberemulsion injiziert erhielten. Außerdem wurden bei 8 Meerschweinchen ganze Vorder-, bezw. Hinterlappen von Hypophysen in wöchentlichen Zwischenräumen implantiert. Weder bei der einen, noch der anderen Art parenteraler Zufuhr artgleicher Hypophysensubstanz war innerhalb von 2—5 Monaten ein Einfluß auf das Wachstum im Vergleich zu den Kontrolltieren zu bemerken. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 177. 232—38. 27/11. [3/7.] 1919. Zürich. Univ.-Hygiene-Inst.) ARON.

Ernst Frey, *Das Gesetz der Sekretion der Nierenepithelien*. Ein Beitrag zur Lehre von der osmotischen Arbeit der Niere. XIV. Den folgenden Berechnungen liegen die gleichen Versuche zugrunde, auf die sich auch die frühere (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 177. 110; C. 1920. I. 434) Arbeit stützte. Die Einengung des Harnes und die Anreicherung mit körperfremdem Stoff durch Sekretion verlaufen gleichsinnig; beide Vorgänge sind also nicht räumlich und zeitlich getrennt, sondern beide, Wasser-Rückresorption wie auch Sekretion finden in den Harnkanälchen gleichzeitig statt. — Auf induktivem Wege wird das Gesetz für die Sekretionsgeschwindigkeit eines körperfremden Stoffes gefunden: Die Sekretion eines körperfremden Stoffes ist abhängig von der schon vorhandenen Konz. des Harnes an diesem Stoffe, die Sekretionsgeschwindigkeit der schon vorhandenen Harnkonz. direkt proportional. Die schon vorhandene Harnkonz. an auszuscheidendem Stoff stellt den Reiz für die weitere Sekretion der Kanälchen dar. In der Formel für die Sekretionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K(\text{fil} + x) O}{PH} \cdot \frac{\Delta \text{Harn}}{\Delta \text{Blut}}$$

bezeichnet  $x$  die Menge des in einer bestimmten Zeit ( $t$ ) sezernierten Stoffes in Grammen,  $O$  die Größe der Sekretionsfläche,  $\text{fil}$  die filtrierten Gramme,  $PH$  den provisorischen Harn. Bei Einführung der Zeit an Stelle des  $\Delta$  ergibt sich:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K(\text{fil} + x) O}{PH} (1 + ct)$$

Die Nierenzelle verfügt über die Fähigkeit, die körperfremden Stoffe in mol. Verhältnis gegen NaCl auszutauschen, ihrer Bewegung eine entgegengesetzte Richtung zu geben. Damit an der Grenze der Zelle diese Stoffe durch Diffusion austreten können, und damit eine Wanderung eintreten kann, ohne daß osmotische Druckdifferenzen auftreten, muß der körperfremde Stoff in der Harnkonz., das NaCl in der Blutkonz. in der Zelle vorhanden sein. Dann findet der Austausch nach Art einer Rk. statt. Ihre Geschwindigkeit ist proportional den Prodd. der beiden Konz., und da die NaCl-Konz. des Blutes konstant ist, proportional der Harnkonz. an körperfremdem Stoff. Diese Überlegung erfordert das oben ange-

gebene empirisch gefundene Gesetz. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 177. 157—212. 27/11. [1/6.] 1919. Marburg a. d. L. Pharmakol. Inst.) ARON.

C. H. Kellaway, *Die Hyperglykämie der Asphyxie und der Anteil der Nebennieren daran*. Die bei der Asphyxie auftretende beschleunigte Adrenalinausscheidung und Zunahme des Blutzuckers sind hauptsächlich durch den O<sub>2</sub>-Mangel bedingt; der CO<sub>2</sub>-Überschuß wirkt höchstens unterstützend. Die beiden Erscheinungen kommen durch Einw. auf das Zentralnervensystem zustande, indem der Splanchnicus den Reiz übermittelt. Wird der Splanchnicus durchschnitten, so ruft starke Anoxyhämie beide Erscheinungen durch periphere Wrkg. hervor. Die Zunahme des Blutzuckers ist nur zum Teil durch die vermehrte Abgabe von Adrenalin bedingt. (Journ. of Physiol. 53. 211—54. 3/12. 1919. Mediz. Forschungskomitee. Abt. f. Biochemie u. Pharmakol.) ARON.

W. M. Bayliss, *Die Neutralität des Blutes*. Injektion von Säuremengen, die hinreichen, die Hälfte des Dicarbonates des Blutes zu neutralisieren, vermehren die H-Ionenkonz. des Plasmas. Der wichtigste Weg der Kompensation ist der durch Vermehrung der Lungenventilation und die dadurch bedingte Abnahme der CO<sub>2</sub> des Blutes. Ausscheidung der Säure durch die Nieren und NH<sub>3</sub>-Bildung in der Leber spielen bei kurzen Verss. keine nachweisbare Rolle. Injiziertes Alkali wird nicht so rasch neutralisiert; die Hauptwrkg. ist hier die Ausscheidung alkalischen Urins. — Die Eiweißkörper des Plasmas wirken bei der Aufrechterhaltung der Neutralität nicht mit, soweit sich diese innerhalb der Grenzen bewegt, die im lebenden Organismus möglich sind, nämlich unter 10<sup>-4</sup>.n. und über 10<sup>-10</sup>.n. NaHCO<sub>3</sub> und Serumeiweißkörper kommen für den Transport der CO<sub>2</sub> von den Geweben zur Lunge nicht in Betracht. Das NaHCO<sub>3</sub> im Blut hat nur die Aufgabe, die H-Ionenkonz. zu regulieren, die Eiweißkörper geben einen kolloidalen osmotischen Druck und einen mäßigen Grad von Viscosität für das Plasma. — Eine einfache Methode, um die H-Ionenkonz. des Blutes mit Hilfe von Indicatoren, hauptsächlich Neutralrot, zu bestimmen, wird beschrieben. (Journ. of Physiol. 53. 162—79. 3/12. 1919. London. University College. Physiol. Lab.) ARON.

Biscons und Rouzard, *Vergleich des Gehaltes an Harnstoff und an Cholesterin in Gesamtblut und Serum*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 6; C. 1920. I. 399.) Es besteht für den Harnstoffgehalt zwischen Gesamtblut u. Serum kein bestimmtes Verhältnis; er ist in jenem bald höher als in diesem, bald gleich, bald niedriger. Der Unterschied hängt nicht mit der Höhe des Gesamtgehaltes zusammen, wohl aber mit dem Zähigkeitsgrade, indem bei n. Zähigkeit Abweichungen selten sind, und große Abweichungen, meist zugunsten des Serums, hauptsächlich bei stark erhöhter Zähigkeit vorkommen. Den Abweichungen im Harnstoffgehalt entsprechen auch solche im Cholesteringehalte, fast immer im gleichen Sinne. (C. r. soc. de biologie 83. 29—31. 17/1.\*) SPIEGEL.

André Gratia, *Gerinnungswirkung des Staphylococcus auf Hirudinplasma*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 82. 1247; C. 1920. I. 306.) Der Staphylococcus wirkt in vielfacher Beziehung ähnlich dem Thrombin. Wie dieses wirkt er gleich im gewöhnlichen und im paraffinierten Glase. Wie dieses bringt auch er Salzplasma, wenn auch schwieriger als Oxalatplasma, zur Gerinnung, und auch Hirudinplasma wird von ihm nach mehrstdg. Bebrütung völlig zum Erstarren gebracht. Aber die Art seiner Wrkg. hierbei scheint eine andere zu sein, als die des Thrombins. Während dieses nach den Angaben verschiedener Autoren das Hirudin neutralisiert, ist in dem nach der Staphylokokkengerinnung defibrinierten Hirudinplasma noch wirksames Hirudin vorhanden, dagegen weder Thrombin, noch Serozym, die sich hätten bilden müssen, wenn die Wrkg. des Hirudins einfach ausgeschaltet worden wäre. (C. r. soc. de biologie 82. 1393—94. 27/12. [6/12.\*] 1919. Brüssel, Lab. de Physiol. de l'Univ. libre.) SPIEGEL.

**B. Picqué, A. Lacoste und B. Lartigaut,** *Die frühzeitige Hypoglobulie bei großen Gliederwunden. Ihre Bedeutung für die Prognose und für die therapeutischen Indicationen.* Trotz etwa gleich starker Blutverluste zeigt sich nur bei einem Teile der Verwundeten zeitig eintretende Verminderung der Blutkörperchen. Es ist dies ein prognostisch sehr ungünstiges Symptom, das höchst energische Behandlung zur Pflicht macht. (C. r. soc. de biologie 82. 1378—80. 27/12. [2/12.\*] 1919.) SPIEGEL.

**Shuzo Kozawa,** *Bemerkung über die Durchlässigkeit der roten Blutkörperchen für Glucose und Glucosamin.* Beim Menschen sind die roten Blutkörperchen des zirkulierenden Blutes für Blutzucker leicht durchgängig, beim Kaninchen undurchgängig, beim Hunde, nach der hämatokritischen Methode bestimmt, undurchlässig. Bei der Hyperglykämie der Diabetiker ist das Volumen der roten Blutkörperchen vermehrt. In keinem der untersuchten Fälle war der Gehalt der roten Blutkörperchen an Zucker höher, als der des Mediums, in welchem sie sich befanden. — Die roten Blutkörperchen des Menschen sind für Glucosamin durchlässig, die des Kaninchens, Hundes u. Pferdes undurchlässig. (Journ. of Physiol. 53. 264—68. 3/12. 1919. Osaka. Medical College.) ARON.

**Le Fèvre de Arric,** *Wirkung des Staphylotoxins auf das Kaninchen. Einfluß des Alters der Tiere.* Das Toxin wurde von Kulturen auf Nährboden mit gekochtem Blut gewonnen, meist vom *Staphylococcus aureus* (solches vom *Staph. albus* wirkt ebenso). Es konnten Proben erhalten werden, die in Mengen von 5, 3 und selbst 2 ccm intravenös erwachsene Kaninchen von 2 bis 3 kg Gewicht in einigen Minuten töteten. Dieses Toxin bot die Symptome eines Krampfgiftes, das zunächst Atmungsstörungen, Zittern, fl. Stuhl, örtliche Muskelkontraktionen, später solche allgemeiner Art hervorruft; langsamere Vergiftung, durch mehr verd. Lsgg. oder geringere Mengen, führt oft zu Lähmung. Beim Meerschweinchen wirkt das Toxin viel schwächer und ungleichmäßiger. Beim Altern verliert es seine Wirksamkeit schnell, schon nach wenig Tagen ist es bedeutend geschwächt. Für Kaninchenblutkörper ist es erheblich lytisch, für Meerschweinchenblutkörper viel weniger. Junge Kaninchen sind gegen das Staphylotoxin weit widerstandsfähiger, als ausgewachsene. (C. r. soc. de biologie 82. 1313—15. 13/12.\* 1919.) SPIEGEL.

**A. Paillet,** *Die Karyokinese; neue Tatsachen und allgemeine Betrachtungen.* (Vgl. C. r. de l'Acad. des sciences 169. 396; C. 1919. III. 838.) Die früher beschriebene Erscheinung konnte auch bei anderen Raupen, besonders bei denen von mehreren auf Kohl schmarotzenden Mamestraarten, festgestellt werden. Sie tritt hier früher als bei den Euproctis- und Lymantriaraupen ein und wird durch alle geprüften Arten entomophytischer Mikroben, selbst die wenigst pathogenen Coccobacillen, hervorgerufen, durch diese aber nur bei der ersten Tierpassage, wenn sie am wenigsten virulent sind. Erhitzen oder Filtration durch Porzellan ändert die Eigenschaften der Mikrobenemulsion nur wenig. Man muß daher die Karyokinese als direkte Folge der Einw. eines besonderen bakteriellen Prod. auf die Makronucleocyten des Blutes ansehen; dieses Prod. wird selbst durch mehrere Minuten anhaltendes Kochen kaum verändert und erst oberhalb 100° schnell und vollständig zerstört. — Es wird dann die Ansicht, daß es sich um eine Immunitätsreaktion handle, näher begründet und auf die Ähnlichkeit mit gewissen Erscheinungen bei infizierten Wirbeltieren hingewiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 740—42. 27/10. 1919.) SPIEGEL.

**Americo Garibaldi,** *Schilddrüse und erworbene Immunität. Über den Einfluß der Thyreoidektomie (beim Kaninchen) auf die Bildung heterohämolytischer Immunsensibilisatoren.* Wenn die Tiere im Laufe des auf die Operation folgenden Monats gegen Hammelblutkörperchen immunisiert wurden, war der gegen diese hämolytische Gehalt ihres Serums deutlich höher als bei Kontrolltieren, die ohne



Operation in gleicher Weise immunisiert waren. Dies spricht für einen günstigen Einfluß der Schilddrüsenentfernung auf die Antikörper-B., und Vf. zeigt, daß auch einzelne Versuchsergebnisse früherer Untersucher in gleicher Richtung zu deuten sind. (C. r. soc. de biologie 83. 15—16. 10/1.\* Paris, Lab. de Pathol. expér. et comp. de la Faculté de Médecine.)

SPIEGEL.

L. Launoy und Lévy-Bruhl, *Zur Bedeutung der Schilddrüse bei der Immunität*. Einspruch gegen die Angabe von GARIBALDI (C. r. soc. de biologie 83. 15; vorst. Ref.), daß auch die Schlüsse der Vf. (Ann. Inst. Pasteur 29. 213; C. 1915. II. 551) nicht durch ihre Versuchsergebnisse begründet wären. Der Ausfall einzelner Verss. kann wohl im Sinne GARIBALDIS ausgelegt werden, die Gesamtergebnisse rechtfertigten aber die gegenteilige Auffassung. (C. r. soc. de biologie 83. 90 bis 91. 31/1.\*)

SPIEGEL.

S. Belfanti, *Impfung gegen die Influenza (Grippe) und ihre Komplikationen*. Leitlinien für die Vaccinotherapie der Grippe. (Giorn. Farm. Chim. 68. 5—7. Jan.-Febr. 1919.)

GUGGENHEIM.

E. Hayward, *Das Friedmannsche Tuberkulosemittel*. Eine kurze Darstellung der Entstehungsgeschichte des FRIEDMANNschen Mittels. (Umschau 24. 88—90. 31/1. Charlottenburg.)

BORINSKI.

Arnold Netter und Cosmovici, *Serumkrankheit nach Injektionen von Rinderserum*. Eine Anzahl von Kindern wurde zur Behandlung des Keuchhustens anstatt mit Normal-Pferdeserum mit Normal-Rinderserum gespritzt, ebenso eine Frau mit Arthritis deformans. Auf den Verlauf des Keuchhustens waren die Einspritzungen ohne Einfluß, das Auftreten eines Serumexanthems wurde bei Normal-Rinderserum ebenso oft beobachtet wie bei Normal-Pferdeserum. Rinderserum besitzt also keinen Vorzug vor Pferdeserum. (C. r. soc. de biologie 82. 1152—53. 15/11.\* 1919.)

ARON.

Hermann Dold, *Anaphylatoxin, charakterisiert durch eine eigenartige Flockungsphase der Serumglobuline*. Aus einer Zusammenstellung bisher ermittelter experimenteller Tatsachen geht hervor, daß die B. des Anaphylatoxins wesentlich von der Oberfläche u. speziell auch von der Qualität der Oberfläche der den frischen Seren zugefügten Agenzien abhängig ist. Nach Zusatz von Bakterienarten, welche als gute Anaphylatoxinbildner bekannt sind, tritt in den Aktivseren (dagegen nicht in den Inaktivseren) eine meist schon makroskopisch erkennbare Trübung auf, welche eine konstante Erscheinung ist und Beziehungen zur Giftb. erkennen läßt. Die Lupenbetrachtung bei gleichzeitiger Tyndallbeleuchtung der Sera ermöglicht einen genaueren Einblick in die sich abspielenden Strukturvorgänge. Durch seroskopische Beobachtungen ergab sich, daß in anaphylatoxinhaltigen Seren ein eigenartiger (trüber, klebriger) Flockungszustand vorhanden ist, welcher sich bald nach Einsaat geeigneter Agenzien (gute Anaphylatoxinbildner) entwickelt u. früher oder später in klärende Flockung und Sedimentierung übergeht. Nach Einsaat von schlechten Anaphylatoxinbildnern tritt dieser charakteristische Flockungszustand nicht so deutlich oder gar nicht auf. Der Ablauf dieses Flockungsprozesses ist hauptsächlich abhängig: a) von der Frische (Aktivität) des Serums, b) von der Serumart, c) von der Beschaffenheit der zugesetzten Agenzien, d) von dem Mengenverhältnis zwischen Serum und zugefügtem Agens, e) von der Temperatur, f) von der Gegenwart und Menge spezifischer Amboceptoren. Es zeigte sich, daß diese eigenartige Flockungsphase unter den gleichen Verhältnissen u. Bedingungen vorhanden ist, unter denen das Bakterienanaphylatoxin existiert. Wenn man das fertige Anaphylatoxin nachträglich besalzt (besonders mit Natriumacetat), so tritt zugleich mit einer leichten Dispersion eine gewisse Stabilisierung des Flockungszustandes und Konservierung der Giftwrkg. ein. Die Wirkungsweise des Giftes wird dabei etwas verändert. Es wird schließlich die Bedeutung dieser serosko-

pischen Beobachtungen für die Auffassung des Mechanismus der Anaphylatoxinwirkung, der aktiven und passiven Anaphylaxie, der primären Serumgiftigkeit, der Serumkrankheit u. der Idiosynkrasien erörtert. (Arch. f. Hyg. 89. 101—29. [21/10. 1919.] Halle, Hygien. Inst. der Univ.) BORINSKI.

F. Widal und Pasteur Vallery-Radot, *Anaphylaxie gegen Antipyrin nach langer Sensibilisierung. Entsensibilisierung.* Eine Kranke hatte 9 Jahre lang Antipyrin gut vertragen, dann traten jedesmal nach der Darreichung bestimmte Hauterscheinungen ein, die als echt anaphylaktische angesprochen werden. Sie benutzte es trotzdem in den folgenden 9 Jahren, ehe sie davon Abstand nahm. Noch 7 Jahre nachher rief die Darreichung von Antipyrin, gleichviel ob in kleinen oder größeren Mengen, die gleichen Erscheinungen hervor, die dann aber aufhörten, als mehrere Wochen lang das Medikament von neuem angewendet worden war. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 219—24. 26/1. [12/1.\*]) SPIEGEL.

Otakar Laza, *Die biochemischen Unterschiede zwischen Schaf- und Kuhmilch.* Bei Unters. von Erzeugnissen beiderlei Arten Milch hat Vf. Unterschiede in Betreff des Bakterien- u. Pilzwachstums festgestellt, die Anlaß zu weiteren Unters. gaben. Dabei zeigten Milchsäurebakterien der Art *Bacterium lactis acidi*, die in Molken von Schaf- und Kuhmilch ausgesät worden waren, zwar verschiedene Säuerung, die jedoch nicht ausgesprochen genug war, um zur Unterscheidung dienen zu können. Ebenso verhielt sich *Bacillus bulgaricus*. Die größten Unterschiede zeigten sich aber mit *Bacterium coli commune*, das in Molken von Kuhmilch viel Gas entwickelt, während es in Molken von Schafmilch nur wenig Gas bildet. Yoghurthefer gab nach zweitägiger Einw. bei 37° auf Molken von Schafmilch 1,6, von Kuhmilch 2,28 Raum-% A. Buttersäurebakterien erzeugten in Kuhmilch die ausgesprochene Buttersäuregärung, in Schafmilch dagegen wurde eine große Menge Milchsäure und sehr wenig Buttersäure erzeugt, so daß die Gärung einen milchsäureartigen Anschein gewinnt. Dieses Verhalten der Buttersäurebakterien gibt auch eine Erklärung für die Gärung des Urda, vergorener Schafmolke der Karpathen, in der Vf. 1,66% Milchsäure und 0,22% Buttersäure gefunden hat (Revue générale du Lait 1909); in seltenen Fällen enthält der Urda aber auch mehr Buttersäure als Milchsäure. — Mit peptonisierenden Bakterien (*Bacillus fluorescens liquefaciens*, *Tyrothrix* und *Paraplectrum*) wurden große Unterschiede zwischen beiderlei Milcharten nicht bemerkt. Von Schimmelpilzen wurden *Oidium lactis* und *Camemberti*, verschiedene *Penicillium*arten, eine *Mucor*art und *Cladosporium herbarum* untersucht. Die Peptonisierung des Caseins erfolgte mit diesen Pilzen in Kuhmilch sehr schnell, dagegen war sie in Schafmilch in der ersten Woche fast unmerkbar. Unters., hierauf eine Unterscheidung beiderlei Milcharten zu gründen, sind noch nicht beendet. Die Ergebnisse stimmen aber mit den praktischen Erfahrungen überein, insofern es für die Herst. von Schimmelkäsen von Vorteil ist, wenn dazu Kuh- u. Schafmilch gemischt verwendet werden. (Revue générale du Lait 9. Nr. 23 [1914]. Sep. vom Vf. 10/1. 8 Seiten.) RÜHLE.

André Gratia, *Untersuchung eines traumatischen Pleuraergusses unter dem Gesichtspunkte der Blutgerinnung.* Als Ergebnis der im einzelnen hier nicht wiederzugebenden Verss. verzeichnet Vf., daß normalerweise ein traumatischer Pleuraerguß, durch Punktion gewonnen, fl. bleibt und defibriniertes Blut darstellt, das keines der Gerinnungselemente mehr enthält, weder Fibrinogen, noch Cytosym, noch Serozym, noch Thrombin, dagegen große Mengen Antithrombin, und das nach Erhitzen auf 56° die Fähigkeit zur Ausflockung von Fibrinogen besitzt. Wenn ein Erguß in vitro gerinnt, muß er entweder Blut enthalten, das infolge einer zu weit getriebenen Punktion frisch durch die Wunde ergossen wurde, oder ein Exsudat, das in der Höhlung dank dem Schutze durch das seröse, zeitweilig vernarbte Endothel,

nicht zur Gerinnung kam. (C. r. soc. de biologie 82. 1395—97. 27/12. [6/12.\*] 1919. La Panne, Lab. de l'ambulance „Océan“.)  
SPIEGEL.

**Knud Sand**, *Versuche über die innere Sekretion der Geschlechtsdrüsen, speziell über experimentellen Hermaphroditismus*. Bei Meerschweinchen und Ratten wurden in den ersten Lebensmonaten Überpflanzungsversuche von Hoden und Eierstöcken gemacht, u. zwar homologe (zwischen Tieren gleichen Geschlechts) u. heterologe (zwischen Tieren verschiedenen Geschlechtes). Durch gleichzeitige Überpflanzung von Hoden u. Eierstöcken auf vorher durch Kastration infantilisierte Tiere konnten experimentell typische Hermaphroditen erzeugt werden, welche sich körperlich und psychisch abwechselnd wie männliche und weibliche Tiere, also Hermaphroditen verhielten. Eierstöcke, welche in die Hoden eingepflanzt werden, finden dort gute Entwicklungsbedingungen. Es besteht ein Antagonismus, d. h. ein reziproker entgegengesetzt wirkender Einfluß der beiden Geschlechtsdrüsen aufeinander, so daß Vf. von einer Art Immunität des n. Organismus gegenüber der heterologen Geschlechtsdrüse spricht. (Journ. of Physiol. 53. 257—63. 3/12. 1919. Kopenhagen. Gerichtsärztl. Univ.-Inst.)  
ARON.

## 6. Agrikulturchemie.

**P. Krische**, *Die Verteilung der landwirtschaftlichen Hauptbodenarten im Deutschen Reiche*. In einer ganzen Reihe von Abhandlungen hat Vf. die Verteilung der Hauptbodenarten, sowie den Kaliverbrauch der betreffenden Länder, bezw. Provinzen zusammengestellt; auch außerdeutsche Gebiete wurden berücksichtigt (Königreich Polen, Orient, Luxemburg, Niederlande). Die letzten Publikationen dieser Art aus dem Jahre 1919 betreffen die Länder: Mecklenburg-Schwerin u. Strelitz, Elsaß-Lothringen, Baden, Hessen-Nassau, früheres Großherzogtum Hessen, Lippe-Detmold, Waldeck. Die verschiedene Verteilung der Bodenarten ist auf Karten zur Anschauung gebracht, beigefügte Tabellen geben Aufschluß über die prozentuale Verteilung, sowie über den Verbrauch an Kaliumsalzen in den betreffenden Distrikten. Die gesamten hierüber bisher erschienenen Publikationen sind überdies zusammengestellt am Fuß der vorliegenden Arbeit. (Ernährung d. Pflanze 15. 1—2. 1. u. 15/1. 9—11. 1. u. 15/2. 17—19. 1. u. 15/3. 25—27. 1. u. 15/4. 34—35. 1. u. 15. Mai 1919. Berlin-Lichterfelde.)  
VOLHARD.

**Griffon du Bellay und Hondard**, *Über die chemischen Eigenschaften des Humus und ihre Benutzung für den Schutz der Kämpfer gegen die erstickenden Gase*. Sowohl Benzylbromid, als auch Chlor und Phosgen werden zurückgehalten, wenn man damit gemischte Luft durch eine Schicht Boden streichen läßt. Die Absorbierbarkeit, minimal bei sehr sandigem Boden, wächst im Verhältnis zur Menge der im Boden enthaltenen Pflanzenreste. Der Vorgang ist chemischer und exothermer Natur, denn die Bodenproben verlieren an Färbung und erwärmen sich merklich dabei. Feuchtigkeit erleichtert die Bindung der Gase, doch zeigte Humus auch nach dem Trocknen bei 100° noch  $\frac{2}{3}$  des ursprünglichen Absorptionsvermögens. Auf Grund dieser Unters. veranlaßte LAPICQUE eine Verwendung für den Schutz der Soldaten in den Unterständen während Gasangriffen; wenn die giftige Außenluft mittels eines Ventilators durch eine Erdschicht durchgesaugt wurde, konnte sie ohne Benutzung von Masken eingeatmet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 236—38. 26/1.)  
SPIEGEL.

**Gaston Bazile**, *Neue Verfahren zur Vernichtung der Feldheuschrecken*. (Vgl. VAYSSIÈRE, C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 245; C. 1919. III. 1080.) Die zum größten Teil in Algier ausgeführten Verss. sprechen für die Verwendung von Flammenwerfern zu obengenanntem Zweck. Ein Gemisch von Kohlenoxychlorid und Zinnchlorid wirkte nur auf die jungen Heuschrecken am Boden und dürfte

wegen seiner Gefährlichkeit nur in unbewohnten Gegenden verwendet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 547—49. [22/9.] 1919.)\* KEMPE.

**B. Sacchi**, *Die teilweise Desinfektion der Maulbeerblätter bei der Ernährung der Seidenraupe*. (Vgl. Staz. sperim. agrar. ital. 50. 49—68; C. 1918. II. 832.) Das Tachiol u. das Lysoform erwiesen sich nicht als wirksame Kampfmittel gegen die Schlaffkrankheit (fiaccidezza) der Seidenraupen. Die Verwendung wss. Lsgg. dieser Desinfektionsmittel (1—5% Lysoform, 1 : 200000 bis 1 : 100000 Tachiol) begünstigt das Wachstum der Seidenraupen nicht u. bewirkt infolge vermehrter Sterblichkeit der Raupen eher eine Verminderung als eine Vermehrung der Coconernte. Infolge der Desinfektion zeigt sich eine Gewichtszunahme der Crisaliden, infolge erhöhten Wassergehaltes jedoch eine Abnahme der Seidensubstanz. Die Qualität der Seide wird nicht verändert. Von einer praktischen Ausübung des bisherigen Desinfektionsverf. wird abgeraten. (Staz. sperim. agrar. ital. 52. 332—48. [April] 1919. Perugia, Lab. f. Seidenzucht d. Kgl. Landwirtschaftl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

**G. Bertrand, Brocq-Roussen und Dassonville**, *Vernichtung des Rüsselkäfers durch Chlorpikrin*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 441; C. 1920. II. 111.) Die Einw. des Chlorpikrins auf den bekannten Getreideschädiger wurde unter verschiedenen Bedingungen erforscht. Es ergab sich daraus folgendes praktische Verf. für seine Vernichtung im Getreide, das sich in Säcken befindet: Man gießt 20—25 g Chlorpikrin auf jeden der auf dem Boden eines geschlossenen Raumes befindlichen Säcke. Nach 20 Stdn. bei einer Temp. von 10—12° waren alle Rüsselkäfer vertilgt, und fast alle aus den Körnern ausgetreten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 880—82. 10/11. [3/11.\*] 1919.) SPIEGEL.

## F. Bibliographie.

**Glaser, J.**, Die Chemische Industrie Österreichs und ihre Entwicklung. Leipzig 1918. 8. 77 SS.

**Hale, A. J.**, *Manufacture of Chemicals by Electrolysis*. London 1919. 8. with figures. cloth. (6 s.)

**Handbuch der Arbeitsmethoden der Anorganischen Chemie**, bearbeitet von ARNDT, GUYE, KRAFFT u. a., herausgegeben von A. Stähler. (5 Bände.) Band II. 1. Hälfte: Physikalische Operationen allgemeiner Art. Leipzig 1919. gr. 8. VIII u. 654 SS. mit 390 Figuren. Mark 45.

Bisher erschien: Band I. 1913. 799 SS. mit 1064 Figg. Mark 35, gebunden Mark 46,20. — Bd. III (2 Teile). 1913—1914. 892 und 673 SS. mit 1 Tafel u. 701 Figg. Mark 72,80, gebunden Mark 95,20. — Bd. IV. 1. Hälfte. 1916. 316 SS. mit 116 Figg. Mark 16,50.

**Hanstein, R. v.**, Die Bedeutung der Naturwissenschaften für die nationale Erziehung. Berlin 1919. 8. 36 SS. Mark 1,50.

**Hesse, A., und Grossmann, H.**, *Englands Handelskrieg u. die Chemische Industrie*. Band III: Dokumente über die Kali-, Stickstoff- und Superphosphatindustrie, unter Mitarbeit von W. A. Roth. Stuttgart 1919. (Aus der HERZschen Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.) gr. 8. IV u. 204 SS. Mark 12,50.

Band I u. II. 1915—1917. 307 u. 347 SS. Mark 23.

**Holfert, J.**, *Volkstümliche Namen der Arzneimittel, Drogen und Chemikalien*. Sammlung der im Volksmunde gebräuchlichsten Benennungen und Handelsbezeichnungen. 8., vermehrte Auflage, bearbeitet von G. Arends. Berlin 1919. 8. IV u. 281 SS. Halbleinenband. Mark 7.