

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I.

Nr. 19.

12. Mal.

(Wiss. Teil.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Edgar F. Smith, *Die amerikanische Geistes-tätigkeit in der Chemie*. Eine Besprechung des Einflusses von JOHN PRIESTLEY (1794) und seiner Schüler auf die Forschertätigkeit in chemischer Wissenschaft und Technik. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 11. 405—10. 1/5. 1919. Philadelphia, Univ. für Pennsylvania.) GRIMME.

Alfred Czapski, *Heinrich Fresenius* †. Nachruf auf den verstorbenen Gelehrten. (Chem.-Ztg. 44. 193. 4/3.) GRIMME.

Carleton Ellis und A. A. Wells, *Das ultraviolette Licht in der Chemie. Einige weitere Untersuchungen der Absorptionsspektren einiger primärer Alkohole. Absorptionsspektren der in der Zuckerbäckerei verwandten Farben und Farbstoffe*. (Vgl. Chem. Engineer 27. 49; C. 1919. IV. 587.) Zusammenfassende Darst. der diesen Gegenstand betreffenden Arbeiten von MASSOL und FAUCON im Jahre 1912—1913, sowie der Ergebnisse auf dem Gebiete der Bleichung der Farbstoffe durch Absorption, Absorptionsprüfung des Blutes u. des Oxyhämoglobins. (Chem. Engineer 27. 73—74. März 1919.) PFLÜCKE.

W. T. David, *Die Berechnung der bei Gasexplosionen emittierten Strahlung aus Druck-Zeitkurven*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 38. 492; C. 1920. I. 60.) Die Gasgemische wurden in einem gußeisernen zylindrischen Gefäß von 30 cm Durchmesser und 30 cm Länge explodiert. Die Drucke während der Explosion und der nachfolgenden Kühlungsperiode wurden mittels eines optischen Indicators ermittelt, der auf einen rotierenden photographischen Film einen Lichtstrahl warf. Die Strahlung wurde mit Hilfe eines Pt-Bolometers in Verb. mit einem Galvanometer gemessen. Das Bolometer wurde durch einen Fluoritschirm gegen die h. Gasmischung isoliert, wobei etwa 95% der Strahlung durchgelassen werden. Die Ausstrahlung erreicht kurz vor dem Drucke ihr Maximum. Die Maximalemission wurde formelmäßig mit dem Maximaldruck oder der Maximaltemp. in Beziehung gesetzt und auch an andere Eigentümlichkeiten der Druck-Zeitkurven angeknüpft. Die erhaltenen Beziehungen lassen sich in einem ziemlich weiten Gebiete von Mischungsverhältnissen (Luft und Kohlengas), D- und Volumenverhältnissen anwenden. Auf mehr als 10 bis 20% Genauigkeit macht Vf. keinen Anspruch. Doch ist auch das für die Berechnung von Gasmaschinen von praktischem Interesse. (Philos. Magazine [6] 39. 66—83. Januar.) BYK.

W. T. David, *Eine Analyse der bei Gasexplosionen emittierten Strahlung*. (Vgl. DAVID, Philos. Magazine [6] 39. 66; vorst. Ref.) Die Strahlung wurde bolometrisch nach Durchgang durch Fluorit-, Quarz- und Glasplatten gemessen. Das Emissionsspektrum einer explodierenden Mischung von *Kohlengas* und *Luft* ist wahrscheinlich demjenigen einer Bunsenflamme ähnlich; jedenfalls besteht sein wichtigster Teil aus zwei Banden bei $2,8 \mu$ und $4,4 \mu$. Dagegen emittiert das H_2 Spektrum nur die Bande $2,8 \mu$. Unterhalb 1400° scheint allerdings auch bei H_2 eine langwelligere Strahlung eine Rolle zu spielen. In den Kohlengas-Luftgemischen sinkt das Verhältnis der Energie in der Bande $2,8 \mu$ zur Gesamtenergie in dem Maße, wie die Temp. abnimmt. Bei 1200° nimmt die genannte Bande rasch ab und ist bei 1000° fast verschwunden. Der Energieverlust durch Strahlung in Prozenten der Verbrennungswärme bei Kohlengas-Luftgemischen wechselt für Konzentrationsänderungen

zwischen 10 und 15% nicht sehr stark. Die Strahlungsverluste betragen höchstens 25%. Die Strahlung ist zum großen Teil thermischen Ursprungs. Vf. diskutiert, namentlich für die Energie chemischen Ursprungs, auch hier wieder die Energieübertragungen zwischen den einzelnen Freiheitsgraden, ihre Schnelligkeit u. deren Abhängigkeit von der Temp. (Philos. Magazine [6] 39. 84—95. Januar.) BYK.

F. A. Lindemann, *Bemerkung über die Bedeutung der chemischen Konstante und ihre Beziehung zum Verhalten der Gase bei tiefen Temperaturen.* (Vgl. EGERTON, Philos. Magazine [6] 39. 1; C. 1920. I. 665.) Um stimmende Dimensionen für die chemische Konstante zu erhalten, muß man dem Gase bis zum absol. Nullpunkt herab die n. spezifische Wärme zuschreiben. Eine Gasentartung scheint also nicht möglich. Zur Begründung der chemischen Konstanten wird an Stelle der Gasentartung nunmehr eine Beziehung zu den Gesetzen der schwarzen Strahlung gewählt. (Philos. Magazine [6] 39. 21—25. Januar 1920. [21/9. 1919.] Oxford, CLARENDON Lab.) BYK.

D. L. Hammick, *Latente Wärme und Oberflächenenergie II.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 38. 240; C. 1919. III. 803). Die BAKKERSche Gleichung für die Verdampfungswärme $\lambda = a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right)$, in welcher a die VAN WAALSSche Konstante bedeutet, v_1 das Molekularvolumen der Fl., v_2 dasjenige des Dampfes, wird in der Weise benutzt, daß a als eine Temp.-Funktion angesehen wird, die sich mit Hilfe der Oberflächenenergie berechnen läßt. Allerdings gilt die Gleichung nur für niedrige Temp. Sofern der Wert von a für übereinstimmende Temp. in einem festen Verhältnis zu demjenigen bei der kritischen Temp. steht, läßt sich die *Troutonsche Regel* herleiten. Ebenso erhält der Vf. die empirischen Beziehungen zwischen Oberflächenenergie und Verd.-Wärme nach WALDEN, sowie das RAMSAY-EÖTVÖSSche Gesetz für den Temp.-Koeffizienten der Oberflächenspannungsenergie. (Philos. Magazine [6] 39. 32—46. Jan. Winchester, Chem. Lab. des College.) BYK.

G. Rudolf, *Latente Wärme und Oberflächenenergie.* (Vgl. HAMMICK, Philos. Magazine [6] 39. 32; vorst. Ref.). Die Beziehung zwischen Oberflächenspannung, latenter Verdampfungswärme, Molekulardurchmesser und Molekularvolumen stimmt im Falle des A schlechter, als HAMMICK angenommen hat, da die benutzte Zahl für die Oberflächenspannung keine zuverlässige war. (Philos. Magazine [6] 39. 238—39. Jan. 1920. [5/11. 1919]. Muswell Hill.) BYK.

Rudolf Mewes, *Prüfung des Gesetzes von Mewes über die Änderung des Raumes der Gase bei Temperaturänderung.* In Fortsetzung seiner früheren Aufsätze (Ztschr. f. Sauerst. u. Stickst.-Ind. 11. 91; C. 1920. I. 278) zeigt Vf., daß die bisherigen theoretischen Voraussetzungen, auf denen die Lehre von den vollkommenen oder idealen Gasen beruht, nicht mehr haltbar sind und neuen Vorstellungen Platz machen müssen. Dabei können gerade die Verss., welche die alten Vorstellungen umstürzen, zur Bestätigung der von ihm aufgestellten Zustandsgleichungen dienen.

Entgegen allgemeiner Annahme gilt das GAY-LUSSACSche Gesetz für N nur bei gewöhnlichem Luftdruck, nicht aber für abnehmende oder zunehmende Spannungen. Umgekehrt nehmen die Abweichungen des MEWESSchen *Aufsummungsgesetzes* mit zunehmender Anfangsspannung stark zu. Vf. behandelt daher die Frage, ob man durch den Einfluß der Oberflächenverdichtung oder den Massenzug diese Abweichungen der Form und Größe nach erklären und als gesetzmäßig nachweisen kann. Das ist tatsächlich der Fall. Je geringer die Spannung ist, auf welche die Gase durch Abkühlung gebracht werden, umso geringer ist auch der Einfluß der Oberflächenverdichtung und der teilweisen Verflüssigung. Aus diesem Grunde kann man aus der Spannungsänderung für die Temperaturabnahme sichere Zahlenwerte für die Dichte der Gase bei tiefen Temp. erhalten, wie durch genaue,

noch nicht veröffentlichte Messungen des Vfs. festgestellt werden konnte. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. 12. 10—13. Febr. Berlin.) SPLITZGERBER.

G. Bakker, *Die Dicke der Capillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes, insbesondere von Kohlensäure*. Auf zwei verschiedenen Wegen leitet Vf. eine thermodynamische Formel zwischen der Oberflächenspannung, der Dicke der Capillarschicht, der absol. Temp. und den Energiedichten der fl. u. dampfförmigen Phase her. Bei CO_2 lassen sich die berechneten Dicken durch zwei unabhängige Verff. kontrollieren, und beide Berechnungen stimmen gut überein. Auch für *Bzl.* und *A.* wird die Berechnung der Capillarschicht ausgeführt. (Ann. der Physik [4] 61. 273—302. 3/2. 1920. [3/9. 1919]) BYK.

B. Anorganische Chemie.

Reginald George Early und Thomas Martin Lowry, *Die Eigenschaften des Ammoniumnitrats. I. Der Erstarrungspunkt und die Übergangstemperaturen*. Das Ammoniumnitrat ist ausgezeichnet durch seine leichte Schmelzbarkeit u. durch die Tatsache, daß es in nicht weniger als 5 krystallinischen Formen existiert, deren Beständigkeitsbereiche durch vier wohldefinierte Übergangstemp. begrenzt sind. Die bisherigen Angaben für die Übergangstemp. schwanken in folgenden Grenzen: α -Form (tetragonal) \rightarrow -16 bis -18° \rightarrow β -Form (rhombisch) \rightarrow $31-36^\circ$ \rightarrow γ -Form (rhombisch oder monosymmetrisch) \rightarrow $81-87^\circ$ \rightarrow δ -Form (rhombisch oder tetragonal) \rightarrow $122,6-127^\circ$ \rightarrow ϵ -Form (kubisch) $165-168^\circ$ \rightarrow Fl. Die Vff. haben diese Punkte neu bestimmt u. geben die Resultate in Tabellen und Kurven ausführlich wieder. Der Erstarrungspunkt des Ammoniumnitrats ist sehr empfindlich gegen den Einfluß von Spuren von Feuchtigkeit; durch sorgfältige Reinigung u. Trocknung konnte er bis auf $169,6^\circ$ gebracht werden. Der höchste Übergangspunkt ($\delta \rightarrow \epsilon$) wurde aus dem Temperaturstillstand beim Erhitzen und Abkühlung einer Suspension des Salzes in einer Fl. von ähnlicher D. zu $125,2^\circ$ im Mittel bestimmt. Der zweite Übergangspunkt ($\gamma \rightarrow \delta$) lag, nach derselben Methode bestimmt, bei $84,2^\circ$ im Mittel. Der niedrigere Übergangspunkt ($\beta \rightarrow \gamma$) kann auf diese Weise nicht bestimmt werden, weil die Änderung des Zustandes zu langsam verläuft. Er wurde dilatometrisch bestimmt durch Messung des Umwandlungsbetrages in einem bestimmten Temperaturbereich; da sich die Schnelligkeitskurve als symmetrisch erwies, konnte die Übergangstemp. gefunden werden durch Best. des Mittels von Temperaturpaaren, bei denen die Umwandlung mit gleicher Geschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung verläuft. Auf diese Weise ergab sich die Umwandlungstemp. zu $32,1^\circ$. Die Form der Geschwindigkeitskurve für die Zustandsänderung kann durch die einfache empirische Gleichung:

$$\pm(t - t_0) = k \log_{10} (\sqrt{v} + 1)$$

ausgedrückt werden. Die der Zustandsänderung bei $32,1^\circ$ entsprechenden Stillstandspunkte stimmen mit dieser Temp. nie überein, weil der Stillstandspunkt durch den Betrag des Temperaturverlustes oder -gewinnes beeinflußt wird. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1387—1404. Dezember [13/10.] 1919. London, GUYS Hospital.) POSNER.

Edgar Newbery, *Die Okklusion von Wasserstoff und Sauerstoff durch Metall-elektroden. Eine Kritik an der Veröffentlichung von Harding und Smith* (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 1508; C. 1919. I. 803). (Vgl. folg. Ref.) Der von HARDING u. SMITH aufgestellten Hypothese einer leitenden Übergangsform des Wasserstoffs stellt Vf. eine andere Erklärungsweise gegenüber, die sich auf die Annahme der B. einer unbeständigen Wasserstoffverb. des okkludierenden Metalls stützt. Aus Arbeiten über Überspannungserscheinungen wird hergeleitet, daß derartige Hydride gute metallische Leiter sind; bei ihrem Zerfall wird also der Wider-

stand des Metalls weiter zunehmen. Die von HARDING u. SMITH beobachtete typische Versuchskurve ließe sich nach der Hypothese des Vfs. folgendermaßen deuten: Zunächst erfolgt Absorption des H unter B. einer festen Lsg., die einen höheren Widerstand aufweist, als das reine Metall, das in einen schwammartigen Zustand übergeht. Dann findet B. von Hydrid statt, das einen Teil der früher von dem Gas eingenommenen Hohlräume anfüllt und so den Widerstand vermindert. Infolge Abnahme des äußeren Druckes zers. sich das Hydrid spontan, und es entweicht Gas, wodurch das Metall noch schwammiger und sein Widerstand noch mehr erhöht wird. Beim Austreten des Gases nach außen fallen die Wandungen der Hohlräume zusammen, und der Widerstand wird kleiner; durch Anwendung von Druck tritt beides noch mehr in Erscheinung. Bei erneuter Absorption von Gas findet wieder, diesmal rascher, B. von Hydrid usw. statt. Sowohl bei der Lsg. von H, wie bei der B. von Hydrid handelt es sich um die Wrkg. von amorphem oder fl. Pd; die festen Krystalle nehmen an diesen Vorgängen nur geringen oder keinen Anteil. Die Anwendung der Phasenregel auf das vorliegende Problem ist sehr unsicher, da ein höchst heterogenes und nicht im Gleichgewicht befindliches System vorliegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1887—92. Dez. [26/5.] 1919. Manchester. Univ. Electrochem. Lab.) BUGGE.

Earle A. Harding und Donald P. Smith, *Die Okklusion von Wasserstoff und Sauerstoff durch Metallelektroden. Bemerkungen zur Kritik Newberys.* (Vgl. vorst. und folg. Ref.) Vff. weisen auf verschiedene Schwierigkeiten hin, die sich der Anwendung der Hypothese NEWBERYS auf die eigenen Verss. entgegenstellen. Man müßte beispielsweise dem angeblich entstehenden Hydrid eine größere Vol.-Leitfähigkeit zuschreiben, als dem Metall. Es ist ferner nicht verständlich, warum die B. der nur bei sehr hohen Drucken stabilen Hydride am deutlichsten im ersten Stadium der Okklusion in Erscheinung tritt, wenn die Elektrolyse gerade begonnen hat, u. der Druck des H in der Elektrode verhältnismäßig hoch ist. Auch ergibt sich nicht ohne weiteres aus der Hydridhypothese, daß die B. von Hydriden während der ersten und letzten Stadien vorherrschen muß, während im mittleren Teile des Vorgangs die B. einer festen Lsg. die Hauptsache ist. Durch die Annahme einer mitwirkenden Leitfähigkeit der Hydride wird ferner nicht dem anfänglichen Fallen des Widerstandes Rechnung getragen, wenn man einen vorher der Oxydation unterworfenen Draht zur Kathode macht; ebensowenig dem Nichtvorhandensein dieser Widerstandsabnahme, wenn unoxydierte Drähte benutzt werden. Daß die Tatsache, daß bis zum Sättigungspunkt der Widerstand des Pd durch H-Okklusion beträchtlich erhöht wird, es unwahrscheinlich mache, daß die Zuführung von weiterem H in atomarem Zustand diesen Widerstand herabsetze, ist nach früheren Darlegungen der Vff. kein stichhaltiger Einwand. Auch sei nicht zuzugeben, daß die Wrkg. des zugeführten H nicht das Einzelpotential der Elektrode verändere; die Anhäufung einer Zwischenform innerhalb des Metalles müsse den elektrolytischen Lösungsdruck des H erhöhen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1892—94. Dez. [26/5.] 1919. Princeton, N. J., Univ. Chem. Lab.) BUGGE.

Edgar Newbery, *Antwort auf die Bemerkungen von Harding und Smith zur Kritik Newberys.* (Vgl. vorst. und folg. Ref.) Vf. geht auf die Einwände gegen seine Kritik erwidern ein. Er ist u. a. nicht der Ansicht, die beobachteten Änderungen des elektrischen Widerstandes seien nur erklärbar durch die Annahme, daß die Hydride u. höheren Oxyde einen größeren elektrischen Widerstand haben müßten, als das Metall selbst. Ganz unabhängig von der Hydridhypothese sei ein Elektrostriktionsvorgang anzunehmen, der vor der B. der Hydride eintrete. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1895—97. Dez. [7/10.] 1919. Manchester. Univ. Electrochem. Lab.) BUGGE.

Earle A. Harding und Donald P. Smith, *Bemerkungen zu Professor New-*

berys Erwiderung. (Vgl. vorst. Reff.) Da bei 25° der durchschnittliche Druckkoeffizient des Widerstandes des Palladiums nur $-0,1887 \times 10^{-6}$ beträgt, müßte die Elektrostriktion, die zur Bewirkung einer Widerstandsänderung von 25% erforderlich wäre, von einer Größenordnung weit über jedem Wert sein, der bei der angewandten geringen Spannung möglich wäre (< 6 Volt). Außerdem müßte der Querschnitt des Drahtes während der Okklusion des H sich verkleinern, während in Wirklichkeit das Gegenteil zutrifft. Vf. wendet sich ferner gegen die von NEWBERY angenommene Leitfähigkeit des den Draht umgebenden Elektrolyten und hält seine ursprüngliche Erklärungsweise für die einfachste. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1897—98. Dez. [7/10.] 1919. Princeton, N. J. Univ. Chem. Lab.) BUGGE.

M. Born, *Über die elektrische Natur der Kohäsionskräfte fester Körper.* (Vgl. BORN und LANDÉ, Ber. Dtsch. Physik. Ges. 20. 210; C. 1919. I. 784.) Die Berechnung der Kompressibilität der binären Halogensalze vom Typus des NaCl wird weitergeführt und auf andere physikalischen Eigenschaften ausgedehnt. Die Beschränkung auf den genannten Salztypus ist nötig, weil sie die reinste Form heteroplener Verbb. darstellen u. sich daher am ersten rein elektrostatisch ohne Quantentheorie darstellen lassen dürften. Berechnen lassen sich prinzipiell die folgenden Konstanten: eine langwellige ultrarote Eigenfrequenz (Reststrahl), der Beitrag dieser ultraroten Schwingung zur DE., drei Elastizitätskonstanten, bei azentrischen Kristallen eine Konstante der polaren Piezoelektrizität. Wegen der zentrischen Symmetrie fällt die letzte Konstante beim NaCl fort. Auch sind noch weitere Einschränkungen erforderlich, so daß schließlich nur der Reststrahl und zwei Elastizitätskonstanten übrig bleiben. Als unabhängige Veränderliche kommen in Betracht die MM. der beiden Atome und die Gitterkonstante, außerdem der Exponent des Abstoßungsgesetzes, den Vf. nach früheren Ergebnissen gleich 9 setzt. Berechnet man aus den beobachteten Kompressibilitäten für NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KJ, TlCl, TlBr, TlJ den Exponenten, so ergibt sich in der Tat in allen Fällen kein sehr weit von 9 abweichender Wert (7,91—9,8). Die Übereinstimmung bei den Reststrahlen ist weniger gut, was namentlich bei großen Atomvoluminen hervortritt, und was Vf. auf den Umstand schreibt, daß die Theorie streng genommen nur für punktförmige Atome gilt. In einem Anhang werden die Methoden zur Berechnung der elektrischen Wechselwrkkg. zwischen den Atomen auseinandergesetzt. (Ann. der Physik [4 61. 87—106. 8/1. [26/7. 1919].) BYK.

P. Wenger und A. Lubomirski, *Über die Reduktion von Bariumnitrat durch Wechselstrom.* Die Vf. haben die Reduktion von Bariumnitrat zu Nitrit durch Wechselstrom in bezug auf die Stromstärke, Zeit and Wrkg. verschiedener Elektroden eingehend studiert und kommen zu folgenden Resultaten: Mit steigender Stromstärke nimmt die Reduktion zu, mit Ausnahme bei Verwendung von Hg-Elektroden, welche ihr Maximum bei 0,6 Amp. haben. Die Temp. ist von positivem Einflusse bei Pb-Elektroden, ohne Einfluß bei Elektroden von Cu, Co u. Mg, negativ bei Al u. Zn. Den größten Einfluß haben Hg Elektroden. Es besteht eine Beziehung zwischen der gebildeten Menge Nitrit und der in Lsg. gegangenen Elektrodensubstanz. Bei dem Lösungsvorgange bemerkt man B. von Suboxyden und Hydraten. Cu, Hg, Cd, Sn geben schwarze Suboxyde, Pb, Zn, Al u. Mg weiße Hydrate, Ni u. Ag einen schwarzen Beschlag aus Oxyd oder fein verteiltem Metall. Es folgt hieraus, daß die B. von Nitrat eine Funktion der Oxydierbarkeit der Elektroden ist, und daß sich folgende Leitsätze formulieren lassen: 1. Die Elektrodenreduktion durch Wechselstrom ist ausschließlich lokalisiert auf die metallische Oberfläche der Elektroden. — 2. Jede Oberflächenveränderung der Elektrode wirkt verstärkend, bzw. verringern auf die Rk. — 3. Das infolge der Reduktion von Nitrat in Nitrit freiwerdende O-Atom wird vom Elektrodenmetall gebunden unter B. von Suboxyd, Oxyd oder Hydrat. — 4. Elektroden, eingetaucht in die Nitratlsg.,

geben ohne Strom keine Reduktion. — 5. Es ist erwiesen, daß die während des Vers. sich abspielenden chemischen Rkk. einen Einfluß auf das Endresultat ausüben. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 1. 339—42. 15/11. 1919. Genf, Lab. für analyt. Chemie der Univ.) GRIMME.

W. Reinders, *Physikalisch-chemische Studien über den Röstprozeß. II. Gleichgewichte im System Blei-Schwefel-Sauerstoff. Bemerkungen über eine Arbeit von K. Schenk und A. Albers.* (I. vgl. REINDERS und GOUDRIAN, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 93. 213; C. 1916. I. 285; vgl. ferner SCHENK und RASSBACH, Metallurgie 4. 455; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2185. 2947. 41. 2917; C. 1907. II. 209. 520. 1908. II. 1494; SCHENK, „Physikal. Chemie der Metalle.“) In eingehender Besprechung der Arbeit von SCHENK und ALBERS (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 105. 145; C. 1919. III. 8) sucht Vf. nachzuweisen, daß die von diesen Autoren gegebene Darst. der Gleichgewichte, sowie die von ihnen mitgeteilten Verss. falsch sind. Die Ursache ihres Fehlers glaubt Vf. in der falschen Meinung zu finden, daß alle monovarianten Gleichgewichte zwischen den 7 Phasen Pb, PbS, PbO, PbSO₄, PbO·PbSO₄, (PbO)₂·PbSO₄, (PbO)₃·PbSO₄ und SO₂ und alle Quintupelpunkte auch stabil und der direkten Messung zugänglich sein sollen. Aus dem Lauf der Kurven [PbS + PbSO₄ + PbO·PbSO₄ + SO₂] und [PbS + PbO·PbSO₄ + Pb + SO₂] berechnet sich nach den Messungen des Vfs. und seines Mitarbeiters der Quintupelpunkt der Phasen Pb, PbS, PbSO₄, PbO·PbSO₄ und SO₂ zu 1269° und 84 Atm. Druck. Da aber dieser Punkt weit oberhalb der FF. der teilnehmenden festen Phasen liegt, besitzt er keine reelle Bedeutung. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 109. 52—62. 11/12. [8/7.] 1919. Delft, Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Robert Ludwig Mond und **Christian Heberlein**, *Die Chemie der Burgundmischung.* (Vgl. PICKERING, Journ. Chem. Soc. London 95. 1409; C. 1909. II. 1205.) Beim Mischen von CuSO₄- und Na₂CO₃-Lsgg. entstehen drei verschiedene Cu-Verbb.: unl. basisches Kupfercarbonathydrat, unl. basisches Kupfersulfathydrat und l. basisches Kupfersulfat; die vollständige Umwandlung des CuSO₄ in diese Salze tritt ein, wenn auf 1 CuSO₄ 0,93 Na₂CO₃ angewendet wird. Definierte basische Salze werden bei der Fällung nicht erhalten, da sich die Zus. mit den Fällungsbedingungen ändert; auch verändern sich die basischen Salze sehr schnell, indem das Carbonat CO₂ verliert, und das l. Sulfat unl. wird. Eine 1%tg. Mischung von 4 g CuSO₄·5H₂O und 4,25 g Na₂CO₃·10H₂O gibt bei 15° ein basisches Carbonat mit Cu : CO₃ = 2,2 : 1 u. ein basisches Sulfat mit CuO : SO₃ = 15 : 1, während 9,6% Cu in Lsg. bleiben, und 52,4% CO₂ entweichen; bei höheren Temp. geht mehr CO₂ fort, bis beim Kochen die gesamte Menge ausgetrieben, und alles Cu in schwarzes CuO verwandelt ist. Wachsende Mengen Na₂CO₃ vermindern die Menge des entstehenden basischen Sulfats und damit die Menge des l. Anteils, da nur das basische Sulfat, nicht aber das Carbonat durch CO₂ gel. wird. Die größte Menge des l. basischen Cu-Sulfats entsteht, wenn 4 g CuSO₄·5H₂O und 4,45 g Na₂CO₃·10H₂O zusammentreffen, weil dieses Gemisch die größte Menge an freiem CO₂ liefert; größere Mengen Na₂CO₃ binden CO₂ unter B. von Dicarbonat; werden 7,36 g Na₂CO₃·10H₂O angewendet, so ist kein CO₂ mehr vorhanden, womit die Menge des l. bas. Sulfats ihr Minimum erreicht. Der bei 15° erzeugte Cu-Nd. enthält adsorbiertes Na₂CO₃ im Verhältnis CuO : Na₂CO₃ = 74 : 1. Zu Anfang ist der ganze Cu-Nd. kolloidal; je nach den Bedingungen geht er mehr oder minder schnell in den krystallinischen Zustand über; durch 0,02% Leim wird die Lebensdauer des Gels verlängert. Durch CuSO₄, NaHCO₃ oder CO₂ wird der Übergang in den krystallinischen Zustand beschleunigt, während Na₂CO₃ den kolloiden begünstigt. Das gel. bas. Cu-Sulfat liegt als Hydrosol vor. Der Kolloidzustand des Nd. wird durch das adsorbierte Na₂CO₃ bedingt, das nach einiger Zeit in Lsg. geht, worauf der Übergang des Kolloids in die Krystalle merkbar wird; gleichzeitig ändert sich

der S-Gehalt des Nd. Der krystallinische Nd. enthält weniger CO_2 als das Kolloid; in einem alten krystallinischen Nd. wurde $\text{CuO} : \text{CO}_2 = 2,94 : 1$ gefunden. Im ganzen ergibt sich, daß die Chemie der Burgundmischung viel zusammengesetzter ist, als bisher angenommen wurde. Die Natur der kolloiden Lsg., ihre Bildungs- und Umwandlungsbedingungen bedürfen noch weiterer Unters.; auch die Wrkg. kleiner Leimmengen weist auf die Wichtigkeit von Verss. mit anderen schützenden Kolloiden hin. (Journ. Chem. Soc. London 115. 908—22. Aug. [6/4.] 1919. MOND Nickel Co. Unters.-Lab.)

FRANZ.

A. Mazuir, Neue Reaktion von Zinnsalzen. Die Rk. basiert auf der Unlöslichkeit der Jodide des Zinns in konz. H_2SO_4 . Sie entstehen durch Einw. von KJ auf SnCl_2 und SnCl_4 und bilden goldgelbe krystallinische Ndd., l. in Chlf., A. und verd. HCl. Ä. zers. sie unter Abscheidung von freiem Jod. In einem Reagensglase versetzt man 1—2 ccm der zu prüfenden Lsg. mit der gleichen Menge 10%ig. KJ-Lsg. und gibt unter Umschütteln 1—2 ccm konz. H_2SO_4 hinzu. In Ggw. von Sn entsteht sofort der charakteristische Nd. As gibt eine ähnliche Rk., doch ist der gebildete Nd. in konz. HCl unl., Sb gibt einen flockigen, ziegelroten Nd. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 9. 15/1.)

GRIMME.

Richard Gans und Ricardo Calatroni, Die Form ultramikroskopischer Platin-Teilchen. (Vgl. GANS, Ann. der Physik. [4] 47. 270; C. 1915. II. 67). Das Unters.-Material muß, damit die Form der kleinsten Teilchen nicht unkontrollierbaren sekundären Einflüssen unterliegt, auf rein chemischem Wege durch Reduktion hergestellt sein. Die ersten Verss. wurden allerdings mit elektrisch zerstäubtem Pt angestellt. Dann aber wurde kolloidales Pt mit protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid dargestellt, indem man von Platinchlorwasserstoffsäure ausgeht, Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel benutzt und dann gegen W. dialysiert. Das so entstehende sehr stabile Präparat löst sich leicht in w. W. nach Zusatz von etwas Natronlauge. Die erste Lsg. war dunkel graurot, die zweite grauschwarz. Von diesen beiden Lsgg. wurde die Absorption mit dem KÖNIG MARTENSschen Spektrophotometer gemessen, und zwar für die vier He-Linien 6678, 5877, 5010, 4472. Um aus den Lsgg. die größeren Partikel auszuschalten, wurden die ursprünglichen Lsgg. ultrafiltriert, und zwar mit Kolloidfiltern, die mehr oder weniger Eisessig enthalten. Um aus den Messungen Schlüsse auf die Form der Teilchen ziehen zu können, wurden die Absorptionskurven theoretisch berechnet, welche kugel-, scheiben- und stabförmige Partikeln entsprechen. Ein Vergleich mit den experimentellen Kurven ergibt, daß die Pt-Amikronen ebenso wie die Ag- und Au-Amikronen angenähert Kugelgestalt haben. (Ann. der Physik [4] 61. 465—70. 3/3. 1920. [23/8. 1919.] La Plata, Instituto de Fisica.)

BYK.

D. Organische Chemie.

Hubert Frank Coward und Stanley Pierce Wilson, Das Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Methan. Die prozentuale Zus. der Gleichgewichtsgemische von Methan u. Wasserstoff in Berührung mit amorphem Kohlenstoff bei Atmosphärendruck wurde folgendermaßen gefunden:

Methan . . .	1100°: 0,6%	1000°: 1,1%	850°: 2,5%
Wasserstoff .	„ 99,4,,	„ 98,9,,	„ 97,5,,

Diese Werte werden zweifellos mittels einer thermodynamischen Gleichung vergleichbar sein, wenn die spezifischen Wärmen der drei reagierenden Stoffe u. die Bildungswärme des Methans bekannt sind. Die spezifische Wärme des Methans bei hohen Temp. ist aber unbekannt, und auch eine Verbrennungswärme des Methans ist anscheinend noch nie mit einem Gas von genügender Reinheit bestimmt worden. Die Berechnung des mittleren Wertes der Verbrennungswärme zwischen 850 u. 1100° aus den experimentellen Daten für das Gleichgewicht mit Hilfe der

integrierten Form der Gleichung $d \log k/dT = -Q/RT^2$ ergibt 18000 Calorien mit einem möglichen Fehler von vielleicht ein paar Tausend Calorien. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1380—87. Dezember [1/11.] 1919. Manchester, Univ. Faculty of Technology.)

POSNER.

Albert Theodore King, *Die Darstellung von Methyläthylketon aus n-Butylalkohol*. Bei der Wasserabspaltung sind von anderen Autoren alle drei möglichen *Butylene* nachgewiesen. Wie Vf. zeigt, entsteht bei Verwendung von Phosphorsäure-Bimsstein als Katalysator bei Temperaturen zwischen 280 u. 400° γ -Butylen, $(CH_3)_2C : CH_2$ überhaupt nicht, α Butylen, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ nur in sehr geringen Mengen, so daß auf diese Weise sehr reines β -Butylen, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ gewonnen werden kann. Letzteres wird, ebenso wie die beiden Isomeren, von konz. H_2SO_4 sehr rasch absorbiert, doch findet hierbei keine Wasseranlagerung, sondern Polymerisation statt. Vf. zeigt jedoch, daß die Verwandlung von β Butylen in *sek. Butylalkohol* glatt gelingt, wenn man verflüssigtes Butylen und eine Schwefelsäure von weniger als 78% (Vf. verwendet 75%ige) anwendet. Die Absorption von Butylen ist unter Umständen beträchtlich größer, als der vorhandenen Schwefelsäuremenge unter B. von Butylschwefelsäure entspricht, so daß wahrscheinlich auch direkte katalytische Wasseranlagerung stattfindet. Die Oxydation des A. zum Keton gelingt glatt beim Überleiten der Dämpfe über feinverteiltes Kupfer bei 290°.

Experimentelles. β -Butylen, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$. Aus n-Butylalkohol beim Überleiten des Dampfes über mit kryst. Phosphorsäure imprägnierte Bimssteinstücke in einem elektrisch auf 400° erhitzten Kupferrohr. Gas, das sich unter gewöhnlichem Druck in einer Kältemischung von Eis und Salz verflüssigt. — *Dibromid*, Kp. 157—159°. — *Sek. Butylalkohol*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Darst. s. oben. Kp 97,5—99,5°. — *Methyläthylketon*, Kp. 80—80,6°. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1404—10. Dez. [13/11.] 1919. South Kensington. Imperial College of Science and Technology.)

POSNER.

W. Löffler und K. Spiro, *Über Wasserstoff- und Hydroxylionengleichgewicht in Lösungen*. (Vgl. Helv. chim. Acta 2. 417; C. 1919. III. 656). Im Organismus ist ein doppeltes Vermögen vorhanden, nämlich einerseits bestimmte Konz. gleichmäßig aufrecht zu erhalten, wofür ihm Regulatoren (Moderatoren, Puffer oder Dämpfer) dienen, andererseits die Konz. in sehr hohem Maße je nach den Bedürfnissen zu variieren. Änderungen der Konz. an H- oder OH-Ionen können auch durch Zusatz fremder Stoffe zustande kommen, nicht nur dadurch, daß der zusammengesetzte Stoff H- oder OH Ionen enthält, sondern auch dadurch, daß er die Dissoziationsverhältnisse des W. und damit der gelösten Stoffe ändert. Die Säurekonstante des *Glykokolls* wird z. B. durch Zusatz von *Glycerin* verändert, wovon man sich durch Verschiebung des Umschlagpunktes von Phenolphthalein überzeugt. Indes unterliegen die Verss. mit Indicatoren ganz allgemein einem Bedenken, das als Salzfehler bezeichnet wird. Zu einer quantitativen Titration des *Glykokolls* kommt man auf diesem Wege nicht. In gleicher Weise wie das *Glykokoll* werden auch alkal. Phosphatlg., alkal. Citratlgg. und alkal. Bicarbonatlgg. durch Glycerinzusatz weniger alkal., bezw. relativ sauer. Da die Boratlösungen sehr empfindlich sind, und sich mit ihnen die Verschiebung durch *Glycerin* am leichtesten demonstrieren läßt, wurde diese Rk. nach zwei Richtungen erweitert, einerseits nämlich, indem das *Glycerin* durch *Glucose* ersetzt wurde, und andererseits durch andere Alkohole wie *Glykol* und *A.*, wobei die Wirksamkeit bei diesen Alkoholen in der genannten Reihenfolge abnahm. Besonders die Verss. mit *Glykokoll* zeigen, daß es sich um eine M.-Wrkg.-Rk. handelt, bei der man um so weniger Alkohol braucht, je weniger W. vorhanden ist. Man kommt bei der Titration von Borsäure mit weniger *Glycerin* aus, wenn man in alkoh., als wenn man in rein wss.

Lsg. arbeitet. Vff. haben auch geprüft, ob nicht auch Pufferlsgg. mit saurer Rk. unter dem Einfluß des Glycerins alkal. werden. Es wurde dabei davon ausgegangen, daß alle Alkohole Ampholyte sind. In der Tat tritt ein derartiger Einfluß bei *Citronensäure* und *Milchsäure* auf. Durch Schütteln der Pufferlsgg. mit Tierkohle wird ebenfalls die Rk. dem Neutralitätspunkt näher geführt. Dies wurde gezeigt für Lsgg. von Milchsäure und milchsäurem Natrium mit Methylrot und Methylorange als Indicatoren und von NH_3 und NH_4Cl mit Phenolphthalein als Indicator. Zur Deutung der Verss. nehmen Vff. an, daß die einfachen, neutral reagierenden Bestandteile der tierischen Zelle Glycerin, Kohlenhydrate usw. imstande sind, im Sinn der WERNERSchen Koordinationstheorie durch B. von Komplexsalzen Rk.-Verschiebungen hervorzurufen, speziell auch innerhalb eines Bereichs, wie er im tierischen Organismus praktisch vorkommt. In Konsequenz der Auffassung, daß die Adsorption mit Tierkohle einem Lösungsvorgang gleich zu setzen ist, wird eine verschiedene Spaltung saurer Salze in wss. Lsg. auch durch Schütteln mit Tierkohle gezeigt. (Helv. chim. Acta 2. 533–50. 19/8. 1919, Basel, Lab. d. med. Univ.-Klinik.)

BYK.

Em. Bourquelot und H. Hérissey, *Versuch zur biochemischen Synthese einer Mannbiose*. Durch 10monatige Einw. von *Seminase* auf eine Lsg. von d-Mannose und nachfolgende Zerstörung der unveränderten Mannose mit Oberhefe wurde eine Lsg. erhalten, aus der kristallisierte Prodd. nicht isoliert werden konnten. Der darin enthaltene Zucker besitzt ein geringeres Reduktionsvermögen, als Mannose, zeigt $[\alpha]_D = \text{ca.} + 20^\circ$ und ist wahrscheinlich *Mannbiose*, denn er liefert ein in der Wärme lösl. Osazon und nach der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 Glykosazon. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 21. 81–85. 1/2.)

RICHTER.

Edward Frankland Armstrong und Thomas Percy Hilditch, *Umwandlung der einfachen Zucker in ihre Enol- und Äthylenoxydformen*. Es wurde die Veränderung der einfachen Zucker durch Säuren und Alkalien untersucht, die Vff. sowohl mit Hilfe des Polarimeters, als auch mittels ihrer gesteigerten Oxydierbarkeit verfolgen. Während α - und β *Glucose* praktisch gegen Permanganat beständig sind, setzt bei Zugabe von Säure momentan eine bestimmte Oxydierbarkeit ein, die von der Stärke u. von der Konz. der Säure abhängig ist, nicht aber von der Zeit der Säureeinw. Die Vff. nehmen als reaktionsfähige Substanz die Äthylen-

oxydmodifikation der Glucose $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \overset{\text{O}}{\text{C}} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH}$, an. Der Betrag der vorhandenen Äthylenoxydform wird durch ein Gleichgewicht reguliert, das von der Stärke der Säure abhängig ist, ist aber klein, da das Drehungsvermögen der Glucose in saurer Lsg. dasselbe ist wie in W. *Mannose* und *Fructose* werden von Säuren ähnlich beeinflußt, doch verläuft die Oxydation schneller, als bei Glucose.

Die Reduktion von Permanganat (ebenso wie die von Metylenblau und von Indigoblau) wird auch durch Zusatz von Alkali begünstigt. Hier verläuft aber die Umwandlung der Hexose allmählicher, da die Lsg. in gewissen Grenzen um so reaktionsfähiger ist, je länger das Alkali eingewirkt hat. Bei den drei Hexosen verläuft die Einw. ganz entsprechend; es handelt sich also in allen Fällen um die gleiche Umwandlung. Wie das Polarimeter zeigt, stellt sich das Gleichgewicht zwischen α - und β -Butylenoxydform bei Ggw. von Alkali augenblicklich ein; dann fällt das Drehungsvermögen allmählich. In Ggw. von Säuren ist wahrscheinlich die Äthylenoxydform der Hexose, nicht die Enolform, das aktive Agens. Wenn es sich hier um die Enolform handelte, müßten Säuren ebenso wie Alkalien eine Hexose in die andere verwandeln, was nicht der Fall ist. Die Einw. von Alkali ist aber mit der der Säure nicht vergleichbar. Während in saurer Lsg. möglicher-

weise ein Salz der basischen Äthylenoxydform entsteht, erscheint in alkal. Lsg. die Aufspaltung aller Ringe und die B. eines Metallsalzes der Enolform wahrscheinlicher. Alle drei Hexosen können, wie die Formel zeigt, dieselbe Enolform, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{OH}$, liefern, und zwar muß nach der Konfiguration Fructose am leichtesten, Mannose am schwierigsten enolisierbar sein. Dem entspricht das Verhalten der drei Hexosen gegen Permanganat. Pyridin wirkt ebenso wie Alkalien. Die Strukturveränderungen, die dem wechselnden Reduktionsvermögen entsprechen, sind mit den als Mutarotation bekannten Veränderungen offenbar nicht verwandt. Während die ersteren in Ggw. von Säure momentan, in Ggw. von Alkali langsamer eintreten, ist bei der Mutarotation gerade das umgekehrte der Fall.

Die einzelnen experimentellen Ergebnisse sind im Original in Tabellen wiedergegeben; sie führen zu folgenden drei Punkten. Die alkal. Lsgg. von Aldehyden reduzieren Methylenblau, ähnlich wie die Zucker, und auch in ihrem Verhalten gegen alkal. Permanganat besteht Ähnlichkeit. Die Äthylenoxydderivate zeigen in alkal. Lsg. keine Ähnlichkeit mit den Zuckern, weder gegen Permanganat, noch gegen Methylenblau. Andererseits zeigen die sauren Lsgg. der Äthylenoxydverb. große Ähnlichkeit mit den sauren Zuckerlsgg. gegen Permanganat. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1410—28. Dez. [13/11.] 1919. Warrington.) POSNER.

Sydney Barratt und Alan Francis Titley, *Die katalytische Reduktion des Cyanwasserstoffs*. Oberhalb 170° wird Cyanwasserstoff im Gemisch mit H beim Überleiten über fein verteiltes Fe sehr langsam reduziert; bei 200° entstehen 45% Methylamin und 55% NH_3 ; Dimethylamin ist nur in Spuren vorhanden. Pt-Asbest, am besten mit 20% Pt, wirkt schon oberhalb 120° , sehr schnell von 180° ab. Die Natur der Reduktionsprodd. ist zwischen 120° und 250° von der Temp. unabhängig; dagegen hat der Partialdruck des HCN im Gemisch einen großen Einfluß, denn die Ausbeute an Methylamin wächst auf etwa 65%, nahezu das Maximum, wenn die Menge H auf 8 Volumina auf 1 Volumen HCN anwächst. Die Nebenrkk., die zu Di- und Trimethylamin führen, treten ebenfalls zurück, wenn der Partialdruck des HCN sinkt. Bei etwa 15 Volumina H auf 1 Volumen HCN können 80% Methylamine und mehr als 70% Methylamin erhalten werden. Abspaltung von H und Selbstreduktion des Methylamins erfolgt in Ggw. von Pt erst oberhalb 300° mit merklicher Geschwindigkeit, wenngleich der Vorgang schon von 220° ab nachweisbar ist. (Journ. Chem. Soc. London 115. 902—7. Aug. [12/6.] 1919. Bristol, Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

Louis S. Potsdamer, *Mitteilungen über Nitroprussidnatrium*. Die Herst. von Nitroprussidnatrium aus Gasreinigungsmasse umfaßt die Entfernung von Teer und Schwefel, die Entfernung von in W. l. Sulfoeyaniden und NH_4 -Salzen und die Extraktion des Nitroprussidnatriums. Man zieht zunächst mit CS_2 aus (Teer und S), erschöpft dann mit Wasserdampf (Rhodanide und NH_4 -Salze), mischt dann mit gelöschtem CaO u. läßt einige Tage stehen. Ausziehen der M. mit W., Ca-Salze mit NaOH fällen u. Filtrat zur Krystallisation einengen. Man kann die CaO-Behandlung auch auslassen u. direkt mit NaOH versetzen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 11. 769—70. 1/8. [3/2.] 1919. Philadelphia, Pennsylvania.) GRIMME.

George Joseph Burrows und Eustace Ebenezer Turner, *Die Konstitution der Nitroprusside. I. Leitfähigkeit und kryoskopische Messungen*. TURNER hat schon früher (Journ. Chem. Soc. London 109. 1130; C. 1917. I. 359) die Anschauungen von FRIEND (Journ. Chem. Soc. London 109. 721; C. 1916. II. 1001) über die Konstitution der Nitroprusside kritisiert. Die Vff. haben jetzt eine Anzahl von Nitroprussiden dargestellt und kryoskopisch, sowie bzgl. ihrer Leitfähigkeit untersucht, um das Problem durch Best. ihrer Mol.-Geww. aufzuklären. Untersucht wurden die Nitroprusside des Natriums, Kaliums, Bariums, Ammoniums,

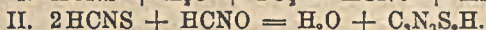
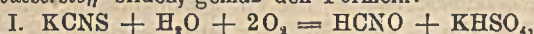
Methylammoniums und Dimethylammoniums. Aus den Ergebnissen ist die in der Lsg. eines Nitroprussids vorhandene Anzahl von Ionen berechnet, und aus dieser ein Rückschluß auf das Mol.-Gew. der Salze gezogen worden. Der Dissoziationsgrad des Salzes bei irgendeiner Verdünnung wurde durch Division der molekularen Leitfähigkeit bei der betr. Verdünnung mit dem Wert für unendliche Verdünnung erhalten. Aus den kryoskopischen Messungen ergab sich der Wert des VAN'T HOFF'schen Koeffizienten i und die Anzahl K der Ionen, in die jedes Salzmolekül dissoziiert, wurde nach der Gleichung $i = 1 + (K - 1) a$ berechnet. Die Nitroprusside sind, wie nachgewiesen wurde, Salze einer starken Säure. Die Leitfähigkeiten wurden bis zu einer Verdünnung auf 2048 l bestimmt und die Werte für ∞ durch Extrapolation berechnet. Die Unters. ergibt mit Bestimmtheit, daß alle hier untersuchten Nitroprusside der Formel $H_2[Fe(CN)_5NO]$ und nicht der Formel $H_4[Fe_2(CN)_{10}(NO)_2]$ entsprechen. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1429—35. Dez. [1/11.] 1919. Sydney. Chem. Lab. d. Univ.)

POSNER.

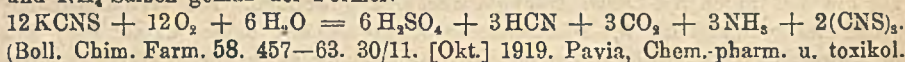
E. J. Witzemann, *Explosionen mit ammoniakalischen Silberoxydlösungen*. Vf. macht auf die Gefahr der Mischung von konz. NH_3 mit Silberoxyd aufmerksam, da sich dabei Silberfulminat bilden kann, u. berichtet Fälle dadurch entstandener Explosionen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 11. 893. 1/9. [25/3.] 1919. Chicago, Illinois. Ohio S. A. SPRAGUE Memorial Inst.)

GRIMME.

Domenico Ganassini, *Photochemische Oxydation von Kaliumsulfoeyanid*. Setzt man Kaliumsulfoeyanidlsgg. der Einw. des Sonnenlichtes aus, so beobachtet man nach einiger Zeit ein Gelbwerden der Lsg. mit nachfolgendem Ausfallen eines flockigen, citronengelben Nd. Der beobachtete Farbenumschlag ist nicht immer gleich, manchmal tritt Rosafärbung mit nachfolgendem Ausfallen eines rein gelben Nd. ein. Vf. hat festgestellt, daß es sich dabei um eine Oxydation unter Mitwrg. des Luftsauerstoffs handelt, wobei sich zunächst Cyansäure u. H_2SO_4 , des weiteren *Pseudosulfoeyanwasserstoff* bilden, gemäß den Formeln:



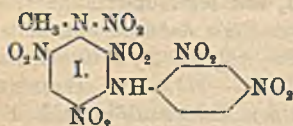
Diese Umsetzung findet in der Regel nur bei Ware statt, welche Spuren Eisen enthält. In einigen Fällen beobachtet man nebenher die B. von HCN, CO_2 und NH_4 Salzen gemäß der Formel:



GRIMME.

C. F. van Duin und B. C. Roeters van Lennep, *Über Nitroderivate des Diphenylamins*. 2,4,6,4'-Tetranitrodiphenylamin wird auf folgendem Wege hergestellt. 15 g Pikrylanilin werden 7 Tage mit 75 ccm HNO_3 (1,4) stehen gelassen; man erhält ein Gemisch von Pikryl-o- und -p-nitranilin vom F. ca. 170°. Durch fraktionierte Krystallisation aus Eg. und Toluol gelingt es, 2,4,6,4'-Tetranitrodiphenylamin zu isolieren. — 2,4,6,2',4'-Pentanitrodiphenylamin, aus Pikrylanilin und HNO_3 (1,49) unter 25°; Krystalle aus Eg.; F. 196—197° (korr.). — Dipikrylamin, erhalten durch Erwärmen von Dipikrylanilin mit konz. H_2SO_4 und HNO_3 (1,49) auf 70°, bezw. durch Erwärmen von 2,4,6,2',4'-Pentanitrodiphenylamin mit HNO_3 (1,49) auf 70°; F. 249° (korr.) aus Eg. Dipikrylamin kann ferner hergestellt werden durch Stehenlassen von 5 g Pikrylanilin in 20 ccm reiner HNO_3 bei Zimmertemp. — 2,4,6,2',3',4'-Hexanitrodiphenylamin, durch 15-tägiges Stehenlassen von 10 g 2,4,6,3'-Tetranitrodiphenylamin in 40 ccm HNO_3 (1,49) + 10 ccm konz. H_2SO_4 ; F. 273—274° (korr.) aus Eg. Die 3'-Nitrogruppe ist sehr beweglich; reagiert sofort mit NH_3 und Aminen. Mit Dimethylamin in methylalkoh. Lsg. erhält man so das *Pentanitrodiphenylamin*; braungelbe Krystalle aus Aceton und A. oder Eg.; F. 249° (korr.). — 2,4,6,3',4'-Pentanitrodiphenylamin, dargestellt nach WITT und

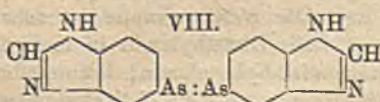
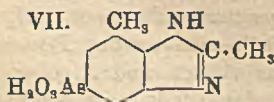
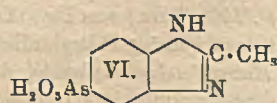
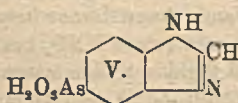
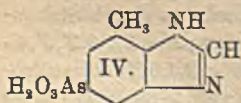
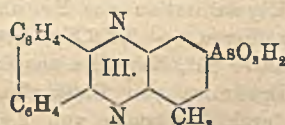
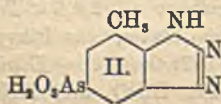
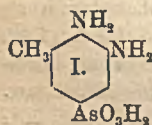
WITTE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3095; C. 1908. II. 1584) durch Erhitzen von Pikrylchlorid mit 3,4-Dinitroanilin. Gelbe Krystalle aus Eg.; F. 232° (korr.). Liefert mit $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 2,4,6,2',3',4'-Hexanitrodiphenylamin. — Pikrylchlorid reagiert weder mit 2,3-Dinitroanilin (vgl. WEDEKIND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 431; C. 1900. I. 593), noch mit 2,4-Dinitrobrombenzol. — 2,3-Dinitrobrombenzol konnte nach WEADER (Gazz. chim. ital. 19. 225) nicht erhalten werden; man erhält die Verb. durch Diazotieren von 2,3-Dinitroanilin in 48%ig. HBr und Zers. der Diazoverb. mit Cu. — 2,3-Dinitrodiphenylamin konnte aus 2,3-Dinitrobrombenzol und Anilin nicht hergestellt werden. — 3-Anilido-4,6-dinitrodimethylanilin, erhalten durch Erhitzen von 2 g 3,4,6-Trinitrodimethylanilin mit 6 cem Anilin und A. im Einschmelzrohr auf 110–120°. Braune Krystalle aus A.; F. 143° (korr.). — Verb. I., erhalten durch Behandeln von 3-Anilido 4,6-dinitrodiphenylamin mit $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$; Krystalle aus Eg.; F. 224–225°. — 2,4,6,2'-Tetranitro-5-methylnitraminodiphenylamin, erhalten durch Stehenlassen von 3-Anilido-2,4,6 trinitrodiphenylmethylnitramin in HNO_3 (1,49); F. 200° korr. (aus Eg.). Nitriert man 2,4,6,2'-Tetranitro- oder 2,4,6,4'-Tetranitro-5-methylnitraminodiphenylamin mit reiner HNO_3 in der Kälte, so bildet sich die Verb. I. — 2,4,6,4'-Tetranitro-5-methylnitraminodiphenylamin, erhalten durch Versetzen der sd. Lsg. von Tetranitrophenylmethylnitramin in Bzl. mit h. p-Nitroanilin in Bzl. Beim



Abkühlen krystallisiert zunächst ein braunes Prod. vom F. 235° (korr.) u. 24,39% N. Nach Abtrennung und Abkühlen erhält man Tetranitromethylnitraminodiphenylamin; gelbe Krystalle aus Eg.; F. 200°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 38. 358–68. [12/3. 1919.] Zaandam, Chem. Lab. d. Munitionsfabrik.)

SCHÖNFELD.

Robert Reginald Baxter und Robert George Fargher, 1,3-Benzodiazolarsinsäuren und ihre Reduktionsprodukte. Die Vf. haben versucht, wasserlösliche Hydrochloride herzustellen, die so viel schwächer sauer reagieren als Salvarsan, daß sie direkt klinisch verwendbar sind. Sie haben zu diesem Zweck die Hydrochloride der Arsenobenzole dargestellt, die sich vom 1,3-Benzodiazol (Benzoglyoxalin) ableiten. Solche Derivate wurden durch Einw. von Ameisensäure oder Essigsäure auf die bekannten 3,4-Diaminophenylarsinsäuren gewonnen. Die verhältnismäßig große Beständigkeit der 3,4-Diacetylaminophenylarsinsäure deutet darauf hin, daß in Abwesenheit von Anhydriden die Glyoxalinbildung unter intermediärer B. eines Monacylderivates stattfindet. Die erhaltenen Arsinsäuren werden am besten mit Natriumhyposulfit zu Arsenobenzolen reduziert. Die Hydrochloride der letzteren sind l. in W. und reagieren in wss. Lsg. stark sauer gegen Lackmus, aber neutral gegen Methylorange. Es ergab sich, daß diese Acidität für Zwecke der intravenösen Injektion zu groß ist.



Experimentelles. Als Ausgangsmaterial diente die 3,4-Diaminophenylarsinsäure, die nach der Vorschrift von BERTHEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3092; C. 1911. II. 1920) dargestellt wurde, nur wird das Aufkochen der Lsg. nach der Reduktion mit Natriumhyposulfit zweckmäßig unterlassen. — 1,3-Benzodiazol-5-arsinsäure, $C_7H_7O_3N_2As$ (V.). Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit kristallisierter Ameisensäure (6 Stdn.). Prismen aus W. Färbt sich über 250° dunkel, bei ca. 297° (korr.) heftige Zers. — 5,5'-Arseno-1,3,1',3'-benzodiazol (VIII.). Aus vorstehender Verb. (5 g) in alkal. Lsg. (1,2 g NaOH in 100 g W.) mit Natriumhyposulfit (50 g) u. Magnesiumchlorid (11,5 g) in 300 ccm W. bei 60° unter Rühren in einer Kohlendioxidatmosphäre (2 Stdn.). Gelbes Pulver, unl. in W. u. allen organischen Lösungsmitteln. — $C_{14}H_{10}N_4As_2$, 2HCl, 2H₂O. Hellgelbes Pulver, l. in W., swl. in A., unl. in A. Die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus sauer, gegen Methylorange neutral. — 3,4-Diacetylaminophenylarsinsäure, $C_{10}H_{13}O_6N_2As$. Aus 3,4-Diaminophenylarsinsäure in Methylalkohol durch Zusatz von Eg. + Essigsäureanhydrid, Abdestillieren des Methylalkohols u. lebhaftes Kochen des Rückstandes (4 Stdn.). Wasserhaltige Nadeln aus W. Verliert beim Erhitzen auf 250° im Vakuum keine Essigsäure. — 2-Methyl-1,3-benzodiazol-5-arsinsäure, $C_8H_9O_3N_2As$, $2\frac{1}{2}H_2O$ (VI.). Aus vorstehender Verb. mit 10 Tln. W. im Rohr bei 130° . Nadeln mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H₂O aus W. Färbt sich über 250° dunkel, bei ca. 270° (korr.) Zers. — 2,2'-Dimethyl 5,5'-arseno-1,3,1',3'-benzodiazol wurde analog dem 5,5'-Arseno-1,3,1',3'-benzodiazol dargestellt. Gelbes, unl. Pulver. — $C_{16}H_{14}N_4As_2$, 2HCl, 3H₂O. Hellgelbes Pulver, l. in W., swl. in A. Die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus sauer, gegen Methylorange neutral. — 5,6-Diamino-m-tolylarsinsäure, $C_7H_{11}O_3N_2As$ (I.). Aus 5-Nitro-6-amino-m-tolylarsinsäure (8,6 g) in alkal. Lsg. (6,2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, 75 ccm W.) mit Natriumhyposulfit (20,4 g) bei -1° . Farblose Nadeln mit $1\frac{1}{2}$ -2H₂O aus W., wl. in k. W., zll. in Methylalkohol und Eg., swl. in Ä. und Bzl. Die Lsg. in verd. Salzsäure gibt mit einem Tropfen Kaliumbichromatlg. tief violette Färbung. — 7-Methyl-1,2,3-benzotriazol-5-arsinsäure, $C_7H_8O_3N_3As$ (II.). Aus vorstehender Verb. in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit. Farblose Nadeln aus $50\%ig.$ A. Zers. sich über 280° . — 4-Methylphenanthraphenazin-2-arsinsäure, $C_{21}H_{15}O_3N_2As$ (III.). Aus 5,6-Diamino-m-tolylarsinsäure und Phenanthrenchinon in Eg. Amorphes, gelbes Pulver, wl. in W. und organischen Lösungsmitteln. H₂SO₄ gibt eosinrote Färbung, HNO₃ kirschrote, HCl rote, unl. Verb. Die Färbung verschwindet in allen drei Fällen beim Verdünnen, l. in verd. Natronlauge u. Sodalsg. — 7-Methyl-1,3-benzodiazol-5-arsinsäure, $C_8H_9O_3N_2As$ (IV.). Aus 3,4-Diamino-m-tolylarsinsäure beim Kochen mit kristallisierter Ameisensäure. Prismatische Nadeln aus W. Färbt sich über 280° dunkel. F. 300° (korr.) unter Zers. — 7,7'-Dimethyl-5,5'-arseno-1,3,1',3'-benzodiazol. Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Natriumhyposulfit. Goldgelbes Pulver, unl. in W. und organischen Lösungsmitteln. — $C_{16}H_{14}N_4As_2$, 2HCl, 2H₂O. Hellgelbes, körniges Pulver, l. in W., unl. in A. u. Ä. — 2,7-Dimethyl-1,3-benzodiazol-5-arsinsäure, $C_9H_{11}O_3N_2As$ (VII.). Aus 5,6-Diamino-m-tolylarsinsäure beim Kochen mit Eg. (8 Stdn.). Prismatische Nadeln mit 2H₂O aus W., wl. in k. W. — 2,7,2',7'-Tetramethyl-5,5'-arseno-1,3,1',3'-benzodiazol. Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Natriumhyposulfit. Hellgelbes, unl. Pulver. — $C_{18}H_{18}N_4As_2$, 2HCl, 2H₂O. Hellgelbes Pulver, l. in W., unl. in organischen Lösungsmitteln. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1372-80. Dez. [27/10.] 1919. London. WELLCOME Chem. Research Lab.)

POSNER.

Erich Krause und Reinhard Becker, *Zweiwertiges Zinn als Chromophor in aromatischen Stannoverbindungen und die Gewinnung von Hexaaryldistannanen*. Zinnchlorür reagiert mit Phenylmagnesiumchlorid ohne Zinnabscheidung unter B. von Zinndiphenyl, $(C_6H_5)_2Sn$, das intensiv gelb gefärbt ist; zweiwertiges Zinn in Bindung an aromatische Gruppen wirkt demnach als Chromophor. Seinem un-

gesättigten Charakter entsprechend, oxydiert und polymerisiert sich Zinndiphenyl leicht; in Ggw. von überschüssigem C_6H_5MgBr scheidet es bei 100° unter B. von *Hexaphenyldistannan* Sn ab: $3(C_6H_5)_2Sn = Sn + [(C_6H_5)_2Sn]_2$. Die Rk. gelingt bei den höhermolekularen Zinndiarylen nicht mehr; diese sind auch gegen Luft-sauerstoff und beim Erhitzen beständiger als Zinndiphenyl und zerfallen in Ggw. überschüssiger Magnesiumverb. erst bei höherer Temp. und dann nicht einheitlich, vermutlich infolge sterischer Hinderung. Dagegen entstehen die höhermolekularen Hexaaryldistannane in guter Ausbeute beim Behandeln der entsprechenden Triarylzinnbromide mit Na unter Bzl. + Xylol oder noch leichter beim Reduzieren mit Na u. A. Die Zinntetraaryle und ihre Monohalogensubstitutionsprodd. zeichnen sich meist durch gute Krystallisationsfähigkeit aus. Die Arylzinnfluoride ähneln in Schmelzpunkt, Löslichkeit etc. eher Oxyden als den Chloriden, Bromiden und Jodiden.

Versuche. Zur Darst. von *Zinndiphenyl*, $C_{12}H_{10}Sn$, trägt man in die aus 75 g Brombenzol und etwas mehr als der berechneten Menge Mg in 400 ccm Ä. dargestellte, zur Befreiung von unangegriffenen C_6H_5Br 10 Stdn. gekochte Lsg. von C_6H_5MgBr unter Eiskühlung allmählich 15 g wasserfreies $SnCl_2$ ein (alle Operationen unter Stickstoff), zers. nach 1-stdg. Stehen unter Kühlung mit Eis, erschöpft unter Zusatz von Bzl., engt im Vakuum auf ca. 70 ccm ein und fällt die getrocknete Bzl.-Lsg. durch Eingießen in viel absol. A.; Ausbeute: 64%. Leuchtend gelbes, amorphes Pulver, erweicht bei 126° , ist bei 130° zu einer dicken, dunkelroten Fl. geschmolzen, die bei 205° Sn abscheidet; sl. in Bzl. u. Chlf., ll. in Ä., so gut wie unl. in absol. A.; die intensiv gelben bis rotgelben Lsgg. in Bzl. trüben sich an der Luft bald durch Oxydation u. werden im Sonnenlicht dunkelrot; frische Lsgg. scheinen die Verb. mit einfachem Mol.-Gew. zu enthalten, doch beginnt bald Polymerisation. An der Luft oxydiert sich Zinndiphenyl allmählich zu weißem Diphenylzinnnoxid, am Licht rascher. Mit rauchender HNO_3 erfolgt Entflammung; alkoh. $AgNO_3$ wird sofort reduziert.

Durch Bromierung von Zinndiphenyl in Chlf. bei -25° erhält man öliges Diphenylzinndibromid, das in alkoh. Lsg. mit alkoh. wss. KF in *Diphenylzinndifluorid*, $C_{12}H_{10}F_2Sn$, übergeht; letzteres scheidet sich auf Zusatz von Ä. in weißen, quadratischen Säulen aus, F. oberhalb 360° , wl. in A. u. Bzl.; analog aus Diphenylzinndichlorid darstellbar. — Zur Darst. von *Hexaphenyldistannan* (*Dizinnhexaphenyl*) = $[C_{12}H_{10}Sn]_2$ kocht man das aus überschüssigem C_6H_5MgBr mit $SnCl_2$ erhaltene rotgelbe Prod. (s. o.) 3–4 Stdn. auf dem Wasserbad; Ausbeute 51%. Rhomboeder mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Bzl. (aus k. Bzl.), flache Tafeln (aus Ä.), Pyramiden (aus Chlf.), F. $232,5^\circ$ (korr. 237°), bei 250° gelblich, bei 280° dunkel unter Zinnabscheidung; zl. in Bzl., leichter in Chlf., wl. in Ä. u. Aceton, fast unl. in A. Reduziert auch bei -75° Silberlsg. sofort. Gibt mit Ba in Chlf. bei -30° Triphenylzinnbromid, F. $120,5^\circ$. Entsteht aus Triphenylzinnchlorid beim Erhitzen mit Na in Bzl. + Xylol, besser in Bzl. mit Na + absol. A.; Ausbeute 65%. — Beim Vermischen einer sd. verd. alkoh. Lsg. von Triphenylzinnchlorid mit h. alkoh.-wss. KF-Lsg. scheidet sich *Triphenylzinnfluorid*, $C_{18}H_{15}FSn$ in feinen, weißen Prismen aus; wird bei 345° braun, ist bei 357° zu einer braunen Fl. geschm.; ist in k. A., Ä. u. W. so wl., daß man Fluor mit Triphenylzinnchlorid quantitativ ausfällen kann.

Zinndi-p tolyl, $C_{14}H_{14}Sn = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2Sn$, aus 50 g p-Bromtoluol und 14 g wasserfreiem $SnCl_2$ wie Zinndiphenyl; Ausbeute 67%. Orangegelbes, amorphes Pulver, sintert ab 109° , ist bei $111,5^\circ$ zu dunkelroter Fl. geschm., scheidet bei 245° Sn ab; in allen Verhältnissen l. in Bzl., schwerer in Ä., so gut wie unl. in A.; die Lsgg. sind tief rotgelb, sehr verd. noch intensiv gelb u. schwärzen alkoh. Silberlsg. sofort. Oxydiert sich an der Luft weniger leicht als Zinndiphenyl u. zers. sich beim Erhitzen in Ggw. überschüssiger Mg -Verb. nur langsam; bei ca. 165° erfolgt

komplizierte Zers., wobei u. a. *Tetra-p-tolylzinn* entsteht. Letzteres hat F. 233,5° (238° korr.) aus Bzl. (Prismen), 230° aus Pyridin u. zers. sich über 350° ohne Zinnabscheidung. — Zur Darst. der *Triarylzinnmonohalogenide* bromiert man das entspr. Tetraarylzinn in Pyridin zum Monobromid u. verwendet dieses in das Hydroxyd, das man nach Reinigung mit HCl, HBr oder HJ in die Halogenverb. überführt. *Tri-p-tolylzinnchlorid*, $C_{21}H_{21}ClSn = (p-CH_3 \cdot C_6H_4)_3Sn \cdot Cl$, rhombische Platten (aus h. absol. A.), F. 97,5°, ll. in Bzl. u. Ä., schwerer in absol. A. ($p-CH_3 \cdot C_6H_4)_3Sn \cdot Br$, Rhomboeder (aus Bzl. + A beim Verdunsten), F. 98,5°; Löslichkeit wie beim Chlorid. ($p-CH_3 \cdot C_6H_4)_3Sn \cdot J$, rhombisch begrenzte Tafeln (aus verdunstendem Ä.-A.), F. 120,5°; ll. in Bzl. u. Ä., swl. in absol. A. — ($p-CH_3 \cdot C_6H_5)_3Sn \cdot F$, aus dem Bromid in h. A. mit alkoh.-wss. KF; feine Nadelchen, F. 305° zu bräunlicher Fl.; ll. in A., fast unl. in Ä. — *Hexa-p-tolyldistannan*, $C_{42}H_{42}Sn_2 = [(p-CH_3 \cdot C_6H_4)_2Sn]_2$, farblose, rhombisch begrenzte Tafelchen (aus Bzl.), F. 143,5°, bei 285° gelblich, bei 335° völlige Zers. unter Zinnabscheidung; ll. in Bzl. u. Ä., wl. in absol. A. Gibt mit alkoh. $AgNO_3$ erst beim Erhitzen Dunkelfärbung. — *Tetra-m-tolylzinn*, $C_{28}H_{28}Sn = (m-CH_3 \cdot C_6H_4)_4Sn$, wird durch 5-stdg. Kochen der Mg-Verb. aus 6 g m-Bromtoluol in Ä. mit 1,3 g $SnCl_4$ u. Zers. mit W. erhalten, Ausbeute 29% der Theorie; farblose Nadeln (aus h. absol. A.), F. 128,5°, gegen 290° gelblich, bei 345° unter Zinnabscheidung dunkel. — *Tetra-o-tolylzinn* (vgl. KRAUSE, SCHMITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2159; C. 1920. I. 332) hat F. 214–215° u. krystallisiert am besten aus Bzl. Verwendet man bei seiner Darst. aus o-Tolylmagnesiumbromid u. $SnCl_4$ keinen Unterschub des letzteren, sondern die berechnete Menge, so entsteht ein Gemisch von Tri-o-tolylchlorid- in -bromid, aus dem man über das Hydroxyd die reinen Halogenverb. erhält: *Tri-o-tolylzinnchlorid*, $C_{21}H_{21}SnCl = (o-CH_3 \cdot C_6H_4)_3Sn \cdot Cl$, farblose, dicke Prismen (aus absol. A.), F. 99,5°; Löslichkeit wie bei der p-Verb. — ($o-CH_3 \cdot C_6H_4)_3Sn \cdot Br$, rhombische Tafeln (aus absol. A.), F. 99,5°; Löslichkeit wie bei der p-Verb. — ($o-CH_3 \cdot C_6H_4)_3Sn \cdot J$, rhombische Krystalle (aus Ä.-Ä.), F. 119,5°; Löslichkeit ähnlich der p-Verb.

Zinn-di-p-xylyl, $C_{16}H_{18}Sn = [(CH_3)_2^{25}C_6H_3]_2Sn$, gleicht in Darst. u. Eigenschaften dem Zinndi-p-tolyl, ist aber gegen Luftsauerstoff noch wesentlich beständiger; sintert bei 155°, bei 157° zu dunkelroter Fl. geschm., schwärzt sich bei 240° unter Zers. Die Lsgg. reduzieren $AgNO_3$ augenblicklich. — *Tetra-p-xylylzinn*, $C_{32}H_{36}Sn = [(CH_3)_2^{25}C_6H_3]_4Sn$, wird durch Eintragen des Ätherats aus 50 g $SnCl_4$ u. 150 ccm absol. Ä. in die Mg-Verb. aus 200 g Brom-p-Xylol in 700 ccm absol. Ä. unter Kühlung, 12-stdg. Kochen u. Zers. mit Eis, W. u. NH_4Cl -Lsg. erhalten; Ausbeute 50%; weiße mkr. quadratische Säulen, Würfel oder Wetzsteine (aus Bzl.), F. 272°, bei 342° gelblich, 360° Zinnspiegel. Es lösen 100 g: CH_3OH 0,017 g, A. 0,015 g, Bzl. 1,73 g, Chlf. 2,80 g, Ä. 0,29 g, Aceton 0,11 g bei 30,4°. — *Tri-p-xylylzinnhalogenide*, $C_{24}H_{27}SnCl = [(CH_3)_2^{25}C_6H_3]_3Sn \cdot Cl$, farblose, sechseckige Säulen (aus h. absol. A.), F. 140°; sll. in Bzl. u. Chlf., ll. in sd. Ä., wl. in h., fast unl. in k. A. — $[(CH_3)_2^{25}C_6H_3]_3Sn \cdot Br$, sechseckige Krystalle (aus sd. abs. A.), F. 149°; leichter lösl. als das Chlorid. — $[(CH_3)_2^{25}C_6H_3]_3Sn \cdot J$, farblose Tafeln (aus Ä. — abs. A.), F. 157,5°; etwas schwerer l. als das Chlorid. — $[(CH_3)_2^{25}C_6H_3]_3Sn \cdot F$, mkr. Nadeln (aus sd. Bzl.), F. 242,5° zu schwach brauner Fl.; etwas l. in sd. Ä. u. A. — *Hexa-p-xylyldistannan*, $C_{48}H_{54}Sn_2 = \{[(CH_3)_2^{25}C_6H_3]_2Sn\}_2$, aus Tri-p-xylylzinnbromid in Bzl. mit Na + A.; Ausbeute 50%; farblose, rhombische Tafeln (aus Bzl. + A.), F. 192,5°, bei 350° gelblich, 368° zers. unter Zinnabscheidung; sll. in Bzl. u. Chlf., zwl. in Ä., fast unl. in absol. A.

Tetra-m-xylylzinn, $C_{28}H_{34}Sn = [(CH_3)_3^{24}C_6H_3]_4Sn$, aus der Mg-Verb. aus 329 g 1-Brom-2,4-xylol in 800 ccm absol. Ä. und 80 g $SnCl_4$ wie Tetra-p-xylylzinn; Ausbeute 7,2% (schwierige Trennung von harzigen Prodd.); rhombisch begrenzte Nadeln (aus Bzl. + A.), F. 219,5°, bei 287° gelb, 360° Zinnspiegel. Es lösen 100 g:

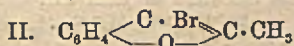
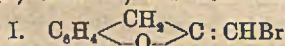
CH_3OHO , 145 g, A. 0,314 g, Bzl. 35,1 g, Chlf. 43,2 g, \bar{A} . 5,28 g, Aceton 2,37 g bei $30,4^\circ$. — Tri-*m*-xylylzinnchlorid, -bromid und -jodid sind ölig; das mit alkoh. wss. KF erhältliche *Fluorid* bildet feine Nadelchen (aus h. Bzl.), F. 205° , etwas l. in w. \bar{A} . u. A. — *Zinndi- α -naphthyl*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Sn} = (\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{Sn}$, gleicht in Darst. (Ausbeute 73% aus 30 g α Bromnaphthalin und 5 g SnCl_2) und Eigenschaften den Xylylverbindungen, oxydiert sich aber noch schwerer als diese; sintert bei 196° , bei 200° zu dunkelroter Fl. geschm., bei 255° Zers. unter Zinnabscheidung. Alkoh. AgNO_3 wird augenblicklich geschwärzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 173 bis 190. 14/2. 1920. [18/12. 1919.] Berlin, Anorg.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.)

HÖHN.

Henri Beaufour, *Über das Jodhydrin des Cinnamylmethyläthers*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 648. 13. 349. 354; C. 1912. II. 1023. 1913. I. 1968.) Zur Überführung in *Methyltropaaldehyd* trägt man eine Lsg. von 65 g des Jodhydrins in dem gleichen Vol. \bar{A} . in eine Lsg. von 80 g AgNO_3 in 80 g W. ein, verwandelt den gebildeten Aldehyd in die Bisulfitverb. und zerlegt diese in der Kälte mit einem großen Überschuß K_2CO_3 . Ausbeute 15 g. Gelbliche Flüssigkeit von etwas stechendem Geruch. Kp_{14} $123\text{--}124^\circ$. Beginnt unter gewöhnlichem Druck bei $217\text{--}218^\circ$ zu sieden, polymerisiert sich aber bald. D. 1,0711. Gibt die SCHIFFSche Rk., reduziert ammoniakal. Ag-Lsg., aber nicht FEHLINGSche Lsg. Semicarbazon. F. 125° . Oxim. Dicke Fl. Kp_{15} 175° . D. 1,121. Versetzt man ein Gemisch von 17 g Aldehyd, 38 g AgNO_3 und 38 g W. mit einer zur Lsg. hinreichenden Menge A. und 800 ccm 0,5-n. NaOH und läßt 12 Stunden stehen, so erhält man in einer Ausbeute von 14 g *Methyltropasäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$. Krystalle aus PAe. F. 63° . Kp_{15} $177\text{--}180^\circ$. Der *Athylester* ist eine farblose Fl. von schwachem Geruch. Kp_{765} $250\text{--}251^\circ$, Kp_{10} $139\text{--}140^\circ$. D. $1,024$. Bei der Reduktion desselben mit Na und A. wurde als einziges definiertes Prod. *Atropasäure* erhalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 148–52. 5/2. 1920. [15/12. 1919.] Hospital Boucicaut, Lab. von TIFFENEAU.)

RICHTER.

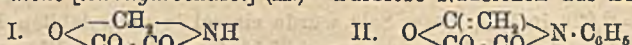
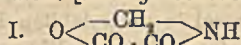
L. Claisen, *Bemerkungen zu einer Abhandlung von R. Adams und R. E. Rindfuß betreffend die Synthese von Methylencumaranen*. Durch aufeinanderfolgende Acylierung, Bromierung und Behandlung mit alkoh. Kali von o-Allylphenolen haben ADAMS und RINDFUSS (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 648; C. 1919. III. 1007) *Methylencumarane* dargestellt, während Vf. nach dem gleichen und anderen Verf. stets zu *Methylcumaronen* gelangte. Die B. der Methylencumarane unter den obwaltenden Bedingungen hält Vf. für ganz unwahrscheinlich wegen der Unbeständigkeit semicyclischer Doppelbindungen u. ihrer Neigung, eine der beiden Bindungen in den Kern treten zu lassen. Zwischen solchen Methylencumaranen und den Methylcumaronen müßte genau dieselbe Beziehung bestehen wie zwischen den Allyl- u. Propenylverb. Es müßte unter den Bedingungen der Rk. (Kochen der Acetatdibromide mit überschüssigem Kali) dieselbe Verschiebung der Doppelbindung eintreten, wie sie beim Erhitzen aromatischer Allylverb. mit Kali ganz allgemein stattfindet. Auch das spricht gegen die angenehme Konstitution, daß ADAMS und RINDFUSS aus ihrem Methylencumaran mit Brom ein Monobromderivat (I.) erhalten, aus dem das Brom weder mit alkoh. Kali noch mit alkoh.



Silbernitrat herausgenommen werden kann. Ein solches Verhalten würde viel eher von einem im Kern bromierten Methylcumaran (II.) zu erwarten sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 322–25. 14/2. [22/1.] Godesberg a/Rh., Lab. von L. CLAISEN.) WEGE.

B. Stollé und M. Luther, *Über die Einwirkungsprodukte von Oxalylchlorid auf Säureanilide*. (Vorläufige Mitteilung.) Bei der Einw. von $\frac{3}{4}$ Mol. Oxalylchlorid auf 1 Mol. Acetaldehyd in CS_2 -Lsg. (ca. 15 Stdn. am Rückflußkühler) bildet

sich ein Abkömmling des unbekanntes *Dioxotetrahydrooxazols* (I.), ein *2-Methylen-3-phenyl-4,5-dioxo-tetrahydrooxazol* (II.). Farblose Nadelchen aus Bzl., die unter



vorheriger Erweichung nicht ganz scharf bei 143° schm.; zwl. in Ä. Beim Eintragen in starke KOH entsteht Rotfärbung, die beim Verdünnen mit W. verschwindet. Eisenchlorid gibt weder in alkoh., noch in wss. Lsg. eine Färbung. Ein Lsg. des Körpers in CCl₄ addiert Br. Die Leichtspaltbarkeit der Verb. durch W. erklärt sich wohl am besten unter der Annahme, daß zunächst 1 Mol. W. unter B. eines *2-Methyl-2-oxy-3-phenyl-4,5-dioxo-tetrahydrooxazols* oder der isomeren *Acetyloxanilsäure* umgelagert wird, bei weiterer Einw. dann Zerfall in Essigsäure und Oxanilsäure eintritt. Bereits durch Luftfeuchtigkeit wird das *2-Methylen-3-phenyl-4,5-dioxo-tetrahydrooxazol* zersetzt. Beim Erwärmen mit A. lagert es 1 Mol. desselben an. Die beim Erkalten der alkoh. Lsg. sich ausscheidenden farblosen Nadelchen schm. bei 98°. Beim Erwärmen des Additionsprod. mit W. tritt Spaltung in Essigester und Oxanilsäure ein. Die Lsg. in CCl₄ entfärbt Bromlsg. nicht. Dieses Verhalten steht mit der Formel eines *2-Methyl-2-athoxy-3-phenyl-4,5-dioxo-tetrahydrooxazols* im Einklang. Anilin im Überschuß wirkt auf *2-Methylen-3-phenyl-4,5-dioxo-tetrahydrooxazol* unter B. von Acetanilid und Oxanilid ein. In äth. Lsg. scheint in der Kälte bei Anwendung gleichmolekularer Mengen ein Anlagerungsprod. zu entstehen. — Diäthyllessigsäureanilid und Oxalylchlorid (1:1) in CS₂-Lsg. liefern *2-[Diäthylmethylen]-3-phenyl-4,5-dioxo-tetrahydrooxazol*. Glänzende Kryställchen aus A. oder Bzl. vom F. 69°. Starke KOH ruft keine Färbung hervor. — Dem von FIGÉE (Rev. trav. chim. Pays-Bas 34. 301; C. 1915. II. 651) aus gleichmolekularen Mengen von Oxalylchlorid und Propionsäureanilid dargestellten Körper vom F. 138° geben Vff. die Formel eines *2-Äthyliden-3-phenyl-4,5-dioxo-tetrahydrooxazols*. — Entsprechend würde der von FIGÉE (Rec. trav. chim. Pays-Bas 34. 304; C. 1915. II. 651) aus Phenyllessigsäureanilid und Oxalylchlorid gewonnene Körper vom F. 238–239° als *2-Benzyliden-3-phenyl-4,5-dioxo-tetrahydrooxazol* zu bezeichnen sein. — Das aus Benzanilid und Oxalylchlorid entstehende, chlorhaltige, noch nicht näher untersuchte Prod. vom F. 110° zeigt ausgesprochenen Geruch nach Benzoylchlorid, was vielleicht auf eine dem Lävulinsäurechlorid ähnliche Konstitution schließen läßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 314–17. 14/2. [8/1.] Heidelberg, Chem. Lab. d. Univ.)

WEGE.

Harold King, *Die Stereochemie des Hyoscins*. Die Auffassung des d- und l-Hyoscins als partiell-racemische Ester (KING, Journ. Chem. Soc. London 115. 476; C. 1920. I. 80) wird dadurch gestützt, daß l-Hyoscin mit Thionylchlorid β -Chlorhydratropylscinhydrochlorid (WILLSTATTER, HUG, Ztschr. f. physiol. Ch. 79. 146; C. 1912. II. 840) liefert, dessen mit NaHCO₃ freigemachte Base in Ä. quantitativ in inaktives Apohyoscinhydrochlorid übergeht. Da das verwendete schwache Alkali wohl nicht racemisierend wirkt, muß die opt. Aktivität des l-Hyoscins der Tropygruppe zugeschrieben werden. Der vollständige Beweis würde noch eine Spaltung des Apohyoscins in aktive Komponenten verlangen, die aber bisher ebenso wie bei den Hyoscinen noch nicht gelungen ist. — *Apohyoscin*, Tafeln aus PAe., F. 79°. — *d,l-Apohyoscincampher- β -sulfonat*, Blättchen aus A. + Ä., F. 160,5–161,5° (korr.), $[\alpha]_D = +9,76^\circ$ (c = 2,069 in W.). — *Saures d-Tartrat*, C₁₇H₁₉O₈N · C₄H₈O₈, Nadeln mit 2H₂O aus W., F. 95–97° (korr.), schäumt bei 115° auf, $[\alpha]_D = +8,6^\circ$ (c = 2,008 in W.). — *d-Hyoscincampher- β -sulfonat*, C₁₇H₂₁O₄N · C₁₀H₁₆O₄S, sechsseitige Blättchen oder Nadeln mit 1H₂O aus Essigester, verliert bei 95° H₂O, schm. wasserfrei bei 179–181° (korr.), $[\alpha]_D = +29,25^\circ$ (c = 1,994 in W.). — *l-Hyoscincampher- β -sulfonat*, C₁₇H₂₁O₄N · C₁₀H₁₆O₄S, rechtwinklige Tafeln aus Essigester, F. 190 bis 191° (korr.), $[\alpha]_D = -7,6^\circ$ (c = 2,006 in W.). — *l-Hyoscin-d- α -brom- π -campher-*

sulfonat, $C_{17}H_{21}O_4N \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, Nadeln aus Essigester, F. 172,5—173,5° (korr.), verwandelt sich an der Luft in mkr. rechtwinklige Blättchen eines Hydrats, $[\alpha]_D = +28,05^\circ$ ($c = 2,026$ in W.); dieses Salz wurde einmal in einer labilen Form, große Nadeln aus Essigester, F. 150°, $[\alpha]_D = +25,5^\circ$ ($c = 2,068$ in W.), erhalten. — *l-Hyoscinbromcampfersulfonat*, $C_{17}H_{21}O_3N \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, rechtwinklige Blättchen, F. 203—204° (korr.), $[\alpha]_D = +17,9^\circ$ ($c = 1,943$ in W.) wurde bei der Spaltung von Hyoscin mit d- α -Brom- π -campfersulfosäure in kleiner Ausbeute erhalten; enthält vielleicht eine isomere Säure. (Journ. Chem. Soc. London 115. 974—82. Sept [27/6.] 1919. London, E. C. WELLCOME Chemical Research Labb.) FRANZ.

E. Biochemie.

Arthur Harden, Adrian John Brown. Nachruf auf den verstorbenen Forscher (1852—1919) mit Würdigung seiner hauptsächlichsten Leistungen auf biochemischem Gebiete. (Biochemical Journ. 14. 1—3. Febr.) SPIEGEL.

Hermann Schelenz, Ein amerikanischer Apothekerarzt Crawford Williamson Long, Entdecker der Äthernarkose. Nach einer Mitteilung des Journal of the Amer. pharm. assoc. ist nicht CHARLES F. JACKSON, sondern LONG als Erfinder der Äthernarkose anzusehen. Kurze Biographie des letzteren. (Berl. klin. Wchschr. 57. 243—44. 8/3. Cassel.) BORINSKI.

Alexander Nathansohn, Über capillarelektische Vorgänge in der lebenden Zelle. (Kurzes Referat nach Naturwissenschaften 7. 909; s. C. 1920. I. 135.) Eine Diskussion der Bedeutung der Elektroosmose für die Energietransformation im Protoplasma ergibt, daß die Ausnutzung der Energie eine für alle physiologischen Prozesse mit Ausnahme der Arbeitsleistung der Muskelkraft ausreichende ist. Es wird die doppelte Rolle dargestellt, die auf Grundlage der elektrolytischen Atmungstheorie den capillarelektischen Vorgängen zuzuschreiben ist, erstens als treibende Kraft der physiologischen Oxydation, zweitens als Mittel zur Energietransformation, das vor allem in Wirksamkeit tritt, wenn zwangsweise Verschiebung von W. u. gel. Stoffen zur Erzielung von Sekretions- oder Resorptionsleistungen nötig ist, oder aber in komplizierterer Weise in den Mechanismus chemischer mechanischer oder formative Arbeitsleistung eingreift. (Kolloidchem. Beihefte 11. 261—328. 15/12. [24/10.] 1919. Dresden.) BYK.

Karl Höfler, Über den zeitlichen Verlauf der Plasmadurchlässigkeit in Salzlösungen I. Es wurde an den äußeren Grundgewebszellen aus den Stengelinternodien von *Tradescantia elongata* und mit der gleichen Methodik wie früher (vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 36. 423; C. 1919. I. 745) der Verlauf der Salzaufnahme in die lebenden Protoplaste während längerer Beobachtungszeiten untersucht. Wenn die Protoplaste nach etwa 2 stündiger Plasmolyse ihre Endform erreichen und die direkte Messung beginnen kann, ist die Permeabilität noch typisch, nicht herabgesetzt. Gleiche Nachbarzellen verhalten sich sehr ungleich. Auch dieselbe Zelle pflegt in aufeinanderfolgenden Zeitschnitten sehr ungleiche KNO_3 -Mengen aufzunehmen. Der deutlichste Zug ist der ganz allmähliche Permeabilitätsanstieg in den Stunden vor dem Tode. Außerdem wurden bisher unbekannte reversible Permeabilitätsschwankungen am dauernd lebensfähigen Protoplasten nachgewiesen, die nicht als direkte Rk. auf äußere Einflüsse zu deuten sind. Bei lang dauernder Salzplasmolyse tritt bei vielen Zellen die von FITTING (Jahrb. f. wiss. Bot. 56. 18) gefundene Abnahme der Permeabilität hervor. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 37. 314—26. 23/12. [9/9.] 1919. Wien, Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) KEMPE.

I. Pflanzenchemie.

Cl. Grimme, Über einige in Kamerun angebaute Sojabohnen. Die Unters. erstreckte sich auf 4 Sorten, und zwar: „Pingen“, schwarz gefärbt, von nieren-

förmigen, mehr bohnenähnlichen Umrissen, gehörend zu *Soja hispida platycarpa* var. *melanosperma* Hz, „Cloud“, zu *Soja hispida* var. *atrosperma* Hz gehörend, ebenfalls schwarz, doch kurz oval u. gedrunken, „Haberland“, gelb, fast kugelig, u. „Swau“, weißlichgelb, gedrunken walzenförmig. Die beiden letzteren gehören zu *Soja hispida tumida* var. *pallida* Roxb. Bestimmt wurden äußere Merkmale, wie Farbe und Ausschen, Länge, Breite und Dicke, 1000-Korngewicht, sowie Roh-nährstoffe und verdauliche Nährstoffe u. der Ölgehalt. Die erhaltenen Werte sind in Tabellen zusammengestellt (s. Original!), aus denen sich ergibt, daß wenigstens in vorliegendem Falle die schwarzen Sorten die öereichsten Samen liefern, somit sich deren Anbau am meisten lohnen würde, wenn nicht das 1000-Korngewicht so bedeutend niedriger wäre als bei den hellen Sorten. Es muß deshalb die geerntete Samenzahl bei der Sortenauswahl ausschlaggebend sein. Die erhaltenen Öle wurden untersucht. Die dabei ermittelten Kennzeichen der Öle u. der aus ihnen erhaltenen Fettsäuren werden in Tabellen mitgeteilt.

Als Anstrichöllieferanten eignen sich wiederum am besten die schwarzen Sorten infolge ihrer durch die höhere Jodzahl bedingten stärkeren Trockenkraft, wobei die Sorte „Pingen“ als alleinige Vertreterin der Art *Platycarpa* einen großen Vorsprung vor den drei anderen hat. (Chem.-Ztg. 44. 194. 4/3. Hamburg. Inst. f. angew. Botanik.) GRIMME.

Maximilian Nierenstein, *Der Farbstoff der roten Erbsengalle* („Red Pea Gall“). (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 115. 1174; C. 1920. I. 507.) Die bei manchen Gallen auftretende rote Färbung wird gewöhnlich der Ggw. von *Anthocyaninen* zugeschrieben, die sich von dem in den Gallen befindlichen Tannin ableiten sollen. Die Anthocyanine sind nach den neueren Unters. Derivate der in den Pflanzen vorhandenen *Flavone*. Vf. hat den Farbstoff der „Red Pea“-Galle untersucht, die sich häufig auf den Blättern verschiedener englischer Eichen, namentlich auf *Quercus pedunculata* vorfindet und von *Dryophanta divisa*, Adler, verursacht wird. Es ergab sich, daß der Farbstoff, den Vf. *Dryophanthin* nennt, nicht mit den Flavonen oder Anthocyaninen zusammenhängt, sondern aus *Purpurogallin* u. 2 Mol. Dextrose besteht. Purpurogallin ist bisher in der Natur noch nicht gefunden worden. *Dryophanthin* leidet sich vom Pyrogallol ab, ebenso wie Gallotannin, und ist daher, wie letzteres, pathologischen Ursprungs. Dagegen kann *Dryophanthin* nicht als ein Anthocyanin angesehen werden, und das gleiche gilt wahrscheinlich für alle sogenannten Anthocyanine der Pflanzengallen. Diese roten Farbstoffe müssen daher als eine neue Gruppe der natürlichen organischen Farbstoffe zusammengefaßt werden, für die Vf. den Namen *Gallorubrone* vorschlägt.

Dryophanthin, $C_{23}H_{30}O_{15}$. Aus den mit A. und Chlf. enttetteten „Red Pea“-Gallen durch Extraktion mit A. Dunkelrote, bronzeglänzende Nadeln aus A., swl. in k. A., wl. in h. W. Sintert bei 216°. F. 219–220°. Die alkoh. Lsg. gibt mit Eisenchlorid oder Bleiacetat dunkelrote Ndd. Durch Zusatz von NH_3 oder Alkali wird die rote, alkoh. Lsg. tiefblau, mit Säuren wieder rot. Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure in 2 Mol. Dextrose und 1 Mol. *Purpurogallin*, $C_{11}H_8O_5$. Dunkelrote Krystalle aus Eg. F. 274–275°. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1328 bis 1332. Dezember [6/10.] 1919. Bristol. Univ. Biochem. Lab.) POSNER.

Antoine Nèmec, *Über die Glycerophosphatase der Samen*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 93. 94; C. 1919. I. 552.) Die Lsgg. der Glycerophosphatase erwiesen sich auf Gelatine als völlig steril und verloren ihre Wirksamkeit durch Erhitzen auf 100°; die diastatische Natur der Glycerophosphatase ist damit einwandfrei bewiesen. Saure Rk. des Mediums begünstigt die Spaltung; das Optimum der Wrkg. wurde mit 0,06-n. H_2SO_4 erhalten. Die Rk. verläuft niemals quantitativ und folgt der Gleichung für eine bimolekulare Rk. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 153 bis

158. 5/2. 1920. [12/12. 1919.] Prag, Tschechische techn. Hochschule, Lab. f. Agrikulturchemie.)

John Augustus Goodson und Hubert William Bentley Clewer, Untersuchung der Rinde von *Croton gubouga*. Isolierung der 4-Oxyhydrinsäure. Die zerkleinerte Rinde von *Croton gubouga* wurde im Soxhlet nacheinander mit PAe., Ä., Chlf., Essigester und A. ausgezogen. Der alkoh. Extrakt wurde nach Entfernung eines schwarzen Teers durch W. und des Tannins durch Bleiacetat entbleit, eingedampft und mehrfach mit je 50 ccm absol. A. digeriert. Aus den alkoh. Lsgg. krystallisiert nach Abscheidung eines Sirups eine opt. akt. 4-Oxyhydrinsäure (4 Oxy-1-methylpyrrolidin-2-carbonsäure), $C_6H_{11}O_3N$, farblose Nadeln oder Prismen mit 1 oder mehr H_2O aus W., zers. sich bei 242° , sll. in W., schmeckt wenig, gegen Lackmus sauer, nicht hygroskopisch, $[\alpha]_D = -85,4^\circ$ ($c = 5,2300$ in W.), gibt starke Pyrrolrk. — $Cu(C_6H_{10}O_3N)_2 + 4H_2O$, blaue Prismen aus A. — Die Konstitution der S. folgt aus der B. von Turicin und Betonicin bei der Einw. von CH_3J und NaOH (vgl. KÜNG, Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 217; C. 1913. II. 444). — **Turicin**, $C_7H_{13}O_6N$, Prismen mit $1H_2O$ aus A., zers. sich wasserfrei bei 260° , schm. wasserhaltig bei etwa 249° und zers. sich bei 256° , etwas hygroskopisch, neutral gegen Lackmus, schmeckt süß, gibt starke Pyrrolrk., $[\alpha]_D = +41,5^\circ$ ($c = 1,8065$ in W.). — Hydrochlorid, Nadeln oder sechseckige Tafeln aus absol. A., zers. sich bei 224° , reagiert sauer, $[\alpha]_D = +25,7^\circ$ ($c = 2,8000$ in W.). — $C_7H_{13}O_3N \cdot HAuCl_4$, gelbe Prismen aus W., zers. sich bei $230-232^\circ$. — **Betonicin**, $C_7H_{13}O_3N$, vierseitige Pyramiden aus A., zers. sich bei 252° , etwas hygroskopisch, schmeckt süß, ist neutral, gibt starke Pyrrolrk., $[\alpha]_D = -35,1^\circ$ ($c = 3,5050$ in W.). — Hydrochlorid, Nadeln oder Prismen aus absol. A., zers. sich bei 227° , nicht hygroskopisch, reagiert sauer, $[\alpha]_D = -24,8^\circ$ ($c = 3,5900$ in W.). — $C_7H_{13}O_3N \cdot HAuCl_4$, vlerseitige gelbe Tafeln aus W., zers. sich bei $230-232^\circ$. — Aus dem PAe.-Extrakt werden Ameisen-, Valerian-, n-Octylsäure und ein Gemisch nichtflüchtiger gesättigter und ungesättigter Fettsäuren, sowie ein Phytosterin isoliert, während aus dem Ä.-Extrakt ein Phytosterolin, mkr. Krystalle aus Pyridin, F. etwa 250° , gewonnen wurde. (Journ. Chem. Soc. London 115. 923-33. August. [9/7.] 1919. London, E. C 1. WELLCOME Chemical Research Labb.) FRANZ.

Weitere Untersuchungen über den Wert von Zimtrinden von der Goldküste. 3 Proben, je eine von den landwirtschaftlichen Versuchsstationen in Assuantsi (a), Coomassi (b) und Aburi (c) im Vergleich mit einer früher untersuchten Probe Bull. Imperial Inst. Lond. 16. 146 [1918] der Station von Tar quah (d), ergaben bei Destillationsverss.

	a)	b)	c)	d)
„Schweröl“, das sich vom wss. Destillate trennte	1,5	1,6	1,4	1,18
„Leichtöl“, das dem wss. Destillate mit Ä. entzogen wurde	0,3	0,4	0,3	0,30
Die chemische Unters. des Schweröles ergab:				

	a)	b)	c)	d)
D. ¹⁵	1,038	1,042	1,041	1,042
Refraktionsindex n_D	1,594	1,606	1,603	1,603
Aldehyde, % etwa	74	88	86	86
Löslichkeit in 70%ig. A. (Raumteile)	2,5	2,4	2,4	2,4

Diese Rinden erweisen sich somit hinsichtlich ihres Gehaltes an Öl und dessen Gehaltes an Aldehyd als sehr gut und als der Zimtrinde von Ceylon überlegen. (Bull. Imperial Inst. London 17. 189-91. April-Juni 1919.) RÜHLE.

Die Frucht der südamerikanischen Noliapale als Ölquelle. Es handelt sich um *Elaeis melanococca*, Gaertn. Die Früchte waren trocken, 0,8-1,0 Zoll lang u. 0,5-0,8 Zoll im Durchmesser, Gewicht im Mittel 2-5 g, Aussehen orange bis

gelbgrün; sie bestanden aus 16% Perikarp, 62% Schalen und 22% Kernen. Das Perikarp enthielt 8,1% W. u. 29,0% Öl. Dieses Öl war orangegebl. u. schied ziemlich viel Stearin aus; seine Kennzahlen waren (die Zahlen in Klammer entsprechen westafrikanischem Palmöl von *E. guineensis*): D_{15}^{100} 0,8636 (0,8586), E. der Fettsäuren 33,6° (36–46°, gewöhnlich 44–45°), SZ. (mg KOH auf 1 g Öl) 29,7, VZ. (mg KOH auf 1 g Öl) 199,0 (196–205), Jodzabl. % 83,5 (53–57), Unverseifbares 0,7, l. flüchtige Säuren 0,7 (0,86–1,87), unl. flüchtige Säuren 0,5. — Die Kerne enthielten 7,2% W. 45,4% Öl. Das Öl war schwach gelb und hart u. von angenehmem Geruch und Geschmack; es entsprach etwa Palmkernöl und war wenig härter als Cocosöl; die Kennzahlen des Öles waren (die Zahlen in Klammer entsprachen westafrikanischem Palmkernöl von *E. guineensis*): D_{15}^{100} 0,8651 (0,8731), E. der Fettsäuren 26,9° (20–25,5°), SZ. (mg KOH auf 1 g Öl) 0,6, VZ. (mg KOH auf 1 g Öl) 234,0 (243–255), Jodzabl. % 27,7 (10,3–17,5), Unverseifbares 0,8, l. flüchtige Säuren 1,4 (5,0–6,8), unl. flüchtige Säuren 3,0 (10,0–12,0). (Bull. Imperial Inst. London 17. 186–89. April-Juni 1919.)

RÜHLE.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

F. Mezger, *Über ein neues Sterilisiergefäß*. Beschreibung eines Sterilisiergefäßes, das eine Entnahme von Fl. unter Bewahrung der Keimfreiheit des in dem Gefäße zurückbleibenden Flüssigkeitsrestes gestattet. (Münch. med. Wchschr. 67. 292. 5 3. Kissingen.)

BORINSKI.

Karl Klein, *Ein neuer Diphtherienährboden*. 9 Teile Serum werden mit 1 Teil offizineller Natronlauge 2 Tage bei 37° gehalten, das Gemisch wird mit Salzsäure neutralisiert, mit 4 Teilen Nähragars versetzt und bei 105° $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt. Der Nährboden ist, sicher sterilisierbar, durchsichtig, haltbar, giößbar und sparsam im Serumverbrauch. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 297. 11/3. Cöln, Hyg. Inst. der Univ.)

BORINSKI.

D. Mezincescu, *Über einen dem Cholera vibrio ähnlichen Mikroorganismus, Vibrio 150/151 Bacau*. Aus dem Stuhl eines mit Cholerasympptomen Erkrankten wurde ein Vibrio isoliert, der sich kulturell wie ein Cholera vibrio verhielt, aber keine spezifische Agglutination gab; auch der PFEIFFERSche Vers. war negativ. (C. r. soc. de biologie 83. 164–66. 21/2.)

JOACHIMOGLU.

Paul Fabry, *Über die Agglutinabilität abgeschwächter Bakterien*. Es ist bekannt, daß frisch aus dem Blut eines Patienten gezüchtete Typhusbacillen gegen die Wrkg. eines spezifisch agglutinierenden Serums viel weniger empfindlich sind, als ein im Laboratorium längere Zeit gezüchteter Stamm. Noch leichter agglutinierbar sind die Typhusbacillen, wenn man sie in alkal. Bouillon mit Zusatz von steigenden Mengen einer 5%ig. Carbonsäurelsg. züchtet. Durch wiederholtes Überimpfen werden Typhusbacillen noch in einer Bouillon lebend erhalten, die 0,1 ccm der genannten Carbonsäurelsg. auf 5 ccm Bouillon enthielt. Verss. mit Cholera-, Dysenterie- und Milzbrandbacillen sollen später mitgeteilt werden. (C. r. soc. de biologie 83. 201–2. 23/2. Liège, Bakt. Inst. der Univ.)

JOACHIMOGLU.

Erich Hoffmann, *Über eine der Weilschen Spirochäte ähnliche Zahnspirochäte des Menschen (Spir. trimerodonta) und andere Mundspirochäten*. Für eine Mundspirochäte, die morphologisch vollständig dem Typus der WEILSchen Spirochäte entspricht, schlägt Vf. die Bezeichnung Spirochaete trimerodonta vor. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 257–59. 4/3. Bonn, Univ.-Hautkl.)

BORINSKI.

Wedemann, *Lebensdauer von Tuberkelbacillen in einigen Milchprodukten*. Milch von eutertuberkulösen Kühen wurde in rohem Zustand nach längerem Aufbewahren bei Zimmertemp., nachdem sie weitgehende Veränderungen erlitten hatte, und die Zersetzungsprodd. der anderen reichlich vorhandenen Bakterien auf die Tuberkelbacillen eingewirkt hatten, an Meerschweinchen subcutan verimpft. Aus

der Milch wurden nach der freiwilligen Säuerung der Quark und die Molken gewonnen und nach verschiedenen langer Zeit ebenfalls verimpft. Ferner wurde die Einw. der Kefir- und Joghurthergärung, sowie von einige Zeit (bis 14 Tage) aufbewahrter tuberkelbacillenhaltiger Buttermilch untersucht. Es zeigte sich, daß die bei der Aufbewahrung roher Milch und der genannten Milchprodukte sich abspielenden Prozesse Tuberkelbacillen nicht vernichten. (Ztsch. f. Fleisch- u. Milchhyg. 30. 49—50. 15/11. 1919. Berlin-Lichterfelde.)

BORINSKI.

M. Fouassier, *Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd durch aus der Milch gezüchtete Mikroorganismen*. Vf. hat aus frisch pasteurisierter Milch Bakterien gezüchtet, die in Reinkultur H_2O_2 energisch zersetzen. Es sind in den meisten Fällen sporenhaltige Bakterien (Subtilisgruppe), die ein l. Ferment bilden. Hierdurch wird erklärt, daß frisch pasteurisierter Milch zu Konservierungszwecken zugesetztes H_2O_2 nach kurzer Zeit wieder verschwindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. (145—47. 12/1.)

BORINSKI.

Bugge und Kießig, *Weitere Untersuchungen über den Keimgehalt der Muskulatur normaler Schlachttiere*. Von CONRADI (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 1909. 341) und anderen Autoren ist bereits festgestellt, daß in den n. Organen gesunder Schlachttiere Bakterien vegetieren können. Vff. fassen die Ergebnisse ihrer Verss. zur weiteren Klärung der Frage folgendermaßen zusammen: Fleischstücke gesunder, normal geschlachteter Tiere werden nach Anwendung der CONRADISCHEN Anreicherungsverfahren in einem gewissen Prozentsatz keimhaltig befunden, in um so größerer Zahl, je oberflächlicher die Muskeln, denen sie entnommen wurden, gelegen, u. je weniger sie von Fascien umgeben sind. Hiernach sind die an Radius und Tibia gelegenen, von Fascien völlig eingeschlossenen Strecker u. Beuger der Vorder- und Hinterschenkel zur bakteriologischen Untersuchung des Fleisches notgeschlachteter Tiere sehr geeignet. Die Zahl der keimhaltigen Proben wächst mit der Zeit, die zwischen der Schlachtung, der Entnahme der Proben und der Erhitzung im Ölbad verstreicht. Werden in einem Teile der angereicherten Muskelstücke Keime verschiedener Art gefunden, so ist mit einem postmortalen Eindringen dieser Keime in das Fleisch zu rechnen. Werden in allen oder einem großen Teile hauptsächlich Keime gleicher Art angetroffen, so hat eine Infektion des scheinbar gesunden Tieres zu Lebzeiten stattgefunden. Eine intravitale Infektion gesunder Tiere im Sinne CONRADIS konnte nicht festgestellt werden. Der endgültige Beweis für die intravitale Infektion des Körpergewebes gesunder Tiere ist mit der Anreicherungsverfahren an gewerbsmäßig geschlachteten Tieren nicht zu erbringen. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 30. 17—20. 15/10. 34—38. 1/11. 53 bis 56. 15/11. 1919. Kiel, Tierseucheninst. d. Landwirtschaftskammer f. d. Provinz Schleswig-Holstein.)

BORINSKI.

4. Tierphysiologie.

S. Cohn, *Leitsätze einer Säftelehre*. Vf. entwickelt die Grundzüge einer Säftelehre, die ihren Stützpunkt in der Annahme einer Affinität der Alkalien (K u. Na) zu den Kolloiden (Eiweiß, Lecithin) besitzt, und sucht, mit dieser die wichtigsten physiologischen u. pathologischen Erscheinungen zu deuten. (Berl. klin. Wochschr. 57. 230—33. 8/3.)

BORINSKI.

Arnold Orgler, *Der fördernde Einfluß des Fettes in der Ernährung des Kindes*. Das Fett besitzt für den Ansatz von Eiweiß u. Salzen bei vielen Säuglingen nicht denselben fördernden Einfluß wie die Kohlenhydrate, ist aber für die Sicherheit des Gedeihens und für die Widerstandsfähigkeit des Organismus unbedingt notwendig. Fett und Kohlenhydrate können sich nur innerhalb gewisser Grenzen vertreten. Eine völlige Ersetzbarkeit des Fettes durch Kohlenhydrate, wie sie

PIRQUET behauptet, ist aus den angeführten Gründen auf die Dauer nicht möglich. (Dtsch. med. Wechschr. 46. 200—92. 11/3. Berlin.) BORINSKI.

H. Kleinschmidt, *Das Fett als schädigender Faktor in der Säuglingsnahrung.* (Vgl. ORGLER, Dtsch. med. Wechschr. 46. 290; vorst. Ref.) Eine Besprechung der schädigenden Einflüsse, die das Fett bei der Säuglingsernährung unter bestimmten Bedingungen äußern kann, unter Berücksichtigung der einschlägigen Literatur. (Dtsch. med. Wechschr. 46. 292—95. 11/3. Berlin-Weißensee.) BORINSKI.

John Addyman Gardner und **Francis William Fox**, *Über die Verdaulichkeit der Kakaobutter.* Teil I. Stoffwechselverss. an Menschen zeigen, daß Kakaobutter zwar weniger gut verdaut wird, als Butter, aber immerhin befriedigend ausgenutzt wird. Dabei wurde nur zuweilen nach Genuß großer Mengen eine leichte Abführwrg. festgestellt, sonst keine unerwünschte Wrkg. (Biochemical Journ. 13. 368—77. Dez. [21/9.] 1919. Univ. of London, Physiol. Lab.) SPIEGEL.

James Herbert Paul und **John Smith Sharpe**, *Die Beziehung des Lecithins zum Wachstumskreise bei Crustaceen.* Wie schon früher (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 35. 88. 232) gezeigt wurde, nimmt bei den Crustaceen in der Zeit, die zum Abwerfen des Panzers führt, der Gehalt an Fett, Glykogen und Ca in der Leber zu, während gleichzeitig die Zellmitose sehr schnell verläuft. Neue Verss. an Krabben (*Cancer pagurus*) zeigen, daß dabei die phosphorhaltigen Lipotide, als Lecithin berechnet, in der Leber sowohl absolut als im Verhältnis zum Gewicht des Körpers und der Leber abnehmen. In Übereinstimmung mit Feststellungen bei anderen Vorgängen zeigt sich also, daß in der Crustaceenleber das Phosphorlipoid abnimmt, wenn die Zellteilung fortschreitet, und die Kerne, wenn auch nicht die Zellkörper, wachsen. Da der Panzer aus CaCO_3 besteht, der P also nicht mit dessen B. in Zusammenhang stehen kann, ist sehr wahrscheinlich, daß mindestens ein Teil des P der Nucleoproteinmolekel den Lipoiden entstammt. (Biochemical Journ. 13. 487 bis 490. Dez. [24/11.] 1919. Univ. of Glasgow, Physiol. Dep.; Millport, Marine Biolog. Station.) SPIEGEL.

A. Kühn, *Zur Methodik der Kieselsäurearreicherung bei Lungentuberkulose.* Als zweckmäßige Darreichungsform für SiO_2 werden *Silcoltabletten* mit konstantem Gehalt von eiweißgebender kolloidaler SiO_2 empfohlen. Auch kolloidale SiO_2 wird in fl. Form in größeren Mengen gut vertragen. Die pharmakologische Prüfung der Präparate wurde von **Gonnermann** ausgeführt. Bei einem Patienten mit n. Harn fanden sich 33 mg Kieselsäure im Liter; nach tagelangem Genuß von 0,6 g Kieselsäure in Tablettenform 53 mg, nach 1,2 g SiO_2 60 mg im Liter. In zwei Fällen vorgeschrittener Tuberkulose wurden nur geringe Teile der gereichten SiO_2 im Harn gefunden, wahrscheinlich infolge gestörter Resorption infolge sekundärer Magen- und Darmstörungen. Verss. von **Zuckmeyer** über die Resorption kolloidaler SiO_2 führten zu folgendem Ergebnis: Von 0,2 g Kieselsäure in fl. Form wurden innerhalb der ersten 15 Stdn. 55% im Harn wieder ausgeschieden, in den weiteren 9 Stdn. dann noch 5%. In einem anderen Vers. innerhalb der ersten 15 Stdn. von 0,2 g SiO_2 in fester Form (Tabletten) 31% der Einnahme. Beim Vers., Kieselsäure mit Kalk und Phosphor zusammen zu geben, wurden nur 2% der Einnahme in 24 Stdn. durch den Harn wieder ausgeschieden. Es kommt wohl bei dieser Verb. zur B. eines in W. und Salzsäure unl. Nd. Von **GONNERMANN** ist auch das Blut auf den Gehalt an SiO_2 untersucht worden. Im Normalblut (Asche) fand sich 2,26% SiO_2 , nach Kieselsäurebehandlung (Tee und 0,15 g in Tabletten) 2,63%, in einem anderen Falle statt vorher 2,129% der Asche nach 6 Tage langem Einnehmen von 0,6 g Kieselsäure täglich in Tablettenform 2,470%. Auch subcutan oder intramuskulär läßt sich nach Verss. des Vfs. die Kieselsäure dem Körper zuführen. Die klinischen Erfolge waren günstig, doch betont Vf., daß

die sonstige Behandlungsweise der Tuberkulose durch die SiO_2 -Behandlung nicht verdrängt werden soll. (Münch. med. Wchschr. 67. 253—55. 27/2. Rostock.) BORINSKI.

Lucien Dreyfus, *Über Säurevergiftung per rectum*. 40 cem einer 3%ig. *Buttersäurelsg.*, in das Rectum eines Kaninchens gebracht, führen innerhalb 1 Stde. zum Tode. Die gleiche Dosis in den Magen gebracht, tötet die Tiere erst nach 6 Tagen. Ähnliche Resultate wurden mit *Milchsäure*, *Essigsäure*, sowie mit dem Essig des Handels erhalten. (C. r. soc. de biologie 83. 136—38. 14/2.) JOACHIMOGLU.

Paul Rosenstein, *Der Unfug mit Phenolphthalein*. Die von SCHLIEP (vgl. Münch. med. Wchschr. 66. 1294; C. 1920. II. 221) mitgeteilte Liste der phenolphthaleinartigen Mittel ergänzt Vf. noch durch „BOXBERGERS Kissinger Pillen“. Er hat nach Genuß derselben eine schwere hämorrhagische Nephritis beobachtet. (Münch. med. Wchschr. 67. 263. 27/2. Berlin.) BORINSKI.

Charles Mattei, *Die Ausscheidung des Emetins im Urin beim Menschen nach intravenöser Injektion des salzsauren Salzes*. Die Ausscheidung des Emetins findet sehr unregelmäßig statt und dauert sehr lange. Dies erklärte die in vielen Fällen beobachtete cumulative Wrkg. (C. r. soc. de biologie 83. 225—26. 23/2.) JOACHIMOGLU.

H. Busquet und L. Niquet, *Vasokonstriktorische Wirkung der organischen Bestandteile der Mistel auf die Nierengefäße*. (Vgl. GAULTIER u. CHEVALIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 941; C. 1908. I. 270; CHEVALIER, C. r. soc. de biologie 64. 2/1. 1908.) Die organischen Bestandteile (frei von Alkaloiden) der Mistel (*Viscum album*) rufen, bei Hunden intravenös injiziert, eine Zusammenziehung der Nierengefäße hervor. Die Wrkg. ist unabhängig vom Zentralnervensystem. Bei chronischen Nephritiden kann die therapeutische Anwendung der Pflanze als Blutdruck herabsetzendes Mittel in Frage kommen. (C. r. soc. de biologie 83. 153—55. 14/2.) JOACHIMOGLU.

C. O. Jensen, *Mit Thyreoideapräparaten hervorgerufene Umwandlung beim Axolotl*. Die Metamorphose konnte bei der neotenen Larve von *Amblystoma mexicanum* (Axolotl) mit Sicherheit durch Fütterung mit Thyreoideapräparaten vom Kalb herbeigeführt werden, auch wenn ein hoher Wasserstand im Terrarium ihrem Eintreten entgegenwirkte. Als der wirksame Bestandteil der Präparate erwies sich das Jodothyryl, während andere Jodpräparate wirkungslos blieben. Auch durch intraabdominale Injektion von sehr schwachen Dosen von Jodothyryl wurde die Metamorphose — teilweise unter Vergiftungserscheinungen — ausgelöst; sie nahm den normalen Verlauf und war 20—27 Tage nach der Infektion beendet. Bei *Necturus* konnte keine zweifelsfreie und bei *Proteus* nur eine geringe Wrkg. von Thyreoideapräparaten nachgewiesen werden. Bei den Larven von *Petromycon* sind die Thyreoideastoffe vom Kalb ganz wirkungslos. (Oversigt Kgl. Danske Videnskabernes Sels. Forhandl. 1916. Nr. 3. 18 Seiten. 6/3. 1920. [17/12.* 1915.] Sep. v. Vf.) GÜNTHER.

Marie Parhon, *Über den Glykogengehalt der Leber und der Muskeln bei parathyreoidektomierten Tieren*. Bei Hunden, denen die Epithelkörper durch Operation entfernt waren, war der Glykogengehalt der Leber und der Muskeln bedeutend vermindert, in der Leber von 2,871% auf 0,215%, in den Muskeln auf ca. 1/7. Durch die Krämpfe, die nach der Operation eintreten, findet ein übermäßiger Verbrauch von Kohlenhydraten in den Muskeln statt. Das Sekret der Parathyreoidea setzt den Kohlenhydratverbrauch des Körpers herab; wahrscheinlich durch Herabsetzung der Erregbarkeit der Muskeln. (C. r. soc. de biologie 83. 140—42. 14/2.) JOACHIMOGLU.

Jacques Parisot und P. Simonin, *Die Wirkung der Echinokokkenflüssigkeit auf den Kreislauf und die Atmung*. Echinokokken, in Mengen von 15—20 cem einem Kaninchen von 2 kg Körpergewicht intravenös injiziert, setzt den Blutdruck herab und verlangsamt die Herzaktion, die später wieder beschleunigt werden kann.

Die Intensität der Wrkg. hängt von der Größe der Dosis ab. Die Atmung wird beschleunigt und dann verlangsamt, zuweilen bis zum Stillstand. Zuweilen wird ein dem CHEYNE-STOKESSchen ähnlicher Atemtypus beobachtet. (C. r. soc. de biologie 83. 149—51. 14/2.)

JOACHIMOGLU.

P. Remlinger, *Lähmungserscheinungen bei Kaninchen, vom Rückenmark herführend, nach Einimpfung normaler homologer Nervensubstanz*. Unter hundert Kaninchen, die wiederholt intramuskulär und subcutan mit einer Aufschwemmung von Gehirnschubstanz eines gesunden Kaninchens behandelt wurden, erkrankte eins mit Lähmung der hinteren Extremitäten und starb nach 2 Monaten. Die Krankheitssymptome ähneln den zuweilen nach der Wutschutzimpfung bei Menschen beobachteten. (C. r. soc. de biologie 83. 171—73. 21/2.)

JOACHIMOGLU.

A. Ch. Hollande und J. Gaté, *Chemotherapie der Tuberkulose durch Kupferkaliumcyanid*. Ein als *Cyanocuprol* bezeichnetes Doppelsalz übt in schwachen Dosen keine baktericide Wrkg. auf die Tuberkelbacillen aus. Nach Injektion von 2 mg an Meerschweinchen wird eine Herabsetzung der Zahl der roten Blutkörperchen und eine Vermehrung der mononucleären Leukocyten beobachtet. Später kommt es zu einer Vermehrung der Polynucleären, die etwa 48 Stdn. nach der Injektion beendet ist. Bei der experimentellen Tuberkulose an Meerschweinchen wird nach der Behandlung mit Kupferkaliumcyanid eine Hyperämie um die Tuberkele beobachtet, die später mit Bindegewebe durchsetzt sind. Bei der Behandlung von tuberkulösen Menschen muß mit der Dosierung vorsichtig verfahren werden, da bei den Meerschweinchen zuweilen Haarausfall und trockne Gangrän der Extremitäten beobachtet wurde. (C. r. soc. de biologie 83. 178—80. 21/2.)

JOACHIMOGLU.

Ulrich Friedemann, *Therapeutische Erfahrungen aus der diesjährigen Grippeepidemie*. *Eucupin* zeigte keine Wrkg. *Chinin* u. *Optochin* scheinen sich besser zu bewähren. In einzelnen Fällen hat *Salipyrin* in großen Dosen (dreimal täglich 1 g) gute Dienste geleistet. Für die Behandlung der durch Pneumonie komplizierten Grippe werden Hinweise gegeben. Die Erfahrungen mit Grippe Serum (Herst.: Sächsisches Serumwerk) lassen bei der völligen Unschädlichkeit dieser Behandlungsart seine Anwendung empfehlenswert erscheinen. Seine Wrkg. scheint unspezifisch zu sein, denn in einigen Fällen wurden durch n. Pferdeserum gleichfalls günstige Ergebnisse erzielt. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 283—85. 11/3. Berlin, Infektionsabt. des städt. RUDOLF VIRCHOW-Krankenhauses.)

BORINSKI.

Friedrich Loeffler, *Flüssiges Menschenfett*. Vf. hat aus menschlichem Fettgewebe operativ gewonnenes Fett therapeutisch verwertet, wie HOLLÄNDER, der für das ausgelassene Menschenfett den Namen „*Humanol*“ eingeführt hat. *Humanol*-Injektionen haben sich zur Vermeidung von Verwachsungen und bei beginnender Gicht der Gelenke gut bewährt. Bei tuberkulösen Gelenkerkrankungen verursachten sie Reizerscheinungen. An Stelle des Jodoformglycerins hat sich Jodoformhumanol bewährt. (Umschau 24. 170—71. 23/2. Halle.)

BORINSKI.

Balthazard und Marcelle Lambert, *Toxikologische Untersuchungen über die akute Alkoholvergiftung beim Menschen*. (Quantitative Bestimmung des Alkohols in Organen und organischen Flüssigkeiten der Leiche bei akuter Alkoholvergiftung.) Die quantitative Best. des A. nach dem Verf. von NICLOUX in der Leiche bei einem Falle von akuter Alkoholvergiftung ergab in Urin und Blut 5,5%, Gehirn 4,5%, Milz 5%, Leber 2,5%, Niere 4,5%, Lunge 6%, Herz 4,5%, Muskeln 4,25%, Mageninhalt 10,25%, also eine fast gleichmäßige Verteilung des A. im Körper. Der Alkoholgehalt von 1000 Tln. Blut der Leiche stellt die minimale Alkoholmenge vor, die pro Kilogramm Körpergewicht intra vitam aufgenommen worden ist. In 3 anderen Fällen von Alkoholvergiftung betrug der Gehalt des Urins, bzw. des Blutes und des Gehirns 4—5%. In Organen abstinenten Menschen findet sich kein A. Die quantitative Unters. der Organe auf A. ist für die Diagnose der Alkohol-

vergiftung von großer Wichtigkeit. In der Praxis genügt es, wenn das Blut und der Urin untersucht werden. Auch mehrere Tage nach dem Tode liefert die Unters. noch brauchbare Resultate. Inwieweit die Verwesung der Leiche zu falschen Resultaten führen kann, soll in einer späteren Abhandlung erörtert werden. (C. r. soc. de biologie 83. 173—77. 21/2.)

JOACHIMOGLU.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

F. Plaut, *Untersuchungen über die Senkungsgeschwindigkeit der Blutkörperchen im Citratblut bei Nerven- und Geisteskrankheiten*. Verhindert man die Gerinnung des Pferdeblutes dadurch, daß man es in eine Lsg. von Natrium citricum einfließen läßt, so senken sich die roten Blutkörperchen schneller als die weißen. Gewisse Krankheitsformen zeichnen sich durch eine stark hervortretende Beschleunigung der Sedimentierung aus. Bei männlichen Kranken unterscheidet sich die Mehrzahl der Fälle von Paralyse, Lues und Arteriosklerose von der Mehrzahl der Fälle von Psychopathie, Melancholie, Dementia praecox und Epilepsie durch solche Beschleunigung. Sie wird durch Agglutination der Blutkörperchen herbeigeführt. Die Unterschiede des Agglutinationsgrades treten in der Regel nur unter dem Einfluß der Citrierung in Abhängigkeit von der Konz. der Salzlsg. deutlich hervor. Frauen sedimentieren schneller als Männer; auch die weiblichen Paralysen zeigen Beschleunigung gegenüber anderen Krankheitsformen. Die Werte sind aber hier weniger stabil und durch physiologische Einflüsse (Menstruation?) beeinflußbar. (Münch. med. Wehschr. 67. 279—82. 5/3. Deutsche Forschungsanstalt f. Psychiatrie)

BORINSKI.

P. Govaerts, *Die Rolle der Opsonine bei der Häufchenbildung zwischen Bakterien und Blutplättchen*. Werden Mikroorganismen (Staphylokokken oder Paratyphus B) mit gewaschenen Blutplättchen in physiologische NaCl-Lsg. gebracht, so bleibt das Gemisch vollkommen homogen. Es bildet sich kein Nd. Im Plasma mit 1% Oxalatzusatz schlagen sich die Bakterien an die Blutplättchen nieder. Im frischen Serum geht dieser Prozeß viel schneller vor sich, nach 1/2 Stde. Erhitzen auf 60° nicht mehr. Die Präcipitatbildung ist nicht durch die agglutinierende Wirkung des Serums auf die Blutplättchen bedingt. (C. r. soc. de biologie 83. 196—97. 21/2.)

JOACHIMOGLU.

P. Govaerts, *Die Technik des Studiums der Häufchenbildung zwischen Bakterien und Blutplättchen*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 196; vorst. Ref.) Injiziert man einem Kaninchen wenig virulente Bakterien, so werden sie sofort in Haufen von Blutplättchen in den Capillaren zurückgehalten und von den Phagocyten gefressen. Sehr virulente Bakterien werden von den Blutplättchen nicht zurückgehalten, sie führen zu einer Sepsis. Entweder findet eine Agglutination der Blutplättchen statt, die die Bakterien adsorbieren, oder es handelt sich um eine physikalische Veränderung der Oberfläche der Bakterien. Diese Erscheinung wäre abhängig von den sog. Opsoninen. Ein Verf. zum Studium dieser Erscheinungen wird eingehend beschrieben. Die Agglutination der Bakterien und Blutplättchen stellt sich als eine Häufchenb. dar. Diese Häufchen sinken zu Boden, während die Fl. darüber klar wird; werden die Blutplättchen unter sich ohne Beteiligung der Bakterien agglutiniert, so bleibt die darüberstehende Fl. trübe. Wenn Bakterien u. Blutplättchen isoliert bleiben, so bleibt das Gemisch gleichmäßig getrübt ohne Häufchenb. Die Erscheinungen können auch u. Mk. im ungefärbten oder nach ROMANOWSKI gefärbten Präparat studiert werden. (C. r. soc. de biologie 83. 197—99. 28/2.)

JOACHIMOGLU.

Noël Fiessinger, *Die Immunität der Bienenmotte gegen Tuberkulose*. Vf. bestätigt die von METSCHNIKOFF u. METALNIKOFF gefundene Immunität der Bienenmotte (*Galleria melonella*) gegenüber Tuberkelbacillen. Extrakte der mit großen Mengen Bacillen infizierten Tiere, Meerschweinchen subcutan injiziert, bewirken den

Tod dieser an allgemeiner Tuberkulose, auch wenn man die Motten bis zu 8 Stdn. nach der Infektion am Leben läßt. Nach 5—8 Stdn. sind die Tuberkelbacillen im Körper der Bienenmotte nur ausnahmsweise nachweisbar, da sie offenbar ihre Säurefestigkeit verloren haben, aber nicht vollständig gelöst. Im Körper der Bienenmotte sind hiernach keine bakteriolytischen Substanzen enthalten. (C. r. soc. de biologie 83. 147—48. 14/2.)

JOACHIMOGLU.

S. Metalnikow, *Über die Verdauung der Tuberkelbacillen im Körper der Raupe der Bienenmotte (Galleria melonella)*. Nach der Injektion von Tuberkelbacillen in die Raupen sieht man in Schnitten die Bacillen haufenweise von Leukocyten umgeben. Sie werden in ein schwarzbraunes Pigment umgewandelt. Man findet Tuberkelbacillen, die nach ZIEHL gut gefärbt werden, und andere Bacillen, die bereits verdaut und in Pigment umgewandelt sind. Das Resultat ist abhängig von der Qualität und der Quantität der injizierten Bakterienschwemmungen. Wenn die Raupen große Mengen der Bacillen erhalten haben, so findet die Verdauung viel langsamer statt, u. findet man selbst einige Tage nach der Injektion färbare Tuberkelbacillen. Diese Beobachtungen erklären die Ergebnisse FIESSINGERS (C. r. soc. de biologie 83. 147; vorst. Ref.). Die Immunität der Raupen gegen Tuberkelbacillen ist bedingt durch Fermente, die sich in den Phagocyten finden. Alle Verss., diese Fermente zu isolieren und sie in der Therapie der Tuberkulose zu verwenden, sind bis jetzt ohne Resultate geblieben. (C. r. soc. de biologie 83. 214—15. 28/2. Institut Pasteur, Laboratoire MESNIL.)

JOACHIMOGLU.

Felix Klopstock, III. *Kaltblütertuberkelbacillen als Schutz- und Heilmittel der menschlichen Tuberkulose*. (II. vgl. Dtsch. med. Wchschr. 46. 6; C. 1920. I. 349.) Unter Berücksichtigung des vorliegenden experimentellen und klinischen Materials hält Vf. durch die Impfung mit Kaltblütertuberkelbacillen eine vorübergehende Steigerung der Immunkräfte des Körpers, einen Anreiz zur Heilungstendenz für möglich. Die Eigenschaft haben aber nicht nur das FRIEDMANNsche Mittel oder Schildkrötentuberkelbacillen, sondern alle avirulenten Tuberkelbacillentypen. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 260—62. 4/3. Berlin, Univ.-Poliklin. f. Lungenkr.)

BORINSKI.

Jacques Parisot und **P. Simonin**, *Untersuchungen über die mit Echinokokkenflüssigkeit erzeugte Anaphylaxie*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 149; C. 1920. I. 716.) Bei Meerschweinchen und Kaninchen kann durch intravenöse oder intracardiale Injektion von Echinokokkenfl. Anaphylaxie erzeugt werden. Im Serum der sensibilisierten Kaninchen konnte im Incubationsstadium durch die Präcipitation oder Komplementablenkung der spezifische Antikörper nicht immer nachgewiesen werden. Die Anaphylaxie mit Echinokokkenfl. ist nicht streng spezifisch. (C. r. soc. de biologie 83. 151—53. 14/2.)

JOACHIMOGLU.

6. Agrikulturchemie.

Harrasowitz, *Kurt Vogel von Falckenstein* †. Naehruf. (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde 9. 72—76.)

BISTER.

L. Cassel, *Betrachtungen über das Insaatschießen der Rüben im ersten Vegetationsjahre*. Das vorzeitige Blühen der Zuckerrübe wird beeinflußt durch die während und nach dem Keimen herrschende Bodenfeuchtigkeit. Es wird daher empfohlen, die abgeriebenen Samen bei abnehmendem Monde nicht zu tief zu legen u. nicht zu sehr zu behäufeln. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 37. 131—40. Okt. 1919. Générumont.)

HARTOGH.

J. Kuijper, *Zusammenfassende Bearbeitung der Ergebnisse der Versuchsfelder für Zuckerrohranbau in Java. Die Ergebnisse der Jahre 1917 und 1919*. Nach sehr eingehender Besprechung der Sortenwahl werden die Düngeverss. und die Pflanzungsart besprochen.

Von den sehr zahlreichen Stickstoffdüngern hat *Ammoniumsulfat* am besten

abgeschnitten und selbst *Chilesalpeter* um etwa 1,5%, *Kalkstickstoff* u. *Stalldünger* um ein geringes übertroffen. Auch sogen. Normalmist wirkte nicht, Gründüngung war unsicher. Melasse war in Sandböden recht vorteilhaft. Die Verss. über die beste Düngezeit zeigten, daß die beliebte späte Kopfdüngung mit Ammoniumsulfat nicht vorteilhaft ist. Die Pflanzproben zeigen, daß in engem Verband nicht zu tief (3—6") gepflanzte Stecklinge bei guter Bodenbearbeitung und späterem Aufbinden der Halme die besten Ausbeuten geben. (Archief Suikerind. Nederland. Indie 1919. 2245—2320. Sep. v. Vf. 15/2. 1920. [Aug. 1919.] Pasoeroean. Versuchstation d. Java-Zuckerind.)

HARTOGH.

F. Bibliographie.

- Arendt, R.**, Leitfaden für den Unterricht in der Chemie u. Mineralogie. 14. Auflage von L. Dörmer. Leipzig 1919. gr. 8. VI u. 154 SS. mit 1 colorierten Tafel u. 145 Figg. Halbleinenband. Mark 5.
- Arndt, F.**, Kurzes Chemisches Praktikum für Mediziner u. Landwirte. 3. Auflage. Berlin 1920. 8. VIII u. 96 SS. Pappbd. Mark 9.
- Bauer, H.**, Chemie der Kohlenstoffverbindungen. (4 Teile.) Tl. 2: Aliphatische Verbindungen. 3. Auflage. Berlin 1920. 12. 126 SS. Mark 1,60.
- Berndt, G. W.**, Kompendium der Experimentalphysik. (Kollegienhefte. Band 2.) 2., vermehrte Auflage. Leipzig 1920. 8. XII u. 211 SS. mit 59 Figg. Pappband. Mark 16, durchschossen Mark 19.
- Physikalisches Wörterbuch. Leipzig 1920. kl. 8. V u. 200 SS. mit 81 Figg. Pappband. Mark 4.
- Börnstein, R.**, Sichtbare und unsichtbare Strahlen. 3., neubearbeitete Auflage. Leipzig 1920. 8. 120 SS. mit 71 Figg. Mark 2.
- Bordier, C.**, Guide pratique du Préparateur en Pharmacie. Paris 1919. 8. (Fr. 5.)
- Braun, K.**, Die Fette und Öle. 2., neubearbeitete Auflage. Berlin 1920. 12. 155 SS. Mark 1,60.
- Buchner, G.**, Das Ätzen und das Färben der Metalle. 2., neubearbeitete Auflage. Berlin 1920. VII u. 164 SS. mit 4 Figg. Mark 9.
- Dingler, H.**, Die Grundlagen der Physik. Synthetische Prinzipien der mathematischen Naturphilosophie. Berlin 1919. 8. XV u. 157 SS. Mark 11.
- Einstein, A.**, Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie. (Gemeinverständlich.) 5. Auflage. Braunschweig 1920. gr. 8. IV u. 82 SS. Mark 2,80.
- Simmonds, C.**, Alcohol. Its production, properties, chemistry and industrial applications; with chapters on methyl-alcohol, fusel-oil and spirituous beverages. London 1919. 8. cloth. (21 s.)
- Treadwell, F. P.**, Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie. (2 Bände.) Bd. II: Qualitative Analyse. 8., vermehrte Auflage. Wien 1919. 8. IX u. 764 SS. mit 131 Figg. Mark 35.
- Weyls** Handbuch der Hygiene. 2. Auflage, bearbeitet von L. ASCHER, W. BERTELSMANN u. a., herausgegeben von A. GÄRTNER. (8 Bände u. 1 Ergänzungsband.) Lieferung 32 u. 33 (Bd. I. Abteil. 2 u. Bd. II. Abteil. 5): Hygiene des Bodens von A. Gärtner; Kanalisation von H. Metzger. Leipzig 1919. Lex. 8. SS. I—IV u. 289—394, I—V u. 754—1058 mit 242 Figg. Subskriptionspreis Mark 30. Einzelpreis Mark 37,50.
- Band I (Wasser u. Boden), jetzt vollständig, 398 SS. mit 107 Figg. Subskriptionspreis Mark 22,50, Einzelpreis Mark 28. — Bd. II (Städtereinigung), jetzt vollständig, 1063 SS. mit 510 Figg. Subskriptionspreis Mark 60,30, Einzelpreis Mark 75,40.