

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Whitman Cross, Louis Valentine Pirsson.** Lebensbild des verstorbenen Forschers. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 50. 173—87. Sept.) BISTER.

**W. Lenz, Entgegnung auf Herrn Smekals zusätzliche Bemerkungen zu seiner Notiz: „Spezielle Relativitätstheorie und Probleme des Atomkerns“.** (Vgl. SMEKAL, Naturwissenschaften 8. 512; C. 1920. III. 429.) In RUTHERFORDS Angaben über die Helligkeit der Scintillationen der N- und O-Strahlen ist entgegen der Auffassung von SMEKAL kein Widerspruch gegen die Annahme von LENZ zu erblicken, daß diese Strahlen in abgespaltenen He-Kernen großer Reichweite bestehen. Solange das He-Kernmodell noch keine klare experimentelle Bestätigung erfahren hat, ist zu der zweiten Bemerkung von SMEKAL das Experiment anzurufen. (Naturwissenschaften 8. 812. 8/10. [31./8.] München.) BYK.

**F. W. Clarke, T. E. Thorpe, G. Urbain, Bericht des Internationalen Atomgewichtsausschusses für 1920—1921.** In dem Berichtsjahre sind die At.-Geww. des F, Si, Pb, Sn, Te, Se, und Sa neu bestimmt worden. Die Internationale At.-Gew.-Tabelle zeigt nur beim Sc eine Änderung, indem dessen At.-Gew. von 44,1 auf 45,1 gestiegen ist. (Chem. News 121. 73—74. 13./8.) J. MEYER.

**Teofilo Isnardi, Experimentaluntersuchungen an trüben Medien.** Die Unters. sollen zur Formbest. der Partikeln dienen. An nichtmetallischen Teilchen wurden Gummigut und Mastix untersucht. Es wurden zunächst die noch nicht bekannten optischen Konstanten bestimmt. Der Brechungsindex wurde mit dem ABBESchen Halbkugelfrefraktometer, der Absorptionskoeffizient mit dem KÖNIG-MARTENSschen Spektralphotometer gemessen. Die Absorption einer kolloidalen Lsg. stellt sich als Überlagerung der eigentlichen Teilchenabsorption u. der seitlichen Ausstrahlung dar. Um die Beobachtungen mit der Theorie vergleichen zu können, werden Formeln für die beiden genannten Phänomene entwickelt. Man kann in keinem der beiden Fälle die Teilchenform durch die Absorption der Lsg. ermitteln, weil sie zu wenig von ihr abhängt im Gegensatz zu metallischen Kolloidlsgg. Der Grund liegt in der Kleinheit des Absorptionskoeffizienten in nichtmetallischen Lsgg. Bei der Absorption kolloidaler Gummigutlsgg. gilt das BEERSche Gesetz. Sie beruht wesentlich auf seitlicher Ausstrahlung. Es wurde ferner die Depolarisation des seitlich ausgestrahlten Lichtes gemessen. Sie hängt von der Konz. ab, wodurch GANS veranlaßt wurde, die Wechselwrkg. der Teilchen bei der theoretischen Ableitung mit zu berücksichtigen. An metallischen Teilchen wurde der Einfluß der Herstellungsmethode und Ultrafiltration von kolloidalen Ag-Lsgg. auf die Teilchenform studiert, und diese sowohl aus der Absorption wie aus der Depolarisation bestimmt. Bei Vers. mit Ultrafiltration von Kollargollsgg. wurde festgestellt, daß die Durchlässigkeit der Kollodiumfilter nicht nur von der Menge des zugesetzten Eg., sondern auch vom Alter der Kollodiumlsg. abhängt. Um falsche Resultate auszuschalten, wurden zwei Ultrafilter übereinander gelegt. Alte Kollargollsgg. verlieren durch Verdünnung nicht ihren rötlichen Schein, während frische, sehr verd. Lsg. rein gelb sind. Da dieser Unterschied wahrscheinlich von der Agglomeration der Partikel in den alten Lsgg. herrührt, war zu erwarten, daß man auch durch Ultrafiltration keine befriedigenden Resultate in diesen erhalten könne. Dies bestätigte der Vers. Durch wiederholte Ultrafiltration ließen sich Teilchen von

minimaler Depolarisation gewinnen, d. h. solche, die sich der Kugelform weitgehend nähern. Die kolloidalen Ag-Teilchen sind um so genauer kugelförmig, je kleiner sie sind. Legg., die mittels eines Funkeninduktors hergestellt sind, zeigen ohne Ultrafiltration eine blaugrüne seitliche Ausstrahlung. Bei mehrfacher Ultrafiltration verliert sich die Färbung merklich, dagegen hat man eine rein blaue seitliche Ausstrahlung, und der Depolarisationswinkel geht herunter. Die Teilchen nähern sich hier noch mehr der Kugelform als bei den Kollargollsgg. Die Depolarisation mittels Tyndallichtes ergab ein Achsenverhältnis der Teilchen von 0,70, die Absorptionsmessungen ein solches von 0,77. Die Übereinstimmung der Formbest. nach diesen beiden wesentlich verschiedenen Methoden ist als befriedigend anzusehen. (Ann. der Physik [4] 62. 573—88. 4/8. [30/1.], La Plata Instituto de Fisica.) BYK.

**G. Hoffmann**, *Zur experimentellen Entscheidung der Frage der Radioaktivität aller Elemente.* (Vgl. G. HOFFMANN, Ann. der Physik [4] 52. 665.) Ein Weg zur experimentellen Entscheidung der Frage der Radioaktivität aller Elemente ist die Unters. geringster Ionisationen. Da die Möglichkeit auf elektrometrischem Wege kleinste Elektrizitätsmengen nachzuweisen durch ein vom Vf. konstruiertes Elektrometer erheblich erweitert ist, so wurde dieses dabei benutzt. Während die Reinigung eines geschlossenen Gefäßes von den kurzlebigen radioaktiven Substanzen durch Aushungerung möglich ist, müssen die langlebigen Prodd. auf chemischem Wege beseitigt werden. Die Tatsache, daß jedes  $\alpha$ -Teilchen emittierende Radioelement eine charakteristische Reichweite der  $\alpha$ -Strahlung besitzt, kann zur Feststellung der Herkunft des  $\alpha$ -Teilchens führen, falls die elektrometrische Anordnung empfindlich genug ist, um die Ionenmenge, die das einzelne  $\alpha$ -Teilchen auf seinem Fluge erzeugt, daß der Vf. als Stoßgröße bezeichnet, zu messen. Diese Methode wird jedoch dadurch erschwert, daß das  $\alpha$ -Teilchen vor Durchdringung der Reichweite auf eine Wand des Gefäßes aufprallt, und daß die emittierende Substanz im Wandmaterial eingebettet sein und deswegen von vornherein mit verkürzter Reichweite emittieren kann. Durch statistische Verwertung zahlreicher Stoßgrößenbeobachtungen wird diese Schwierigkeit behoben. Das benutzte Elektrometer ist auf Bruchteile eines Millimeters evakuiert, so daß im Innern keine Ladungen auf den isolierten zentralen Teil übergehen können. Der Oberteil des Elektrometers ist so geformt, daß darauf unmittelbar das Ionisationsgefäß aufgesetzt werden kann, bestehend aus einem Außenstück, das durch eine Hochspannungsbatterie auf eine konstante Spannung gebracht werden kann, und einer zentralen Auffangelektrode. Die unter dem Einfluß von Ladungsänderungen auftretende Bewegung des Elektrometersystems wird durch einen Lichtzeiger auf einer sich gleichmäßig drehenden Trommel markiert, die mit photographischem Papier bespannt ist. Für die Berechnung der Stoßgrößenverteilung ergaben sich einfache Verhältnisse bei kugelförmiger Begrenzung des Ionisationsraumes. Als Resultate der näheren Diskussion der Stoßverteilungskurve der  $\alpha$ -Aktivität in einem kugelförmigen Messinggefäß ergibt sich, daß es nicht angängig ist, die beobachteten  $\alpha$ -Aktivitäten allein auf das Ra und seine Abkömmlinge zu schieben. Es ist mit Sicherheit das Vorhandensein langlebiger Radioelemente mit kurzer Reichweite nachgewiesen. Ob es ausreicht, allein auf die Mitglieder der Ur-Reihe zurückzugreifen, oder ob eine  $\alpha$ -Aktivität des Metalles (Cu) selbst vorliegt, ist experimentell noch nicht entschieden. Für die  $\alpha$ -Aktivität des Cu ergibt sich zunächst nur eine obere Grenze. Mit ähnlichen Resultaten wie für die Uranradiumfamilie läßt sich auch für die Th-Familie die Stoßverteilungskurve aufstellen. Die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment sind hier noch größer, so daß Hinzuziehen von Thoraktivität zur Erklärung der Unterschiede nicht beizutragen vermag. Die Deutung der Verteilungskurve wird dabei ausschließlich auf die Annahme gleichmäßig in der Wand enthaltener radioaktiver Substanzen gestützt. Die Ionisation auf einem

Emanationsgehalt der Luft zurückzuführen, ist nicht möglich, da in luftdicht geschlossenen Gefäßen der Emanationsgehalt auf einen sehr geringen Betrag heruntergeht. Zum Schluß stellt Vf. noch Verss. zur Erzielung von Räumen an, die möglichst frei von Ionisation sind. (Ann. der Physik [4] 62. 738—58. 20/8. [3/4.] Königsberg, Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

Hans Th. Wolf, *Über Gesetzmäßigkeiten der  $\alpha$ -Strahlen*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 21. 175; C. 1920. I. 869). Bezeichnet man die Reichweite eines  $\alpha$ -Strahlers mit  $R$ , und gibt die Zahl  $s$  an, das wievielte Zerfallsprod. der betreffende Körper innerhalb seiner Zerfallsreihe ist, so gilt die Beziehung  $\log R = \times \log x \cdot (k - s) + y$ , wobei  $k$ ,  $x$  und  $y$  Konstanten sind. Es ist anzunehmen, daß bei jeder radioaktiven Umwandlung eine Veränderung im Atomkern von derselben Art stattfindet, solange nicht neue Konstanten  $x$  und  $y$  auftreten. Eine Tabelle läßt erkennen, wie weit ein Satz von R. SWINNE zutrifft, wonach der Unterschied zwischen der Anfangsgeschwindigkeit eines  $\alpha$ -Strahlers einer Radiofamilie und derjenigen eines analogen  $\alpha$ -Strahlers einer anderen Radiofamilie für die zwei Familien angenähert konstant ist. (Physikal. Ztschr. 21. 393—96. 1/8. März. Dresden.) BYK.

E. Gehrcke, *Kanalstrahlen*. Schilderung der Entdeckung der Kanalstrahlen durch GOLDSTEIN, sowie der verschiedenen Arbeiten von GOLDSTEIN auf diesem Gebiete. Vf. gibt eine Reproduktion der ersten Kanalstrahlenröhre von GOLDSTEIN. (Naturwissenschaften 8. 721—23. 3/9. Berlin.) BYK.

A. Sommerfeld, *Über einige spektroskopische Arbeiten Goldsteins*. Die Grundspektren der Alkalien, die GOLDSTEIN genau studiert hat, stehen zu den Spektren der nächsten Edelgase in Beziehung und sind von dem Vf. in Gemeinschaft mit KOSSEL als solche des eines Elektrons beraubten Alkalimetalles gedeutet worden. Vf. geht dann noch auf die Färbung der Salze durch Kathodenstrahlen ein, die von GOLDSTEINs Beobachtungen zur Quantentheorie und dem EINSTEINschen lichtelektrischen Gesetz führen, sowie auf GOLDSTEINs Arbeiten über das Bandenspektrum des He, bei welchem wenigstens vorübergehend eine spektroskopisch sich bemerklich machende  $\text{He}_2$ -Molekel auftritt. (Naturwissenschaften 8. 723—25. 3/9. München.) BYK.

W. Marckwald, *Die Untersuchungen Goldsteins über die Einwirkung der Kathodenstrahlen auf chemische Verbindungen*. Bei der Färbung von Salzen durch Kathodenstrahlen sind zwei Arten von Nachfarben zu unterscheiden, je nachdem die Bestrahlung in der Kälte oder in der Wärme stattfindet. Die zweite Klasse von Nachfarben ist weniger studiert worden als die erste. Eine weitere Aufklärung über die Erscheinung brachte die Unters. von Ammonium- u. organischen Halogen-Verbb. auf ihr Verh. gegenüber Kathodenstrahlen. Für die Auffassung, daß die gefärbten Salze allotrope Modifikationen der ungefärbten darstellen, spricht die Beobachtung GOLDSTEINs, daß auch der S, also ein Element, eine Nachfarbe erster Klasse zeigt. Bei den meisten Salzen ist das Auftreten der Färbung an die Ggw. spurenweiser Verunreinigungen geknüpft, was an ähnliche Erscheinungen auf dem Gebiete des Phosphoreszenzlichtes erinnert. In engster Beziehung zu den Nachfarben steht die von GOLDSTEIN beobachtete Erscheinung des Vor- und Hauptspektrums bei aromatischen Verbb. bei der Temp. der fl. Luft. Die Entw. des diskontinuierlichen Hauptspektrums aus dem Vorsepektrum beruht nach GOLDSTEIN auf einer Umwandlung, die die Substanzen unter der Einw. von Kathodenstrahlen erleiden. Es ist wahrscheinlich, daß auch diese Veränderungen physikalischer, nicht chemischer Natur ist, und daß sie unter die von MARCKWALD entdeckten Phototropieerscheinungen fallen. (Naturwissenschaften 8. 725—27. 3/9. Berlin.) BYK.

Richard Swinne, *Das periodische System der chemischen Elemente im Lichte der neuesten Kanalstrahlenforschung*. Nach einer Einleitung über die PROUTSche Hypothese,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahler folgt eine Darst. der Verss. von ASTON über Kanal-

strahlenmassenspektren, die eine Trennung der Isotopen durch gleichzeitige elektrische und magnetische Ablenkung ermöglichen. (Naturwissenschaften 8. 727—34. 3/9. Berlin-Friedenau.)

BYK.

## B. Anorganische Chemie.

G. Bruni und M. Amadori, *Über die Existenz von Polythionchloriden in der Lösung von Schwefel in Schwefelmonochlorid.* (Gazz. chim. ital. 50. I. 97—109. Februar. — C. 1919. III. 660.)\*

POSNER.

Max Born und Elisabeth Bormann, *Die Elektronenaffinität des Schwefelatoms.* Die Arbeit sucht die Frage zu entscheiden, ob bei der Vereinigung eines Schwefelatoms mit zwei Elektronen Energie abgegeben wird. Die Bildungswärme  $Q_{ZnS}$  der Zinkblende aus den festen Elementen ist bekannt gleich  $41,3 \pm 0,5$  kg-cal (MIXTER, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 38. 55—69; C. 1913. II. 751). Diese Energie kann in folgende Teile zerlegt werden:  $S_{Zn} = 32 \pm 1$  kg-cal, die Sublimationswärme des Zn, berechnet aus der Dampfdruckkurve,  $J_{Zn} = 663$  kg-cal, die Ionisationsarbeit des zweiwertigen Zn, berechnet aus den Grenzen der Hauptserien des Bogen- und des Funkenspektrums,  $S_S = 59 \pm 1,8$  kg-cal, die Sublimationswärme des Schwefels einschließlich der Dissoziationswärme zu einatomigem Dampf,  $E_S$ , die Elektronenaffinität des Schwefels, d. h. die Abreißarbeit der beiden Elektronen vom  $S^{--}$ -Ion,  $U_{ZnS} = 745$  kg-cal  $\pm \Delta U$ , die Gitterenergie, d. h. die Zerlegungsarbeit des Kristalls in Ionen, berechenbar nach BORN (Verh. d. D. Phys. Ges. 21. 733). Aus  $Q_{ZnS} = U_{ZnS} - S_{Zn} - J_{Zn} - S_S + E_S$  folgt  $E_S = 50 \pm 3,3$  kg-cal  $\pm \Delta U$ , d. h. Schwefel hat eine positive Elektronenaffinität. Es wird gezeigt, daß diese Zahl geprüft werden könnte, wenn es gelänge, die Gitterstruktur des festen  $H_2S$  röntgenometrisch festzustellen. Analoge Betrachtungen für Halogenwasserstoffe stützen die Vermutung, daß bei diesen im festen Zustand das Gitter nicht aus Ionen, sondern aus Molekülen besteht, was auch in Hinsicht auf die große Flüchtigkeit dieser Stoffe naheliegt. (Ztschr. f. Physik 1. 250—55.)

MADELUNG.\*

G. Gianoli, *Über den Rückgang von Perphosphaten.* Polemik gegen AITA (Giorn. di chim. ind. 2. 227; C. 1920. III. 174). Die Angaben des letzteren lassen sich nicht mit den Erfahrungen der Technik in Einklang bringen. (Giorn. di chim. Ind. 2. 421. August. [Juli.]

GRIMME.

A. Aita, *Über den Rückgang von Perphosphaten.* Vf. weist die Einwände von GIANOLI (Giorn. di chim. Ind. 2. 421; vorst. Ref.) als nicht stichhaltig zurück. (Giorn. di chim. Ind. 2. 421. August. [Juli.] Vervelli.)

GRIMME.

A. W. Hull, *Die Krystallstruktur des Carborundums.* Die Krystallstruktur des Carborunds entspricht genau dem Diamantgitter, in welchem jedoch die Hälfte der C-Atome, d. h. diejenigen, welche dem einen der beiden flächenzentrierten kubischen Gitter angehören, durch Atome des S ersetzt sind. Die Kohlenstoff- und Siliciumatome stehen im Carborund ungefähr 4% dichter zueinander, als bei genauester Packung mit den Kohlenstoff- und Siliciumatomen von der Größe und Form der Diamant- und Siliciumatome erreicht werden konnte. Diese dichtere Häufung entspricht auch der größeren chemischen Stabilität des Carborunds, verglichen mit der des Diamanten und Si. Das Kohlenstoffatom behält seine genaue Größe; das Zusammendrängen dagegen wird durch die Si-Atome hervorgerufen, da diese beweglicher sind. (Physical Review [2] 13. 292—95. 1919. Ref. BELOWSKY. — Ausführliches Ref. s. Physik. Ber. 1. 674.)

PFLÜCKE.

\*) Anm. des Referenten: In diesem Referat muß es heißen: Mischungen von  $S_2Cl_2$  und S, in Bromoform gel., geben eine etwas kleinere (nicht größere) Gefrierpunkts-erniedrigung, als den beiden einzelnen Substanzen entspricht.

Max Weth, *Über die Anregung des kontinuierlichen Serien- und Bandenspektrums des Wasserstoffs durch die langsamen Kanal- und Kathodenstrahlen des positiven Spitzenstromes.* Durch Unters. der Lichtemission der hypothetischen Kanalstrahlen des positiven Spitzenstromes sollte Material zur Frage nach den Trägern der Wasserstoffspektren gewonnen werden. Der positive Spitzenstrom wurde mit einer neuen Anodenform erzeugt. Bei den niedrigen Drucken, die zum deutlichen Auseinanderziehen des Lichtbüschels allein in Betracht kommen, ist wegen der größeren freien Weglänge auch ohne scharfe Spitze mit einer kleinen ebenen Anode ein hinreichender Spannungsabfall zu erzielen. Der  $H_2$  wurde durch ein Pd-Röhrchen rein in die Röhre eindiffundiert. Die Lichtemission im positiven Spitzenstrom ist so gering, daß nur mit Prismenapp. untersucht werden kann. Die Spektrogramme zeigen, daß alle drei Wasserstoffspektren in allen Teilen des Anodenbüschels auftreten, aber in verschiedenen Intensitätsverhältnissen. Die spektralanalytische Unters. bestätigte die nach neueren Anschauungen ergänzte STARKSche Theorie des Spitzenstromes, insbesondere die Existenz der Kanalstrahlen durch Nachweis ihres Dopplereffektes; das kontinuierliche Wasserstoffspektrum tritt in großer Intensität auf. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die Balmerreihe von positiv geladenen Wasserstoffatomen emittiert wird. (Ann. der Physik [4] 62. 589—602. 4/8. 12.9. Greifswald, Physikal. Inst. d. Univ.)

BYK.

E. H. Williams, *Die magnetischen Eigenschaften einiger seltener Erden bei tiefen Temperaturen.* Nachdem früher (Physical Review 12. 158) die magnetischen Eigenschaften einiger seltener Erden bei höheren Temp. untersucht worden waren, wird jetzt die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität der Oxyde des Dy, Er, Cd, Sa, Nd, La und Y von der Temp. bis zu  $-150^\circ$  herab gemessen. Die Ergebnisse sind tabellarisch wiedergegeben. Das abgeänderte CURIESche Gesetz, daß das Prod. aus der Suszeptibilität und der absoluten Temp. plus einer Konstanten gleich einer Konstanten ist, wird für  $Dy_2O_3$ ,  $Er_2O_3$  und  $Gd_2O_3$  angenähert erfüllt. Die Übereinstimmung der hier erhaltenen Zahlen mit den bei  $20^\circ$  gefundenen ist befriedigend. Auch beim  $Sa_2O_3$  nimmt die magnetische Suszeptibilität mit fallender Temp. zu. Beim  $La_2O_3$  und  $Y_2O_3$  waren die Änderungen der Suszeptibilität sehr klein, wenn sie überhaupt vorhanden waren. (Physical Review 14. Nr. 4; Chem. News 119. 287—88. 19/12.)

J. MEYER.

E. L. Nichols und H. L. Howes, *Fluoreszenz und Absorption der Uranylsulfate.* Unters. der Absorption und der äußerst starken Fluoreszenz von Uranylsulfat,  $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ , und der Doppeluranylsulfate der Alkalimetalle als Fortsetzung der früher untersuchten Chloride, Nitrate und Acetate (Physical Review 6. 358. 8. 364. 9. 113. 10. 348. 11. 285). Es zeigen sich acht homologe Fluoreszenzbanden, deren erste u. letzte bei der Temp. der fl. Luft verschwinden. Gleichzeitig werden die übrigen Banden in Gruppen enger Linien aufgelöst mit nahe konstantem Frequenzabstand, der beim Cs-Salz 85,7, beim K-Salz 83,0 bsträgt. Mit wachsendem Mol.-Gew. der Verb. rücken alle Banden relativ stark ins Violett, und zwar um 15 Frequenzeinheiten beim Übergang von Uranylsulfat zum Caesiumuranylsulfat. Die Absorptionsspektren bestehen aus Reihen von Banden mit einem Frequenzabstand zwischen 71,3 (Natriumsalz) bis 69,6 (Uranylsulfat). (Physical Review [2] 14. 293—305.)

R. LADENBURG.\*

Stefan Meyer, *Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung, Nr. 130. Zur Kenntnis der Zerfallskonstante des Aktiniums und des Abzweignungsverhältnisses der Aktiniumreihe.* Die Halbwertszeit des Aktiniums wird mit rund  $16\frac{1}{2}$  Jahren, das Abzweignungsverhältnis der Aktiniumfamilie aus der Uran-Radiumfamilie mit  $4\%$  gefunden. (Wien. Anz. 1920. 133.)

SCHEEL.\*

R. Gross und N. Blassmann, *Drahtförmige Krystalle von Wolfram.* Die neuerdings von der Firma PINTSCH hergestellten, für Glühkörper in elektrischen

Lampen benutzten Wolframfäden bilden einheitliche, durch Sammelkrystallisation aus kryptokrystalliner Fadenmasse entstandene Drahtkrystalle. Nach dem Lauephotogramm gehören sie den zentrosymmetrischen Krystallklassen der hexakisoktaedrischen Klasse an. Der Drahtkrystall ist verdrillt, und sein Strukturgitter auch in geraden Drahtstücken verbogen. Dabei zeigt die Drahtachse eine verschiedene kristallographische Lage, doch scheint es, als ob sie am meisten angenähert mit den Oktaeder- und Rhombendodekaedernormalen zusammenfällt. In Fluß- und Salpetersäuregemischen und durch elektrische Zerstäubung tritt in der Nähe der Rhombendodekaeder-, Hexaeder- und Ikositetraederfläche eine Lösungsabplattung ein, u. die feine Ätzstreifung ist als Anwachsstreifung von Ikositetraedern deutbar. Auch nach der röntgenometrischen Unters. erscheint die Gesamtheit der Strukturebenen des drahtförmigen Wolframkrystalls hexakisoktaedrisch angeordnet. Beim Vergleich der erlangten Resultate mit den früheren DEBYESchen Unters. zeigte sich, daß die Auswertung der Indicestripeln eine Atomanordnung nach  $\Gamma e''$  ergeben. Dieses Gitter zugrunde gelegt, ergibt eine plausible  $\lambda$ - $J$ -Kurve des primären Strahlungsgemisches, und im ganzen dürfte die Richtigkeit der DEBYESchen Strukturannahme auch für den makroskopischen Krystall durch die vorliegenden Unters. bestätigt sein. (N. Jahrb. f. Mineral Beil. Bd. 42. 728—53.) BELOWSKY.\*

Otto Stuhlman jr., *Die Emission und Absorption von Photoelektronen an Platin und Silber*. Vf. studiert die Elektronenemission an dünnen, keilförmigen Schichten von Pt u. Ag, die er durch Verdampfen von Drähten im Vakuum, die seitlich einer Quarzplatte gegenübergestellt sind, herstellt. Er sucht aus diesen Schichten mit einem Mikrophotometer annähernd lineare Stellen heraus. Die Schichten werden nach ihrer Herst. aus dem Vakuum genommen u. dann in einer Zelle lichtelektrisch untersucht. Er beobachtet den „Emergenzeffekt“, d. h. bei Beleuchtung durch die Quarzplatte. Die Best. der Dicke erfolgt bei Pt durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit einer nicht keilförmigen Schicht, wobei der Zusammenhang der Leitfähigkeit mit der Schichtdicke einer Arbeit von PATTERSON entnommen wird. Hat eine Stelle der keilförmigen Schicht denselben Photoeffekt wie die homogene Platte, so werden ihre Dicken gleichgesetzt. Die Ag-Schicht wird zur Dickenbest. in Silberjodid übergeführt. Der Photoeffekt wird für  $\lambda = 2260, 2301, 2536, 3131$  gemessen. Für alle Wellenlängen werden an Abhängigkeit von der Dicke der Schichten Kurven gefunden, die ein stark ausgeprägtes Maximum zeigen, wie auch PARTZSCH und HALLWACHS fanden. Ist die Schicht sehr dünn, so wird nicht alles Licht absorbiert und zur Elektronenemission verwandt. Daher wächst der Photoeffekt mit zunehmender Dicke. Bei einer bestimmten Dicke fängt jedoch die Absorption der in den untersten Schichten emittierten Elektronen an, von da ab wird die Menge der die Platte verlassenden Elektronen abnehmen. Für die Schichtdicke  $t_m$  der maximalen Emission wird die Formel aufgestellt:  $t_m = \frac{1}{\alpha - \epsilon} \cdot \ln \frac{\alpha}{\epsilon}$ , wo  $\epsilon$  der Absorptionskoeffizient des Lichtes,  $\alpha$  der der Elektronen ist.  $\epsilon$  wird nun berechnet aus der Elektronenemission an den dünnsten Stellen der Schicht, wo die Absorption der Elektronen Null zu setzen ist. Es ist dann die Elektronenmenge proportional dem absorbierten Licht  $J/J_0$ . Es ist  $\epsilon = \frac{1}{t} \ln J_0/J$ . Die Kurven  $\epsilon t$  als Funktion von  $t$  sollten Hyperbeln sein, dies ist erfüllt für Dicken  $t < 7 \mu\mu$ . Für größere Dicken gilt  $t \log \epsilon = \text{konst.}$ , ein aus einer Theorie von THOMSON für mehrfache Zerstreung in trüben Medien folgendes Gesetz, so daß Vf. schließt, daß für Dicken  $< 7 \mu\mu$  „einfache Zerstreung“, für größere Dicken „mehrfache“ anzunehmen sei. Die Dicken  $t_m$  der maximalen Elektronenemission sind folgende:

$\lambda$ . . . . .	226	230	253	313
Ag . . . . .	10,4	16,3	24,8	46 $\mu\mu$
Pt . . . . .	4,4	8,1	14,5	35 $\mu\mu$

Vf. behauptet, daß  $t_m$  die Distanz mißt, die ein Elektron mit der durch die erregende Wellenlänge bestimmten Geschwindigkeit durch das Metall unbehindert zurücklegen kann. Aus dem abfallenden Zweig der Kurve der Emission als Funktion der Schichtdicke wird der Absorptionskoeffizient der Elektronen  $\alpha$  berechnet. Er ergibt sich nicht unabhängig von der Schichtdicke, sondern proportional  $t^3$ . Daher wird  $\alpha$  auf  $t = 0$  extrapoliert. Dieser Wert von  $\alpha$  wird durch die Dichte  $\rho$  des Metalles dividiert und ergibt für Pt und Ag denselben Wert  $37000 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ . (Physical Review [2] 13. 109—33. 1919.)

STUMPF.\*

Benjamin Allen Wooten, *Energie der charakteristischen x-Strahlenemission von Molybdän und Palladium als eine Funktion der angewandten Spannung*. Gegenstand der Unters. ist die Messung der Intensität der  $K_\alpha$ - und  $K_\beta$ -Linie von Mo und Pd in ihrer Abhängigkeit von der an das Röntgenrohr angelegten Spannung. Die von einer Coolidgeöhre mit Mo-, bezw. Pd-Antikathode ausgehende Strahlung wurde in einem BRAGGSchen Spektrometer mit einer Ionisierungskammer untersucht, welche 128 cm lang und mit gesättigtem Methyljodid gefüllt war, so daß die in Frage kommenden Wellenlängen möglichst vollständig absorbiert wurden. Zur Spannungsmessung diente ein statisches Voltmeter, das mit einer Funkenstrecke geeicht war. Das Rohr wurde mit hochtransformiertem Wechselstrom betrieben, der durch Gleichrichter u einen Kondensator gleichgerichtet war. Als Anregungspotential für die K-Serie ergab sich für Mo 19,2 kV, für Pd 24,0 kV. Trägt man die Intensitäten der  $K_\alpha$ - und  $K_\beta$ -Linie als Funktion des Quadrats der Spannung auf, so ergeben sich Kurven, die nach anfänglich langsamerem Anstieg in gerade Linien übergehen. Rückwärts verlängert ergaben sie für  $K_\alpha$  und  $K_\beta$  einen gemeinsamen Schnittpunkt mit der Abszissenachse, welcher bei Mo bei  $625 \text{ (Volt)}^2$  u. bei Pd bei  $930 \text{ (Volt)}^2$  liegt. Die zu diesen Schnittpunkten gehörigen Spannungen verhalten sich ebenso wie die Anregungspotentiale wie die Quadrate der Ordnungszahlen der beiden Elemente. Das Verhältnis der Intensitäten von  $K_\alpha$  und  $K_\beta$  erwies sich als unabhängig von der Spannung. Auf Grund von besonderen Messungen der Absorption des Glases für die betreffenden Wellenlängen wurde aus dem unmittelbar beobachteten Wert das Verhältnis der Intensitäten von  $K_\alpha$  u.  $K_\beta$  innerhalb des Rohres berechnet. Ferner wurde hieraus mit Hilfe einer von BERGEN DAVIS theoretisch abgeleiteten Formel das Verhältnis der Intensitäten berechnet, mit welchen  $K_\alpha$  und  $K_\beta$  von dem einzelnen Atom ausgesandt wird. Die hierzu nötigen Werte der Absorptionskoeffizienten von Mo u. Pd wurden durch besondere Messungen bestimmt. Die erhaltenen Werte für das Intensitätsverhältnis sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Metall	Intensitätsverhältnis $K_\alpha/K_\beta$		
	beobachtet	korr. wegen Glas abs.	für das Atom
Mo . . . . .	3,99	5,55	5,70
Pd . . . . .	5,28	6,25	7,18

Endlich wurde gezeigt, daß die beobachtete Abhängigkeit der Intensität von der erregenden Spannung mit der nach der Theorie von BERGEN DAVIS zu erwartenden übereinstimmt. (Physical Review [2] 13. 71—86. 1919.)

HERTZ.\*

### C. Mineralogische und geologische Chemie.

Elisabeth Bormann, *Das elektrostatische Potential des Flußspatgitters*. Vf. berichtigt die von LANDÉ (Verb. d. Dtsch. Phys. Ges. 20. 217 [1918]) durchgeführte

Berechnung der Konstanten  $a$  in der Formel  $\Psi = -\frac{a}{\delta} + \frac{b}{\delta^n}$  für die potentielle Energie  $\Psi$  des Elementarwürfels des Flußspates (Kantenlänge =  $\delta$ ) (vgl. M. BORN und A. LANDÉ, Verb. d. Dtsch. Phys. Ges. 20. 210. 1918) u. findet  $a = 46,93 e^2$  (statt 38,655  $e^2$ ). Aus der Kompressibilität ergibt sich dann  $n = 7,20$  (statt nahezu 9). (Ztschr. f. Phys. 1. 55–56.) MADELUNG.\*

**Axel Gavelin, Über Högbomit. Ein neues gesteinsbildendes Mineral aus dem Ruotevare-Gebiet in Lappland.** (Vgl. SCHWANTKE, Fortschr. d. Mineral., Kryst. u. Petrogr. 6. 67; C. 1920. III. 537.) Der Högbomit ist weit verbreitet in den silicatifreien und silicatarmen Fe-Erzen von Ruotevare. Gewöhnlich taflig, auch in Körnern. Metallartiger Diamantglanz. Schwach magnetisch, Pulver grau. In Körnern und Splittern kaum von Magnetit, Ilmenit oder Pleonast zu unterscheiden. Wurde im Gemenge mit Ilmenit und Pleonast analysiert. Schließt sich in physikalischer Beziehung der Korund-Eisenglanzgruppe an. Wird durch andauernde Behandlung mit h. starker HCl, HF oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wie der Pleonast allmählich in eine weiße mehlig, isotrope Substanz unter W.-Aufnahme übergeführt. Die högbomitführenden Erze sind an einen stark differenzierten Intrusivkörper eines sehr Al-reichen, vorwiegend salischen Kalkalkalimagma gebunden. Die durch dessen Spaltung entstandenen Gesteine und Mineralgesellschaften werden beschrieben. Der Högbomit vermag in den Korund-Eisenerzhäufungen den Korund zu vertreten. Die högbomitführenden Erze verhalten sich hinsichtlich ihrer chemischen Zus. wie Magnetit-spinellite, in denen das Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Kosten des FeO vermehrt worden ist. (Bull. Geol. Inst. Upsala 15. 259–316; N. Jahrb. f. Mineral. 1920. 129–32. 7/8. Ref. BERGEAT.) BISTER.

**Esper S. Larsen und M. L. Glenn, Einige Mineralien der Melantherit- und Chalcantitgruppe mit optischen Angaben über die wasserhaltigen Sulfate des Mangans und des Kobalts.** Auf den Halden der Minen Good Hope und Vulcan bei Vulcan, Gunnison County; Colorado, wurde zwischen den großen MM. von Pyrit, Chalcopyrit und Sphalerit ein neues sekundäres Mineral gefunden, das als *Zink-Kupfer-Melantherit* bezeichnet wird. Blaß grünlichblaue säulige, monokline Krystalle von glasartigem Glanz. Härte ca. 2, D. 2,02. Schmilzt leicht unter Aufbrausen zu einer schäumigen M., die beim höheren Erhitzen schwarz wird und beim schnellen Erhitzen heftig dekrepitiert. Färbt die Flamme grün. Ll. in W. Zus. (Zn, Cu, Fe)O·SO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O, worin Zn : Cu : Fe = 100 : 98 : 19. Die opt. Eigenschaften werden tabellarisch zusammengestellt mit denen des *Melantherits*, *Goslarits*, *Pisanits* und *Bieberits*. — Der Zink-Kupfer-Melantherit verliert in trockner Luft schnell W. und verändert sich innerhalb zweier Monate in ein feines gleichmäßiges, blaßblaues Krystallpulver, *Zink-Kupfer-Chalcantit* von der Zus. (Zn, Cu, Fe)O·SO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O. Die opt. Eigenschaften sind mit den sehr ähnlichen des *Chalcantits* und den noch nicht veröffentlichten eines künstlichen *Eisen-Kupfer-Chalcantits*, des *Siderotits*, eines künstlichen *Kobalt-Chalcantits* und eines künstlichen *Mangan-Chalcantits* tabellarisch zusammengestellt. Chalcantit ist das Dehydratationsprod. und entsprechende Pentahydrat des Boothits, die oben aufgeführte Reihe von Mineralien leitet sich in entsprechender Reihenfolge ab vom Pisanit, Melantherit, Bieberit, Manganmelantherit. — Künstliches *Kobaltsulfat* aus der Vorratflasche des Laboratoriums oder aus einer CoSO<sub>4</sub>-Lsg. von 45° war das Hexahydrat und bildete blaue glasartige Krystalle. Es entwässert sich an der Luft rasch zum Pentahydrat. Im Exsiccator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verändert sich CoSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O schnell in ein Gemisch des Pentahydrats und kleiner roter Krystallaggregate, welche ein Monohydrat darstellen. Ein den opt. Eigenschaften nach anderes Monohydrat bildet sich beim Eindampfen einer CoSO<sub>4</sub>-Lsg. auf dem Wasserbade oder beim Eingießen in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bei letzterer Operation entsteht also nicht, wie behauptet worden ist, das Tetrahydrat. Das Heptahydrat

(künstlicher Bieberit) kristallisiert beim Eindampfen einer Lsg. bei 23° unter vermindertem Druck. — Künstliches *Mangansulfat* aus der Vorratflasche bestehend aus einem Gemisch der blaßroten glasigen Krystalle des Tetrahydrates und einem fast weißen Verwitterungsprod. desselben, dem Monohydrat. Ersteres entsteht aus der Lsg. bei 45° oder durch Verwitterung des Pentahydrats, dieses dagegen in wohlausgebildeten triklinentaftigen Krystallen aus der Lsg. bei 23° unter vermindertem Druck. Dasselbe Monohydrat, wie bei der Verwitterung des Tetrahydrates, anscheinend identisch mit natürlichem Szmitit von Felsöbánya (Ungarn), entsteht beim Eindampfen einer Lsg. auf dem Wasserbade. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4]. 50. 225—233. Sept.)

BISTER.

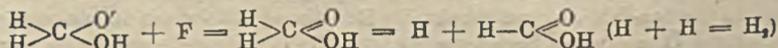
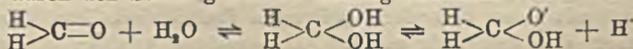
W. Koert, *Der Krusteneisenstein in den deutsch-afrikanischen Schutzgebieten, besonders in Togo und im Hinterland von Tanga (Deutsch-Ostafrika)*. Von diesen BB., die auch in Kamerun und Südwestafrika verbreitet sind, werden vier Haupttypen unterschieden: Rinden, Konkretionen, Bindemittel und Imprägnationen. Chemisch bestehen sie wesentlich aus Eisenhydroxyd, Manganhydroxyden und einem wasserhaltigen Tonerdekieselsäurekomplex. Sie entstehen dadurch, daß Fe- u. Mn-Lsgg. in Böden von verschiedenem Adsorptionsvermögen eindringen, und daß hier durch Oxydationsvorgänge zuerst das Fe als Hydrogel abgeschieden wird, während das Mn zunächst weiterwandert. In grobkörnigen, großporigen Böden (Kiese, Grus, Sande) mit geringem Adsorptionsvermögen entstehen die Krusteneisensteine in Form von Rinden, in tonigen als konkretionäre BB., feinporige Gesteine unterliegen der Imprägnation. Durch Wasserverlust, Schrumpfung und zum Teil Übergang in den kristalloiden Zustand entstehen dann die festen Krusteneisensteine als Gemenge von Brauneisenstein u. Psilomelan. Der Krusteneisenstein, eine typische Oberflächenbildung der Savanne, bildet sich im Gegensatz zum Raseneisenstein stets über dem Grundwasserspiegel. Die Verwitterung des in ihm enthaltenen Tonerdekieselsäurekomplexes ist noch nicht bis zum Laterit, sondern erst bis zum Allophanoid vorgeschritten. Wirtschaftlich hat der Krusteneisenstein als Fe-Erz keine Bedeutung. Er bedeutet ein großes Hindernis für den Pflanzenwuchs. (Beitr. z. geol. Erforsch. d. dtsh. Schutzgebiete 13. 1916. 69 Seiten; N. Jahrb. f. Mineral. 1920. 152—54. 7/8. Ref. K. ANDRÉE.)

BISTER.

### D. Organische Chemie.

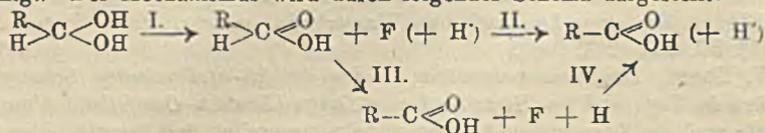
P. Spica, *Über das Dichlordiäthylsulfid 2,2<sup>1</sup>*. (Gazz. chim. ital. 49. II. 299 bis 302. 20/1. 1920. [10/12. 1918.] Bologna. — C. 1920. I. 321.) GRIMME.

Erich Müller, *Die Dehydroxydation der Aldehyde. Mechanismus ihrer Oxydation*. (Teilweise mitbearbeitet von Hochstetter und Berthelen.) Im Anschluß an frühere Verss. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 367; C. 1914. II. 460) über die anodische H<sub>2</sub>-Entw. bei der Elektrolyse von CH<sub>2</sub>OH und Formaldehyd in alkal. Lsg. ist es dem Vf. jetzt gelungen, durch Verwendung einer besonders präparierten Cu-Elektrode Elektrolysen über längere Zeit durchzuführen, bei denen jener Vorgang ausschließlich stattfand, und der H<sub>2</sub> an der Anode in derselben Menge entwickelt wurde, wie an der Kathode. Aus der B. von Ameisensäure bei der Elektrolyse von Formaldehyd ergibt sich, daß der Vorgang folgendermaßen auszudrücken ist, wenn F die durch den Strom gelieferte Ladung bedeutet:



Es ließ sich zeigen, daß der Formaldehyd in alkal. Lsg. nicht nur durch den elektrischen Strom, sondern auch durch Einw. rein chemischer Oxydationsmittel H<sub>2</sub> entwickelt. Die im Original mitgeteilten zahlreichen Einzelverss., die auch auf

andere Aldehyde ausgedehnt wurden, ergaben folgendes: Durch elektrochemische oder chemische Oxydation von *Formaldehyd*, *Acetaldehyd* u. *Benzaldehyd* in alkal. Lsg. kann Säure und gasförmiger  $H_2$  entstehen. Diese Rk. wird als Dehydroxydation bezeichnet. Wird dieselbe durch  $CuO$ ,  $Cu_2O$  oder  $Ag_2O$  herbeigeführt, so bedarf sie einer Inkubationszeit. Auch ohne besondere Oxydationsmittel wird aus alkal. Formaldehydlsgg. unter dem Einfluß gewisser Metalle  $H_2$  in geringer Menge entbunden. Durch dieselben Metalle wird die CANNIZZAROSCHE Rk. beschleunigt. Der Mechanismus wird durch folgendes Schema dargestellt:



wo F die durch den elektrischen Strom oder durch irgendein Oxydationsmittel gelieferte Ladung bedeutet. Bei der Oxydation von Aldehyd entsteht demnach primär O-Aldehyd ( $\text{R} > \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$ ). Zerfällt dieser schneller nach III., als er nach II.

weiter oxydiert wird, so beobachtet man Dehydroxydation. Der ohne  $H_2$  Entw. erfolgende Übergang von Aldehyd in Säure kann auf dem Wege I.—II. sowohl, wie auf dem Wege I.—III.—IV. erfolgen. Ob bei der Oxydation des Aldehyds bei Ggw. von Katalysatoren  $H_2$  auftritt oder nicht, hängt davon ab, ob der Katalysator III. mehr beschleunigt als IV. (LIEBIGS ANN. 420. 241—61. 26/8. [20/1.] Dresden. Lab. f. Elektrochemie u. physikal. Chemie d. Techn. Hochsch.) POSNER.

Wilhelm Windisch und Walter Dietrich, *Über oberflächenaktive und oberflächeninaktive Modifikationen höherer Homologen der Fettsäurereihe und ihre Beziehung zu den Titrationsen mit oberflächenaktiven Stoffen als Indicator*. (Wechschr. f. Brauerei 37. 215—17. 26/6. 225—28. 3/7. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe. — C. 1920. III. 231.) SPIEGEL.

Charles Moureu und Jacques Ch. Bongrand, *Das Kohlenstoffsubnitrid,  $C_4N_2$* . (Vgl. MOUREU und BONGRAND, C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 225. 158. 1092. 170. 1025; C. 1910. I. 1002. 1914. I. 2095. 1920. III. 128.) Nachzutragen ist folgendes: *Acetylendicarbonsäuredimethylester*,  $C_6H_{10}O_4$ . Man versetzt 30 g Acetylendicarbonsäure mit einem erkalteten Gemisch von 60 g  $H_2SO_4$  von 66° Bé. und 120 g  $CH_3OH$  u. erwärmt nach 48 Stdn. die gleiche Zeit auf 45°; Ausbeute 49 g. Zu Tränen reizendes Öl von angenehmem Geruch.  $Kp_{760}$  102—103,5°. — *Diäthylester*,  $C_8H_{18}O_4$ . Entsteht nach dem gleichen Verf. in 37%ig. Ausbeute. Zu Tränen reizendes Öl von angenehmem Geruch.  $Kp_{13}$  107—108°,  $D_{16}^{16}$  1,0653;  $n_D^{20} = 1,4405$ ; Mol.-Refr. gef. 42,121, ber. 40,493. — *Butindiamid*,  $H_2N \cdot CO \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot NH_2$ . Man versetzt 80 ccm  $NH_3$  von 22° Bé. bei —10° unter lebhaftem Rühren tropfenweise mit 20 g Acetylendicarbonsäuredimethylester und läßt nach weiterem 1-stünd. Rühren die Temp. auf +5° steigen; Ausbeute 12—14 g. Weißes, mikrokristallinisches Pulver. Zers. sich scharf bei 294° (MAQUENNESCHER BLOCK). Unl., bezw. swl. in W., A.,  $CH_3OH$ , Ä., Chlf., Essigsäure. — *Kohlenstoffsubnitrid,  $C_4N_2$* . Zur Erzielung einer Ausbeute von 40% der Theorie verteilt man ein Gemisch aus 6 g Butindiamid, 100 g ausgeglühtem Sand und 50 g  $P_2O_5$  auf 5 große Reagensrohre, verbindet diese mit einem besonders geformten Fraktionierkolben, der als Vorlage dient, evakuiert den mehrfach mit  $CO$ , ausgespülten App. auf 2 mm, kühlt die Vorlage in Aceton- $CO_2$  ab und taucht die Reaktionsgefäße rasch in ein vorher auf 215° erhitztes Ölbad; nach beendeter Rk. (15 Min.) destilliert man die in der Vorlage abgeschiedenen Krystalle um. Zur Analyse wurde die Substanz mit  $CuO$  und nach BRETEAU u. LEROUX (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 15; C. 1908. I. 1085) verbrannt. Läßt sich bei gelindem Erwärmen sublimieren. Zers. sich beim Auf-

bewahren im Dunkeln ein wenig, vermutlich infolge der Alkalität des Glases. Der Dampf entzündet sich an der Luft bei 110—132°. Mit Alkalihydroxyden oder -carbonaten erfolgt sofort Zers. unter Schwarzfärbung und B. von Cyaniden.  $C_6N_2$  ist l. in konz.  $H_2SO_4$  ohne Färbung und Erwärmung, unl. in verd.  $H_2SO_4$ . L. in rauchender  $HNO_3$  unter sofortigem Verschwinden des Geruches; die Lsg. in  $HNO_3$  von 36° Bé. bewahrt den Geruch noch nach 18 Stdn. Mit wss.  $AgNO_3$  entsteht  $AgCN$ . — *Äthoxybutendinitril*,  $NC \cdot C(O \cdot C_2H_5) : CH \cdot CN$  (?).  $n_D^{20} = 1,4622$ ; Mol.-Ref. gef. 33,004, ber. 30,593.  $n_D^{35} = 1,4677$ ; Mol.-Ref. gef. 33,342, ber. 30,938.  $n_D^{35} = 2,48006$ ; Mol.-Ref. gef. 34,095, ber. 31,130. Die gefundenen Exaltationen erklären sich durch den elektronegativen Charakter der CN-Gruppe und die benachbarte Stellung der Doppelbindung. Bei der Hydrolyse mit 50%ig.  $H_2SO_4$  entsteht etwas  $HCN$ , und man kann daher einen ähnlichen Reaktionsverlauf wie für die Hydrolyse der aus Kohlenstoffsubnitrid und Aminen, bezw.  $NH_3$  entstehenden Prodd. annehmen. (Ann. de Chimie [9] 14. 5—46. Juli-August.) RICHTER.

Harold King, *Ortho-para-Isomerie bei der Darstellung von Diaminodiphenylmethan*. Das *Diaminodiphenylmethan* aus Dianilinomethan oder Anhydroformaldehydanilin u. Anilin erwies sich als ein Gemisch der 4,4'- u. 2,4'-Derivate im Verhältnis von etwa 9 : 1. Von den Nitrierungsprodd. wurde in der Hauptmenge 2,2'-Dinitro-4,4'-diaminodiphenylmethan isoliert; aus den Mutterlaugen erhielt Vf. 4-Nitro-2,4'-diaminodiphenylmethan.

Experimentelles. *Diaminodiphenylmethan* wurde nach BENDA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1787; C. 1912. II. 609) nitriert. Das zur Trockne gebrachte Prod. extrahierte man mit sd. A.; ungelöst blieb 2,2'-Dinitro-4,4'-diaminodiphenylmethan (83% der Theorie). Den Rückstand aus der Mutterlauge löste man in h. 10%ig.  $HCl$  u. füllte fraktioniert mit 10%ig.  $NH_3$ ; zuerst fiel noch 2,2'-Dinitro-4,4'-diaminodiphenylmethan (Ausbeute im ganzen 92%), schließlich 4-Nitro-2,4'-diaminodiphenylmethan,  $C_{13}H_{11}O_2N_5$  (7% der Theorie). L. in 23 Tln. sd. A., krystallisiert in glänzenden, orangefarbenen Nadeln, F. 157—158°. — *Dihydrochlorat*,  $C_{13}H_{11}O_2N_5 \cdot 2HCl$ . Mkr., hexagonale Blättchen, F. 262° unter Zers. — *Diacetylderivat*,  $C_{17}H_{17}O_4N_5$ . Aus Essigsäureanhydrid oder sd.  $CH_3OH$  (1,2%ige Lsg.) braungelbe, wollartige Nadeln, F. 239—240°. — *Tetracetylderivat*,  $C_{21}H_{21}O_8N_5$ . Aus der Diacetylverb. durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. L. in 100 Tln. sd. A., krystallisiert in durchsichtigen, schiefwinkligen Prismen, F. 201,5—202,5°. — 4,3'-Dinitro-2,4'-diacetylaminodiphenylmethan,  $C_{17}H_{15}O_6N_4$ . 4-Nitro-2,4'-diacetylaminodiphenylmethan u.  $HNO_3 + H_2SO_4$ . Aus Eg. (50 Tln.) eine voluminöse M. goldgelber Nadeln, F. 264—265°. — 3,4'-Dinitro-2,4'-diaminodiphenylmethan,  $C_{13}H_{11}O_4N_4$ . Aus sd. A. (25 Tln.) glänzende, orangefarbene Nadeln, F. 148,5 bis 149,5°. — 4-Acetylaminodiphenylmethan,  $C_{15}H_{15}ON$ . Aus 4-Nitro-2,4'-Diaminodiphenylmethan die  $NH_2$ -Gruppen entfernt,  $NO_2$ -Gruppe reduziert, acetyliert. Aus A. große, perlmutterartige Blättchen, F. 128—129°. — Trennung von 2,4'- und 4,4'-Diaminodiphenylmethan. (a) *Diaminodiphenylmethan* wird in sein Dibenzylidenderivat übergeführt; die alkoh. Mutterlaugen dampft man ein, erhitzt den halbfesten Rückstand 2 Stdn. auf dem Wasserbade mit 10%ig.  $HCl$ , schüttelt mit Ä. durch u. macht schließlich mit  $NH_3$  alkal. u. äthert aus. Der aus dem Ä. erhaltene Sirup wird destilliert, das schwach gelbe Öl acetyliert, das Acetylderivat fraktioniert krystallisiert. — (b) Eine Lsg. von *Diaminodiphenylmethan* in  $CHCl_3$  wird 32-mal mit verd.  $H_2SO_4$  extrahiert; man verwendet jedesmal 10 ccm 10%ig.  $H_2SO_4$  und so viel W., daß die wl. Sulfate in Lsg. bleiben. Die 2,4'-Verb. war hauptsächlich in den letzten 4 Extrakten enthalten. — 2,4'-Diacetylaminodiphenylmethan. Aus sd. A. glänzende, feine, rechtwinklige Blättchen, F. 224—225° (korr.). Oft schm. es bei 209—210° (unkorr.), die wiedererstarrte Schmelze wird dann bei 224° fl. — 2,4'-Diaminodiphenylmethan. Ll. in h. Bzl., krystallisiert daraus in perl-

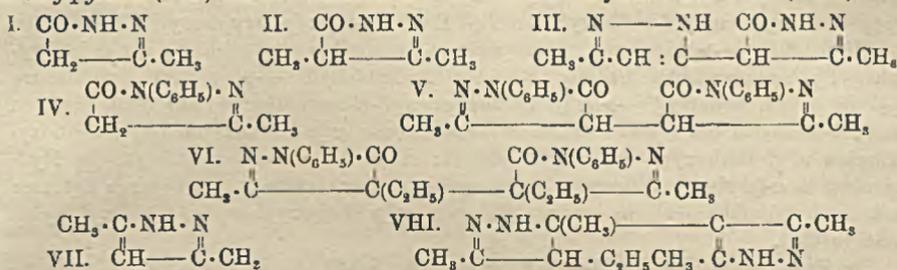
mutterartigen Blättchen, F. 88—89° (korr.), Kp.<sub>9</sub> 222°. — *Dibenzylidenderivat*. Ll. in Ä., fällt auf Zusatz von PAe. als Öl. — *4,4'-Diaminodiphenylmethan*. Rein am besten über das Dibenzylidenderivat. Aus Bzl. Büschel rechteckiger Tafeln. F. 92—93° (korr.), Kp.<sub>9</sub> 232°. — *4,4'-Diamino-2,2'-azoxydiphenylmethan*. 2,2'-Dinitro-4,4'-diaminodiphenylmethan mit Na<sub>2</sub>S erhitzt. Glänzende, orangefarbene Nadeln, F. 265°. Läßt sich nur aus Pyridin umkristallisieren. — *Dihydrochlorat*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>4</sub>, 2HCl, 1½ H<sub>2</sub>O. Mikroskopische, sechsseitige Blättchen, ll. in W., ohne bestimmten F. (Journ. Chem. Soc. London 117. 988—92. Aug. [3/6.] London E. C., The Wellcome Chemical Research Laboratories.) SONN.

Harry Hepworth, *Die Einwirkung von Grignardreagens auf aromatische Nitroverbindungen*. Vf. ließ CH<sub>3</sub>-Mg-J und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Mg-Br auf einfache Mononitroverb., Nitrobenzol, o- u. p-Nitrotoluol und α-Nitronaphthalin, einwirken. Er ließ ein mit Ä. verd. Gemisch von Nitroverb. und Alkylhaloid Tropfen für Tropfen zu Mg-Pulver unter gut gekühltem Ä. zuzießen. Das allmählich eingetragene Mg war während der ganzen Rk. im Überschuß. Die B. von Verb. wie O : N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O-Mg-J (vgl. ODDO, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 13. 220; C. 1904. II. 1113) wurde bestätigt. Diese gelben Verb. bilden sich am besten, wenn Nitroverb. und Alkylhaloid im Verhältnis von 2 : 3 angewandt wird. Nach einigen Stunden, besonders bei etwas höherer Temp., werden diese Verb. stark braun. Bei der Zers. mit W. liefern die gelben Additionsprodd. neben unveränderter Nitroverb. das *monoalkylierte Amin* (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> z. B.) und die *Azoverb.*, z. B. Azobenzol. Die Base schüttelte man mit wss. Oxalsäure aus; die Azoverbb. kristallisierten aus den einzelnen Fraktionen des nicht basischen Öls in mehr oder minder großer Menge aus. Das αα'-Azonaphthalin fällte man durch Einleiten von trockenem HCl in die äth. Lsg. (Journ. Chem. Soc. London 117. 1004—12. Aug. [16/7.] Stevenston, N. B. The Research Laboratories. Ardeer Factory.) SONN.

A. Angeli und C. Lutri, *Neue Untersuchungen über die Pyrrolschwarze*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 27. II. 300; C. 1919. III. 94.) Da die bisherigen Verss. über die Oxydation von Pyrrol noch keinen Aufschluß darüber gegeben haben, in welcher Weise die Pyrrolkerne im Pyrrolschwarz miteinander verkettet sind, untersuchten die Vff. die Einw. von Stoffen auf das Pyrrol, die einerseits oxydierend wirken, andererseits aber auch selbst an der B. von Farbstoffen teilnehmen können, wie Benzochinon und andere Chinone. Es wurden zunächst nur die ausfallenden Farbstoffe untersucht. Bei der Einw. von Benzochinon auf Pyrrol findet sich in der Mutterlauge Hydrochinon; das Chinon wirkt also in der Tat oxydierend. Es scheidet sich ein tiefschwarzes Prod. ab, das große Ähnlichkeit mit Pyrrolschwarz und Melanin hat, nicht schm., aber beim Erhitzen Dämpfe entwickelt, die einen HCl-befeuchteten Fichtenspan rot färben. Es löst sich schwarzbraun in Alkalien, aber nicht in Carbonaten, enthält also wahrscheinlich phenolische OH-Gruppen. Die Zus. ist wahrscheinlich 3 Pyrrol + 5 Chinon oder 4 Pyrrol + 7 Chinon. Vermutlich ist auch das Mol. des Pyrrolschwarz von derselben Größenordnung. Bei der Einw. von 1,4-Naphthochinon auf Pyrrol entstehen violett-schwarze Nadelchen. Dieselben haben anscheinend die Zus. 1 Pyrrol + 3 Naphthochinon. Läßt man auf Pyrrol in Eg. eine geringere Menge von Perhydrool einwirken, als zur B. von Pyrrolschwarz notwendig ist, so erhält man durch Fällen mit Soda ein schwarzes Prod. u. aus der Mutterlauge durch Ausäthern eine Verb. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O (?). Nadeln aus Bzl. F. gegen 136°. Wird gegen 200° an der Luft schwarz und entwickelt Dämpfe, die die Fichtenspanrk. geben. Die wss. Lsg. gibt mit Oxydationsmitteln einen schwarzen Nd. (Gazz. chim. ital. 50. I. 128—38. Februar.) POSNER.

Ludwig Wolff und Ernst Thielepape, *Alkylierung von Pyrazolonen mittels Natriumalkoholat*. Die Anwendung der N-Abspaltung aus Hydrazonen mit Natriumäthylat (LIEBIGS Ann. 394. 86; C. 1913. I. 249) auf Pyrazolone ergibt, wie er-

wartet, N-Abspaltung unter Sprengung des Fünfringes. Daneben läuft aber noch eine zweite Rk., die jetzt näher untersucht wird und sich als Alkylierung des Pyrazolons erweist. Aus 3-Methylpyrazolon (I.) bildete sich beim Erhitzen mit Natriumäthylat *n*-Buttersäure und 3,4-Dimethylpyrazolon (II.). Durch Wahl der Temp. hat man es in der Hand, Spaltung oder Alkylierung vorwiegen zu lassen. 3-Methylpyrazolon wird durch langes Erhitzen mit Alkoholat auf 230° fast vollständig in 3-Methyl-4-alkylpyrazolon verwandelt. So ließ sich CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> u. C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> einführen. Mit steigender Temp. tritt die Alkylierung zurück zugunsten der Ringspaltung. Es ist wichtig, ganz wasserfreies Alkoholat zu verwenden. Bei Verwendung von feuchtem Propylalkohol fand an Stelle der Propylierung Verknüpfung zweier Pyrazolkerne zu dem *Pyrazolyypyrazolon* (III.) statt. 1-Phenyl-3-methylpyrazolon (IV.) wurde bei niederer Temp. durch NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in die Bis-Verb. (V.) übergeführt u. als solche äthylirt (VI.). Bei 3,4-Dimethylpyrazolon (II.) war keine nennenswerte Einw. des Natriumäthylats festzustellen. Auch ein Pyrazol wurde untersucht. 3,5-Dimethylpyrazol (VII.) lieferte anscheinend die einfach äthylirte Bis-Verb. (VIII.).



Versuche. 3-Methylpyrazolon wird durch Natriummethylat bei 220° (15 Stdn.) und dann bei 250° (9 Stdn.) zu 41% *n*-Buttersäure und zu 39% 3,4-Dimethylpyrazolon, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub> (II.), umgesetzt. Krystalle aus W. F. 267—268°. Analog entsteht mit Natriumäthylat 3-Methyl-4-äthylpyrazolon, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub> (Krystalle aus W. oder verd. A., F. 229°), u. mit Natriumpropylat 3-Methyl-4-propylpyrazolon, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub> (F. 206 bis 207°). Bei Verwendung von feuchtem Propylalkohol entstand das schon bekannte *Pyrazolyypyrazolon*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>4</sub> (III.), vom F. 259°. — *Bis-1-phenyl-3-methylpyrazolon* (V.). Aus 1-Phenyl-3-methylpyrazolon und NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bei 170—190°. Bei 300° noch nicht geschm. — *Bisphenylmethyläthylpyrazolon*, C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (VI.). Entsteht neben vorstehender Verb., besonders bei höherer Temp. (220°). Krystalle. F. 149—150°. — *Verb.* C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub> (VIII.?). Aus 3,5-Dimethylpyrazol und NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bei 250°. Krystalle aus A., F. 253°, l. in h. W., A., Chlf. und Mineralsäuren, wl. in k. W. und Bzl., unl. in Ä. und Alkalien. — Pikrat. F. 224—226° unter Zers. (LIEBIGS Ann. 420. 275—84. 26/8. [7/3.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Francesco Cherchi, Über die Bildung des 3-Methyl-4-benzyl-5-pyrazolons. Die β-Ketosäureester reagieren bei der KNORRSchen Pyrazolonsynthese in erster Phase gewöhnlich in der Ketoform, zuweilen aber auch in der Enolform. Vf. untersucht das Verhalten des α-Benzyl- und α-Dibenzylacetessigsäuremethyl- und -äthylesters gegen Hydrazinhydrat und findet, ebenso wie dies GIUA (Gazz. chim. ital. 46. II. 61; C. 1916. II. 660) mit Phenylhydrazin beobachtet hat, daß die Benzylacetessigester in wss.-alkoh. Lsg. bei Ggw. von etwas Eg. das betreffende Pyrazolon liefern, während Dibenzylacetessigsäuremethyl- und -äthylester nicht mit Hydrazinhydrat reagiert. 3-Methyl-4-benzyl-5-pyrazolon, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub> (Formel nebenstehend). Nadeln aus A. F. 228—229°, swl. in W. 100 ccm der gesättigten alkoh. Lsg. enthalten bei 17° 1,35 g, ll. in h. A. und h. Eg., wl. in Ä., Bzl., Chlf. — NaC<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>. Amorphes Pulver, l. in W. u. A. — Pikrat, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>.

Gelbe Nadeln aus A. F. 154,5°, sl. in A. und Aceton, wl. in k. W. und Bzl. — *Acetyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrazolon*,  $C_{11}H_{11}ON_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Nadeln aus A. oder Bzl. F. 128—129°, wl. in k. W., sl. in h. Aceton und Chlf. — *Äthyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrazolon*,  $C_{11}H_{11}ON_2 \cdot C_2H_5$ . Mit  $C_2H_5J$  und  $NaOC_2H_5$ . Prismen aus A. F. 177°, ll. in sd. A. und Chlf., wl. in Bzl. (Gazz. chim. ital. 50. I. 120—27. Februar. Sassari. Lab. f. allgem. Chemie d. Univ.)

POSNER.

Ernst Späth und Philipp Sobel, *Neue Synthesen des Hordenins*. Der Versuch einer Synthese des *Hordenins*,  $C_8H_8(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2)_2$ , über *p*-Bromanisol (+ Mg + Dichloräther)  $\rightarrow \alpha$ -[*p*-Methoxyphenyl]- $\alpha$ -äthoxy- $\beta$ -chloräthan (+ Dimethylamin)  $\rightarrow \alpha$ -[*p*-Methoxyphenyl]- $\alpha$ -äthoxy- $\beta$ -dimethylaminoäthan scheiterte daran, daß bei kurzer Einw. von HJ auf letztere Verb. wohl ein basischer, doch mit Hordenin nicht identischer Körper entstand, bei längerem Kochen aber der N unter B. nichtbasischer Prodd. als Amin abgespalten wurde. Dagegen glückte die Synthese auf dem Weg *p*-Anisylbromid (+ Brommethyläther + Na)  $\rightarrow \alpha$ -[*p*-Methoxyphenyl]- $\beta$ -methoxyäthan (+ HBr)  $\rightarrow \alpha$ -[*p*-Oxyphenyl]- $\beta$ -bromäthan (+  $(CH_3)_2NH$ )  $\rightarrow$  Hordenin. Eine weitere Darstellungsmöglichkeit für  $\alpha$ -[*p*-Oxyphenyl]- $\beta$ -methoxyäthan ist die B. über Anisaldehyd  $\rightarrow$  *p*-Methoxyzimtsäure [+ Br + sd. Sodalsg.]  $\rightarrow \alpha$ -[*p*-Methoxyphenyl]- $\beta$ -bromäthylen, das beim Erhitzen mit Na-Methylal ein leicht trennbares Gemisch von  $\alpha$ -[*p*-Methoxyphenyl]- $\beta$ -methoxyäthylen u.  $\beta$ -Methoxyphenylacetylen liefert; ersteres geht durch katalytische Hydrierung in  $\alpha$ -[*p*-Methoxyphenyl]- $\beta$ -methoxyäthan über, letzteres wird durch Erhitzen mit methylalkohol. Kali in weitere Mengen  $\alpha$ -[*p*-Methoxyphenyl]- $\beta$ -methoxyäthylen übergeführt.

*p*-Bromphenol, Kp.<sub>13</sub> 127—132°, gibt mit NaOH u. Dimethylsulfat *p*-Bromanisol, dessen Organomagnesiumverb. bei -15° mit 1,2-Dichloräthyläther reagiert; aus dem Reaktionsprod. dest. im Vakuum ein Gemisch, das  $\alpha$ -[*p*-Methoxyphenyl]- $\beta$ -chloräthylen,  $CH_2O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CHCl$ , enthält; letzteres entsteht auch, wenn man *p*-Methoxyzimtsäure mit alkal. Hypochloritlsg. behandelt u. die entstandene *p*-Methoxyphenylchlorformylsäure mit W. im Rohr 3 Stdn. auf 160° erhitzt; farblose, anisartig riechende Fl., Kp.<sub>19</sub> 137—140°. 5-stdgs. Erhitzen des Prod. aus *p*-Anisylmagnesiumbromid u. Dichloräther mit Dimethylamin im Rohr auf 100° führt zur B. von  $\alpha$ -[*p*-Methoxyphenyl]- $\alpha$ -äthoxy- $\beta$ -dimethylaminoäthan,  $CH_2O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_2)_2$ , schwach aminartig riechendes Öl, Kp.<sub>14</sub> 152—153°.  $2C_{15}H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ , Krystalle.

$\alpha$ -[*p*-Methoxyphenyl]- $\beta$ -methoxyäthan,  $C_{10}H_{14}O_2 = CH_2O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$ , entsteht aus Anisylbromid u. Brommethyläther mit Na in Ä. durch 12-stdg. Stehen u. 2-stdg. Kochen (neben Di-*p*-dimethoxydibenzyl, F. 126—127°); Ausbeute 48%; farblose Fl., Kp.<sub>13</sub> 119—121°. Gibt bei 2 stdg. Erhitzen mit kaltgesättigter HBr im Rohr auf 100°  $\alpha$ -[*p*-Oxyphenyl]- $\beta$ -bromäthan,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ ; schwach anisartig riechende, farblose Nadeln (aus Lg.), F. 89—91°; ll. in KOH, ruft Ekzeme hervor. Liefert bei 2 $\frac{1}{2}$ -tägigem Stehen mit wasserfreiem Dimethylamin im Rohr in Kältemischung *Hordenin*,  $C_{10}H_{16}ON$  (Prismen aus Ä., F. 117—118°), Rohausbeute 82%. — *p*-Methoxy- $\alpha$ -bromstyrol,  $C_9H_9OBr$ , wird aus *p*-Methoxyzimtsäure durch Einw. von Br in Chlf., dann Erhitzen mit Sodalsg. erhalten; reagiert mit Na-Acetat nur langsam, gibt mit Na-Methylat in absol.  $CH_3OH$  im Rohr bei 160—170° (6 Stdn.) ein Gemisch von  $\alpha$ -[*p*-Methoxyphenyl]- $\beta$ -methoxyäthylen u. *p*-Methoxyphenylacetylen, aus dem sich letzteres durch Fällen der alkoh. Lsg. mit alkoh. ammoniakal. Silberlsg. abscheiden läßt. Das  $\alpha$ -[*p*-Methoxyphenyl]- $\beta$ -methoxyäthylen,  $C_{10}H_{14}O_2$ , Kp.<sub>16</sub> 140 bis 145°, liefert beim Schütteln mit 5%ig. Palladium-Bariumsulfat u. verd. was. Na-Acetalg. in H unter Druck  $\alpha$ -[*p*-Methoxyphenyl]- $\beta$ -methoxyäthan, Kp.<sub>14</sub> 121 bis 123°. (Monatshefte f. Chemie 41. 77—90. 14/7. [8/1.\*] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) HÖ.

S. Partos, *Berichtigung zur Mitteilung „Über einen neuen hämatinartigen kristallisierten Körper“*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 105. 49; C. 1920. III. 197.) Wo in der früheren Abhandlung  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  als Reduktionsmittel erwähnt ist, ist  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  gemeint. (Biochem. Ztschr. 110. 216. 4/10.)  
SPIEGEL.

Karl Freudenberg, *Über Gerbstoffe*. 6.: Bruno Fick, *Chebulinsäure (II.)* (5. Mitt. über Gerbstoffe s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1416; C. 1920. III. 714; I. Mitt. über Chebulinsäure s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1238; C. 1919. III. 269.) Daß in dem Spaltgerbstoff, wie schon früher vermutet wurde, in der Tat eine Digalloylglucose vorliegt, wird durch die Ergebnisse der Elementaranalysen des Spaltgerbstoffs und seines Acetats, durch das Mol.-Gew. in Aceton und durch den Abbau mit Tannase endgültig bewiesen. Die Übereinstimmung des ebullioskopisch gefundenen Mol.-Gew. mit der auf rein chemischem Wege gefundenen Zahl beweist die Anwendbarkeit des physikalischen Verf. auf Gerbstoffe überhaupt. Da die Digalloylglucose im Gegensatz zu 1-Galloyl- $\beta$ -glucose (E. FISCHER u. BERGMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1798; C. 1919. I. 152) von Emulsin, Phaseolunatase u. Hefeauszug nicht angegriffen wird, liegt vielleicht ein Derivat der  $\alpha$ -Glucose vor; wahrscheinlich ist die 1-Stellung des Zuckers von der Spaltsäure besetzt. Die Spaltsäure besitzt nach der Zus. ihrer kristallisierenden Salze die Formel einer zweibasischen Säure  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_{11}$ ; das Vorhandensein einer dritten, schwächer sauren Gruppe könnte auf Grund der Titration gegen Lackmus angenommen werden. Bei der Dest. unter vermindertem Druck entsteht Pyrogallol. Nimmt man an, daß die Spaltsäure sich mit der Digalloylglucose unter Austritt von  $2\text{H}_2\text{O}$  vereinigt, so ergibt sich für Chebulinsäure die auf die in der Literatur mitgeteilten Analysendaten gut stimmende Formel  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_{33}$ ; das titrimetrisch und ebullioskopisch ermittelte Molekulargewicht der Chebulinsäure steht mit dieser Formel im Einklang. Jedoch ist die Möglichkeit, daß der Spaltsäure nur das halbe Mol.-Gew. zukommt, nicht ausgeschlossen. Auch die Annahme, daß ein Gemisch von  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_8$  und  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_9$  vorliegt, würde mit dem Mengenverhältnis der bei der Hydrolyse der Chebulinsäure entstehenden Abbauprod. gut in Einklang zu bringen sein. Schließlich muß mit dem Vorhandensein eines dritten, leicht abspaltbaren Gallussäurerestes im Molekül der Chebulinsäure gerechnet werden.

Beim Abbau der Chebulinsäure durch Kochen mit W. wurden 0,56 Mol. Digalloylglucose, 0,83 Mol. Gallussäure und 0,35 Mol. Spaltsäure erhalten. Die fehlende Glucose (0,44 Mol.) dürfte mit den Resten der Gallussäure (0,06 Mol.) u. der Hauptmenge der Spaltsäure (0,65 Mol.) in dem amorphen Tl.-Nd. enthalten sein, der beim Neutralisieren der Hydrolysenfl. mit Thalliumdicarbonat entsteht. Chebulinsäure spaltet bei  $100^\circ$  in W. kein  $\text{CO}_2$  und keine flüchtige Säure ab. Ein kristallinisches Na-Salz entsteht unter den von W. RICHTER (Arb. a. d. Pharm. Inst. Berlin 9. 85; C. 1913. I. 1820) angegebenen Bedingungen nicht. — *Digalloylglucose*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_{14}$ . Nadelchen mit 15,32%  $\text{H}_2\text{O}$  aus W. Mol.-Gew. in sd. Aceton 475, berechnet 484. Löst sich in  $\text{NH}_3$  mit roter Farbe, die sofort in Gelb umschlägt und beim Schütteln wiederkehrt. Die sehr schwache KCN-Rk. ist vermutlich auf abgespaltene Gallussäure zurückzuführen. Der in der beim Hamamelitannin beschriebenen Weise (vgl. FREUDENBERG und PETERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 955; C. 1920. III. 149) mit Tannase durchgeführte Abbau von 1 g lieferte eine Lsg., zu deren Neutralisation 42,6 ccm 0,1-n. Lauge erforderlich waren; der Überschuß von 1,5 ccm über die berechnete Menge wird wieder von den Phenolhydroxylen bestritten. Die gefundenen Mengen von 69,4% wasserfreier Gallussäure u. 34,4% Glucose stehen in guter Übereinstimmung mit den Zahlen, die bei der Aufarbeitung eines synthetischen Gemisches von 70,2 Tln. Gallussäure und 37,2 Tln. Glucose erhalten wurden. In beiden Fällen blieb höchstens 0,5% gerbstoffartiger Rückstand zurück, für dessen Entstehung der Luftsauerstoff verantwortlich zu machen ist. —

*Di-(triacetylalloyl)-triacetylglucose*,  $C_{88}H_{38}O_{23}$ . Durch Acetylierung des Gerbstoffs nach E. FISCHER und BERGMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1797; C. 1919. I. 152) mit Essigsäureanhydrid und Pyridin. Nadeln aus  $CH_3OH$  oder A., F. 177 bis 179° (unkorr.); ll. in Aceton und Eg., wl. in Ä. u.  $CCl_4$ .  $[\alpha]_D$  in Aceton = +40,7° ( $\pm 1^\circ$ ). — *Spaltsäure*. Die aus den Salzen in Freiheit gesetzte Säure ist eine zerreibbare hygroscopische M., die mit Brucin in  $CH_3OH$  oder A. ein aus W. in Spießen krystallisierendes Brucinsalz liefert. Das bei 100° unter 15 mm über  $P_2O_5$  getrocknete Salz besitzt die Zus.  $C_{14}H_{14}O_{11}(C_{23}H_{23}O_4N_2)_2$ . Färbt sich bei 200° dunkel, F. unter Zers. ca. 250°, swl. in W. und Alkoholen. — *Tl-Salz*,  $C_{14}H_{14}O_{11}Tl_2$  (bei 100° unter 15 mm über  $P_2O_5$ ). Farblose Spieße aus Wasser. Verss., die Spaltsäure zu acetylieren, methylieren oder carbomethoxylieren, verliefen ergebnislos, ebenso die Einw. von Säuren und Alkalien. In wss. Lsg. wird die Säure von Fasertonerde aufgenommen und von Aceton aus der Adsorptionsverb. nicht herausgelöst. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1728—36. 16/10. [24/7.] Kiel, Chem. Inst. d. Univ.) RICHTER.

P. A. Levene und M. Yamagawa, *Geschwindigkeit der Hydrolyse von Phosphorsäureestern von Zuckerabkömmlingen*. Um einen Einblick in die Beständigkeit und das sonstige Verh. der phosphorsäurehaltigen Stoffe des Organismus der Mono- u. der Polynucleotide, zu ermöglichen, wurde die Verseifungsgeschwindigkeit einiger Phosphorsäureester von Zuckerabkömmlingen in 10%ig. Lsg. durch 0,1-n.  $H_2SO_4$  bei 100° untersucht. Diese Hydrolysen verlaufen monomolekular. Es ergaben sich folgende Geschwindigkeitskonstanten: für den *Phosphorsäureester des  $\alpha$ -Methylglucosids*  $K_1 = 22 \cdot 10^{-3}$ , des  *$\beta$ - $\gamma$ - $\epsilon$ -Trimethylglucosids*  $K_2 = 43 \cdot 10^{-3}$ , der  *$\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ - $\epsilon$ -Diacetonglucose*  $K_3 = 56 \cdot 10^{-3}$ , der  *$\alpha$ - $\beta$  Monoacetonglucose*  $K_4 = 44 \cdot 10^{-3}$ , einer isomeren  *$\alpha$ - $\beta$  Monoacetonglucose*  $K_5 = 58 \cdot 10^{-3}$ , und der  *$\zeta$ -Benzoyl  $\alpha$ - $\beta$ -monoacetonglucose*  $K_6 = 18 \cdot 10^{-3}$ . Die Erwartung, daß die Stellung der Phosphorsäure auf die Hydrolysegeschwindigkeit von ausschlaggebender Bedeutung sein würde, wurde nicht erfüllt. Indessen üben sowohl diese Stellung als auch die Natur der Substituenten einen Ausfluß aus. (Journ. Biol. Chem. 43. 323—38. Sept. [20/6.] ROCKEFELLER-Inst. medic. research.) J. MEYER.

M. Yamagawa, *Hydrolyse von Nucleotiden*. (Vgl. LEVENE und YAMAGAWA, Journ. Biol. Chem. 43. 323; vorst. Ref.) Es wurde die Hydrolysegeschwindigkeit mehrerer biologisch wichtiger Phosphorsäureester durch 0,1-n.  $H_2SO_4$  bei 100° bestimmt. Die Rkk. verlaufen monomolekular. Die *Geschwindigkeitskonstanten* ergaben sich für *Nucleinsäure* zu  $130 \cdot 10^{-3}$ , für *Guanosinphosphorsäure* zu  $177 \cdot 10^{-3}$ , für *Adenosinphosphorsäure* zu  $166 \cdot 10^{-3}$ , für *Uridinphosphorsäure* zu  $480 \cdot 10^{-3}$ , für *Inosinsäure* zu  $470 \cdot 10^{-3}$  u. für *Hexothymidindiphosphorsäure* zu  $726 \cdot 10^{-3}$ . (Journ. Biol. Chem. 43. 339—53. Sept. [28/6.] ROCKEFELLER Inst. f. medic. research.) J. MEY.

## E. Biochemie.

Alfred J. Lotka, *Analytische Bemerkungen über einige rhythmische Beziehungen in organischen Systemen*. Bei einer Übertragung chemisch-kinetischer Betrachtungsweisen auf biologische Erscheinungen stellte es sich heraus, daß gewisse biologische Vorgänge rhythmisch verlaufen und ungedämpften Charakter tragen. Es wird versucht, diese Erscheinungen kinetisch-mathematisch zu behandeln. (Proc. National Acad. Sc. Washington 6. 410—15. Juli. [20/5.] Brooklyn.) J. MEYER.

## 2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

F. Duysen, *Über die Keimkraftdauer einiger landwirtschaftlich wichtiger Samen*. Wenn unsere Getreidearten den zur Atmung nötigen Sauerstoff ungehindert erhalten, sind sie viel lebenszäher, als man allgemein bisher annahm. Verss., das Alter strittiger Weizenproben aus der Keimenergie und den Keimprozenten zu bestimmen, sind mißlungen. Ob sich aus der ziemlich großen Zahl keimfähiger, also

noch lebender Körner älterer Jahrgänge Pflanzen entwickeln, will Vf. durch Topf- und Feldverss. prüfen. (Ill. Landw.-Ztg. 39. 282—83; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 49. 340—43. Sept. Ref. G. METGE, Berlin.)

VOLHARD.

Th. Pfeiffer und A. Rippel, unter Mitwirkung von Charlotte Pfothenhauer, *Über den Einfluß von Durstperioden auf das Wachstum der Pflanzen*. Die Versuchspflanzen haben bei einem dauernd möglichst gleichmäßigen Wassergehalt des Bodens höhere, bzw. zum mindesten keine wesentlich geringeren Erträge geliefert, als wenn Durstperioden mit entsprechend größeren Wassergaben regelmäßig wechselten; wahrscheinlich verhalten sich alle Kulturpflanzen gleichartig. Vorübergehende Trockenheit des Bodens verursacht bei den einzelnen Pflanzenarten verschiedene hohe Schädigung, sofern der volle Wasserersatz immer erst nach Erreichung einer bestimmten unteren Grenze der Bodenfeuchtigkeit stattfindet, entsprechend dem verschiedenen Anpassungsvermögen an die Trockenheit. In der Empfindlichkeit stehen zuerst die Sandbewohner Lupine u. Spargel, dann folgen Gerste und Hafer. Der Wasserverbrauch pro Gramm Bodensubstanz ist bei Einschaltung von Durstperioden geringer, was umso deutlicher hervortritt, je besser sich die Wasserverdunstung der verschiedenen Pflanzen dem jeweiligen Wasservorrat anzupassen vermag. (Landw. Vers.-Stat. 96. 353—63. August. Breslau, Versuchsstation.) VOL.

Rud. Seeliger, *Über einige physiologische Wirkungen des Osmiumtetroxyds*. Verwendet wurden  $\frac{1}{88}$ , bis  $1\frac{1}{2}\%$ ig.  $OsO_4$ -Lsgg. Das Weizenkorn erträgt verhältnismäßig hohe Konz.  $OsO_4$  mehrere Stdn., ohne abgetötet zu werden, dagegen wirken schon niedrige Konz. bei gleicher Einwirkungszeit schädlich. Die Schädigung äußert sich: 1. in einer Verzögerung der Keimung. Osmierte Weizenkörner können mehrere Tage, ja 2 bis 3 Wochen scheintot im Keimbett liegen, ehe sie die ersten Anzeichen beginnender Keimung zeigen. — 2. in einer Verlangsamung des Wachstums der Organe der jungen Weizenpflanze. — 3. in einer Verminderung der endgültigen Größe dieser Organe (Verzweigung). — Im Gegensatz zu den Zellen des ruhenden Weizenembryos sind Parenchymzellen der roten Rübe hochgradig empfindlich. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 38. 176—84. 23/6. [22/4.] Naumburg a. S., Zweigstelle d. biolog. Reichsanstalt.)

RAMMSTEDT.

Bertram Feuer und F. W. Tanner, *Die Einwirkung von ultravioletem Lichte auf hefeähnliche Pilze*. I. Bei den mit 30 verschiedenen Hefestämmen ausgeführten Verss. wurde die betreffende Hefe in Dextrose-Agarkultur mit W. aufgeschlämmt und in offener Petrischale bestimmte Zeitlang den Strahlen einer Quarzquecksilberlampe bei  $37^\circ$  ausgesetzt. Darauf 3 Tage bei  $37^\circ$  im Brutschrank halten. Die bei den einzelnen Hefen durch die Bestrahlung erfolgte Abtötung ist nach Minuten tabellarisch zusammengestellt. Vf. wollen die Methode zu einer quantitativen ausbauen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 12. 740—41. August. [26/3.] Urbana, Ill. Wasserwerk.)

GRIMME.

Fritz Verzár und Josef Bögel, *Weitere Untersuchungen über Stoffwechselregulierung bei Bakterien*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 91. 1; C. 1919. I. 97.) Teil IV. Säure- und Alkalibildung bei verschiedenen Bakterien. Ganz ähnlich wie beim *Bac. coli* erfolgt der zeitliche Ablauf auch bei *Bac. paratyphi B* und *Bac. proteus X 19*, nur liegen das Säuremaximum und die Zuckerkonz., die bereits nach B. von Säure auch solche von Alkali gibt, bei ihnen niedriger als bei jenem. *Streptoc. hämolyticus* bildet aus Traubenzucker nur Säure, niemals Alkali. — Teil V. Der zeitliche Ablauf des Gaswechsels bei *Bac. coli* und *paratyphi*. Es wurden die Gasbildung in Traubenzuckerbouillon und der Gasverbrauch in gewöhnlicher Bouillon registriert: sie zeigen bei beiden Arten charakteristischen Verlauf. B. von Gas erfolgt gleichzeitig mit B. von Säure, bei B. von Alkali setzt starker Verbrauch von  $O_2$  ein. Zwischen Beweglichkeit (bei *Paratyphus*) und Gasbildung besteht kein nachweisbarer Zusammenhang. — Teil VI. Die Wirkung

von Alkoholen, Chloroform und Formaldehyd auf Gaswechsel und Säurebildung von *Bac. coli comm.* A. und  $\text{CH}_4\text{O}$ ,  $\text{Chlf.}$  und  $\text{CH}_2\text{O}$  verlangsamten den Gaswechsel schon in Konz., die noch weit von der ganz hemmenden Konz. entfernt sind. Die Giftwrkg. der Alkohole summiert sich mit derjenigen der aus dem Zucker gebildeten Säure; es wird ein um so geringeres Säuremaximum erreicht, je mehr von jenen vorhanden ist. Dabei tritt wieder die geringere Giftigkeit von  $\text{CH}_4\text{O}$  gegenüber A. deutlich hervor. (Biochem. Ztschr. 108. 207—19. 4/9. [18/5.] Debreczen, Inst. f. allg. Pathol. d. Univ.) SPIEGEL.

#### 4. Tierphysiologie.

Fritz Verzár und Josef Bögel, *Untersuchungen über die Wirkung von accessoriellen Nahrungssubstanzen.* Es wurde die Wrkg. von Extrakten, die an dem fettlöslichen Faktor A oder dem wasserlöslichen Faktor B reich sind, auf Organfunktionen geprüft. Als Ausgangsmaterial für A wurde Butter, für B Weizenkleie benutzt. Allgemeine Giftwrkg. war weder bei Fröschen, noch bei Säugetieren (intravenös oder subcutan) festzustellen, äußerte sich bei isolierten Organen (Herz, Darm) in Aufhebung der Kontraktionen, die aber restituiert werden können, am Nervenmuskelpräparat erst in sehr hohen Konz. oder nach tagelanger Einw. Keine Wrkg. bestand auf Drüsensekretion, Pupille u. Zuckerausscheidung des pankreasdiabetischen Hundes. Alkoh. Kleieextrakte gaben starke Gefäßkontraktion, die den wss. Extrakten nicht zukommt, Butterextrakte Gefäßerweiterung, die sich auch bei den wss. Extrakten fand. Danach scheinen an diesen Wrkgg. die Faktoren A u. B nicht beteiligt. (Biochem. Ztschr. 108. 185—206. 4/9. [18/5.] Debreczen, Inst. f. allg. Pathol. d. Univ.) SPIEGEL.

J.-E. Abelous und J. Aloy, *Verdauungshydrolysen durch mechanische Ionisation des Wassers.* Wie die Inversion des Rohrzuckers (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 1125; C. 1919. III. 488), so lassen sich auch die folgenden Spaltungen durch die Zerstäubung der Fl. steigern; *Verzuckerung der Stärke* bei  $45^\circ$  in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder von gekochtem Speichel, *Fettspaltung*, *Spaltung des Milchzuckers*, *Spaltung des Fibrins* durch  $\text{HCl}$  oder besser gekochten Magensaft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1012—14. 26/4.) SPIEGEL.

F. Honcamp und O. Nolte, *Vergleichende Untersuchungen über die Zusammensetzung und Verdaulichkeit von Friedens- und Kriegswitzen- und Roggenkleie.* Es wurde Zus. und Verdaulichkeit von Roggen- und Weizenkleien verschiedener Ausmahlung untersucht. Roggenkleie von 65%, Weizenkleie von 75% Ausmahlung ist Friedensware; im Kriege wurde die Ausmahlung bis zu 90 u. 95% gesteigert; Kleien, derartig hoch ausgemahlen, bezeichnet Vf. mit Kriegskleie. Es zeigte sich, daß die Verdaulichkeit der Kleien umso niedriger liegt, je mehr Mehl aus dem Mahlgut gezogen wurde; der Stärkewert sank infolgedessen bei Weizenkleie von 51,2 auf 40,0, bei Roggenkleie von 57,4 auf 33,4. (Landw. Vers.-Stat. 96. 121—42. Juni. Rostock, Landw. Versuchsstation.) VOLHARD.

G. Amantea, *Über die Verwendung neugeborener Albinoratten zu Demonstrationszwecken.* Neugeborene weiße Ratten eignen sich zur Demonstration der Wrkg. verschiedener Pharmaka (Strychnin, Pikrotoxin,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}_2$  usw.). (Arch. Pharmacologia sperim. 29. 119—20. 1/4. Rom, Physiol. Inst.) GUGGENHEIM.

Ercle Cerasoli, *Die orale Mineralisationstherapie der menschlichen Tuberculose vom chemischen Gesichtspunkte aus.* Es wird dargetan, daß die Verarmung des tuberkulösen Organismus an Mineralbestandteilen in letzter Linie auf der zerstörenden Wrkg. giftiger Stoffwechselprodd. beruht, u. daß eine zweckmäßige Therapie weniger die Zufuhr der in abnormer Menge ausgeschiedenen Stoffe erstreben muß, als die Anregung der darniederliegenden physiologischen Funktionen, durch welche die gebildeten Toxine zerstört oder aus dem Körper entfernt werden. (Arch. Far-

macologia sperim. 29. 139—44. 15/4. Brescia. Lab. CAFARO f. elektrochem. Analyse.) GUGGENHEIM.

**S. Marino**, *Gewöhnung an Bromdämpfe und ihre Wirkung auf das Blut*. In Kaninchenvers. ergab sich, daß Br-Dämpfe eine Verminderung der roten Blutkörperchen herbeiführen, welche mit der Größe der verabreichten Gasmenge zunimmt. Bei wiederholter Vergiftung zeigt sich eine Gewöhnung des Tieres, so daß man zur Erzielung desselben Effektes höhere Dosen anwenden muß. Wiederholte kleine Dosen verursachen Hämolyse. Die Leukocytenzahl erhöht sich bedeutend, bisweilen auf das Vierfache. Diese Leukocytose erstreckt sich bei einmaliger hoher Dosis u. bei wiederholten kleinen Dosen hauptsächlich auf die Lymphocyten, bei sehr hoher Dosis u. langer Einw. auf die Neutrophilen. (Arch. Farmacologia sperim. 29. 48. 15/1. 49—64. 1/2. Rom, Inst. f. physiol. Chemie d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Franz Schuhbauer**, *Zur physiologischen Wirkung der Kieselsäure. Die Einwirkung der Kieselsäure auf den tierischen Organismus*. Verss. mit MERCK'S Natr. silic. puriss., nach Analyse von Breest 54,69% SiO<sub>2</sub> und 32,47% Na<sub>2</sub>O enthaltend, ergaben bei Tieren Krankheitserscheinungen entsprechend den Angaben PICOTS u. bei der Sektion konstante Bilder von Schädigungen, die sich spezifisch am Duodenum zeigten. Wurde aber das MERCK'Sche Präparat neutralisiert (Verf. der „Desko“-Werke), so wurde bis zu 1 mg pro g Körpergewicht ohne jede Störung vertragen. Die schädliche Wrkg. ist daher nur auf das durch W., bezw. im Organismus gebildete freie Alkali zurückzuführen. (Biochem. Ztschr. 108. 304—8. 4/9. [2/6.] München, Biolog. Versuchsanstalt.) SPIEGEL.

**Fr. Breest**, *Zur physiologischen Wirkung der Kieselsäure. Über die Resorption der Kieselsäure*. In Übereinstimmung mit SCHUHBAUER (Biochem. Ztschr. 108. 304; vorst. Ref.) wird festgestellt, daß die Giftigkeit des Natriumsilicats auf der abspaltbaren NaOH beruht u. bei Neutralisierung fortfällt. Durch geeignete Zufuhr kann der Gehalt des Körpers an SiO<sub>2</sub> erhöht werden; durch die Neutralisation wird die Resorption erhöht. Frisch ausgefälltes Kieselsäurehydrat wurde nicht resorbiert. (Biochem. Ztschr. 108. 309—16. 4/9. [2/6.] München, Biolog. Versuchsanstalt f. Fischerei.) SPIEGEL.

**David I. Macht**, *Eine tozikologische Untersuchung einiger Alkohole, mit besonderer Berücksichtigung von Isomeren*. Die Giftigkeit der n. aliphatischen Alkohole von Methyl- bis Amylalkohol nimmt sowohl bzgl. der tödlichen Gabe für Katzen als auch bzgl. der Wrkg. auf das isolierte Froschherz u. Muskelpräparate entsprechend dem steigenden Mol.-Gew. zu. Die sek. Propyl-, Butyl- und Amylalkohole wurden weniger giftig als die entsprechenden primären gefunden. Es wird betont, daß es sich bei diesen Feststellungen lediglich um akute Vergiftung handelt, und daß die Erfahrungen beispielsweise mit CH<sub>4</sub>O auf den großen Unterschied zwischen unmittelbarer u. mittelbarer Wrkg. hinweisen; ein solcher Unterschied besteht im umgekehrten Sinne bei Benzylalkohol. (Journ. Pharm. and exp. Therapeutics 16. 1—10. Aug. [25/5.] JOHNS HOPKINS Univ.) SPIEGEL.

**Federigo Brunetti**, *Zucker in der Therapie der Stinknase*. Günstige Erfolge in der Therapie der Ozena (Stinknase) durch Applikation von Zuckerlsgg. (Arch. Farmacologia sperim. 29. 156—60. 1/5. Venedig, Bürgerspital.) GUGGENHEIM.

**Domenico Lo Monaco**, *Untersuchungen über die Eigenschaft der festen Körper, pneumophile Gase zurückzuhalten*. I. u. II. Mitteilung. Versuche mit Phosgen. Unter den im Original näher beschriebenen Versuchsbedingungen betrug die letale Dosis Phosgen für Mäuse 5—10 cem, für Kaninchen (ca. 1 kg) 15—20 cem; für Frösche und Sperlinge scheint sie bedeutend höher zu liegen. Passiert die phosgenhaltige Luft vor der Respiration eine Schicht von Stroh, Heu, Eis usw., so werden bis viermal höhere Dosen vertragen. Glatte, feste Körper, wie Kies, haben keine ent-

giftende Wrkg. (Arch. Pharmacologia sperim. 29. 3—29. u. 30—41. 15/1. 1920. [25/11.\* 1915.] Rom, Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**William Allan**, *Die Wirkung des Emetins auf Entamoeba histolytica in Stühlen*. Die Angaben über die wirksame Konz. des Emetins zeigen erhebliche Abweichungen; Vf. konnte bei Benutzung von Präparaten und Amöben verschiedener Herkunft niemals eine Beeinflussung des Aussehens oder der Beweglichkeit dieser Organismen in Stühlen bei Einw. von geringeren Konz. als 1:2000 innerhalb 1—2 Stunden feststellen, und Konz. bis 1:150 genügte bisweilen nicht, in dieser Zeit Abtötung herbeizuführen. (Journ. Pharm. and exp. Therapeutics 16. 21—33. August. [7/6.] Charlotte [North Carolina.] SPIEGEL.

**J. Joly**, *Über die lokale Anwendung des Radiums in der Therapie*. Bisher pflegte man die radioaktiven Substanzen zur Heilung von bösartigen Geschwülsten in einem mit 2—3 mm dickem Bleimantel umkleideten Rohr unterzubringen und dieses operativ in das Gewebe einzuführen. Der Bleimantel war erforderlich, um die unmittelbar am Präparat liegenden Gewebe nicht zu schädigen, er bedeutete aber Energievergeudung. Vf. schlägt vor, statt dessen die radioaktiven Substanzen in kleineren Mengen zu unterteilen u. sie in Sonden aus vergoldetem Stahl, Platin oder Gold ohne Bleimantel unterzubringen, die in zweckmäßig gleichmäßiger Verteilung in die zu behandelnde Geschwulst eingestochen werden. Die Beschickung der in die Sonden einzusetzenden Capillarröhrchen mit Radiumemanation erfolgt auf sehr bequeme Weise dadurch, daß man zunächst eine lange Capillare mit Emanation füllt, dann durch in passenden Abständen um sie herumgelegte, hintereinander geschaltete Platinspiralen, die gleichzeitig erhitzt werden, das Glas an den betreffenden Stellen zusammenfallen läßt u. darauf das Rohr in die einzelnen Teile zerschneidet. (Proc. Dublin Soc. [N. S.] 14. 290—96. 1914.) ZÖLLICH.\*

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

**J. Joly**, *Eine photoelektrische Theorie des Farbsehens*. Im Anschluß an einen von OLIVER LODGE ausgesprochenen Gedanken, daß das vom dunklen Pigment absorbierte Licht gewisse Atome zu einer Radioaktivität veranlasse und so die Lichtempfindlichkeit verursache, weist Vf. auf eine bereits früher von ihm gehegte Idee hin, daß bei der Emission von Elektronen unter dem Einfluß von Licht Elektronen ausgesandt werden, die die Lichtempfindung und bei ihrem Auftreffen auf die Zäpfchen die Farbempfindung hervorrufen. Da bekanntlich der Wirkungsbereich des Elektrons mit der Wellenzahl wächst, wäre zu erwarten, daß die Stäbchen durch violettes Licht eine andere Verteilung des Reizes erfahren müßten als durch rotes. Verss. an dem Auge eines jungen Rindes über den photoelektrischen Effekt auf die Pigmentschicht haben aber die erwartete Wrkg. nicht gezeigt. (Nature 104. 74. 1919.) LEVY.\*

**Oliver Lodge**, *Eine photoelektrische Theorie des Farbsehens*. Aus den Anschauungen JOLYS (Nature 104. 74; vorst. Ref.) u. des Vfs. läßt sich ableiten, daß das Auge für die absoluten Helligkeitswerte innerhalb weiter Grenzen kaum ein Maß besitzen kann, u. daß alle photometrischen Beobachtungen vergleichender Art sein müssen. (Nature 104. 92. 1919; Physikal. Ber. 1. 711. Ref. SCHULZ.) PFLÜCKE.

**H. Stanley Allen**, *Eine photoelektrische Theorie des Farbsehens*. Gegenüber Veröffentlichungen von JOLY und OLIVER LODGE (Nature 104. 92; vorst. Ref.), in denen eine photoelektrische Theorie des Farben sehens angeregt wird, weist Vf. darauf hin, daß es genüge, die photochemische Wrkg. in die Stäbchen oder Zäpfchen zu verlegen, wo Elektronen losgerissen werden, die eine Elektrizierung der Nervenzellen verursachen, durch die ein Impuls auf das Sensorium hervorgerufen wird. Diese Anschauung wird unter anderem durch die Tatsache gestützt, daß die Empfindlichkeitskurve des Auges für Licht verschiedener Wellenlänge

derjenigen für photoelektrische Aktivität in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge sehr ähnlich verläuft. (Nature 104. 174. 1919.) LEVY.\*

**Jules Bordet**, *Betrachtungen über die Theorien der Blutgerinnung*. Ausführliche Erörterungen, bereits zum Jubiläum von METCHNIKOFF (1914) bestimmt und durch spätere Veröffentlichungen (vgl. z. B. C. r. soc. de biologie 83. 576; C. 1920. III. 110) überholt. (Ann. Inst. Pasteur 34. 561—95. Sept. Brüssel, Inst. PASTEUR.) SP.

**F. Rosenthal** und **P. Holzer**, *Beiträge zur Chemie des Blutes bei anämischen Krankheitszuständen*. Kritische Betrachtung der Literatur und eigene Ergebnisse führen zu folgenden Schlüssen: 1. Die chemische Struktur des Blutes bietet bei schweren anämischen Krankheitszuständen, bzgl. des Cholesterins, der Cholesterinester u. der Jodzahl keine charakteristischen Abweichungen. — 2. Nach Splenektomie beim Menschen wird trotz wesentlicher Besserung des Blutbefundes der Gehalt der Blutkörperchen und des Serums an ungesättigten Fettsäuren nicht auffallend im Sinne eines kritischen Abfalles beeinflußt; die Jodzahl im Blute ist der Intensität des toxischen Blutzerfalles nicht parallel. — 3. Nach der genannten Operation steigt entsprechend den Erfahrungen im Tiervers. der Gehalt des Blutes an Gesamtfett und Gesamtcholesterin deutlich an; dies betrifft ständig das Serum, zuweilen auch die Erythrocyten. — 4. In der Milz bei schweren Anämien sind jodbindende Fettsäuren nicht vermehrt. — 5. Die roten Blutkörperchen bei perniziösen Anämien sind frei von Cholesterinestern. — 6. Dem starken Schwunde an Fett in der Milz bei schweren Anämien geht entsprechende Verminderung des Cholesterins nicht parallel. — 7. Bei der Lipoidnephrose können die roten Blutkörperchen an dem charakteristischen infiltrativen Prozeß mit Cholesterinestern teilnehmen. An der Cholesterinämie im Serum sind freies u. gebundenes Cholesterin im n. Verhältnis beteiligt. (Biochem. Ztschr. 108. 220—34. 5/9. [20/5.] Breslau, Mediz. Klinik der Univ.) SPIEGEL.

**J. Jacobson**, *Verwandtschaft des Benzylalkohols zu Diastasen und Toxinen*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 525; C. 1920. III. 678.) 0,4 Benzylalkohol hemmt in einem Milieu von Diastase und Eiwießkörpern die Fermentwrkg. vollkommen, ohne die Eiwießkörper zu fällen oder zu koagulieren. Dasselbe gilt für Tetanustoxin. (C. r. soc. de biologie 83. 1054—56. [17/7.] Paris, Med. Fak.) MÜ.

**B. Kraus**, *Über die Toxine und Antitoxine des Cholera vibrio und anderer Vibrionen*. Die Cholera vergiftung ist eine durch die Toxine der Cholera vibrien bedingte Toxikose. Das Antitoxin vermag die Gifte nicht nur in vitro zu neutralisieren, sondern entfaltet auch bei Wahl der entsprechenden Versuchstiere eine Heilwrkg.; es wirkt aber nicht nur gegen das fertige Gift, sondern ist auch imstande, die Infektion mit lebenden Vibrionen im Heilver. günstig zu beeinflussen. Dasselbe Gift wird demnach auch im Organismus erzeugt und bildet das pathogenetische Agens. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 1046—48. 16/9. Buenos Aires, Departamento Nacional de Higiene.) BORINSKI.

**A. Calmette** und **C. Guérin**, *Neue Experimentaluntersuchungen über die Schutzimpfung der Rinder gegen Tuberkulose*. Die fortgesetzte Züchtung des Rindertuberkelbacillus auf Glyceringallenährböden liefert eine Rasse, die keine Tuberkulose erzeugt, vielmehr vom Organismus der Rinder und anderer für das Tuberkelvirus empfänglicher Tiere anstandslos vertragen wird. In geeigneten Mengen intravenös injiziert, verleiht sie Rindern eine Toleranz gegen den virulenten Bacillus sowohl bei direkter Probeimpfung als bzgl. der Ansteckung in infizierten Ställen. Diese Toleranz überdauert nach einmaliger Injektion nicht 18 Monate, kann aber durch die jährlich wiederholte, völlig unschädliche Schutzimpfung dauernd erhalten werden. — Der in beschriebener Weise gezüchtete Rindertuberkelbacillus ist auch für den Menschen unschädlich. (Ann. Inst. Pasteur 34. 553—60. Sept.) SPIEGEL.

**F. Jessen**, *Zur Vorbeugung und Behandlung der Grippe und verwandter Zustände*. Aus dem Blute Grippekranker wurde ein Diplocoecus gezüchtet, der grampositiv ist u. auf Agar in Form eines aluminiumartig glänzenden dünnen Häutchens wächst, das weder das Bild des Pneumokokken-„Schleiers“, noch die dicke Schicht von Staphylokokken darstellt. Blut von mit diesem Coccus infizierten Tieren, zu geeigneter Zeit entnommen, aufgeschossen und sehr stark verd., wird als *G. A. K.* (Grippeantikörper) zu 0,15 ccm in die Haut eingerieben. Damit wurden gute prophylaktische Erfolge erreicht und nach Anwendung bei den ersten Grippeerscheinungen niemals schwere Erkrankungen beobachtet, Nachkrankheiten überstandener Grippe zum Verschwinden gebracht. Gesunde Personen zeigten niemals irgendeine Einw., viele andere örtliche Rkk. in Form von Neuralgien, rheumatischen Erscheinungen, Magen-Darmsymptomen, die aber bald verschwanden. Nur zweimal wurden an Anaphylaxie erinnernde Bilder ohne Urticaria mit heftigsten Muskelschmerzen beobachtet. (Zentralblatt f. inn. Med. 41. 690—92. 2/10. Davos, Waldsanatorium.) SP.

**Anton Maria Marx**, *Neue Methoden zur Differenzierung kleinster Blutspuren mittels der Uhlenhuthschen Serumpräzipitinreaktion und Untersuchungen über die Wirkung von Kokto-Antiserum auf gekochtes, koaguliertes Muskeleiweiß*. Durch Injektion von nativem und gekochtem Muskelpreßsaft erzeugte Vf. sein Antiserum. Das erstere ergab starke Präcipitürk. Auf 100° erhitzter Preßsaft erzeugte kein präcipitierendes Antiserum, auf 70° erhitzter ein Antiserum, das zwar Blutserum, aber kein Muskeleiweiß präcipitierte. Mit einem Präcipitin, das durch koaguliertes Eiweiß erzeugt ist, gibt koaguliertes Eiweiß keine Rk. (Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öff. Sanitätsw. 59. 149—76. Prag, Dtsch. Univ.) WEISBACH.\*\*

**H. H. Dale**, *Die biologische Bedeutung der Anaphylaxie*. Zusammenfassende Übersicht (Croonian Lecture 29/5. 1919) über die Entw. der Anaphylaxie und besonders über die Verss., die die Spezifität des Antigenkörpers gegenüber nahe verwandten, selbst stereomeren Stoffen betreffen. Die Anaphylaxiestudien können zur Aufklärung auch über die Gifte im allgemeinen führen. (Proc. Royal Soc. London Serie B. 91. 126—46. 1/3. 1920. [21/10. 1919.]) SPIEGEL.

**E. Freudenberg**, *Über den Einfluß der Molke auf das Darmepithel*. VI. Mitteilung. Kolloidfreie Molke wurde mit Kohle als Adsorptionsmittel gewonnen. Zusatz von Ä. bewirkt ohne Störung der Eiweißresorption fast quantitativen Übergang des Milchzuckers in das Filtrat, dem späterhin aber zur Wiederherst. des osmotischen Drucks noch Milchzucker zugefügt wurde. Das so aus Labmolke gewonnene Präparat, als „Kohlemolke“ bezeichnet, enthält von Verunreinigungen bedeutungslose Mengen von Sulfaten und Chloriden bei geringer Aciditätserhöhung. Gegenüber Milch und Tonzellenserum waren Eralkalien und Phosphorsäure, sowie gel. Kalk stark vermindert. Citronensäure ist noch teilweise vorhanden, Rest-N 0,004% (Jahrb. f. Kinderheilk. 91. 201—6. Heidelberg, Kinderklinik; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 2. 501. Ref. FRANKENSTEIN.) SPIEGEL.

**J. C. Baker** und **B. S. Breed**, *Reaktion der Milch in Beziehung zur Gegenwart von Blutzellen und spezifischen bakteriellen Infektionen des Euters*. (Vgl. VAN SLYKE u. BAKER, Journ. Biol. Chem. 40. 345. 357; C. 1920. IV. 591.) Die Ansicht, daß verminderte Acidität von frischer Milch dem direkten Eintritt von Blutserum bei der Sekretion zuzuschreiben ist, wird gestützt durch Darlegung, daß sie in Übereinstimmung steht mit den gleichzeitigen Veränderungen der Zus., mit den H-Konz. von n. Milch und Blutserum und deren Gehalten an CO<sub>2</sub>. Ein weiterer Beweis wird durch den Nachweis von *Fibrin* in derartiger Milch erbracht, das sich in n. Milch nicht findet. Dagegen spricht aber die Tatsache, daß keine Glucose in Milch der fraglichen Art nachgewiesen werden kann, auch in Fällen, wo sie bei Richtigkeit der obigen Ansicht in merklicher Menge auftreten würde. Auf Grund neuer Unterss. und histologischer und physiologischer Erwägungen gelangen

Vf. zu der neuen Ansicht, daß die Infektion den Eintritt eines serösen Exsudats eher aus der Lymphe als aus dem Blute herbeiführt. Jedenfalls ergibt sich, daß die Veränderungen der Sekretion mit einem vermehrten Eintritt von Leukocyten in die Alveolen verknüpft sind. Auch scheint eine vermehrte Zerstörung des Drüsenepithels dabei vorzuliegen. (Journ. Biol. Chem. 43. 221—35. Aug. [15/6.] Geneva, New York Agric. Exp. Station.)

SPIEGEL.

Leon Asher, *Der gegenwärtige Stand der Lehre von der inneren Sekretion*. Übersichtsreferat. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 1028—30. 9/9. 1056—57. 16/9. Bern, Physiol. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

## 6. Agrikulturchemie.

P. Busnov, *Die Entkalkung des Bodens durch den Einfluß  $SO_2$ -haltiger Rauchgase*. Die Entkalkung des Bodens ist bei der Schädigung der Pflanzen durch  $SO_2$ , nur eine sekundäre Erscheinung, nicht die Hauptursache, wie WIELER in seinem Buch behauptet. (Pflanzenwachstum und Kalkmangel im Boden, Berlin 1912, bei BORNTRÄGER.) Zum Nachweis der Schädigung sind die Kalkgehalte der Böden weit weniger zu brauchen wie die Schwefelsäuregehalte der Blätter; allgemeine Richtlinien lassen sich nicht feststellen, da die individuelle Widerstandsfähigkeit jedes Baums gegen  $SO_2$  verschieden ist. (Zentralblatt f. d. gesamte Forstwesen 1919. 11/12. Mariabrunn, Forstliche Versuchsanstalt. Sep. v. Vf.)

VOLHARD.

Margarete Wrangell, *Phosphorsäureaufnahme und Bodenreaktion*. Der Mais verwertet schwerlösliche Phosphate nur mit Hilfe saurer Rk., welche durch physiologisch saure Nebendüngung hervorgerufen werden kann. Zugabe von Kalk hebt die Wrkg. der Säure-Rk. und damit auch die  $P_2O_5$  Aufnahme vollständig auf. Senf ist bei der  $P_2O_5$ -Aufnahme weit weniger durch alkal. Rk. behindert. Der Mais nimmt  $CaO:P_2O_5$  im Verhältnis 3:1 auf, Senf verbraucht bei etwa gleichem  $P_2O_5$ -Konsum 15 Moleküle Kalk. Der  $CaO:P_2O_5$ -Faktor gestattet einen Rückschluß auf die Fähigkeit der Pflanzen,  $P_2O_5$  zu verwerten und in ursprünglich neutralem Boden nach beendetem Wachstum eine Rk.-Änderung hervorzurufen. Der Prozeß der Lsg. der Nährstoffe im Boden beruht auf abwechselnder Aufnahme von Kationen und Anionen, bezw. Wechsel von saurer und alkal. Rk. Im Anfang des Wachstums scheint beschleunigte Kationenaufnahme stattzufinden, wodurch  $P_2O_5$ -Aufnahme im zweiten Wachstumsstadium geschaffen wird. Zugabe basischer, resp. saurer Lsgg. beschleunigt die Einleitung des Ernährungsprozesses; man könnte sie als Katalysatoren bezeichnen. Durch geeignete N-Düngung ( $HNO_3$ , bezw.  $NH_3$ ) kann die Bodenrk. reguliert werden. Freie Citronensäure wird im Boden innerhalb weniger Tage zersetzt;  $CO_2$  spielt bei den Lsgs.- und Umsetzungsprozessen eine große Rolle. Diese Beobachtungen können die Deutung für folgende Erscheinungen erleichtern: Die widerspruchsvollen Resultate bei der Kalkdüngung, die Bodenmüdigkeit und den Fruchtwechsel, die Kalkempfindlichkeit einiger Pflanzen bei hohem Kalkbedürfnis, die Entstehung der Kolloide durch das abwechselnde Auftreten saurer und alkal. Rk. im Bereich der Pflanzenwurzeln. (Landw. Vers.-Stat. 96. 209—62. August 1920. Hohenheim.)

VOLHARD.

H. Kappen, *Über die Aciditätsformen des Bodens und ihre pflanzenphysiologische Bedeutung*. Vf. unterscheidet 3 charakteristische, voneinander verschiedene Formen der Bodenacidität. 1. Die saure Rk. teilt sich dem zum Ausziehen des Bodens benutzten W. mit und kann durch Titration ermittelt werden: aktive oder wirkliche Acidität, meist bedingt durch freie  $SO_3$ , schwefelsaure Tonerde, Eisensalze. 2. Beim Behandeln der Böden mit Lsgg. von echten Neutralsalzen werden diese Lsgg. sauer, Austauschacidität, bedingt durch Adsorptionserscheinungen. 3. Die dritte Form der Bodenacidität gibt sich dadurch kund, daß die Böden solche Salze zersetzen, die aus starken Basen und schwachen Säuren bestehen (saure Humusböden,

aber auch bei Mineralböden auftretend), bedingt durch Adsorptionswrgkg. der Bodenkolloide. Die erste und zweite Form der Bodenacidität ist für das Pflanzenwachstum schädlich, die dritte, hydrolytische Acidität, ist es nach Ansicht des Vfs. nicht. (Landw. Vers.-Stat. 96. 277—307. August. Bonn.) VOLHARD.

Th. Weevers, *Die kalkmeidenden Pflanzen der Binnendünen von Goeree*. Die Binnen- und Mitteldünen der seeländischen Insel enthalten nur Spuren Mg, 0,6—0,8% Alkalien, aber 0,015, bezw. 0,90% CaO, bei sonst gleicher chemischer und physikalischer Beschaffenheit. Das V. von *Sarothamnus vulgaris*, *Calluna vulgaris* und *Erica tetralix* ausschließlich an ersterem Fundort ist also einer Kalkabneigung zuzuschreiben. Der Kalkgehalt von *Sarothamnus* betrug nur 0,5% des Trockengewichts. *Orchis morio*, *Scleranthus perennis* kommen an beiden Stellen vor, nicht aber auf den benachbarten Seedünen mit 2—3% CaO. Vielleicht wird die Permeabilität des Protoplasmas durch den Kalkgehalt ungünstig beeinflusst. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 75—81. 29/5.) HABTOGH.

## F. Bibliographie.

Lehmann, K. B., und Neumann, R. O., Atlas u. Grundriß der Bakteriologie und Lehrbuch der speziellen bakteriologischen Diagnostik. 6. Auflage. (2 Teile.) TL II: Text. München 1920. S. XIV u. 847 SS. Halbleinenband. Mark 30.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile (Atlas u. Text), 1919—1920. 79 meist farbige Tafeln u. 861 SS. Text. Halbleinenbd. Mark 60.

Liesegang, R. E., Photographische Chemie in allgemeinverständlicher Darstellung. 4. Auflage, bearbeitet von K. KIESER. Leipzig 1920. S. 125 SS. Mark 7.

McCoy, H. N., and Terry, E. M., Introduction to General Chemistry. New York 1920. 8. (Doll. 3.)

Martin, G., Animal and Vegetable Oils, Fats and Waxes. Their manufacture, refining and analysis. London 1920. 8. (12 s. 6 d.)

Möhlau, E., und Bucherer, H. T., Farbenchemisches Praktikum, zugleich Einführung in die Farbenchemie u. Färbereitechnik. 2., neubearbeitete Auflage. Berlin 1920. gr. 8. X u. 334 SS. Halbleinenband. Mark 45.

Monographien zur Chemischen Apparatur. Herausgegeben von A. J. Kieser. Heft 2 u. 3. Leipzig 1920. 8. mit 26 Figg. Mark 13,50.

Heft 2: Jordan, H., Die drehbare Trockentrommel für ununterbrochenen Betrieb. 46 SS. mit 25 Figg. Mark 6,50. — Heft 3: Schröder, H., Die chemischen Apparate in ihrer Beziehung zur Dampfpaßverordnung usw. 78 SS. mit 1 Fig. Mark 7.

Muhlert, F., und Gwosdz, J., Die Leuchtgas- u. Wassergasindustrie. Halle 1920. gr. 8. VII u. 134 SS. mit 44 Figg. Mark 14,60.

Onslow, M. W., Practical Plant Biochemistry. Cambridge 1920. roy. 8. (15 s.)

Oppenheimer, C., und Weiss, O., Grundriß der Physiologie für Studierende und Ärzte. (2 Teile.) TL I: Biochemie von OPPENHEIMER. 3., neubearbeitete u. vermehrte Auflage. Leipzig 1920. 8. IX u. 522 SS. mit 6 Figg. Halbleinenband. Mark 22.

Band I (Biophysik von WEISS). 1. Aufl. 1919. 469 SS. mit 1 farbigen Tafel u. 170 Figg. Halbleinenbd. Mark 19.

Ost, H., Lehrbuch der Chemischen Technologie. 11. Auflage. Leipzig 1920. gr. 8. VIII u. 790 SS. mit 11 Tafeln u. 316 Figg. Pappband. Mark 60.

Pähler, F., Physik. Lexikalisch geordnetes Nachschlagebuch. Heidelberg 1920. kl. 8. 91 SS. Pappband. Mark 3,60.