

Chemisches Zentralblatt.

1922 Band I.

Nr. 4.
(Wiss. Teil.)

25. Januar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Å. G. E., *Papyrus graecus holmiensis* (Referat). Der im Viktoriamuseum in Upsala liegende, seit 1832 in schwedischem Besitz befindliche griechische Papyrus holmiensis ist von OTTO LAGERCRANTZ 1913 neu übersetzt worden. Der Papyrus enthält Vorschriften über die *Reinigung* oder *Umwandlung von Metallen* (Ag, Sn), sowie über die Darst. von Perlen und Edelsteinen und von Farbstoffen. (Svensk Kem. Tidskr. **33**. 173—85. Okt. [27/10.] 1921. Stockholm.) GÜNTHER.

W. Wien, *Hermann von Helmholtz*. (Vgl. Naturwissenschaften **9**. 694; C. 1921. III. 1217.) Würdigung der wissenschaftlichen Verdienste HELMHOLTZS auf den verschiedenen Gebieten seiner Forschertätigkeit. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **65**. 1239—40. 20/11. 1921.) NEIDHARDT.

Paul Koenig, *Ulrich Kreuzler* †. Nachruf auf den Ordinarius für Chemie und Technologie an der Universität Bonn und Direktor der Akademie Poppelsdorf unter Würdigung seiner Arbeiten, besonders derjenigen über den quantitativen CO₂-Verbrauch der Pflanzen u. die Wrkg. verstärkter CO₂-Zufuhr. (Chem.-Ztg. **45**. 1145. 26/11. 1921.) JUNG.

E. Mannheimer, *Schüler-Versuche über Reaktionsgeschwindigkeit*. Ein Erlenmeyerkolben (250 ccm) ist an seinem Hals mit einem seitlichen durch ein T-Rohr mit einer vereinfachten BUNTESchen Bürette verbundenen Ansatzrohr versehen und durch einen Kautschukpfropfen verschlossen, in dessen Durchbohrung ein Glasstab luftdicht verschoben werden kann. Dieser ist an seinem unteren Ende knapp rechtwinklig umgebogen und verbreitert; an ihm wird ein 7—8 mm hoher Zylinder aus einem Mg-Stab mit Paraffin befestigt, so daß die Grund- und Deckfläche des Zylinders vertikal stehen. In den Kolben kommen etwa 200 ccm einer n. Säurelsg. (zumeist von HCl). Vf. führt aus, wie sich mittels dieser einfachen Vorrichtung bei den Arbeiten der Schüler im Schülerlaboratorium der Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit gewinnen, ihre Abhängigkeit von der Natur der Stoffe, der Konz. der Säure und der Temp. zeigen und das Wesen der Katalysatoren erkennen läßt. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **34**. 118—23. Mai 1921. Mainz.) BÖTTGER.

G. Gruber, *Einige Versuche und Bemerkungen zum Bleikammerprozeß*. Zur Demonstration der Tatsache, daß das aus trockenem NO und trockenem O₂ entstandene braune Gas bei Abwesenheit von W. auf SO₂ nicht einwirkt, beschreibt Vf. eine Versuchsanordnung. Außerdem wird ein Demonstrationsvers., der die Vorgänge im Bleikammerprozeß vor Augen führt, eingehend beschrieben. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **33**. 177—81. Sept. 1920. Königsberg i. Pr.) BÖTTGER.

Fr. C. G. Müller, *Ein neuer Ammoniaklehrgang*. Vf. beschreibt für den Schulunterricht bestimmte App. und Methoden für folgende Zwecke: 1. Erfassung und Messung von gasförmigem NH₃ für Versuchszwecke, wobei die von ihm früher (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **20**. 13; C. 1907. I. 1086) beschriebene Tauchmeßglocke Verwendung findet; 2. Quantitative Synthese von NH₄Cl aus NH₃ u. HCl; 3. Einfaches Verf. zur Best. des Litergewichtes von NH₃; 4. Best. des Mol.-Gew. von NH₃; 5. Analyse des NH₃ durch Verbrennen mittels O₂, sowie durch Verbrennen mittels CuO; 6. Demonstration der Gasvolumenverhältnisse bei der Verbrennung des NH₃, bei der die Brennröhre mit elektrischer Funkenzündung (l. c.) benutzt wird; 7. Elektrolytische Darst. von NH₄-Amalgam aus der wss. Lsg. des NH₃ (vgl.

Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 28. 148; C. 1915. II. 257); 8. Anwendung der Verff. unter 1, 3 und 4 auf gasförmige HCl. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 33. 217 bis 221. Nov. 1920. Brandenburg a. H.) BÖTTGER.

J. Stark, *Der Bau des chemischen Atoms, Erfahrung und Theorie*. Vortrag über den jetzigen Stand der auf diesem Gebiete erzielten Fortschritte. (Stahl u. Eisen 41. 1605—11. 10/11. [4/5.*] 1921. Würzburg.) ZAPPNER.

Marcel Brillouin, *Bohrsches Atom. Funktion von Lagrange für die Bewegung um den Kern*. Vf. sucht die allgemeinste LAGRANGESche Funktion auf, die ausgezeichnete Bahnen mit den wesentlichen Eigenschaften der BOHR-SOMMERFELD-Schen Bahnen liefert. Die Geschwindigkeiten treten in die neue LAGRANGESche Funktion in komplizierterer Form ein als nach der klassischen Mechanik. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 30—32. 4/7. 1921.) BYK.

Albert C. Grehore, *Ein auf die elektromagnetische Theorie begründetes Atommodell*. Die Elektronentheorie von SAHA (Physical Review [2] 13. 34; C. 1920. III. 298) wird vom Vf. auf ringförmige, gleichmäßig mit Masse belegte rotierende Elektronen angewandt, die durch einen Atomkern neutralisiert werden. Im Gegensatz zu älteren elektrodynamischen Theorien liefert die von SAHA zwischen zwei neutralisierten Atomen in großer Entfernung voneinander eine resultierende Kraft, und zwar eine solche, die umgekehrt dem Quadrate der Entfernung ist, sich also als Gravitationswrkg. deuten läßt. Die Rechnung vollzieht sich in drei Stufen. Es wird zunächst die Momentankraft eines Elementes des ersten Elektronenringes auf ein Element des zweiten in Funktion der Rotationsgeschwindigkeit ausgedrückt. Diese Kräfte werden dann über jeden der beiden Ringe integriert. Endlich werden sie über alle Achsenrichtungen der Ringachsen unter der Annahme gemittelt, daß alle Richtungen gleich wahrscheinlich sind. Auf Grund dieser Vorstellungen wird ein neues H-Atommodell entworfen, das der BOHRschen Bedingung der stationären Bahnen und der BOHRschen Frequenzbedingung genügt, aber für den Vorgang der Ausstrahlung eine anschaulichere Deutung liefert als das BOHRsche Modell. Durch geeignete Wahl der Dimensionen und Drehgeschwindigkeiten in dem H-Atom des Vfs. läßt sich auch die Konstante des NEWTONschen Gravitationsgesetzes mit der Erfahrung in Übereinstimmung bringen. (Philos. Magazine [6] 42. 569—92. Okt. [März] 1921. Cleveland Ohio. Nela Research Lab.) BYK.

A. Marcelin, *Ausbreitung der löslichen oder flüchtigen Körper auf der Wasseroberfläche*. Die Eigenschaft, sich auf der Oberfläche des W. bis zu einer vermutlich monomolekularen Schicht auszubreiten, wie sie der Ölsäure und einigen Fetten zukommt, ist wahrscheinlich weit verbreitet. Vf. hat sie am Campher beobachtet, welcher auf W., das mit einer geringen Menge Talkpulver bedudert ist, dieses von sich fortschiebt, so daß um ihn ein auf dunklem Hintergrund schwarz erscheinender Kreis entsteht. Der Radius dieses Kreises wächst bis zu einem bestimmten Wert, der durch das Gleichgewicht zwischen der Auflösung der entstandenen Schicht und ihrer Neubildung aus dem festen Campher bestimmt ist. Sind S_1 und S_2 die Oberflächen der nach t_1 und t_2 sec entstandenen Kreise, so ist die während einer Stde. gel. Menge Campher $S = (S_2 - S_1)/(t_2 - t_1) \cdot 3600$. Ist gleichzeitig V das aus dem Gewichtsverlust und der Dichte zu ermittelnde Volumen des Camphers, so ist die mittlere Dicke der Campherschicht $e = V/S$. Vf. bestimmte sie zu $0.65 \mu\mu$. Dieselben Messungen konnten beim Menthol, Isobutylcamphol und bei dem festen Bzl. ausgeführt werden.

Erzeugt man auf W. eine Ölsäureschicht von dem Maximum der Ausdehnung S_1 , so schwimmt auf ihr ein Stückchen Campher umher und kommt zur Ruhe, wenn man die Oberfläche der Ölsäure bis auf den Wert S_2 verkleinert. Bestreut man die ursprüngliche Oberfläche der Ölsäure mit Talkpulver und verhindert den Campher an seiner Bewegung, so entsteht um ihn ein schwarzer Kreis, dessen Um-

fang die Ölsäure- und die Campherschicht voneinander trennt, und dessen Radius kleiner wird, wenn man die gesamte Oberfläche vermindert. Hat diese den Wert S_2 erreicht, so ist der schwarze Kreis verschwunden. Da der Campher sich alsdann unter denselben Bedingungen befindet, wie ein Tropfen Ölsäure, der sich infolge des „Sättigungsdruckes“ nicht weiter ausbreiten kann, so kann man den an der Oberfläche S_2 der Ölsäureschicht herrschenden Druck als Oberflächen-Sättigungsdruck des Camphers bezeichnen. Bestimmt man für eine gegebene Menge Ölsäure diesen Druck in seiner Abhängigkeit von der Größe der Oberfläche, so kann man mittels der Kurve $T = f(S)$ den Wert von T ermitteln. Vf. fand beim Campher 13, beim Dimethylpyrrolidon 31,5, beim Dimethylcampholamid 29,7, beim Isobutylcamphol und Menthol 20,4, beim p-Toluidin 16,7, beim Thymol 12,1, beim Borneol 11,1, beim Methyl-Propylcamphocarboxylat 9,4, beim Benzalcampher 0,94 dyn/cm. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 79—82. 11/7.* 1921.) BÖTTGER.

Heinrich Herbst, *Über den Einfluß des Wassergehaltes auf die Adsorptionsleistung einer aktiven Kohle*. Bei Einw. von Gasen kann auf der Oberfläche der Kohle neben der eigentlichen Adsorption auch noch eine gewöhnliche chemische Rk. infolge der katalytischen Einw. des akt. C stattfinden, besonders wenn die Kohle W. oder neben W. noch Salze u. dgl. enthält. Im allgemeinen entspricht einer niederen reinen Adsorptionsleistung auch eine niedere katalytische Reaktionsleistung. Für Gasschutz Zwecke kommen nur gekörnte Kohlen von etwa 1—4 mm in Frage. Zur Prüfung wurde ein mit Luft oder N_2 verd. Giftgas von bestimmter Giftgaskonz. mit bestimmter Stromstärke (Liter pro Minute) durch den Atemeinstrich geleitet. Es wurde auf diese Weise für verschiedene Kohlenarten die Resistenzgrenze bestimmt, das heißt die Zeit, während welcher das Giftgas vollkommen zurückgehalten wird. Die benutzten W-Holzkohlen und G-Holzkohlen wurden nach dem Chlorzinkverf. des Österreichischen Vereins für chemische und metallurgische Produktion (D. R. P. 290656; C. 1916. I. 594) hergestellt. Von den vier Gasen: Chlorpikrin, Cl_2 , $COCl_2$, u. HCN zeigte das Chlorpikrin die größte Affinität zur Kohle, das HCN die geringste. Die aktiven Kohlen zeigen im allgemeinen im trockenen Zustande die höchste „reine“ Adsorptionsleistung; so erhält man beispielsweise für Chlorpikrin und HCN mit zunehmendem Wassergehalt abnehmende Adsorptionswerte. Dagegen kommt bei Verwendung von Cl_2 oder $COCl_2$ noch eine gewöhnliche chemische Rk. dazu. In diesen beiden Fällen bewirkt ansteigender Wassergehalt zunächst eine Zunahme der Leistungsfähigkeit, deren Maximum für Cl_2 ungefähr einem Wassergehalt von 30% entspricht. Es findet etwa folgende Rk. statt: $Cl_2 + H_2O = HCl + HOCl$; $HOCl = HCl + O$. Für $COCl_2$ verläuft die Rk. etwa nach der Gleichung: $COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl$. Der Maximalwert der Leistungsfähigkeit wird hier bei gut erhaltenen Holzkohlen bei 25% erreicht und dauert bis etwa 40%.

Abtropferscheinungen treten erst oberhalb 50% Wassergehalt ein. Auch unsere bisher besten technisch brauchbaren Adsorptionskohlen haben ihre Höchstleistung noch nicht erreicht, da sie nur eine Aktivität von 50—55% zeigen. Vf. behandelt weiter den Einfluß der Atemfeuchtigkeit auf die Gasmasken. (Biochem. Ztschr. 118. 103—19. 27/6. [15/3] 1921. Jena.) BREHMEE.

W. Deutschmann, *Zur Theorie der Volumdilataion bei konzentrierten Lösungen. Eine Bemerkung zu der Arbeit von Alfred Schulze*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 22. 177; C. 1921. I. 853). Im Anschluß an die in dieser Arbeit stehende Bemerkung, eine theoretische Ableitung der Volumdilataion sei noch nicht gegeben, weist Vf. darauf hin, daß er sie bereits gegeben hat. (Ztschr. f. physik. Ch. 96. 428. 1920; C. 1921. III. 924.) (Physikal. Ztschr. 22. 517. 15/9. [5/7.] 1921.) BÖTTGER.

Alfred Schulze, *Erwiderung auf die Bemerkung von W. Deutschmann zu meiner Arbeit über „Die Theorie der Volumdilataion bei konzentrierten Lösungen“*.

(Vgl. Physikal. Ztschr. 22. 517; vorst. Ref.). Bei der Berechnung der Volumdilataion benutzt DEUTSCHMANN die Molekelzahlen selbst, während Vf. die Berechnung mit den viel anschaulicheren Molenbrüchen durchgeführt hat, deren Anwendung noch eine Reihe anderer Vorteile hat. (Physikal. Ztschr. 22. 518. 15/9. [Juli] 1921. Charlottenburg.) BÖTTGER.

A. A. Pollitt, *Mitteilungen über den kolloidalen Zustand und kolloidale Terminologie*. Sammelberichte über die wichtigsten Merkmale der Kolloide, kolloidale Lsgg., Einteilung der Kolloide, Koagulation, Kennzeichnung von Gelen und Solen und Stabilität von Kolloiden. (Chem. Age 5. 586—88. 12/11. 1921.) GRIMME.

Rudolf Keller, *Dielektrizitätskonstanten kolloider Lösungen*. Man nahm gewöhnlich an, daß die einzelnen Komponenten einer Mischung durch einfache lineare Proportionalität die DE. der Mischung erzeugen. Für W.-A. oder Bzl.-A. stimmt das annähernd. Für Rohrzucker in W. ergeben sich bereits beträchtliche Differenzen. Diese steigen weiter in der Reihe: Gelatine, Eialbumin, kolloidem Gold. Die DE. ist namentlich in wss. Goldsolen abnorm niedrig. Die natürliche Eiweißlsgg. der Organismen, z. B. Speichel, Serum, haben eine viel höhere DE., als ihnen nach den Eiweißkurven zukommen sollte. Vielleicht bedingt das, daß Glucose und Fettsäuren im Serum bei gewöhnlicher Temp. so unvergleichlich oxydations- und reduktionsfähiger sind als in wss. Lsg.

Man verwendet in der Technik als fl. elektrische Isolierungsmittel Stoffe mit niedriger DE., unter den festen Isolatoren hauptsächlich Kolloide. Reines W. sollte denselben Dienst leisten. Aber es löst zuviel aus der Umgebung auf. In Stoffen mit niedriger DE. dissoziieren die Elektrolyte nicht, sondern assoziieren, lösen sich kolloid. Kolloide leiten nur in geringem Maß konvektiv die Elektrizität. Dies ist vermutlich eine Hauptursache der Isolatoreigenschaften der Stoffe mit niedriger DE. (Kolloid-Ztschr. 29. 193—96. Okt. [4/7.] 1921. Prag.) LIESEGANG.

Harry B. Weiser, *Adsorption durch Niederschläge. IV. Akklimatisation*. (III. vgl. Journ. Physical Chem. 24. 630; C. 1921. III. 837.) Als Akklimatisation eines Kolloids an die Ggw. eines Elektrolyten bezeichnet man die Erscheinung, daß die zur vollständigen Ausflockung des Kolloids erforderliche Menge eines Elektrolyten von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher der Zusatz des Elektrolyten erfolgt und um so größer ist, je langsamer der Elektrolyt hinzugefügt wird. Die Bezeichnung ist indes nicht zutreffend, weil es sich nicht um eine Akklimatisation des Kolloids an die Ggw. des Elektrolyten in dem gewöhnlichen Sinne handelt. Vf. betont, daß die Menge des ausflockenden Ions, die durch ein Kolloid bei dessen Ausflocken abwärts geführt wird, außer von der Adsorption elektrisch geladener Teilchen während der Neutralisation auch durch die Adsorption der elektrisch neutralen Teilchen während der Agglomeration bedingt ist. Die Bedeutung des letzteren Vorganges geht aus den Ergebnissen von Verss. hervor, die Vf. bei der Adsorption von $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CrO_4^{2-} und $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ionen durch die kolloidale Lsg. von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ erhalten hat, deren Betrag er beim Fällungswert und für mehrere Konz. oberhalb des Fällungswertes der betreffenden Ionen bestimmt hat. Der tropfenweise erfolgende Zusatz eines Elektrolyten zu einer kolloidalen Lsg. während einer längeren Zeitdauer ist von einer fraktionierten Fällung des Kolloids begleitet, deren Betrag bei gegebener Geschwindigkeit des Zusatzes von der Natur des Kolloids u. des ausflockenden Ions abhängt. Der Fällungswert ist diejenige Konz. des auf einmal hinzugefügten ausflockenden Ions, bei der eine zur Neutralisation der Kolloidteilchen hinreichende Adsorption stattfinden kann. Die Notwendigkeit, beim langsamen Zusatz mehr von dem Elektrolyten hinzuzufügen zu müssen, damit die Ausflockung vollständig wird, rührt daher, daß beim langsamen Zusatz wegen der fraktionierten Fällung infolge der während der Agglomeration der neutralisierten Teilchen stattfindenden Adsorption beständig Ionen entfernt werden, die

dann ergänzt werden müssen. Der bei gegebener geringer Geschwindigkeit des Zusatzes des Elektrolyten erforderliche Überschuß hängt von der Ausdehnung ab, in welcher das Kolloid eine fraktionierte Fällung erfährt, ferner von dem Adsorptionsvermögen des ausgeflockten Kolloids u. endlich von der Adsorbierbarkeit des ausflockenden Ions. Die Mengen der verschiedenen Ionen, die bei der Fällungskonz. adsorbiert werden, sind einander nicht äquivalent. Die Adsorption äquivalenter Mengen bewirkt lediglich die Neutralisation der geladenen Teilchen; die Adsorption während der Agglomeration ändert sich jedoch mit der Konz. und der Adsorbierbarkeit des betreffenden Ions. Bei der Fällungskonz. kann man daher wegen ihrer Veränderlichkeit keine vergleichbaren Adsorptionswerte erhalten. (Journ. Physical Chem. 25. 399—414. Mai 1921. Houston [Texas]. The Rice Institute. Department of Chemistry.)

BÖTTGER.

Duncan A. Mac Innes, *Die Ionenbeweglichkeiten, Ionenleitfähigkeiten und die Wirkung der Viscosität auf die Leitfähigkeit gewisser Salze*. Die Überföhrungszahlen ändern sich, was man bei der Erklärung der Änderung der Äquivalentleitfähigkeit bisher nicht genügend beachtet hat (außer beim KCl), bei allen Elektrolyten mit der Verdünnung. Diese Tatsache weist darauf hin, daß in der Theorie der starken Elektrolyte die Änderungen der Beweglichkeit der Ionen mit der Konz. berücksichtigt werden müssen. Da durch die Änderung der Überföhrungszahlen nur Unterschiede der Beweglichkeiten angezeigt werden, sind wahrscheinlich deren tatsächliche Veränderungen größer als diese Unterschiede. Zurzeit gibt es kein Mittel, um zwischen den Änderungen der Äquivalentleitfähigkeit zu unterscheiden, die von der Änderung der Anzahl der Ionen, also von der Änderung der Dissoziation herrühren, und denjenigen, die von der Änderung der Beweglichkeiten verursacht werden; deshalb erscheint es zweckmäßig, eine Gruppe von Elektrolyten als vollständig dissoziiert anzusehen und alle Änderungen der Leitfähigkeit als von der Änderung der Beweglichkeiten herrührend anzusehen, die ihrerseits als durch die mit der Konz. zunehmende Stärke des elektrischen Feldes hervorgerufen angenommen werden kann. Am meisten berechtigt ist diese Annahme für die Halogenide der Alkalimetalle, sowie für HCl und HNO₃, bei denen zugunsten einer vollständigen Dissoziation die Additivität der Leitfähigkeit bei jeder Konz. spricht, soweit diese Eigenschaft nicht durch die Änderungen der Viscosität beeinflusst wird. In den Lsgg. der Elektrolyte, namentlich der schwachen und denjenigen mit polyvalenten Ionen, kann jeder niedrigere Dissoziationsgrad vorkommen, zu dessen Ermittlung bei den Elektrolyten mit polyvalenten Ionen jedoch kaum der Quotient λ/λ_0 dienen kann, da die Änderungen der Überföhrungszahlen mit der Konz. anzeigen, daß die Ionenbeweglichkeiten sich auch in diesen Lsgg. ändern; bei den schwachen Elektrolyten gibt jedoch das Leitfähigkeitsverhältnis den Dissoziationsgrad an, weil sich bei diesen Stoffen die Konz. der Ionen und mithin die Stärke des elektrischen Feldes um sie nur wenig mit der Konz. ändert. Bei den starken Elektrolyten scheint es überhaupt keine Eigenschaft der Salzlsgg. zu geben, auf die man aus dem Verhältnis λ/λ_0 schließen kann. Die Aktivitätskoeffizienten der Alkalichloride und von HCl sind mit wachsender Konz. zunächst niedriger u. dann viel höher als dieses Verhältnis, und andererseits ist die Aktivität oder der Inhalt an freier Energie bei den Ionen dieser Stoffe bei jeder Konz. additiv, wie zu erwarten ist, wenn eine vollständige Dissoziation bei ihnen vorliegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1217—26. Juni [5/3.] 1921. Cambridge [Mass.]. Massachusetts Inst. f. Technologie.)

BÖTTGER.

K. Fajans, *Löslichkeit und Ionisation vom Standpunkte der Atomstruktur*. (Vgl. FAJANS und HERZFELD, Ztschr. f. Physik 2. 309; C. 1921. I. 981.) Infolge der durch die Röntgenstrahleninterferenzen gesicherten Bilder von der Struktur der Kristalle, die auf einen Zusammenhalt durch elektrostatische Kräfte hinweisen, ist

es möglich geworden, über die Größe einer Anzahl freier Atomionen, über die Energieänderung bei deren Auflösung in W., die Hydratationswärme, bestimmtere Aufklärung zu erhalten. Dadurch ist der Zustand der Ionen in Lsg. wie die Natur des Lösungs- u. Ionisierungsvorganges bei Salzen dem Verständnis näher gebracht worden. Die Ionenradien werden auf Grund des BOHR'schen Modells und speziell auf Grund der Annahme berechnet, daß für die Elemente jede Horizontalreihe des periodischen Systems, sofern man statt der neutralen Atome die Ionen betrachtet, die Elektronenhülle die gleiche ist wie für das Edelgas dieser Horizontalreihe. Dabei wird das Edelgas allein durch den Atomkern vollständig abgesättigt, während etwa bei K der Atomkern der Elektronenhülle um eine Ladung voraus, bei Cl ihr um eine Ladung unterlegen ist. Die Rechnungen, die mit einer würfelförmigen Anordnung der acht Elektronen der äußersten Hülle durchgeführt sind, können wegen dieser wahrscheinlich nicht zulässigen Annahme zwar keinen Anspruch darauf machen, die Radien der Ionen absolut richtig zu liefern. Aber das Verhältnis der Ionenradien dürfte sich auf diese Weise zutreffend ergeben. Wie auch die Beschaffenheit der Ionenoberflächen im einzelnen sein mag, so muß jedenfalls die unter der höheren positiven Kernladung stehende Edelgasschale der Alkaliionen stärker zusammengezogen werden als die ähnlich gebaute Schale der benachbarten Halogenionen. Es muß also der Ionenradius von $\overline{\text{Cl}}$ größer als der von $\overline{\text{K}}$ sein. Die Differenz in der Kernladung wird sich dabei um so weniger geltend machen, je höher die Kernladung an sich ist, so daß sich $\overline{\text{J}}$ und $\overline{\text{Cs}}$ in der Größe viel weniger unterscheiden müssen als $\overline{\text{F}}$ und $\overline{\text{Na}}$. Dieser Forderung genügen die aus der Würfelvorstellung berechneten Ionenradien durchaus. Die Lage der Ionen im Krystall erscheint nach den berechneten Ionenradien und nach den bekannten DD. der Krystalle nicht als eine dichte Packung von Kugeln, sondern die Abstände der einzelnen Ionen sind erheblich größer, als man bei dieser Vorstellung erwarten sollte. Für die Löslichkeit der Alkalihalogenide gilt folgende zunächst empirische Regel. Die Löslichkeit weist in einer Reihe von Salzen mit demselben Kation (Anion) und verschiedenem Anion (Kation) ein Minimum auf, wenn Kation und Anion ungefähr gleich groß sind, und steigt mit wachsender Differenz der Ionenradien. Doch existieren zwei Ausnahmen von dieser Regel. Neben der Ionengröße ist auch Ladung und Struktur der Ionen für diese Verhältnisse von Bedeutung. Von dem Zusammenwirken dieser drei Faktoren hängt die hydrophile Wrkg. der Ionen ab, unter welchem Ausdruck die Löslichkeit, die Neigung zur Hydratation in Lsg. und im Krystallzustand sowie endlich die Neigung zur B. von Komplexionen unter O-Anlagerung zusammengefaßt wird. Die Hydratations-(Lösungs)-Wärme gasförmiger Ionen gibt ein quantitatives energetisches Maß der hydrophilen Wrkg. der Ionen. Bei den Rechnungen geht Vf. von der Zahl von 323 Cal für die Ionisierungsarbeit des HCl im gasförmigen Zustand aus. Die Hydratationswärme der Gasionen berechnet sich so zu 340 Cal. Die Hydratationswärme, die man dann auch für andere Ionen berechnen kann, steigt mit fallendem Ionenradius. Einer bestimmten Differenz oder einem bestimmten Verhältnis der Ionenradien entspricht bei den Anionen eine wesentlich größere Differenz der Hydratationswärmen als bei den Kationen. Die für die Löslichkeit in ihrer Abhängigkeit von dem Ionenradius gegebene Regel läßt sich besser auf die Hydratationswärme als unabhängige Variable beziehen und lautet dann: Bei den Alkalihalogeniden weist bei verschiedenen Salzen des gleichen Kations (Anions) die Löslichkeit bei gleichen Hydratationswärmen des Anions und Kations ein Minimum auf und wächst mit steigenden Differenzen der Hydratationswärmen. Vergleicht man die Hydratationswärmen von Ionen mit gleicher Struktur der äußeren Schale und ungefähr gleicher Größe, so haben die doppelt geladenen Ionen eine etwa viermal größere Hydrata-

tionswärme als die einfach geladenen. Das Ansteigen der Hydrationswärme mit fallender Größe und steigender Ladung der Ionen zeigt, daß sie das energetische Resultat einer elektrostatischen Wrkg. der Ionen auf das W. vorstellt. Die Wrkg. der Ionen auf das W. wird als eine Polarisation der als Dipole ausgestalteten W.-Moleküle vorgestellt. Die Polarisation erklärt auch die Elektrostation. Auch abgesehen von den Alkalihalogeniden hängt auch bei anderen Salzen, Carbonaten, Sulfaten, Chloraten, die Löslichkeit mit der hydrophilen Stärke der Ionen zusammen. Neben der Wrkg. des W. auf das Kation ist auch diejenige auf das Anion zu berücksichtigen. Die Ionen scheinen um das W. zu konkurrieren, und sie gehen um so leichter auseinander, je entschiedener das W. an eines der beiden Ionen gelagert wird. Eine genauere Theorie hat nicht nur die Hydrationswärmen bis zu unendlicher Verd., sondern auch die Verdünnungswärmen, die von einer mehr oder weniger konz. Lsg. zur anderen führen, zu berücksichtigen. So ist die Hydratation bei Vorhandensein von 200 Mol. H₂O auf ein Mol. ZnCl₂, noch nicht vollständig. Gerade hieraus folgt, daß die Polarisation nicht als B. bestimmter Hydrate anzusehen ist. (Naturwissenschaften 9. 729—38. 16/9. 1921. München.) BYK.

L. Michaelis und C. Timénez-Diaz, *Der Ionensynergismus*. I. Mitteilung. *Untersuchungen am Kongorubin*. Arbeiten über die Summierung von Ionenwrkgg. gehen von der Voraussetzung aus, daß vorher die isolierte Wirkungsstärke jedes einzelnen Ions oder wenigstens Elektrolyten experimentell ermittelt worden ist. Bisher glaubte man dies meist dann schon zu erreichen, wenn man z. B. einer Lsg. von Kongorubin eine gewisse Menge KCl zufügte. Man vergaß meist, daß eine KCl-Lsg. ein Gemisch von K⁺- u. H⁺-Ionen, sowie Cl⁻- u. OH⁻-Ionen ist, und daß die Wrkg. der H⁺-Ionen viel stärker ist als diejenige der K⁺-Ionen. Da die negativen Ionen einem negativen Kolloid gegenüber fast belanglos sind, kann man hier die KCl-Lsg. als ein Gemisch von K⁺- u. H⁺-Ionen betrachten. Ein Vergleich der flockenden Wrkg. von KCl u. K-Citrat oder K₂CO₃ ist völlig illusorisch, wenn p_H nicht berücksichtigt wird.

Bei dem von Wo. OSTWALD als Indicator angegebenen Kongorubin ergab sich, daß bei gleichem p_H alle Na⁺- u. K⁺-Salze die gleiche Wrkg. haben. Die Ca⁺⁺-Salze sind sehr viel wirksamer. Das Anion (ob Chlorid, Citrat, Acetat, Carbonat, Sulfat) ist völlig belanglos.

Jede einzelne Kationenart hat eine charakteristische Wirkungsstärke auf die Zustandsänderung, die für die H⁺-Ionen direkt experimentell bestimmt werden kann, für die Na⁺- oder K⁺-Ionen aber nur durch Extrapolation für eine unendlich kleine H⁺-Konz. der Lsg. ermittelt werden kann.

H⁺-Ionen und Na⁺- (oder K⁺-) Ionen im Gemisch beeinflussen ihre Wrkg. nicht nach einem additiven Gesetz. Vielmehr haben alle diejenigen Kombinationen von

H⁺- u. Na⁺ untereinander gleiche Wrkg., für welche $\left(\log \frac{h_0}{h}\right) \cdot \left(\log \frac{i_0}{i}\right)$ konstant ist.

h bedeutet die Konz. der H⁺-Ionen, i die der Alkalikationen. — Die Bedeutung der Konstanten h_0 u. i_0 geht aus folgendem hervor: Bezeichnet man den Zustand der (reversiblen) Kolloidlg. mit Z , so ist für ein Gemisch von H⁺-Ionen in der Konz. h und Alkalikationen in der Konz. i (nebst beliebigen Anionen) $Z = f(h, i)$. Die Kombination von H⁺- u. Ca⁺⁺-Ionen scheint einem ähnlichen Gesetz zu folgen. — Na⁺- u. K⁺-Ionen verhalten sich im Gemisch so, als ob es ein und dieselbe Ionenart wäre. (Kolloid-Ztschr. 29. 184—90. Okt. [16/7.] 1921. Berlin. Krankenh. am Urban.) LIESEGANG.

J. L. Glasson, *Versuche zum Nachweis von Neutronen in einer Entladungsröhre*. Die Atomtheorie läßt neutrale Gebilde aus einem H-Kern u. einem Elektron voraussehen, bei denen beide sich nicht wie im neutralen H-Atom in molekularer,

sondern nur in Kernentfernung voneinander befinden. Vf. versucht sie zu erzeugen, indem er H-Kern und Elektronen in möglichst innige Berührung bringt. Nachweisen sollten sie sich durch ihr vermutetes Durchdringungsvermögen für Pb lassen. Doch gelingt dem Vf. der versuchte Nachweis nicht. (Philos. Magazine [6] 42. 596—600. Oktober [Juli] 1921. Cambridge, Cavendish Lab.) BYK.

Joseph Larmor, *Über nicht strahlende Atome*. Vf. untersucht vom Standpunkt der klassischen elektromagnetischen Theorie aus die Möglichkeit von Kreisbahnen von Elektronen, in denen keine Strahlung auftritt. (Philos. Magazine [6] 42. 595. Oktober [September] 1921.) BYK.

H. H. Poole, *Über die elektrische Leitfähigkeit einiger Dielektrika*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 34. 195; C. 1918. I. 329.) Vf. hat bei Wiederholung der Verss. und Ausdehnung auf einige andere Dielektrika seine Versuchsanordnung in einigen Punkten geändert. An Stelle einer Wimshurstmaschine als Hochspannungsquelle wurde ein Umformer mit zwei Thermionenventilen benutzt. Man erhält so gleichmäßigere und stärkere Ströme. Die Spannungsbeobachtung ist im Gegensatz zu früher jetzt eine kontinuierliche. Außerdem wurde ein empfindlicheres Galvanometer und größere Substanzproben verwandt. Die untersuchten Dielektrika waren außer *Glimmer* noch *Glas*, *Paraffin*, *Schellack*, *Celluloid*. Trägt man die Logarithmen der Leitfähigkeit gegen die Potentialgradienten in dem jetzt untersuchten größeren Bereich auf, so zeigt sich bei Glimmer an den früher im engeren Bereich geradlinig gefundenen Kurven eine leichte Krümmung. Für die übrigen Dielektrika ist nur ein kleinerer Bereich von Potentialgradienten verfügbar, und hier bleibt der Verlauf der Kurven noch merklich geradlinig. Den Verss. wird für die einzelnen Dielektrika durch die Durchschlagsspannung eine Grenze gesetzt. Bei Glas nimmt im Gegensatz zu Glimmer das Gefälle der Isothermen mit wachsender Temp. ab. (Philos. Magazine [6] 42. 488—501. Oktober [23/5.] 1921. Dublin, Physikal. Lab. des Trinity College.) BYK.

Hikoh Saegusa, *Über dielektrische Hysteresis und ihre Begleiterscheinungen*. Vf. bespricht mit ausführlicher Literaturangabe die Arbeiten anderer Autoren. Er unterscheidet nach seinen Versuchsergebnissen 1. plastische dielektrische Hysteresis gewöhnlich „elastische“ genannt) und 2. stationäre Hysteresis. Die Größe der ersteren hängt von der Lade- und Entladezeit ab und sie findet sich noch innerhalb des kleinen Spannungsgebietes, indem die dielektrische Polarisation proportional dem angelegten Potential ist. Die stationäre dielektrische Hysteresis tritt erst oberhalb dieses Gebietes (des „Grenzpotentials“) auf, wo die Polarisation vom Proportionalitätsgesetz abweicht und unter Versuchsbedingungen, wo dem Kondensator vor weiteren Ladungen und Entladungen Zeit gelassen wurde, sein Endpotential zu erreichen. In diesem Falle tritt innerhalb des Proportionalitätsgebietes von Potential und Polarisation überhaupt keine Hysteresis auf. Der Vf. fand, daß im Falle der plastischen Hysteresis die Fläche der Hysteresisschleife mit wachsendem Zeitraum zwischen Ladung u. Entladung kleiner wird. Erreicht die Ladedauer 1 Stde. und die Entladedauer 15 Min., so nimmt das Potential einen bestimmten Wert an und man erhält stationäre Hysteresis. Bei Einkristallen, Quarz und Calcit fand Vf. ein scharfes Grenzpotential, nicht bei Konglomeraten (Glimmer). Gestalt und Größe der Hysteresisschleife hängen von Material und Achsenstellung der Krystalle ab. Weiter wurden die Abhängigkeit des zeitlichen Potentialabfalls und der Rückstandsladung vom angelegten Potential innerhalb eines Temperaturgebietes von 6—25° untersucht. Das angenommene Potential fällt zeitlich exponentiell ab und strebt einem stationären Grenzwerte zu. Aus der graphischen Darst. dieser stationären Potentiale in Abhängigkeit vom angelegten Potential ergibt sich das vorerwähnte „Grenzpotential“ als Knick in der linearen Abhängigkeit. Sämtliche

Messungen sind in Schaubildern zusammengestellt. (Science reports of the Tôhoku imp. Univ. [1] 10. 101—16. Juni 1921. [31/3. 1920.] Sendai.) KYROPOULOS.

St. Procopiu, *Magnetische Doppelbrechung von Flüssigkeitsgemischen und Struktur der Krystalle*. Die Röhre mit dem Flüssigkeitsgemisch befand sich in einem Felde von 2000—5000 Gauss. Vf. gibt tabellarisch eine Übersicht über das optische, elektrische und magnetische Vorzeichen der Krystalle im Gemisch, sowie dasjenige der gefundenen magnetischen und der elektrischen Doppelbrechung. *Spath*, *Quarz* und *NaNO₂* wurden in *Benzylalkohol*; *Zirkon*, *Eisencarbonat* und *Turmalin* in *CS₂* suspendiert. Es handelt sich nur um einaxige Krystalle, für die allein die nötigen Daten vorliegen. Als allgemeines Resultat ergibt sich, daß die Doppelbrechung in einem magnetischen oder auch elektrischen Feld für ein aus krystallinischem Pulver und einer Fl. von gleichem Brechungsindex bestehendem Gemisch positiv ist, wenn die optischen und magnetischen, bzw. elektrischen Vorzeichen des Krystalles die gleichen sind. Sie ist hingegen negativ, wenn diese beiden Vorzeichen verschieden sind. Diese Regel ist verständlich, wenn die Doppelbrechung auf das in gewisser Weise im Magnetfeld orientierte krystallinische Teilchen zurückzuführen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 353—55. 8/8.* 1921.) BYK.

J. Eggert und W. Noddack, *Über die Prüfung des photochemischen Äquivalentgesetzes an der photographischen Trockenplatte*. Bei der Spaltung des AgBr durch Licht in Ag + Br sollte nach dem EINSTEIN-Gesetz jedem absorbierten Quant ein Atom Ag entsprechen. Trockenplatten des Handels wurden $\frac{1}{2}$ —2 Stdn. mit monochromatischem Licht bestrahlt. Das dabei ausgeschiedene Ag (0,1—0,5 mg auf 1 qcm Platte) wurde nach Entfernung des unveränderten AgBr (durch neutrales Na₂S₂O₃) in chlorfreier HNO₃ gel. und nach VOLHARD titriert. Andererseits wurde die Lichtabsorption durch photometrische Messungen an der unbelichteten Platte bestimmt. Der Größenordnung nach (schwankend zwischen 1,05 und 10,8%) ergab sich die Gültigkeit des EINSTEIN-Gesetzes.

Bei einer weiteren Versuchsreihe wurden die Platten kurz belichtet und dann entwickelt und fixiert. Versucht man, die Anzahl der Quanten mit der Anzahl der entwickelten AgBr Körner in Beziehung zu bringen, so zeigt sich, daß etwa 100-mal so viel Quanten absorbiert wurden, als sich später Körner auf der Platte ausbildeten. Das wird dadurch erklärt, daß sich nur solche AgBr-Körner entwickeln lassen, bei denen die abgeschiedenen Ag-Atome unmittelbar an der Oberfläche des Krystalles (Korns) sitzen. Körner, die nur in ihrem Innern Ag-Atome besitzen, sollen sich wie unbelichtete verhalten. Bei einem Plattenkorn der verwendeten Art, welches schätzungsweise 10¹⁰ Moleküle enthält, kommt auf 300 Moleküle im Innern ein Oberflächenmolekül. D. h. hier liegt dasselbe Verhältnis vor, wie es bei der Abzählung von absorbierten Quanten und Körnern gefunden wurde. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 29. 631—35. 22/9. [28/7.] 1921.) LIES.

C.-A. Schleussner und H. Beck, *Beiträge zur Photochemie primärer Jodbromsilbergelatineemulsionen*. Vf. unterscheiden primäre J-BrAg-Emulsionen, bei denen das Ag-Salz zu einer Mischung von J- und Br-Salz hinzugegeben wird, so daß von vornherein eine innige Mischung, bzw. Doppelverb. von AgBr und AgJ bei der Herst. der Emulsion entsteht, von sekundären, die durch nachträglichen Zusatz von KJ zu einer reinen AgBr-Emulsion oder durch Baden von AgBr-Platten in KJ-Lsg. hergestellt werden, und von tertiären, die durch Mischung von fertigen AgBr- und AgJ-Emulsionen entstehen. Es wurde festgestellt, daß primäre J-BrAg-Emulsionen, je nachdem sie nach der Ammoniak Silbermethode oder nach der Ammoniakbrommethode hergestellt werden, immer bei 3—3,5% oder bei 1% AgJ-Gehalt das Maximum der Steilheit erreichen. Gleichzeitig wird von einem Maximum der Empfindlichkeit derselben Emulsionen bei diesen J-Gehalten gesprochen. Andererseits wurde bei steigendem J-Gehalt der Emulsionen eine regelmäßige Abnahme

der Empfindlichkeit gegen Röntgenstrahlen festgestellt. Die steilere Gradation für Licht und geringere Empfindlichkeit gegen Röntgenstrahlung wird erklärt durch die sensibilisierende Wrkg. des AgJ für Strahlen größerer Wellenlänge. — Während es leicht möglich ist, bei reinen AgBr-Emulsionen gute AgBr-Krystalle zu erhalten, entstehen in primären J-BrAg-Emulsionen bedeutend kleinere und amorphe Körner. Die Sensibilisierung der Emulsionen durch Erythrosin wird durch hohen J-Gehalt ungünstig beeinflusst. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 21. 105—12. Okt. [25/7.] 1921. Frankfurt a. M., Lab. der Dr. C. SCHLEUSNER Akt.-Ges.)

BISTER.

R. W. Wood, *Das Zeitintervall zwischen der Absorption und der Emission des Lichtes bei der Fluorescenz.* (Chem. News 123. 161—62. 23/9. 1921. — C. 1921. III. 1183.)

BÖTTGER.

George E. Gibson und W. Albert Noyes jr., *Die Auslöschung der charakteristischen Metallspektren durch gewisse Gase.* Wie MITSCHERLICH (1862) gefunden hat, treten die in der Knallgasflamme sichtbaren Metallspektren in der Chlorknallgasflamme nicht auf. Nach den Verss. von FRANCK und PRINGSHEIM (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. 13. 328; C. 1911. I. 1778) ist ferner die letztere Flamme frei von Elektronen, was entweder daher rührt, daß bei der Rk. zwischen Cl_2 und H_2 keine Ionen entstehen, oder daß sie zwar entstehen, jedoch sogleich durch den Cl_2 -Überschuß in der Flamme entfernt werden. Die Verss. der Vf. ergaben, daß das letztere der Fall ist; denn wenn man aus einer mit NaCl-Lsg. befeuchteten engen Quarzröhre einen dünnen Strahl von Cl_2 in eine H_2 -Flamme leitet, so daß das Cl_2 in einer H_2 -Atmosphäre verbrennt, so erscheint der äußere Teil der Flamme deutlich gelb, während in dem inneren, an Cl_2 reichen Teil diese Farbe nicht zu erkennen ist. Weitere Verss. hatten eine nähere Unters. der von FRANCK u. PRINGSHEIM am Schluß ihrer Abhandlung erwähnten Tatsache zum Gegenstand, daß die D-Linien im Inneren der Chlorknallgasflamme auftreten, wenn man durch sie den elektrischen Funken zwischen Pt-Elektroden überspringen läßt, die mit NaCl bedeckt sind. Es zeigte sich, daß die gelbe Farbe nur dann auftritt, wenn sich das NaCl auf den Elektroden befindet, während der Funke die Färbung nicht zeigt, wenn das NaCl auf andere Weise in die Flamme gelangt, z. B. dadurch, daß man die Röhre, in der sich die Pt-Drähte befinden, mit seinem Dampf erfüllt. Infolge dieser Beobachtung wurde das Überspringen in einer Anzahl von anderen Gasen bei Ggw. von Salzen von Metallen mit charakteristischen Spektren (Na, Hg, Tl) untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Stoffe, welche als Gase das Spektrum auslöschen (CS_2 , S, CCl_4 , As, J, SnCl_4 , Br, Cl_2 , NO_2 , BCl_3 , PCl_5 , AsCl_3 , SiCl_4 , TiCl_4 , As_2O_3 , SO_2 , C_2H_2 , SO , Se, P, HJ, FeCl_3) gleichzeitig auch das Funkenpotential mehr oder weniger stark (gegenüber demjenigen in der Luft) erhöhen, während dies bei den Gasen, die ohne Wrkg. auf das Metallspektrum sind (NO , CO , H_2S , H_2O , O_2 , N_2 , H_2 , CO_2 , NH_3 , Hg, HCl, HBr, TiCl_4 , HgCl_2) nicht geschieht. Die gasförmigen Stoffe der ersten Art sind in ihrer Mehrzahl solche, die nach der Theorie von G. N. LEWIS über die Molekularstruktur das Bestreben haben, sich mit Elektronen zu verbinden, oder die sich in dem Funken in Gase von diesem Charakter dissoziieren. Der Parallelismus zwischen der Erhöhung des Funkenpotentials und der Auslöschung der Spektrallinien läßt sich durch die Annahme erklären, daß Gasmolekeln mit diesen Eigenschaften sich mit Elektronen zu Ionen von größerer M. vereinigen, welche keine weitere Ionisation zu bewirken vermögen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1255—61. Juni [24/3.] 1921. Berkeley [Cal.]. Chem. Lab. d. Univ. v. Californien.)

BÖTTGER.

V. Posejpal, *Über die Änderung der Lichtbrechung der Gase mit dem Druck unterhalb einer Atmosphäre.* Vf. hat mittels Interferenzmessungen mit dem JAMINschen Refraktometer bei Drucken von 65—700 mm und bei 16° die Refraktionen

($n - 1$) von trockener Luft u. CO_2 bestimmt. Er fand eine starke Druckabhängigkeit der spezifischen Refraktion bei Drucken unterhalb 1 Atm., in dem Sinne, daß die von der GLADSTONEschen Formel geforderte Konstante mit dem Druck wächst, um für CO_2 bei etwa 1000, für Luft bei etwa 2000 mg Hg konstant zu werden. In der Deutung der Erscheinung lehnt sich der Vf. an PERRINS Erklärung des Fluoreszenzoptimums in verd. Lsgg. an. Im Sinne von BOHR entspricht den stabilen Zuständen höherer Ordnung ein größerer Moleküldurchmesser und eine größere Frequenz ν . Mit größeren Gasdichten ist die Ausbildung dieser Zustände und mithin der größeren Frequenzen infolge Platzmangels nach PERRINS Auffassung behindert. Die Anwesenheit von Molekeln solcher Zustände im verd. Gase würde sich in dem vom Vf. gefundenen Sinne einer Abnahme der spezifischen Refraktion äußern. (Journ. de Physique et le Radium [6] 2. 85—92. März 1921. [20/7. 1920.] Tschech. Univ. Prag.) KYROPOULOS.

Léon Brillouin, *Thermodynamik und Wahrscheinlichkeit, Revision der Grundvorstellungen*. Vf. stellt sich die Aufgabe, das Gemeinsame der Grundvorstellungen verschiedener Autoren, namentlich BOLTZMANN und GIBBS, herauszuarbeiten und die Anwendbarkeit der für kontinuierliche Probleme aufgestellten Definitionen auf die Behandlung diskontinuierlicher (Quantenprobleme) zweifelsfrei zu erweisen. Nach einer kurzen Zusammenfassung der gebräuchlichen Grundbegriffe der Thermodynamik: des Begriffes der Wärmemenge, des Gleichgewichtes, der Temp. und der Entropie werden diese Begriffe auf Grund der atomistischen Vorstellungen statistisch interpretiert. Insbesondere wird die Definition des Wahrscheinlichkeitsbegriffes in der statistischen Mechanik betrachtet und seine Anwendungsfähigkeit auf die oben erwähnten zwei Klassen von Problemen. Mit Hilfe der gewählten Definition, die sich eng an die Auffassung von BOLTZMANN schließt, wird die Formel der kanonischen Gesamtheiten von GIBBS abgeleitet. (Journ. de Physique et le Radium [6] 2. 65—84. März 1921. [1/8. 1920.]) KYROPOULOS.

Léon Brillouin, *Die Molekularbewegung und die Gesetze der Wärmestrahlung*. (Vgl. Journ. de Physique et le Radium [6] 2. 65; vorsteh. Ref.) Die auf Grund einer Arbeit EINSTEINS (Physikal. Ztschr. 10. 185) in der vorgenannten Arbeit erhaltenen Ergebnisse wendet der Vf. an auf die Berechnung der Brownschen Bewegung von Teilchen im Innern eines Hohlraumes von konstanter Temp. unter dem Einfluß der Strahlung. Der Vf. betrachtet das Teilchen als kugelförmig und nicht zu klein und faßt drei Möglichkeiten ins Auge: totale und partielle Absorption, sowie Reflexion. Der Vf. findet bei der reflektierenden Kugel die von der Strahlung herrührende kinetische Energie gleich der aus der kinetischen Gastheorie errechneten. In allen drei Fällen ergibt die Berechnung einen Beweis des WIENSchen Verschiebungsgesetzes. Die Strahlungsemission muß als gerichtet vorausgesetzt werden; es ist unmöglich, ohne zusätzliche Annahmen aus der Brownschen Bewegung im strahlenden schwarzen Körper auf das Gesetz der schwarzen Strahlung zu schließen. (Journ. de Physique et le Radium [6] 2. 142—55. Mai 1921. [15/11. 1920.]) KYROPOULOS.

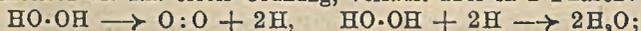
F. Otto H. Binder, *Konstitution und Verbrennungswärme*. (Vgl. Chem.-Ztg. 45. 477; C. 1921. III. 204.) Bei der Berechnung der Verbrennungswärme und dem Vergleich mit dem empirischen Wert erhält man die Wärmetönung des Sauerstoffmoleküls, $O = O$, = 47508. Nach dieser Berechnung hat die Ketoformel für das Chinon weniger Wahrscheinlichkeit. Für die Berechnung der Verbrennungswärme von KW-stoffen unter Benutzung der Verbrennungswärme des C-Moleküls kann man die Formel aufstellen: $24240 c + c H - x$; x ist der vierte Teil der Verbrennungswärme eines Moleküls Methan. — Die Verbrennungswärme des molekularen festen C kann man vielleicht nicht ganz auf die Wärmeberechnungen übertragen. — Der große Wärmeüberschuß der ungesättigten Verb. dürfte zur Aufrechterhaltung der

freien C-Valenzen verwendet werden. Der Vers., zur Kontrolle des Wertes für cH die Ameisensäure oder CH_3OH heranziehen zu können, scheiterte an den unmöglichen Zahlen, die man erhält. — Bei den Cyanverbb. stimmen die Zahlen sehr gut. (Chem.-Ztg. 45. 1114—16. 17/11. 1921. Wiesbaden.) JUNG.

Heinrich Wieland, *Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge IV.* (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2085; C. 1914. II. 683). 1. Zur oxydativen Entfärbung von Indigo. Die katalysierten Oxydationen sind in Wirklichkeit Dehydrierungsvorgänge, d. h. die Wrkg. des feinverteilten Metalls besteht nicht in einer Aktivierung des O, sondern in einer Aktivierung des H in dem zu oxydierenden Substrat, so daß der O lediglich als Acceptor für den aktivierten H dient und demgemäß auch durch andere H-bindende Stoffe ersetzt werden kann. Dieser Auffassung fügt sich auch die katalytische Indigo-Entfärbung ein: aus der Indogodisulfosäure entsteht unter der katalysierenden Wrkg. des feinverteilten Platinmetalls (Palladiumschwarz) zunächst *Dehydroindogodisulfosäure*, die schon unter den Bedingungen der katalytischen Rk. zu Isatinsulfosäure und Indogodisulfosäure hydrolysiert wird. In wss. Lsg. gelingt es weder bei neutraler noch bei saurer Rk., Indigocarmin so zu dehydrieren, daß die Stufe der Dehydroindogodisulfosäure festgehalten wird; dagegen liefern in Pyridinlsg. sowohl PbO_2 und MnO_2 , wie auch Pd-Schwarz eine braunrote Lsg. der Dehydroindogodisulfosäure. Auf Zusatz von Hydrochinon wird diese Lsg. wieder blau; auch durch Hydrolyse liefert sie den blauen Farbstoff zurück, und zwar ist die Geschwindigkeit dieser Zers. proportional dem Grad der Verdünnung mit W. —

2. Zur Oxydation der Aldehyde. Bei der Beschleunigung der O-Aufnahme durch Aldehyde in Ggw. von Pd Schwarz (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2606; C. 1912. II. 1723) handelt es sich um Autoxydation; Tierkohle katalysiert diese fast ebenso stark. Außer der Erhöhung der O-Konz. durch Adsorption kommt dabei auch die Oberflächenwrkg. des porösen Materials gegenüber dem Aldehyd in Frage. — Trockener *Acetaldehyd* addiert bei der katalytischen Autoxydation ebenso wie bei der nicht katalysierten die Hauptmenge des aufgenommenen O zu Acetopersäure, während aus einer wss. Aldehydlsg. nur Essigsäure erhalten wird; in der 2. Reaktionsphase wird dabei das Aldehydhydrat durch 1 Mol. Persäure unter B. von 2 Mol. Essigsäure dehydriert. Bei Zusatz von W. zu dem trocken autoxydierten Aldehyd fällt der Jodtiter infolge Verbrauchs der Persäure bald auf Null. — Anders verläuft die Rk. bei *Benzaldehyd*: hier entsteht auch bei Anwendung absolut trockener Substanzen schon in der Schüttelbirne viel Benzoesäure, und bei der jodometrischen Best. findet man beträchtlich geringere Mengen Persäure als bei Acetaldehyd; die 2. Phase der Autoxydation verläuft demnach beim Benzaldehyd ohne Beteiligung der W. — Die an sich sehr kleine Autoxydationsgeschwindigkeit des Salicylaldehyds wird durch Pd-Schwarz und Tierkohle nicht gesteigert. Chloral und Chloralhydrat lassen sich auch katalytisch nicht autoxydieren.

3. Über die katalytische Zersetzung des Hydroperoxyds. Diese erscheint kinetisch als Rk. erster Ordnung, verläuft aber in 2 Phasen:



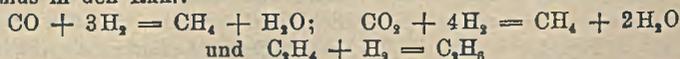
die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit entspricht der 1. Phase (Dehydrierung eines Mol. unter B. von molekularem O), während die hydrierende Spaltung des 2. Mol. mit unmeßbar großer Geschwindigkeit verläuft. Unter diesem Gesichtspunkt gehören die Beschleuniger der H_2O_2 -Zers. den dehydrierenden Katalysatoren an, u. die biologischen Katalasen erscheinen als Dehydrasen mit H_2O_2 als speziellem H-Acceptor. Es gelingt bei der katalytischen H_2O_2 -Zers., einen Teil des in erster Phase frei werdenden H auf einen anderen Acceptor abzulenken, also neben H_2O_2 gleichzeitig andere Substanzen zu hydrieren. Als solche kommen in Betracht: *Persulfate* in wss. Lsg., besonders wenn man erheblich höhere Konz.

anwendet als FRIEND (Journ. Chem. Soc. London 89. 1092; C. 1906. II. 847); *Benzoylperoxyd*, das, in äth., A-freier Lsg. in den katalytischen H_2O_2 -Zerfall eingeschaltet, einen Teil des H unter B. von Benzoesäure aufnimmt; schließlich *Dehydroindigo* u. *Frémysches Salz* (*nitrosodisulfosaures Na*). Gibt man zu einer verd. Pyridinlsg. von Dehydroindigo etwas äth. H_2O_2 u. schüttelt mit etwas Pd-Schwarz, so erfolgt neben lebhafter O-Entw. teilweise Rückbildung von Indigo (Blaugrünfärbung); mit H_2O_2 allein verläuft dieser Vorgang viel langsamer. Die wass., violette Lsg. des FRÉMYschen Salzes wird mit der gleichen Menge H_2O_2 viel rascher bei Zusatz von etwas Pd-Schwarz entfärbt. — Völlig unwirksam erwiesen sich die H_2O_2 katalysierenden Enzyme (Blut- u. Hefe-Katalase) gegenüber Dehydroindigo u. FRÉMYschem Salz als H-Acceptoren. Bei Ggw. von Hefe-Katalase wird sogar FRÉMYsches Salz durch H_2O_2 langsamer entfärbt als ohne sie; das Enzym drängt das vorhandene Material in den rasch verlaufenden Vorgang der intermolekularen Zers. u. läßt weniger H_2O_2 für die Hydrierung des blauen Salzes übrig.

4. Die Peroxyde als Wasserstoff-Acceptoren. H_2O_2 selbst kann hydrierend und dehydrierend wirken (s. o.), außerdem noch den Charakter eines echten Oxydationsmittels zeigen, wobei die Rk. über primäre Additionsprodd. verläuft: bei der Umwandlung tertiärer Amine in Aminoxyde ist die intermediäre B. von Ammoniumperoxyden $R_3HN \cdot O \cdot OH$ anzunehmen, die in H_2O und Aminoxyd zerfallen; analog dürfte die B. von Sulfoxyden aus Thioäthern, von Azoxy- aus Azoverbb. und von Arsinsäuren aus Derivv. des β -wertigen As vor sich gehen. Doppelt substituierte Hydroperoxyde (Dialkyl- u. Diacylperoxyde) können nur unter H-Aufnahme oxydierend wirken, erscheinen also als typische Dehydrierungsmittel. Die Oxydation von *Hydrochinon* durch *Dibenzoylperoxyd* (in Ä.), *Diäthylperoxyd* u. *K-Persulfat* (in W.) wird durch Pd-Schwarz u. Tierkohle stark beschleunigt. Die Beschleunigung ist am größten beim Persulfat u. Benzoylperoxyd, u. zwar übertrifft hier die Tierkohle den Metall-Katalysator noch erheblich; im System Diäthylperoxyd-Hydrochinon äußert das Pd-Schwarz stärkere Wrkg. — Blutkatalase beschleunigt die Dehydrierung von Hydrochinon durch Persulfat ebenfalls stark. — Durch molekularen O wird Hydrochinon in Ggw. von Pd-Schwarz rasch, in Ggw. von Tierkohle langsam dehydriert.

5. Zur biologischen Bedeutung der Katalasen. Die dehydrierenden Enzyme (Oxydationsfermente) sind auf den Acceptor O anscheinend nur bis zu dem Grad seiner halben Aufnahmefähigkeit, der bei H_2O_2 liegt, eingestellt. H_2O_2 kann ihnen nicht mehr weiter als Acceptor dienen. Hier greifen die Hilfsfermente der Atmung, die *Katalasen*, ein; sie schaffen durch ihre Wrkg. neuen O u. beseitigen gleichzeitig das für die Zelle giftige H_2O_2 . Dementsprechend sind anaerobe Bakterien (*Tetanus*, *Botulinus*) sehr arm, aerobe (*Pneumococcus*, *Sarcina*) und fakultativ aerobe (Hefe) reich an Katalasen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2353–76. 15/10. [8/8.] 1921. München, Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Hugh Stott Taylor und Robert Martin Burns, *Die Adsorption von Gasen durch metallische Katalysatoren*. Vff. maßen die Adsorption von H_2 , CO, CO_2 und C_2H_4 durch fein verteiltes Ni, Co, Fe, Cu, Pd u. Pt in der Absicht, den Zusammenhang zwischen Adsorption u. katalytischer Wirksamkeit, insbesondere zwischen dem Mechanismus in den Rkk.:



aufzufinden. Es wurde gezeigt, daß die Adsorption durch derartige Metalle eine ganz spezifische Eigenschaft dieser Metalle und ihrer Natur nach vollständig verschieden von der Adsorption durch chemisch unwirksame Adsorptionsmittel, wie z. B. Holzkohle, ist. Die Größe der Adsorption durch die fein verteilten Metalle hängt von dem Darstellungsverf. ab und ist um so geringer, je höher die Temp.

war, bei der das Metall gewonnen wurde. Die Analogie dieser Tatsache mit den entsprechenden Tatsachen hinsichtlich des katalytischen Verh. wird hervorgehoben. In zwei Fällen (Ni und H_2 , Cu und CO) wurden die Adsorptionsisothermen untersucht. In beiden Fällen nimmt bis zum Druck 300 mm die Adsorption mit Zunahme des Teildruckes rapid zu, ist dagegen oberhalb 300 mm von dem Drucke praktisch unabhängig. Die Bedeutung der nicht umkehrbaren Adsorption von Gasen wurde genauer untersucht, als es bisher geschehen ist; für die Abweichungen zwischen dem Verh. verschiedener Katalysatoren werden Gründe angegeben. Vff. führen aus, daß es notwendig ist, behufs Erklärung der katalytischen Wrkg. außer dem Adsorptionsfaktor noch einen anderen Faktor in Betracht zu ziehen, u. finden, daß die Kombination des Temperaturfaktors mit dem Adsorptionsfaktor die Möglichkeit bietet, die Abweichungen in der katalytischen Wrkg. der verschiedenen Metalle zu erklären. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1273—87. Juni [4/4.] 1921. Princeton, N. J., Lab. f. phys. Chem. d. Princeton Univ.) BÖTTGER.

B. Anorganische Chemie.

L. Moser und K. Ertl, *Die Darstellung des Tellurwasserstoffs aus Metalltelluriden*. Die bisher durch Zers. von Telluriden erzielten schlechten Ausbeuten an H_2Te sind nicht nur auf die schlechte Beschaffenheit der Telluride allein, sondern auch auf die Art des Zers. durch die Säure zurückzuführen. Bringt man, entgegen früheren Verss., das Tellurid in kleinen Anteilen in die Säure, so wird hierdurch die Ausbeute wesentlich verbessert. — Das übliche Tiegelverf. zur Darst. der Telluride, das den Nachteil großer Verluste an Tellur durch heftige Rk., schlechte Ausbeute und niedrigen %-Gehalts an Te hat, wird vorteilhaft ersetzt durch die Einw. von Te-Dampf auf Metall. In einer einseitig geschlossenen Glasröhre wurde in dem durch eine Verengung abgetrennten 10 cm langen zugeschmolzenen Ende Tellur untergebracht und in das Glasrohr ein Porzellanschiffchen mit Metallpulver eingeschoben. Das offene Ende wurde so weit verengt, daß sich ein Vakuumschlauch überschieben ließ. Nach dem Evakuieren wurde das Metallpulver zur Rotglut erhitzt und das Te langsam zum Sieden erhitzt. Wenn alles Te überdestilliert war, wurde das Rohr zugeschmolzen und das Te nochmals zum anderen Ende des Rohrs destilliert. Dargestellt wurden: $MgTe$, braune, gesinterte M.; $FeTe$, grau, metallisch glänzend; $ZnTe$, braunrot, amorph und Al_4Te_3 , schwarzbraun, glänzend, amorph. Das letzte ließ sich am leichtesten und mit größtem Reinheitsgrade erhalten. $FeTe$ u. $ZnTe$ zeichnen sich durch Luftbeständigkeit aus. — Die große Empfindlichkeit des H_2Te gegen Luft und Feuchtigkeit bedingt strengen Ausschluß des O und sorgfältige Trocknung sämtlicher Reaktionsgefäße. Zur Entw. diente der App. Fig. 1.

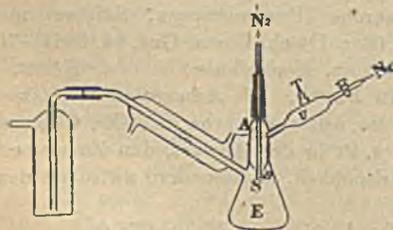


Fig. 1.

Nach dem Einbringen von vierfach n., ausgekochter, im N-Strom erkalteter HCl in den 100 ccm-Kolben E wurde durch den hohlen Stempel S, der zur Zuleitung von N dient und mit seiner geschliffenen, konischen unteren Erweiterung in den Schliffhals H des in den Kolben eingeschliffenen Aufsatzes A paßt, und durch den Stutzen U während der ganzen Versuchsdauer trockener N geleitet. Das durch den Tubus T rasch eingebrachte Tellurid wird durch Neigen des Apparats und leichtes Klopfen in den Aufsatz gebracht. Durch geringe Vertikalbewegung des Stempels konnte es in kleinen Anteilen in die Säure fallen gelassen werden. Gleichzeitig wurde der Kühler in

Tätigkeit gesetzt und erst gegen Ende der Operation die Zers. durch mäßiges Erwärmen unterstützt. Auch hinsichtlich der Ausbeute an H_2Te steht Al_2Te_3 an erster Stelle. Die Ausbeuten waren weniger günstig mit H_2SO_4 , ganz unvollkommen mit H_3PO_4 . — Zur Prüfung des Gases auf Gehalt an H_2Te diente App. Fig. 2. Wegen des leichten Zerfalles des feuchten H_2Te mußte der App. vollkommen von

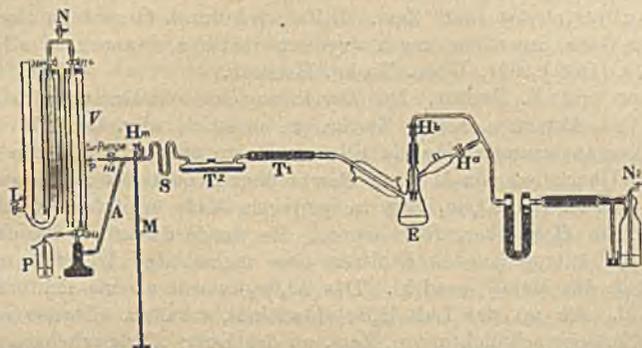


Fig. 2.

der Wasserhaut befreit, die mit $CaCl_2$ (T_2) u. P_2O_5 (T_1) u. das Gasentwicklungrohr angeschlossen werden. Zur Schmierung der Hähne u. Schliffe diente P_2O_5 . Da auch Hg selbst von trockenem H_2Te angegriffen wird, diente als Sperrfl. in einer Stempelbürette konz. H_2SO_4 , die den H_2Te erst nach einigen Std. zersetzte; dies ließ sich verhindern, wenn man zwischen dem eigentlichen Meßgefäß u. dem Niveauröhr noch eine mit trockenem N gefüllte Gasbürette einschaltete. Der Verbindungsschlauch zwischen Meß u. Niveauröhr wurde durch ein U-förmig gebogenes Glasrohr ersetzt, der Druckausgleich erfolgte durch Ablassen der Säure mittels eines am unteren Ende angebrachten Hähnes L . Wegen der Einw. des Gases auf Hg des Manometers M wurde bei Erreichen des Atmosphärendruckes der Hahn H_m geschlossen. S ist eine Glasfeder mit Verb. zur Pumpe mit Hahn H_2 . Vor diesem zweigt die Zuleitung A zum Glasschliff des Vorschaltrohres V der Meßbürette ab. — Nach Prüfung auf Dichtheit wurde der App. mit der leuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners unter Evakuieren getrocknet, Säure in den Kolben gebracht, der Kühler in Tätigkeit gesetzt und trockener N durch den App. geleitet; der Austritt erfolgte erst bei N , dann durch H_3 . Die Meßbürette wurde mit H_2SO_4 genau auf den Nullpunkt unter Atmosphärendruck eingestellt und die Hähne H_1 und H_2 abgesperrt. Nach dem Schließen von H_a u. H_b wurde mit der Zers. des Tellurids begonnen, nach Erreichung des Atmosphärendruckes der Manometerbahn H_m geschlossen u. gleichzeitig die Verb. mit der Bürette durch Öffnen von H_3 , H_1 u. H_2 bewirkt. Durch Abfließenlassen von H_2SO_4 war schon vorher ein geringer Unterdruck erzeugt worden. Nach dem Auffangen einer genügenden Menge Gas und Umstellen von H_3 wurde das überschüssige Gas in den Waschflaschen P mit Bleinitratlg. zur Absorption gebracht. Das ist nicht allein aus Sparsamkeit, sondern auch aus hygienischen Gründen notwendig. Nach Beendigung der Gasentw. wurde H_3 geschlossen, das Gasvolumen abgelesen, zwei mit frischer Bleinitratlg. gefüllte Waschflaschen an H_3 angeschlossen, die Verb. mit der Bürette unter gleichzeitigem Öffnen von H_3 u. H_2 hergestellt, das Gas durch Zufließenlassen von H_2SO_4 übergeführt und durch Öffnen von N mit N durchgespült. — Ein Vers., die Entw. von H_2Te durch Zutropfenlassen der Säure auf dasselbe Al_2Te_3 zu bewirken, ergab

geringe Gasausbeute. — Zur Reinigung des H_2Te von H u. N wurde er in zwei U-Röhren in einer Kältemischung verflüssigt. Die Angabe von DE FORCEBRAND und FONZES-DIACON (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 1209; C. 1902. II. 10), daß sich fl. H_2Te im Licht zers., wurde bestätigt; im roten Licht konnte der fl. H_2Te unzersetzt verdampft und der Messung zugeführt werden. Das so gewonnene Gas erwies sich als reiner H_2Te . Trockener H_2Te erleidet weder durch Tageslicht, noch durch ultraviolett Licht Zers. H_2Te wird durch O auch in trockenem Zustand beider Gase unmeßbar rasch oxydiert. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 269—83. 13/9. [15/6.] 1921. Wien, Techn. Hochsch.) JUNG.

L. Moser und E. Doctor, *Die Darstellung des Selenwasserstoffes aus Metall-seleniden.* (Vgl. MOSER u. ERTL, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 269; vorst. Ref.) Als Ausgangsmaterial für die Selenide diene das rote, amorphe Se. Verss., Al_2Se_3 durch Überleiten von H u. Se-Dampf über gepulvertes Al darzustellen, ergaben, daß die B. von Al_2Se_3 nur in geringem Maße erfolgte und eine größere Menge des Se in H_2Se übergeführt wurde. Es wurde darauf im Einschlußrohr im Vakuum durch entsprechendes Erhitzen eine mehrmalige Überführung des Se-Dampfes über das Metall bewirkt. Das Al_2Se_3 wurde so als lichtbraune, leicht zerreibliche M., die an der Luft H_2Se entwickelt, erhalten. Ebenso wurden dargestellt: $MgSe$, schwach lichtbraun, Zers. an der Luft; $ZnSe$, zitronengelb; $FeSe$, metallisch glänzende, schwarze M.; die beiden letzten ohne Zers. an der Luft. Nach dem Tiegelverf. (vgl. DE FORCEBRAND u. FONZES-DIACON, Ann. de Chimie [7] 26. 247; C. 1902. I. 452) hergestelltes Al- und Mg-Selenid ist höherprozentig, dem Einschmelzverf. kommen wiederum bessere Resultate zu für die Selenide des Al u. Mg, wie für jene des Zn u. Fe. Die Zündung erfolgt besser durch einen Mg-Draht als durch ein Band. — Das nach dem Tiegelverf. dargestellte Al_2Se_3 u. MgS geben die besten Ausbeuten an H_2Se , dagegen gibt das bisher verwendete $FeSe$ die schlechteste Ausbeute. Die Ausbeute an H_2Se wird durch das beim H_2Te beschriebene Einwurfverf. (vgl. vorst. Ref.) verbessert; man erhält ein 98%ig. Gas. Als Sperrfl. darf weder W., noch Hg verwendet werden, H_2SO_4 nur mit einem Stickstoffpuffer. — Durch Verflüssigung des Gases u. durch einmaliges Verdampfenlassen erhält man reinen H_2Se . — Tageslicht wirkt auf ihn nicht merkbar, ultraviolette Strahlen zers. ein. — Trockener O reagiert nicht mit trockenem H_2Se . (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 284—92. 13/9. [15/6.] 1921. Wien, Techn. Hochsch.) JUNG.

William C. Bray, *Eine periodische Reaktion in homogener Lösung und ihre Beziehung zur Katalyse.* Bei einer gemeinsam mit A. L. Caulkins ausgeführten Unters. über die oxydierende Wrkg., welche H_2O_2 auf J_2 und die reduzierende Wrkg., die es auf HJO_3 gemäß den Gleichungen:

$$5H_2O_2 + J_2 = 2HJO_3 + 4H_2O \quad (1) \quad \text{und} \quad 5H_2O_2 + 2HJO_3 = 5O_2 + J_2 + 6H_2O \quad (2)$$

ausübt, aus denen $H_2O_2 = H_2O + \frac{1}{2} O_2$ (3) folgt, wurde gefunden, daß Rk. (1) von autokatalytischem Charakter ist und in Lsgg., die Jodat und eine mäßig hohe Säurekonz. enthalten, rasch verläuft, während Rk. (2) auch unter den günstigsten Bedingungen (geringer Gehalt an H^+ -Ionen) relativ langsam stattfindet, und daß in allen Fällen mehr H_2O_2 verschwindet, als den Gleichungen (1) und (2) entspricht, was durch eine katalytische Zers. des H_2O_2 erklärt wurde. Die katalytische Zers. allein erfolgt, wenn ein Jodat auf H_2O_2 bei Ggw. einer mäßig hohen Konz. von H^+ -Ionen einwirkt. Nach einer kurzen Induktionsperiode wächst die bei 60° in einem Gemisch der Lsgg. von H_2O_2 (0,190 molek.-n.), KJO_3 (0,094 molek.-n.) u. H_2SO_4 (0,110 molek.-n.) entwickelte O_2 -Menge ungefähr linear mit der Zeit. Dasselbe ist der Fall, wenn man zur Herst. des Gemisches 0,055-n. H_2SO_4 verwendet. Diese Kurve scheint derjenigen der Induktionsperiode im ersten Fall zu entsprechen. Bei Anwendung von H_2SO_4 von einer dazwischen liegenden Konz. (0,073- oder 0,0916 n.)

treten nach Verlauf der Induktionsperiode, die bei Anwendung der konzentrierteren Säure kürzer ist als bei der verd., periodische Schwankungen in der O_2 -Entw. auf. Jede Periode besteht aus einem nahezu horizontalen und einem nahezu vertikalen Teil. Während des ersten, der durch eine langsame O_2 -Entw. ausgezeichnet ist, wird die Farbe der Lsg. infolge der Ausscheidung von J_2 dunkler, während des zweiten Teiles findet eine rasche Entw. der O_2 statt, und die Fl. wird heller. Die Perioden sind um so kürzer, je größer die Konz. der H_2SO_4 ist, und daraus ist zu schließen, daß auch die erste, mit 0,110-n. H_2SO_4 aufgenommene, anscheinend stetig verlaufende Kurve aus einer sehr großen Anzahl von Perioden besteht, die durch die abwechselnd erfolgende Oxydations- und Reduktionswrkg. des H_2O_2 hervorgebracht werden. Das dies gegenüber mehreren Beispielen von heterogenen periodischen Rkk. die einzige bisher bekannte periodische Rk. in einem homogenen System ist, so wurde untersucht, ob nicht wegen der Entw. von O_2 tatsächlich auch hier eine heterogene Rk. vorliegt, wiewohl bisher kein Beweis dafür erbracht ist, daß der O_2 die Geschwindigkeit der Zers. des H_2O_2 beeinflußt. Die Einw. wurde bei 25° und unter Bedingungen ausgeführt, bei denen sich der O_2 sehr langsam entwickelte. Das sich ausscheidende J_2 wurde colorimetrisch bestimmt. Die Kurve, welche seine Menge als Funktion der Zeit darstellt, läßt die Periodizität des Vorgangs ebenfalls deutlich erkennen, was man auch an dem Wechsel zwischen der dunkleren und der helleren Färbung der Lsg. erkennt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1262—67. Juni [29/3.] 1921. Berkeley [Cal.], Chem. Lab. der Univ. von Californien.)

BÖTTGER.

H. W. Webb, *Die Herstellung von Salpetersäure im Blasenverfahren.* (Verss. von G. B. Stones, R. H. Callow, H. M. Dawson.)

Die Verss. der Darst. von HNO_3 aus reinem $NaNO_3$ und reiner H_2SO_4 in einer Glasretorte und in einer Gußeisenblase führten zu folgenden Ergebnissen. Die erste sichtbare Rk. beginnt bei 80° mit einem starken Auftreten von Stickoxyden; bei 85° beginnt eine starke Entw. von HNO_3 ; mit weiterem Steigen der Temp. läßt die Dest. von HNO_3 nach; eine zweite kräftige Rk. beginnt bei 120° und endet bei 150° . Bei dieser Temp. wächst die Menge nitroser Dämpfe wieder. Die niedrigste Temp., um die Menge der im Salzkuchen zurückgehaltenen N-Verbb. auf das Maß der Praxis zu reduzieren, ist 200° . Als beste Methode der Erhitzung ergab sich diejenige mit h. Luft in einer Asbestumkleidung. Bei der Dest. in der Gußeisenblase war der in Fig. 3 abgebildete Kondensapp. sehr wirksam. — Als beste Konz. der H_2SO_4 für die Ausbeute an HNO_3 ergab sich 90—92% H_2SO_4 . Die Menge an salpetriger Säure in der kondensierten Säure nimmt kontinuierlich mit der Verminderung der Stärke der H_2SO_4 zwischen 97 und 85% ab. Die vom Salzkuchen zurückgehaltene Menge von N-Verbb. war größer mit wachsender Konz. von H_2SO_4 . Die Menge kondensierter HNO_3 wächst mit Abnahme der H_2SO_4 -Konz. Die Konz. der HNO_3 steigt mit der Konz. der H_2SO_4 . Das „Blasen“ trat weniger auf bei niedriger Konz. der H_2SO_4 . Die Entw. der nitrosen Gase tritt am Anfang und Ende der Dest. auf. N_2O entsteht während der Dest. — Die besten Resultate wurden erhalten bei Verhältnis $H_2SO_4 : NaNO_3 = 1,10 : 1,00$. Die Menge der zurückgehaltenen N-Verbb. ist unabhängig von der Menge H_2SO_4 . Die Konz. der HNO_3 blieb annähernd

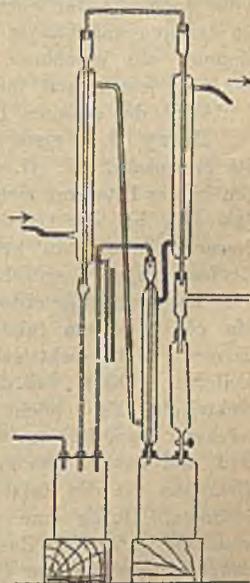


Fig. 3.

konstant beim Wechsel des Verhältnisses. In der Eisenblase begann die totale N-Ausbeute abzufallen, wenn die H_2SO_4 nicht mehr einem Gehalt von 35% im Salzkuchen entspricht. Eine besonders gute Ausbeute wurde erhalten, wenn der Salzkuchen einen H_2SO_4 -Gehalt von 35% und mehr hatte. — Das Verhältnis N:O nahm in dem Glasapp. während der Dest. kontinuierlich ab; N_2O wurde gegen Ende der Dest. entwickelt. In der Eisenblase wurde N_2O_5 in steigender Menge gegen Ende der Dest. gebildet; N_2O trat ebenfalls auf. Durch Analyse des Salzkuchens wurde nachgewiesen, daß etwas Fe in Lsg. gegangen war. Die Ergebnisse der Verss. über den Einfluß der Dauer der Dest. sind in Tabellen zusammengestellt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 40. T. 212—20. 30/9. 1921.) JUNG.

Georges Déjardin, *Ionisation von Argon durch langsame Elektronen*. Das Ionisationspotential ist von verschiedenen Beobachtern recht verschieden, von 12,5 bis zu 17 Volt, gefunden worden. Eine einigermaßen genaue Best. des Ionisationspotentials läßt sich mittels einer Lampe mit drei Elektroden erhalten, in der sich das Gas unter geringem Druck befindet. Das kritische Ionisationspotential wird erreicht, wenn die Kurve des durch die Elektronen erzeugten Stromes sich deutlich von der Kurve der leeren Lampe ablöst. Bei den Verss. des Vf. betrug der Druck 0,1 mm. Den Einfluß dreier von ihm diskutierter Fehlerquellen schätzt der Vf. ab und kommt zu einem Ionisationspotential von $15 \pm 0,5$ Volt. Die Diskontinuität der Stromkurven ist nicht von einer Leuchterscheinung im Rohr begleitet. Dagegen tritt bei 16,2 Volt zugleich mit einer plötzlichen Stromstärkeänderung eine Lichterscheinung auf. Das so gefundene Leuchtpotential ist nicht wie das Ionisationspotential eine spezifische Konstante des Gases. Es hängt vielmehr noch von der Form der Elektroden und der Röhre sowie vom Drucke ab, ist dagegen unabhängig von der Temp. der Kathode. Vf. untersuchte die Wellenlängen, die einzelnen Elektronengeschwindigkeiten entsprechen. Neben den A-Linien erscheinen infolge von Spuren von Hg-Dampf einige Hg-Linien. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1347—50. 30/5.* 1921.) BYK.

Harry B. Weiser und Allen Garrison, *Die Oxydation und Luminescenz des Phosphors*. II. (I. vgl. Journ. Physical Chem. 25. 61; C. 1921. III. 703.) Aus den in der Literatur sich findenden Angaben geht mit ziemlicher Sicherheit hervor, daß sich bei der Oxydation des P Gasionen bilden. Verss. der Vf., die nach dieser Richtung hin behufs Aufklärung einer Anzahl einander widersprechender Beobachtungen ausgeführt wurden, ergaben, daß die Luminescenz des P durch eine dem Element mitgeteilte elektrische Ladung nicht wesentlich verändert wird; daß die von feuchtem lumineszierendem P entstehende Wolke, vorausgesetzt daß das Element nicht elektrisch geladen ist, gleich viele positiv und negativ geladene Teilchen enthält; daß die Gasionen in der Reaktionszone entstehen und durch ein elektrisches Feld leicht gegen einen Luftstrom herausgezogen werden, der hinreichend stark ist, um die Wolke von Oxydteilchen, Ozon und H_2O_2 zu entfernen, und daß endlich die Zers. des O_3 sowie die Wrkg. des ultravioletten Lichtes als Ursachen für die Entstehung der Ionen in phosphorierter Luft nicht in Betracht kommen. Durch eine weitere Reihe von Verss. wurde gezeigt, daß Strahlungen von der Natur der Ra-Strahlung, die schwarzes Papier und dünne Metallplatten durchdringen, bei der Oxydation des P nicht entstehen. Daß eine vor dem Licht geschützte photographische Platte in der Nähe von leuchtendem P geschwärzt wird, rührt von der Wrkg. der Dämpfe des H_2O_2 und des P_4O_6 her. Die Einw. des O_2 auf P_4O_6 ruft eine tatsächliche Ionisation der umgebenden Luft hervor. Für die Entstehung einer P-Emanation durch die Einw. von Feuchtigkeit auf P_4O_6 konnte kein Beweis erbracht werden. Die Dämpfe dieses Oxyds diffundieren leicht. Gelangen sie in ein Elektrometer, so diffundieren sie durch den ganzen App. und verdichten sich auf der Isolierung. Bei Ggw. von H_2O -Dampf geht das Oxyd in

die Säure über, die eine Entladung durch die Isolierung hindurch bewirkt; diese kann dann leicht für eine Entladung durch Gasionen gehalten werden. Die vollständige Oxydation des P erfolgt in zwei Stufen, wobei P_4O_6 das Zwischenprod. ist. Die Oxydation des P zu P_4O_{10} erfolgt ohne Lichterscheinung; erst die Umwandlung des P_4O_6 in P_4O_{10} ist von der charakteristischen Lumineszenzerscheinung begleitet. Der Mechanismus des Vorgangs, durch den bei der Oxydation des P O_3 entsteht, ist nicht mit Sicherheit bekannt. Aus den Verss. der Vf. geht hervor, daß bei der Oxydation von P_4O_6 und durch die Wrkg. des bei der Oxydation des P ausgesandten ultravioletten Lichtes O_3 gebildet wird. (Journ. Physical Chem. 25. 349—84. Mai 1921. Houston [Texas], The RICE Institute. Departm. of Chem.) BÖ.

Kōtarō Honda und Takejirō Murakami, Über Graphitbildung in Eisen-Kohlenstofflegierungen. Um zu entscheiden, ob sich Graphit aus der Schmelze ausscheidet oder beim Abkühlen aus Zementit entsteht, werden umfassende Verss. angestellt. Die Wrkg. der maximalen Temp. und der Dauer ihrer Einw., der Art der Abkühlung und vorhergehender Wärmebehandlung wird untersucht. Während des Schmelzens werden verschiedene Gase eingeleitet oder FeO zugesetzt und der Einfluß auf die Graphitbildung beobachtet. Weiter werden die Legierungen unterhalb des eutektischen Punktes angelassen u. über- u. untereutektische Mischungen untersucht. Schließlich werden die Proben magnetischer Analyse unterworfen u. ihre Mikrostruktur geprüft. Vf. kommen zu folgenden Resultaten. Der Graphit in reinen Fe-C-Legierungen entsteht durch Zers. von Zementit, nicht direkt aus der Schmelze, jedoch nicht durch direkte Zers. des Zementits nach $Fe_3C = 3Fe + C$, sondern durch katalytische Einw. von CO u. CO_2 . Flockiger Graphit wird auch durch Anlassen der Legierungen bis wenig unter den eutektischen Punkt erhalten. Die katalytische Einw. von CO_2 glaubt Vf. so erklären zu können, daß dicht unterhalb des F. CO_2 auf Zementit einwirkt, nach $Fe_3C + CO_2 = 2CO + 3Fe$. CO gibt wieder CO, unter C-Abscheidung und CO_2 wirkt wieder auf Zementit ein. Aus den Versuchsreihen ersieht man, daß die günstigste Temp. zur Graphitbildung unterhalb des eutektischen Punktes, jedoch über 1100° liegt. Die Graphitbildung während des Abkühlens hängt von der Schnelligkeit der Abkühlung bei etwa 1100° und den Schmelzbedingungen vor der Abkühlung ab. Erhöhung der maximalen Temp. verringert die Graphitbildung, weil die Löslichkeit der Gase abnimmt. Zumischung von Luft, CO, CO_2 oder FeO erhöht sie bedeutend. Auch die Graphitbildung beim Anlassen, die durch die magnetische Analyse untersucht wurde, hängt vom Gas- oder FeO-Gehalt ab, außerdem steigt sie mit der Anlaßtemp. und Zeit. (Science reports of the Tōhoku imp. Univ. [I] 10. 273—303. Sept. 1921. Iron and Steel Research Inst.)

ZAPPNER.

L. Vegard, Das Spektrum der positiven Wasserstoffstrahlen. G. P. THOMSON (Philos. Magazine [6] 40. 240; C. 1920. III. 814) hat auf Grund seiner Verss. angenommen, daß die positiven Strahlen selbst als Moleküle das sogenannte sekundäre oder Viellinienspektrum des Wasserstoffs emittieren. Danach müßte dieses sekundäre Spektrum einen Dopplereffekt zeigen, was mit allen bisherigen Resultaten im Widerspruch steht. Im Gegensatz zu VEGARD ist Vf. in einer Reihe eigener Unterss. (vgl. Ann. der Physik [4] 52. 72; C. 1917. I. 729) zu der Auffassung gekommen, daß das sekundäre Wasserstoffspektrum ein Teil des nicht bewegten Spektrums der positiven Strahlen ist, und daß die Intensität seiner Linien in demselben Maße wächst wie das unbewegte Spektrum der Serienlinien. Er fand, daß die Intensität des bewegten und des unbewegten Spektrums stark mit der Geschwindigkeit der Strahlen und mit dem Druck variiert. Er meint, daß die unbewegte Intensität durch das direkte Bombardement der Gasmoleküle durch positive Strahlen verursacht wird. Seine Rechnungen zeigen, daß der größere Teil der bewegten Intensität von den Strahlen im neutralen Zustand herrührt. Das Verhältnis

zwischen bewegter und unbewegter Intensität wird nicht durch ein magnetisches Feld beeinflusst. Da der positive H-Kern infolge seiner einfachen Natur nicht emittieren kann, so können die positiven Wasserstoffstrahlen nur im Augenblick ihres Überganges in den elektrisch neutralen Zustand emittieren, und es ist anzunehmen, daß diese Lichtemission als Resultat des Neutralisationsprozesses erfolgt. Für andere Gase, deren Konst. nicht so einfach ist wie die des Wasserstoffs, ist damit zu rechnen, daß Licht auch von den positiven Ionen emittiert wird, ohne daß sie in den neutralen Zustand übergeben. (Philos. Magazine [6] 41. 558—66. April 1921. [28/10. 1920.] Christiania, Physikal. Inst. d. Univ.) Byk.

G. P. Thomson, *Das Spektrum der positiven Wasserstoffstrahlen.* (Vgl. VEGARD, Philos. Magazine [6] 41. 558; vorst. Ref.) Die Zurückführung der Verschiedenheiten in den Spektren der positiven Wasserstoffstrahlen auf Änderungen des Druckes und der Energie der Strahlen, wie sie VEGARD vorschlägt, vermag nicht die vom Vf. gefundene enge Beziehung zwischen den Intensitätsverhältnissen der Spektren und dem Verhältnis der Wasserstoffatome und -moleküle in den Strahlen zu erklären. Die Unmöglichkeit, ein bewegtes sekundäres Spektrum aufzufinden, bedarf in der Tat noch der Aufklärung. Die Verss. des Vfs. waren ihrer Natur nach nicht geeignet, auf den elektrischen Zustand der das Serienspektrum emittierenden Atome Licht zu werfen. Vf. stimmt der Auffassung von VEGARD zu, nach der Licht emittiert wird, wenn das positive Ion neutralisiert wird und wenn das neutrale Atom mit den Gasmolekülen zusammenstößt. (Philos. Magazine [6] 41. 566—67. April 1921. Cambridge, Corpus Christi College.) Byk.

Mona Adolf und Wolfgang Pauli, *Die physikalisch-chemische Analyse des Zirkonoxychlorids und des Zirkonoxydsols. Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie III.* (Vgl. PAULI, Kolloid-Ztschr. 28. 49; C. 1921. I. 702.) Das zunächst untersuchte $ZrOCl_2 + 8H_2O$ läßt an Reichtum und Eigenart der Komplexionisation in der Lsg. alles weit hinter sich, was bisher an polyvalenten Elektrolyten beobachtet wurde. Der Aufbau dieser Komplexe unterliegt Veränderungen mit der Konz. Während das Auftreten von erheblichen Mengen freier HCl eine entsprechende B. des an sich unl. $Zr(OH)_4$ anzeigt, bleibt die Lsg. trotzdem klar. Das beweist eine komplexe Bindung des Hydroxyds. Auch der Gefrierpunkt der Lsg. spricht dafür. Höchst wahrscheinlich sind vier komplexe Chloride und drei komplexe Säuren vorhanden, die sämtlich gut dissoziieren. Ordnet man den negativen Komplexionen die positiven Komplexionen, bezw. das Zirkonylion zu, so kommt man zu 15 theoretisch möglichen Autokomplexen, von denen jedoch in den verschiedenen untersuchten Konz. nur die folgenden wirklich zusammentreten können:

Positive		Negative	
1a	$Zr(OH)_4 \cdot ZrO$	1b	$Zr(OH)_2Cl_4$
2a	$2Zr(OH)_4 \cdot ZrO$	2b	$Zr(OH)_4Cl_2$
3a	$Zr(OH)_4 \cdot ZrOCl_2 \cdot ZrO$	3b	$2Zr(OH)_4Cl_2$
4a	$2Zr(OH)_4 \cdot ZrOCl_2 \cdot ZrO$		

Der zweite Teil der Abhandlung betrifft die physikalisch-chemische Analyse zweier Zirkonoxydsols, welche durch Dialyse von 3%ig. $ZrOCl_2$ -Lsg. teils mit, teils ohne Zusatz einiger Tropfen NH_4OH gewonnen worden waren. (Kolloid-Ztschr. 29. 173—84. Okt. [27/5.] 1921. Wien, Lab. f. phys.-chem. Biol. d. Univ.) LIESEG.

W. Arkadiew, *Das Spektrum der magnetischen Permeabilität des Eisens in dem Bereich der Wellenlängen von 1 cm bis 1 km.* Nach früheren Verss. des Vfs. nimmt die magnetische Permeabilität vom Fe und Ni bei der Absorption kürzerer elektrischer Wellen bis zu den Werten 3,6, bezw. 0,85 ab, die sie bei der Wellenlänge 1,3 cm erlangt (Physikal. Ztschr. 14. 561; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl.

45. 103; C. 1913. II. 475 u. 1191). Bei längeren Wellen nimmt sie zu und wurde für Wellen von 72,7 cm Länge gleich 78—92 beim Fe und gleich 20 beim Ni gefunden. Auf Veranlassung des Vfs. haben W. Kartschagin mittels eines Thermo-elementes die Absorption elektrischer gedämpfter Wellen in zwei parallelen Fe-Drähten im Bereich der Wellenlängen 2,2—42 m u. Theodortschick u. Wwedensky die Permeabilität mittels ungedämpfter Wellen von 54—705 m Länge in Wechselfeldern von 0,01—0,1 Gauß untersucht. Die Ergebnisse sind zusammen mit denjenigen, die Vf. und einige andere Forscher früher erhalten haben, graphisch dargestellt, wobei die Permeabilität unter der Voraussetzung berechnet wurde, daß die Magnetisierung keine Verzögerung gegen die Feldänderungen zeigt (scheinbare Permeabilität). Aus dem Verlauf der Kurve ist ersichtlich, daß die Permeabilität von der Drahtdicke stark beeinflußt wird. Der bei den Wellen von 500—150 m stattfindende starke Abfall der Permeabilität steht in quantitativer Übereinstimmung mit der Erscheinung der magnetischen Viscosität in dünnen Fe-Drähten. Die Änderung der ferromagnetischen Eigenschaften hat Vf. durch die Eigenschwingungen der Elementarmagnete erklärt. Aus der Gesamtheit der jetzt vorliegenden Messungen scheint hervorzugehen, daß es nicht eine einzige Eigenperiode der Elementarmagnete, sondern deren viele gibt. (Physikal. Ztschr. 22. 511—13. 15/9. [Mai] 1921. Moskau, Physik. Inst. d. Univ.) BÖTTGER.

Eustace J. Cuy, *Über die Darstellung von kolloidalem Mangandioxyd*. Zu der $\frac{1}{100}$ -molaren zum Sd. erhitzten Lsg. von KMnO_4 wird in Abständen von 3—4 Min. ein Tropfen der konz. wss. Lsg. von NH_3 gefügt, so daß niemals auch nur ein schwacher Geruch nach dieser Verb. wahrnehmbar ist. Die Temp. der Lsg. soll in der Nähe von 90° erhalten werden. Sie wird allmählich weinrot u. schließlich im durchfallenden Licht kaffeebraun, im reflektierten Licht bläulichbraun. Die nach der Gleichung $2\text{MnO}_4' + 2\text{NH}_4' = \text{N}_2 + 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ erfolgende Red. des MnO_4' -Ions ist beendet, wenn in einer Probe nach dem durch Zusatz eines Salzes bewirkten Ausflocken des kolloidalen Dioxyds die Lsg. keine violette Färbung mehr erkennen läßt. Die kolloidale Lsg. des MnO_2 ist in allen Konz. ein Katalysator für die Zers. des H_2O_2 ; die konz. Lsgg. werden dabei ausgeflockt, die verd. bleiben unverändert. Die Lsg. kann in wechselnden Mengen zum A. (oder umgekehrt) gefügt werden, so daß das Mengenverhältnis A. : W. alle Werte zwischen 0 u. ∞ annimmt, ohne daß das Kolloid ausgeflockt wird. (Journ. Physical Chem. 25. 415—17. Mai 1921. Berkeley, Chem. Lab. d. Univ. v. Californien.) BÖ.

A. Dauvillier, *Über die L-Serien des Urans und das Kombinationsprinzip bei den X-Strahlenspektren*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 717; C. 1921. III. 446.) Es werden eine Reihe neuer Linien der L_1 -, L_2 -, L_3 -Serien festgestellt. Das Kombinationsprinzip wurde auf die folgenden Ringe als Ausgangspunkte des Elektrons angewandt: L_3 , L_2 , L_1 , M_3 , M_2 , M_3 , M_2 , M_1 , N_7 , N_6 , N_5 , N_4 , N_3 , N_2 , N_1 . Als Endlagen für das Elektron kommen dabei die Ringe in Betracht: K , L_3 , L_2 , L_1 , M_3 , M_2 , M_1 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1350—52. 30/5.* 1921.) BYK.

G. H. Henderson, *Über die Reichweite und Ionisation der α -Teilchen von Radium C und Thorium C*. Die GEIGER-NUTTALLSche Beziehung zwischen Reichweite und Lebensdauer macht eine genauere Best. der Reichweiten erforderlich. Hat man erst für zwei in größeren Mengen wie Ra C u. Th C erhältlichen Substanzen die Reichweite absol. bestimmt, so lassen sich Reichweiten anderer Elemente durch relative Bestat. auf diese zurückführen. Besondere Aufmerksamkeit wendet Vf. der Ionisationskurve, d. h. der Beziehung zwischen dem in einem Ionisationsgefäß beobachteten Strom und der Entfernung von der Strahlenquelle, in Entfernungen gegen Ende der Reichweite zu. An einem Ende eines zylindrischen Glasgefäßes war bei den Verss. in fester Entfernung von der Strahlenquelle

ein Ionisationsgefäß angebracht, während der Luftdruck geändert wurde. Eine Vorkammer verhindert das Eindringen der in dem zylindrischen Gefäß gebildeten Ionen in das Ionisationsgefäß. Ein eingeschaltetes Diaphragma absorbierte die β -Strahlen; die härtesten wurden magnetisch abgelenkt. Die benutzten Strahlungsquellen hatten eine γ -Aktivität von etwa 5 mg Ra. Der schwache Ionisationsstrom wurde mit einem COMPTONSchen Quadrantelektrometer gemessen. Th C wurde erhalten, indem man eine Ni-Scheibe einige Minuten in einer h. Lsg. von Radiothorium rotieren ließ, in ähnlicher Weise auch Ra C. Der Vorteil der Messungsmethode bestand in der Vermeidung von Glimmer oder anderen Schirmen vor dem Ionisationsgefäß. Die Reichweite war der Luftdichte im Gefäß umgekehrt proportional. Da die Ionisationskurve am Ende der Reichweite sehr steil ist, bedingt eine kleine Druckänderung bereits eine starke Änderung des Ionisationsstromes. Bei der kleinen Anzahl α -Teilchen, die am Ende der Reichweite in die Ionisationskammer eintraten, machten die Schwankungen etwas aus. Dieser Umstand ist natürlich nicht durch Erhöhung der Meßgenauigkeit zu kompensieren. Der Ionisationsstrom wurde für den bekannten zeitlichen Abfall der Stärke der Strahlenquelle korrigiert. Der so korrigierte Ionisationsstrom wurde auf Normalbedingungen der Luft reduziert. Man konnte so eine Kurve erhalten, die den Ionisationsstrom für Luft unter Normalbedingungen in Abhängigkeit von der Entfernung von der Strahlenquelle darstellt. Dabei mußte nacheinander mit verschiedenen Quellen gearbeitet werden, deren ungleicher Stärke Rechnung getragen wurde. Am Ende der Reichweite ist die Beziehung zwischen Ionisationsstrom und Entfernung eine lineare. Das eigentümliche Verh. der Ionisationskurve am Ende der Reichweite läßt sich auf Schwankungen der Reichweite der individuellen α -Teilchen zurückführen, die auf Wahrscheinlichkeitsschwankungen in der Zahl der Elektronen führen, die ein Teilchen auf seinem Wege trifft. Durch diese Unregelmäßigkeiten wird die gewöhnliche Definition der Reichweite unbestimmt; denn es kommen, wenn auch mit abnehmender Wahrscheinlichkeit, Teilchen beliebig großer Reichweite vor. Die Reichweite wird um so größer ausfallen, je empfindlicher das Instrument ist, mit dem man sie mißt. Vf. extrapoliert deshalb das geradlinige Endstück der Ionisationskurve, in dem sich die Schwankungen noch nicht fühlbar machen, bis zur Intensität Null. Die so extrapolierte Reichweite ist für jede Substanz eine definierte Konstante. Mit ihr als einziger Konstante läßt sich die Ionisationskurve formelmäßig darstellen. Dies gilt für die α -Strahlen von Ra C, Th C₁, Th C₂ und deshalb wahrscheinlich auch allgemein. Die extrapolierte Reichweite ist für Ra C bei 760 mm bei 0° 6,592, bei 15° 6,953, bei 20° 7,074; bei Th C₁ für 0° 4,529, bei 15° 4,778, bei 20° 4,861; für Th C₂ bei 0° 8,167, bei 15° 8,616, bei 20° 8,714. (Philos. Magazine [6] 42. 538—51. Okt. 1921. Halifax [Neuschottland]) BYK.

O. Weigel, *Über das Verhalten von Schwermetallsulfiden in wässriger Lösung*. II. (I. Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. 1; C. 1907. I. 794.) Vf. setzt seine Verss. über die *Löslichkeit der Schwermetallsulfide* zur Erklärung der Bildungsvorgänge hydratogener Erzgänge und Erzlager auf physikalisch-chemischer Basis fort. Eine Zusammenstellung aller Bestst. der *Löslichkeit in reinem W.* und des *Löslichkeitsprod.* aus der Literatur und aus Messungen des Vf. ergibt, daß einerseits die Bestst. der Löslichkeit in reinem W. und andererseits die Ionenprod. — diese mit Ausnahme des PbS und zum Teil des CuS — je für sich miteinander hinreichend im Einklang stehen, daß aber zwischen beiden Gruppen eine große Kluft klafft. Um zu prüfen, ob die hohen Löslichkeitswerte in reinem W. mit den außerordentlich kleinen Löslichkeitsprod. durch die Annahme in Einklang gebracht werden können, daß die in reinem W. wirksame Hydrolyse eine ausreichende Löslichkeitserhöhung bewirkt, hat Vf. für *Thallo-, Blei- und Silbersulfid* die aus dem Löslichkeitsprod. berechnete Löslichkeit in reinem W. mit der unmittelbar

gemessenen verglichen. Die Best. der Löslichkeit ist nach dem von BÖTTGER (Ztschr. f. physik. Ch. 46. 521; C. 1904. I. 777) angegebenen Prinzip, aber in anderer experimenteller Anordnung durchgeführt worden. Beim Tl_2S ist die experimentell ermittelte Löslichkeit rund 100mal so groß als die aus dem Löslichkeitsprod. berechnete. Die Werte weichen von denen BÖTTGERS ab; die Werte BÖTTGERS verdienen mehr Zutrauen. Beim PbS ist die berechnete Löslichkeit etwa 10^{-9} , während sich aus den Bestst. die Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-7} ergibt. Die Nachprüfung ergab die Bestätigung der bereits vorliegenden Werte. — Bei Ag_2S berechnet sich die Löslichkeit in reinem W. aus dem Löslichkeitsprod. (vgl. BRUNER und ZAWDZKI, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 65. 136; C. 1910. I. 506) zu etwa 10^{-12} Molen im Liter, während die Löslichkeitsbestst. die Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-7} ergeben. — Aus den Unterss. der Beeinflussung der Löslichkeit des PbS und des Potentials einer Bleisulfidelektrode durch Zusatz von Bleiionen zur Lsg. kann der Schluß gezogen werden, daß die Schwermetallsulfide in wss. Lsg. stufenweise dissoziieren und daß der weitaus größte Teil des Gel. in Form komplexer Ionen vorliegt. Die Entfernung der Metallionen durch Zusatz von S-Ionen beruht dann vor allem auf der B. komplexer Ionen. (Sitzungsber. d. Ges. z. Förd. d. ges. Naturw. z. Marburg, Nr. 2. 35—50. Mai 1921. Sep. v. Vf.) JUNG.

Erik Jonsson, *Über Alkalisilberthiosulfate und ihr Ammoniakadditionsvermögen.* Die Verss. von SCHWICKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1728; C. 89. II. 633) und von MEYER und EGGELING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3051; C. 1907. I. 1481) wurden wiederholt, da bei diesen quantitative Bestst. von NH_3 fehlen, und etwas abweichende Resultate erhalten. Ferner werden einige neue Alkalisilberthiosulfate und NH_3 -Additionsprodd. beschrieben. Die Existenz des von HERSCHEL (Edinb. phil. Journ. 1. 26. 398) als $(NH_4)_2S_2O_3, Ag_2S_2O_3$ beschriebenen Salzes aus $AgCl$ und $(NH_4)_2S_2O_3$ haben schon ROSENHEIM und STEINHÄUSER bezweifelt (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 25. 72; C. 1900. II. 715) und Salze anderer Zus. erhalten. Durch Austausch von $AgCl$ und AgO gelang die Darst. des HERSCHEL'schen Salzes, sowie eines der Zus. $(NH_4)_2S_2O_3, 3Ag_2S_2O_3$. Nach WERNERS Anschauung über die Komplexbildungstendenz der Thiosulfate sollten die den Reihen: $2Alk_2S_2O_3, Ag_2S_2O_3$ und $5Alk_2S_2O_3, 3Ag_2S_2O_3$ angehörenden Salze, in denen die Nebenvalenzen des Ag vollständig betätigt sind, keine so ausgesprochene Tendenz zur Addition von NH_3 zeigen; tatsächlich findet bei diesen auch keine Addition statt. Dagegen können die K- und Rb-Salze vom Typus $Alk_2S_2O_3, Ag_2S_2O_3$ ein wenig NH_3 aufnehmen, aber nicht nach der Formel SCHWICKERS, $K_2S_2O_3, Ag_2S_2O_3, 2NH_3$, sondern nur $1/3$ der nach dieser berechneten NH_3 -Menge. SCHWICKER hat zwei Isomere des Natriumkaliumthiosulfats erhalten, die er als gemäß $KS \cdot SO_3 \cdot ONa$ u. $NaS \cdot SO_3 \cdot OK$ konstituiert auffaßt. Das Auftreten weißer und gelber Alkalisilberthiosulfate, das MEYER u. EGGELING ebenso deuten, ist vermutlich anders zu erklären. Die gelben Salze sind weniger l. u. weniger süß, wie die weißen. Da sie von verd. Chloriden nicht gefällt werden, scheinen sie ebenso komplex zu sein wie die weißen. Auch in den gelben ist nicht-ionogene Bindung zwischen Ag und S anzunehmen. Denn bei der Einw. von 1 Mol. C_2H_5J auf 1 Mol. gelbes $KAgS_2O_3$ entstand die Äthylverb. (Nadeln), die beim Kochen mit HCl unter B. von Mercaptan gespalten wurde. Ag am O hätte A. bei der Spaltung geben müssen, der jedoch nicht nachweisbar war. Durch vorsichtiges Erhitzen mit W. lassen sich oft die gelben aus den weißen Salzen erhalten. Bei zu starker Erhitzung wird die Farbe immer tiefer u. schließlich schwarzes AgS abgeschieden unter B. auch von SO_2 und Sulfat. Die Zers. der Ag -Polythionate erfolgt gleichfalls unter Veränderung der Farbe von Weiß über Gelb bis Schwarz. Wahrscheinlich sind die gelben Salze daher Zwischenprodd. bei der Zers. der weißen. Die Isomerie beruht darnach auf einer intramolekularen Umlagerung, wobei die Ag -Atome an S gebunden bleiben. Diese

könnte im Sinne der Formeln:
$$\begin{array}{ccc} \text{KO-SO}_2 & \longrightarrow & \text{KO}\cdot\text{S}\cdot\text{SO}_2 \\ & \text{S}\cdot\text{Ag} & \text{Ag} \end{array}$$
 verlaufen. — Verb.

$2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, aus 2 g AgNO_3 in wenig W., Zufügen von NH_3 bis zur Lsg., dann Zugabe von 4 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Nd. von weißem prismatischem Salz, zl. in W., all. in NH_3 ; scheidet sich aus leterem unverändert aus, addiert also kein NH_3 . Verd. HCl fällt kein AgCl . Mit konz. Säure Nd. von AgS . Die Verb. ist nicht identisch mit der COHEN'S (vgl. ROSENHEIM, STEINHÄUSER), sondern COHEN'S hat folgende Zus. Verb. $5\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 3\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, beim Erhitzen einer Lsg. von 1 Tl. AgNO_3 mit 2 Tln. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in Ggw. von wenig K_2CO_3 8 Min. Nach Abtrennen von AgS weiße Prismen aus der Fl. (vgl. ROSENHEIM, STEINHÄUSER), adsorbiert etwas NH_3 . Chemisches Verb. wie das des vorigen Salzes. — Verb. $3\text{KAg}\cdot\text{S}_2\text{O}_3\cdot\text{NH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aus 6,8 g AgNO_3 in wenig W., konz. NH_3 bis zur Lsg. und 8 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in konz. Lsg. Tafeln. (SCHWICKER'S Formel unrichtig.) Beim Erwärmen mit verd. NH_3 auf dem Wasserbade bald Umwandlung in gelbe Form. Hexagonale Pyramiden gleicher Zus. Bei zu heftiger oder langer Erwärmung B. von $\text{AgS}\cdot\text{SO}_2$ und Alkalisulfat. — Verb. KAgS_2O_3 , beim Erwärmen des weißen Salzes $3\text{KAgS}_2\text{O}_3\cdot\text{NH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit wenig W. auf dem Wasserbade teilweise Lsg., Rückstand gelbes Salz, in Lsg. weißes, setzt sich beim Köhlen ab; letzteres enthält $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, Nadeln, schmeckt sehr süß. Gelbes Salz hexagonale Pyramiden, schmeckt nur wenig süß, schwerer l. wie weißes. Beide im Dunkeln beständig, im Sonnenlicht verändert sich das gelbe schneller. Mit HCl kein Nd. von AgCl . Weißes Isomeres scheidet sich aus h. Lsg. in NH_3 beim Abkühlen das Salz $3\text{KAgS}_2\text{O}_3\cdot\text{NH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus. — Verb. $2\text{NaAgS}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, aus konz. Lsg. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei Zusatz von AgCl in kleinen Portionen, bis letzter Zusatz ungelöst. Im Dunkeln aufbewahrt, Krystalle, aus alkoh. NH_3 kleine, unregelmäßige Tafeln, frei von NH_3 . — Verb. $5(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 3\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (vgl. HERSCHEL, l. c.) AgO aus 10 g AgNO_3 in kleinen Portionen zu konz. Lsg. von 9 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, beim Erkalten lange Prismen, all. in NH_3 , zwl. in W., addiert kein NH_3 . Verb. wie das des K Salzes. — Verb. $(\text{NH}_4)\text{AgS}_2\text{O}_3$, aus 4 g AgO in konz. NH_3 und konz. Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$. A. bis zur Trübung dazu, filtriert, beim Stehen Krystalle. Verb. wie das der vorigen Verb.; beim Erwärmen mit W. vorübergehend dunkelgelbliche Färbung, aber kein gelbes Salz, isolierbar. — Verb. $5\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 3\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (vgl. MEYER und EGDELING), aus 1,7 g AgNO_3 in wenig W., konz. NH_3 bis zur Lsg. u. konz. Lsg. von 3,4 g $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Beim Abkühlen weißes prismatisches Salz. Bei gewöhnlicher Temp. gelbe Lsg. und Nd. gelber Krystalle. Verb. des weißen Salzes wie das des entsprechenden K-Salzes. — Verb. $3\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 4\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, aus der vorigen Verb. auf dem Wasserbade Umwandlung in gelbe Prismen. In W. wl., ll. in NH_3 , daraus MEYER und EGDELING'S Verb. $3\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 4\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot\text{NH}_3$. Aus der h. Mutterlauge bei Darst. des gelben Salzes geringe Menge weißer Krystalle. — Verb. $3\text{RbAgS}_2\text{O}_3\cdot\text{NH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Zutropfen einer konz. $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. zu k. ammoniakal. Ag -Lsg. Beim Animpfen mit dem analogen K-Salz Krystallabscheidung. Verb. wie dieses. Von MEYER u. EGDELING (l. c.) als $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot\text{NH}_3$ beschrieben. Gab kein gelbes Isomeres, sondern stets nur die vorige Verb. — Verb. $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 3\text{NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$, aus 1 Mol. Alkalithiosulfat mit 4–6 Mol. AgNO_3 in NH_3 ; seidenglänzendes Salz, zl. in W., ll. in NH_3 , sehr unbeständig, zers. sich teilweise schon beim Trocknen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2556–64. 12/11. [13/8.] 1921.)

BENARY.

Gregory Paul Baxter und Carl Henry Wilson, *Eine Revision des Atomgewichtes des Cadmiums. V. Die elektrolytische Bestimmung des Cadmiums in Cadmiumsulfat.* (IV. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 857; C. 1916. II. 554.) Metallisches Cd wurde mit HBr übergossen und durch Zusatz von Br_2 in CdBr_2 umgewandelt. Die Lsg. wurde behufs Abscheidung stärker elektropositiver Metalle

längere Zeit mit Cd gekocht, filtriert, eingedampft und abgekühlt, bis sich Krystalle aus CdBr_2 ausschieden, die durch was. HNO_3 in $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ übergeführt wurden, worauf durch Zusatz eines geringen Überschusses von H_2SO_4 die Umwandlung in CdSO_4 erfolgte. Die HNO_3 wurde beim Verdampfen u. durch mehrfaches Umkrystallisieren des Sulfats entfernt. Durch die spektroskopische Unters. konnten keine Veränderungen im CdSO_4 mehr nachgewiesen werden. Die Best. des Verhältnisses $\text{Cd} : \text{SO}_4$ erfolgte dadurch, daß eine abgewogene Menge des wasserfreien Salzes in einer Zersetzungszelle unter Benutzung von reinem Hg als Kathode abgeschieden u. das Gewicht des abgeschiedenen Metalls bestimmt wurde. Die dabei benutzte Zersetzungszelle ist schon früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 113; C. 1915. I. 1253) angewendet worden. Als Mittelwert aus 13 Vers. wurde $\text{Cd} : \text{SO}_4 = 1,17019$ gefunden, woraus sich, wenn $\text{SO}_4 = 96,060$ gesetzt wird, $\text{Cd} = 112,409$ ergibt. Der Mittelwert der bisher an der HARVARD-UNIV. ausgeführten Bestst. des At.-Gew. vom Cd ist 112,411. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1230—41. Juni [18/3.] 1921. Cambridge [Mass.], T. JEFFERSON COOLIDGE jr., Chemisches Lab. des HARVARD College.) BÖ.

Gregory Paul Baxter und James Hallet Hodges, *Eine Revision des Atomgewichtes des Zinks*. II. Die elektrolytische Bestimmung des Zinks im Zinkchlorid. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 868; C. 1916. II. 554.) Aus Zn, welches entweder durch Elektrolyse oder durch Dest. im Vakuum von beigemengten Metallen befreit war, wurde durch Übergießen mit HBr und Zufügen von Br_2 , Eindampfen und Schmelzen der Krystalle in einer trockenen HBr enthaltenden Atmosphäre oder durch Erhitzen bis über seinen F. u. Überleiten von HBr reines ZnBr_2 dargestellt, welches alsdann in einem Strom von HBr geschmolzen und sogleich durch Überleiten von Cl_2 in ZnCl_2 übergeführt wurde, das sich als frei von basischem Salz erwies. Gewogene Mengen davon wurden unter Benutzung einer Hg-Kathode (vgl. BAXTER u. WILSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1230; vorst. Ref.) elektrolysiert; aus dem Gewicht des kathodisch abgeschiedenen Zinks wurde der Quotient $\text{Zn} : \text{Cl}_2 = 0,92195$ bestimmt. Setzt man $\text{Cl} = 35,457$, so folgt daraus $\text{Zn} = 65,38$. Reines ZnCl_2 enthält 47,970% Zn. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1242—51. Juni [18/3.] 1921. Cambridge [Mass.], T. JEFFERSON COOLIDGE jr., Chem. Lab. des HARVARD College.) BÖTTGER.

Edward Wichers, *Die Darstellung von reinem Platin*. Die Untersuchung auf die Reinheit des Metalls erfolgte auf spektroskopischem Wege; die Reindarstellung gelang durch Fällung als $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, Trennen des Nd. von der Mutterlauge mittels eines BÜCHNER-Trichters, zwei-dreimaliges Zufügen des vielfachen Volumens einer 15—20%ig. NH_4Cl -Lsg., Trocknen des ausgewaschenen Nd., Umwandeln in Pt-Schwamm durch Erhitzen in einem elektrisch geheizten Muffelofen und Wiederauflösen des Metalls in Königswasser. Die Lsg. wurde mehrere Male mit HCl eingedampft, um die HNO_3 zu entfernen, ehe die nächste Fällung stattfand. Der entstehende Nd. von $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ wurde in einer mit Quarzplatte bedeckten Porzellanschale in Ggw. von H₂ in Pt-Schwamm übergeführt, diese im Knallgasgebläse auf Kalk geschmolzen und der Regulus ausgewalzt. Bei dem thermoelektrischen Vergleich, bei dem als zweites Metall ein sehr reines Pt von HERÄUS diente, erwies sich das vom Vf. dargestellte Metall als positiv gegen das von HERÄUS bezogene. In beiden Metallen ergab die spektroskopische Unters. die Ggw. von Ca und bisweilen von Mg. Durch Benutzung der Knallgasflamme mit einem Überschuß von Pt wurden Pt erhalten, das etwa 1200° um 2 bis 38 Mikrovolt negativ gegen das HERÄUS'sche Metall war. Die Spektren dieser Metalle stimmten in allen Beziehungen bis auf die Ggw. von Ca und einer Spur Mg überein. Drei weitere Pt-Proben von HERÄUS, die thermoelektrisch gegen die zuerat erwähnte untersucht wurden und sich dabei als positiv erwiesen, enthielten Rh. Eine negative thermoelektrische Kraft zeigt die größere Reinheit an und wird nicht durch eine

verunreinigende Substanz verursacht, deren Verb. mit Pt gegen das Pt selbst negativ ist. Die an Ca ärmsten Pt-Proben sind besonders weich, bevetzen nach dem Schmelzen den Kalk nicht und zeigen beim Abkühlen keine wahrnehmbare Rekaleszenz. Die physikalische Beschaffenheit des Kalkes scheint die Reinheit des Pt etwas zu beeinflussen, die Hauptrolle spielt aber die Knallgasflamme, die bei mangelndem O₂ eine Red. des CaO bewirkt, so daß anscheinend nicht diese Verb., sondern das aus ihr reduzierte metallische Ca vom Pt aufgenommen wird. Wird Pt in einem MgO-Tiegel mit oder ohne Zusatz von CaF₂ als Bindemittel geschmolzen, so ist der Regulus außerordentlich hart und spröde und enthält Mg (3%), das wahrscheinlich ebenfalls als Metall (infolge der Dissoziation des MgO bei hohen Temp) aufgenommen sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1268—73. Juni. [1/4.] 1921. Washington [D. C.]. Bureau of Standards, U. S. Department of Commerce.)

BÖTTGER.

F. M. Jaeger und J. H. de Boer, *Kolloidale Schwefelverbindungen des Rutheniums*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 162—68. 15/3. 1921. — C. 1921. I. 436.) BÖ.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

M. François und Ch. Lormand, *Über eine mikroskopische Anordnung zum Studium opaker Krystalle*. An Stelle der gewöhnlichen mkr. Beleuchtungsarten wird ein Konkavspiegel aus reinem, hochpoliertem Silber an den Mikroskopobjektiven angebracht; der Krümmungsradius des Spiegels ist für jedes Objektiv so zu berechnen, daß der Brennpunkt bei scharfer Einstellung auf das Objekt fällt. Der Spiegel ist zentral durchbohrt (ca. 1 mm Lochdurchmesser) zum Durchgang der abbildenden Strahlen. Das Objekt wird auf Objektträgern mit in Zwischenräumen angebrachten weißen oder künstlich dunkelgefärbten, opaken Scheibchen von 3 bis 0,75 cm Durchmesser (je nach Verwendung schwacher oder starker Objektive) beobachtet, so daß also beleuchtende Strahlen zwar an diesen Scheibchen vorbei zum Silberkonkavspiegel und von dort zu Objekt und Objektiv, aber nicht direkt ins Auge des Beobachters gelangen. Zur Beleuchtung mit dem Mikroskopspiegel müssen starke künstliche Lichtquellen verwendet werden. Vf. empfehlen aber ohne Mikroskopspiegel die Beleuchtung durch eine kleine, in einem Okulartubus angebrachte Metallfadenlampe, deren Strahlen mit Hilfe der oberen Okularlinse parallel gemacht werden. Untersucht wurden *Silicide des Fe, Ni, Cr* usw. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 366—74. 22/4. 1921. Paris, Centrallab. Pharmazeut. Fakultät.)

SPANGENBERG.

Maurice François, *Über eine mikroskopische Anordnung zum Studium opaker Krystalle*. Beschreibung der schon von M. FRANÇOIS und CH. LORMAND (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 366—74; vorsteh. Ref.) wiedergegebenen Anordnung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 967—69. 18/4. [11/4.*] 1921.) SPANGENBERG.

Maurice François, *Über stereoskopische Photographie von Krystallen*. Die Grundlage hierzu bildet das Verf. mkr. Betrachtung opaker Krystalle im auffallenden Licht, wie es vom Vf. bereits früher beschrieben wurde (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 967; vorsteh. Ref.). Man könnte die Präparate zuerst wenig links, darnach wenig rechts von der Mikroskopachse photographieren, oder man könnte ein entsprechendes binokulares Mikroskop benutzen. Man gelangt leichter ans Ziel, wenn man sich eines Mikroskopes bedient, dessen Tubus mit Kassette nacheinander nach links und nach rechts geneigt werden kann. Vf. gibt 2 Arten von Photographien an: Undurchsichtige Krystalle mit glänzenden Flächen auf undurchsichtigem, möglichst weißem, und durchsichtige Krystalle auf schwarzem Hintergrund. Photographiert wurden z. B. *Krystalle von Natriumdimitaantimoniat* und *Calciumtartrat*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1506—8. 13/6 [6/6.*] 1921.) SPANGENBERG.

Hermann Harrassowitz, *Die Bauxitlagerstätten des Vogelsbergs*. Die chemische

Zus. und Bindung der Elemente in den Bauxiten, ihr V. und Alter und ihre Entstehung werden eingehend erörtert. Die Bauxite des Vogelsberges liegen auf sekundärer Lagerstätte, sie sind in verschiedene bunte Erden eingebettet. Der Bauxitbildung geht eine Kaolinisierung der Basalte voraus, daher wird nie ein frischer Basaltkern in Bauxiten gefunden. Auch ist der Bauxit nicht letzter Verwitterungsrückstand, er kann in Roterde zerlegt werden. (Metall u. Erz 18. 567—77. 22/11. [20/5.*] 1921. Gießen.) ZAPPNER.

K. Hummel, *Über die Entstehungsweise von marinen Eisenoolithen und Rot-eisensteinen*. Die Entstehung mariner Eisenoolithe wird mit der B. von Glaukonit in Zusammenhang gebracht. Glaukonit entsteht durch Sedimentation mineralischer Teilchen im Meere und nachfolgende „Halmyrolyse“, d. h. Zers. des Sediments in der Art, daß SiO_2 u. Al_2O_3 in Gelzustand übergeführt u. so ausgewaschen werden. Das angereicherte Fe befindet sich infolge hohen O_2 -Gehalts der Meeresstellen, die Glaukonit absetzen, in Oxydform. In wärmeren Meeren (Torres-Straße) wird ein Mineral mit höherem Eisengehalt gefunden. Vf. schließt daraus, daß die Eisenoolithe ähnlich entstanden sind, nur daß die Meere weit heißer waren, daher auch das Auftreten des Fe in Oxydulform. Ähnlich ist die B. von Roteisenstein aus n., langsam sedimentiertem Schalksteinmaterial durch halmyrolytische Zers. zu erklären. (Metall u. Erz 18. 577—79. 22/11. 1921. Gießen.) ZAPPNER.

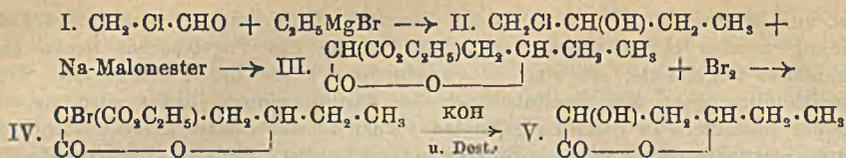
A. E. Kellogg, *Kobalt in Jackson County (Ore)*. Kurze Besprechung der Entw. und Bedeutung der vor etwa 20 Jahren von W. P. CHISHOLM entdeckten Erzlager sowie Angaben über die geographischen und geologischen Verhältnisse des V. und die Zus. der Erze. (Engin. Mining Journ. 112. 650. 22/10. 1921.) DITZ.

Hiram W. Hixon, *Der anorganische Ursprung des Erdöls*. Vf. erörtert die wesentlichsten Unterschiede in der Zus. und den Eigenschaften der fetten (organischen) Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs und des Erdöls, bespricht das V. von Erdöl-KW-stoffen in Meteoriten und den anorganischen Ursprung des Erdöls nach dem V. in den Appalachischen Ölfeldern neben Salz und Schwefel. (Engin. Mining Journ. 112. 622—23. 15/10 1921.) DITZ.

D. Organische Chemie.

O. Maass und J. Russell, *Nichtsättigung und Bildung molekularer Verbindungen*. II. (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 1561; C. 1919. I. 820). Während C_2H_2 (ebenso wie C_6H_6) mit HBr keine Molekülverb. bildet, geschieht dies bei dem Derivat des C_2H_2 , dem Allylen, $\text{CH}_2\text{-C=CH}$. Beim Erwärmen geht die Molekülverb. in eine Alaunverb. über. Zur Darst. von reinem Allylen wurde nur das von LEBEAU und PICON (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1077; C. 1913. I. 2020) angegebene Verf. (Einleiten von C_2H_2 in die Lsg. von metallischem Na in fl. NH_3 bis zum Verschwinden der blauen Farbe und darauffolgender Zusatz von CH_3J) als brauchbar gefunden. Ein App., welcher die Verb. in guter Ausbeute darzustellen gestattet, wird beschrieben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1227—30. Juni. [10/3.] 1921. Montreal [Canada], Departm. of Chem. of MC GILL Univ.) BÖTTGER.

Burckhardt Helferich und Johann Adolf Speidel, *Über α -Oxylactone*. Es sollte festgestellt werden, ob bei α -Oxylactonen entsprechend den Zuckersäurelactonen mit NaHg Red. zu α, γ -Dioxyaldehyden möglich ist. Tatsächlich wird α -Oxy- γ -valerolacton (FITZIG, LEBIGS Ann. 334. 85; C. 1904. II. 884) in wss., stets schwach sauer gehaltenen Lsg. mit NaHg zu einer Verb. reduziert, die h. FEHLINGSche Lsg. und k. ammoniakalische Ag-Lsg. reduziert und fuchsin-schwefelige Säure allmählich rötet. Eine Verb. von gleichem Verb. entsteht bei der analogen Red. von α -Oxy- γ -caprolacton V., dessen Darst. auf folgende Weise gelang:



Zur Rk. nach GRIGNARD ist nur der monomere Chloracetaldehyd geeignet, mit Vorteil verwendet man den rohen Aldehyd. Es wurde auch die Darst. des noch unbekanntens kristallisierten Bromparaldehyds vorgenommen. Aus II. entsteht mit Na-Malonester unter B. von NaCl u. A. entsprechend Beobachtungen in ähnlichen Fällen (W. TRAUBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 720; 34. 1971; C. 99. I. 920; 1901. II. 399) der Ester III, daraus mit Br das α -Br-Deriv. IV. Dessen Verseifung mit konz. HBr führte zwar zu einem bromierten Caprolacton, aus dem jedoch kein Oxylacton erhältlich war. Dagegen ging IV. bei der Einw. von KOH oder Ba(OH)₂ in die (β -Oxy-*n*-butyl)-oxymalonsäure über, die bei Dest. das gewünschte Lacton V. ergab. — Darst. des kristallisierten *Chlorparaldehyds* erfolgte nach NATTERER (Monatshefte f. Chemie 3. 442) aus Chloracetal und Oxalsäure. Wesentlich ist, die Fraktion 87–91° erst nach 3–4-tägigem Stehen bei 0° tropfenweise mit dem halben Volumen konz. H₂SO₄ zu versetzen. — *Bromparaldehyd*, (C₂H₅OBr)₂. Darst. analog. Nach 4-tägigem Aufbewahren des Destillats im Eisschrank $\frac{3}{4}$ Volumen konz. H₂SO₄ unter Kühlung zugetropft. Aus A. geruchlose Nadeln. Mol.-Gew. in Äthylenbromid kryoskopisch. Gibt bei langsamer Dest. im CO₂-Strom ohne scharfen Kp. wasserklares schweres Öl, über W.-freiem Cu SO₄ getrocknet kurze Zeit haltbar, geht bald in eine andere feste Modifikation über, die nach Bromacetaldehyd riecht und Aldehydverhalten zeigt. — α -Chlor- β -oxybutan, C₄H₉OCl (II), aus rohem Chloracetaldehyd, Kp. 90–150°, der in absol. Ä. mit CaCl₂ durch Schütteln getrocknet wurde, beim Zutropfen der Lsg. zu C₂H₅MgBr in Ä. unter Kühlung mit Kältemischung. Nach 12 Stdn. bei Zimmertemp. auf Eis gegossen, Ä. abgegossen mit verd. HCl, dann mit K₂CO₃ gewaschen, Kp.₁₅ 52° (Badtemp. 65–70°). Rest aus den Mg-Salzen mit Ä. und HCl. Wasserhelle, in W. mäßig l. Flüssigkeit von fettartigem Geruch; wird einige Stunden nach der Destillation blass rötlich, färbt sich beim Stehen immer dunkler. $n_D^{18} = 1,4353$; $D_4^{18} 1,040$; $M_D = 27,25$ (ber. 27,06). Bei Destillation unter gewöhnlichem Druck zum Teil Zers. und B. von HCl. Gibt beim Kochen mit KOH äth. riechende Fl. (α, β -Butylenoxyd?). — *n*-Capro- γ -lacton- α -carbonsäureäthylester, C₉H₁₄O₄ (III), aus II. mit 2 Mol. Na-Malonester bei Zimmertemp. in A., dann 1 Stde. gekocht, A. unter vermindertem Druck verdampft. Mit H₂SO₄ rotes Öl, in Ä. gel., mit schwach angesäuertem W. gewaschen. Bei 12 mm von 144–158° unter dauerndem Schäumen dickes Öl. Kp.₈ 144° ohne Zers. $n_D^{18} = 1,4463$; $D_4^{18} 1,1119$; $M_D = 44,67$ (ber. 44,87). Dicke klare Fl., rötet Lackmus schwach, merklich l. in W., schwerer in ganz verd. Säuren, mit A. und Ä. mischbar. — α -Brom-*n*-capro- γ -lacton- α -carbonsäureäthylester, C₉H₁₃O₄Br (IV.), aus III. mit Br in Chlf., im Sonnenlicht oder bei schwacher Erwärmung plötzliche Entw. von HBr. Nach ca. 1 Stde. schwach rote Lsg. eingedampft. Kp.₈ 148°, dabei geringe Zers. (W.-Abspaltung?). Gelbe schwere Fl., bei nochmaliger Dest. keine Zers. $n_D^{20} = 1,4787$; $D_4^{20} 1,427$; $M_D = 52,54$ (ber. 52,63). — ?-Bromcaprolacton, C₆H₉O₂Br, beim Kochen von IV. mit HBr (1,49) auf dem Wasserbad. Nach 2 Stdn. W. u. BrH unter vermindertem Druck abdestilliert. Öliger Rückstand in Ä. mit W. gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet. Rückstand dunkelrote schwere Fl., spaltet bei 120–150° CO₂ ab. Kp.₁₅ 142°; $n_D^{20} = 1,4841$; $D_4^{20} 1,4826$; $M_D = 37,25$ (ber. 37,13). Die Konst. ist zweifelhaft, da die Verseifung mit KOH nicht zu V. führte. — α -Oxy-*n*-caprolacton, C₆H₁₀O₃ (V.), beim Schütteln von IV. mit 4 Mol. KOH in W. und 3 Stdn. Kochen der gelblichroten

Lsg. unter Rückfluß. Im Kältegemisch mit konz. HCl angesäuert, dann ausgeäthert. Bei Dest. im Vakuum schon bei 50° lebhaftes CO₂-Entw. Kp. 127°; n_D²⁰ = 1,4517; D₄²⁰ 1,1454; M_D = 30,63 (ber. 30,88). L. in W. und organischen Mitteln. Wss. Lsg. färbt Lackmus schwach rot, mit Bicarbonat aber keine CO₂-Entw. Zwischenprod. bei Darst. von V. ist die (*β*-Oxy-*n*-butyl)-oxymalonsäure, HOOC·C(OH)(COOH)·CH₂·CH(OH)·CH₂·CH₃. Beim Kochen zur Verseifung von IV. mit Barytwasser schwach gelb gefärbter amorpher Nd. des Ba-Salzes der Säure; verbraucht beim Titrieren mit Baryt annähernd ber. Menge; mit 50% H₂SO₄ und Ausäthern freie Säure, dicke schwach rötlich gefärbte Fl.; gibt bei Dest. im Vakuum V. — *Ba-Salz der α,γ-Dioxy-*n*-capronsäure*, HOOC·CH(OH)CH₂·CH(OH)·CH₂·CH₃, beim Kochen von V. in W. mit BaCO₃ und Eindampfen der filtrierten Lsg., Ausziehen mit A., Klären mit Tierkohle und Eindampfen; amorph hygroskopische Masse. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2634—40. 12/11. [29/8.] 1921. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

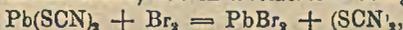
F. M. Jaeger und G. Berger, *Die photochemische Zersetzung des Kaliumkobaltoxalats und ihre Katalyse durch Salze*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 153 bis 161. 15/3. 1921. — C. 1921. I. 562.) BÖTTGER.

P. P. v. Weimarn, *Bemerkungen über meine Methode der Dispersion von Cellulose in konzentrierten wässrigen Lösungen neutraler Salze*. Um Cellulose darin mit Erfolg zu dispergieren, muß man sie vorher in einer Salzlsg. gründlich zum Quellen bringen. Es wird HERZOG und BECK (Ztschr. f. physik. Ch. 111. 287; C. 1921. I. 614) zugegeben, daß hierfür nicht alle Salze in gleichem Maße geeignet sind. Erst nach gründlichem Aufquellen ist es zweckmäßig, zu der Dispersion des Zellstoffs durch Erwärmen überzugehen. Die Tatsache, daß die Reißfestigkeit eines Films, welcher mit einer derart dispergierten Cellulose hergestellt wurde, mit der Zeit zunehmen würde, war aus kolloidchemischen Gründen zu erwarten. (Kolloid-Ztschr. 29. 197—98. Okt. [3/8.] 1921. Yokohama.) LIESEGANG.

P. P. v. Weimarn, *Quellung und Dispersion des Zellstoffs in konzentrierten wässrigen Salzlösungen*. (Vgl. Kolloid-Ztschr. 29. 197; vorst. Ref.) Der Quellungsgrad nimmt zu in der Reihe NaCl, BaCl₂, SrCl₂, CaBr₂, LiCl. Die Dispersion erfolgt um so leichter, je löslicher und hydratisierbarer das Salz ist. (Kolloid-Ztschr. 29. 198—99. Okt. [3/8.] 1921. Yokohama.) LIESEGANG.

Niels Bjerrum, *Studien über Chromirhodanide. IV*. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 119. 179—201. 3/11. 1921. — C. 1920. I. 414.) GÜNTHER.

Hans Lecher und Alfred Goebel, *Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels. V.: Die Molekulargröße des Rhodans*. (IV. vgl. LECHER u. SIMON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 632; C. 1921. I. 899). Die deutliche Elektronen-Affinität des Rhodans und sein Halogencharakter (vgl. SÖDERBÄCK, LIEBIGS Ann. 419. 217; C. 1920. I. 206) machen es wahrscheinlich, daß die Bindung zwischen den S-Atomen des Dicyandisulfids einen ähnlich beträchtlichen energetischen Wert besitzt wie die interatomare Bindung der Halogene; in Übereinstimmung damit ergaben kryoskopische Mol.-Gewichtsbest. für Rhodan (SCN)₂ keine merkliche Dissoziation in Rhodanradikale. — Als Lösungsmittel diente Bromoform, das Rhodan wurde dargestellt durch Umsetzung von Bleirhodanid, das in Bromoform völlig unl. ist, mit Brom:

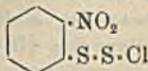


wobei völlig farblose Rhodanlsgg. erhalten wurden. Da für jedes Brom-Molekül links ein Dirhodan-Molekül rechts auftritt, muß der Gefrierpunkt der Lsg. vor und nach der Umsetzung gleich sein, wenn das Rhodan die Molekulargröße (SCN)₂ hat, und die Ggw. von nicht umgesetztem Br würde die Molekulargewichtsbest. nicht hindern.

Für reines Bromoform ergab sich E. = 7,8° ± 0,1°. Brom hat in CHBr₃ das Mol.-Gew. Br₂. Für das Rhodan ergab sich keine Andeutung einer Dissociation, selbst in ganz verd. Lsgg. fiel der E. beim Ersatz der Br-Moleküle durch Rhodan

nicht; in 0,026—0,278-n. Lsgg. blieb er gut konstant, das Mol.-Gew. des Dicyan-
disulfids wurde n. gefunden. In konzentrierteren Lsgg. (0,548—1,095 n) bewirkte
die Umsetzung ein Steigen des E., herrührend von einer reversiblen lockeren
Association von Dirhodan-Molekülen, nicht von beginnender Zers. unter B. poly-
merer Prodd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2223—29. 15/10. [30/7.] 1921. München,
Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) HÖHN.

Hans Lecher und Kurt Simon, *Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels.*
VI. Die formalen Schwefelanaloga der aromatischen Diazoverbindungen. (V. vgl.
LECHER u. GOEBEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2223; vorst. Ref.) Ein formales
Schwefelanaloga, Ar-S₂-Cl, der aromatischen Diazoverbb. wird erhalten, wenn
man unter Eis-Kochsalz-Kühlung zu einer Lsg. von 4,1 g SCl₂ in 50 ccm trockenem
Ä. eine äth. Lsg. von 6,2 g o-Nitrophenylmercaptan tropfen läßt; Reinausbeute
2,8 g der Verb. C₆H₄O₂NClS₂ (Formel nebenst.); gelbe Kry-
stalle (aus Ä. im Vakuum), sintert ab ca. 55°, F. 62—63°;
sl. in den gewöhnlichen organ. Mitteln, schwerer in k.
Gasolin. W. und feuchte Luft zers. rasch unter B. von



HCl; alkoh. Kali löst mit roter Farbe. — Bei der Darst. lassen sich überschüssiges
S₂Cl₂ und SCl₂ leicht dadurch entfernen, daß man in den Vakuumexsiccator ein
Schälchen mit Antipyrin bringt, das beide Verb. glatt aufnimmt. (Ber. Dtsch.
Chem. Ges. 54. 2249—51. 15/10. [3/8.] 1921. München, Chem. Lab. d. Akad. d.
Wissensch.) HÖHN.

Alfred Schulze, *Über die Abweichungen von den Gasgesetzen beim Schwefel-
kohlenstoff.* Beim Mischen von Dampf von CS₂ und von Ä. tritt eine Volum-
zunahme von 1,4‰ des Gesamtvolumens auf. Diese ist nur damit zu erklären,
daß sich in dem Volumen die Anzahl der Moleküle vergrößert hat; dies kann nur
der Fall sein, wenn die Molekülkomplexe des CS₂ infolge der Verd. mit Ä. zer-
fallen. Die Rechnung ergibt, daß der Dampf des CS₂, der durch Ä. verd. war,
bei 80° und 1 Atmosphäre Druck zu 0,14‰ assoziiert ist. — Aus der Vergleichung
des durch DD.-Best. gefundenen Mol.-Gew. mit dem normalen folgt, daß der Dampf

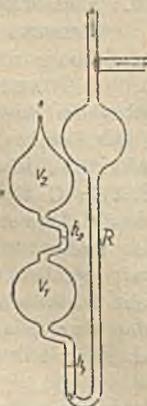


Fig. 4.

des CS₂ bei 80° und 1 Atmosphäre Druck zu 2‰ assoziiert
ist. Der Assoziationsgrad steht in guten Übereinstimmungen
mit den Messungen BATELLIS (Mem. della Acc. di Torino
42. 1). Bei gleichen Drucken wird die Assoziation mit zu-
nehmender Temp. kleiner, bei konstanter Temp. dagegen
mit zunehmendem Druck größer. — Wenn die Annahme
der Assoziation des CS₂-Dampfes richtig ist, muß der
Dampf bei höheren Drucken kompressibler werden. Der
in Fig. 4 abgebildete App., bei dem das Volumen V₁ von
der Marke h₁ bis h₂ nahezu gleich dem Volumen V₂ von h₂
bis zur Spitze s ist, wurde bis zur Höhe h₁ mit Hg ge-
füllt. Dann wurde die Fl., deren Dampf zu untersuchen
war, durch s eingefüllt. Der App. befand sich in einem
Thermostat. Sobald der letzte Rest der Fl. verdampft
war, wurde die Spitze s zugeschmolzen, der Barometer-
stand notiert und die Hg-Höhe mit einem Kathetometer ab-
gelesen. Jetzt wurde das Rohr R u. die Glaskugel mit Hg
gefüllt und dieses mit CO₂-Druck hineingepreßt, bis der Dampf auf das halbe
Volumen, bis zur Marke h₂ zusammengedrückt war. Dann wurde abermals der
Barometerstand abgelesen. Die Messungen an CS₂ ergaben eine deutliche Druck-
differenz. Bei Luft und Dämpfen von Ä., Chlf, CCl₄ und Aceton war keine
Druckdifferenz wahrzunehmen. Aus diesen Verss. folgt, daß der Dampf des CS₂
bei 80° und 2 Atmosphären Druck um 0,5‰ stärker assoziiert ist als bei 80° und

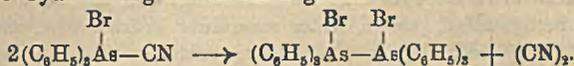
1 Atmosphäre. Aus den Ergebnissen folgt zwingend, daß auch die fl. Phase Molekülkomplexe enthalten muß, daß der fl. CS_2 stark assoziiert ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **118**. 223—30. 5/9. [1/6.] 1921. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) JU.

F. Arndt, *Darstellung von Methylmercaptan*. (Mit E. Milde und G. Eckert.) Diese gelingt leicht durch Einw. von Alkali auf das Sulfat des S-Methylthioharnstoffs. — Man erwärmt vorsichtig 76 g Thioharnstoff mit 50 ccm W. und 63 g säurefreiem Dimethylsulfat, wobei unter spontaner Wärmeentw. zunächst methylschwefelsaurer Methylisothioharnstoff entsteht; erhitzt man dann zum Kochen, so wird das im Anion der Methylschwefelsäure noch verfügbare Methyl zur Methylierung der 2. Hälfte Thioharnstoff verwendet, sodaß alles in *Methylisothioharnstoffsulfat*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{S})_2\text{H}_2\text{SO}_4$, übergeht; Ausbeute 90% der Theorie. Große Nadeln (aus h. W. mit A.), F. 244° unter Zers.; ll. in h., wl. in k. W., unl. in A.; in verd. HCl erheblich leichter l. als in W. Beim Aufbewahren beständig. — Zur Gewinnung von *Methylmercaptan* aus dem Sulfat erwärmt man dieses gelind mit der äquivalenten Menge 5-n. NaOH; die durch das Alkali frei gemachte Thioharnstoffbase zerfällt in Cyanamid, das sich weiter zu Dicyandiamid polymerisiert, und CH_3SH , das nach Passieren eines Rückflußkühlers, eines Waschgefäßes mit einigen ccm verd. H_2SO_4 und eines Chlorcalciumrohrs bei ca. -15° kondensiert sind; Ausbeute ca. 90% der Theorie. Kp. des Mercaptans 6° , D. $0,894$.

Freier *S-Methylisothioharnstoff*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{S}$, wird synthetisch erhalten, wenn man in eine konz., absol.-äth. Lsg. von Cyanamid unter Kühlung durch Kältemischung einen kleinen Überschuß von CH_3SH kondensiert, dann allmählich erwärmt; Ausbeute fast quantitativ. Farblose Schuppen, an der Luft bald rötlich; sintert ab 75° , F. scharf 79° zu klarer Fl., die sofort unter Entw. von CH_3SH aufschäumt und festes Dicyandiamid hinterläßt. Die Base ist ll. in W. mit stark alkal. Rk., sl. in A., CH_3OH , Aceton, wl. in Ä.; in verschlossenem Gefäß bei 0° 1—2 Tage haltbar; Reinigung nach längerem Aufbewahren durch Lösen in Aceton, Filtration vom Dicyandiamid und Wiederabscheidung durch Kühlung und Zusatz von k. PAe. — Das HCl-Salz, aus dem Sulfat mit BaCl_2 , F. $59-60^\circ$, liefert in wenig absol. CH_3OH mit konz. methylalkoh. Na-Methylat ebenfalls die freie Base. — Beim Erwärmen der Base in wss. Lsg. entweicht neben minimalen Spuren NH_3 nur CH_3SH , zurück bleibt Dicyandiamid; beim Kochen ist der Zerfall so gut wie quantitativ. Sulfat und HCl-Salz sind gegen Kochen ihrer wss. Lsg. beständig; beim Erhitzen des HCl-Salzes für sich beginnt bei 160° Zers., die gegen 200° lebhafter wird; dabei entstehen hauptsächlich Methylrhodanid u. NH_4Cl . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 2236—42. 15/10. [1/8.] 1921. Breslau, Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

Wilhelm Steinkopf und Gustav Schwen, *Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen. V. Über die Einwirkung von Bromcyan auf phenylierte tertiäre Arsine*. (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 1437; C. **1921**. III. 529.) Nach Unters. tertiärer aliphatischer Arsine (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 841. 848; C. **1921**. I. 854) war das Verh. aromatischer von Interesse. Dimethylphenylarsin gibt mit BrCN ein n. Additionsprod., das sich bei höherer Temp. in CH_2Br und Diphenylcyanarsin zers. Sein Verh. war auch insofern den übrigen Arsinbromcyaniden analog, als es mit feuchter Luft in Dimethylphenylarsinoxybromid überging, aus dem sich das Hydroxyd mit feuchtem AgO und das Chlorid mit HCl herstellen ließen. JCN wirkt wie BrCN . Während Oxybromid, Oxychlorid und Bromcyanid farblos sind, ist das Oxyjodid schwach gelblich, das Jodcyanid gelb gefärbt. Methyl-diphenyl- wie Triphenylarsin vereinigen sich gleichfalls glatt mit BrCN zu beständigen Bromcyaniden. Die Beständigkeit ist auf den metallischen und somit positiveren Charakter des As zurückzuführen, denn die analogen N-Verbb. reagieren nach v. BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 1438; C. **1900**. I. 44) auch bei höherer Temp. nicht mit BrCN . Methyl-diphenylarsinbromcyanid wird bei höherer Temp.

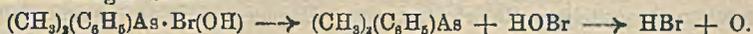
in CH_3Br und Diphenylcyanarsin gespalten, Triphenylarsinbromcyanid dagegen in komplizierter Weise. Selbst bei 175° blieb ein Teil unverändert, ein anderer zers. sich in Triphenylarsin und BrCN neben etwas Dicyan und eine cyanfreie, N in fester Bindung enthaltende Verb. Nach der analogen Spaltung des Triphenylphosphinbromcyanids (STEINKOPF, BUCHHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1024; C. 1921. III. 215) ist die Cyanbildung anzunehmen gemäß:



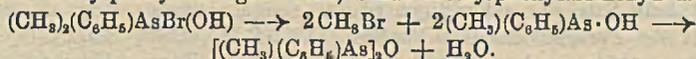
Dimethylphenylarsinbromcyanid, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\overset{\text{Br}}{\text{As}}(\text{CN})$, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NBrAs}$, aus BrCN und Dimethylphenylarsin in PAe., F. $94-96^\circ$ u. Zers., mikrokristallines Pulver, zers. sich an der Luft rasch unter B. von *Dimethylphenylarsinoxybromid*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{OBrAs}$, Darst. aus BrCN und Dimethylphenylarsin in Ä. ohne Feuchtigkeitsausschluß. Aus Aceton glasglänzende Nadeln, F. 162° , ll. in W. mit saurer Rk., ll. in A., CH_3OH , Pyridin, Nitrobenzol, Phenol, wenig in Aceton, Bzl, Toluol, unl. in Ä., PAe., CS_2 . AgNO_3 fällt AgCl quantitativ. — *Dimethylphenylarsinoxydihydroxyd*, aus dem Oxybromid in W. mit frisch gefälltem AgO , äußerst zerfließliche Krystalle. — *Dimethylphenylarsinoxychlorid*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{OClAs}$, aus dem Dihydroxyd in wenig A. mit wenig konz. HCl und Überschiechten mit Ä. Weiße Nadeln, F. 163° . L. wie das Bromid. — *Dimethylphenylarsinoxy-pikrat*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_3\text{As}$, aus k. gesättigter wss. Lsg. des Oxybromids mit konz., alkoh. Lsg. von Pikrinsäure. Aus A. Nadeln, F. 132° , auch aus dem Hydroxyd. — *Dimethylphenylarsinoxyjodid*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{OJAs}$, aus JCN und Dimethylphenylarsin in Ä. Gelbliche Nadeln aus A. + Ä., F. 117° , ll. in W., zll. in A., Aceton, Bzl, CCl_4 , unl. in Ä., PAe. — *Dimethylphenylarsinjodcyanid*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NJAs}$, aus den Komponenten bei Feuchtigkeitsausschluß in Ä., gelbes Krystallpulver, F. 93° , ziemlich beständig, gibt an der Luft Oxyjodid. Zur Spaltung des Dimethylphenylarsinbromcyanids wurde ohne Lösungsmittel hergestelltes auf 140° erhitzt. B. von CH_3Br ; mit Ä. extrahiert. In Ä. unl. Trimethylphenylarsoniumbromid, entstanden durch Addition von CH_3Br an Dimethylphenylarsin, in Ä. gel. ist *Methylphenylcyanarsin*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NAs}$, Kp.₁₁ 127° , ll. in organischen Mitteln, wl. in W. Damit beim Kochen Abspaltung von HCN . — *Methyldiphenylarsin* (MICHAELIS, LINK, LIEBIGS Ann. 207. 199), aus Diphenylchlorarsin und CH_3MgBr , Kp.₁₁ 156 bis 157° . — *Methyldiphenylarsinbromcyanid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NBrAs}$, F. $61-62^\circ$, ll. Krystallpulver, schm. an der Luft zu einem Öl, das nach einiger Zeit erstarrt unter B. von *Methyldiphenylarsinoxybromid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NBrAs}$, aus Aceton lichtbrechende Krystalle, F. 118° ; ll. in W. mit saurer Rk., ll. in A. und h. Aceton, wl. in CS_2 , unl. in Ä. und PAe. — *Methyldiphenylarsinoxy-pikrat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_3\text{As}$. Aus W. F. 137° . — *Triphenylarsinbromcyanid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NBrAs}$, aus BrCN und Triphenylarsin in PAe. Sintert von 120° an, F. unscharf $130-140^\circ$. Mit W. B. eines Öles, das bald erstarrt. An der Luft Umwandlung in *Triphenylarsinoxybromid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{OBrAs}$, aus Triphenylarsin und BrCN in Ä. Aus Aceton glänzende Krystalle, F. 168° , unl. in Ä. und PAe., wl. in CS_2 und k. W., sil. in A. und Chlf. — *Triphenylarsinoxy-pikrat*, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_3\text{As}$, aus verd. A. gelbe Nadeln, F. $162-163^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2791—2801. 12/11. [2/9.] 1921. Dresden. Techn. Hochschule.) BENARY.

Wilhelm Steinkopf und Gustav Schwen, *Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen. VI. Über die Spaltung von alkylierten, bezw. arylierten Arsinoxybromiden.* (V. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2791; voriges Ref.) Die pyrogene Spaltung von Oxyhalogeniden tertiärer Arsine vom Typus $\text{R}_3\text{As}(\text{Hlg})(\text{OH})$ war mit Rücksicht auf die analogen Verbh. der tertiären Amine (vgl. WILLSTÄTTER und IGLAUER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1636; C. 1900. II. 115; HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2161; C. 1905. II. 256; MEISENHEIMER, LIEBIGS Ann. 397. 275; C. 1913. I. 2100) von Interesse. Die Ähnlichkeit hatte sich schon bei der

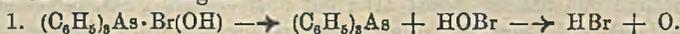
Spaltung der Bromcyanadditionsprodd. gezeigt (vgl. voriges Ref.). Die Unters. erstreckte sich auf Dimethylphenylarsinoxybromid und Triphenylarsinoxybromid. Die Spaltung des ersteren wurde im Vakuum u. bei gewöhnlichem Druck vorgenommen. Im Vakuum entstand bei 160–180° außer einem Kolbenrückstand ein höher sd. Destillat und ein tiefer sd. Kondensat. Der Rückstand war ein Gemisch von Trimethylphenylarsoniumbromid und einer als Methylphenylarsinsäure angesprochenen Verb. Das höher Siedende ließ sich durch Erhitzen mit CH_3J (vgl. STEINKOPF u. SCHWEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1446; C. 1921. III. 529) in einen in Ä. unl. Teil, bestehend aus Trimethylphenylarsoniumjodid und Trimethylphenylarsoniumtrijodid, verwandeln. Somit waren im Destillat Dimethylphenylarsin und Methylphenylbromarsin enthalten. Ein in Ä. l. Teil bestand wahrscheinlich aus Phenyl-dibromarsin. Der tiefer sd. Anteil enthielt CH_3Br , H_2O und CH_3OH . Bei der Spaltung unter Atmosphärendruck bei einer Temp. bis 195° destillierten nur CH_3Br , wss. HBr u. CH_3OH . Rückstand in Ä. teils l., teils unl. Aus dem unl. Teil war Trimethylphenylarsoniumjodid neben wenig arseniger Säure isolierbar. Der andere Teil gab mit CH_3J Trimethylphenylarsoniumjodid, Trimethylphenylarsoniumtrijodid, Dimethyldiphenylarsoniumtrijodid und Diphenyljodarsin. Demnach waren Dimethylphenylarsin, Methylphenylbromarsin und Diphenylbromarsin entstanden. Die B. der Spaltungsprodd. wird folgendermaßen erklärt: 1. B. von Dimethylphenylarsin und unterbromiger Säure:



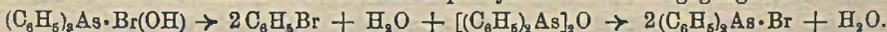
2. B. von Methylphenylbromarsin: $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{As}\cdot\text{Br} + \text{CH}_3\text{OH}$. — 3. B. von CH_3Br und methylphenylarsiniger Säure, bezw. Methylphenylarsinoxyd u. W.:



Das Arsinoxyd wird mit dem nach 1. entstandenen HBr in Methylphenylbromarsin, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{As}\cdot\text{Br}$, übergehen, möglicherweise erfolgt auch Oxydation der methylphenylarsinigen Säure zum Teil zur Methylphenylarsinsäure durch den nach 1. gebildeten O. — 4. Trimethylphenylarsoniumbromid entstammt einer sekundären Rk. durch teilweise Einw. von CH_3Br auf nach 1. entstandenes Dimethylphenylarsin. Die B. von Phenyl-dibromarsin bedarf noch der Erklärung. — Die Spaltung von Triphenylarsinoxybromid, im Vakuum vorgenommen, erfordert eine höhere Temp. (bis zu 250°) u. verläuft auch dann nicht quantitativ. Das Destillat enthielt Brombenzol. Der Rest gab bei der Einw. von CH_3J ein Gemisch von Methyltriphenylarsoniumtrijodid, Dimethyldiphenylarsoniumtrijodid und Dimethyldiphenylarsoniumjodid, woraus sich das Vorliegen von Triphenylarsin und Diphenylbromarsin im Destillat ergibt. Außerdem wurde ein leichter sd. Anteil erhalten, der aus Brombenzol, W. und HBr bestand. Phenol war nicht nachweisbar. Die Spaltung verläuft demnach in 2 Richtungen:



2. B. von Brombenzol u. diphenylarsiniger Säure, bezw. deren Anhydrid usw., das mit nach 1. entstandenem BrH in Diphenylbromarsin übergegangen ist:



Demnach erfahren die Oxybromide tertiärer Arsine analoge Spaltungen wie die Trialkylhalogenammoniumhydrate für sich oder mit alkoh. Kali. Danach kämen die Formeln $[(\text{R}_3\text{AsBr})\text{OH}]$ in Betracht. Andererseits steht mit der Formulierung als $[\text{R}_3\text{As}(\text{OH})]\text{Br}$ im Einklang, daß sie bei völliger Hydrolyse Trialkyl-, bezw. -arylarsinoxyde, bezw. deren Hydrate geben und bei der pyrogenen Spaltung in Bromalkyl, bezw. -aryl- u. -dialkyl- (bezw. -aryl-) arsine Säure sich zers. Dieses

Verh. läßt sich durch Formulierung mit fünfwertigem As: $\text{R}_3\text{As}\cdot\text{OH}$ wohl formulieren,

aber nicht erklären. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2802—11. 12/11. [2/9.] 1921. Dresden. Techn. Hochschule.)

BENARY.

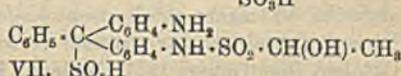
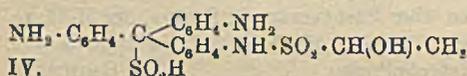
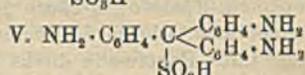
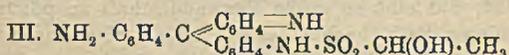
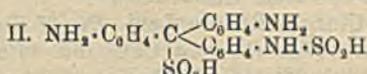
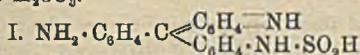
Arno Müller, *Etwas über Citronellol, Geraniol, Rcuniol und deren Ultraviolettaborption*. Schilderung der Entw. der Forschung über diese Alkohole. Die von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 553; C 1912. I. 1112) empfohlene Ultravioletabsorption ist geeignet, auf physikalischem Wege wichtige Fragen insbesondere über Reinheit und Einheitlichkeit derartiger Verbb. zu erklären, wie aus der Arbeit des Vfs. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1466; C. 1921. III. 1010) hervorgeht. (Dtsch. Parfümerieztg. 7. 195—97. 25. 9. 1921.)

HESSE.

Heinrich Wieland und Georg Scheuing, *Die fuchsinschweflige Säure und ihre Farbreaktion mit Aldehyden*. DÜRRSCHNABEL und WEIL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3492; C. 1905. II. 1631) haben in Erweiterung der Beobachtungen von HANTZSCH und OSSWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 278; C. 1900. I. 595) aus Pararosanilin und SO_2 die sog. *Parafuchsinsulfosäure*, unter anderen Bedingungen aber ein um H_2O ärmeres Prod. erhalten, in dem sie das „saure Carbinolsulfit“, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, H_2SO_3 , sehen, u. das, ebenso wie die Leukosulfosäure mit Soda das „neutrale Sulfit“ des Parafuchsins geben soll. Über die Aldehydrk. der fuchsinschwefligen Säure liegen keine Experimentalarbeiten, sondern nur Vermutungen vor. Vff. haben jetzt bestätigt, daß die sog. *Parafuchsinsulfosäure* (V.) von DÜRRSCHNABEL und WEIL die freie Base des von HANTZSCH und OSSWALD dargestellten Chlorhydrats ist. Dagegen sind das „saure Sulfit“ u. die Leukosulfosäure im wesentlichen identisch; es sind zwei *Hydrate der Parafuchsinsulfosäure* von verschiedenem Krystallwassergehalt. Auch das „neutrale Sulfit“ ist kein Salz der schwefligen Säure, sondern erwies sich als das *Parafuchsinsalz der Parafuchsinsulfosäure*, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{CSO}_3 \cdot \text{NH}_2 : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2$. Es wurden auch gemischte Salze desselben Typus dargestellt, so das *Krystallviolettsalz der Parafuchsinsulfosäure* und das *Parafuchsinsalz der Malachitgrünleukosulfosäure*. Die Parafuchsinsulfosäure gibt an sich mit Aldehyden noch keine Farbkr., sondern erst bei Ggw. von SO_2 , indem sich die *N-Sulfinsäure*, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{H}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHSO}_2\text{H}$, bildet; diese läßt sich nicht isolieren, weil das an N gebundene SO_2 sehr leicht abgespalten wird. Die gleichen Verhältnisse ergaben sich beim *Döbnerschen Violett*.

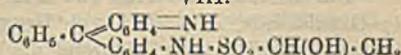
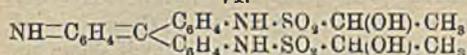
Die „fuchsinschweflige Säure“ ist somit als *N-Sulfinsäure der Parafuchsinsulfosäure* (II) erwiesen; bei ihrer B. tritt zuerst N-Sulfinsäurebildung (I.) und dann erst unter Rk. des chinoiden Systems C-Sulfosäurebildung (II.) ein. Versetzt man Parafuchsinslg. mit einem Mol. SO_2 und dann mit einem Mol. Acetaldehyd, so entsteht ohne vorübergehende Entfärbung ein bläulich-rotter Farbstoff durch Addition der drei Komponenten. Derselbe ist swl. und mit dem II. Farbstoff der üblichen Aldehydrk. nicht identisch; er entsteht durch Addition der N-Sulfinsäure an den Aldehyd und hat die Konst. III.; mit überschüssiger SO_2 bildet er die entsprechende Leukosulfosäure IV., die auch aus der fuchsinschwefligen Säure mit einem Mol. Aldehyd entsteht u. mit NH_3 unter Abspaltung von aldehydschwefliger Säure das NH_4 -Salz der Parafuchsinsulfosäure (V.) liefert. Der wahre II. Farbstoff der Aldehydrk. tritt erst auf, wenn man der fuchsinschwefligen Säure (II.) ein weiteres Mol. SO_2 zufügt und gleichzeitig auch die Menge des Aldehyds vermehrt, entsteht also aus dem primären wl. Farbstoff III. mit SO_2 und Aldehyd u. hat die Konst. VI. Indem in der Leukosulfosäure IV. des primären Farbstoffs auch die zweite NH_2 -Gruppe SO_2 und Aldehyd addiert, verliert die Sulfosäuregruppe am C ihren Halt. Die Tatsache, daß ein zweifach am N substituiertes Fuchsinsmolekül die SO_2H -Gruppe am Methankohlenstoffatom und damit den benzoiden Verband nicht mehr halten kann, bildet die Ursache der Farbkr. mit Aldehyden. Das Maximum der Farbtintensität wird erreicht, wenn die Konz. des Acetaldehyds

gesteigert wird; gleichzeitig muß überschüssige SO_2 vorhanden sein, doch schadet allzuviel SO_2 infolge B. von aldehydschwefliger Säure. Die Menge des Reagens ist also bei der Ausführung der Rk. möglichst zu beschränken. Die Färbung verschwindet allmählich wieder unter Zeifall des Farbstoffs in Parafuchsinleukosulfosäure und aldehydschweflige Säure, welche letztere zur Farbrk. nicht befähigt ist. Der Verlauf der Rk. wurde auch von der *Leukosulfosäure des Döbnerschen Violetts* aus verfolgt. Ebenso wie beim Parafuchsin wurde der Aldehydschwefligsäurefarbstoff (VIII.) und dessen Leukosulfosäure (VII.) gewonnen. Die Sulfosäure ist nur mit einem Überschuß an SO_2 zu erhalten und zerfällt mit W. in Farbstoff und H_2SO_3 .



VI.

VIII.



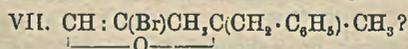
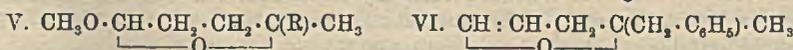
Versuche. *Parafuchsinleukosulfosäure* (*p, p', p''-Triaminotriphenylmethan-Sulfosäure*) (V.). *Trihydrat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$. Radial angeordnete Nadeln. Verliert im Vakuumexsiccator 2 Mol. H_2O . Ist stark lichtempfindlich und geht bei der Belichtung oberflächlich in das Farbsalz der Sulfosäure über. — *Monohydrat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Aus dem Trihydrat durch Lösen in 4 Mol. $\frac{1}{100}$ -n. HCl und Zusatz der berechneten Menge Na -Acetat. Sechseckige 4- und 6-seitige Blättchen. Ist das sogenannte „saure Carbinolsulfid“ von DÜRSCHNABEL und WEIL. Liefert durch Lösen in W. unter Einleiten von SO_2 und Impfen wieder das Trihydrat. — *Na-Salz*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_3\text{SNa} + 2\text{H}_2\text{O}$. Blättchen; zerfällt in wss. Lsg. sehr leicht in Farbsalz und Sulfid. — *NH₄-Salz*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_3\text{NH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Nadeln, zwl. in W. — Die Parafuchsinleukosulfosäure liefert mit wenig Alkali fast momentan das *Farbsalz der Parafuchsinleukosulfosäure* (*Parafuchsin*) (*Parafuchsinleukosulfosäure*), identisch mit dem sogenannten „neutralen Sulfid des Parafuchsin“ von DÜRSCHNABEL und WEIL. Entsteht auch direkt aus seinen Komponenten. — *Krystallviolett* (*salz der Parafuchsinleukosulfosäure**), $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$. Schwarzes, grünglänzendes Krystallpulver, mit violetter Farbe etwas l. in A. — *Parafuchsin* (*salz der Malachitgrünleukosulfosäure*), $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$. Schwarzes grünglänzendes Krystallpulver, mit bläulich fuchsinroter Farbe etwas l. in W. — *Leukosulfosäure des Döbnerschen Violetts*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Aus dem Farbstoff u. SO_2 , viereckige, monokline, gelbliche Blättchen. — *Farbsalz*, $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{N}_4\text{S}$. Aus vorstehender Säure durch Kochen mit W., undeutlich krystallinischer Nd. von der Oberflächenfarbe des Malachitgrüns. — *Krystallviolett* (*leukosulfosäure*), $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$. Schwach gefärbter, sehr lichtempfindlicher Nd. — *N-Aldehydschwefligsäureparafuchsinleukosulfosäure*, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (IV.). Rhomboedrische, etwas bläulich gefärbte Tafeln, verliert im Vakuum langsam Aldehyd und SO_2 . Liefert mit 1 Mol. NaOH oder mit Soda bezw. Natriumacetat *N-Aldehydschwefligsäureparafuchsin*, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ (III.). Entsteht auch direkt aus den Komponenten. Dunkelrotes, grünglänzendes Pulver, verliert im Vakuum allmählich Aldehyd und

*) Hier und an anderen Stellen der Arbeit schreiben Vf. für „Parafuchsin“ „Fuchsin“, doch ist offenbar immer ersteres gemeint. Der Ref.

SO₂, swl. in W. und Ä., blaustichig fuchsinrot l. in A. Der II. Farbstoff der Aldehydrk. (VI.) läßt sich nicht isolieren. — *N*-Aldehydschwefligsäureverb. des Döbnerschen Violetts, C₃₁H₃₀O₈N₂S + H₂O (VIII.). Dunkler flockiger Nd. von der Oberflächenfarbe des Malachitgrüns. Gibt mit etwas mehr als 1 Mol. SO₂ die Leukosulfosäure des *N*-Aldehydschwefligsäurefarbstoffs des Döbnerschen Violetts (VII.). Feinkristallinischer ganz schwach blauer Nd. Geht schon beim Lösen in W. teilweise in SO₂ und vorstehenden Farbstoff über. Letzterer entfärbt sich in Lsg. allmählich unter Abscheidung der Leukosulfosäure des DÖBNERschen Violetts. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2527—55. 12/11. [11/8.] 1921. München, Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Giorgio Renato Levi, Die *M*-Säure und ihre Verwandtschaft zur pflanzlichen Faser. (Vgl. Giorn. di Chim. ind. ed appl. 3. 297; C. 1921. IV. 980.) 1,5,7-Aminonaphtholsulfosäure, *M*-Säure genannt, hat eine so große Verwandtschaft zu pflanzlicher Faser, wie sie in keinem anderen Falle beobachtet ist. Die carbonathaltige Lsg. färbt Baumwolle direkt blau, während die γ -Säure dieselbe überhaupt nicht angreift. Vf. macht tabellarische Angaben über Färbeverss. mit Derivv. der *M*-Säure. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 3. 460. Oktober. [September] 1921. Mailand, Polytechnikum.) GRIMME.

Burckhardt Helferich und Max Gehrke, γ -Oxyaldehyde mit tertiärem Hydroxyl (γ -Oxyaldehyde, IV.). (III. vgl. HELFERICH u. LÉCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 930; C. 1921. III. 171.) Während die bisher beschriebenen γ -Oxyaldehyde sekundäre Hydroxyle enthalten, sind hier solche mit tertiärem beschrieben. Die tertiären Alkohole (II.) aus Methylheptenon (I.) u. Halogenmagnesiumalkyl liefern bei der Spaltung mit Ozon u. Red. der Ozonide die gewünschten γ -Oxyaldehyde (III., bezw. IV.), in denen R = Äthyl, n-Propyl, Phenyl und Benzyl. Sie sind wie die früheren ganz oder vorwiegend in der Cycloform anzunehmen, auf Grund ihrer Mol.-Refr.; ferner färben sie fuchsin-schweflige Säure nur langsam, reduzieren ammoniakal. Ag-Lsg. allmählich und geben mit HCl in CH₃OH Methylhalbacetale (V.), die durch verd. Säuren (nicht Emulsin) gespalten werden. Bei denen mit tertiärem Hydroxyl ist die Neigung, intramolekular W. abzuspalten, erheblich größer wie bei den mit sekundärem. Der Phenylaldehyd ist nur bei 2 mm Druck einigermaßen ohne Zers. destillierbar, der Benzylaldehyd geht auch bei diesem Druck unter Wasserverlust in VI. über. Die Verb. zeigt keine Aldehydeigenschaften mehr, ähnlich dem Glucal (vgl. BERGMANN und SCHOTTE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 443; C. 1921. I. 660). Sie nimmt an der Doppelbindung Br auf, das Prod. verliert leicht 1 Mol. HBr und gibt bei der Dest. Verb. VII., in der die Lage der Doppelbindung noch unbestimmt. — γ -Oxy- γ -methyl-n-capronaldehyd (III.), bezw. Methyl-2-äthyl-2-oxy-5-(tetrahydrofuran), C₇H₁₄O₂ (IV.), aus Dimethyloctenol (ENKLAAR, Rec. trav. chim. Pays-Bas. 26. 415; C. 1908. II. 1926) in Eg. mit Ozon und Red. des Ozonids mit I. CH₃·C(CH₃):CH·CH₂·CH₂·CO·CH₃ II. CH₃·C(CH₃):CH·CH₂·CH₂·C(OH)R·CH₃
III. O:CH·CH₂·CH₂·C(OH)(R)·CH₃ IV. HO·CH·CH₂·CH₂·C(R)·CH₃



Zn-Staub in Ä., wie bei Darst. des γ -Oxyvaleraldehyds (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1128; C. 1919. III. 155), es dürfen keine Peroxyde mehr in der Lsg. enthalten sein. Farblose, bewegliche Fl., Kp₁₀ 77—82°; n_D¹⁸ = 1,4411, D₄¹⁸ 0,9742; M_D = 35,28 (ber. 35,49). Riecht terpenantartig harzig. Ll. in organischen Mitteln, wl. in W., mit Wasserdampf flüchtig. Reduziert FEHLINGsche Lsg. bei Zimmertemp. langsam, schnell beim Kochen; färbt fuchsin-schweflige Säure langsam, aber stark.

Reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. bei Zimmertemp. langsam, verharzt mit konz. Säuren oder Laugen. Mit 5% Lsg. von Phloroglucin und konz. HCl voluminöser weißer Nd. — *Methylhalbaeetal* des γ -Oxy- γ -methyl-*n*-capronaldehyds [*Methyl-2-äthyl-2-methoxy-5-(tetrahydrofuran)*], $C_8H_{16}O_2$ (V.), bei 48 Stdn. Stehen des Aldehyds bei Zimmertemp. mit CH_3OH von 3,5% HCl-Gehalt. HCl mit gepulvertem K_2CO_3 entfernt, eingedampft. Rückstand mit Ä. ausgezogen. Angenehm riechende Fl., Kp_{32} 61,5°; in W. unl., mit organischen Mitteln mischbar, mit Wasserdampf flüchtig. $n_D^{18} = 1,4218$; D_4^{18} 0,9106; $M_D = 40,22$ (ber. 40,23). Keine Red. FEHLINGScher Lsg., auch nicht beim Kochen, jedoch nach Hydrolyse mit h. verd. Mineralsäure. — β -Propylmethylheptenol, $C_{11}H_{20}O$ (II.), aus Methylheptenon und Propylmagnesiumbromid. Kp_{10} 112–113°; $n_D^{18} = 1,4500$; D_4^{18} 0,8445; $M_D = 54,17$ (ber. 54,05). — γ -Oxy- γ -methylönanthaldehyd (III.), bezw. *Methyl-2-propyl-2-oxy-5-(tetrahydrofuran)*, $C_8H_{16}O_2$ (IV.). Trotz mehrfacher Dest. nicht ganz rein. Kp_{12} 94–95°; $n_D^{18} = 1,4400$; D_4^{18} 0,9661; $M_D = 39,33$ (ber. 40,11). — *Halbaeetal* des γ -Oxy- γ -methylönanthaldehyds (*Methyl-2-propyl-2-methoxy-5-(tetrahydrofuran)*), $C_9H_{18}O_2$ (V.). Kp_{10} 58–60°; $n_D^{18} = 1,4238$; D_4^{18} 0,8990; $M_D = 44,88$ (ber. 44,85). — β -Phenylmethylheptenol, $C_{14}H_{20}O$ (II.), aus Methylheptenon u. C_6H_5MgBr . Kp_2 107–109°; $n_D^{18} = 1,5205$; D_4^{18} 0,9680; $M_D = 64,19$ (ber. 64,31). Angenehm aromatisch äth. Geruch, bitter brennender Geschmack. In W. swl., mit organischen Mitteln mischbar; spaltet beim Erhitzen auf 150° leicht W. ab. — γ -Oxy- γ -phenyl-*n*-valeraldehyd (III.), bezw. *Methyl-2-phenyl-2-oxy-5 (tetrahydrofuran)*, $C_{11}H_{14}O_2$ (IV.), Spaltung des A. wie oben. Red. des Ozonids verläuft träger. Riecht angenehm aromatisch; in W. so gut wie unl., mit organischen Mitteln mischbar, mit Wasserdampf flüchtig. Kp_3 123–124°; bei der Dest. stets geringe Wasserabspaltung. $n_D^{18} = 1,5382$; D_4^{18} 1,106; $M_D = 50,40$ (ber. 50,36). Reduziert FEHLINGSche Lsg. beim Kochen rasch, von ammoniakalischer Ag-Lsg. schon bei Zimmertemp. allmählich. Färbt fuchsinschweifige Säure langsam, aber stark. Verharzt mit k. konz. Säuren oder Laugen. — *Halbaeetal* des γ -Oxy- γ -phenyl-*n*-valeraldehyds [*Phenyl-2-methyl-2-methoxy-5 (tetrahydrofuran)*], $C_{12}H_{16}O_2$ (V.), Darst. aus rohem Aldehyd. Angenehm riechende Fl. Kp_7 110–125°; $n_D^{24} = 1,5288$; D_4^{24} 1,033; $M_D = 57,36$ (ber. 55,10). In W. fast unl., mit organischen Mitteln mischbar. Reduziert FEHLINGSche Lsg. erst nach Hydrolyse mit verd. Mineralsäuren. Konz. Säuren verharzen rasch. — β -Benzylmethylheptenol, $C_{16}H_{22}O$ (II.), aus Methylheptenon und $C_6H_5CH_2MgBr$. Sehr angenehm riechende fast farblose dickliche Fl. Kp_3 127–129°; $n_D^{23} = 1,5161$; D_4^{23} 0,9550; $M_D = 69,04$ (ber. 68,93). — *Methyl-2-benzyl-2-(dihydro-2,3-furan)*, $C_{12}H_{14}O$ (VI.), die bei der Ozonspaltung des Carbinols entstehende Fl. enthält reichlich γ -Oxy- γ benzyl-*n*-valeraldehyd; dieser nicht isoliert, da schon bei der Dest. Abspaltung von W. unter starkem Schäumen. Bei wiederholter Dest. Kp_{25} 118°, frei von Aldehydreaktion. Schwach gelb gefärbte Fl. von angenehmem, süßlich aromatischem Geruch. In W. unl., mit organischen Mitteln mischbar. $n_D^{22} = 1,5329$; D_4^{22} 1,042; $M_D = 51,87$ (ber. 52,99). — *Methyl-2-benzyl-2-brom-4(?)-(dihydro-2,3(?)furan)*, $C_{12}H_{13}OBr$ (VII.), mit Br in Chlf. unter Kühlung, sofort Entfärbung. Beim Eindampfen im Vakuum HBr-Entw. Dickfl. Öl, bei Dest. hellgelb. Kp_{22} 140–141°, erstarrt. Aus CH_3OH farblose Prismen. In W. unl., ll. in A. und CH_3OH , leichter in Ä., Chlf. Reduziert FEHLINGSche Lsg. auch nicht beim Kochen, auch bei Zimmertemp. ammoniakal. Ag-Lsg. nicht, dagegen $KMnO_4$ in Ggw. von Soda. — *Methylhalbaeetal* des γ -Oxy- γ -benzyl-*n*-valeraldehyds [*Methyl-2-benzyl-2-methoxy-5-(tetrahydrofuran)*], $C_{13}H_{18}O_2$ (V.), Darst. aus undestilliertem Rohprod. bei Ozonspaltung des β -Benzylmethylheptenols. Angenehm riechende dickliche Fl. $Kp_{3,5}$ 133–135°; $n_D^{25} = 1,5124$; D_4^{25} 1,020; $M_D = 60,70$ (ber. 59,72). Verh. ähnlich der entsprechenden Phenylverb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2640–47. 12/11. [29/8.] 1921. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

L. Michaelis und Y. Airila, *Die elektrische Ladung des Hämoglobins*. Frühere Verss. (vgl. MICHAELIS, Biochem. Ztschr. 103. 225; C. 1920. III. 70) hatten ergeben, daß Hämoglobin bei $p_H = 6,8$ keine Ladung, bei abnehmendem p_H eine ständig wachsende positive Ladung u. bei zunehmendem p_H eine stetig ansteigende negative Ladung hat. Dagegen kommen STRAUB u. MEYER (Biochem. Ztschr. 109. 47; C. 1920. I. 55) auf ga-analytischem Wege zu dem Resultate, daß die Änderung der Ladung des Hämoglobins bei wachsendem p_H nicht stetig, sondern sprunghaft erfolgt und innerhalb eines gewissen Intervalls $= 0$ ist, außerhalb dieses Intervalls soll stets maximale Ladung bestehen. Sie kommen zu etwa folgender Auffassung: bei $p_H < 7,0$ verhält sich Hämoglobin wie eine starke, vollkommen dissoziierte Säure, bei $p_H \approx 7,0$ verliert es plötzlich jede saure Eigenschaft. Die Vff prüfen diese Anschauung auf Grund kataphoretischer Verss., von dem Gedanken ausgehend, daß in diesem Falle die Wanderungsgeschwindigkeit des Hämoglobins bei jedem beliebigen p_H , sofern es $> 7,0$ ist, die gleiche sein müßte und von $p_H = 7$ über ein bestimmtes Bereich $= 0$ sein müßte, worauf dann plötzlich wieder maximale Wanderungsgeschwindigkeit, aber im entgegengesetzten Sinne auftreten müßte. Die in einem Diagramm zusammengestellten Versuchsergebnisse zeigen jedoch, daß Hämoglobin nur bei demjenigen p_H , welches seinem isoelektrischen Punkte entspricht, die Kataphoreseschwindigkeit Null hat. Bei Änderung der Ladung mit wechselndem p_H verhält sich das Hämoglobin so, wie es von einem gewöhnlichen Ampholyten zu erwarten ist, eine sprunghafte Änderung findet nicht statt. (Biochem. Ztschr. 118. 144—49. 27/6. [16/3.] 1921.)

BREHMER.

Samuel Clement Bradford, *Über die Theorie der Gele. III.* (II. vgl. Biochemical Journ. 14. 91; C. 1920. III. 94.) Fortsetzung der Theorie, daß die Gelbildung aus Gelatinelsgg. ein Krystallisationsvorgang ist. Gelatine verhält sich k. W. gegenüber wie irgend eine andere Substanz gegenüber einem geeigneten Lösungsmittel. Bei 18° lösen sich $0,12\%$. Mit $0,12\%$ bildet sich eine metastabile Lag. mit bläulicher Opalescenz, welche ein typisches Sol ist. Bei geringer Konzentrationserhöhung wird die metastabile Grenze erreicht und ein gallertiger Nd. bildet sich. Die meisten Teilchen desselben sind noch unterhalb der mkr. Sichtbarkeit. Einige Sphärite erreichen aber 1μ . Bei wachsender Konz. wächst der Nd. und die Teilchen werden kleiner. Mit $0,7\%$ erfüllt er die ganze Fl. als reine wolkige Gallerte. Ähnliche Resultate wurden mit Agar erhalten.

Nochmaliger Nachweis, daß in lange stehenden, ursprünglich klar gewesenen Gelatinegallerten eine Opalescenz auftritt, und daß sich darin mkr. Sphärite bilden. Überschichtet man Auflösungen von $0,12$ — $0,33\%$ Gelatine in k. W. mit A., so erzeugt dieser bei seinem Eindiffundieren Granula von etwa 1μ Durchmesser, welche einige Zeit in gebänderter Form in der Fl. schweben bleiben. (Biochemical Journ. 15. 553—62. [16/7. 1921.]

LIESEGANG.

P. Horrmann und W. Behschnitt, *Beiträge zur Kenntnis des Pikrotoxins*. II. *Über das Verhalten der Brompikrotoxine gegen konzentrierte Halogenwasserstoffsäuren*. (Forts. von Arch. der Pharm. 259. 69; C. 1921. III. 42) *Oxy- α -brompikrotoxininsäure*, $C_{15}H_{19}BrO_8$, Krystalle, F. 228° (Zers.), $[\alpha]_D^{17} = -58^\circ 2'$. — *Hydrobrom- β -brompikrotoxininsäure*, $C_{15}H_{18}Br_2O_7$, tafelförmige Prismen, ll. in h. W. 1 : 25, ferner in A., CH_3OH , Aceton, Eg., Essigester, Chlf., unl. in To'uol, Ä., Lg., Bzl., F. 278° (Zers.). — *Oxy- β -brompikrotoxininsäure*, $C_{15}H_{19}BrO_8$, Krystalle aus Essigester, F. 223° (Zers.). — $C_{15}H_{19}O_8Br + H_2O$, Krystalle, F. 208° (Zers.), $[\alpha]_D^{16} = -72^\circ$. — *Hydrobrom- β -brompikrotoxininsäure*, $C_{15}H_{18}Br_2O_7$, derbe, tafelförmige Prismen, F. 278° (Zers.). — *β -Brompikrotoxinindicarbonsäure*, $C_{15}H_{16}BrO_7 \cdot 2H_2O$, feine Tafeln, F. 184° (Zers.), $[\alpha]_D^{15} = -53^\circ 20'$. — *Pikrotoxinlacton*, $C_{15}H_{18}O_7 + H_2O$, lange, glänzende Nadeln aus A., F. 298° (Zers.), l. in h. W. 1 : 25, CH_3OH , Aceton, Eg., Essigester. — *Dihydro- β -pikrotoxininsäure*, $C_{15}H_{20}O_7$

+ H₂O, Krystalle aus W., F. 210° (Zers.), l. in W. 1 : 20, ferner in A., CH₃OH, Aceton, Eg., Essigester, wl. in Chlf., unl. in Bzl., Toluol, Lg., $[\alpha]_D^{15} = -8^{\circ} 23'$. — Äthylester, C₁₇H₂₄O₇ + H₂O, Nadeln aus W. oder A., F. 180° (Zers.), wl. in CH₃OH Aceton, Eg. (Arch. der Pharm. 259. 81—93. 15/6. [3/2.] 1921. Kiel, Chem. Inst d. Univ.) MANZ.

E. Biochemie.

M. Philippson, *Die Gesetze des elektrischen Widerstandes der lebenden Gewebe*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 1399; C. 1921. I. 377.) Der Widerstand der lebenden Gewebe verhält sich wie eine „Kapazität“. Bei der Meerschweinchenleber u. beim Meerschweinchenmuskel nach Verbluten wurden mehrere Gleichungen aufgestellt. Der Vergleich mit einem Zylinder aus Kartoffeln zeigt, daß die Zellmembran die Rolle eines Dielektrikums in einem Kondensator einnimmt. Die Konstanten und Gleichungen erwiesen sich bei der Leber post mortem als recht stabil, bei dem Muskel dagegen zeigte sich bald starke Änderung, Abnahme des Gewebswiderstandes. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 7. 387—405. Juni 1921. Brüssel.) MÜLLER.

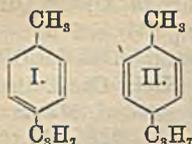
Hans Peter Möller, *Rhythmische Fällungserscheinungen in pflanzlichen Zellmembranen*. Weizenkörner wurden angeschnitten und in AgNO₃-Lsg. gelegt. Diese drang von der Schnittwunde aus in das Korn ein und erzeugte in den Zellwänden Bänderungen senkrecht zum Diffusionsstrom. Es ließ sich nachweisen, daß sie auf die gleiche Weise zustandekommen wie die rhythmischen Fällungen des Silberchromats in Gelatinegallerte. Es wurde studiert der Einfluß des Wassergehalts der Membran, der Konz. der AgNO₃ Lsg., der Salzkonzentration der Membran und der Temp. Membranen anderer Pflanzen (Körner verschiedener Gramineenarten, Blätter mehrerer Pflanzen) zeigten bei AgNO₃-Behandlung entsprechende Zonenbildung. (Kolloidchem. Beihefte 14. 97—146. 15/10. [22/7.] 1921. Kiel, Botan. Inst.) LIESEGANG.

Georges Matisse, *Das Gesetz von Arrhenius gegen die Regel vom Temperaturkoeffizienten (van't Hoff'sche Regel)*. Zwischen breiteren Temperaturgrenzen als 10—25° entsprechen die Temperaturkoeffizienten biologischer Vorgänge nicht der Regel von VAN'T HOFF (2—3), sondern der Formel von ARRHENIUS $\log K = -\frac{A}{T} + C$. (Arch. internat. de Physiol. 16. 461—66. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 322—23. Ref. FODOR.) SPIEGEL.

I. Pflanzenchemie.

M. Bodansky, *Die Verteilung des Zinks im Fischorganismus*. In Ergänzung früherer Mitteilungen (vgl. Journ. Biol. Chem. 44. 399; C. 1921. I. 540) gibt Vf. Untersuchungsergebnisse für den „red Snapper“ (Lutjanus aya) und für den „Catfish“ (Ailurichtys marinus). Sie enthielten (die Werte für die zweite Art in Klammern) in 1 kg der folgenden frischen Gewebe mg Zn: Muskeln 2,3 (8,1), Schwimmblase 3,6 (12,2), Kiemen 5,6 (102,5), Flossen und Schwanz 10,0 (—), Haut 10,6 (12,2), Skelett 16,5 (93,0), Kiemenbogen 18,4 (102,5), Magen 19,1 (—), Milz 43,5 (—), Leber 55,5 (31,0). (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 790—92. 2/11.* 1921.) SPIEGEL.

Yoshiatsu Murayama, *Über das ätherische Öl von Mosla japonica*. Bisher sind als Bestandteile dieses Öles bekannt Thymol, p-Cymol, γ -Terpinen, Caryophyllen und Cadinen. Vf. hat im Terpenanteil ein neues Terpen, *Moslen*, C₁₅H₁₆, vom Kp. 173—175°, D.₄¹⁸ 0,8528, n_D = 1,48228 gefunden, das ein Dihydrocymol,



höchstwahrscheinlich mit 2 Doppelbindungen im Kern ist, dann die Konst. I. oder II. haben muß. Das Nitroschlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NOCl}$, nach Umkrystallisieren aus Chlf. vom F. 111° , liefert mit Na-Äthylat *Azoxy-p-cymol*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{13})_2\text{N}_2\text{O}$, gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. $52-53^\circ$, oder *Azo-p-cymol*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{13})_2\text{N}_2$, orangefelbe, in verd. A. schwerer l. Blättchen, F. $85-87^\circ$, das auch aus 2-Nitro-*A-cymol* durch Red. mit

Zn in Na-Äthylatlag. erhalten wurde. — Das Nitrolpiperidid hat F. $142-143^\circ$, das Nitrolanilid F. $126-128^\circ$, das Dihydrochlorid F. 52° , das Nitrosat F. 114° . Diese Derivv. zeigen manche Ähnlichkeiten mit denen des Critmens (vgl. FRANCESCONI und SERNAGIOTTO, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 231ff.; C. 1913. I. 1685-87). (Journ. Pharm. Soc. Japan 1921. Nr. 475, 1-5. Sept. 1921.) SPIEGEL.

Yoshiatsu Murayama, Über das Vorkommen von Moslen im *p-cymolhaltigen ätherischen Öle*. Das neue Terpen (vgl. Journ. Pharm. Soc. Japan 1921. Nr. 475. 1; vorst. Ref.) konnte auch in 2 anderen darauf geprüften *p-cymolhaltigen äth. Ölen*, im *Ajowanöl* und im Öl von *Mosla grosseserrata*, nachgewiesen werden. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1921. Nr. 475. 5. September 1921.) SPIEGEL.

Eigenschaften und Verwendung von *Caicaharz*. Das dunkelgelbe *Caicaharz* stammt von *Cercidium spinosum* Tulasne, einem kleinen Baum in Columbien. Es lieferte bei der Analyse 2,1% W. 15,3% in sd. A. unl. (vor allem Rindenteile), 2,1% Asche und 82,6% Reinharz. Letzteres eignet sich nicht gut zur Firnisherst., weil es wl. in Terpentinöl ist und seine Lsg. schlecht trocknet. Man kann es auf billige Benzollacke verarbeiten. (Bull. Imperial Inst. Lond. 19. 144-45. 1921.) GR.

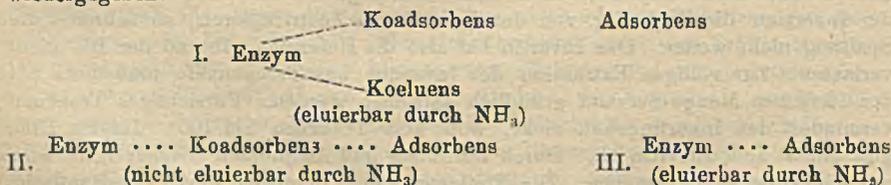
Erich Vollbrecht, Über den Gerbstoff der einheimischen Eichen. Der Gerbstoff der Blätter von *Quercus pedunculata* enthält neben Ellagsäure *Quercetin*, das wahrscheinlich in Form eines Diglucosids vorliegt, das durch ein in der Tannase enthaltenes Enzym gespalten wird. Die *Ellagsäure* ist wahrscheinlich mit dem Grundgerbstoff esterartig gebunden. Auf 100 Teile Rohgerbstoff entfallen etwa 25 bis 27% Ellagsäure und etwa 10% Quercetinglucosid. Die Titration des Grundgerbstoffes ergab für diesen bei Annahme von einer oder zwei Carboxylgruppen ein Mol.-Gew. von 385 oder 770. Der Grundgerbstoff zeigt eine kräftig orangefelbe Farbe, gibt mit FeCl_3 eine blauschwarze Färbung und mit Gelatine eine Fällung und enthält 50,8% C und 3,6% H. Er ist l. in W. und A., weniger in Aceton, kaum in Essigester, gar nicht in Ä. Die Kalischmelze ergab keine faßbaren Spaltprodd., jedenfalls kein Phloroglucin. In den Blättern und frischen Blattgallen von *Qu. sessiliflora* wurden dieselben Bestandteile in gleichem Mengenverhältnis angetroffen wie bei *Qu. pedunculata*. Das Holz der *Edelkastanien* (*Castanea vesca*) scheint den gleichen Grundgerbstoff zu enthalten wie die Eiche; doch ist darin mehr Quercetinverb. und außerdem eine geringe Menge (etwa $\frac{1}{3}\%$) Gallussäure enthalten. Der Gerbstoff der Zweiggallen von *Qu. infectoria* besteht dagegen in der Hauptsache aus einer *Polygallolylglucose*. (Collegium 1921. 394-401. 3/9. 418-25. 1/10. 1921.) LAUFFMANN.

Richard Willstätter und Fritz Racke, Zur Kenntnis des *Invertins*. I. Über die Lösung des *Invertins* aus der Hefe. Im Gegensatz zu anderen Fermenten — Emulsin der Mandeln, Peroxydase der Getreidesamen —, welche in einfacher Weise durch Behandeln mit verd. Alkali) aus ihren natürlichen Adsorbaten in Freiheit gesetzt werden, ist das *Invertin* in der Hefe entweder örtlich geschützt oder durch chemische Bindung oder durch Adsorptionsaffinität an unl. Körpern (Proteine, Kohlenhydrate) verankert. Das Hauptproblem bei der Darst. des *Invertins* stellen daher die postmortalen enzymatischen Vorgänge dar, welche die Freilegung durch Löslichwerden des *Invertins* und zugleich unvermeidlich das Löslichwerden und Inlöslichgehen der Begleitstoffe zur Folge haben. Die Autolyse muß so geleitet

werden, daß die Menge dieser Begleitstoffe möglichst gering ist und die Reinigung möglichst wenig behindert. Von Einfluß erweist sich dabei die Geschwindigkeit der Exomose, das Alter der Invertinlg., die $[H^+]$ u. die Wahl des Antisepticums. Die Isolierung des Fermentes wird durch die quantitative Analyse geleitet, erstens hinsichtlich der Ausbeute im Verhältnis zum Ausgangsmaterial und zweitens hinsichtlich des Reinheitsgrades des Invertins. Der Invertingehalt wird durch die Zeit t in Minuten gemessen, die 0,05 g getrocknete Hefe oder der dieser Menge entsprechende Auszug oder 0,05 g Präparat brauchen, um bei 15,5° 4 g Rohrzucker in 25 ccm Lsg., die 1% NaH_2PO_4 enthält, zu 75,75% zu spalten, nämlich so weit, daß nach Aufhebung der Multirotation die Drehung für $D. = 0^\circ$ ist. Dieser Minuten- oder Zeitwert gibt ein Maß für die Konz. und für die Reinheit. Für die Extrakte werden die Zeitwerte auf 0,05 g verarbeitete Trockenhefe bezogen (Maß der Ausbeute) oder auf 0,05 g Trockenrückstand (Maß der Reinheit). Der Ausdruck „Menge-Zeit-Prod.“ ist die Zeit, die zur Inversion des Rohrzuckers bis auf 75,75% erforderlich wäre, wenn die gesamte Enzymmenge unter den angegebenen Bedingungen auf 4 g Rohrzucker in 25 ccm einwirken würde. Der „Menge-Zeit-Quotient“ (M.Z.Q.) ist der reziproke Wert, nämlich der Quotient des in Form von Hefe, Extrakt oder Präparat gewogenen, bzw. abgemessenen Materiales u. seiner durch den Minutenwert gemessenen Wirkungszeit und ist der Enzymmenge direkt proportional. Zur Best. des Zeitwertes bringt man die pufferhaltige Zuckerlsg. mit so viel Invertinlg. auf 100 ccm, daß die Hydrolyse zur Nulldrehung 60–80 Min. erfordert. Zwischen 50 u. 75% Spaltung wird die Rk. durch Eintragen von 25 ccm in ein mit 5 cem 2-n. Soda beschicktes Reagierglas sistiert, das mindestens 15 Min. im Thermostaten von 20° bleibt, worauf man die Drehung abliest und die Nullwerte berechnet. Die Invertinrk. wird durch das Auftreten der Säure während der Autolyse nicht behindert, auch eine Behinderung der Diffusion durch die vorhandenen Zellwände macht sich nicht bemerkbar. Invertin wirkt daher in der intakten Hefe ebenso rasch wie in Hefe, deren Zellwand vollständig zerrieben wurde oder welche durch Abkühlen in fl. Luft verflüssigt wurde. Trennt man während der Inversion die Zuckerlsg. von der Hefe durch Zentrifugieren, so schreitet die Spaltung nicht weiter. Das Invertin hat also die Hefezelle während der Rk. nicht verlassen. Zur völligen Extraktion des Invertins aus Trockenhefe muß diese mit der 10-fachen Menge Seesand gründlich zerrieben werden. Vorsichtiges Trocknen vermindert den Invertingehalt nicht, wohl aber Trocknen bei 100°. Intakte Hefe gibt bei 0° kein Invertin ab. Durch Zerreiben und Auspressen frischer Hefe wird nur ein Bruchteil gewonnen. Die Freilegung des Invertins durch enzymatische Vorgänge wird durch Verflüssigung mittels eines Antisepticums sehr gefördert. Je nach der Art des verwendeten Zellgiftes wird der chemische App. der Invertin-freilegung geschont (Toluol) oder geschädigt (Essigester). Der Umstand, daß das Invertin von der Hefezelle nicht an Rohrzuckerlsg. abgegeben wird, während es aus einem Tonerdeadsorbat in Lsg. geht, deutet darauf hin, daß es in der Zelle chemisch und nicht physikalisch gebunden ist. Das Koagulieren der Hefeproteine durch A. ist für die nachfolgende Extraktion schädlich. Temperaturerhöhung beschleunigt die Überführung des Invertins in die Lsg., wirkt aber ungünstig auf den Reinheitsgrad. Aceton-trockenhefe gibt das Enzym nur langsam und sehr unvollständig ab. Aus lufttrockener Hefe wird es mit Toluol besser, bis zu 83% extrahiert. Die Ausbeute wird gesteigert, wenn die Trocknung langsam erfolgt. Die besten Ausbeuten an Invertin wurden mit Hilfe der beschleunigten Autolyse erhalten. Die günstigsten Bedingungen hierfür wurden unter Variation der Zeitdauer, der Temp., der Rk. des Mediums und des Verflüssigungsmittels durch Best. der Zeitwerte in den Auszügen ermittelt. Die sich ergebenden Verff. vgl. unter III.

II. *Adsorption des Invertins und Elution aus dem Adsorbat.* Die Adsorptions-

analyse sagt über die elektrochemische Natur nichts aus, sie läßt nur erkennen, ob in dem aus einem Ferment und seinen jeweiligen Begleitstoffen gebildeten Additions- oder Adsorptionsprodd. die Säure- oder Basennatur überwiegt. Auch die Beständigkeit der Adsorbate wird durch die Begleitstoffe bestimmt. Es ist vorteilhaft, bei der Adsorption und bei der Elution verschiedene Lösungsmittel anzuwenden. Die Adsorption des Invertins wird vervollkommen, wenn man statt wss. Lsg. acetons Lsg. verwendet. Die Invertinadsorbate lassen sich durch sehr verd. Alkali (0,01—0,1% NH_3 , Na_2HPO_4) fraktioniert zerlegen, so daß die verunreinigenden Begleitstoffe im Adsorbat zurückgehalten werden. Die Elution beruht auf der Überwindung der kleinen Affinitätsbeträge, die in den Adsorbaten wirken, durch etwas stärkere Affinitäten. Bemerkenswert ist das Elutionsvermögen des Rohrzuckers für Invertin. Wenn das Invertin aus dem wss. Hefeauszug bei Ggw. von NH_3 adsorbiert wird, was quantitativ gelingt, so verhält sich das Adsorbat anders als nach der Darst. aus NH_3 -freier, am besten acetonehaltiger Lsg. In ersterem Falle ist es aus dem Adsorbat mit NH_3 nicht eluierbar. Nach dieser Reinigung fehlt der durch rasche Autolyse gewonnenen Invertinlsg. ein Stoff, der das Eluieren aus dem Adsorbat durch NH_3 ermöglicht. Hingegen liefern nur nach dieser Reinigung die durch Neutralextraktion gewonnenen Hefeauszüge Adsorbate, die mit NH_3 eluierbar sind. Diese Begleitstoffe werden als *Koadsorbentien* und *Koeluentien* bezeichnet. Es ist wahrscheinlich, daß das Adsorbendum an das Adsorbens sowohl unmittelbar gebunden, wie auch durch die Vermittlung eines Koadsorbens gebunden auftritt und daß es ferner mit solchen Begleitstoffen assoziiert sein kann, an denen das NH_3 beim Eluieren angreift, und daß diese auch fehlen können. Fehlen die Koadsorbentien, so ist das Enzym lockerer gebunden und das Eluieren kann auch ohne Koeluentien erfolgen. Auch die Koadsorbentien differieren in Zus. und Verh. Denn in den Prodd. der raschen Autolyse sind sie nicht durch Bleiacetat fällbar, hingegen sind sie fällbar in den bei neutraler Rk. gebildeten Hefeauszügen. Diese Verhältnisse werden durch folgende 3 Formeln wiedergegeben:



In den unreinen Invertinlsg., wie sie bei beschleunigter Autolyse erhalten werden, kann man mit 10% Kaolin die Eiweißstoffe entfernen, ohne daß das Ferment adsorbiert wird. Die Euteiweißung wird vervollkommen, wenn die Kaolinbehandlung in einer Lsg. vorgenommen wird, die 40% des Volumens an Aceton enthält. Eine Adsorption von Invertin tritt nur in geringerem und je nach den Bedingungen wechselndem Maße ein (Abnahme des M. Z. Q. um 12—37%). Auch die nach der Kaolinbehandlung erfolgende Adsorption des Invertins an $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird durch Ggw. des Acetons verbessert. Auf das Invertin wird in diesem Reinheitsgrade durch das wss. Aceton bei mehrtägiger Einw. kein schädlicher Einfluß ausgeübt; wenn es jedoch durch Adsorption an $\text{Al}(\text{OH})_3$ weiter gereinigt und mit NH_3 aus dem Adsorbat eluiert wird, so ist es bedeutend empfindlicher. Bei Ggw. von NH_3 oder NH_4 -Salzen wird das Invertin durch Aceton rasch und fast vollständig zerstört, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ist jedoch 24 Stdn. lang ohne schädliche Wrkg. Besonders schädlich sind die NH_4 -Salze bei Ggw. von Mg-Salzen. Die Giftwrkg. beruht auf der B. von Diacetonamin. Die zur Adsorption des Invertins erforderliche Menge von $\text{Al}(\text{OH})_3$ ist ein gewisses Maß seiner Selektivität; je weniger man davon

braucht, um so reiner ist das Invertinpräparat. Das Adsorptionsvermögen nicht nur verschiedener Adsorbentien, auch verschiedener Darst. von $\text{Al}(\text{OH})_3$ differiert in weiten Grenzen, und das Adsorptionsvermögen eines bestimmten Adsorbenspräparates differiert je nach den Bedingungen seiner Anwendung. Als Adsorptionswert eines Adsorbens wird diejenige Menge Rohrzucker in g bezeichnet, welche in 16%ig. Lsg., enthaltend 1% NaH_2PO_4 , von 1 g unter bestimmten Bedingungen mit Invertin gesättigtem Adsorbens bei 15,5° in 1 Min. zur O Drehung invertiert wird. Der Adsorptionswert von $\text{Al}(\text{OH})_3$ ist in acetonhaltiger Lsg. größer als in alkohol. u. 3—8 mal größer als in schwach saurem oder schwach ammoniakalischem Hefeauszug ohne organische Solvens. Die Adsorption wurde gewöhnlich bei schwach saurer Rk. vorgenommen. Das $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird aus $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ oder Ammoniumalaun dargestellt, indem man die sd. Lsg. des Al Salzes in 15%ig. NH_3 einträgt. Der Nd. wird noch ca. 25 Stdn. erhitzt und durch Dekantieren ca. 8 Tage NH_3 -frei gewaschen. Das erhaltene zähe plastische Hydroxyd, das sich kolloidal verteilt, stellt eine wasserärmere Verb. dar und adsorbiert und reinigt besser als die käuflichen Präparate. Das an das $\text{Al}(\text{OH})_3$ adsorbierte Invertin wirkt in gleicher Weise wie eine wss. Invertinlsg., weil es durch die Rohrzuckerlsg. eluiert wird. Im Adsorbat ist das Invertin gewöhnlich weniger haltbar als in den wss. Lsgg., weil schützende Begleitstoffe nicht oder in ungenügender Menge vorhanden sind. Die Beständigkeit ist wechselnd, je nachdem im Adsorbat noch Koadsorbentien enthalten sind oder nicht. Die Präparate werden reiner, wenn das Enzym in den Hefeauszügen nicht vollständig adsorbiert wird. Man gibt deshalb zweckmäßig nur 90% der zur vollständigen Adsorption nötigen Menge $\text{Al}(\text{OH})_3$ zu. Das Adsorbat gibt an reines und mit CO_2 gesättigtes W. kein Ferment ab. Rohrzucker eluiert quantitativ, in zweiter Linie schwach alkal. reagierende Salze (Na_2HPO_4), in 3. Linie NH_3 u. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, in 4. Linie Na_2CO_3 u. Pyridin. Zusatz von Neutralsalzen (CaCl_2 , $\text{NH}_4\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3$) hemmt oder verhindert die Elution. NaH_2PO_4 wirkt zusammen mit NH_3 ebenso günstig wie Na_2HPO_4 . Invertin wird von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ adsorbiert und läßt sich durch Umwandeln des Nd. in CaH_2PO_4 eluieren. Das aus dem Tonerdeadsorbat eluierte Invertin ist adsorbierbar durch Kaolin und läßt sich so vom Hefegummi vollständig trennen. Durch die Behandlung mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ ist das Ferment von sauren Begleitstoffen befreit worden, weshalb es seinen elektro-negativen Charakter verloren hat und sowohl durch elektropositive wie durch elektro-negative Adsorbentien aufnehmbar wird. Das Adsorptionsvermögen des Kaolins wird erhöht, wenn man ihn in 20%ig. HCl erhitzt und durch Dekantieren mit W. auswäscht. In schwach essigsaurer (0,004-n.) Lsg. wird die Adsorptionsfähigkeit des Kaolins bedeutend gesteigert. Aus dem Kaolinadsorbat läßt sich das Invertin durch Na_2HPO_4 , Na_2CO_3 , NH_3 eluieren. Mit gefällter SiO_2 und mit dem durch Elektrosmose dargestellten Osmosil wird ebenfalls quantitative Adsorption beobachtet. Mastix adsorbiert dagegen garnicht. Bei der Dialyse des gereinigten Invertins durch Kolloidmembranen traten Verluste auf, die zu erklären sind durch die infolge Abwesenheit von schützenden Begleitstoffen erhöhte Diffusionsfähigkeit und Zerstörbarkeit des Fermentes. Durch Anwendung von tierischen Membranen (Fischblasen) gelingt es, langdauernde Dialyse ohne Verlust durchzuführen. Die Dialyse wurde angewendet zur Entfernung des Na_2HPO_4 , bezw. des $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ aus den Tonerde-, bezw. Kaolinelutionen. Es trat dabei eine Steigerung des Reinheitsgrades um etwa 30% ein, Verbesserung des Zeitwertes von 0,8 zu 0,55. Die nach den Adsorptionsmethoden gereinigten Invertinpräparate geben mit Uranylacetat Ndd. Bei Zugabe einer ungenügenden Menge blieb das Ferment fast vollständig gel, bei Zusatz eines Überschusses ging es in den Nd. Beide Methoden lassen sich nur schwierig zum Reinigen des Fermentes verwenden.

III. Darst. von Invertinpräparaten. 1. Rasche Autolyse bei Anwendung

von Toluol, nach HUDSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1566; C. 1914. II. 794). 1 kg frische Preßhefe 20–22%ig. (Zeitwert 230–250) wird mit dem gleichen oder doppelten Gemenge W. und 5–10% des Gemisches an Toluol vermischt und bei Zimmertemp. unter zeitweiligem Umschütteln 4–7 Tage autolysiert. Dann wird die Hefe auf Faltenfiltern filtriert, wobei die Filter nur einmal gefüllt werden sollen. Das Filtrat beträgt ca. 80% der gesamten Hefe und enthält 85–123 g Trockensubstanz. Die Invertinlsg. wird mit Bleiacetat unter Vermeidung eines Überschusses (Tüpfelproben mit $[\text{NH}_4]_2\text{S}$) enteiweißt, mit H_2S entbleit und mit spanischer Klärerde filtriert. Die hellgelbe Invertinlsg. ist ohne Dialyse haltbar.

2. Verf. der raschen Autolyse mit Essigester + Toluol (oder Toluol allein) unter Neutralisieren mit NH_3 oder $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. 1 kg Frischhefe wird nach dem Verd. mit 1–2 Volumen W. und mit 50 ccm Toluol und Essigester verflüssigt und während der ersten Stdn. die auftretende Säure mit NH_3 neutralisiert. Nach 3–4 Tagen neutralisiert man mit Essigsäure, filtriert nach 1 Stde. von dem Nd. ab. Der Zeitwert der Invertinlsg., auf Trockengewicht bezogen, beträgt 114–142. Die weitere Reinigung geschieht nach 1. Durch die Pb-Fällung wird der Zeitwert auf 70–90 vermindert. Gibt man zu 1 kg Hefe ungefähr 25 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, so erfolgt die Neutralisation automatisch und die Ausfällung der Proteine ohne Zusatz von Essigsäure. Die filtrierte Lsg. wird dann entweder mit Bleiacetat von H_3PO_4 und Proteinen befreit, oder man fällt zuerst mit MgCl_2 , H_3PO_4 und behandelt das Filtrat mit Bleizucker. 3. Die Invertinlsg. aus Trockenhefe gestattet bei Verwendung desselben Ausgangsmaterials die Gewinnung gleichmäßig aktiver Präparate. Die gemahlene Trockenhefe wird mit der 10-fachen Menge W. und der gleichen oder halben Menge Toluol vermischt, gerührt und dann 2–3 Tage bei Zimmertemp. stehen gelassen, am besten bei Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Adsorption 14,75 l autolysierter Hefeauszug werden mit 5,9 l Aceton vermischt, mit 1,5 kg gemahlenem Kaolin einige Minuten verrührt, über Nacht stehen gelassen und filtriert. Bei gealterten Hefeauszügen, in welchen die proteolytischen Prozesse während mehrmonatlichen Aufbewahrens fortgeschritten sind, kann diese Kaolinbehandlung weggelassen werden. Das Filtrat wird in 5 Portionen von je 2 1/2 l mit einer Suspension von je 10,7 $\text{Al}(\text{OH})_3$ versetzt u. 1/2 Stde. stehen gelassen, wobei 88% des Invertins vom Adsorbens aufgenommen wurden. Zur Ermittlung der nötigen Menge $\text{Al}(\text{OH})_3$ bestimmt man in einer Vorprobe diejenige Menge, welche zur völligen Adsorption nötig ist, und verwendet 1/6 davon. Der Hauptteil der Fl. wird vom $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Nd. abdekantiert, der Rest von ca. 4 l zentrifugiert. Nach mehrmaligem Waschen mit W. in der Zentrifuge wird das Adsorbat in 1,7 l W. suspendiert und mit 5 1/2 ccm 10%ig. NH_3 versetzt. Die Elution wird auf gehärtetem Filtrierpapier abgesaugt, eventuell nach vorherigem Zentrifugieren. Das Filtrat enthält 47% vom Invertin des mit Kaolin behandelten Hefeauszuges. Es wird bei 25° im Vakuum auf 40 ccm konz. und dann im FAUST-HEIMschen App. vollständig getrocknet, wobei sich die Ansbeute auf 43% verringerte. Die braune Lsg. wird mit dem gleichen Volumen Aceton gefällt, der Nd. abzentrifugiert und nochmals mit Aceton gewaschen. Der Nd., 2,34 g einer braunen, krümeligen Masse, zeigt nach dem Trocknen im Hochvakuum den Zeitwert 2,34 und enthält 38,6% des Gesamtinvertins. 3,83 g eines derart dargestellten Invertins vom Zeitwert 4,8 werden in 100 ccm W. gel., filtriert u. mit 2,5 ccm 2-n. Essigsäure versetzt, wobei ein flockiger Nd. entsteht. Das Filtrat (800 ccm) enthielt noch 8,3% des angewandten Invertins, welches mit 83 g Kaolin adsorbiert wurde. Das abzentrifugierte u. mehrmals gewaschene Adsorbat wird in 1 l W. suspendiert u. mit 1 l ccm 0,2-n. Sodalslg. eben alkal. gemacht. Die trübe, abzentrifugierte Lsg., welche das in Freiheit gesetzte Invertin enthält, wurde mit 50–100 g Kieselgur geklärt. Im Filtrat wurden noch 63% des Invertins erhalten; es wurde bei schwach essigsaurer Rk. im FAUST-

HEIMschen App. auf 300 ccm eingengt. Die Lsg. wird nochmals mit Kieselgur geklärt und in Fischblasen dialysiert und im FAUST-HEIMschen App. zur Trockne gebracht. Ausbeute 0,383 g vom Zeitwert 0,86. Noch reinere Präparate vom Zeitwert 0,55 erwiesen sich als sehr unbeständig und erhöhten den Zeitwert bald wieder auf 0,8. Die Ninhydrin- und MILLONsche Rk., sowie die Rk. auf Hefegummi sind in dem durch Kaolinadsorption gereinigten Invertin negativ, die Xanthoproteinrk. positiv. $HgCl_2$, Pikrinsäure, Uranylacetat, geben keine Ndd. Mit basischem Pb-Acetat starke Fällung, mit Bleizucker schwacher Nd. Beim Trocknen verlieren die Invertinpräparate an Wirksamkeit (Erhöhung des Zeitwertes), um an der Luft bei Aufnahme von W. an Aktivität wieder zuzunehmen. Die wss Lsgg. sind kurze Zeit haltbar und erhalten sich beim längeren Aufbewahren und beim Eindampfen verschieden gut. Zusatz von A. schädigt das Ferment, am meisten bei Zugabe von 50%. Die Schädigung durch Aceton ist weniger groß und in unreinen Invertinpräparaten weniger ausgesprochen als in reinen. (LIEBIGS Ann. 425. 1 bis 135. 8/9. [15/10.] 1921. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wissensch.) GÜ.

Richard Willstätter und Richard Kuhn, *Bemerkungen über die Elution von Saccharase und Maltase aus ihren Adsorbaten*. Entsprechend den von WILLSTÄTTER und RACKE (LIEBIGS Ann. 425. 1; vorst. Ref.) gemachten Feststellungen erweist sich sowohl das Adsorptions- wie das Elutionsverhalten von Invertinpräparaten als in hohem Maße von deren Reinheitsgrad abhängig. Manche Adsorbate enthalten Begleitstoffe, durch deren Beseitigung erst die Elution des Invertins ermöglicht wird, andere solche, deren Beseitigung die Elution von Invertin verhindert. Maltase konnte aus Tonerdeadsorbaten mit Maltose auch nicht spurenweise eluiert werden. Dagegen ging sie bei gleichzeitiger Ggw. von Phosphat reichlich in Lsg. Während Rohrzucker langsam und unvollständig eluiert, wird das Invertin aus dem Tonerdeadsorbat durch Rohrzucker (16%ig. Lsg.) zusammen mit Na_2HPO_4 (1%ig. Lsg.) in einigen Minuten quantitativ eluiert. Ebenso wirkt der Zusatz einer Phosphatmischung $pH = 7$. Es handelt sich nicht um eine spezifische Phosphatwrkg. NaH_2PO_4 ließ sich ohne Änderung des Effektes durch Citratpuffer von $pH = 4,5$ ersetzen, hingegen nicht durch Essigsäure oder Acetatpuffer von $pH = 4,5$. Durch diesen Zusatz wird sogar die eluierende Wrkg., die dem Rohrzucker allein eigen ist, gänzlich oder zum großen Teil aufgehoben. Die schwach eluierende Wrkg. von NaH_2PO_4 allein kann durch Zusatz von geringen Glycerinmengen bedeutend gesteigert werden, ebenso durch Zusatz von viel Maltose. Konz. Saccharose allein eluiert das Invertin aus den Tonerdeadsorbaten gar nicht. Invertinhaltige Pb-Acetatniederschläge, welche einen Teil des Enzyms an verd. NH_3 abgaben, erwiesen sich als gänzlich unzerlegbar sowohl durch Rohrzucker allein, als auch durch Rohrzucker + Phosphat. Andererseits ließ sich ein Tonerdeadsorbat, das keine Spur der weitgehend gereinigten Saccharase an NH_3 abgab, durch Rohrzucker + Phosphat ebenso quantitativ eluieren wie ein durch NH_3 leicht zerlegbares aus Rohinvertin. Ohne irgendwelche Einw. ist die 2-stdg. Elution mit 0,3%ig. Eiereiweißlg. (Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 53–66. 20/8. [13/6.] 1921. München, Chem.-Lab. der Bayer. Akad. d. Wissensch.)

GUGGENHEIM.

Illipekerne von *Britisch-Nordborneo*. Als Stammpflanze kommt Shorea stenaptera Burck in Frage. Die Kerne sind ca. 1,75 Zoll lang, hart und tief rotbraun gefärbt. Sie enthalten 6,1% W. u. 44,8% Fett = 48,1% in der Trockensubstanz. Das feste, grünlichgelbe Fett hat schwachen Geruch und ergab: D_{20}^{100} 0,8551, $n_D^{40} = 1,456$, E. der Fettsäuren 52,5%, F. des Fettes 34,0%, SZ. 11,4, VZ. 192,4, Jodzahl 32,2, Unverseifbares 0,6%, l. flüchtige Säuren 0,1%, unl. flüchtige Säuren 0,4%. Das extrahierte Mehl ist gelblichbraun und schmeckt schwach bitter. Es enthält: W. 10,9%, Rohprotein 10,3%, Fett 7,8%, Kohlenhydrate 64,5%, Rohfaser 3,2%, Asche 3,3%. Das Eiweißverhältnis berechnet sich zu 1 : 8, der

Futterwert zu 110. Alkaloide und cyanogene Glucoside waren nicht nachweisbar. Das Fett hat größte Ähnlichkeit mit Borneotalg. (Bull. Imperial Inst. Lond. 19. 140—42. 1921.) GRIMME.

Gemsbockbohnen aus Südafrika. Die Samen stammen von der Leguminose *Bauhinia esculenta*, bestehen aus 49% Schalen und 51% ölliefernden Kernen, welche bei der Extraktion, auf Trockensubstanz berechnet, 43,3% eines goldgelben, fl. Öles gaben. Geruch und Geschmack angenehm. Konstanten: D_{15}^{20} 0,9211, $n_D^{40} = 1,464$, E. der Fettsäuren 30,6%, SZ. 0,6, VZ. 190,0, Jodzahl 95,6, Unverseifbares 0,8%, l. flüchtige Säuren 0,3%, unl. flüchtige Säuren 0,1%. Das Öl ähnelt sehr dem Baumwollsaatöl. Das Preßmehl enthält in %: W. 6,4, Rohprotein 52,4, Fett 7,0, Kohlenhydrate 27,4, Rohfaser 2,1, Asche 4,9, woraus sich ein Eiweißverhältnis von 1 : 0,83 und ein Futterwert von 175 berechnet. Schädliche Bestandteile sind nicht vorhanden. (Bull. Imperial Inst. Lond. 19 142—44. 1921.) GR.

Baumwolle und Mangroverinde aus Gambia. Beschreibung von Baumwollproben aus den Provinzen Foni und Mc Carthy Island. Beide stellen gute „Middling“-Sorten dar, doch war die Ausbeute abnorm niedrig. Die untersuchte Probe Mangroverinde, von *Rhizophora racemosa* bildete rotbraune, 3—5 Z. ll lange Stücke und ergab W. 9,5%, Unl. 49,9%, Nichtgerbstoff 19,3%, Gerbstoff 31,3%, Asche 5,5%. Tintometerablesung: Rot = 7,1, Gelb = 25,4. Bei der Gerbprobe erhielt man ein ziemlich weiches, gut brauchbares, dunkelbraunes Leder. (Bull. Imperial Inst. Lond. 19. 146—48. 1921.) GRIMME.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Harry G. Miller, Weitere Studien über die Beziehung zwischen Sulfaten und Pflanzenwachstum und Zusammensetzung. Durch Fortsetzung der Verss. mit Rotklee und Raps werden die Ergebnisse der vorhergehenden Unterss. (vgl. Journ. Agricult. Research 17. 87; C. 1921. I. 222) bestätigt. Die Best. von N und S des in verd. Essigsäure unl. Teiles der Kleepflanzen ergab ein annähernd gleichbleibendes Verhältnis N:S während aller Entwicklungsstadien der Pflanzen. Vf. folgert hieraus, daß der in Essigsäure unl. N-Gehalt dem Proteingehalte der Pflanzen entspricht. Mit verminderter N-Absorption nimmt auch die Menge des aufgenommenen S. ab. Sulfate und Nitrate ergaben bei den Rapspflanzen höhere Erträge als die mit Nitrat allein gedüngten Pflanzen. (Journ. Agricult. Research 22. 101—11. 8/10. 1921. Oregon Agric. Exper.-Stat.) BERJU.

Mario Calvino, Das Licht und die Pflanzenproduktion. Erörterungen über die Notwendigkeit des Lichtes, besonders aber auch die Schäden, die durch die allzu starke Belichtung in den Tropen erwachsen, sowie über mögliche Mittel zur Beseitigung dieser Schäden mit Besprechung der in der Literatur vorliegenden Unterss. (Sugar 23. 644—46. November 1921. Cuba, Dep. de Agric.) SPIEGEL.

Erich Patter, Untersuchungen über Bakterienkataphoresis. Um die Kataphoresis u. Elektromose der Bakterien zu studieren, ist es wichtig, die elektrische Stromzufuhr so herzustellen, daß keine chemischen Veränderungen der Pfl. an den zuführenden Elektroden entstehen; besonders muß Säure- u. Alkalibildung vermieden werden. Und ferner ist der Einfluß der Glaswand auf die Bewegungserscheinungen auszuschalten. Mit Hilfe dieser Kautelen kommt Vf. bei seinen Studien über mkr. Kataphoresis bei einigen Bakterien zu nachstehenden Ergebnissen: Alle Bakterien zeigten ausgesprochene Negativität u. einen fast völligen Mangel an Umladbarkeit. Starke Säurekonz. entladen sie. Nur dreiwertige Kationen laden sie um. Wenn Pepton vorhanden ist, werden sie auch durch Säuren umgelagert. Nur die Zellkerne der höheren Organismen scheinen gleiche elektrische Eigenschaften zu besitzen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 32. 538—57. 20/10. [10/5.] 1921. Berlin, Städt. Krankenhaus am Urban.) RAWITZ.

André Gratia und D. Jaumain, Identität des Twortschen und des d'Herelleschen Phänomens. Gegenüber dem Widerspruch D'HERELLES (C. r. soc. de biologie 84. 863; C. 1921. III. 353) halten Vff. GRATIAS Anschauung von der Identität beider Phänomene (vgl. C. r. soc. de biologie 85. 25; C. 1921. III. 489) aufrecht. Sie zeigen, daß bezüglich des lytischen Prinzips für den Staphylococcus ganz analoge Verhältnisse obwalten, wie sie für den Colibacillus festgestellt wurden. (C. r. soc. de biologie 85. 880—81. 12/11. [5/11.*] 1921. Brüssel, Inst. PASTEUR.) SP.

André Gratia und D. Jaumain, Dualität des lytischen Prinzips des Colibacillus und des Staphylococcus. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 880; vorst. Ref.) Die lytischen Prinzipien gegen den Staphylococcus und gegen den Colibacillus, obwohl gleichartig in ihrer Wirkungsweise, unterscheiden sich durch verschiedene Empfindlichkeit gegen Hitze (das erste wird bei 60°, das zweite gegen 70° unwirksam) und vor allem durch die Spezifität ihrer antigenen Eigenschaften. (C. r. soc. de biologie 85. 882—84. 12/11. [5/11.*] 1921 Brüssel, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

Bruno Lange und M. Yoshioka, Virulenzsteigerung apathogener Bakterien durch chemische Mittel. Nachprüfung der Beobachtungen von MUCH (Dsch. med. Wehschr. 47. 621; C. 1921. III. 352) führte zu folgenden Ergebnissen: Es ist nicht gelungen, apathogene Keime (Luftsarcine und Heubacillen) durch Milchsäureverimpfung virulent zu machen. Die Wrkg. der Verimpfung von Proteusbakterien läßt sich durch gleichzeitige Säureverabreichung steigern, wenn die Säuremenge so hoch genommen wird, daß sie von der tödlichen Dosis nicht allzuweit entfernt ist. Diese Erscheinung kann nicht, wie MUCH annimmt, aus einer an den lebenden Bacillus geknüpften künstlichen Virulenz erklärt werden. Vielmehr weisen die Verss. mit abgetöteten Bacillen darauf hin, daß offenbar in erster Linie die Summation zweier an sich zur Tötung der Tiere nicht ausreichenden Schädigungen in Frage kommt. Weiterhin kann bei den lebenden Proteusbacillen eine Steigerung der Pathogenität infolge Schädigung der Abwehrkräfte des Körpers daneben eine Rolle spielen. Die Virulenzsteigerung von Bakterien durch Zusatz von Milchsäure zum Nährboden geht nicht über die häufig beobachteten Virulenzschwankungen von Bakterien infolge der Abhängigkeit von dem jeweils zur Züchtung verwandten Nährboden hinaus. (Dtsch. med. Wehschr. 47. 1322—23. 3/11. 1921. Berlin, Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH“.) BORINSKI.

Henry J. Nichols, Die Bildung von Kohlensäure durch den Typhusbacillus und der Mechanismus des Russellschen doppelten Zuckerröhrchens. Der Typhusbacillus bildet CO₂ in beachtlicher Menge aus Zucker wie aus Eiweißstoffen. Die Ursache für sein verschiedenes Verh. in der Tiefe oder an der Oberfläche beim RUSSELLSchen Zuckerröhrchen sieht Vf. darin, daß in den tiefen Schichten CO₂ zurückgehalten wird, während sie an der Oberfläche entweicht. (Journ. of infect. dis. 29. 82—85. 1921. Washington, Army med. school; Ber. ges. Physiol. 9 450. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Stewart A. Koser, Trehalosefermentation zur Differenzierung in der Paratyphuseritidisgruppe. Trehalose wird vom B. paratyphosus menschlicher und tierischer Herkunft wie vom B. enteritidis Gärtner unter Säure- und Gasbildung zerlegt. Nur B. suipestifer greift das Disaccharid nicht an. In einem Nährmedium, das geringe Mengen Serumwasser, 0,5% Trehalose und 1% Andradeindicator enthält, gelingt es, den B. Schottmülleri (menschlicher Herkunft) von den vom Tier stammenden Paratyphus B-Bacillen zu differenzieren. Diese erzeugen nach 3 bis 4 Tagen ein rotes Coagulum, während jener ein leicht rosa gefärbtes oder farbloses bildet. Die biochemischen Differenzen der Stämme gehen parallel mit den serologischen (Agglutininabsorption). B.c. enteritidis verhält sich wie die tierischen Paratyphus B-Bacillen. (Journ. of infect. dis. 29. 67—72. 1921. Washington, U. S. Dep. of agricult.) SELIGMANN.**

M. Breton und V. Grysez, *Bakterienflora bei Grippe im Verlaufe einer der letzten Epidemien*. Als Ursache einer im Norden Frankreichs aufgetretenen Epidemie wurde ein vom PFEIFFERSchen Bacillus verschiedener Erreger festgestellt. Er gehörte zur Gruppe der Enterostreptokokken und zeichnete sich durch schwache Virulenz aus. (Rev. d'Hyg. 43. 733—40. Sept. 1921. Lille, Inst. PASTEUR.) Bo.

Paul Fabry, *Biologische Veränderungen des B. coli in phenolhaltigen Medien*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 237; C. 1921. III. 552.) Werden steigende Mengen Phenol zu Bouillonkulturen des B. coli gegeben, so siziert die B. von Indol, und diese Eigenschaft bleibt nach einer gewissen Anzahl von Phenolkulturen der „modifizierten“ Art selbst nach Passage durch die Bauchhöhle von Kaninchen und auf den verschiedensten Nährböden. Alle anderen biologischen Eigenschaften bleiben unverändert. (C. r. soc. de biologie 85. 884—86. 12/11. [5/11.*] 1921.) Sp.

Paul Fabry, *Über die Agglutination des durch Phenol „modifizierten“ B. coli*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 884; vorst. Ref.) Die neue Rasse des B. coli wird auch durch mittels der n. Art gewonnenes Serum agglutiniert, stärker aber durch mittels „modifizierter“ Keime gewonnenes, das gegen n. Colibacillen unwirksam ist. (C. r. soc. de biologie 85. 886—88. 12/11. [5/11.*] 1921.) SPIEGEL.

F. Arthur Patty, *Die Bildung von Cyanwasserstoffsäure durch Bac. pyocyaneus*. Das Reaktionsoptimum für die B. von HCN liegt bei p_H 5,4—5,8; Ggw. von Sauerstoff ist notwendig. Die Produktion ist an die lebende Zelle gebunden; Filtrate sind unwirksam. Farbstoffbildung, Gelatineverflüssigung u. HCN-B. gehen parallel. Eierbouillon ist der beste Nährboden, doch lassen sich auch synthetische Nährböden brauchbarer Art herstellen. Verunreinigung mit anderen Keimen behindert die HCN-B. Auch im Tierkörper produziert der Bacillus meßbare Mengen HCN, was forensisch von Bedeutung sein kann. Quantitativ ist die HCN-B. der verschiedenen Pyocyaneusstämme verschieden stark ausgebildet. (Journ. of infect. dis. 29. 73—77. 1921. Lawrence, Univ. of Kansas.) SELIGMANN.**

J. Dumont und L. Cotoné, *Über einen dem Bacillus des Schweinerotlaufs ähnlichen, in der Rückenmarkslüssigkeit eines Meningitischen gefundenen Bacillus*. Der unter allen Vorsichtsmaßnahmen isolierte Keim ähnelt in den ausführlich beschriebenen morphologischen, kulturellen, biologischen und pathogenen Eigenschaften weitgehend dem des Rotlaufs. Ob das gegen diesen gerichtete Serum auch gegen jenen schützt, ließ sich aus verschiedenen Gründen nicht mit Sicherheit entscheiden. Vf. stellt im Anschluß daran die bisherigen Erfahrungen über V. des Rotlaufbacillus beim Menschen zusammen. (Ann. Inst. Pasteur 35. 625—33. Oktober 1921.) SPIEGEL.

C. Kling, H. Davide und F. Liljenquist, *Das Vorhandensein des encephalitischen Virus in der Rückenmarkslüssigkeit*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 84. 815; C. 1921. III. 355.) Durch Impfung von Kaninchen mit Rückenmarkslüssigkeit einer Encephalitiskranken konnten zwar keine äußerlich erkennbaren Symptome, wohl aber die charakteristischen Gehirnveränderungen hervorgerufen werden, die sich auch auf weitere Tiere übertragen ließen. (C. r. soc. de biologie 85. 823—27. 5/11. [26/10.*] 1921. Stockholm, Staatl. Bakteriolog. Lab.) SPIEGEL.

C. Levaditi und S. Nicolau, *Neurotrophe Affinität und Reinigung des Virus der Vaccine*. Die von den Vff. mit HARVIER gefundene Züchtung des Vaccinevirus in Kaninchenhirn (C. r. soc. de biologie 85. 345; C. 1921. III. 1438) konnte so ausgebildet werden, daß in langen Passagen von Gehirn zu Gehirn die Virulenz mit Einschluß der keratogenen und Hautimpfungseigenschaften vollkommen erhalten blieb. Das Virus ist völlig bakterienfrei und beim Kaninchen auch für intravenöse Infektion virulent, wobei es oft tödlich wirkt. Es kann im Glycerin vollkommen konserviert werden, und die Gehirnmasse, in der es enthalten ist,

eignet sich gut zur Herst. eines homogenen Breis. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 870—72. 7/11.* 1921.) SPIEGEL.

Chr. Barthel, *Beitrag zur Untersuchung der Ursachen der Bildung der Bakteroiden bei den Bakterien der Leguminosen*. Die Beobachtung ZIPFELS (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 32. 97; C. 1912. I. 511), daß die Knöllchenbakterien auf festen Nährböden mit Kaffein Bakterioide zu bilden vermögen, wird bestätigt, zugleich aber gezeigt, daß Guanidin, Pyridin und Chinolin im gleichen Sinne, wenn auch schwächer, wirken. Wahrscheinlich besitzen auch andere Alkaloide diese Fähigkeit, und auch andere organische N-haltige Substanzen, von denen Hippursäure positiv befunden wurde. Wahrscheinlich hängt die n. B. der Bakteroiden in den Leguminosenknöllchen mehr oder weniger von der Ggw. der Alkaloide in den Wurzeln ab. (Ann. Inst. Pasteur 35. 634—46. 1 Tafel. Oktober 1921. Experimentalfältet bei Stockholm, Landwirtschaftl. Zentralvers.-Stat.) SPIEGEL.

3. Tierchemie.

Meyer Bodansky, *Der Zink- und Kupfergehalt des menschlichen Gehirns*. (Vgl. Journ. Ind. and. Engin. Chem. 13. 696; C. 1921. IV. 1070.) Die Unters. von 4 Gehirnen Erwachsener und einem fötalen läßt erkennen, daß Cu und Zn n. Bestandteile des menschlichen Gehirns sind und darin während des intrauterinen Lebens schneller als später gespeichert werden. (Journ. Biol. Chem. 48. 361—64. Oktober [12/8] 1921. Galveston, Univ. of Texas.) SPIEGEL.

P. Mazzocco, *Das Blutcalcium bei verschiedenen Arten*. Mittels der vorher (C. r. soc. de biologie 85. 689; C. 1922. II. 9) beschriebenen Methode wurde Ca in Serum, Plasma, Gesamtblut und Blutkörperchen zahlreicher Tierarten bestimmt. Bei Bestst. im Gesamtblut wurde die Trichloressigsäure zur Eiweißfällung 20%_{ig}, zum Auswaschen 10%_{ig} genommen und bei der Fällung mit NH₄-Oxalat 20%_{ig} Na-Acetatlg. (2 ccm) zugefügt, um Mitfällung von Phosphaten u. Fe zu vermeiden. Vf. fand so folgende Mittelwerte im Citratblut in mg Ca für je 100 ccm:

	Gesamtblut	Plasma	Serum	Blutkörper
Mensch	7,15	9,34	9,39	1,23
Hund	7,57	10,12	10,57	1,13
Pferd	7,71	10,57	10,57	0,97
Weißer Ratte	6,77	8,60	8,66	1,11
Huhn	7,30	9,19	9,23	1,60
Kaninchen	8,43	9,92	10,01	1,14
Katze	7,15	9,83	9,31	0,83
Ziege	8,07	10,13	10,63	1,09
Meerschweinchen	6,02	7,68	7,84	0,98
Hammel	8,10	10,80	10,97	1,23
Rind	6,43	8,31	8,37	1,13
Schwein	7,12	9,22	9,30	1,44

Der Gehalt wurde in den Blutkörperchen bei mit Citrat oder mit Hirudin versetztem Blute ganz gleich gefunden. (C. r. soc. de biologie 85. 690—91. 15/10. [4/8.*] 1921. Buenos Aires, Inst. de Physiol. de la Fac. de méd.) SPIEGEL.

P. Mazzocco und R. Bustos Moron, *Das Calcium des Serums in den Zuständen der Schwangerschaft und des Gebärens*. (Vgl. MAZZOCCO, C. r. soc. de biologie 85. 690; vorst. Ref.) In beiden Fällen ist, entsprechend der herrschenden Ansicht, der Ca-Gehalt des Blutserums gegenüber der Norm herabgesetzt, aber nur wenig (im Mittel 8,77, bzw. 8,79 gegenüber 9,19), so daß sich eine Diagnose der Schwangerschaft darauf nicht begründen läßt. Auch ließ sich keine Beziehung zwischen dem Sinken des Ca-Gehaltes und der Entw. der Schwangerschaft oder besonderen Schwangerschaftsbeschwerden feststellen. (C. r. soc. de biologie 85.

692. 15/10. [4/8.*] 1921. Buenos Aires, Inst. de Physiol. et Maternité de la Fac. de méd.) SPIEGEL.

Adrienne Koehler, *Über die chemische Zusammensetzung der Sporenschale von Nosema apis*. Daß die Sporenschale von *Nosema* aus Chitin besteht, läßt sich mit folgender Modifikation der WISSELINGHschen Methode nachweisen: Erhitzen des sporenhaltigen Bienendarms in 20% ig. KOH (Reagensglas) 3–4 Min.; Bodensatz mit 50% ig. KOH 2–3-mal zum Trockenwerden eingedampft; Lauge mit A. entfernt; bei Zusatz von Jodjodkalilag. ergibt sich Braunfärbung, bei weiterem Zusatz von verd. H_2SO_4 typische Violett färbung. (Zool. Anz. 53. 85–87. 1921. Bern-Liebenfeld, Schweiz. milchw. u. bakteriolog. Anst.) SCHICHE.**

Carly Seyfarth, *Pathologisch-anatomische Befunde nach Malariainfektionen bei Paralytikern. Chemische Untersuchungen des Malariapigments*. Es wurden große Pigmentmm. in Milz u. Leber gefunden, während die übrigen Organe davon frei waren. Das Pigment, vermutlich identisch mit dem Verdauungshämatin, [Spektrum (in 0,4% ig. KOH) mit dem von alkoh., alkal. Hämatin identisch] ist l. in alkoh. Säuren, wss. und alkoh. Alkali, gesättigten Legg. von Li_2CO_3 , NH_4OH , besonders gut in $(NH_4)_2S$, unl. in wss. Säuren, A., Ä., Chlf. Durch 30% ig. H_2O_2 wird es gebleicht, zum Teil gel. Es enthält abspaltbares Fe. (Zentralbl. f. allg. Pathol. u. pathol. Anat. 31. Ergänzungsh. 303–11. [12–14/4.*] 1921; Ber. ges. Physiol. 9. 346–47. Ref. WOLFF.) SPIEGEL.

A. Labat und M. Favreau, *Beitrag zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Amnionsflüssigkeit*. Den Werten von UYENO (Journ. Biol. Chem. 37. 77; C. 1919. I. 875), in dessen Arbeit sie Berücksichtigung der französischen Literatur vermissen, stellen Vff. die folgenden Mittelwerte eigener Unters. gegenüber: Trockengehalt 13,30, organische Substanzen 6,56, Asche 6,81, NaCl 5,25, Eiweiß 2,40, Harnstoff 0,28%. Traubenzucker, den UYENO vermiedte, fanden sie 5-mal in kleinen Mengen. Im Verlauf der Schwangerschaft nehmen, wie auch schon LABRUHE fand, Trockenrückstand, Salze und Eiweiß zu. (Journ. de méd. de Bordeaux 92. 341–42. 1921; Ber. ges. Physiol. 9. 346. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

Salvatore Pastore, *Wirkung des Speichels auf Stärke in Gegenwart von Magen- und Pankreassaft*. (Arch. Farmacologia sperim. 30. 173–76. 1/12. 177–84. 15/12. 1920. Rom, Univ. — C. 1921. III. 184.) GRIMME.

J. Temminck Groll, *Über den Einfluß der Reaktion auf die Wirkung von Pankreasamylase*. Während das Optimum der Speichelamylase bei Ggw. von Chloriden bei $p_H = 6,7$, des Ptyalins bei Ggw. von Nitraten bei 6,9 und bei Anwesenheit von Phosphaten, Sulfaten oder Acetaten bei 6,1 liegt, ergaben eine Anzahl Verss., daß Pankreasamylase am schnellsten bei $p_H = 4,6$ –6,8 wirkt; innerhalb dieser Grenzen hat eine Veränderung von p_H keinen Einfluß, außerhalb einen sehr starken, bei $p_H = 4,3$ gelang die Zerlegung von Stärke noch in $\frac{3}{4}$ Stdn., bei $p_H = 3,7$ war nach einigen Tagen keine Zers. mehr wahrzunehmen. Bei der Alkalität von $p_H = 7,5$ –8,5, wobei Trypsin und 8,5–9,5, wobei Lipase optimal wirken, war die Wrkg. der Pankreasamylase bereits sehr geschwächt. (Nederl. Tijdschr. Geneesk. 65. II. 2541–44. 19/11. [September] 1921. Amsterdam, Univ.) GROSZFELD.

Fred Vlès, *Über die Änderungen des Brechungsindex beim sich teilenden Ei des Seeigels*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 492; C. 1922. II. 114.) 45–50 Min. nach Befruchtung fängt zugleich mit der histologischen Umwandlung der Brechungsindex an zu steigen. Ursache scheint Abnahme der Permeabilität und molekulare Umlagerung zu sein. (C. r. soc. de biologie 85. 494–96. 23/7. [8/7.*] 1921. Straßburg.) MÜLLER.

Edward Reynolds und Donald Macomber, Unzureichende Ernährung als Ursache der Sterilität. Eine Studie auf Grund von Fütterungsversuchen an Ratten. Ratten, die längere Zeit mit einer vitamin-, eiweiß- u. Ca-armen Nahrung ernährt worden waren, wurden allmählich unfruchtbar; brachte man ein Tier eines solchen Pärchens mit einem andersgeschlechtlichen, n. gefütterten Tiere zusammen, so fand wieder eine Befruchtung statt. (Journ. of the Amer. med. assoc. 77. 169—75. 1921; Ber. ges. Physiol. 9. 385—86. Ref. WEIL.) SPIEGEL.

L. Berczeller, Über die biologische Wertung der Nahrungsmittel. Die Veröffentlichung stellt das Resumé einer größeren Reihe von Verss. dar, in denen Vf. gemeinsam mit anderen Autoren im wesentlichen folgende Fragen behandelt:

Berczeller, J. Jacobsohn und L. Billig, Über die aktive Wirkung der organischen Nahrungsstoffe. Weiße Ratten können viel länger mit Stärke allein am Leben erhalten werden (mit Dextrose leben die Tiere ebenso lange), als wenn sie hungern. Werden der Stärke 5—20% Fett zugesetzt, so leben die mit dieser Mischung ernährten Tiere viel länger als solche, welche nur Stärke (oder Zucker) erhalten haben. Eine Erhöhung des Fettzusatzes verkürzt aber wieder die Lebensdauer der Tiere. Hiernach kommt dem Fett bei der Ernährung eine wesentliche Rolle zu. Ratten, die mit einseitiger Eiweißkost ernährt wurden, lebten kürzer, als mit Stärke einseitig gefütterte. Wurde als Eiweißquelle Hefe verwendet, so war ihre Lebensdauer auch kürzer als die hungernder Tiere.

Berczeller, Jacobsohn und St. Deutsch, Über die Leguminosen. Die Wrkg. der Spezifität der Eiweißkörper. Bei einseitiger Fütterung junger Ratten mit Bohnen, Erbsen und Linsen wurde beobachtet, daß die Tiere am kürzesten von Bohnen (4—5 Tage), viel länger von Erbsen (2—4 Monate) und am längsten von Linsen (5—9 Monate) leben können. Es bestehen mithin zwischen den verschiedenen Leguminosen sehr bedeutende biologische Unterschiede. Wurden die Leguminosen einer Hitzeinaktivierung unterworfen, so lebten die mit inaktivierten Bohnen und Erbsen ernährten Tiere viel länger als die mit rohen Bohnen gefütterten dagegen mit inaktivierten Linsen im Durchschnitt etwa kürzer. Dies weist darauf hin, daß die Artspezifität der Eiweißkörper eine bedeutende Rolle in ihrem biologischen Wert spielt.

Berczeller und Jacobsohn, Die Lehre der accessorischen Nährstoffe. Wurden ganz junge Ratten mit poliertem Reis ernährt, dann erkrankten sie an Xerophthalmie. Ältere Tiere schienen dagegen mehr an einer beriberiähnlichen Erkrankung zu leiden und starben. Es scheint demnach, daß für das eine Tier der eine, für eine andere Art der andere accessorische Nährfaktor fehlt. Gegen die früheren Verss. auf diesem Gebiet wird eingewendet, daß die chemische „Reinigung“ der Nahrung ihren biologischen Wert stark verändert und daß die Verss. größtenteils an so jungen Tieren ausgeführt wurden, daß die Gewöhnung an das verabreichte Nahrungsmittel das Resultat beeinflussen muß. In weiteren Abschnitten werden von den genannten Autoren folgende Themen behandelt: Die biologische Wertung der Nahrungsmittel; die instinktive Auswahl der Nahrung; die biologische Technologie der Brotbereitung (Empfehlung eines Brotes mit Sojabohnenzusatz). Die biologische Unters. der Milch (Empfehlung einer Pflanzenmilch aus Sojabohnen). (Wien. klin. Wchschr. 34. 507—11. 20/10. 536—38. 3/11. 1921.) BORINSKI.

M. Pfandler und K. Schübel, Verdauungsversuche am Dünndarm junger Ziegen bei Einverleibung artigener und artfremder Milch. Bei Verdauung von Kuhmilch fanden sich im Darm der jungen Ziegen vermehrte Rückstände mit gesteigerter Acidität, anscheinend durch Resorptionsbehinderung verursacht, im Harn artfremdes Eiweiß, Glucose u. Lactose. (Ztschr. f. Kinderheilk. 30. 55—78. 1921. München, Tierphysiol. Inst.; Univ.-Kinderklinik; Ber. ges. Physiol. 9. 401. Ref. UNGER.) SPIEGEL.

H. Pfeiffer und G. Bayer, *Zur Kenntnis lichtkatalytischer Wirkungen*. Von den Hauptergebnissen der unter Benutzung von Eosin bei Sonnenlicht und zerstreutem Tageslicht ausgeführten Verss. werden folgende hervorgehoben: Erythrocyten lösen sich im Licht, parallel der Belichtungsstärke, zum Teil auch parallel mit steigender Eosinmenge. Verschiedene Tierarten sind verschieden empfindlich (ohne Beziehungen zum Lipoidgehalt der Blutkörperchen). Es kommt zum fortschreitenden Hämoglobinaustritt, auch bei vorher gefärbten Blutkörperchen. Die Wrkg. geht schließlich über den totalen Hämoglobinaustritt zu Methämoglobinbildung und Ausfallen eines Eiweißnd. (letzte Phase der sofort einsetzenden chemischen Wrkg.). Wie das Hämoglobin verhalten sich bei der Belichtung auch die Eiweißkörper des Serums (in W. nni. Nd.). Voraus geht eine Phase erhöhter Aussalzbarekeit, an der Albumin und Globulin beteiligt sind. Mit dem Augenblick des Lichtabschlusses ist die photodynamische Hämolyse nicht beendet; es folgt eine 24 Stdn. noch fortschreitende Nachwrkg. physikalischer und chemischer Natur. Serumeiweiß hemmt die photodynamische Hämolyse; es ist dies eine Funktion der Serumeiweißkörper selbst, die Energie verbrauchen und so der Blutkörperchenhämolyse entziehen. Die Photohämolyse hängt nicht mit Veränderungen des Blutkörperchencholesterins zusammen, auch nicht mit einer Lysinbildung aus dem Lecithin oder anderen Bestandteilen der Erythrocyten. Immerhin besteht ein mittelbarer Zusammenhang zwischen Lecithin u. Photohämolyse, der jedoch nicht auf einer Zers. des Lecithins beruhen kann. — Eosin vermag im Licht noch in kleinsten Mengen freies J aus einer KJ-Lsg. abzuspalten. Eine Nachwrkg. wurde hierbei nicht beobachtet. Hemmende und fördernde Substanzen sind bei der Photohämolyse und der photodynamischen Jodabspaltung weitgehend verschieden; sie müssen daher sowohl auf den Katalysator wie auf das Substrat einwirken u. so die Verschiedenheiten erklären können. Ferrosulfat und Urannitrat wirken im Vers. allein und in Verb. mit Eosin verschiedenartig. Trypsin und Antitrypsin werden durch Eosin im Lichte zerstört, Casein wird wenig verändert, die Serumlipase wird zerstört, ein aus Bohnen hergestelltes Agglutinin wird inaktiviert. (Ztschr. f. d. ges. exp. Med. 14. 137—219. 1921. Innsbruck, Inst. f. allg. u. exp. Pathol. der Univ.; Ber. ges. Physiol. 9. 329—30. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Walter Lasch, *Über die Wirkung der künstlichen Höhen Sonne auf den Stoffwechsel*. Die Strahlen der künstlichen Höhen Sonne bewirkten bei rachitischen Kindern eine starke Zunahme der Ca- und P-Retentionen. Diese Wrkg. setzte bereits auffallend früh nach Beginn der Behandlung ein und dauerte selbst einige Zeit nach klinisch vollkommen beendeter Heilung des Prozesses noch an. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1063. 8/9. 1921. Berlin, Waisenhaus u. Kinderaayl.) BORINSKI.

Karl Jeppsson, *Untersuchungen über die Bedeutung der Alkaliphosphate für die Spasmophilie*. Nebst einem Vorwort von KJ. Otto af Klercker. Sämtliche Symptome der Spasmophilie lassen sich bei Kindern, wie auch bei Hunden und Kaninchen durch orale Gaben von K- oder Na-Phosphat erzeugen. Diese Wrkg. ist weder an das Alkali, noch an das Phosphation allein geknüpft. (Ztschr. f. Kinderheilk. 28. 71—167. 1921. Lund, Pediatr. Klin. der Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 395. Ref. ARON.) SPIEGEL.

Ed. v. Zalewski, *Praktische Erfahrungen mit „Normosal“*. Empfehlung von Normosal als ein Mittel, das alle Vorteile der Bluttransfusion ohne deren Gefahren in sich schließt und alle Nachteile der NaCl-Infusion ausschließt. Beschreibung von 3 Fällen, in denen Normosal sich sehr gut bewährte. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1424—25. 24/11. 1921. Berlin.) BORINSKI.

H. Beumer, *Über die intravenöse Anwendung des Chlorcalciums bei Säuglingstetanie*. Ein Fall von schwerer Bronchotetanie wurde durch intravenöse Ein-

spritzung von 5 ccm einer 20%ig. CaCl_2 Lsg. sehr günstig beeinflusst. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1065—66. 8/9. 1921. Königsberg, Univ.-Kinderklinik.) **BORINSKI.**

L. Sabbatani, Pharmakologische Untersuchungen über das Eisen. III. *Wirkung des Ferrosulfats.* Für Frösche wurden intraperitoneal 0,00216, subcutan 0,00359 g-Molekül FeSO_4 pro kg als tödlich ermittelt, bei Kaninchen wechselt die minimal tödliche Dosis je nach den Versuchsbedingungen sehr stark; sie ist am geringsten intravenös (0,0004 g-Molekül pro kg). Die Vergiftungssymptome sind: Lähmung des Zentralnervensystems, Magen- und Darmstörungen, Blutveränderungen, allgemeine Thrombose, Ungerinnbarkeit, Hämoglobinurie. Der bei hohen Dosen beobachtete schnelle tödliche Ausgang beruht auf der Giftigkeit des Ferroions. Dagegen ist die bei geringen Dosen erst nach vielen Stdn. auftretende tödliche Wrkg. auf andere Faktoren zurückzuführen. — Nach Vergiftung vom Magen aus zeigten besonders die Leber, dann auch Niere und Lungen mit $(\text{NH}_4)_2\text{HS}$ starke Schwärzung, während im Harn Fe nicht sicher nachgewiesen wurde. (Arch. di fisiol. 19. 57—76. 1921. Padova, Univ.; Ber. ges. Physiol. 9. 466. Ref. **FLURY.**) **SPIEGEL.**

A. Pitini, Chlornarkose und Nebennierenfunktionen. Chlornarkose setzt den Adrenalinhalt der Nebennieren herab unter Verminderung des Blutdruckes, und zwar wirkt das Chlf. direkt der B. von tonifizierenden Substanzen entgegen. Künstliche Zufuhr von Adrenalin kann diese schädliche Wrkg. des Chlf. kompensieren. (Arch. Farmacologia sperim. 30. 39—48. 1/8. 49—52. 15/8. 1920. Palermo, Univ.) **GR.**

U. Sammartino und P. Perona, Über die Veränderungen der Blutzusammensetzung in Verfolg parenteraler Injektionen von Kohlenhydraten. Die mit Saccharose ausgeführten Verss. ergaben für dieses Kohlenhydrat bei Injektionen in das menschliche Blut sowohl cytogene Wrkg. wie intensive Anregung des Wachstums der roten Blutkörperchen. (Arch. Farmacologia sperim. 30. 12—16. 1/7. 17—32. 15/7. 33—38. 1/8. 1920. Rom, Univ. Padua, Militärhospital.) **GRIMME.**

J. Jürgens, Übersicht über die aromatischen Quecksilberverbindungen. Auf Grund der verschiedenen Literaturangaben werden zusammenfassend Eigenschaften und Darstellungsweisen verschiedener aromatischer Hg-Verbb., die katalytische Wrkg. der Hg-Salze und die physiologische Wrkg. der aromatischen Hg-Verbb. besprochen. Verbb., die gleichzeitig Hg und As enthalten, sind wegen ihrer großen Giftigkeit von geringem pharmazeutischen Wert. (Chem. Weekblad 18. 627—30. 5/9. 641—43. 12/9. 1921. Amsterdam-Brüssel.) **GROSZELD.**

J. Morgenroth, R. Schnitzer und E. Rosenberg, Über chemotherapeutische Antiseptis. III. Mitteilung. *Über ein neues Antisepticum (2-Äthoxy-6,9-diaminoacridinchlorhydrat.)* (II. vgl. Dtsch. med. Wchschr. 46. 57; C. 1920. I. 346.) Bei Verss. in vitro zeigten die 2-Alkoxy-Derivv. des 9-Äthanolaminoacridins eine besonders günstige baktericide Wrkg. gegenüber Streptokokken. Die Mittelwerte für die völlig abtötende Grenzkonz. einer Anzahl dieser Verbb. sind folgende: 2-Methoxy-9-Äthanolaminoacridin 1 : 60 000; 2-Äthoxy-9-Äthanolaminoacridin 1 : 80 000; 2-Allyloxy-9-Äthanolaminoacridin 1 : 100 000; 2-Propyloxy-9-Äthanolaminoacridin 1 : 40 000; 2-Isobutyloxy-9-Äthanolaminoacridin 1 : 40 000; 2-Isoamyl-oxy-9-Äthanolaminoacridin 1 : 16 000. Während die Reagenzglaswrkg. bis zur Butylverb. keine sehr großen Differenzen ergab, führten Tierverss. zu dem Ergebnis, daß die 2-Äthoxyverb. eine ganz exzeptionelle Stellung einnimmt, die etwa der des Vuzins gleichkommt. Andererseits war die außerordentlich günstige Wrkg. der Allyloxyverb. im Tiervers. sehr stark herabgesetzt. Weitere Verss. führten zu den bisher optimalen 6-9-Diaminoacridinen, deren Hauptbedeutung darin zu sehen ist, daß sie „pantherapeutische“ Verbb. gegen Streptokokken sind. Die größte Wirksamkeit zeigte 2-Äthoxy-6,9-diaminoacridin, dessen salzsaures Salz unter dem Namen „Rivanol“ (Herst.: Farb- u. MEISTER, LUCIUS u. BRÜNING, Höchst a. M.) in den Handel gelangt. Im Subcutangewebe der Maus konnte im Mittel noch mit einer

Verdünnung 1 : 40000 vollkommene Sterilisierung des Unterhautbindegewebes erzielt werden. Die Wrkg. desselben setzte sehr rasch ein und erwies sich als Dauerwrkg. Eine Gewebsschädigung wurde nie beobachtet. Das Äthoxydiaminoacridin ist in dest. W. bei kurzem Aufkochen ll. Die Lsgg. sind neutral und nicht alkaliempfindlich wie die der Chinaalkaloide; sie sind klar, hellgelb, dunkeln aber bei Lichteinw. in mehreren Tagen nach und setzen einen leichten bräunlichen Bodensatz ab. Es sind bis auf weiteres stets frische Lsgg. anzuwenden. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1317—20. 3/11. 1921. Berlin, Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH“.)

BORINSKI.

Paul Rosenstein, *Über chemotherapeutische Antisepsis (Erfahrungen mit Rivanol-Morgenroth)*. Die Anwendungsweise des Rivanols (vgl. MORGENROTH, SCHNITZER und ROSENBERG, Dtsch. med. Wchschr. 47. 1317; vorst. Ref.) geschieht durch Auflösung der Tabletten in sterilisiertem, destilliertem W. unter Zusatz von Novocain $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ ‰. Handelt es sich um prophylaktische Verhütung von Infektionen bei frischen Wunden, Schußverletzungen usw., so genügt eine Lsg. von 1 : 1000 bis 1 : 2000; bei Injektionen in bereits infiziertes Gewebe hat sich als Optimum eine Konz. von 1 : 500 bewährt. Das Präparat hat sich bei Abszessen, Mastitis, Furunkel, Karbunkel, Schweißdrüsenabszessen, Drüseneiterungen, Parulis usw. gut bewährt. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1320—22. 3/11. 1921.)

BORINSKI.

G. Amantea, *Über die Wirkung einiger direkt auf das Hirnrindenzentrum des sichelförmigen Kreislaufes des Hundes einwirkender Alkaloide*. Läßt man Alkaloidlsgg. direkt auf das Hirnrindenzentrum des Hundes einwirken, so beobachtet man bei Adrenalin, Apomorphin, Emetin und Eserin keine direkte Einw., bei Atropin, Cocain, Coniin, Pilocarpin und Spartein macht sich eine gewisse Vergrößerung der Erregung bemerkbar, welche stärker auftritt bei Aconitin, Kaffein, Chinin, Cinchonin, Codein und Veratrin, jedoch nach Einstellen der Einw. sofort nachläßt. Bleibende Erregung bewirkt Curarin. Spezifische, in einer anfänglichen Erregung des Zentrums, begleitet von einer spontanen Lähmung der entsprechenden Muskeln, bestehende Wrkgg. lösen aus Morphin, Nicotin, Pikrotoxin und Strychnin. Adrenalin und Cocain führen einzig zu einer Gefäßzusammenziehung. Die beschriebenen Einww. stehen in keiner Beziehung zur Molekularkonz. der angewendeten Lsgg. und zur Säurekomponente des Alkaloidsalzes, sondern sind dem Alkaloide spezifisch. (Arch. Pharmacologia sperim. 30. 3—11. 1/7. 1920. Rom, Univ.)

GRIMME.

Schellhase, *Über die Wirkung von Alkaloiden auf Insekten (Hippobosciden)*. Ein Beitrag zur Physiologie der Insekten, zur Kenntnis der Alkaloide und zu ihrem Nachweise. Vf. hat einen Weg gefunden, der Pferdefliege (*Hippobosca equina*) durch die bei der Enthauptung geschaffene Öffnung gel. Stoffe einzuverleiben. In der vorliegenden Mitteilung wurden besonders die Wrkgg. von auf diesem Wege beigebrachten Alkaloiden geschildert. (Berl. tierärztl. Wchschr. 37. 325—29. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 478—79. Ref. HASE.)

SPIEGEL.

D. I. Macht und Wm. Bloom, *Vergleichende Untersuchung der Wirkung von Äthanol, Coffein und Nicotin auf die Entwicklung von Froschlaven*. (Vgl. MACHT, BLOOM und TING, Amer. Journ. Physiol. 56. 264; C. 1921. III. 1141.) Je jünger die Larven, um so empfindlicher sind sie. 1—2 Tage alte Kaulquappen sterben schnell in gering verd. Lsgg. Die Giftigkeit ist von Nicotin > Coffein > Äthanol. 8 Tage alte Kaulquappen starben in Nicotin 1 : 50000 nach 23 Tagen, in Coffein 1 : 10000 nach 12 Tagen, in Äthanol 1 : 100 nach 40 Tagen, Äthanol 1 : 500 war unwirksam. (Proc. of the soc. f. exp. Biol. and Med. 18. 241—42. 1921. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.)

LEVY.**

M. Kochmann, *Wirkung des Cocains auf das Froschherz und seine Gewöhnung an das Gift*. 1 : 2000 mol. Cocain bewirkt diastolischen Stillstand erst vom Frosch-

ventrikel, dann vom Vorhof. 1:20000 mol. verlangsamen die Frequenz, verkleinern die Systolengröße und lassen bei gleichmäßiger Vorhofstätigkeit Kammer systolen ausfallen. Bis 1:100000 mol. erfolgt nur Verlangsamung u. Systolenverkleinerung. Bei 1:160000—300000 nimmt dagegen die Amplitude der Kammer zu bei fast unbeeinflusster Frequenz. Alle Erscheinungen sind reversibel. — Cocain erzeugt auch in größten Dosen niemals systolischen Stillstand. — Die Pulsverlangsamung erklärt sich durch Lähmung der Reizerzeugung, die Amplitudenabnahme durch Abnahme der Kammererregbarkeit, der Ausfall von Kammerpulsen durch Verlängerung der refraktären Phase. — Spontane Erholung bei mittlerer Konz. erklärt sich aus Zerstörung des Cocains und Gewöhnung. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 190. 158 bis 172. 10/9. [29/4.] 1921. Halle, Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

W. Storm van Leeuwen und A. von Szent-Györgyi, *Über Scopolamin-Morphin*. (Vgl. Naturwissenschaften 8. 929; C. 1921. I. 461.) Bei Kaninchen, Hunden u. Affen konnte Potenzierung in der Kombination Scopolamin + Morphin nicht nachgewiesen werden. (Neurotherapie [Beilage zu Psychiatr. en neurol. bladen] 1921. 1—12. Leyden, Pharmakol.-therapeut. Inst. d. Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 476. Ref. HENNING.) SPIEGEL.

E. Sereni, *Biochemische Untersuchungen am Zentralnervensystem der Kröten*. Vf. untersucht den Einfluß von H_2O_2 auf das isolierte überlebende Cerebrospinalsystem der Kröten. Die Präparate wurden nach der von BAGLIONI ersonnenen Methode hergestellt und bei Zimmertemp. in einem Bade von 350 ccm 0,8%ig. NaCl-Lsg. der Einw. von 3 ccm 3,6%ig. H_2O_2 -Lsg. ausgesetzt. Die Lebensdauer der Präparate betrug unter diesen Bedingungen durchschnittlich 20 Stdn. Nach dieser Behandlung wurden in der Badfl. nachgewiesen: 1. CO_2 , wodurch nach der Hypothese von BAGLIONI die Lebensfähigkeit des Nervenpräparates geschädigt werden soll, — 2. Albumin, das aber bei Verfeinerung der Versuchstechnik nicht mehr auftrat und daher als Verunreinigung zu betrachten ist. — 3. Aminosäuren, deren Menge bei den einzelnen Verss. zwischen 0,0378 g und 0,0980 g (Durchschnittswert 0,0685 g) schwankt. Durch Druck oder Erhitzen abgetötete Präparate gaben dagegen unter den gleichen Versuchsbedingungen 0,0114—0,0539 g (Durchschnitt 0,0347 g) Aminosäuren ab. Die großen Differenzen innerhalb jeder der beiden Versuchsreihen führt Vf. einerseits auf die Jahreszeit und Temp., andererseits auf die Diffusionsverhältnisse zurück. Sorgte er nämlich durch lebhaftere Bewegung des Präparates in der Badfl. oder im Falle der toten Versuchsobjekte durch Anwendung von zu Brei zerstampfter Rückenmarkssubstanz für eine intensivere Diffusion, so stieg die Menge der Aminosäuren in der Badfl. an. — Nach dem Aufkochen zeigte diese Fl. stets starke alkal. Rk. und eine Verminderung der Aminosäuren.

Läßt man auf das Lendenmark der Kröte sofort nach seiner Isolierung kurze Zeit *Strychnin* einwirken, so beobachtet man keine Vermehrung der Aminosäuren in der Badfl. Der einzige Effekt besteht in einer geringen Erhöhung der Lebensdauer von 20 auf 21 Stdn. Bei dauernder Einw. dagegen vermag das Alkaloid sie beträchtlich zu erhöhen. Man beobachtet aber in diesem Falle keinen charakteristischen Tetanus, sondern nur einzelne Kontraktionen, die von langen Perioden der Reizlosigkeit unterbrochen werden. — Auf Grund dieser Ergebnisse und der Beobachtungen von LUCCANA (Ar. d. Fisiologica X. 345), wonach gewisse Aminosäuren auf die nervösen Zentren eine depressive Wrkg. ausüben, die durch *Strychnin* neutralisiert wird, kommt Vf. zu dem Schluß, daß der Tod, bzw. das Erlöschen der Reizbarkeit des BAGLIONISCHEN Präparates zum Teil auf die Anhäufung von Aminosäuren zurückzuführen ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. I. 351 bis 353. 3/6. [6/2.] 1921. Rom, Phys. Inst. der Univ.) OHLE.

Alexander Hellwig, *Lobelin bei Atemlähmung in der Narkose*. Vf. empfiehlt

Lobelin für den angegebenen Zweck zu 3—6 mg intramuskulär oder intravenös. (Zentralbl. f. Chirurg. 48. 731—32. 1921. Frankfurt a. M., Chirurg. Univ.-Klin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 473. Ref. RAESCHKE.) SPIEGEL.

L. Isacson, *Zur parenteralen Caseintherapie*. Der therapeutische Effekt des *Caseosans* steht in vieler Hinsicht dem der *Kuhmilch* nach; insbesondere fehlt die euphorische Wrkg. Die optimale Wrkg. ist bei der Kombination von intramuskulären und intravenösen Injektionen zu erwarten. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1359. 10/11. 1921. Berlin, Dr. FISCHELS Klin. f. Hautkrankh.) BORINSKI.

L. de Concini, *Wirkung einiger direkt auf das sensitiv erregte Hirnrindenzentrum des Hundes einwirkender Schlafmittel*. Die nach der Versuchsanordnung von BAGLIONI und AMANTEA mit Chloralhydrat, Paraldehyd, Sulfonal, Trional, Veronal u. Veronalnatrium angestellten Unterss. ergaben keine direkte Einw. Der bei Chloralhydrat beobachtete Rückgang der Reizbarkeit wirkt störend auf die bekannte Wrkg. von Strychnin auf das Hirnrindenzentrum. (Arch. Pharmacologia sperim. 29. 204—7. 15/6. 1920. Rom, Univ.) GBIMME.

J. Schüller und F. Athmer, *Über den Antagonismus der Lokalanästhetica gegenüber dem Veratrineffekt am Muskel*. Der Veratrineffekt am quergestreiften Muskel läßt sich durch die verschiedensten Lokalanästhetica, besonders durch Anästhesinlsgg. aufheben: und zwar so, daß die in der Veratrinkurve enthaltene, mehr oder weniger verdeckte, u. Anfangszuckung fast unverändert wieder erscheint. Die motorischen Nerven sind bei diesem Phänomen nicht wesentlich beteiligt, da der Effekt am kurarisierten Muskel und bei Reizung vom Nerven aus nicht derselbe bleibt. Die Verss. gestatten nicht, zu entscheiden, ob der Veratrineffekt am Muskel tonischer oder tetanischer Natur ist und ob die Lokalanästhetica an der kontraktile Substanz selbst angreifen oder an einer Myoneuralverb. oder an vegetativen Nervenfasern, oder an anderen nervösen Gebilden im Muskel. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 91. 125—29. 4/11. 1921. Leipzig, Pharmakol. Inst. d. Univ.) GU.

Hans Gustav Austgen, *Über „Pavon“, ein neues Vollpräparat aus Opium*. Pavon (Herst.: GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE, Basel) ist ein Opiumpräparat, das von den Ballaststoffen und indifferenten Körpern der Mutterdroge befreit ist und dieselben prozentualen Verhältnisse an Alkaloiden aufweist, wie das Opium. Es hat sich als Hustenmittel bewährt. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1361 bis 1362. 10/11. 1921. Beelitz [Mark], Lungenheilstätte.) BORINSKI.

Max Kahane, *Eukephalin*. Eukephalin ist eine in Tablettenform hergestellte Kombination von $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2$, Na-Hypophosphat, K-Phosphat und MgCO_3 . Es wird bei Reiz- und Schwächezuständen des Nervensystems empfohlen. (Wien. med. Wchschr. 71. 1773. 8/10. 1921. Wien.) BORINSKI.

Klimmer und Schadowski, *Moronal, ein neues Wundheilmittel*. Moronal, ein aus basischem formaldehydschwefligsaurem Al und formaldehydschwefligsaurem Na bestehendes Doppelsalz (Herst.: HEYDEN, Radebeul) ist sowohl in seiner keimtötenden Wrkg., als auch in seinem Wert als Wundheilmittel der essigsauren Tonerde überlegen. Es besitzt außerdem vor dieser den Vorzug, das Verbandmaterial nicht zu imprägnieren. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 29. 567—69. 5/11. 1921. Dresden, Hyg. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) BORINSKI.

Bartels und Kiessig, *Sind Schwefel-Kalkbäder bei der Behandlung der Schafsräude wirksam und bieten sie Vorteile gegenüber den sonst üblichen Bademitteln Kreolin, Lysol, Arsenik?* S-Kalkbäder haben sich zur Bekämpfung der Schafsräude gut bewährt u. verdienen vor den genannten Mitteln den Vorzug. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 29. 611—14. 26/11. 1921. Schleswig. Kiel.) BORINSKI.

Ueberhuber, *Über ein Gemisch von Silbersalvarsannatrium und Salvarsannatrium*. Vf. mischte, um die Salvarsanmenge zu steigern, ohne die Ag-Menge zu vergrößern, eine Silbersalvarsanlsg. mit einer gleichzeitig hergestellten Salvarsan-

natriumlg. in der Injektionsspritze. Er erhielt eine alkal. völlig klare, braune Lsg. ohne Niederschlagsbildung. Die Mischung wurde gut vertragen. (Dtsch. med. Wehschr. 47. 1361. 10/11. 1921.)

BORINSKI.

Ehlers, Mitigal, ein neues Mittel zur Behandlung der Skabies bei Säuglingen. Bericht über gute Erfahrungen. (Dtsch. med. Wehschr. 47. 1068. 8/9. 1921. Braunschweig, Landessäuglingsheim.)

BORINSKI.

Paul Jacob, Über Transannon zur Milderung klimakterischer Beschwerden. Bericht über gute Erfahrungen mit Transannon (Herst.: GEHE & Co., Dresden). Zus.: 10% Ca, 1% Mg, 3% Ichthyolsalz; Extr. aloes und ein Antihydrotikum aus Salbei. (Dtsch. med. Wehschr. 47. 1069. 8/9. 1921. Charlottenburg.)

BORINSKI.

Rudolf Beitler, Über die Behandlung der Lungentuberkulose mit „Nöhring B IV“. Das Präparat hat in 40% der behandelten, meist schweren Fälle gute Erfolge gezeitigt. Es ist jedoch nicht sicher, ob es sich um Dauererfolge handelt. (Wien. med. Wehschr. 71. 1841—48. 22/10. 1921. Wien, Rainerspital.)

BORINSKI.

Karl Ullmann, Combustin, eine wismuthaltige Brand- und Ekzemsalbe. Empfehlung des Präparates bei Verbrennungen, Ekzemen, chronischen Unterschenkelgeschwüren. (Wien. med. Wehschr. 71. 1860—61. 22/10. 1921.)

BORINSKI.

Gustav Neugebauer, Seltener Fall von Vergiftung mit arseniger Säure. Der tödlich verlaufene Unfall kam dadurch zustande, daß eine Zahnpastenfüllung (As_2O_3 , 3,0; Cocain mur. 2,0; Ac. carbol. qu. s.) verschluckt wurde. (Dtsch. med. Wehschr. 47. 1069. 8/9. 1921. Striegau i. Schles., Kreiskrankenhaus.)

BORINSKI.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Paul Rostock, Künstliche Virulenzsteigerung bei Mäuseimpftumoren durch Milchsäure. Verss. ergaben, daß durch Milchsäureinjektion die Virulenz des Tumors hinsichtlich der Impfausbeute, der Schnelligkeit des Wachstums und der Metastasenbildung wesentlich gesteigert wird. (Dtsch. med. Wehschr. 47. 1323—24. 3/11. 1921. Jena, Chirurg. Univ.-Klinik.)

BORINSKI.

Otto Biesser, Untersuchungen an überlebenden roten und weißen Kaninchenmuskeln. Der rote (langsam zuckende) Semitendinosusmuskel des Kaninchens hat, extra corpus in O_2 -haltiger LOCKELsg. untersucht, im absteigenden Zuckungsschenkel einen zweiten Gipfel, der weiße (flinke) Extensor communis keine derartige „Nase“. — Auf *Veratrin* reagiert nur dieser mit typischer Zunahme der Zuckungshöhe u. Kontraktur oder B. der FUNKESchen Nase, der erste behält seine Zuckungsform. Auf *Physostigmin* nimmt beim zweiten die Zuckungshöhe etwas zu, beim ersten kommt eine Kontraktur im absteigenden Schenkel der Kurve hinzu. — NH_3 wirkt in niedrigen Konz. eigentlich nur auf den roten Muskel mit starker, aber reversibler Kontraktur. — *Acetylcholin* bewirkt bis 1 : 200000 stundenlange reversible Dauerkontraktur des Gastroknemius, aber nur wenn auch die Eintrittsstelle des Nerven in die Lsg. taucht. Die direkte elektrische Erregbarkeit bleibt dabei unverändert. *Atropin*, *Novocain* und *Curarin* direkt aufgebracht, heben die Kontraktur auf, im letzten Falle ohne zugleich die indirekte elektrische Erregbarkeit aufzuheben. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 190. 137—57. 10/9. [29/4.] 1921. Frankfurt a/M., Pharmakol. Inst.)

MÜLLER.

Withrow Morse, Ist Glykogen die Muttersubstanz der bei der Autolyse entwickelten Säuren? In unter Zusatz von Glykogen der Autolyse überlassener Leber blieb p_H etwas kleiner als ohne Glykogen. (Proc. of the soc. f. exp. Biol. and Med. 18. 246—47. 1921. Morgantown, West-Virginia Univ.; Ber. ges. Physiol. 9. 392. Ref. LESSER.)

SPIEGEL.

S. Marino, Verhalten der Gewebe bei experimenteller Anämie. I. Veränderungen der Nebennierenrinde bei toxischer und durch Aderlaß erzeugter Anämie. Cytologische und histochemische Untersuchungen. Die Verss. ergaben, daß die Fettsubstanzen

der Nebennierenrinde bei toxischer Anämie und solcher durch Aderlaß sich verschieden verhalten. In ersterem Falle überwiegen die Ester des Glycerins und Cholesterins die Lipide, während im zweiten Falle die Verhältnisse umgekehrt liegen. Einw. auf die Hautpigmente konnten in keinem Falle beobachtet werden. (Arch. Farmacologia speriment. 30. 65—76. 1/9. 1920. Rom, Univ.) GRIMME.

Giacomo Pighini, *Chemische und biochemische Untersuchungen über das Nervensystem unter normalen und pathologischen Bedingungen. IX. Mitteilung. Die pathologische Chemie des Gehirns bei einigen Krankheiten mit dementiellem Ausgang.* (VIII. vgl. Biochem. Ztschr. 113. 231; C. 1921. I. 877.) Gestützt auf das von S. A. MANN, W. KOCH und Vf. gesammelte Material über die Zus. des Gehirns bei Dementia paralytica, D. praecox und D. pellagrosa stellt Vf. die Hypothese auf, daß alle Geisteskrankheiten auf einer gleichsinnigen histologischen u. chemischen Veränderung des Neuraxis beruhen. Die spezifische Wrkg. der krankheitserzeugenden Ursache, welche die Art der Erkrankung bestimmt, offenbart sich dagegen vorwiegend in der topographischen Verteilung der Krankheitsherde, in der Auswahl der Gebiete, für welche sie biochemische u. physikalisch-chemische Affinität zeigt, und in der Intensität der krankhaften Veränderungen. (Biochem. Ztschr. 122. 144 bis 151. 26/9. [20/6.] 1921. Reggio Emilia, Psychiatrisches Inst.) OHLE.

A. Kühn und R. Pohl, *Dressurfähigkeit der Bienen auf Spektrallinien.* Bienen können darauf dressiert werden, ihr Futter im Licht verschiedener Spektrallinien eines Hg-Bogens zu suchen, dessen Farben sie sonach zu unterscheiden wissen. Die Wellenlängen des Bezirks 400—440 $\mu\mu$ einerseits u. ca. 540—580 $\mu\mu$ andererseits werden durch das Bienenauge voneinander unterscheiden. Wellen in der Umgebung von 365 $\mu\mu$ (ultraviolett) werden von spektral unzerlegtem Licht, von dem Spektralbereich 400—440 $\mu\mu$ und auch von dem Bereich 540—580 $\mu\mu$ unterschieden. Auch die Linie 492 $\mu\mu$ (blaugrün) wird von den übrigen Linien des Hg-Spektrums und von spektral unzerlegtem Licht unterschieden. Starke Beimengung von weißem Licht vermag einzelne Spektrallinien für das Bienenauge zu verhüllen. (Naturwissenschaften 9. 738—40. 16/9. 1921.) BYK.

Ralph R. Foran, *Über Geruchseindrücke.* Vf. berichtet über die Ergebnisse einer Prüfung, inwieweit 20 Personen fähig waren, Gerüche häufig angewandter Chemikalien zu identifizieren. (Amer. Journ. Pharm. 93. 683—86. 1/10. 1921.) BA.

Hans Henning, *Physiologie und Psychologie des Geschmacks.* Ausführliches Sammelreferat unter Hervorhebung eigener Versuchsergebnisse u. kritischer Sichtung mit ausgiebigen Literaturangaben. (Ergebn. d. Physiol. 19. 1—78. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 430—32. Ref. THÖRNER.) SPIEGEL.

Fritz Schanz, *Auge und Belichtung.* Betrachtungen über Schädigungen der Augen durch an ultravioletten Strahlen reiche Lichtquellen. (Ztschr. f. Beleuchtungswesen 27. 5 Seiten. 1921. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

Karl Cori, *Untersuchungen über die Ursachen der Unterschiede in der Herznervenerregbarkeit bei Fröschen zu verschiedenen Jahreszeiten. Ein Beitrag zur Frage des peripheren Antagonismus von Vagus und Sympathicus und zur Beeinflussung der Herznerve durch Schilddrüsensubstanzen.* Bei der Unters. der Ursache der geringen Vaguserregbarkeit der Sommerfrösche ergab sich, daß Vagus und Sympathicus zu allen Jahreszeiten erregbar sind und bei jeder Reizung des gemeinsamen Nervenstammes gleichzeitig erregt werden. Zwischen Vagus und Sympathicus besteht ein peripherer Regulationsmechanismus derart, daß wie im Zentralnervensystem eine Steigerung der Erregbarkeit des einen Systems die Erregbarkeit des anderen Systems herabsetzt und umgekehrt. Bei Frühlingsfröschen läßt sich eine fehlende Vaguswrkg. wieder hervorrufen, bezw. eine vorhandene Sympathicuswrkg. aufheben a) durch Ergotamin, b) durch Physostigmin. Eine fehlende Sym-

pathicuswrkg. läßt sich wieder hervorrufen, bezw. eine vorhandene Vaguswrkg. unterdrücken a) durch Atropin, b) durch Adrenalin, c) durch Thyreoidesubstanzen. Der Änderung des Ionengleichgewichtes scheint ein wesentlicher Einfluß auf die verschiedene Ansprechbarkeit des Herzens durch die Herzerven nicht zuzukommen. Extrakte von Schilddrüsenpräparaten sind instande, bestehende Vaguswrkg. aufzubeheben, bezw. auf die sympathischen Nervenendigungen erregend einzuwirken. Die Wrkg. des sympathisch lähmenden Ergotamins (Sandoz) wird durch Schilddrüsenextrakte antagonistisch, diejenige des fördernden Adrenalins synergistisch beeinflusst. Es erscheint darnach wahrscheinlich, daß die in der wärmeren Jahreszeit fehlende Vaguswrkg., bezw. die verstärkte Tendenz des Herzens, auf den Sympathicusreiz anzusprechen, mit der Funktion der Thyreoidea in einem Zusammenhang steht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 91. 130—155. 4/11. 1921. Wien, Pharmakol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Edgar Atzler und Günther Lehmann, *Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Gefäße*. Durchströmungsverss. geben genauere Resultate als mkr. Messungen der Capillarweite. Wenn man Frösche mit 3,5% Gummi arabicum enthaltender Ringerlsg. durchströmt, findet man, daß Lsgg. mit $p_H = 5-7$ unwirksam sind, über 7,1 gefäßverengernd wirken. Für gleiche p_H ist die Rk. der Gefäße bei verschiedenen Säuren gleich. Da diese Gefäßverengerung auch an mehrere Tage alten Präparaten eintritt, dürfte es sich um einen nichtvitalen, sondern Quellungsvorgang handeln, neben dem intra vitam noch nervöse Einflüsse mitspielen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 190. 118—36. 10/9. [26/4.] 1921. Greifswald, Physiol. Inst.) MÜLLER.

Wilhelm Liepmann und Ernst Schulz, *Neue Ergebnisse zur Placentar- und Eklampsieforschung*. In den Placenten Eklampischer findet ein stärkerer Eiweißabbau statt als in den Placenten Normaler. Zum Nachweis desselben wird eine Methode beschrieben. Der Abbau ist bei Beginn der Krankheit stärker als nach Verschüttung der Abbauprodukt. in den mütterlichen Organismus. Die Placenta ist die Stelle, an der das eklampische Gift gebildet wird, und zwar auf fermenthydrolytischem Wege. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1417—18. 24/11. 1921. Berlin, Pathol. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

R. Ceruti, *Untersuchungen über die Blutgerinnung*. IV. Mitteilung. (III. vgl. Biochim. e Terap. sperim. 8. 106; C. 1922. I. 63) Intramuskuläre Milchinjektionen verändern den Gehalt des Blutes an Serozym und Cytozym nicht deutlich. Neosalvarsan vermindert in vitro den Serozym- und Cytozymgehalt des Blutes. Das in gleicher Weise untersuchte Drüsengift von Triton Cristatus ist wirkungslos. (Biochim. e terap. sperim. 8. 211—13. 1921.) LAQUEE.**

W. Nonnenbruch, *Untersuchungen über die Blutkonzentration*. 1. Mttg. *Intravenöse Salzwassereinfüllungen mit und ohne Gummi-(Gelatine-)Zusatz*. In Verss. an Kaninchen wurde geprüft, welche Veränderungen im Blut nach intravenöser Injektion von 40 ccm Ringerlsg. mit und ohne Zusatz von 6% Gummi arabicum (Bayliss-Lsg.), bezw. 5% Gelatine eintreten. Es ergab sich, daß nach den Gummi arabicum-(Gelatine-)Ringerlsgg. keine länger dauernde Verminderung der Erythrocytenzahl als Ausdruck einer vermehrten Blutmenge auftrat. Auch bei entnierten und entbluteten Tieren waren die Veränderungen mit und ohne Gummi arabicum-Zusatz die gleichen. Die injizierten Kolloide gehen selbst bald in die Gewebe, wodurch ihr wasserbindender Einfluß wegfällt. Die Diurese war im allgemeinen nach den Gummi arabicum-(Gelatine-)Injektionen gehemmt, in einigen Fällen wurde das injizierte W. im Verlauf von 2—3 Stdn. wieder ausgeschieden. Nach subcutaner Injektion blieb bei den Gummi arabicum-(Gelatine-)Injektionen die Diurese ganz aus, während sie nach Injektion gewöhnlicher Ringerlsg. sehr stark war. Diese

Unterss. geben also keine Unterlage für die Annahme, daß die gewöhnlich benutzte 6%ig Gummi arabicum-Ringerlag. einen besonderen Vorteil zur Auffüllung des Gefäßsystems vor der gewöhnlichen Ringerlag. hat. Am Tage nach der Entnierung kommt es zu einer erheblichen Verminderung der Erythrocyten, während Serum-eiweiß und NaCl konstant bleiben. Es findet also wahrscheinlich ein starker Einstrom von W., Eiweiß und NaCl statt. Eine ähnliche hydrämische Plethora täuscht vielleicht auch die Anämie vor, welche bei chronischen Nephritiden beobachtet wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 91. 218—45. 4/11. 1921. Würzburg, med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Andrea Andreen-Svedberg, *Einige Untersuchungen über den Blutzuckergehalt bei Herzkrankheiten*. Die bei Unters. nach BANG erhaltenen Ergebnisse lassen erkennen, daß bei Kardiodystrophie nicht, wie BÜDINGEN gefunden hatte, eine Hypoglykämie besteht. (Zentralbl. f. Herz- und Gefäßkrankh. 13. 177—81. 1921. Stockholm, Krankenh. Sabbatsberg; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 414. Ref. WEILAND.) SPIEGEL.

William E. Caldwell und Wm. G. Lyle, *Die Chemie des Blutes bei normaler und abnormer Schwangerschaft*. Bei n. Schwangeren traten im Blute zunächst keine Veränderungen ein, nur im 9. Monat Erhöhung der Werte für Rest-N, Harnstoff und Harnsäure (Bestst. der Aminosäurenfraktion wurde nicht ausgeführt.) Am Ende der Entbindung fanden Vf. im Gegensatz zu anderen Forschern beim mütterlichen und foetalen Blute praktisch identischen Gehalt an den verschiedenen Bestandteilen. In einem tödlich verlaufenen Falle von *Eklampsie* fanden sie den höchsten von ihnen überhaupt beobachteten Harnstoffquotienten (76), der überhaupt bei Eklampsie stets (im Durchschnitt auf 52) erhöht war. Die Retention bei *Nierenschädigungen* zeigte sich häufig nur in den Harnsäure- und besonders in den Kreatininwerten. (Amer. Journ. of obstetr. and gynecol. 2. 17—34. 1921. New York, Columbia Univ.; HARRIMAN Res. Lab.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 411—12. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

J. Olow, *Über die Reduktion des Blutes während der Schwangerschaft, der Entbindung und des Wochenbettes*. Unterss. nach BANGs Mikromethode ergaben folgendes: 1. Während der letzten Zeit der Schwangerschaft zeigt die Red. des Blutes fast gleiche Verhältnisse wie bei n. Frauen, jedoch mit stärkeren Tageschwankungen, besonders bei Schwangerschaftsintoxikationen. — 2. Während der Geburt zeigte sich in den meisten Fällen eine mehr oder weniger starke Steigerung der Red., die im allgemeinen gegen Ende des Geburtsaktes ihr Maximum erreichte, in einigen Fällen aber erst 1—2 Stdn. danach. — 3. Während des Wochenbettes ist die Red. durch auffällige Labilität und starke Schwankungen, sowohl von Tag zu Tag als von Stde. zu Stde., charakterisiert. Die Erhöhungen überschreiten zuweilen noch diejenigen während des Geburtsaktes. — 4. Die Red. des Blutes aus der Nabelvene ist fast stets geringer als diejenige des mütterlichen Blutes zur gleichen Zeit; das Verhältnis schwankt aber erheblich, so daß der Minderwert gegenüber dem mütterlichen sich zwischen 0,01 und 0,04% bewegt. (C. r. soc. de biologie 85. 827—28. 5/11. [26/10.*] 1921. Lund, Faculté de méd.) SPIEGEL.

Henry W. Louria, *Der Blutharnstoff bei akutem Darmverschluss*. Nach einem Bericht über die in der Literatur vorliegenden Beobachtungen teilt Vf. 7 selbst beobachtete Fälle von akutem Darmverschluss mit, bei denen der Blutharnstoff zwischen 54 und 170 mg in 100 ccm lag. (Arch. of internal med. 27. 620—28. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 414. Ref. OEHME.) SPIEGEL.

F. Rosenthal und K. Meier, *Über den Reaktionstypus des Gallenfarbstoffes und über die quantitativen Verhältnisse von Bilirubin und Cholesterin im Blut bei verschiedenen Ikterusformen*. Ebenso wie der hämolytische Ikterus und der Ikterus der perniziösen Anämie ist der Ikterus neonatorum neben der stark verzögerten

Diazork. auch durch das Fehlen einer Hypercholesterinämie charakterisiert. Der Toluylendiaminikterus des Hundes ist durch die positive direkte Diazork. und eine beträchtliche Hypercholesterinämie gekennzeichnet. Er tritt von Anfang an als Ikterus mit cholämischer Blutkonstitution in die Erscheinung und zeigt somit einen völlig anderen Blutchemismus wie die rein dynamischen bilirubinämischen Ikterusformen des Menschen. Die Hypercholesterinämie tritt früher als die Bilirubinämie auf und überdauert auch den Blutikterus beträchtliche Zeit. Auch beim Toluylendiaminikterus der Katze zeigt das Serum den Typus der prompten direkten Diazork., jedoch keine Cholesterinvermehrung. Die Intensität des Blutikterus steht in keiner Beziehung zu der Stärke des Blutzerfalls. Beim Kaninchen vermag auch die massige Zufuhr von Toluylendiamin nicht eine Bilirubinämie auszulösen. Durch Phenylhydrazin läßt sich beim Hunde selbst bei hochgradiger Anämie nur ein sehr geringer Blutikterus auslösen. Der im Blut erscheinende Gallenfarbstoff zeigt den Typus der mäßig verzögerten direkten Rk. Ähnlich dem ihm nahestehenden Ikterus der menschlichen perniziösen Anämie geht der Blutikterus bei Phenylhydrazinämie ohne Cholesterinvermehrung im Blut einher. Die Phenylhydrazinvergiftung des Kaninchens verläuft ohne Bilirubinämie. Die dabei auftretende beträchtliche Lipoidämie spricht dafür, daß im Lipidstoffwechsel zwischen Carnivoren und Herbivoren wahrscheinlich wichtige Unterschiede bestehen, und daß die Leber des Kaninchens hinsichtlich der Cholesterinausscheidung auf eine begrenzte Funktionstüchtigkeit physiologischerweise eingestellt ist. Der P-Ikterus des Hundes gehört auch nach dem prompten Ausfall der direkten Diazork. im Serum und nach dem Befunde der mäßigen Hypercholesterinämie in die Gruppe der Ikterusformen mit cholämischer Blutkonstitution. Der Schwellenwert für die Harnfähigkeit des Bilirubins liegt beim Hunde, wie sich aus der Hungerbilirubinurie, beim Toluylendiaminikterus und P-Ikterus ergibt, außerordentlich niedrig. Selbst bei Spuren von Gallenfarbstoff im Serum kann Bilirubin im Harn sogar in größeren Mengen nachweisbar sein. Der prompte Ausfall der direkten Diazork. im Serum ist, wie sich beim Toluylendiaminikterus der Katze und auch beim P-Ikterus des Hundes zeigt, nicht an eine Hypercholesterinämie des ikterischen Serums gebunden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 91. 246—71. 4/11. 1921. Breslau, Med. Univ.-Klinik.) GÜ.

Leo Loeb, *Die spezifische Anpassung zwischen Körperflüssigkeiten und Blutzellen bei den Wirbellosen*. Die Amöbocyten von *Limulus* wachsen im arteigenen Serum besser als in jedem anderen. Erhitzen auf $70^{\circ} \frac{1}{2}$ Stde. schädigt jenes nicht, auf 80° und 100° deutlich, während von andersartigen Seren das des Hummers durch Erhitzen auf 56° deutlich verbessert wird. (Journ. of med. research 42. 277—88. 1921. St. Louis, Washington Univ. school of med. Woods Hole [Mass.], Marine biol. Lab.; Ber. ges. Physiol. 9. 455—56. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

F. Kauders und O. Porges, *Über die Beziehungen der CO_2 -Spannung der Alveolarluft zur Physiologie und Pathologie der Magenverdauung*. Bei dem Anstieg der CO_2 -Spannung nach der Mahlzeit spielt die HCl-Sekretion die Hauptrolle. Der Beweis dafür wird erbracht durch den Nachweis, daß der Anstieg bei Anaciden fehlt. Nüchternsekretion führt zu erheblichem Schwanken der Nüchternwerte der CO_2 -Spannung, Pylorusstenosen mit HCl-Erbrechen stehen hoch, solche mit anacidem Erbrechen niedrig. Die Beobachtung, daß Neoplasmen tief eingestellt sind, wird bestätigt.

H. Essen, Kauders und Porges, *Über die Beziehungen der CO_2 -Spannung der Alveolarluft zu den Chloriden des Blutserums*. Die CO_2 -Spannung wird ferner auch vom Mineralstoffwechsel und speziell vom Cl-Stoffwechsel beeinflusst. Anstieg der Chloride im Serum führt regelmäßig zu herabgesetzter CO_2 -Spannung u. umgekehrt. Die niedrige CO_2 -Spannung, die in der Gravidität und beim Carcinom beobachtet

wird, ist vielleicht mit der Hydrämie u. den Ödemen in Zusammenhang zu bringen. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1415—17. 24/11. 1921. Wien, I. Med. Klin. d. Univ.) Bo.

Leo Loeb, *Über Präcipitine in Blutseren von Arthropoden*. Mischet man Limulusserum mit den Seren anderer Arthropoden, so bildet sich bei geeigneten Mengenverhältnissen ein Präcipitat; gewöhnlich ist ein Überschuß von Limulusserum erforderlich. Erhitzt man die heterologen Sera, so erhöht sich, erhitzt man das Limulusserum, so vermindert sich die Menge des Präcipitates. Mischet man unerhitzte Crustaceensera, so tritt kein Nd. ein; erhitzte Sera geben Ndd. Bei Zimmertemp. ist die Präcipitatabildung häufig reichlicher als im Eisschrank. Erhitztes u. frisches Limulusserum gemischt, geben kein oder ein nur geringes Präcipitat. Vf. folgert: im frischen Limulusserum spielt ein Bestandteil die Rolle des Präcipitins, in den heterologen Seren ein Bestandteil die der präcipitablen Substanz. Beide unterliegen chemischen und physikalischen Einflüssen. (Journ. of med. research 42. 269—75. 1921. St. Louis, Washington Univ. school of med. Woods Hole [Mass.], Marine biol. Lab.) SELIGMANN.**

Richard Trommsdorff, *Zur Frage der Steigerung des Agglutinintiters durch große Blutentziehungen*. Die Angabe von HAHN u. LANGER (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 26. 199; C. 1917. II. 64), daß bei Kaninchen durch täglich wiederholte Aderlässe eine ungeheure Vermehrung der Immunagglutinine erzielt wird, war von verschiedenen Seiten bestritten worden. Vf. bestätigt sie durch Verss. mit Diphtheriebacillen bei Kaninchen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 32. 379—81. 27/9. [11/2.] 1921. München-Schwabing, Krankenhaus.) RAWITZ.

Arthur Lange, *Zur Frage der Hitzebeständigkeit der gebundenen Antikörper*. Vf. kommt zu folgenden Ergebnissen: Verschiedene Bakterien (Typhus-)stämme binden nach dem Erhitzen auf 100° die Agglutinine quantitativ annähernd in gleicher Weise wie unerhitzte. Meistens ist die Bindung gleichgut, manchmal besser, manchmal weniger gut. An die Bakterien gebundene Agglutinine sind, vorausgesetzt, daß die Bindung u. Verfestigung eine vollständige ist, hitzebeständig. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 32. 449—65. 27/9. [16/3.] 1921. Greifswald, Hygieneinst. d. Univ.) RAWITZ.

Hans Handovsky, *Quantitative Beiträge zur Frage des Zusammenwirkens von Ionen und organischen Giften*. I. Mitteilung. Bei Saponinhämolyse von Kaninchenblutkörperchen in durch Mischung von Rohrzucker und NaCl isotonischen Lsgg. sieht man, daß Saponin in Rohrzucker weniger wirkt als bei Anwesenheit von Salzlg. Der Grad der Giftwrkg. von organischen Giften auf Zellen in salzhaltiger Umgebung setzt sich zusammen aus dem Wirkungsgrad ohne Anwesenheit von Salz (H_0) und einem Wert, der proportional ist dem Prod. aus Salzkonz. und Gesamtkonz. (S) minus Schwellenwert (S_0) („Wirkungskonz.“ des Giftes). Ist H der Hämolysegrad in NaCl-Lsg. mit c Millimolen in 100 cem, dann ist:

$$H - H_0 = k_1 (S - S_0).$$

k_1 betrug bei Saponinhämolyse 2500. — Die Verstärkung der Adsorption von Fettsäuren an Tierkohle durch Salze erklärt sich durch Erhöhung der Oberflächenspannung. Etwas Ähnliches liegt hier für die Oberfläche der Erythrocyten vor. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 190. 173—76. 10/9. [5/5.] 1921. Göttingen, Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

J. Forssman, *Einfluß von Äther auf die Serumreaktion von Wassermann*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 121. 180; C. 1921. III. 1046.) Die früher beschriebenen eigentümlichen Erscheinungen nach Behandlung positiver Fll. mit Ä. erklären sich durch die Spuren Ä., die bei der gewöhnlichen Art des Abdampfens in der Fl. verbleiben. Entfernt man diese letzten Spuren durch Anwendung eines Vakuums bei 30° vor der Inaktivierung, so bleibt eine vorher positive Lsg. es auch nach Extraktion mit

Å. (C. r. soc. de biologie 85. 828—30. 5/11. [26/10.*] 1921. Lund, Pathol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Walter Semmler, *Über die Verwendung von Extrakten aus Organen und Blutkörperchen trypanosomenkranker Tiere zur Komplementbindung bei Beschälseuche*. Der Nachweis von Trypanosomen im Blute beschälseuchekranker Pferde mittels Komplementbindung gelingt nur, wenn als Antigen Trypanosomenaufschwemmung Verwendung findet. Vf. versuchte leichter gewinnbares Antigen zu finden. Es gelang, bei Verwendung von Extrakten aus den Blutkuchen trypanosomenkranker Tiere (Pferde und Hunde) komplementbindende Stoffe im Serum beschälseuchekranker Pferde nachzuweisen. Die Organextrakte trypanosomenkranker Tiere waren unbrauchbar. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 29. 588—89. 12/11. 1921. Hannover, Hyg. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) BORINSKI.

Bronfenbrenner und **M. J. Schlesinger**, *Die zusammengesetzte Natur des Botulinustoxins*. Die letale Dosis des Botulinustoxins ist bei Verfütterung 1000 mal so groß wie bei intraperitonealer Injektion. Das scheint für alle Laboratoriumstiere zu gelten, auch für Vögel. Es stellte sich nun heraus, daß durch Fällung gereinigte Toxine ihre „intraperitoneale“ Giftigkeit unverändert behielten, während die „stomachale“ 100fach kleiner wurde. Diese ließ sich aber wiederherstellen, wenn die durch Fällung entfernten Substanzen wieder zugesetzt wurden. Daraus schließen Vf., daß das rohe Botulinustoxin eine Substanz enthält, von der die Absorption vom Darmkanal aus abhängt. (Proc. of the soc. f. exp. Biol. and Med. 18. 254. 1921. Boston, HARVARD med. school.) KÜLZ**

Bronfenbrenner und **H. Weiss**, *Serumtherapie bei fortgeschrittenem Botulismus*. Bei Kombination der Antitoxinbehandlung mit Ä.-Narkose, die für sich den Tod erheblich hinauszuzögern vermag, konnten mit sonst tödlichen Mengen von Botulinustoxin behandelte Meerschweinchen noch nach 6 S dn. gerettet werden. (Proc. of the soc. f. exp. Biol. and Med. 18. 253—54. 1921. Boston, HARVARD med. school; Ber. ges. Physiol. 9. 456. Ref. KÜLZ.) SPIEGEL.

Georg Meyer, *Experimentelle Untersuchungen über die Einwirkung der Wärme auf die Toxine und Antitoxine der Diphtherie, des Tetanus und der Dysenterie*. Diphtherietoxin zeigt bei einer 15 Sekunden langen Erwärmung auf 45° deutliche Abschwächung. Bei 55° ist in den meisten Fällen die toxophore Gruppe des Toxins zerstört, während die haptophore Gruppe noch bis 75—80° erhalten bleiben kann. Diphtherieantitoxin wird bei 45° erheblich geschädigt, in einigen Fällen ist schon bei 40—42° ein großer Teil der Antikörper zerstört worden. Alte abgelagerte Antitoxine sind bedeutend widerstandsfähiger. Tetanus-Trockentoxin verträgt Wärme über 100°. Die Abschwächung des fl. Tetanustoxins durch Wärme tritt im Tiervers. zuerst bei 45° in Erscheinung. Bei Erwärmung auf 60° während 15 Sekunden ist der größte Teil des Toxins zerstört. Der O₂ der Luft verursacht eine große Schädigung des Toxins, es scheinen dabei jedoch andere Zersetzungsprod. zu entstehen; denn ein Toxin, das längere Zeit der Luft ausgesetzt war, zeigte sich gegen Wärme fast unempfindlich. Das Tetanusantitoxin ist gegen Hitze beständiger als das Toxin. Beginn der Wärmeeinw. bei 60°, bei 100° noch keine vollständige Zerstörung. Dysenterietoxin u. -antitoxin werden ungefähr bei gleichen Wärmegraden geschädigt, bzw. zerstört (80—85°). (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 29. 572—73. 5/11. 1921. Oberursel, Pharm. Inst. L. W. GANS.) BORINSKI.

I. Tatakahara, *Verlauf der Agglutininbildung bei der Infektion normaler und immunisierter Tiere*. Das Problem des Vfs. lautet: Wie reagieren vorbehandelte Tiere auf die Injektion der gleichen oder einer anderen Bakterienart mit der B. von Antikörpern? Zum Maßstab wählte er die Agglutininb. Die Reinjektion sollte erst vorgenommen werden, wenn der durch die erste Einspritzung bedingte

Agglutiningehalt des Blutes wieder völlig geschwunden war. Allerdings waren die Versuchsbedingungen in dieser idealen Weise meist nicht zu erfüllen. Die Resultate der Verss. sind im wesentlichen die folgenden: N. Kaninchen reagieren nach Injektion von Bakterien in der in der Literatur allgemein dargelegten Weise. Nach 3—4-tägiger Inkubation treten im Blutserum zum ersten Male Agglutinine auf; die Titergrenze wird in 6—8 Tagen erreicht. Das Serum behält die unverminderte Agglutininwirkg. 10, 14—20 Tage. Völlig verschwanden die Agglutinine nur in ganz vereinzelt Fällen. Hier spielen offenbar individuelle Besonderheiten der Tiere hinein. — Wird nun ein Versuchstier nach Absinken des Agglutinationstiters von neuem mit der gleichen Bakterienart nachgeimpft, so folgt der Nachimpfung eine wesentlich stärkere Rk., aber nie beschleunigte B. von Antikörpern. Dieses Ergebnis stimmt mit dem anderer Autoren überein. Es folgt daraus, daß ein Organismus auf eine erneute Einverleibung desselben Virus wohl erheblich größere Mengen von Antikörpern (Agglutininen) liefert, aber nicht mit größerer Geschwindigkeit. — Wurden vorherbehandelte Tiere nicht mit der gleichen, sondern mit einer anderen Bakterienart infiziert, so ergab sich, daß die Frage der Mitagglutination sorgfältiger Berücksichtigung bedarf. Typhus- u. Ruhrstämmen z. B. können durch das heterologe Serum mitagglutiniert werden. Die heterologe Reinfektion führt nicht zu einer deutlichen Reaktivierung der verschwundenen oder verminderten Agglutinine; wenigstens ist dies nicht allenthalben nachweisbar. Nur bei einer geringen Anzahl von Tieren ist eine sogen. anamnestiche Rk. vorhanden. Diese aber weist, wo sie vorhanden, auf eine veränderte, ja sogar gesteigerte Reaktionsfähigkeit der immunisierten Tiere hin. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 32. 410—48. 27/9. [10/3.] 1921. Bern, Inst. zur Erforsch. d. Infektionskrankheiten.)

RAWITZ.

Walter Bieber, *Experimentelles zur Diphtherieprophylaxe*. Vf. kommt auf Grund tiereexperimenteller Unterss. mit dem Linimentum antidiphthericum zu dem Ergebnis, daß das von PETRUSCHKY angegebene Liniment nicht zur Prophylaxe gegen Diphtherieerkrankung geeignet ist. Dagegen schützen $\frac{1}{20}$ Diphtherieantitoxineinheiten in 1 cem Blutserum (beim Tierexperiment) vor tödlicher Diphtherieerkrankung. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 32. 466—74. 27/9. [17/4.] 1921. Marburg, Hyg. Inst. d. Univ.)

RAWITZ.

I. Petruschky, *Experimentelles zur Diphtherieprophylaxe*. (Bemerkungen zu der Arbeit Dr. BIEBERS.) (Vgl. vorst. Ref.) PETRUSCHKY bezweifelt, daß Tierverss. maßgebend sind für die Beurteilung von Schutzbehandlung des Menschen. Namentlich ist hierfür maßgebend, daß die Art der natürlichen Infektion beim Menschen eine ganz andere ist wie die künstliche Infektion beim Tiere. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 32. 474—75. 27/9. [25/7.] 1921.)

RAWITZ.

Kunio Sato, *Experimentelle Beiträge zur Vaccineimmunität*. Vf. hat am Kaninchen experimentiert und kommt zu folgenden Ergebnissen: Durch Impfung der Haut wird eine über viele Monate sich erstreckende Hautimmunität erzielt. Die Impfung der Hornhaut führt zu deren Immunität. Subcutane Impfung führt ebenfalls zur Immunität der Haut, aber nicht zu vollkommener Immunität der Hornhaut. Impft man die Hornhaut des Kaninchens punktförmig, so ist das Ergebnis totale Immunität. Die Immunität der Hornhaut wird auch durch Hautimpfung herbeigeführt. Doch tritt sie viel später auf u. in schwächerem Maße als die allgemeine Immunität. Der Grad der allgemeinen Immunität bedingt anscheinend den Grad der Hornhautimmunität. Durch Impfung der Hornhaut kann allgemeine Immunität hervorgerufen werden. Der Erfolg hängt offenbar von der Stärke der Rk. (Keratitis = Hornhautentzündung) ab; darum wirkt beiderseitige Hornhautimpfung besser als einseitige. Bei Impfung nur einer Hornhaut wird nur schwer die Immunität der anderen erzielt. Ziemlich regelmäßig treten nach Immunität, die durch Haut-

impfung erzielt wurde, antivirulente Substanzen im Blute auf. Das gleiche ist nach Hornhautimpfung der Fall; doch treten die viruliciden Stoffe weniger regelmäßig auf und sind weniger wirksam als nach Hautimpfung. Revaccination durch die Haut bedingt erneut ein stark virulicides Serum. In einem Falle wurde Vererbung der Immunität beobachtet. Die viruliciden Antikörper sind von wesentlicher Bedeutung bei der Vaccineimmunität. Eine Sonderstellung nimmt die Hornhaut nicht ein, wie bisher angenommen wurde. Der Gehalt des Blutes an viruliciden Stoffen ist nicht immer parallel der Immunität des Tieres. Durch Revaccination findet eine Steigerung der Immunität statt, da es durch sie zu einer erheblichen Anreicherung der Antikörper kommt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 32. 481—537. 20/10. [18/3.] 1921. Bern, Inst. zur Erforsch. d. Infektionskrankheiten.)

RAWITZ.

C. Levaditi und S. Nicolau, *Die Immunität in den neurotrophen Ektodermosen*. Wie Vff. mit HARVIER gezeigt haben (C. r. soc. de biologie 85. 287; C. 1921. III. 1438), besitzen das Ultravirus der Encephalitis u. seine herpeserzeugende Varietät Affinitäten für die Hornhaut, das Zentralnervensystem u. auch für das Hautepithel. Sowohl von der Hornhaut her als von der Oberhaut kann man durch Impfung eine Immunisierung des Gehirns erreichen, nicht aber mit Sicherheit von Hornhaut zu Epidermis und umgekehrt. Jene Immunisierung kommt nicht auf humoralem Wege zustande, sondern durch zunächst erfolgende Infektion des Gehirns. Nachdem nunmehr auch die Tollwut den neurotrophen Ektodermosen eingereicht werden kann, wird zu untersuchen sein, ob auch gegen sie Schutzimpfung auf dem Wege der Hornhaut oder der Epidermis möglich ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 794 bis 797. 2/11.* 1921.)

SPIEGEL.

Gustav Stümpke, *Über Ulcus molle-Vaccine*. Aus Ulcus molle-Material wurden Kulturen auf Blutagarplatten angelegt und aus diesen eine Vaccine hergestellt, die sich bei Behandlung von Ulcera mollia gut bewährt hat. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1331. 3/11. 1921. Hannover-Linden, Dermatol. Stadtkrankenhaus II.)

BORINSKI.

Roger Korbsoh, *Die Gruber-Widalsche Reaktion, Cholelithiasis und Pyelitis*. Sowohl bei der Cholelithiasis (bezw. Cholecystitis) wie bei der Pyelitis fällt die GRUBER-WIDALSche Rk. im Sinne einer Gruppenagglutination in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle positiv aus. Sie ist deshalb mit Vorteil zur Stellung der Diagnose dieser Erkrankungen heranzuziehen. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1059 bis 1060. 8/9. 1921. Breslau, Allerheiligen-Hosp.)

BORINSKI.

Emil Epstein und Fritz Paul, *Zur Theorie der Meinicke-Reaktion*. (Dritte Modifikation). Entgegen der Ansicht von BAUER und NYIRI (Wien. klin. Wchschr. 34. 427; C. 1921. III. 1215) vertreten Vff. ihren früheren Standpunkt, daß die serologischen Luesrkk. kolloidale Rkk. darstellen. (Wien. klin. Wchschr. 34. 546—48. 10/11. 1921. Wien, RUDOLF-Spital; FRANZ JOSEF-Spital.)

BORINSKI.

R. Bauer und W. Nyiri, *Zur Theorie der Meinicke-Reaktion*. (Dritte Modifikation.) Entgegnung auf die Ausführungen von EPSTEIN und PAUL (Wien. klin. Wchschr. 34. 546; vorst. Ref.) (Wien. klin. Wchschr. 34. 548—49. 10/11. 1921. Wien, Krankenhaus Wieden.)

BORINSKI.

S. Bayne-Jones und D. Wright Wilson, *Spezifische Immunreaktionen von Bence-Joneschen Eiweißkörpern*. Durch kreuzweise Präcipitations-, Komplementbindungs- und Anaphylaxieverss. ergab sich, daß BENGE-JONESsche Eiweißkörper verschiedener Herkunft untereinander und mit denen des Blutserums nicht identisch sind. (Proc. of the soc. f. exp. Biol. and Med. 18. 220—22. 1921. Baltimore, JOHNS HOPKINS med. school; Ber. ges. Physiol. 9. 448. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

George M. Mackenzie und Louis B. Baldwin, *Beobachtungen über die spezifische Erschöpfung von Hautreaktionen*. Eine Reihe von Hautrkk. nach intrakutaner Einverleibung des wirksamen Agens geht in Form einer Urticaria mit Ödem vor sich,

tritt rasch ein, um schnell, ohne Hinterlassung dauernder Schädigungen wieder zu verschwinden. Diese Rkk., die bei überempfindlichen Personen auftreten, werden als anaphylaktische Erscheinungen gedeutet. Den Vff. ist nun die Erzeugung einer spezifischen Antianaphylaxie gelungen. Wenn sie mit einem Antigen in bestimmter Konz. vorbehandelten, so blieb die vorbehandelte Stelle längere Zeit (bis zu 3 Tagen) unempfindlich gegen eine erneute Injektion, während andere Hautpartien nach wie vor empfindlich blieben. Die Histaminrk., die klinisch ähnlich wie die Überempfindlichkeitsrk. verläuft, läßt sich durch gleichartige Vorbehandlung nicht aufheben. Ein Beweis, daß diese Rk. nicht wie die anderen auf der Wrkg. eines Antigens beruht. (Proc. of the soc. f. exp. Biol. and Med. 18. 214—17. 1921. New York, Columbia Univ.)

SELIGMANN.**

Julia T. Parker, *Die antigenen Eigenschaften von Ragweedpollen*. Nach wochenlanger Behandlung von Meerschweinchen mit Ragweedpollen, die eine heftige Erkrankung hervorrufen, wurde der überlebende Uterus von spezifischer Überempfindlichkeit gefunden. (Proc. of the soc. f. exp. Biol. and Med. 18. 237 bis 240. 1921. New York, Columbia Univ.; Ber. ges. Physiol. 9. 458. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

R. Novoa Santos und J. Arijon Gende, *Die elektrische Leitfähigkeit von Blutserum und Harn unter normalen und pathologischen Bedingungen*. Nach Abbindung der Ureteren, einseitiger Nephrektomie oder bei Aloinnephritis bei Tieren, sowie bei nephropathischen und urämischen Menschen ändert sich die Leitfähigkeit des Serums kaum, während diejenige des Harns zunimmt. Der hämorrhale Index (Verhältnis der Leitfähigkeit von Harn zu der des Serums) erhöht sich also. Nur bei klinisch gesunden Schwangeren ist die Leitfähigkeit des Serums beträchtlich erhöht. (Siglo med. 68. 501—2. 1921; Ber. ges. Physiol. 9. 408. Ref. FARKAS.) Sp.

Eskil Kylin, *Hypertonie und Zuckerkrankheit*. Vorläufige Mitteilung. Bei Diabetesskranken unter 40 Jahren scheint sich der Blutdruck in der Regel innerhalb der n. Werte zu halten, bei älteren in der Regel gesteigert zu sein. Bei Hypertonikern findet man zuweilen verminderte Toleranz für Kohlenhydrate, erhöhter Zuckergehalt des Blutes wurde nur in 1 von 15 darauf untersuchten Fällen gefunden. Auch Blutunterss. weisen darauf hin, daß Diabetes und Hypertonie in einem inneren Zusammenhange, etwa als Folgeerscheinungen eines und desselben innersekretorischen Krankheitsprozesses, stehen dürften. (Zentralblatt f. inn. Med. 42. 873—77. 12/11. 1921. Göteborg [Schweden].)

SPIEGEL.

J. de Haan und S. van Creveld, *Über die Wechselbeziehungen zwischen Blutplasma und Gewebeflüssigkeiten, insbesondere Kammerwasser und Cerebrospinalflüssigkeit. I. Der Zuckergehalt und die Frage des gebundenen Zuckers*. Über die Vers. wurde inhaltlich bereits früher (vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 1238; C. 1921. III. 1257) berichtet. (Biochem. Ztschr. 123. 190—214. 25/10. [19/7.] 1921. Groningen, Physiol. Inst. d. Univ.) GROSZFIELD.

6. Agrikulturchemie.

G. de Angelis d'Ossat, *Die Löslichkeit des Leucits im Ackerboden*. Eingehende Besprechung der Lösungsvorgänge bei der Behandlung von leucithaltigem Eruptivgestein mit W. Die Ansichten des Schrifttums, ob hierbei kolloidale oder echte Lsgg. auftreten, lassen sich noch nicht eindeutig klären. Auf jeden Fall wird der K₂O-Gehalt des Leucits von K₂O-liebenden Pflanzen, wie Leguminosen und Oliven, gut ausgenutzt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. I. 379—83. 19/6. [6/2.] 1921.)

GRIMME.

Robert M. Salter, *Organische Stoffe in Böden*. Es wird zusammenfassend ihre große Bedeutung für die Fruchtbarkeit der Böden, insbesondere zum Anbau von Zuckerrüben und Zuckerrohr, erörtert. Wirksame Bodenbearbeitung strebt im

allgemeinen dahin, einen Überschuß an leicht zersetzbaren organischen Stoffen zu geben und solche Bedingungen im Boden zu schaffen, die den Zerfall der organ. Stoffe befördern. (Sugar 23. 559—60. Okt. 1921. Ohio State University.) RÜHLE.

A. E. Vinson, *Behandlung unfruchtbarer Böden*. Vf. erörtert die Ursachen für die Unfruchtbarkeit von Böden, die auf besonderer physikalischer Beschaffenheit des Bodens oder in seiner chemischen Zus. oder beiden Fehlern zusammen beruhen können, u. gibt Mittel zur Abhilfe an, soweit solche bekannt sind. Fehler in der chemischen Zus. können vielfach auf den Mangel an einem wesentlichen Bestandteil zurückgeführt werden, öfter noch aber auf einen übermäßigen Gehalt an l. Bestandteilen; Böden letzterer Art werden „Alkaliböden“ genannt; enthalten sie Na_2CO_3 oder NaHCO_3 „Schwarzalkaliböden“. (Sugar 23. 564—66. Okt. 1921. University of Arizona.) RÜHLE.

Sortenverbesserung von *Erdnüssen in Nigeria*. Anbauverss. mit Erdnüssen aus China, Gambia und Zaria. Durch geeignete Kulturmethoden läßt sich das Verhältnis zwischen Schalen und Erdnüssen verbessern, der Ölgehalt steigt, während die SZ. des Öles fällt. (Bull. Imperial Inst. Lond. 19. 132—40. 1921.) GRIMME.

O. Dafert und F. Thoma, *Der Einfluß verschiedener Düngung auf den Gehalt des Senfs an Senföl*. Die Vers.-Ergebnisse der in den Jahren 1919 und 1920 ausgeführten Vegetationsvers. zeigten ein großes N-Bedürfnis des Senfes, welches beim schwarzen Senf noch mehr in Erscheinung trat als beim weißen Senf. Die N-Wrkg. beruht jedoch nicht in einer einseitigen Erhöhung des Gehaltes der Pflanzen an ihren Wertbestandteilen, sondern in der Vermehrung der grünen Substanz überhaupt. Die größte Schwankung im Gehalte an Allylsenföl war 15,8%. Man wird daher überraschend große Steigerungen des Gehaltes an Allylsenföl kaum erwarten dürfen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Weaen Deutsch-Österr. 24. 1—10. 1921. Komitee zur staatl. Förderung der Kultur der Arzneipflanzen.) BERJU.

E. Wechler, *Über Mergeln*. Eine nicht zu feine Mahlung des Kalksteins verhindert eine Übersättigung des Bodens mit Kalk. (Tonind.-Ztg. 45. 1119. 22/10. 1921.) WECKE.

Paul Liechti und Ernst Ritter, *Über Wiesendüngung mit Gülle unter besonderer Berücksichtigung des Gülleenstickstoffs bei der Grünfüttererzeugung*. Aus den vorliegenden Verss. über die Verwertung des Gülleen-N. bei der Grünfütterdüngung werden als Hauptergebnisse folgende Tatsachen festgestellt: Wegen der durch NH_3 -Verdunstung entstehenden großen Verluste ist eine in Betracht kommende N-Wrkg. nur bei Verabreichung verhältnismäßig sehr großer Güllemengen zu erwarten. Damit die hiermit in den Boden gelangenden K-Mengen verwertet werden können, ist die Beigabe großer Mengen P_2O_5 erforderlich. Eine Kalkung des Bodens bewirkt nicht nur eine Qualitätsverbesserung des Futters und Steigerung seines Ca-Gehaltes, sondern auch eine bedeutende Erhöhung der Erträge bei der Güllendüngung. Durch eine bloße K-P-Düngung lassen sich nicht annähernd so hohe Erträge erzielen wie mit großen Güllengaben mit genügenden P_2O_5 -Mengen. Die Güllendüngung hatte ein Zurückdrängen des Kleebestandes zur Folge, ohne indessen den Eiweißgehalt des Futters zu erniedrigen. (Sonder-Abdruck aus dem Landw. Jahrbuch der Schweiz 1921; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 50. 403—6. Nov. 1921. Ref. RICHTER.) BERJU.

M. Gerlach, *Über den Einfluß der Düngung und Standweite auf den Ertrag und die Zusammensetzung der Zuckerrüben*. Durch die Rübendüngungsverss. des Vfs. wird gezeigt, daß auch unter den jetzigen Verhältnissen die Anwendung der künstlichen Düngemittel neben Stalldünger und ohne diesen zu Zuckerrüben im allgemeinen lohnend ist. 50 bis 80 kg. Salpeter-N. neben Stallmist erbringen 48 bis 102 dz Mehrertrag pro ha, bei Zuckerrüben in zweiter Tracht 66—131 dz CaCN_2 wirkt um 20 bis 30% geringer als Salpeter N. Die Ammoniak- und neueren

Ammoniakalpeterdünger liefern vor dem Drillen gegeben, annähernd dem Salpeter gleichkommende Mehrerträge. 100 kg Kali erbrachten 12—40 dz je ha Mehrerträge mit animalischen Dünger 34—64 dz. Auf die Zus. der Rüben üben die Mineralsalzdüngungen nur wenig Einfluß; günstig wirken Stallmist und Gründüngung. Zur Förderung der Maschinenarbeit beim Verhacken dürfte es nach Vf. unbedenklich sein, die Reihenentfernung von 40 auf 47 bis 48 cm zu vergrößern, ohne hierdurch die Zus. und den Ertrag der Zuckerrüben zu schädigen. (Blätter für Zuckerrübenbau 28. 123—29. 1921. Frankfurt a. O.; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 50. 408—10. Nov. 1921. Ref. G. METGE.) BERJU.

A. Cobenzl, *Kieselfluorsalze*. Vf. bespricht die Verwendung von *Kieselfluorsalzen* zur *Ungeziefervertilgung*. Zum *Nachweis* dient der Nd. von $\text{Si}(\text{OH})_2$ an einer nassen Glasplatte, die man über das Gefäß legt, in der man das Salz mit H_2SO_4 übergießt; auch kleine Mengen sind an einem Belag zu erkennen. Gelatinelsgg. werden durch Kieselfluorsalze vor dem Schimmeln geschützt. (Chem.-Ztg. 45. 1116. 17/11. 1921. Nußloch bei Heidelberg.) JUNG.

Werner Gabel, *Über die Verwendung von Quecksilbersalzen zur Saatgutbeize*. Vf. behandelt die *Saatgutbeize* mit komplexen *Hg-Salzen* und bespricht die im Handel befindlichen Präparate. (Ztechr. f. angew. Ch. 34. 587—88. 25/11. [12/11.] 1921.) JUNG.

K. Stöhr, *Über das Verhalten von Gerstensorten gegen Heißwasserbeize*. Prüfung der verschiedenen Heißwasserbeizverff. zur Bekämpfung des Gerstenflugbrandes (*Ustilago nuda*) und deren Einw. auf verschiedene Gerstensorten und Unterss. über den Einfluß der Beschaffenheit des Keimbettes auf das behandelte Saatgut. (Landw. Ztg. 70. 384—95. 1/10. und 15/10. 1921. Leonberg/Württbg.) BERJU.

E. B. Hart und G. C. Humphrey, unter Mitwirkung von J. H. Jones, *Können „heimische Rationen“ Erweißstoffe von geeigneter Qualität und Quantität für hohe Milchproduktion bieten?* III. (II. vgl. Journ. Biol. Chem. 44. 189; C. 1921. II. 102.) Die Erhaltung von N-Gleichgewicht und hoher Milchproduktion gelang auch mit einer Kost, die aus Gerste oder Mais unter Ergänzung mit Maissauerfutter und Alfalfahen bestand, nicht aber mit ebenso ergänztem Hafervollkorn. Für praktische Verwendung würde wohl die Hälfte des Maises oder der Gerste durch Hafer ersetzt werden können. (Journ. Biol. Chem. 48. 305—11. Okt. [25/7.] 1921. Madison, Univ. of Wisconsin.) SPIEGEL.

F. Bibliographie.

- Anden, H. A., Sulphur and sulphur derivatives. London 1921. 8. (3 a.)
 Bavink, B., Ergebnisse u. Probleme der Naturwissenschaft. Eine Einführung in die moderne Naturphilosophie. 2., neubearbeitete Auflage. Leipzig 1921. gr. 8 mit 65 Abbildungen. Mark 63.
 Besson, A., Technique microbiologique et sérothérapique. Tome 2: Technique speciale. Paris 1921. gr. in 8. 390 pg. avec figures. (Fr. 24.)
 Tome 1: Technique générale. (Fr. 18.)
 Block, B., Die sieblose Schleuder, zur Ausscheidung von Sink- u. Schwebestoffen aus Säften, Laugen, Milch, Blut, Serum, Lacken, Farben, Teer, Öl, Hefewürze, Papierstoff, Stärkemehl, Erzschlamm, Abwässern. Theoretische Grundlagen und praktische Ausführungen. Leipzig (Monogr. chem. Apparat. H. 4) 1921. gr. 8. 271 SS. mit 131 Abbildungen. Mark 72.
 Bollert, K., EINSTEIN'S Relativitätstheorie u. ihre Stellung im System der Gesamterfahrung. Dresden 1921. gr. 8. VII u. 70 SS. mit Figuren. Mark 12.