

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Satyendra Ray, *Über zwei Schwierigkeiten bei der Erklärung der Photophoresis als Radiometrie Wirkung.* Die BROWNSche Bewegung der Rotation berechnet sich aus dem Photophoreseverv. unwahrscheinlich hoch. Zur Temp.-Definition muß man Annahmen machen, die die Anwendbarkeit von allen auf die stationäre Wärmeleitung begründeten Theorien stark einschränken. (Ann. der Physik [4] 66. 71—72. 27/10. [1/7.] 1921. London, Univ. College.) BYK.

E. Rutherford und J. Chadwick, *Die künstliche Spaltung von leichten Elementen.* (Vgl. RUTHERFORD, Proc. Royal Soc. London. A. 97. 374; C. 1920. III. 610.) Die Szintillationen der aus  $N_2$  erzeugten H-Atome waren bei den früheren Verss. so schwach, daß nicht mit Sicherheit zu unterscheiden war, ob ihre Reichweite sich von derjenigen unterschied, die durch  $\alpha$ -Strahlen aus elementarem  $H_2$  erzeugte H-Atome besitzen. Vf. haben seither die Einrichtung für mkr. Beobachtung der Szintillation soweit verbessert, daß jetzt die größere Reichweite von H aus  $N_2$  gegenüber den H-Teilchen aus  $H_2$  festgestellt werden konnte. Die Reichweite beträgt im ersten Falle 40, im zweiten 29 cm. Danach stammen die H-Teilchen aus  $N_2$  sicher nicht aus etwaigen Verunreinigungen des  $N_2$  mit  $H_2$  oder H-haltigen Verb. Dadurch war zugleich eine einfache Methode gefunden, um zu entscheiden, ob andere Elemente als N Teilchen langer Reichweite unter der Wrkg. von  $\alpha$ -Strahlen emittieren. Schaltet man zwischen dem emittierenden Material und dem Schirm mehr als 29 cm Luft oder ein anderes ebenso stark absorbierendes Medium ein, so sind die Resultate jedenfalls von der Anwesenheit von  $H_2$  oder H-Verb. unabhängig. So wurde gefunden, daß außer N auch B, F, Na, Al und P Teilchen von Reichweiten zwischen 40 u. 90 cm in Luft abgeben. Um die direkte Wrkg. der  $\alpha$ -Strahlen der Quelle auf das Auge des Beobachters zu vermeiden, wurde ein spezielles Mikroskop konstruiert, worin das Licht nach Durchsetzen des Objektivs um einen rechten Winkel mittels eines total reflektierenden Prismas gedreht wurde. Um die  $\gamma$ -Strahlwrkg. auf den ZnS-Schirm herabzusetzen, ist es ferner nötig, eine dünne und fein gepulverte Schicht zu benutzen. Benutzt man ein starkes Magnetfeld zur Ablenkung der  $\beta$ -Strahlen, so kann man die Szintillationen eines Ra-C Präparates, das mit 20 mg Ra äquivalent ist, in nur 2,5 cm Entfernung vom Schirm zählen. Zwei Zähler waren abwechselnd je eine Minute beschäftigt. Das betreffende Material war mit das Oxyd des betreffenden Elementes, das im Vakuum erbitzt worden war. Das Gefäß wurde dauernd von einem Strom reinen  $O_2$  durchspült, um die Teilchen großer Reichweite aus dem atmosphärischen  $N_2$  auszuschalten. Durch Glimmerschirme wurde dafür gesorgt, daß die H-Teilchen einer absorbierenden Schicht entsprechend 32 cm Luft exponiert wurden. Bei Einschaltung einer Schicht von Paraffinwachs in Dicke von 25  $\mu$  oder eines Gasgemisches von  $CO_2$  und  $H_2$  ließen sich, wie zur Kontrolle festgestellt wurde, keine Teilchen von einer Reichweite von mehr als 29 cm Luft finden. Während sich bei den genannten Elementen Teilchen größerer Reichweite feststellen ließen, fehlten solche bei Li, Be,  $CO_2$ ,  $O_2$ , Mg, Si, S,  $SO_2$ ,  $MgCl_2$ , KCl, CaO,  $Ti_2O_3$ ,  $MnO_2$ , Fe, Cu, Sn, Ag, Au. Es bleibt dahingestellt, ob eines dieser Elemente oder Verb. Teilchen von weniger als 32 cm Reichweite abgibt. Bei den Verss. über  $N_2$  wurde die  $\alpha$  Strahlenquelle 3,5 cm vom ZnS-Schirm aufgestellt und



trockene Luft durch den App. getrieben. Die Teilchenzahl auf dem Schirm wurde nach Durchgang durch Glimmerschichten von verschiedenem Absorptionsvermögen festgestellt. Die Teilchenzahl wird als Funktion der absorbierenden Luftschicht aufgetragen. Bei geringeren absorbierenden Schichten überwiegen die auch in  $H_2$  in Freiheit gesetzten H-Teilchen. So ist bei einer Schicht von 12 cm Luft die Teilchenzahl in  $N_2$  weniger als die Hälfte derjenigen in  $H_2$ - $CO_2$ -Gemischen. Ein Leervers. wurde mit reinem  $O_2$  gemacht, wobei schwache Szintillation auftrat, die wohl von Verunreinigung des  $O_2$  mit ein wenig  $H_2$  herrührte. Die Teilchen aus Al sind weit durchdringender als die aus  $N_2$ . Eine Reihe von Verss. diente dazu, den Einfluß der Geschwindigkeit der  $\alpha$ -Strahlen auf die Reichweite der entstehenden H-Strahlen festzustellen. Dabei wurden folgende verschiedene  $\alpha$ -Strahlenquellen benutzt. 1. Nd. von ThC, erhalten durch Eintauchen einer Ni-Scheibe in eine starke Radiothorium-Lsg.; die Strahlung ist komplex und besteht zu  $\frac{1}{3}$  aus solcher von 8,6 cm, zu  $\frac{1}{3}$  von 5,0 cm Reichweite. 2. RaB + RaC mit Strahlen von 7 cm Reichweite, erhalten durch Exposition einer Messingscheibe gegen Ra., Emanation. 3. wurden  $\alpha$ -Strahlenquellen von 6 und 4,9 cm Reichweite erhalten, indem man Ag oder Au-Folien von 1 cm u. 2,1 cm Bremskraft über einer RaB + C-Schicht exponierte. Die Zahl der am Schirme beobachteten Teilchen nimmt rasch mit der Geschwindigkeit der Strahlen zu. Die Reichweiten der  $\alpha$ -Teilchen sind namentlich auf Grund der Verss. an Al nahezu denjenigen der erzeugten H-Teilchen proportional. Im allgemeinen haben die H-Teilchen überwiegend die Richtung der  $\alpha$ -Teilchen. Bei Al ist aber die Richtung der letzteren nahezu unabhängig von derjenigen der  $\alpha$ -Teilchen. Wenn auch für andere Elemente die Strahlen großer Reichweite nicht wie die aus  $N_2$  direkt als H-Strahlen bisher identifiziert worden sind, so ist das doch jedenfalls sehr wahrscheinlich. H-Atome werden nur aus Elementen mit einem At.-Gew.  $4n + 2$  oder  $4n + 3$  erhalten, wobei  $n$  eine ganze Zahl ist, nicht aber aus Elementen vom At.-Gew.  $4n$  wie C oder O. Dies wird verständlich, wenn man annimmt, daß die Atome der Elemente aus He- und H-Kernen aufgebaut sind, wobei sich im Fall  $4n$  die Zahl der H-Kerne auf Null reduziert. Die H-Atome werden als Satelliten des Hauptkerns angesehen. Die Geschwindigkeit der ausgesandten H-Kerne steht in keinem einfachen Verhältnis zu der Ordnungszahl des Atoms. Das seitens des  $\alpha$ -Teilchens auf einen H-Satelliten übertragene Moment hängt von der Geschwindigkeit des H-Satelliten in seiner Bahn, bezw. der Innigkeit seiner Bindung an den Zentralkern und von der Nähe des Satelliten am Zentralkern ab. Die Unmöglichkeit, H-Atome aus Elementen von größerem At.-Gew. als P zu erzeugen, hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß hier die Bindung zwischen Zentralkern und Satellit zu eng ist. Auch aus den leichteren Elementen werden etwa nur  $\frac{1}{30}$  der Zahl von H-Atomen erzeugt wie aus molekularem  $H_2$ . Für den Mechanismus der Ablösung des H-Kerns ist vor allem auf die Tatsachen Rücksicht zu nehmen, daß die Geschwindigkeiten der  $\alpha$ -Teilchen und des H-Kerns einander nahezu proportional sind und daß bei Al die H-Kerne nach allen Seiten entweichen. Die Energie des H-Kerns ist im Falle des Al 1,13 bis 1,40 derjenigen des  $\alpha$ -Teilchens und muß daher zum Teil bei der Aufspaltung der Atome frei werden. Vf. deutet graphisch die Art der Zusammenstöße zwischen den  $\alpha$ -Teilchen und den H-Kernen an, die zu H-Emission in der gleichen und der entgegengesetzten Richtung der auftreffenden Teilchen führen. Im Fall des Al gilt für den H-Kern und das  $\alpha$ -Teilchen Erhaltung der Energie nur, wenn man zugleich die Energie des Zentralkerns berücksichtigt. Unter der Annahme der Gültigkeit des Satzes von der Erhaltung des Momentes läßt sich unter gewissen Annahmen die Verteilung der Energie nach dem Zusammenstoß auf H-Atom, Kern und  $\alpha$ -Teilchen berechnen. Bei gleicher Richtung von H und  $\alpha$ -Teilchen erhält man bezw. 1,404, 0,07, 0,036 der ursprünglichen Energie des  $\alpha$ -Teil-



chens als kinetische Energien. Der Energiezuwachs stammt aus dem Kern. Für entgegengesetzte Richtung von H-Atom und  $\alpha$ -Teilchen sind die entsprechenden Zahlen 1,13, 0,24, 0,036. Im Falle des Al setzen nur 2 Teilchen auf 1 Million ein schnelles H-Teilchen in Freiheit. An einen direkten Nachweis des etwa in einem Jahre aus Al oder N<sub>2</sub> in Freiheit gesetzten H<sub>2</sub> ist unter diesen Umständen nicht zu denken. Die Auffassung der H-Teilchen als Satelliten im Kern involviert eine positive Anziehung zwischen den H<sup>+</sup>-Teilchen und dem positiv geladenen Kernrest. Eine derartige Umkehrung des COULOMBSchen Gesetzes in Größenordnungen des Kerndurchmessers erscheint nicht unmöglich.  $\alpha$ -Teilchen unterhalb 5 cm Reichweite scheinen auch aus Al kein H in Freiheit zu setzen. Die Potentialdifferenz, die erforderlich ist, um einem Elektron die gleiche Energie wie dem  $\alpha$ -Teilchen zu geben, ist von der Größenordnung von 6 Millionen Volt für Al. Zur Befreiung eines Elektrons aus dem K-Ring gehören bei Al nur 2200 Volt. Auch unter Berücksichtigung der Relativitätskorrektion dürfte das At.-Gew. des H-Satelliten in N nicht merklich von dem des freien H-Kerns verschieden sein. Ist N aus C, zwei H-Satelliten und einem Elektron aufgebaut, so kommt man für N zum At.-Gew. 14,016. Mit Hilfe der ASTONschen M. Strahlen dürfte sich entscheiden lassen, ob das wahre At.-Gew. des N diesem Werte näher liegt als der ganzen Zahl 14. Philos. Magazine [6] 42 809—25. November [11/8.] 1921. Cambridge, Cavendish Lab.)

BYK.

**Maximilian C. Neuburger**, *Atom und Molekeln*. Elementare Darst. der DALTONSchen Atomtheorie, des periodischen Systems der Elemente nach DÖBEREINER und J. B. RICHTER, MENDELEJEFF und der PROUTSchen Hypothese des Wasserstoffs als Urmaterie. (Neueste Erfindungen 48. 194—97. 1921. Wien.) NEIDHARDT.

**J. de Boissoudy**, *Die Hauptprinzipien chemischer Klassifikation*. Vf. gibt eine Valenztheorie, die der Bedeutung der klassischen Wertigkeitszahlen und den WERNEESchen Koordinationszahlen in gleicher Weise gerecht zu werden sucht. Er unterscheidet symmetrische und ionogene Valenzbetätigung. Bei letzterer entspricht jeder positiven Hauptvalenz eines Atoms eine negative Nebenvalenz und umgekehrt. Es können sich nur Hauptvalenzen untereinander und Nebenvalenzen untereinander verbinden. Die Nebenvalenzen können frei bleiben, doch wird die ionogene Hauptvalenz verstärkt, wenn die Nebenvalenzen abgesättigt sind. Der Charakter der Hauptvalenz eines Atoms hängt von dem Atom ab, mit dem es sich verbindet. Wertigkeitszahl im alten Sinne ist die Summe der symmetrischen und Hauptvalenzen, Koordinationszahl die Summe aller überhaupt betätigten Valenzen. Die Vorstellungen werden belegt besonders an Fluoriden, Ammoniumsalzen, Oxyden, Hydroxyden u. Oxoniumsalzen u. an den Komplexsalzen der Schwermetalle. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 32. 498—508. Sept. 1921.)

WOHL

**A. C. D. Rivett**, *Graphische Darstellung gewisser heterogener Gleichgewichte*. Es wird gezeigt, daß in der üblichen Darst. des Gleichgewichtes von festen Körpern mit ihren Legg. u. Mischungen, bezw. der Darst. des F. von Legierungen als Funktion ihrer prozentuellen Zus., die Löslichkeit der festen Phasen ineinander nicht berücksichtigt ist. Es werden die Diagramme angegeben, welche man bei Berücksichtigung erhält. (Chem. News 123. 251—52. 11/11. [2/9.] 1921. University of Melbourne.) MARK.

**Wa. Ostwald**, *Homogenität und Dispersität*. Ob der Begriff der GIBBSschen Phase auf ein System anwendbar ist, hängt von dem Grade der Dispersität ab, dessen Maß die „spezifische Oberfläche“  $O$  ist. Neben  $O_1 = S(c)/S(a)$  und  $O_2 = S(c)S(b)$  (WO. OSTWALD) führt Vf.  $O_3 = S(c)/(d)$  ein. [ $S(c)$  = Oberfläche,  $S(a)$  = Volumen aller dispersen Teilchen des Systems,  $S(b)$  = Volumen des Dispersionsmittels,  $d$  = Gesamtvolumen des Systems]. Es gilt  $1/O_1 + 1/O_2 = 1/O_3$ . Vf. schlägt für  $1/O$ , das die Masse der Belegung der Grenzfläche darstellt, das Wort



*Kontinenz* vor und unterscheidet Teilchen-, Dispersionsmittel- u. Systemkontinenz. (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 155—59. 25/10. [2/9.] 1921. Tanndorf.) WOHL.

Robert N. Pease, *Eine Analyse der Molekularvolumina vom Standpunkt der Lewis-Langmuirschen Theorie des Molekularbaues*. Aus der LEWIS-LANGMUIRSCHEN Theorie (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 762. 41. 868; C. 1916. II. 535. 1919. III. 360) folgt, daß verschiedene Atome oder Atomgruppen, die allein als Molekeln existieren oder die Kernatome von Verb. bilden, als Ganzes die gleiche Anzahl und Anordnung der Elektronen besitzen können, so daß sie sich nur durch die Größe u. durch die Verteilung der Ladungen auf den positiven Kernen der Atome unterscheiden. Derartige Verb. u. Gruppen nennt LANGMUIR Isostere. Aus dem Vergleich der aus den kritischen Daten berechneten Molekularvolumina einer größeren Anzahl von Verb. u. Elementen gelangt Vf. zu dem Ergebnis, daß tatsächlich isostere Molekeln u. Kernatome in H-Verb. das gleiche Volumen haben. Das Molekularvolumen dieser Verb. hängt dabei mehr von der Anzahl und von der Verteilung der die positiven Atomkerne umgebenden Elektronen, als von den auf den Kernen haftenden Ladungen, d. h. von der besonderen Art der in Betracht kommenden Atomarten, ab. Die Kerne der C-, N- und O-Atome in  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  haben, wie gezeigt wird, dasselbe Volumen. Die Volumina der C-Atome im  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  u.  $\text{C}_2\text{H}_2$  sind um so größer, je gesättigter die KW-stoffe sind; das Gleiche gilt für Bzl. und Cyclohexan; die Atomvolumina wachsen also mit der Anzahl der verteilten Elektronenpaare. Elementarer  $\text{N}_2$  u. CO haben wahrscheinlich die normale oder die  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Struktur und nicht die von LANGMUIR angenommene kondensierte Struktur. Weiter erörtert Vf. die mutmaßliche Struktur des NO u. betrachtet die Molekularvolumina der Edelgase vom Standpunkt der LEWIS-LANGMUIRSCHEN Theorie aus. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 991—1004. Mai. 16/2.] 1921. Princeton [N. Y.], Lab. f. physik. Chemie d. Princeton-Univ.) BÖTTGER.

E. Stiasny, *Über Adsorptionserscheinungen*. Vf. bespricht die bisherigen Adsorptionstheorien und kommt zu dem Schluß, daß unsere heutigen Kenntnisse über Adsorptionsvorgänge noch ungenügend sind. (Collegium 1921. 453—58. 5/11. 1921.) LAUFFMANN.

J. Steph. van der Lingen, *X-Strahlen- und Infrarotuntersuchungen über die Molekularstruktur der flüssigen Krystalle*. Zur Unters. mit Röntgenstrahlen wurde p-Azoxyanisol in dünner Schicht zwischen zwei Glimmerplatten geschmolzen und erstarren gelassen. Durch Kontrollaufnahmen nach dem LAUE-Verf. mit den Glimmerplatten allein konnte das in Abzug gebracht werden, was auf dem Bild durch Glimmer erzeugt war. Die erstarrte Schmelze erwies sich aufgebaut aus Krystallen von etwa 1 mm Durchmesser. Auch im plastischen Zustand ließ sich noch ein Raumgitter nachweisen. Das Infrarotspektrum des festen, des anisotrop fl. u. des amorph fl. p-Azoxyanisols und der p-Azoxycinaminsäure erwies sich als das gleiche. Atomumlagerungen haben also beim Schmelzen nicht stattgefunden. (Journ. Franklin Inst. 192. 511—14. Okt. [6/7.] 1921. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) LIESEGANG.

H. T. F. Rhodes, *Der Hydroxylyring*. Ziel der Arbeit ist, die Konst. der Hydrate zu bestimmen und zwar sowohl der krystallwasserhaltigen Salze als auch der wahren Hydrate. Auf Grund der Tatsache, daß trockenes  $\text{NH}_3$  auf das Pentahydrat des  $\text{CuSO}_4$  unter B. einer Verb.  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  einwirkt, wird die Struktur dieses Hydrates abgeleitet, woraus dann auf andere Hydrate geschlossen wird; sie lassen sich ihrer Konst. nach in 4 Gruppen einteilen. (Chem. News 123. 249—50. 11/11. 1921.) MARK.

Humphrey D. Murray, *Die Chemie der Kolloide*. Gedrängter Überblick über das, was vom Wesen des kolloiden Zustandes bekannt ist. (Chem. News 123. 216—18. 21/10. 1921. Oxford, Christ Church.) LIESEGANG.



**Humphrey D. Murray**, *Die Koagulation von Kolloiden durch Elektrolyte.* (Vgl. Chem. News 123. 216; vorst. Ref.). LINDNER u. PICTON, SCHULZE, FREUNDLICH haben 3 ganz verschiedene Reihen für das Arsensulfid-Ausflockungsvermögen der Kationen aufgestellt. Der Dispersitätsgrad der Sole war wohl nicht gleich. Sind neben hochdispersen auch einige gröbere Teilchen vorhanden, so wirken letztere bei der beginnenden Flockung als Keime für die ersteren. Es genügen dann kleinere Elektrolytmengen. — Auch kolloide Lsgg. haben einen Sättigungspunkt, der sich darin äußert, daß Ausflockung beginnt, wenn man mit der Konz. zu hoch zu gehen versucht. — Bisher hat man bei den Ausflockungen durch Elektrolyten etwas zu wenig die Mitwirkung von Ionen beachtet, welche von vornherein zugegen waren. (Chem. News 123. 277—79. 25/11. 1921. Oxford, Christ Church.) LIES.

**F. V. v. Hahn**, *Die Kolloidchemie auf der Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft in Jena vom 14.—16. September 1921.* Bericht über die auf der Tagung gehaltenen Vorträge hinsichtlich kolloidchemischer Fragen. (Kolloid-Ztschr. 29. 217—26. Nov. 1921. Leipzig.) LIESEGANG.

**I. Traube und P. Klein**, *Kolloider Zustand schwerlöslicher und beschränkt-löslicher Stoffe in Wasser und anderen Lösungsmitteln sowie experimentelle Bestätigung von Gibbs Prinzip.* Ultramkr. Beobachtungen ergeben, daß sich Bzl.,  $\text{CCl}_4$ , Chlf., Anilin, Phenol,  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und viele andere Stoffe in W. so lösen, daß sie Submikronen erkennen lassen, also kolloid sind. Beim Übergang von in W. II. Stoffen wie NaCl aus der festen in die gel. Form bilden sich ebenfalls vorübergehend Submikronen in der konz. Lsg. Die vorangehende Oberflächenaktivität von K.-Ww., Halogenalkylen usw. bei stalagmometrischen Unterss. hängt zusammen mit deren grobdispersen Zustande. Führt man in TRAUBES Narkosetheorie an Stelle der Oberflächenaktivität die GIPPS-Positivität ein, so können die erhobenen Widersprüche als beseitigt angesehen werden. — Die Anreicherung der oberflächenaktiven Stoffe an der Grenzfläche Öl-W., Luft-W. und Lecithin-W. ließ sich ultramkr. zeigen. — Das hohe Adsorptionsvermögen an Kohle bei Kresol, Xylidin usw. ist auf den hochkolloiden Zustand der letzteren zurückzuführen. — Der Nachweis des kolloiden Zustandes der Lsgg. vieler Gifte ist auch von Bedeutung für die Erklärung der Wrkg. derselben auf die Zellen. (Kolloid-Ztschr. 29. 236—46. Nov. [27/7.] 1921. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) LIESEGANG.

**P. Klein**, *Über Flockung von Kolloiden durch Nichtleiter.* Negativ geladene Kolloide werden auch ohne Mitwrkg. geflockt durch oberflächenaktive Nichtleiter, wenn letztere in hochdisperser Form, z. B. gel. in Ä.-A. zugesetzt werden. Elektropositiv geladene Sole werden dadurch nicht geflockt. — Die Flockung einer Eiweißlg. durch Narkotica ist mindestens so lange irreversibel, als das Narkoticum an Eiweiß adsorbiert ist. Dies ist von Bedeutung für die schädliche Wrkg. der Narkotica. Die Flockung durch wl. oberflächenaktive Narkotica erfolgt wahrscheinlich in 2 Phasen: Erstens Dispersitätsverminderung durch gegenseitige Flockung von 2 Kolloiden. Zweitens Adsorption dieser größeren Teilchen an den ausgeschiedenen Tröpfchen des Nichtleiters. (Kolloid-Ztschr. 29. 247—50. Nov. [27/7.] 1921. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) LIESEGANG.

**Hedwig Walter**, *Messungen der Zähigkeit und Oberflächenspannung eines Emulsionskolloids.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 129. Abt. IIa. 709. 7/10. 1920. — C. 1921. I. 390.) BYK.

**G. Poma**, *Chemische Wirkungen der elektrischen Entladung.* I. Man hat sich bzgl. der chemischen Wrkkg. elektrischer Entladungen in technischer Hinsicht hauptsächlich mit  $\text{O}_2$ - $\text{N}_2$ -Gemischen, in wissenschaftlicher mit den Dämpfen organischer Verb. beschäftigt. Dabei wurde entweder mit der dunklen elektrischen Entladung oder dem Lichtbogen gearbeitet. Es stehen sich zwei Auffassungen bzgl. der Deutung der Vorgänge gegenüber, von denen die eine meint, daß es sich um ein



rein thermisches Gleichgewicht bei der hohen Temp. des Lichtbogens handelt, während die andere eine spezifische elektrische Gleichgewichtsverschiebung annimmt. Vf. führt aus, daß sich nur die neutralen Moleküle in einem dem Temp.-Gleichgewicht entsprechenden Zustand befinden. Bei Wechselstrom ist außerdem mit einem starken Schwanken der Temp. zu rechnen. Der Vergleich eines Lichtbogens mit einer DEVILLESchen kalt-warmen Röhre erscheint dem Vf. daher nicht angebracht. Bei der B. oder Zerstörung der großen Luftionen durch Entladung wird man mit chemischen Rkk. zu rechnen haben, wobei sich die Substanzen teilweise im status nascens befinden. Es wird auf die Bedeutung der Reaktionsioschore für den Lichtbogen eingegangen, sowie auf eine von PERRIN aufgestellte Theorie (Ann. de Physique 11. 1919), nach der jede chemische Rk. von einer Lichtstrahlung herrührt, in ihrer Geschwindigkeit von der Intensität dieser Strahlung abhängt und von der Temp. in der gleichen Weise abhängig ist wie die Intensität dieser Strahlung. Vf. untersucht zunächst experimentell den Einfluß des Lichtbogens eines großen Induktoriums bei Atmosphärendruck auf eine Reihe organischer Substanzen, wobei die Natur und Menge der Rk.-Prodd. bestimmt wird. Es werden die Individuen homologer Reihen sowie Isomere miteinander verglichen. Dann folgt die Unters. der Wrkg. der dunklen elektrischen Entladung bei gewöhnlichem Druck. In beiden Vers.-Reihen wird schrittweise der Druck mit Hilfe von Temp.-Erniedrigung bis zu der der fl. Luft erniedrigt. Für Unterss. der dunklen Entladung bei Temp. über Zimmertemp. wurde ein besonderer Widerstandssofen konstruiert, in dem sich ein SIEMENSscher Ozonisator unterbringen ließ. Unabhängige Änderung der Ofentemp. und der Klemmenspannung gestattete die thermischen und elektrischen Wrkgg. voneinander zu trennen.

II. Die zweite Mitteilung behandelt die Wrkgg. der Bogenentladung auf organische Dämpfe. Der Induktionsapp. gab Funken bis zu 300 mm. Das zylindrische Rk.-Gefäß enthielt seitlich zwei Ansätze für die Elektroden und einen oberen Ansatz für einen Rückflußkühler. Die Gase als Rk.-Prodd. gingen durch den Kühler hindurch in ein Waschgefäß, hierauf durch ein gekühltes Schlangengrohr, endlich in eine Röhre, die mittels eines  $\text{CO}_2$ -Aceton-Gemisches gekühlt war. So wurden alle Fll. von höherem Dampfdrucke von den eigentlichen Gasen getrennt, die einer Gasanalyse unterworfen wurden. Die organischen Substanzen wurden im Rk.-Gefäß in der Weise erwärmt, daß der Rückflußkühler lebhaft arbeitete, ohne indes überbeansprucht zu werden. Die Entladung ging bei den Verss. etwa während einer Stde. zwischen Ni-Elektroden über. Im Kochgefäß bleiben die Ausgangssubstanzen, wenn auch etwas durch abgeschiedenen C gebräunt, zurück mit etwas W. und Spuren von scharf riechenden Substanzen von Charakter des Acroleins. Der Entladung ausgesetzt wurden:  $\text{CH}_3\text{OH}$ , A., *n*-Propylalkohol, *i*-Propylalkohol, *n*-Butylalkohol, tertiärer Butylalkohol, Gärungs-Amylalkohol, tertiärer Amylalkohol (Dimethyläthylcarbinol), Aceton, Ameisensäure, Eg., Methylformiat, Essigäther, Essigsäureanhydrid, Athylbenzoat, Bzl. Abscheidung von molekularem C tritt erst bei Körpern mit wenigstens 4 Atomen C im Molekül ein, nimmt dann aber mit Verlängerung der C-Kette stets zu. Bei Methylalkohol tritt fast quantitativ die Rk. ein:  $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CO} + 2\text{H}_2$ . Während die Menge des entstehenden Acetylens und CO lediglich vom Mol.-Gew. des Alkohols abhängt, ist auf die Mengen von  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2$  auch die Konst. von Einfluß. Bei Ameisensäure treten nebeneinander die Rkk. ein:  $\text{HCOOH} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  und  $2\text{HCOOH} = 2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ . Bei steigendem Mol.-Gew. nimmt die Menge gebildeter  $\text{CO}_2$  ab, wenn auch nicht regelmäßig.

III. behandelt die Wrkg. der dunklen elektrischen Entladung. Vf. arbeitete mittels des SIEMENSschen Ozonisators. Die im Verhältnis zum FARADAYSchen Gesetz abnorm niedrigen Substanzausbeuten sprechen für den photochemischen



Charakter der Rk. in diesem Falle. Um größere Substanzmengen zur Unters. zu haben, wurde in einer Batterie von 3 bis 6 Ozon-App. gearbeitet. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  entstehen bei der dunklen Entladung die gasförmigen Prodd., welche auch in allen anderen Fällen, auch der Bogenentladung (als Hauptprod. auftreten:  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ . Das Volumen des entstehenden  $\text{H}_2$  ist weit größer als das des  $\text{CH}_4$ , was auf eine Dehydratation von  $\text{CH}_3\text{OH}$  unter Entstehung von  $\text{HCHO}$  oder eines seiner Polymeren hinweist. Es wurde versucht die fl. und festen Prodd. durch Dest. zu trennen und zu charakterisieren. Doch wurden klare Resultate noch nicht erhalten. Beim A. ist die Wrkg. der dunklen Entladung noch komplizierter. Auch hier ist  $\text{H}_2$  das wesentliche gasförmige Prod. Unter den fl. Rk.-Prodd. war Acetaldehyd nachzuweisen. Bei Zers. der  $\text{HCOOH}$  fällt die Schwäche des hindurchgehenden elektrischen Stromes auf. Die Zus. der entstehenden Gase ist hier im Gegensatz zum Verh. der Alkohole wesentlich die gleiche wie bei der Bogenentladung. Untersucht wurde weiter Essigsäure und Aceton. Bei letzterem war der Stromdurchgang besonders stark. Die Rk. geht hier im Sinne der Gleichung:  $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3 = \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$  vor. Als fl. Prod. läßt sich ein Diketon, wahrscheinlich *Acetonyl-Aceton*, nachweisen. Sehr sorgfältig wurde die Einw. der Entladung auf *Methyläthylketon* untersucht. Die Fraktion der fl. Prodd. wurde durch ihre D. und ihr Mol.-Gew. charakterisiert. Es ließ sich unter den fl. Prodd. symmetrisches *Dimethylacetonylaceton* nachweisen, was zu einem interessanten Parallelismus der Wrkg. des Lichtes und der dunklen Entladung führt. Die dunkle Entladung begünstigt im allgemeinen endothermische Rkk. Doch kommen auch exothermische Störungen von falschen Gleichgewichten vor wie bei der Einw. auf Knallgas oder Chlorknallgas. Die Analogie zwischen der Wrkg. hoher Temp. und der dunklen Entladung ist nur unvollkommen. Einen starken Einfluß auf den Charakter der Rk. hat der Druck, und zwar läßt sich dieser Einfluß mittels des Prinzips des beweglichen Gleichgewichtes übersehen. Bei der dunklen Entladung dürften thermische, elektrische und photochemische Einflüsse zusammenwirken. Die Prodd. der dunklen Entladung werden meist noch keine eigentlichen Endprodd. sein, sondern Zwischenprodd., deren Mengenverhältnisse von dem Wert der einzelnen in Betracht kommenden Rk.-Geschwindigkeiten abhängt. Nur die einfachen Gase und Gasgemische sind unter Wrkg. der Entladung beständig, so  $\text{O}_2$  und  $\text{O}_3$ . (Gazz. chim. ital. 51. II. 58—94. Febr. [Mai] 1921. Parma, Chem. Lab. d. Univ.)

BYK.

Stab des Versuchslaboratoriums der General Electric Co., Ltd., London (geleitet durch N. B. Campbell), *Das Verschwinden von Gas bei der elektrischen Entladung. III.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 41. 685; C. 1921. III. 909.) Es erscheint natürlich, den Beginn der Gasabsorption, wie den Beginn des Leuchtens, mit einer starken Ionisationsvergrößerung im Gase in Verb. zu bringen, wobei beide als Ursache und Folge mit der vollen Ausbildung der Thermionenemission verbunden wären. Doch scheinen die bisherigen Verss. dem zu widersprechen, sofern mit dem Auftreten der Glimmentladung keine wesentliche Verstärkung der Ionisation verbunden war. Diese Schwierigkeit, welche noch deutlicher in größeren Gefäßen hervortritt, löst sich dadurch, daß die Annahme, der an den Elektroden ankommende Strom sei ein Maß für die Ionenbildung, falsch ist. Dabei wird nämlich die mögliche Rekombination der Ionen vernachlässigt. Man erkennt das deutlich, wenn man die Gefäßwände mit einer Ag-Haut überdeckt, die als dritte Elektrode fungiert. Danach werden bei Beginn der Gasabsorption in der Tat sehr viel mehr positive Ionen als vorher gebildet, ohne aber die Elektrode zu erreichen. Diese Ionen rekombinieren entweder oder werden an den Gefäßwänden durch Elektronen der Kathode neutralisiert. Bei niedrigen Drucken, unterhalb 0,02 mm, wo das Glühpotential scharf definiert ist, scheint der zweite Effekt vor-



swiegen. Vff. bestimmen das Verhältnis  $i_0/i_c$  ( $i_0$ , Strom zur Glasbülle,  $i_c$ , Strom zur Kathode) in seiner Abhängigkeit vom Druck und vom Potential, nachdem die Leuchterscheinung sich ausgebildet hat. Es wird auf die Stabilität gewisser Stromverteilungen zwischen Glaswand und Kathode eingegangen. Es treten außergewöhnlich große mittlere Weglängen in den Beobachtungsgefäßen auf.

Nachdem so die Beziehung der Absorption zur Ionisation wahrscheinlich gemacht ist, zeigen Vff., daß in Spezialfällen diese Beziehung eine einfache ist. Hauptsächlich wird zu diesem Zwecke CO untersucht. Das Verschwinden von CO durch Adhäsion (l. c.) tritt bei den jetzt benutzten höheren Drucken zurück. Die chemische Rk. führt jedenfalls gemäß  $2CO = CO_2 + C$  zur Entstehung von  $CO_2$  und C, wenn auch C bisher nicht nachgewiesen ist. Als Ionenrk. läßt die Reaktionsgleichung die Möglichkeiten offen, daß das positive CO-Ion sich entweder 1. mit einem anderen positiven Ion, 2. mit einem neutralen Molekül oder 3. mit einem negativen Ion verbindet. Zwischen diesen Möglichkeiten läßt sich durch die Art der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Ionenkonz. und vom Druck entscheiden. Die Verss. entscheiden zugunsten der zweiten Möglichkeit. Zur Formulierung der Resultate benutzen Vff. die Größe  $\alpha$ , die die Zahl der Moleküle angibt, die verschwinden, wenn eine Elementarladung die Ag-Belegung der Glaswand erreicht. Ist die Annahme 2 richtig, erleidet jedes Ion die angegebene Rk. u. erreicht jede positive Ladung, die nach der Rk. auf dem Träger zurückbleibt, die Ag-Folie, so sollte  $\alpha$  gleich 2 sein. Für Drucke, die so hoch sind, daß jedes neu gebildete Ion mit einem neutralen Molekül kollidiert, sollte  $\alpha$  vom Druck unabhängig werden, was in der Tat der Fall ist. Bei kleinen Drucken sollte es abnehmen, was sich ebenfalls bestätigt. Aber der Grenzwert von  $\alpha$  bei hohen Drucken ist nicht 2, sondern 1 u. fällt schneller mit abnehmendem Druck ab, als man nach der Theorie erwarten sollte. Die erste Unstimmigkeit wird durch die Reversibilität der Rk. erklärt, da ihre Prodd. nicht genügend schnell aus dem Reaktionsraum entfernt werden. Abkühlen des Reaktionsraumes auf die Temp. der fl. Luft genügte nicht, um  $\alpha$  den Wert 2 zu geben. Voraussichtlich spielt bei tiefen Temp. neben der Reversibilität noch die Rekombination der Ionen eine Rolle. Die kleinen Werte, die man für schwache Ströme erhält, erklären sich durch die Umkehrung der Rk. durch die Wrkg. der Entladung auf das auf den Gefäßwänden kondensierte  $CO_2$ . Damit hängt auch die Erklärung des zu schnellen Abfalls von  $\alpha$  zusammen. FARADAYS Gesetz kann niemals genau von einer Gasrk. erfüllt werden, die bei selbständiger Entladung ohne Thermionenemission seitens der Kathode verläuft. In  $H_2$  scheint das Verschwinden des Gases vollständig von den elektrischen Bedingungen unabhängig zu sein. In  $N_2$  tritt das Verschwinden nur bei Ionisation ein.  $\alpha$  erscheint hier durchweg unabhängig vom Druck. Der größte hier beobachtete Wert von  $\alpha$  war 0,3. In einigen Fällen, in denen Rekombination sicher ausgeschlossen war, gab das Gas das gewöhnliche CO-Spektrum. Man sollte nach der Theorie unter diesen Umständen ein Leuchten höchstens an der Ag-Belegung erwarten. Es tritt aber doch im Inneren des Gefäßes auf. (Philos. Magazine [6] 42. 227—36. August 1921. London.) BYK.

V. F. Hess und Maria Hornyak, *Über die relative Ionisation von  $\alpha$ -Strahlen in verschiedenen Gasen.* (Vgl. Wien. Anzeiger 1920. 219; C. 1921. I. 525) Vff. vergleichen die Ionisation durch die  $\alpha$ -Teilchen von Po in  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , Leuchtgas u.  $H_2$  mit der in Luft. Nimmt man die Ionisation in Luft gleich 1, so sind die relativen Werte in  $CO_2$ , 1,23, in  $N_2$ , 0,97, in  $O_2$ , 1,12, in Leuchtgas 0,88. Eine Reihe weiterer Verss. wurde über die relative Ionisation bei Abschirmung eines Teiles der Reichweite der  $\alpha$ -Strahlen ausgeführt. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. II a 129. 661—72. 7/10. 1920. Wien, Inst. f. Radiumforschung.) BYK.

Erich Rumpf, *Über die Ionisation in der Geißlerentladung.* Durch Unters.



über das Abklingen der Ionisation nach dem Öffnen des Entladungsstromes können die Fragen nach der Wiedervereinigungskonstante bei niedrigem Druck und die nach der Ionendichte in der Geißlerentladung beantwortet werden. Bei Best. der Wiedervereinigungskonstante bei niedrigem Druck muß man dafür sorgen, daß der Ionenverlust durch Diffusion möglichst heruntergedrückt wird. Das gelingt im Geißlerrohr, wenn man an einer Stelle der Entladung mißt, die möglichst hohe Ionendichte aufweist. Beide Bedingungen werden am besten im auslaufenden Teil des negativen Glimmlichtes erfüllt, wo es in den FARADAYSchen Dunkelraum übergeht. Die beiden Geißlerelektroden müssen dabei weit voneinander im Verhältnis zur freien Weglänge entfernt sein. Unter diesen Umständen wird das Abklingen der Geißlerentladung hauptsächlich durch die Ionenwiedervereinigung herbeigeführt. Bei den Verss. wurden ein Paar Querelektroden benutzt, an die nach variierbaren u. meßbaren Zeiten nach der Unterbrechung der Entladungsleitung eine Batterie u. ein ballistisches Galvanometer angeschaltet werden konnten. Der Zusammenhang zwischen diesen Zeiten und den im Galvanometer beobachteten Elektrizitätsmengen bildet den Gegenstand der Unters. Die Wiedervereinigungskonstante wird in Luft von 0,2 mm Hg zu  $3,5 \cdot 10^{-8}$  gefunden. (Ann. der Physik [4] 66. 50—70. 27/10. [5/8.] 1921. Graz, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

E. W. B. Gill, *Vergleich von Ionisationsprozessen, die Ströme in Gasen hervorgerufen*. Die experimentelle Verifizierung der TOWNSENDSchen Theorie der Ionisation durch Stöße beruht auf dem Vergleich von Strömen zwischen parallelen Platten mit der Formel, die unter der Annahme entwickelt ist, daß alle neuen Ionen im Gase durch Stoß erzeugt sind. Würde hierzu eine photoelektrische Ionisation der Elektroden treten, so müßte die photoelektrische Empfindlichkeit der Elektrode einen maßgebenden Einfluß auf die Ströme zwischen den Platten haben. Verss. mit Cu und Zn-Elektroden ergeben, daß ein merklicher Einfluß der Elektroden in dem angegebenen Sinne auf den Strom nicht vorhanden ist. (Philos. Magazine [6] 42. 852—56. Nov. 1921. Oxford.) BYK.

Benno Kurze, *Einiges zur Theorie der Elektrizitätsleitung in Flammgasen (Gekürzte Leipziger Dissertation)*. Die Verss. sollten das wechselseitige Verhältnis von Volum- und Oberflächenionisation bei geringen Spannungen klarstellen. Die Messungen wurden in einer Flamme ausgeführt, die aus zwei Reihen von je vier kleinen Flämmchen bestand. Dadurch wurde ein größeres Arbeitsfeld gewonnen. Mittels eines BECKMANNschen Zerstäubers konnten Salzlegg. in die Flammen eingeführt werden. Es bedarf zum Studium der Flammenleitung einer sorgfältigen Berücksichtigung und Kenntnis der Elektrodeneffekte. Für die Erklärung der Eigenströme der Flammen sind die Temp.-Unterschiede der Elektroden maßgebend. Es ist nicht korrekt, die Eigenströme durch Mittelbildung zu eliminieren. Die Stromstärke wird wesentlich durch die Elektrodeneffekte beeinflußt. Das Gefälle im Inneren ist ihr proportional. Es ist nicht statthaft, den Potentialverlauf in der Flamme auf Grund des einfachen Superpositionsprinzips herzuleiten. Der Anodenfall ist nur scheinbar. Das beträchtliche Feld vor der Kathode begünstigt auch bei den geringsten Spannungen das Auftreten einer Oberflächenionisation. Vf. formuliert unabhängig von jeder speziellen Hypothese über die Elektronenbefreiung in der Flamme die allgemeinen Grundlagen der Theorie der unselbständigen Strömung. Der Feldansatz bedarf für die Flammenleitung einer Erweiterung durch Berücksichtigung der Gasbewegung und der an der Oberfläche der Kathode erfolgenden Oberflächenionisation. Bei Verwendung vertikaler Elektroden kann die Elektrizitätsleitung in Flammgasen wie im ruhenden Gas behandelt werden, die Flammenbewegung bleibt ohne Einfluß. Da die Oberflächenionisation nur die Randbedingungen ändert, sind die Vorgänge und Zustände an den Elektroden ohne Einfluß auf das Flammeninnere. Die Ströme in der Flamme sind vom Standpunkt



der Theorie als schwache Ströme zu bezeichnen. Auch bei geringen Spannungen hat die Oberflächenionisation maßgebenden Einfluß. Zum Schluß werden noch einige Bemerkungen zur lichtelektrischen Theorie der Alkalidammen gemacht. (Ann. der Physik [4] 66. 133—54. 22/11. [27/6] 1921. Zittau.) BYK.

G. H. Lİvens, *Strahl ein beschleunigtes Elektron nach der klassischen Theorie notwendig Energie aus?* (Vgl. MILNER, Philos. Magazine [6] 41. 405; C. 1921. III. 445.) Daß MILNER für ein ungleichförmig bewegtes Elektron in einem besonderen Falle keine Strahlung findet, liegt nach dem Vf. daran, daß die von MILNER angenommene Bewegung mit einer der des Lichtes vergleichbaren Geschwindigkeit stattfindet. Die Strahlung kann sich unter diesen Umständen nicht vom Elektron ablösen und frei in den Raum hinaustreten. (Philos. Magazine [6] 42. 807—8. Nov. [29/7.] 1921. Manchester Univ.) BYK.

B. Wwedensky, *Über die magnetische Viscosität in sehr dünnen Eisendrähnen und ihre Abhängigkeit von der Magnetisierung und der Temperatur.* (Vgl. ARKADIEW, Physikal. Ztschr. 14. 928; C. 1913. II. 1644.) Die Entmagnetisierungsgeschwindigkeit in Fe bietet Interesse vom Standpunkt der Eigenperioden von Elementarmagneten. Vf. hat sie in Fe-Drähnen verschiedener und besonders sehr kleiner Durchmesser in Gestalt von Bündeln und von Ringen untersucht. Im Gegensatz zu früheren Unterss., bei denen die Verminderung der Permeabilität im schnell oscillierenden magnetischen Felde studiert wurde, handelt es sich hier um den Verlauf der spontanen Entmagnetisierung, wenn das Fe, frei von äußerem Zwange, sich mit einer Geschwindigkeit entmagnetisiert, die ausschließlich durch die inneren Eigenschaften des Stoffes bedingt ist. Die Fe-Ringe und Bündel wurden bei heller Rotglut in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeglüht und nachher mit Paraffin durchtränkt. Vf. entwickelt ausführlich die Theorie der Methode und berechnet die Konstanten der Spulenwicklungen. Die dünnen Drähne (0,097 bis 0,043 mm) verlangten wegen der Kürze der Vorgänge bedeutend mehr Sorgfalt als die dickeren. In dicken Drähnen von mehr als 0,15 mm ist der Entmagnetisierungsprozeß nach der Wirbelstromtheorie gut berechenbar. Bei dünnen Drähnen von weniger als 0,1 mm versagt die Wirbelstromtheorie und tritt die eigentliche magnetische Viscosität, als eine nur dem Stoffe des Fe immanente Eigenschaft auf. Dafür daß die gefundene Verzögerung nicht etwa von irgend einer Eigenschaft der Gestalt des Fe-Stückes abhängt, sprechen Verss. mit Bündeln von verschiedenem Verhältnis der Länge zur Breite. Unter der Wrkg. eines konstanten magnetischen Querfeldes erreicht die Entmagnetisierungszeit bei einer gewissen Querfeldstärke ein Maximum; dann fällt sie wieder ab. Unter der Wrkg. hoher Temp. erreicht sie das Maximum in der Nähe der CURIE-Temp., um dann ebenfalls wieder abzufallen. In allen Fällen ist der Verlauf der Entmagnetisierungskurve wesentlich derselbe wie der Verlauf der Kurve der Intensität der verschwindenden Magnetisierung. Die Entmagnetisierungszeit hängt daher in erster Linie von der Größe der Magnetisierungsänderung ab. (Ann. der Physik. [4.] 66. 110—29. 22/11. [19/5]. 1921; Moskau. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

E. Sernagiotto, *Chemische Wirkungen des Lichtes.* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. I. 432—36. [15/6.\* 1919]. — C. 1920. III. 411.) POSNER.

Rudolf Schmid, *Fünfundzwanzig Jahre Radioaktivität.* Kurze historische u. sachliche Übersicht über die Grundtatsachen der Radioaktivität u. Isotopenlehre. (Umschau 25. 693—98. 19/11. 1921. Wien.) WOHL.

Ralph W. G. Wyckoff, *Die Wellenlängen der Röntgenstrahlen.* Am Beispiel des NaCl-Gitters wird gezeigt, daß außer der allgemein angenommenen Struktur noch andere Anordnungen möglich sind, die mit den bisherigen Ergebnissen der Röntgenspektroskopie vereinbar sind. Eine eindeutige Best. der Röntgenwellenlängen aus Kristallstrukturen ist also streng genommen bis jetzt nicht möglich,



und es ist logischer, die Röntgenwellenlängen anstatt auf Messungen an Krystallen auf die Quantenbeziehung zur Energie von Elektronen bestimmter Geschwindigkeit zu basieren. (Journ. Washington Acad. of Sciences 11. 366—73. 19/9. [16/6.] 1921. Washington.)

WOHL.

F. L. Mohler und Paul D. Foote, *Weiche charakteristische X-Strahlen aus Lichtbögen in Gasen und Dämpfen*. Wird ein Elektronenstrom durch das Potential  $V$  zwischen einer b. Kathode und Anode in einem Dampf von niedrigem Druck unterhalten, so treten bei Vergrößerung von  $V$  nacheinander Änderungen in dem durch das Aufprallen der Ionen erzeugten Spektrum ein. Die höchste Frequenz  $\nu$  einer jeden neuen Gruppe von Linien ist mit dem niedrigsten zu ihrer Erregung erforderlichen Potential  $V$  durch die EINSTEINSche Gleichung  $Ve = h\nu$  verknüpft. Vf. haben die einzelnen Stufen der Entladung durch die Messung des photoelektrischen Strahlungseffektes bestimmt, der auf zwei andere Elektroden ausgeübt wurde, die von den im Lichtbogen erzeugten Elektronen nicht getroffen werden können, u. die Potentiale ermittelt, welche durch die Grenzfrequenz der weichsten X-Strahlenreihe einer Anzahl von Elementen (Na, Mg, P, S, Cl im  $\text{CCl}_4$ , C im CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  u.  $\text{CCl}_4$ , Cl in  $\text{CCl}_4$ , N, K) bestimmt sind. Trägt man die Werte von  $\sqrt{1/\lambda}$  als Funktionen der Ordnungszahlen auf, so fallen die direkt beobachteten und die aus Beobachtungen an Röntgenspektren hergeleiteten Punkte vom Mg bis zum Cl auf dieselbe Gerade. Der Grenzwert  $L_a$  der  $L$ -Reihe liegt beim Na oberhalb der extrapolierten Geraden. Die für C und N gefundenen Grenzwerte der  $K$ -Reihe fallen sehr nahe mit der extrapolierten  $K_a$ -Linie zusammen. Aus theoretischen Betrachtungen über die Atomstruktur ist zu schließen, daß die Punkte der  $K$  der  $M$ -Serie zuzuzählen sind. (Journ. Washington Acad. of Sciences 11. 273—74. 19/6. [15/6.] 1921. Bureau of Standards.)

BÖTTGER.

J. A. Crowther, „*J*“-Strahlung. (Vgl. BARKLA und WITHE, Philos. Magazine [6.] 34. 270. C. 1918. I. 5.) Die von BARKLA angenommene „*J*“-Strahlung ist bisher noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen und widerspricht den üblichen BOHRschen Vorstellungen vom Atommodell. Vf. sucht in vorliegender Arbeit ihre Existenz experimentell zu bekräftigen. Der benutzte App. gliedert im Prinzip denjenigen, die dazu bestimmt sind, die Verteilung der zerstreuten Strahlung rings um einen Strahler zu bestimmen. Die primäre und sekundäre Strahlung unterscheidet sich durch den Grad ihrer Absorbierbarkeit. Zur Erklärung kann einmal angenommen werden, daß die Primärstrahlung durch die Zerstreung eine geringe Wellenlängenänderung erleidet. Doch wird diese Möglichkeit ausgeschlossen. Die zweite Möglichkeit, die vom Vf. für wahrscheinlich angesehen wird, ist die, daß es sich nicht lediglich um zerstreute Strahlung handelt, sondern daß ihr eine Fluoreszenzstrahlung von größerer Wellenlänge beigemischt ist. Es wird so die Fluoreszenzstrahlung von Paraffin-Wachs  $\text{Al}$  und  $\text{Cu}$  untersucht. Über die Natur der fraglichen Fluoreszenzstrahlung kann man sich mittels der  $\gamma$ -Strahlung von  $\text{RaC}$  ein Bild machen. Der  $J$ -Ring, wenn ein solcher vorhanden ist, muß innerhalb des  $K$ -Ringes, vielleicht sogar innerhalb des Atomkerns liegen. (Philos. Magazine [6.] 42. 719—28, November; Cambridge Cavendish Lab.)

BYK.

F. W. Aston, *Die Massenspektren der chemischen Elemente*. (Vgl. Philos. Magazine [6.] 40. 628; C. 1921. III. 447.) Vf. berichtet über die Fortsetzung seiner Vers., bei denen stetig wachsende Schwierigkeiten zu überwinden waren, weil die Erzeugung positiver Strahlen in großen Entladungsröhren nur bei Elementen gelingt, deren Dampfdruck entsprechend hoch ist (gasförmige Elemente), oder welche Verbb. mit dieser Eigenschaft bilden (C, B). Die Metalle (außer dem Hg) genügen dieser Bedingung nicht. Untersucht wurden Se, Te, J, Sb, Sn, X, Cl, letzteres negativ geladen. Die mit dem Cl erhaltenen Ergebnisse machen die schon früher gewonnene Ansicht, daß die Linien 36 und 38 nicht von Isotopen



dieses Elementes herrühren, zur Gewißheit. Die Unters. des X wurde mit besserem Material ausgeführt u. lieferte für seine 5 Hauptisotopen die zuverlässigen Werte 129, 131, 132, 134 und 136, zu denen möglicherweise die beiden neu entdeckten 128 und 130 kommen. Von den übrigen Elementen gab nur das Jod, welches als  $\text{CH}_3\text{J}$  (mit  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  gemischt) untersucht wurde, ein bestimmtes Resultat: es ist ein einfaches Element, dessen At.-Gew. 127 ist. An der vom Vf. (l. c.) gegebenen Zusammenstellung werden folgende Änderungen, bezw. Ergänzungen angebracht:

Element	Atomzahl	At.-Gew.	Mindestzahl der Isotopen	Mindestzahl in der Reihenfolge der Intensität der Isotopen
A . . . . .	18	39,88	2	40,36
J . . . . .	53	126,92	1	127
X . . . . .	54	130,2	5(7)	129, 132, 131, 134, 136, (128), (130).

(Philos. Magazine [6] 42. 140—44. Juli [März] 1921. CAVENDISH Lab) BÖTTGER.

**A. Sommerfeld und E. Back, Fünfundzwanzig Jahre Zeemaneffekt.** Es wird die experimentelle Erforschung des normalen u. anomalen Zeemaneffektes, sowie sein Auftreten im Absorptionsspektrum besprochen, ferner die theoretische Erfassung des Materials durch die PRESTONsche u. RUNGESche Regel, die Beziehungen letzterer zum Kombinationsprinzip und die Ermittlung der elementaren Zeemaneffekte der Serierterme durch LANDÉ. Auf die Verss. einer quantentheoretischen Deutung der Erscheinungen wird kurz hingewiesen. Ein chronologisches Verzeichnis der Arbeiten ZEEMANNs über den Zeemaneffekt ist angefügt. (Naturwissenschaften 9. 911—16. 11/11. 1921.) WOHL.

**R. Emden, Zeemaneffekt und Sonnenforschung.** Vf. berichtet über die Erforschung der magnetischen Eigenschaften der Sonne durch HALE am Mount-Wilson-Institut auf Grund der Unters. des Zeemaneffektes im Sonnenspektrum. (Naturwissenschaften 9. 916—25. 11/11. 1921. München.) WOHL.

**A. Landé, Über den anomalen Zeemaneffekt.** (Naturwissenschaften 9. 926—28. 11/11. 1921. — C. 1921. III. 1342.) WOHL.

**Adolf Smekal, Zur Theorie der Röntgenspektren. (Zur Frage der Elektronen-anordnung im Atom) II. Mitteilung.** (I. Vgl. Wien. Anz. 1919. 126; C. 1920. III. 27.) Vf. geht auf die Fehlerquelle ein, die durch das Auftreten der LOSCHMIDT-schen Zahl in dem Standardwert der Gitterkonstante von  $\text{NaCl}$  bedingt wird. Es werden ferner einige Bemerkungen über die von einer theoretischen  $L_\alpha$ -Darst. zu fordernde Genauigkeit gemacht, welche namentlich den Einfluß der Relativitätskorrektur betreffen. Die zur Prüfung der Elektronenringhypothese verwendeten Voraussetzungen lassen sich wesentlich auf die BOHRsche Frequenzbedingung zurückführen. Die Dreizahl der Elektronen des K-Ringes ergibt sich qualitativ auch bei Voraussetzung räumlicher Anordnung der Elektronen in den Schalen. Die räumliche Quantelung der L- und M-Elektronen gestattet die Zahl der L- und M-Absorptionskanten zutreffend wiederzugeben. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. 129. Abt IIa 635—660. März—April 1920. Wien.) BYK.

**Adolf Smekal, Zur Feinstruktur der Röntgenserien. (Vorläufige Mitteilung.)** (Vgl. Ztschr. f. Physik 4. 26; C. 1921. III. 756.) Das Schema für die L-Linien läßt sich zunächst nur für w prüfen, da hier allein ausreichendes Beobachtungsmaterial vorliegt. Es ergeben sich 5 M-Niveaus und mindestens 5 N-Niveaus. Bzgl. der Anwendbarkeit des RUBINOWICZschen Auswahlprinzips lassen sich bisher nur Vermutungen aufstellen. In einem Nachtrag zur Korrektur werden noch einige Beziehungen der Linien auf Grund des Kombinationsprinzips angegeben. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, 130. Abt. IIa. 25—30. 10/2. 1921; Wien, II. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

**Maurice de Broglie, Die lichtelektrischen Erscheinungen bei Röntgenstrahlen und die Corpuskularspektren der Elemente.** (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172.



527; C. 1921. III. 921.) Es wird mittels Ablenkung im Magnetfelde die Geschwindigkeit der durch Röntgenstrahlen bekannter Frequenz erzeugten lichtelektrischen Elektronen gemessen. Die Meßgenauigkeit beträgt ca. 3%. Die Frequenz  $\nu_x$  der primären oder im Strahler erzeugten sekundären Röntgenstrahlen wird verglichen mit der Frequenz  $\nu_c$ , die sich aus der relativistisch berechneten Energie  $E$  der ausgesandten Elektronen nach der Gleichung  $h \cdot \nu = E$  berechnet. Es zeigt sich, daß  $\nu_x - \nu_c$  positive Werte hat, die innerhalb der Fehlerquellen mit den Diskontinuitätsstellen  $\nu_K$ ,  $\nu_L$  oder  $\nu_M$  im Röntgenabsorptionsspektrum der betreffenden Strahler zusammenfallen, also den Ablösungsarbeiten eines Elektrons aus dem  $K$ -,  $L$ - oder  $M$ -Ring entsprechen. Als Frequenz  $\nu_L$ , mit der die gemessenen Frequenzverminderungen  $\nu_x - \nu_c$  verglichen werden, wird die der Bande  $L$ , gewählt, die gleich der Differenz des  $K$ -Absorptionssprunges und der  $K\alpha_1$ -Linien ist. Die Feinstrukturen der einzelnen Ringe lassen sich auf den photographischen Bildern der Corpuskularspektren nicht erkennen, doch bewirken sie möglicherweise eine Verzerrung der erhaltenen Banden.

Zur Unters. von Zn, Rh, Ag, Sb, Sr, Mo, Sn, J, Ba und Neo-Ytterbium wird eine Wolframantikathode benutzt, die 4 ersten Elemente geben besonders scharfe Corpuskularspektren, Cu und Se geben gute Spektren bei Verwendung einer Rhodiumantikathode. Cu läßt sich sehr bequem untersuchen, weil es nur ganz geringe Fluoreszenzstrahlung, aber eine genügende Menge lichtelektrischer Elektronen aussendet. Cu zeigt als einziges der bisher erwähnten Elemente eine schwache Andeutung einer dem  $M$ -Ring entsprechenden Frequenzverminderung, während sonst nur die Frequenzen  $\nu_K$  und  $\nu_L$  nachweisbar sind. Das Corpuskularspektrum des Pt zeigt 3 Banden, die den  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Linie der  $L$ -Serie entsprechen, vermindert um eine Frequenz von der Größenordnung der  $M$ -Seriengrenze. Beim Al ließ sich eine Frequenzverminderung von der Größenordnung seines  $\nu_K$  feststellen. Wird eine Schicht eines fremden Metalls unter einen Strahler von solcher Dicke gelegt, daß er für Röntgenstrahlen durchlässig, für die in dem von ihm bedeckten Metall ausgelösten Elektronen aber undurchlässig ist, so werden im Strahler die primären Röntgenstrahlen, die eigenen Fluoreszenzstrahlen u. die des fremden Metalls lichtelektrisch wirksam. Auch letztere Strahlen ergeben die nach dem BOHR'schen Modell des Strahlers zu erwartende Frequenzverminderung.

Die magnetischen Messungen an den Elektronen fügen sich ausgezeichnet in die Wellenlängenmessungen der Röntgenstrahlen ein. Sie erlauben, die Diskontinuitätsstellen im Spektrum eines mit bekannter Frequenz bestrahlten Stoffes zu bestimmen, ohne nach den großen Wellenlängen hin durch die zur Verfügung stehenden Krystallgitter beschränkt zu sein. (Journ. de Physique et le Radium [6] 2. 265—87. Sept. [19/5.] 1921.)

WOHL.

G. P. Thomson, *Die Anwendung von Anodenstrahlen zur Untersuchung von Isotopen*. (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 20. 210; C. 1921. III. 447) Die Erzeugung von  $M$ -Strahlen zum Zweck der elektromagnetischen Analyse, die nach GEHRCKE und REICHENHEIM erfolgte, ist je nach der Natur des Metalles mehr oder weniger wirksam. Sie arbeitet am leichtesten bei Li, am schwierigsten bei Sr. So ist denn die Intensität des photographischen Eindrucks für ein Salzgemisch nicht direkt von dem Mengenverhältnis der Atome der beiden Elemente abhängig. Dabei ist auch die Platte gegen die schwereren, langsamer bewegten Teilchen weniger empfindlich. Die alkal. Erden geben im allgemeinen schwächere Effekte als die Alkalien. Nach Einsetzen einer neuen Anode muß erst die Gasentwicklung abgewartet werden, ehe Photographien aufgenommen werden können. Die für Aufnahmen geeigneten Drucke entsprechen Dunkelräumen von 2 bis 5 cm Länge. Bei sehr niedrigen Drucken setzt der Strom aus. Bei der Analyse der  $M$ -Strahlen trat in einzelnen Fällen eine



scheinbare Verdoppelung der Linien auf, die keinen reellen Isotopen entspricht. Sie konnte durch eine kleine Modifikation der Vers.-Anordnung beseitigt werden. Außer für Li wurden auch noch für *Be*, *Na*, *K*, *Ca* und *Sr* Parabeln nach ASTON beobachtet, die einfach geladenen Atomen entsprechen. Es wurden keine doppelt geladenen und keine negativ geladenen Atome gefunden. (Philos. Magazine [6] 42. 857—67. November [August] 1921. Cambridge.) BYK.

W. T. David, *Intramolekulare Energie während der Verbrennung*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London [Serie A] 98. 303; C. 1921. III. 849.) Vf. nimmt versuchsweise an, daß bei langsamer Verbrennung die von den neu gebildeten Molekülen aufgenommene Energie in den Rotations-Freiheitsgraden und in sehr langsamen Vibrations-Freiheitsgraden konz. ist. Dagegen sollen bei lebhafterer Verbrennung die schnelleren Freiheitsgrade mehr und mehr Anteil an der Energie erhalten. Vf. betrachtet von diesem Gesichtspunkt aus die Erscheinungen während des Druckanstiegs während der früheren und der späteren Explosionsperiode bei Kohle-Gas-Luft-Explosionen. (Philos. Magazine [6] 42. 868—70. November 1921. Cardiff Univ. College.) BYK.

Erich Schmid, *Über Brownsche Bewegung in Gasen. I.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 129. Abt. IIa. 813—60. 8/7. 1920. — C. 1921. I. 758.) BYK.

Karl W. Rosenmund und Fritz Zetzsche, *Über Katalysatorbeeinflussung und spezifisch wirkende Katalysatoren. Erwiderung an E. Abel*. (Vgl. ROSENMUND u. ZETZSCHE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 425; C. 1921. I. 787 und ABEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1407; C. 1921. III. 450.) Vff. halten den Komplexbegriff für umfassender und hypothesenfreier als den Begriff des chemischen Zwischenprod., der sich auf eine von mehreren Möglichkeiten festlegt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2885—88. 12/11. [2/9.] Berlin, Pharm. Inst. Bern, Chem. Inst.) SONN.

## B. Anorganische Chemie.

L. Lottermoser und R. Lehmann, *Ein Beitrag zur Katalyse des Wasserstoffsperoxyds durch kolloides  $MnO_2$* . Bei der Bereitung eines Sauerstoffbades aus  $NaBO_2$  und  $KMnO_4$  kam es darauf an, daß während der Badezeit von 30 Min. aller  $O_2$  in Freiheit gesetzt werde. Das bei der Umsetzung zwischen  $NaBO_2$ , bzw.  $H_2O_2$  und  $KMnO_4$  entstehende kolloide  $MnO_2$  wirkt dabei als Katalysator. Die Katalyse wird außerordentlich beeinflusst durch zufällige Verunreinigungen des W. Bei gleichem Anion ordnet sich die Wrkg. der Kationen in der Reihenfolge: Ba, Sr, Ca, Na, K, Li. Dabei veranlaßt Ba die größte Beschleunigung, Li die größte Hemmung. Mg und  $NH_4$  wirken durch starke Herabsetzung der OH-Ionenkonz. ungemein stark hemmend. Stark Mg-hartes W. ist also zu vermeiden. Ein Zusatz von Gips oder  $CaCl_2$  wirkt günstig. (Kolloid-Ztschr. 29. 250—60. Nov. [12/8.] 1921. Dresden, Techn. Hochsch.) LIESEGANG.

Hans Hoffmann, *Die Elektrolyse der heißen konzentrierten Schwefelsäure*. Bei der Elektrolyse von etwa 98,3%ig.  $H_2SO_4$  an Pt-Elektroden entstehen bei ca. 50° an der Kathode  $H_2$ , S und  $H_2S$ , bei höheren Temp. in steigendem Maße  $SO_2$ , bei ca. 300° nur noch reines  $SO_2$ . Bei ca. 200° findet sich an der Kathode schwarzer S; diese Modifikation ist auf eine spurenweise Beimengung von Pt zurückzuführen, das an der Anode gel. u. elektrolytisch zur Kathode transportiert worden ist. Von ca. 200° ab aufwärts ist dem anodischen  $O_2$ ,  $SO_2$  beigemengt, das durch Diffusion des S in den Anodenraum u. Oxydation durch den naszierenden O u. die h.  $H_2SO_4$  gebildet ist. Die Ausbeute an  $SO_2$  an der Kathode beträgt demnach bei 230° nur 80°, die Ausbeute an  $O_2$  an der Anode 90% der nach dem FARADAYschen Gesetz zu erwartenden Menge. In einem App., der die Diffusion von S in den Anodenraum erschwerte, wurde bei ca. 300° an beiden Elektroden eine 100%ige Ausbeute an  $SO_2$ , bzw.  $O_2$  erzielt.



Es wurde nun geprüft, ob  $\text{SO}_2$  ein primäres Zersetzungsprod. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist, indem die Zersetzungsspannung der konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit der EK. des Gaselementes  $\text{SO}_2\text{—O}_2$  verglichen wurde. Zwei platinirte Pt-Bleche, die zum Teil in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tauchten, wurden mit  $\text{SO}_2$ , bezw.  $\text{O}_2$  umspült. Zwischen 90 und 280° lieferte das Element eine Spannung zwischen 0,125 u. 0,028 Volt. Die Sauerstoffelektrode war der positive Pol. Eine Berechnung der EK. der  $\text{SO}_2\text{—O}_2$ -Kette führte zu Werten um 0,335 oder 0,423 Volt, je nachdem der Partialdruck des sich bildenden  $\text{SO}_2$  zu 0,1 oder 0,001 Atmosphären angenommen wurde. Die Gleichgewichtskonstante der Rk.  $\text{O}_2 + 2\text{SO}_2 = 2\text{SO}_3$  wurde nach der NERNSTschen Näherungsformel bestimmt, die von POLLITZER zwischen 580 u. 900° sehr gut an Experimentalzahlen bestätigt worden ist. Die gefundene Spannung der Gaskette ist so viel kleiner als die berechnete, daß eine unvollständige Aufladung der Elektroden angenommen werden muß. Die Kette lieferte wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit der Gaze nur Ströme von der Größenordnung 0,5 Milliampère.

Die Zersetzungsspannung der konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kam, wenn zwei blanke Pt-Spitzen als Elektroden benutzt wurden, der des W. nahe, lag also wesentlich höher als die EK. des Gaselementes. Daraus folgt, daß primär an der Kathode Wasserstoff auftritt, u.  $\text{SO}_2$  ein sekundäres Zersetzungsprod. ist. Ein konstantes Anodenpotential ließ sich nicht durch Bespülen mit  $\text{O}_2$  erzwingen, da bei Ggw. von  $\text{O}_2$  das Pt sich löste. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 442—45. 1/10. [14/7.] 1921. Berlin, Phys.-chem. Inst. d. Univ.)

WOHL.

E. H. Riesefeld und G. W. Feld, *Polythionsäuren und Polythionate*. I. Allgemeines über Polythionate. Vf. bezeichnet nur die in der Oxydationsstufe zwischen Thioschwefelsäure und schwefliger Säure liegenden und durch Einw. von  $\text{H}_2\text{S}$  auf  $\text{SO}_2$  entstehenden Tri-, Tetra- und Pentathionsäuren als Polythionsäuren, nicht aber die durch Oxydation von  $\text{SO}_2$  gebildete Dithionsäure. Die Entstehung der Polythionsäuren, insbesondere die dabei auftretenden Zwischenverb., und ihre Rkk. bedürfen noch sehr der Aufklärung, zumal die WERNERSche Theorie über ihre Konst. keinen Aufschluß gibt.

II. Bestimmung der Polythionate. Es wird eine Methode zur Best. der einzelnen Polythionsäuren und Polythionate nebeneinander und neben Sulfit, Thio-sulfat u. Sulfat beschrieben, nach der der Gesamtgehalt an Polythionsäuren durch Alkali oder  $\text{HgCl}_2$ , das Trithionat durch  $\text{CuSO}_4$ , der Gesamtschwefelgehalt durch Br und die durch Zers. der Polythionate gebildeten Thiosulfat- und Sulfitmengen durch J bestimmt werden. Mittels dieser Methode werden die Rkk., welche zur B. der Polythionsäuren führten, untersucht.

III. Bildung der Polythionsäuren aus Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in wässriger Lösung; ihre Zusammensetzung und Beständigkeit. Nach Zusatz von Kupfersulfat zu einer wss. Lsg. von  $\text{SO}_2$ , in die bei 0°  $\text{H}_2\text{S}$  im molekularen Verhältnis 1 : 10 bis 1 : 1 eingeleitet worden ist, fällt allmählich das Sulfid aus; wird aber die Lsg. 20 Stdn. stehen gelassen, so tritt diese Rk. nicht mehr ein, da dann der  $\text{H}_2\text{S}$  zur B. von Polythionsäuren verbraucht ist. In alkoh. Lsg. fällt das Kupfersulfid sofort aus, da A. die Rk. zwischen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  verzögert. — Für die quantitativen Verss. wurde der  $\text{H}_2\text{S}$  aus reinem CaS und reiner verd. HCl dargestellt und mittels  $\text{H}_2$  in das eiskühlte Reaktionsgefäß gedrückt, welches eine  $\text{SO}_2$ -Lsg. von bekanntem  $\text{SO}_2$ -Gehalt enthielt. Das Reaktionsprod. wurde sofort und nach 60 Stdn. mit J und NaOH titriert. Dabei ergab sich, daß unmittelbar nach dem Einleiten eine Verb. zugegen ist, die sich in bezug auf die Jodred. wie Thioschwefelsäure verhält, von dieser jedoch durch die erwähnte Kupfersulfatreaktion abweicht; sie geht allmählich in Jod nicht mehr reduzierende Polythionsäuren über, deren B. bei einer Konz. von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{S}$  : 2 Mol.  $\text{SO}_2$  ihr Optimum erreicht. — Verss., nach Ausflocken des kolloidalen S mittels Lanthan-



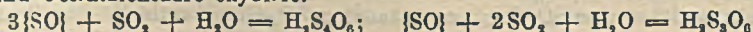
chlorid die Zwischenverb. bei  $-14^{\circ}$  mit  $\text{BaCO}_3$  niederschlagen, mißlingen; es bildete sich Ba-Thiosulfat. — Die zu den Vers. benutzten n.- $\text{SO}_2$ -Lsg. begünstigten die Polythionsäurebildung am meisten; geringere Normalität u. größere Einleitungsgeschwindigkeit als 1,5 l pro Stde. verminderten die Ausbeute, höhere Normalität und geringere Einleitungsgeschwindigkeit erhöhten sie jedoch nicht weiter. — Um festzustellen, wie die einzelnen Polythionsäuren sich verhielten, wurden Lsgg., in denen  $\text{H}_2\text{S}$  auf  $\text{SO}_2$  im Verhältnis 1 : 5, 1 : 2 u. 1 : 1 eingewirkt hatte, nach 60 Stdn. und 14 Tagen nach der angegebenen Methode bestimmt und aus der Verschiedenheit des  $\text{NaOH}$ -Verbrauches bei der Aciditätsbest. und der  $\text{HgCl}_2$ -Methode wurde gleichzeitig noch der Gehalt der Lsg. an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  berechnet. Das prozentuale Verhältnis der Schwefelsäure u. der einzelnen Polythionsäuren zueinander wird durch eine Tabelle dargestellt (vgl. Original). Die vier Säuren waren mehr oder weniger von den Konz.-Verhältnissen abhängig, namentlich nahm die B. der Trithionsäure mit abnehmender  $\text{SO}_2$ -Konz. ebenfalls ab, während die der Tetrathionsäure gleichzeitig zunahm;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Pentathionsäure blieben auch bei längerem Aufbewahren nahezu konstant. Da Lsgg. von  $\text{SO}_2$  selbst nach 4 Wochen noch keine  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthielten, so ist sie fraglos aus der Zwischenverb. entstanden. Tri- und Tetrathionsäure waren weniger beständig; Trithionsäure zers. sich langsam in  $\text{SO}_2$  u. Tetrathionsäure, während diese bedeutend schneller in Tri- und Pentathionsäure überging, so daß allmählich ein äquimolekulares Gemisch von Tri- u. Pentathionsäure entstand, das sich wie Tetrathionsäure verhielt.

IV. Zusammensetzung und Beständigkeit der Polythionate in wässriger Lösung. Die Polythionate zeigten beim Aufbewahren ihrer wss. Lsgg. ganz entsprechende Erscheinungen. Untersucht wurden die Lsgg. von Kaliumtrithionat und -tetrathionat:

	In 100 Molen sind		
	Trithionat	Tetrathionat	Pentathionat
Kaliumtrithionat sofort . . . . .	73,0	23,7	3,3
„ „ nach 14 Tagen . . . . .	86,2	0,0	13,8
Kaliumtetrathionat sofort . . . . .	15,9	75,0	9,1
„ „ nach 14 Tagen . . . . .	24,0	62,7	13,3

Das durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine gesättigte Kaliumthiosulfatlsg. hergestellte Trithionat gewann in wss. Lsg. beim Stehen infolge Zers. des gleichzeitig entstandenen Tetrathionats an Reinheit, das aus Thiosulfat u. Jod dargestellte Tetrathionat zersetzte sich dagegen allmählich in Tri- und Pentathionat. Die anfangs neutralen Lsgg. beider Salze reagierten nach 14 Tagen schwach sauer, da sich das Trithionat unter  $\text{SO}_2$ -Abspaltung allmählich zersetzte.

V. Chemie der Polythionsäuren und Polythionate. Die gleich nach dem Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in die  $\text{SO}_2$ -Lsg. entstehende und allmählich wieder  $\text{H}_2\text{S}$  abspaltende Zwischenverb. ist nach Ansicht des Vf. Schwefelmonoxyd oder ein Hydrat desselben, das sich in saurer Lsg. allmählich über die Thioschwefelsäure zur Pentathionsäure polymerisiert:  $\text{SO} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_5$  (Anhydrid der Thioschwefelsäure)  $\rightarrow \text{S}_5\text{O}_{10}$  (Anhydrid der Pentathionsäure), durch überschüssiges Schwefeldioxyd zu Tri- und Tetrathionsäure oxidiert:



und durch  $\text{H}_2\text{S}$  zu S reduziert wird:  $\{\text{SO}\} + \text{H}_2\text{S} = \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Die in saurer Lsg. sich neben S, Thioschwefelsäure und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bildenden Polythionsäuren stehen zueinander in labilem Gleichgewichte; am unbeständigst n ist die Tetrathionsäure, am beständigsten die Pentathionsäure. In neutraler und alkal. Lsg. zerfallen sie schnell in Sulfid und Thiosulfat. Die Polythionate verhalten sich wie ihre Säuren; in ihren Lsgg. kann sich das Pentathionat nicht durch Polymerisation, sondern nur



sekundär durch Zers. des Tetrathionats bilden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 119. 225—70. 15/11. [13 7.] 1921. Freiburg i. B., Technolog. Inst. d. Univ.) DEHN.

G. Bruni und M. Amadori, *Über die Existenz von Polythionchloriden in den Lösungen von Schwefel in Schwefelmonoschlorid.* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. I. 217—23. [16/3.\* 1919.]. — C. 1919. III. 660. 1920. III. 760.) POSNER.

Josef Mattauch, *Neue Versuche zur Photophorese. I. Teil.* (Vgl. PARANKIEWICZ, Ann. der Physik [4] 57. 489; C. 1919. I. 334.) In der Arbeit werden die Unterss. von PARANKIEWICZ an Se-Teilchen fortgesetzt und dabei die experimentellen Methoden zur Messung der photophoretischen Kraft vervollkommen. Die zur Beobachtung gelangenden Se-Partikel wurden in gereinigtem trockenem N<sub>2</sub> durch Erhitzen eines un mittelbar vor dem Kondensator befindlichen, mit rotem amorphen Se gefüllten Kugelrohres erzeugt. Die Größe der Se-Kügelchen wurde aus der Farbe u. der Fallgeschwindigkeit übereinstimmend ermittelt. Es wurden lichtpositive, lichtnegative von ausgesprochen charakteristischer Beugungsfarbe und weiße ebenfalls lichtnegative Partikel beobachtet, welche jedoch vorwiegend verdampfen. Die photophoretische Geschwindigkeit wird in aufeinander folgenden Wegstrecken gemessen, so daß die daraus gerechnete photophoretische Kraft im Brennpunkt des Strahlenkegels auf Messungen im ganzen wirksamen Teile des Strahlenkegels gestützt werden konnte. Einige der Partikel an der unteren Grenze der lichtpositiven zeigten ein Abnehmen der Photophorese mit der Zeit. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 129. Abt. IIa. 867—93. 8/7. 1920. Wien, III. Physikal. Inst. der Univ.) BYK.

A. Damiens, *Über das Tellurtetrajodid.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 447; C. 1921. III. 1390.) TeJ<sub>4</sub> wurde nach folgenden neuen Methoden hergestellt: 1. Durch Einw. von überschüssigem fl. J auf fein pulverisiertes Te u. erschöpfende Extraktion mit CCl<sub>4</sub>, der langsam erkalteten zerkleinerten Schmelze, in der keine Mischkrystalle von J und TeJ<sub>4</sub> vorliegen. Das Prod. ist fast J frei. Die Reinheit hängt von dem Grade der Zerkleinerung der Schmelze ab. Kleine, glänzende, schwarze Krystalle. — 2. Durch Sublimation aus einem Dampfgemisch von J und Te mit Überschuß an J bei ca. 100°, wobei das J noch nicht sublimiert. Zweckmäßigerweise wird das nach dem ersten Verf. gewonnene Prod. mehrere Stdn. lang im geschlossenen Rohr auf 150—160° erhitzt, wobei 30% reines TeJ<sub>4</sub> durch Sublimation entstehen. Blätterige, bis 5 mm lange Lamellen vom Aussehen und der Farbe des Graphits. Schm. nicht ohne Zers. bei gewöhnlichem Druck, F. im geschlossenen Rohr bei 280°. D. 5,05. Flüchtig und dissoziierbar etwas über 100°. Wl. in A., Aceton, Amylacetat, unl. in Ä., Essigsäure, Chlf., CS<sub>2</sub>, und CCl<sub>4</sub>. — H ist ohne Einw., Cl und Br verdrängen leicht das J, W., besonders h. W., wirkt unter B. von HJ ein. Alkalien greifen schnell an unter B. von Tellurit u. Alkali-jodid. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl und HNO<sub>3</sub> wirken langsam ein, schneller in der Hitze unter Abscheidung von J. Rauchende HNO<sub>3</sub> zers. schnell und vollständig unter B. von J und Tellurnitrat. HJ löst unter B. eines Jodhydrats, die Alkali-jodide bilden Doppelsalze. Gasförmiges NH<sub>3</sub> bildet schon in der Kälte lebhaft NH<sub>4</sub>J und einen gelben, noch nicht näher untersuchten, sehr explosiven Körper. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1105—7. 2/5\* 1921.) BISTER.

W. Steubing, *Temperatur und Bandenspektrum.* (Vgl. Ann. der Physik [4] 64. 673; C. 1921. III. 451.) Wenn die Bandenspektren Molekülspektren sind, so muß das von einem leuchtenden Dampf ausgehende Spektrum von dessen Temp. beeinflußt werden, da durch die thermische Dissoziation der Molekelverband gelockert oder zerstört wird. Durch die Unters. wurde dieser Einfluß am Bandenspektrum des Jods, dessen Dampf besonders leicht thermisch dissoziierbar ist, festgestellt und zwar an der positiven Säule des Glühstroms. Die Entladungsröhre war eine zwei Mal rechtwinklig gebogene Glasröhre, deren horizontaler Teil in einem besonders gebauten kleinen elektrischen Ofen erhitzt wurde, während die



vertikalen Schenkel an ihren beiden nach unten gebogenen Enden zu Kugeln erweitert waren, in denen sich die plattenförmigen Kohleelektroden befanden. Das Jod befand sich in einem seitlichen Ansatz der Entladungsröhre, der in ein besonderes Dewargefäß tauchte, um den Dampfdruck des Jodes auf den jeweilig gewünschten Betrag zu bringen. Von den beiden wesensverschiedenen Teilen, aus denen das Spektrum des Jods besteht, erfährt das vom Rot bis zum Grün reichende Bandenspektrum bei der Erhöhung der Temp. eine Verminderung der Intensität zunächst im grünen Teile und dann in den übrigen Teilen, bis bei der Temperaturgrenze  $450^{\circ}$  nur noch Reste im Rotorange übrig bleiben. Gleichzeitig nimmt die Intensität des zweiten Teiles vom Jodspektrum, des kontinuierlichen Spektrums, zu, wodurch die positive Säule einen bläulich-violetten Ton erhält. Mit dem Verschwinden der Banden treten gleichzeitig einzelne Linien aus ihnen hervor, die um so intensiver erscheinen, je mehr das Spektrum den Charakter als Bandenspektrum verliert. Es konnte mit Sicherheit nachgewiesen werden, daß es sich dabei um Bandenlinien handelt. Die wachsende Farbenänderung an der positiven Säule wird genauer an Aufnahmen des Spektrums, die auf derselben photographischen Platte in gleichen Temperaturintervallen bei  $100$ ,  $200$ ,  $300$  und  $400^{\circ}$  gemacht wurden, verfolgt. Trägt man die Wellenlängen als Abszissen, die Schwärzungen, also die Intensitätsverteilung, als Ordinaten auf, so nimmt die Absoluthöhe der Kurve mit steigender Temp. ab und die Schwärzungskurve nimmt eine schärfere Gestalt an, indem gewisse Bandenlinien an Intensität und Schärfe wachsen, bis nur noch einzelne Restlinien als Gerippe des ursprünglichen Bandenspektrums übrig bleiben.

Das kontinuierliche Spektrum reicht mit größter Intensität weit bis in das Ultraviolett hinein und endet nach den längeren Wellen hin mit einem jähen Intensitätsabfall in einer ziemlich scharf begrenzten Kante, die bei  $4800 \pm 15$  A. E. liegt. Änderung der Temp. ändert die Lage der Kante nicht, auch wird das kontinuierliche Spektrum durch die Temp. nur insofern beeinflußt, als seine Intensität mit steigender Dissoziation stark zunimmt. (Physikal. Ztschr. 22. 507—11. 15/9. [15/8.] 1921. Aachen, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.) BÖTTGER.

Frank Horton und Ann Catherine Davies, *Die Erzeugung von Strahlung und Ionisation durch Elektronenbombardement in reinem und unreinem Helium.* (Vgl. HORTON und DAVIES, Proc. Royal Soc. London [Serie A] 95. 408; C. 1919. III. 309.) Um sicher zu sein, daß das benutzte He frei von  $H_2$  ist, wurden mit  $CuO$  überzogene  $Cu$ -Spiralen etwa 500 Stdn. im Gase elektrisch auf  $500^{\circ} C$  erhitzt, Es wurde dabei dauernd ein Überschuß von elektrolytischem  $O_2$  aufrecht erhalten und jede Spirale nach dem Durchbrennen erneuert. Das He wurde dann durch Stehen über Holzkohle in fl. Luft von  $O_2$  und sonstigen Gasen befreit. Die Verss. zeigen, daß in reinem He unelastische Zusammenstöße von Elektronen mit He-Atomen bei  $20,4$  und  $21,2$  Volt stattfinden und daß beide Typen unelastischer Zusammenstöße zur Resonanzstrahlung führen. Es finden also reversible Übergänge zwischen der n. Bahn des äußeren der beiden Elektronen des He-Atoms und den Bahnen statt, auf die dieses Elektron bei den genannten beiden Spannungen übergeführt wird, d. h. den Bahnen des komplanaren und des gekreuzten Bahnsystems. Die Strahlung bei  $21,2$  Volt ionisiert abnorme He-Atome, die durch die Elektronenstöße von  $20,4$  Volt erzeugt sind; bei einigermaßen hohem Gasdruck dürfte der Ionisationseffekt den Strahlungseffekt überdecken. Beide Arten von Strahlungen können von n. He-Atomen absorbiert und anschließend wieder emittiert werden, so daß sie durch ein endliches Gasvolumen in dieser Weise fortgepflanzt werden. Für Geschwindigkeiten unterhalb der n. Ionisierungsgeschwindigkeit ist die Ionisation durch Elektronenzusammenstöße mit anomalen He-Atomen klein im Vergleich zu der Ionisierung durch die  $21,2$  Volt-Strahlung. Nach den Verss. sind die Beschränkungen des Auswahlprinzips nicht auf die fundamentalen Verschiebungen des



äußeren He-Elektrons anzuwenden. (Philos. Magazine [6] 42. 746—73. November 1921.)  
BYK.

**R. W. Wood**, *Wasserstoffspektren aus langen Vakuumröhren*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 97. 455; C. 1921. I. 346.) Der erste Stromstoß scheint den molekularen Wasserstoff im Zentrum der Röhre zu treffen. Nach Aufhören des Stromes bildet sich der molekulare Wasserstoff in etwa  $\frac{1}{6}$  Sekunde zurück. Spuren von  $H_2O$  sind für diese Zerlegung erforderlich. Nur bei einigen Tausend Ampère Stromstärke ist der  $H_2O$ -Dampf dabei zu entbehren. (Philos. Magazine [6] 42. 729—45. November 1921. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ., Physikal. Lab.)  
BYK.

**Gregory Paul Baxter**, **Muneo Tani** und **Harold Canning Chapin**, *Die Revision des Atomgewichtes des Lanthans. Vorläufige Mitteilung. — Die Analyse des Lanthanchlorids*. Die Reinigung des La-haltigen Rohmaterials erfolgte durch fraktionierte Krystallisation des Doppelsalzes von  $La(NO_3)_3$  mit  $NH_4NO_3$ , bei der die Basen in der Reihenfolge La, Ce, Pd, Nd, Sa, Tb, Yt getrennt werden. Die Krystallisation wurde solange fortgesetzt, bis das Absorptionsspektrum der am meisten l. Fraktion die Abwesenheit von Pr anzeigte. Die am meisten ll. Fraktionen erwiesen sich bei der spektr. Unters. und beim Einleiten von  $Cl_2$  in die Suspension des Hydroxyds in verd. NaOH als frei von Ca. Zur Darst. des Chlorids wurde La-Oxalat mit überschüssiger Oxalsäure gefällt, der Nd. nach dem Waschen und Trocknen durch Erhitzen im elektrischen Ofen in das Oxyd verwandelt, welches nach mehrmaliger Wiederholung des Verf. in verd. HCl gel. und aus der Lsg. durch HCl-Gas gefällt wurde. Nach dem Trocknen der Krystalle entfernte man einen Teil des Krystallwassers durch Verwittern, das übrige durch Erhitzen im HCl-Strom, worauf das Salz möglichst schnell geschmolzen wurde. Beim Abkühlen wurde HCl durch  $N_2$  und dieser dann durch Luft ersetzt. Bei der Analyse wurde das  $LaCl_3$  durch die äquivalente Menge Ag gefällt. Aus den Bestst. ergaben sich als Durchschnittswerte für das Verhältnis  $LaCl_3 : 3Ag$  und  $LaCl_3 : 3AgCl$ , bezw. 0,757895 und 0,570410, aus denen unter der Annahme, daß  $Ag = 107,880$  und  $Cl = 35,437$  ist,  $La = 138,914$ , bezw. 138,912 folgt. Vf. nehmen die Zahl 138,91 an. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1080—85. Mai. [2/3]. 1921. Cambridge [Mass.], HARVARD Univ.)  
BÖTTGER.

**E. P. Adams**, *Der Corbino-Effekt in Eisen*. (Vgl. CHAPMAN, Philos. Magazine [6] 32. 303; C. 1916. II. 867.) Die von CHAPMAN gefundene Zeichenumkehr des CORBINO-Effektes in Fe ist zweifelhaft geworden, weil sich bei dem im Grunde mit dem CORBINO-Effekt identischen HALL-Effekt des elektrolytischen Fe kein derartiges Verh. zeigt. Vf. hat daher die Verss. über den CORBINO-Effekt nochmals gleichzeitig mit einer Scheibe aus dem früher benutzten norwegischen Fe u. aus einer solchen aus elektrolytischem Fe wiederholt. Diesmal zeigt sich bei keiner der beiden Fe-Sorten eine Zeichenumkehr. Die scheinbar von CHAPMAN gefundene Umkehrung schiebt Vf. auf Ströme, die in dem Solenoid induziert worden sind. In der Tat läßt sich die Umkehrung dadurch ausschalten, daß man eine gegenseitige Induktion des Solenoids u. des Scheibenstromes durch genügende Entfernung beider Stromkreise voneinander verhindert. (Philos. Magazine [6] 42. 677—79. Nov. 1921. PALMER Physik. Lab., Princeton [N. J.])  
BYK.

**A. Portevin**, *Die Anwendung sehr langsamer Abkühlung zum mikrographischen Studium von Legierungen und die Struktur der Wolframstähle*. Vf. stellt zunächst die Fälle zusammen, in denen eine besonders langsame Abkühlung von Nutzen sein wird. — Für Legierungen mit 0,1—0,4% C und 5—7,5% W wurde durch Glühen bei 1300° und Abkühlen während 75 Std. bis auf 200° gegenüber der Struktur der normalen W-Stähle eine Veränderung gefunden: ein nadeliges Strukturelement findet sich sowohl in den Stählen mit geringstem C-Gehalt wie in denen



mit höchstem W-Gehalt. Es wird als  $Fe_2W$  angesprochen, das sich aus fester Lsg.  $Fe-Fe_2W$  ausscheidet. Daher ist im Diagramm  $Fe-W$  das Existenzgebiet dieser festen Lsg. von bisher 9% W zu nur 5% W anzugeben. Weitere Strukturelemente der untersuchten Stähle sind Ferrit (feste Lsg.  $Fe-Fe_2W$ ), dessen Menge bei steigendem C-Gehalt abnimmt, ferner ein WC entsprechendes Carbid, das entweder in mehr oder weniger verwachsenen Krystalliten erkennbar ist oder in feinsten Form einen W-Troostit bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 964—67. 18/4. 1921.) SPANGENBERG.

W. Arkadiew, *Erklärungen zu der Arbeit von R. Gans. „Die Permeabilität des Nickels für kurze Hertzische Wellen und die Messungen von Arkadiew“*. (Vgl. R. GANS, Ann. der Physik [4] 64. 250; C. 1921. III. 279.) Die Ausführungen sind unmittelbar nur für sehr kleine Perioden anzuwenden. Die Punkte auf dem Diagramm von GANS, die seinen u. des Vfs. Messungen entsprechen, beweisen nichts, da sie eine Diskrepanz betreffen, die die Theorie des Vfs. gar nicht zu erklären beansprucht. (Ann. d. Physik [4] 66. 130—32. 22/11. [April] 1921. Moskau.) BYK.

A. Thiel, *Weiteres über Disglomeration und autogene Bleibaumbildung*. Die beim Blei und Kupfer beobachtete Erscheinung der Disglomeration (vgl. A. THIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1052. 1066; C. 1920. III. 177. 178) wurde auch beim Sn gefunden. Eine Lsg. von  $SnCl_2$  hatte mehrere Jahre in Berührung mit einigen Stangen Sn in lose verschlossener Flasche gestanden. Es hatte sich durch Luftoxydation eine größere Menge Zinnsäure gebildet, das Metall erwies sich als stark korrodiert und zum beträchtlichen Teil gel. Die Auflockerung des regulinischen Gefüges bot genau dasselbe Bild, wie beim Blei beobachtet. Am Boden fand sich reichlich Disglomerat in Gestalt der charakteristischen zackigen Brocken. Das grobe Metallpulver bestand aus Krystalliten von weißem, tetragonalem Zinn, das aus dem aufgelockerten Gefüge des regulinischen Metalls herausgefallen war. Allotropie kommt daher nicht in Frage. — Untersucht wurde ferner das Verh. einheitlicher Krystalle oder Krystallite von Pb bei der Einw. disglomerierender Agenzien. Stücke von Krystalliten wurden bei Zimmertemp. mit HELLERScher Lsg. behandelt. Rk. zeigte sich nach kurzer Zeit deutlich unter Gelbfärbung der Lsg. mit dem Bleinitrat. Nach mehreren Wochen erwies sich die Metalloberfläche als stark korrodiert, zeigte aber keine Spur von Disglomeration. Dagegen befand sich am Boden eine erhebliche Menge Metallpulver, dasselbe haftete ferner lose an der zerfressenen Oberfläche. Die Erklärung der neuen Zerfallserscheinung ergab sich bei Verss. über das Verh. einheitlicher Krystalliten hinsichtlich der ubiquitären B. von autogenem Bleibaum. Wider Erwarten zeigten große Krystallite unter einer mit  $HNO_3$  angesäuerten Lsg. von Bleinitrat Bleibaumbildung an wahllos über die ganze Oberfläche verstreuten Stellen. Daraus geht entgegen der früheren Annahme (l. c.) hervor, daß Disglomeration keine unerläßliche Vorbedingung für das Phänomen ist. Wesentlich ist dafür, wie sich ergab, die B. einer Haut basischer Salze; denn immer erst nach deren B. war B. von Bleibaum zu beobachten. Ein solcher Überzug vermag das darunter liegende Metall gegen das Herantreten von gel. Salz durch Konvektion zu schützen u. das Herandiffundieren von Bleiion sehr zu erschweren. Unter der Salzhaute wird die Lsg. bald wesentlich nur Bleinitrit enthalten, mithin bleiionenarm sein, während die äußere Lsg. Bleinitrat und somit eine viel höhere Bleiionkonz. aufweisen wird. Bei B. eines Bleibaumansatzes an einer noch nicht oder gerade besonders dünn bedeckten Stelle wird dieser die Möglichkeit zu weiterem Wachstum finden. Denn darauf, daß selbst durch die dickeren Stellen der Salzhaute noch Diffusion stattfindet, läßt die fortschreitende Verdickung der Salzhaute infolge weiterer Rk. des bedeckten Metalls mit der umgebenden Lsg. schließen. Die so gebildeten Bleibäume sind am Grunde sehr zerbrechlich, bei der Einw. von verd. Säure werden sie fast immer von der



Unterlage losgerissen. Dagegen gelingt ihre Reinigung befriedigend mit Alkalilauge. Die B. einer Salzhaut gibt nun auch die Erklärung für die merkwürdige Form der Korrosion der Kristalliten. Vermutlich kommt sie so zustande, daß die zwischen den Ätzgruben stehenden Leisten durch Kappen aus basischem Salz vor der gleichmäßigen Abtragung durch chemischen Angriff geschützt werden. So entstehen säulenförmige Metallreste, die später im Grunde von der Seite her angegriffen werden, abfallen und so feines Metallpulver liefern. Möglicherweise bedingt demnach die Salzhaut die Bleibaumbildung auch beim regulinischen Blei. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2755—58. 12/11. [1/9.] 1921. Marburg, Phys.-chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

C. Harries, *Über die Reinigung von Quecksilber*. Antwort an PRAUSNITZ (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 443; C. 1921. III. 933). (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 541. 1/11. [20/10.] 1921.)

JUNG.

Fritz Evers, *Vergleichende Untersuchung über die Reinigung von Quecksilber*. (Vgl. HARRIES, Ztschr. f. angew. Ch. 34. 541; vorst. Ref.) Das zweimalige Durchfallenlassen eines 1%ig. Hg-Pb-Amalgams durch  $\text{HNO}_3$  ergibt ein reines Metall unter 3,7% Verlust; durch Behandlung mit Luft bei  $150^\circ$  wurde ebenfalls reines Hg erhalten; der Verlust betrug nur 2%. — Bei einem 1%ig. Sn-Hg-Amalgam konnte die Reinigung des Hg erst durch dreimaliges Behandeln mit  $\text{HNO}_3$  erreicht werden. Durch Erhitzen mit Luft lassen sich die letzten Anteile Sn nur schwer entfernen. Man gelangt zu einem Ausweg, indem man die Luft mit HCl-Dämpfen sättigt. Der Verlust an Hg ist beim letzten Verf. geringer als beim  $\text{HNO}_3$ -Verf. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 541—42. 1/11. [20/10.] 1921. Forschungslaboratorium Siemensstadt.)

JUNG.

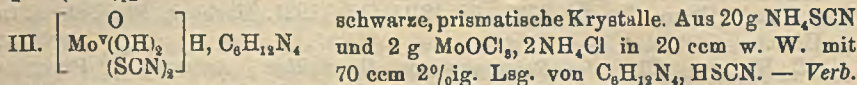
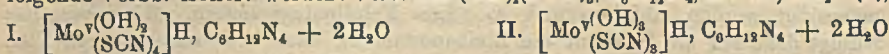
John H. Müller, *Atomgewicht des Germaniums*. Die zur Best. des At.-Gew. des Ge am meisten geeignete Verh. ist das Doppelfluorid  $\text{K}_2\text{GeF}_6$  (Kaliumfluogermanat), welches durch Erhitzen im HCl-Strom in KCl umgewandelt wird, so daß sich der Quotient  $\text{K}_2\text{GeF}_6 : \text{KCl}$  ermitteln läßt. Zur Darst. einer größeren Menge  $\text{GeO}_2$  (42g) dienen die Rückstände von der Zn-Gewinnung, die bis  $\frac{1}{4}\%$   $\text{GeO}_2$  enthalten. Sie wurden in überschüssiger HCl gel., in die Lsg. wurde  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet, die Sulfide ( $\text{As}_2\text{S}_3$  und  $\text{GeS}_2$ ) wurden in überschüssigem  $\text{NH}_3$  gel. und aus der mit HCl angesäuerten Lsg. wieder durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt. Die getrockneten Sulfide wurden alsdann in Quarzschalen unter Zusatz von  $\text{HNO}_3$  geröstet. Aus dem so gewonnenen rohen  $\text{GeO}_2$  wurde durch Dest. mit wss. HCl im  $\text{Cl}_2$ -Strom  $\text{GeCl}_4$  erhalten, aus dem sich durch Einw. auf W. vollkommen in W. l.  $\text{GeO}_2$  gewinnen ließ. Dieses wurde in das Doppelfluorid umgewandelt, welches frei von dem isomorphen Fluorstannat und -silicat war. Als Mittelwert für das At.-Gew. des Ge wurde 72,418 gefunden, wenn  $\text{Cl} = 35,46$ ,  $\text{F} = 19,00$ ,  $\text{K} = 39,10$  gesetzt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1085—95. Mai. [4/3.] 1921. Philadelphia. [P. A.], JOHN HARRISON, Lab. of Chem. Univ. of Pennsylvania.)

BÖTTGER.

G. A. Barbieri, *Über Farbreaktionen des Molybdäns und Wolframs*. I. Wenn man bei der sog. BRAUNschen Rk. die Lsg. eines Molybdats u. eines Sulfocyanats mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder HCl ansäuert und erhitzt oder in der Kälte mit Zn oder einem anderen Reduktionsmittel versetzt, färbt sich die Lsg. nacheinander intensiv orange, blutrot u. violett. Bei der Einw. von Pyridin auf die rote u. violette Lsg. haben SAND und BURGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1761; C. 1906. II. 217), sowie ROSENHEIM und KOSS (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 49. 148; C. 1906. II. 13) zwei Verb. erhalten, denen sie die Formeln  $\text{Mo}^{\text{VO}}\text{O}_2\text{SCN}_2$ ,  $2\text{PyHSCN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , bezw.  $\text{Mo}^{\text{VO}}(\text{OH})_2(\text{SCN})_2$ ,  $\text{Py}_2$  erteilen. Die zweite Verb. hält Vf. für eine „Molybdyl“-verb. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 25. I. 775; C. 1916. II. 724) u. formuliert dieselbe  $\text{Mo}^{\text{VO}}\text{O}_2\text{SCN}$ ,  $2\text{PyHSCN}$ . Zur Vereinfachung der Ergebnisse hat Vf. jetzt die Molybdänylverb.  $\text{MoOCl}_2$ ,  $2\text{NH}_4\text{Cl}$  in salzsaurer Lsg. mit einem sehr großen



Überschuß von Ammoniumsulfocyanat versetzt. Die Lsg. wird erst orangerot, dann blutrot, beim Verdünnen und Erwärmen violett und bei weiterem Zusatz von W. orangegelb, gelb und schließlich farblos. Aus der orangeroten Fl. wurde die erste der beiden oben erwähnten Verbb. erhalten. Aus der blutroten, violetten u. orangegelben Fl. konnten mit *Hexamethylentetramin* unter bestimmten Bedingungen folgende Verbb. isoliert werden: *Verb.*  $Mo^V(OH)_3(SCN)_3, C_6H_{13}N_4, HSCN, 2H_2O$  (I),



$Mo^V(OH)_3(SCN)_3, C_6H_{13}N_4, HSCN, 2H_2O$  (II). Schwarzgrüne Krystalle, beim Zerreiben violett. Aus 10 g  $NH_4SCN$  und 2 g  $MoOCl_3, 2NH_4Cl$  in 150 ccm k. W. mit 2 g  $C_6H_{13}N_4, HSCN$  in 10 g W. — Beide Verbb. sind violett l. in A., beim Erwärmen mit W. werden sie orangegelb u. geben beim Erkalten *Verb.*  $Mo^VO(OH)_2SCN, C_6H_{13}N_4, HSCN$  (III). Orangegelbe Prismen. Aus 10 g  $NH_4SCN$  u. 2 g  $MoOCl_3, 2NH_4Cl$  in 100 ccm W. mit 10 g  $C_6H_{13}N_4, HSCN$  in 300 ccm W. Die orangegelbe Lsg. wird bei Zusatz von  $HSCN$  violett. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. I. 351—55. [18.5. 1919.] Ferrara, Chem. Inst. d. Univ.)      POSNER.

G. A. Barbieri, *Über Farbreaktionen des Molybdäns und des Wolframs. II.* (I. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. I. 351; vorst. Ref.) Bei der Rk. von PÉCHARD, die der BRAUNschen Rk. entspricht, aber an Stelle von  $H_2SO_4$  oder  $HCl$  Essigsäure verwendet, entsteht eine gelbe Lsg. oder ein gelber Nd., der nach PÉCHARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 118 804) die Zus.  $KSCN, K_2O \cdot 3MoO_3, 4H_2O$  oder der entsprechenden  $NH_4$ -Verb. haben soll. Entsprechend der Beobachtung, daß gewöhnliches Ammoniummolybdat mit Essigsäure *Ammoniumtetramolybdat* und nicht *Trimolybdat* liefert, fand Vf., daß auch die Rk. von PÉCHARD auf der B. von Additionsverbb. von Tetramolybdaten und Sulfocyanaten beruht, und daß die entstehenden Verbb. der Formel  $KSCN, K_2O, 4MoO_3, 5H_2O$  entsprechen. *Trimolybdat*verbb., wie sie PÉCHARD annimmt, konnten nie erhalten werden. — *Ammoniumtetramolybdat.*  $(NH_4)_2O, 4MoO_3, 2\frac{1}{2}H_2O$ . Reguläre, stark lichtbrechende Krystalle. —  $NH_4SCN, (NH_4)_2O, 4MoO_3, 5H_2O$ . Gelbe Nadeln. —  $KSCN, K_2O, 4MoO_3, 5H_2O$ . Gelbe Nadeln, geht mit w. W. in farblose Nadeln von Kaliumtrimolybdat über. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. I. 390—92. [1/6.\* 1919.] Ferrara, Chem. Inst. d. Univ.)      POSNER.

W. Rosenhain, S. L. Archbutt und D. Hanson, *Untersuchungen über Aluminiumlegierungen.* Gegossene Legierungen. Es werden die Ergebnisse von Unters. über die physikalischen Eigenschaften (Festigkeit) solcher Legierungen bei gewöhnlicher und bei hohen Temp. erörtert. Die beste Legierung zum Gebrauche bei gewöhnlicher Temp. war eine solche mit  $12\frac{1}{2}$  bis  $14\frac{1}{2}\%$  Zn und  $2\frac{1}{2}$  bis  $3\%$  Cu; die D. dieser Legierung ist etwa 3, gleichgültig, ob es sich um Sand- oder Hartguß handelt. Für hohe Temp. ( $250$ — $350^\circ$ ) haben sich Zn-haltige Legierungen nicht bewährt; am geeignetsten war eine solche mit  $12$ — $14\%$  Cu. Eine weitere Verbesserung der Legierungen für hohe Temp. wurde erreicht durch Zugabe kleiner Mengen Mn ( $1\%$ ). Ersatz des Mn durch Fe, Mo, W, Cr, V gab keine besseren Eigenschaften, erschwerte vielmehr das Gießen; vorteilhafter waren in der Beziehung Ni-Cu-Al-Legierungen (starke Zunahme der Festigkeit bei gewöhnlicher und hohen Temp.), insbesondere eine solche mit  $4\%$  Cu,  $2\%$  Ni und  $1\frac{1}{2}\%$  Mg. Im Anschlusse hieran wird das Gießen der Legierungen, ihre Wärmeleitfähigkeit und Hitzebehandlung erörtert. — *Geschmiedete Legierungen.* (Schmiedeten, Walzen bei hoher und gewöhnlicher Temp., Stanzen [extrusion] usw.) Es wurden die Bedingungen, unter denen die Bearbeitung dieser Legierungen am günstigsten erfolgt,



durch Vers. untersucht; am vorteilhaftesten erwiesen sich dabei die Legierungen mit 3% Cu u. 20% Zn (D. 3,1), sowie mit 4% Cu, 2% Ni, 1 $\frac{1}{2}$ % Mg und ferner mit 2,5% Cu, 20,0% Zn, 0,5% Mg, 0,5% Mn, Fe bis zu 0,2%, Si bis zu 0,2%.

Bei Vers. zur Prüfung der Beständigkeit dieser Legierungen, die sich auf einen Zeitraum bis zu 10 Jahren erstreckten, zeigte sich, daß diese Legierungen für praktische Zwecke ausreichend beständig sind. — Die Al Legierungen mit bis zu 45% Zn u. 25% Cu sind als eine feste Leg. von Zn u. Cu in Al aufzufassen, in den Legierungen mit hohem Cu- u. Zn-Gehalt scheidet sich zunächst  $CuAl_2$  ab. Die Verb.  $Zn_2Al_3$ , die sich auch findet, zers. sich bei etwa 250°. In Fe-Al-Legierungen mit bis 20% Fe findet sich  $FeAl_3$ , das praktisch unl. in Al ist.  $FeAl_3$  bildet mit Al eine eutektische Verb., die 2% Fe enthält und bei 648° schm. Eine Legierung mit 20% Fe ist noch bei 1000° nicht geschmolzen. Si-Al-Legierungen bilden eine eutektische Verb., die 10,5% Si enthält und bei 570° schm. Mit Si u. Fe bildet Al eine ternäre eutektische Verb. vom F. 570°. Al-Mg-Legierungen enthalten  $Al_2Mg_3$  und  $Al_3Mg_5$ . Al-Mg-Si-Legierungen mit bis zu 35% Mg u. 11% Si enthalten  $Mg_2Si$ , das mit Al ein binäres System bildet, dessen eutektische Verb. 13% des Gemisches ausmacht und bei 590° schm.  $Mg_2Si$  u. Al bilden ferner je mit Si u. Mg eutektische Reihen, deren FF. entsprechend 560° u. 450° sind. Weiterhin wird noch der fördernde Einfluß von Cu, Zn oder Ni auf das Nachhärten (age hardening) von Si-Mg-Al-Legierungen besprochen. (Metal Ind. [London] 19. 357—60. 4/11. [21/10.\*] 1921. Engineering 112. 613—15. 28/10. [21/10.\*] 1921. Engineer 132. 461—63. 28/10. 489—90. 4/11. 1921.) RÜHLE.

### [C. Mineralogische und geologische Chemie.

Assar Hadding, *Über Störungen der Linienabstände und der Linienbreite bei Debyediagrammen*. Die aus Debyediagrammen zu erhaltenden Werte der Interferenzlinienabstände zeigen konstante Abweichungen von den bei bekannten Strukturen im voraus berechneten. Die Abweichungen sind teils von der Größe des Glanzwinkels, teils von der Absorption im Präparat abhängig. Fehler werden vermieden, wenn von den Außenkanten der Linien aus gemessen wird und die gemessenen Werte um den Durchmesser des Präparats vermindert werden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1921. 631—36. 15/10. [März.] 1921. Lund, Geolog.-Mineralog. Institut.) SPANGENBERG.

V. M. Goldschmidt, *Krystallographie und Metallkunde*. Vt. gibt einen Überblick über die bestehenden Verff. zur Erforschung der Metallkristalle, faßt die Kenntnis von ihrer Form und Struktur zusammen und stellt eine Einteilung von Strukturtypen auf. Zur Erforschung der Metallkristalle dient außer den alten Methoden das Röntgenverf. nach den beiden Arbeitsweisen nach DEBYE-SCHERRER und nach LAUE. Form und Struktur der Metallkristalle werden, soweit bekannt, in Tabellen wiedergegeben. Zur B. von Mischkristallen genügt nicht Analogie der Strukturform und gewisse Übereinstimmung der Strukturabmessungen, wie am Beispiel Au-Al gezeigt wird, es sind auch Eigenschaften der Atomarten von Bedeutung. Bei der Polymorphie ist zwischen schwacher und starker zu unterscheiden, schwache liegt vor bei fast übereinstimmendem Punktsystem der beiden Krystalle, als stark kann man sie bezeichnen, wenn die beiden Krystallarten ganz verschiedene Punktsysteme haben. Soweit die Struktur der Metallkristalle bekannt ist, lassen sie sich in 5 Typen einteilen: — 1. Cu-Typus, flächenzentriertes Würfelgitter, Ni( $\alpha$ ), Co, Cu, Ag, Au, Hg, Pb, Th, Al, Sc, Ga, Jn, Tl. — 2. W-Typus, mitterzentriertes Würfelgitter, Cr, Fe( $\alpha$ ), Ni, W., auch die Alkalimetalle gehören ihrer geometrischen Beziehung nach hierher, bilden aber, wohl entsprechend ihren stark abweichenden Bindekräften, eine selbständige Untergruppe. — 3. Diamanttypus, zwei flächenzentrierte Würfelgitter ineinandergestellt, um  $\frac{1}{4}$  der Würfel-



diagonale gegeneinander verschoben, C (Diamant), Si, Ge, Sn (grau), Sn (weiß). — 4. Mg-Typus, zwei hexagonale Gitter ineinandergestellt, die Punkte des einen Gitters zentrieren jede zweite dreiseitige Säulenzelle des anderen Gitters, Be, Mg, Co, Zn, Pd (Allopalladium), Cd. — 5. Sb-Typus, zwei flächenzentrierte Rhomboedergitter, um einen Bruchteil der senkrechten Achse gegeneinander verschoben, As, Sb, Bi. Bei der Betrachtung der inneren und äußeren Kräfte der Metallkrystalle beschränkt sich Vf. auf die Diskussion verschiedener Möglichkeiten und Erwähnung einiger Eigenschaften, das Beobachtungsmaterial erscheint ihm jedoch viel zu gering, um endgültige Entscheidungen treffen zu können. In der anschließenden Diskussion machte unter anderen W. Guertler auf die praktische Bedeutung dieser Forschungsergebnisse aufmerksam. Die Beziehung der Krystallform zur Mischkrystallbildung ist in wichtigen Teilen aufgeklärt, 4 Umstände sind bekannt, die die B. von Mischkrystallen fördern, offenbar ist noch ein fünfter unerforschter Einfluß vorhanden, der die verschiedenen Unstimmigkeiten veranlaßt. Eine zweite Frage bezieht sich auf den Zusammenhang zwischen dem Krystallgitterbau und der polymorphen Umwandlung der Metalle, z. B. Ferromagnetismus. Die dritte Frage ist die Beziehung der Krystallform zur Plastizität der Metalle. Der wichtigste Grund für die Plastizität scheint die Zwillingsbildung zu sein. Außerdem sind alle plastischen Metalle regulär und die geschmeidigsten von ihnen haben flächenzentrierte Gitter. (Ztschr. f. Metallkunde 13. 449—55. Okt. 518—24. Nov. 1921. Kristiania.) ZAPPNER.

O. Mügge, *Über Quarz als geologisches Thermometer und die Bedeutung der Zusammensetzungsfläche von Zwillingen*. Vf. wendet sich gegen irrtümliche und mißbräuchliche Anwendung der Beobachtung von Quarzzwillingen nach  $(10\bar{1}0)$ , die als Kriterium für eine Entstehung oberhalb  $575^\circ$  (als hexagonaler,  $\beta$ -Quarz) dienen kann. Es wird gezeigt, daß man nicht aus unregelmäßigem, krummlinigem Verlauf der Zwillingsgrenzen ohne weiteres auf eine Entstehung aus  $\beta$ -Quarz schließen darf, da auch bei primär nach  $(10\bar{1}0)$  verwillingten Quarzen die Zwillingsgrenzen vielfach, vielleicht sogar meist, krummlinig verlaufen. Hierfür wird umfangreiches neues Beobachtungsmaterial herbeigebracht. Wesentlich ist, daß bei unterhalb  $575^\circ$  (als  $\alpha$ -Quarz) entstandenen Zwillingen nach  $(10\bar{1}0)$  etwa vorhandene trigonale Trapezoeder- oder Pyramidenflächen nie von den im übrigen meist unregelmäßig verlaufenden Zwillingsgrenzen überquert werden. Auf Grund der mitgeteilten Beobachtungen wird ein Schlüssel zur Best. der Entstehungstemp. entworfen, aus dem hervorgeht, daß die benutzbaren Charaktere nicht in jedem Falle zur sicheren Best. der Temp. hinreichend sein können. — Weiterhin entwickelt Vf. den Begriff „Zusammensetzungsfläche“ der Zwillinge, worunter eine Schicht von molekularer Dicke an der gemeinschaftlichen Grenze der Zwillingeindividuen verstanden wird, die nicht aus deren speziellen Aufbauelementen, sondern aus besonderen Zwillingsteilchen zusammengesetzt zu denken ist. In den Lsgg., aus denen sich Zwillinge ausscheiden, sind diese Zwillingsteilchen nach der Hypothese des Vfs. bereits enthalten. Sie bestimmen je nach ihrer Zahl den einfacheren oder komplizierteren Verlauf der Zus.-Flächen. Andere Erfahrungstatsachen, wie die Größe der Zwillinge gegenüber einfachen vom gleichen V., und Erscheinungen (B. von polysynthetischen und Ergänzungszwillingen usw.) werden auf Grund der entwickelten Vorstellungsweise betrachtet. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1921. 609 bis 615. 15/10. und 641—48. 1/11. 1921.) SPANGENBERG.

E. Wittich und J. Kratzert, *Über ein neues Vorkommen von Dumortierit im Granit bei Guadalcázar, Nordmexiko*. Tief ultramarinblauer Dumortierit, in Form von büschelförmigen, zuweilen auch annähernd parallelfaserigen Aggregaten wurde in Rollstücken eines pegmatitischen Gesteins aufgefunden. Begleiter: Quarz, Muscovit, Topas, Magnetit, Eisenglanz. Die Fundumstände weisen auf Zugehörig-



kelt des Pegmatites zu dem Granitstock des Realejos, nordwestlich von Guadalcázar. (Zentrablatt f. Min. u. Geol. 1921. 648—50. 1/11. 1921.) SPANGENBERG.

**Joseph Becker**, *Über den Strontianit und den Strontianitbergbau im Münsterlande*. Darst. des geologischen V. (in den Mergeln des Obersejens, deren Kontraktionsspalten die heute Strontianit führenden Kluftsysteme darstellen), der Gewinnung in Tagebau und Grubenbetrieb, der Entw. des Bergbaues und der Förderung, der Verwendungsarten von Strontianit, sowie Schilderung des Rückganges des Strontianitbergbaues und Beurteilung seiner künftigen Aussichten. (Ztschr. f. prakt. Geologie 29. 145—54. Okt. u. 165—71. Nov. 1921.) SPANGENBERG.

**N. L. Bowen**, *Vorläufige Notiz über Monticellit-Alnöt von der Insel Cadieux, Quebec*. Makroskopisch ein feinkörniges, dunkelgraues Gestein, in dem Biotit erkannt werden kann, mkr. zeigt das Gestein Biotit, Olivin, Monticellit, Augit, Melilith, Perowskit, Apatit, titanhaltigen Magnetit, als Zersetzungsprodd. im wesentlichen Carbonate. Olivin und Augit sind erste Ausscheidungen, während Monticellit, Melilith und Biotit, die als Grundmasseminerale vorkommen, den Olivin und Augit angegriffen und resorbiert haben. Monticellit bildet dabei oft Reaktionszonen um Olivin, die mit diesem optisch gleich orientiert sind. Vf. fand auch in Schliften von Alnöt von Alnö in ganz analoger Weise Monticellit, der früheren Beobachtern entgangen ist, und demnach nicht nur in kontaktmetamorphen Gesteinen auftritt. Analyse des Gesteins von der Insel Cadieux (durch **H. S. Washington**)  $\text{SiO}_2$  33,26;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5,90;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5,30;  $\text{FeO}$  6,54;  $\text{MgO}$  26,41;  $\text{CaO}$  14,47;  $\text{Na}_2\text{O}$  1,23;  $\text{K}_2\text{O}$  0,82;  $\text{H}_2\text{O} +$  1,91;  $\text{H}_2\text{O} -$  0,09;  $\text{CO}_2$  1,10;  $\text{TiO}_2$  2,15;  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,76;  $\text{MnO}$  0,15;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,05;  $\text{BaO}$  0,08;  $\text{SO}_3$  0,22. (Journ. Washington Acad. of Sciences 11. 278 bis 281. 19/6. [11/6.] 1921. Washington, Geophysikal. Laborator. Carnegie Inst.) SPA.

**J. Wanner**, *Kohle und Erdöl*. Die Kohlen sind Kontinentalbb., die Öle marine Sedimente. Infolgedessen treten Kohle und Öl im allgemeinen nicht in denselben Gebiete auf. Wenn das der Fall ist, so liegt die Kohle gewöhnlich in einer viel höheren und jüngeren geologischen Stufe als das Öl. Solche Profile entstehen, wenn es zu einer völligen Ausfüllung und damit zu einer Verlandung des Meeresbeckens kommt, in dem in einem früheren Zeitabschnitt die Ölb. erfolgt ist. Nur sehr selten ist dagegen der Fall, daß Kohle und Öl in derselben Schichtenfolge miteinander wechsellagern. Beispiele der letzteren Art sind im jüngeren Tertiär von Sumatra und Borneo und im Obercarbon von Oklahoma im sogenannten Midkontinent-Feld bekannt geworden. In Niederländisch-Indien hat sich die geologische Geschichte folgendermaßen abgespielt: Zuerst war die Sedimentation rein marin. In den tieferen Horizonten des Beckens wechsellagern marine Tone und Schiefertone mit Sanden, Sandsteinen und tonigsandigen Bb. In verschiedenen Lagen findet sich Öl. Dann wird das flache Meer allmählich mit Sand und Schlamm ausgefüllt und verlandet. An der Stelle der Flachsee entsteht eine sumpfige Niederung, in der die Möglichkeit der Entw. und Anhäufung einer üppigen Vegetation gegeben ist. Die Niederung wird aber wieder vom Meere überflutet, und es kommt in den neuabgesetzten marinen Sedimenten wieder zur B. von Öl. Die Flachsee verlandet von neuem, und neue Flöze bleiben zurück. Das Spiel kann sich wiederholen, bis schließlich das Festland endgültig an die Stelle des Meeres tritt. So kommt es zu einer Wechsellagerung von Öl und Kohle. Das gegenseitige Verh. von Kohle und Öl gegenüber den Einww. metamorpher Faktoren (säkulare Senkung) ist von **DAVID WHITE** in den Ölgebieten von Westvirginien eingehender untersucht worden. Danach sind in Gebieten und in Schichten, in denen die Kohlen am wenigsten verändert sind, die Öle eines jeden Typus am geringwertigsten; da, wo die Kohlen hochwertiger sind, sind auch die Öle desselben Typus im großen und ganzen entsprechend hochwertiger. Ferner sind in Gebieten, in denen die fortschreitende Umwandlung kaustobolithischer, d. h. brennbarer, organogener Gesteine in einer



Schichtengruppe einen gewissen Punkt überschritten hat, der zumeist durch einen Gehalt von 65—70% gebundenem C in den Kohlen dieser oder einer höheren Schichtgruppe gekennzeichnet ist, ausbeutbare Ölmengen weder in dieser Schichtgruppe noch in irgendeiner darunterliegenden Formation vorhanden. Hier können jedoch ausbeutbare Anbäufungen von Gas vorkommen. Zu ähnlichen Ergebnissen ist in neuester Zeit auch M. L. FULLER in den Ölgebieten von Oklahoma u. Nord-Texas gelangt. — Zum Schluß weist Vf. kurz auf den bekannten Gegensatz hin, der zwischen Kohle und Öl auch in bezug auf den voraussichtlichen Zeitpunkt der Erschöpfung dieser Lagerstätten besteht. (Glückauf 57. 1029—34. 22/10. 1921. Bonn.) ROSENTHAL.

Franz Fischer, *Was lehrt die Chemie über die Entstehung und die chemische Struktur der Kohle?* Für die Lignintheorie des Vfs. sprechen die bei der Druckoxydation der Kohle erhaltenen Abbauprodukte: Cellulose gibt Furanderivv., Lignin Benzolcarbonsäuren; Braunkohle und Steinkohle geben keine Furanderivv., wohl aber Benzolcarbonsäuren. Ferner liefern sowohl das Lignin wie die Huminsäuren beim Behandeln mit  $\text{HNO}_3$  gelbe Nitroverb., scheinbar Nitrophenole. Weiterhin führt das Verh. des Lignins bei Oxydations- und Gärungsverss. zu dem Schluß, daß es in der Natur in Huminsäure übergeht, während die Cellulose von den Bakterien vergoren wird. In Torfmooren nimmt der Methoxygehalt und ebenso das Bitumen mit der Tiefe zu, was für eine Anreicherung der Ligninabkömmlinge spricht. Nach dem Methoxygehalt geordnet, ergibt sich nachstehende Reihe: Lignin (15%), Ligninbuminsäuren (14%), Torf (2%), Braunkohle (2%); ihr schließt sich die Steinkohle an, die zwar kein Methoxyl enthält, deren Zugehörigkeit aber durch die Druckoxydation und den Gehalt ihres Teers an den gleichen Paraffinen bewiesen wird. ERDMANNs Einwurf, daß die in den Kohlen häufig anzutreffende Zellstruktur gegen die Lignintheorie spreche, ist hinfällig, da das nach WILLSTÄTTER aus Holz dargestellte Lignin auch noch deutlich die Holzstruktur erkennen lasse. (Naturwissenschaften 9. 958—65. 25/11. 1921. Mülheim a. Ruhr.) ROSENTHAL.

Richard Lang, *Moortheorie und Braunkohlenbildung.* Sowohl auf den Flach- wie auf den Hochmooren herrschen Gras- und Krautpflanzen, ferner niederes Ge- sträuch, während der Wald ihnen fehlt. Sie können deshalb die tertiären Braunkohlen, an deren Aufbau fossile Wälder unzweifelhaft einen wesentlichen Anteil gehabt haben, zum mindesten nicht in der Hauptsache gebildet haben. Hierfür kommen die Zwischen- oder Waldmoore in Betracht, die sich auf alten Flachmooren einstellen, und auf denen der Wald zu Hause ist. Sie treten unter unseren Breiten völlig zurück, gewinnen aber in den Tropen und Subtropen, mit deren Klima das der Tertiärzeit einzig und allein verglichen werden kann, beherrschende Bedeutung. Vf. hat in den Tropen (auf Malakka) junge Kohlenflöze gefunden, die in allen Einzelheiten den Braunkohlenflözen der Tertiärzeit entsprechen. Sie bestätigen die Annahme, daß die Waldsümpfe die hauptsächlichen Bildner der Torfanbäufungen darstellen, die im fossilen Zustande die Braunkohlenflöze ergeben. Auch in Bezug auf die strukturelle Beschaffenheit finden sich Parallelen zwischen den tropischen Waldsümpfmooren der Ggw. und den Braunkohlen der tertiären Vergangenheit, während der Vergleich mit den einheimischen rezenten Torfmooren nicht in gleichem Maße gelingt. (Braunkohle 20. 529—36. 26/11. 1921. Halle.) ROSENTHAL.

E. Hentze, *Beobachtungen über eine rezente Bildung erdöhlhaltiger Bitumina aus pflanzlichen Stoffen zwischen Burg und Magdeburg.* Wie die Unterss. des Vfs. ergeben haben, haben sich in der Nähe des Gutes MÖSER aus dem Harze von Kiefernwurzeln im Laufe von höchstens 60—70 Jahren sowohl feste als auch fl. organische Substanzen gebildet, die den Komponenten des Erdöls nahezustehen scheinen. (Petroleum 17. 1221—24. 20/11. 1921. Hamburg.) ROSENTHAL.

Friedrich König, *Untersuchungen über Syrische Asphalte.* Vorläufige Mit-



teilung über Unterss. des Asphaltgesteins des großen Lagers von Kfariéh in Syrien. Die Proben enthielten bis zu 23,6% in  $\text{CCl}_4$  l. und 10,3% darin unl. Bitumen. Andere Asphaltgesteine erwiesen sich als erheblich geringwertiger. (Petroleum 17. 1259—61. 1/12. 1921. Hietzing.)

ROSENTHAL.

Roland M. Harper, *Einige interessante Beziehungen zwischen Vegetation und Mineralvorkommen*. Regenmenge, Mineralvorkommen und Bewaldung scheinen in einem gewissen Zusammenhang zu stehen. Besonders werden die Beziehungen zwischen Vegetation und dem V. von Erdöl u. Erdgas in den Vereinigten Staaten erörtert. (Engin. Mining Journ. 112. 693—94. 29/10. 1921.)

DITZ.

L. V. Pirsson, *Die Klassifikation der Eruptivgesteine — eine Studie für Studierende*. Historisch zusammenfassende und vergleichende Betrachtung der petrographischen Klassifikation nach ZIRKEL, der geologisch-petrographischen nach ROSENBUSCH und BRÖGGER und der quantitativen Klassifikation der amerikanischen Petrographen. Aufstellung eines eigenen Systems, das die Mängel der oben genannten soweit als möglich beseitigen will. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 2. 265—84. Nov. 1921.)

SPANGENBERG.

### D. Organische Chemie.

O. Maass und C. H. Wright, *Einige physikalische Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen mit zwei oder drei Kohlenstoffatomen*. Folgende Bestat. wurden ausgeführt:

	F.	Kp.	Kritische Temp.	Molekulare Verdampfungswärme	Dichte	Molekularvol. beim Kp.
Äthan . . . . .	—172,0	— 88,3	(35,0)	(3800 cal.)	0,5459	54,95
Äthylen . . . . .	—169,4	—103,9	9,9	(3510 „ )	0,5699	49,1
Acetylen . . . . .	— 81,8	— 83,6	(36,5)	(5150 „ )	0,6208	41,9
Propan . . . . .	—189,9	— 44,5	95,6	(4500 „ )	0,5853	75,2
Propylen . . . . .	—185,2	— 47,0	92,1	(4600 „ )	0,6095	68,9
Allylen . . . . .	—104,7	— 27,5	127,9	5230 „	0,6785	59,0

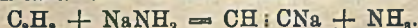
	Temperaturkoeffizient d. spez Volumens beim Kp.	Oberflächen- spannung beim Kp.	Gesamte Oberflächen- energie	Molekulare Oberflächen- energie beim Kp.
Äthan . . . . .	0,0044	16,05	45,7	231,5
Äthylen . . . . .	0,0045	16,50	47,7	222,1
Acetylen . . . . .	0,0046	19,58	56,0	237,0
Propan . . . . .	0,0033	15,63	50,3	279,7
Propylen . . . . .	0,0034	16,70	49,7	280,4
Allylen . . . . .	0,0027	18,57	53,6	280,5

Die eingeklammerten Zahlen sind den Messungen anderer Forscher entnommen. Außer den Zahlen der vorstehenden Tabelle werden die Werte des Sättigungsdrucks vom  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_2\cdot\text{C}:\text{CH}$ , die DD. und die Werte der Oberflächenspannung der untersuchten 6 KW-stoffe bei verschiedenen Temp., die Temp.-Koeffizienten der Oberflächenspannung beim Kp., sowie die Werte der Konstanten K der von RAMSAY u. SHIELDS für die molekulare Oberflächenenergie aufgestellten Gleichung mitgeteilt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1098—1111. Mai. [10/3] 1921. Montreal [Canada], Department of Chem. of MCGILL Univ.) BÖ.

M. Picon, *Über eine neue Darstellungsweise der Natriumverbindungen wahrer Acetylenkohlenwasserstoffe*. Die Darst. der Na-Verb. des Acetylens gelingt in einer



95% übersteigenden Ausbeute an reinem Prod., wenn man  $\text{NaNH}_2$  auf eine Lsg. von  $\text{C}_2\text{H}_2$  in fl.  $\text{NH}_3$  bei gewöhnlicher Temp. und unter peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit einwirken läßt. Der Prozeß verläuft nach der Gleichung:



Das so gewonnene *Acetylenatrium* zers. sich bei  $210^\circ$  und Atmosphärendruck quantitativ nach der Gleichung:  $2 \text{C}_2\text{HNa} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{Na}_2$ . Die von MOISSAN (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 302; C. 98. I. 494.) bei dieser Rk. erwähnte B. von fl. Carbiden wurde nicht beobachtet. Das *Natriumcarbid*  $\text{Na}_2\text{C}_2$  setzt sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  ohne Explosionserscheinungen (vgl. MATIGNON, C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1033; C. 98. I. 178) zu  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{NaOH}$  um. Oberhalb  $290^\circ$  zerfällt es in Kohlenstoff und Na. — Die Na-Verbb. der höheren Acetylenhomologen z. B. *Isoheptin* und *Decin* bilden sich bereits beim Kochen ihrer Lsgg. in Bzn. mit  $\text{NaNH}_2$ . Die so erhaltenen Prodd. sind jedoch nicht sehr rein und strohgelb gefärbt. [Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 709—13. 20/8. [7/7.] 1921.] OHLK.

G. Ponzio, *Untersuchungen über Dioxime*. I. Vf. beabsichtigt eine umfassende Unters. über die Ursache der Isomerie der  $\alpha$ -Dioxime, die jetzt allgemein auf die gegenseitige Stellung der OH-Gruppen im Raum zurückgeführt wird. In der vorliegenden Arbeit berichtet er über eine noch nicht bekannte allgemeine Rk. der sogenannten *Syn-Glyoxime* (der Syn-Formen von Dioximen der  $\alpha$ -Diketone und  $\alpha$ -Ketoaldehyde). Diese Syn-Glyoxime haben die Fähigkeit, in wss. Lsg. direkt mit den Metallen Fe, Cu, Ni u. Co zu reagieren und so die bekannten *Dioximine* (innere Komplexsalze) von TSCHUGAJEW (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 46. 144; C. 1905. II. 960) zu liefern, die bisher nur durch doppelte Umsetzung aus den Salzen der betreffenden Metalle erhalten worden sind. Die Syn-Glyoxime ähneln in dieser Hinsicht den starken Säuren, obgleich sie keine Elektrolyte sind und weder Mg noch Zn angreifen. Eine Ausnahme von diesem Verh. wurde bisher nicht gefunden. Die Rk. tritt unter Entw. von  $\text{H}_2$  ein, wenn man ein Stück Blech des betreffenden Metalls mit der wss. Lsg. erwärmt oder mit dem alkoholbefeuchteten Glyoxim auf  $110$ – $120^\circ$  erhitzt. Leichter als Ni reagieren Co, Cu und besonders Fe. Die drei letzteren liefern meist tiefbraune kolloidale Lsgg. oder amorphe Ndd.; nur Cupridimethylglyoxim wurde kristallisiert erhalten.

*Methylglyoxim* (*Methylglyoxaldioxim*),  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{H}$ . Darst. aus Acetessigester. Nadeln aus Toluol, F.  $157^\circ$ . Löslichkeit in W. bei  $8^\circ$  2,08%, bei  $26^\circ$  4,58%, bei  $40^\circ$  7,56%. Reagiert in wss. Lsg. energisch mit Cu, Fe, Ni u. Co in Platten. Molekulare Leitfähigkeit bei  $16^\circ$  für  $\nu = 32$ :  $\Lambda = 0,062$ . Mol.-Gew. in wss. Lsg. n. —  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_2$ . Gelbbraune Prismen. Rote Prismen aus Pyridin + A., wird gegen  $20^\circ$  braun, orange gelb l. in NaOH. Löslichkeit in W. bei  $16^\circ$  0,0131%, bei  $100^\circ$  0,0396%. — *Dibenzoylverb.*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NOCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{NOCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$ , Nadeln aus A., F.  $164$ – $165^\circ$ , unl. in W., wl. im Ä., l. in Aceton, Bzl., Chlf. und h. A. — *Dimethylglyoxim* (*Diacetyldioxim*),  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$ . Darst. aus Methylacetessigester oder Methyläthylketon. Krystalle aus verd. A., F.  $236^\circ$ . aus Toluol, F.  $240^\circ$ . Löslichkeit in W.: bei  $20^\circ$  0,62 g, bei  $100^\circ$  5,66 g im l. —  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$ . Rote Blättchen. — *Cu*( $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$ )<sub>2</sub>. Metallglänzende, fast schwarze Prismen, bei  $215^\circ$  heftige Zers., unl. in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer A., grünbraun l. in  $\text{NH}_3$ , violett in NaOH. — *Dibenzoylverb.*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ . Nadeln aus A., F.  $225^\circ$ , unl. in W., wl. in h. A., swl. in Ä., ll. in Chlf. — *Methyläthylglyoxim* (*Acetylpropionylidioxim*),  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Darst. aus Äthylacetessigester. Blättchen aus verd. A. oder Toluol, F.  $172$ – $173^\circ$ . Löslichkeit in W.: bei  $20^\circ$  1,76 g, bei  $100^\circ$  17,14 g im l. —  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2)_2$ . Rotbraune Prismen, F.  $280^\circ$ . — *Dibenzoylverb.*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ . Blätter aus A., F.  $173^\circ$ , unl. in W., wl. in A., l. in Chlf. — *Methyl-n-propylglyoxim* (*Acetyl-n-butylidioxim*),  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ . Darst. aus n-Propylacetessig-



ester. Blätter aus verd. A., Nadeln aus Toluol, F. 175°. Löslichkeit in W.: bei 20° 0,24 g, bei 100° 11,48 g im l. —  $Ni(C_8H_{11}O_2N_2)_2$ . Orangefarbige Nadeln aus A., F. 159—160°. — *Dibenzoylverb.*,  $C_{20}H_{20}O_4N_2$ . Nadeln aus A., F. 128°, unl. in W., wl. in A., l. in Ä., Bzl. und Chlf. — *Methylisopropylglyoxim (Acetylisobutyryldioxim)*,  $CH_3 \cdot C(NO)H \cdot C(NO)H \cdot CH(CH_3)_2$ . Blättchen aus A. oder Nadeln aus Toluol, F. 157—158°, Löslichkeit in W.: bei 20° 1,90 g, bei 100° 55,21 g im l. —  $Ni(C_8H_{11}O_2N_2)_2$ . Orangegelbe Blätter aus A., F. 229°, unl. in W., wl. in A., swl. in Ä., ll. in Bzl. und Chlf. — *Dibenzoylverb.*,  $C_{20}H_{20}O_4N_2$ , Prismen aus verd. A., F. 112—113°, unl. in W., zwl. in A., l. in Ä., Chlf. und Bzl. — *Chlormethylglyoxim*,  $CH_3 \cdot C(NO)H \cdot C(NO)H \cdot Cl$ . Aus Chlorisonitrosoaceton und  $NH_4OH, HCl$ . Nadeln aus Toluol, F. 188—189°. —  $Ni(C_8H_8O_2N_2Cl)_2$ . Weinrote Blättchen, wird bei etwa 200° schwarz, unl. in W. und den üblichen organischen Lösungsmitteln. Außerdem wurden noch folgende *Ni-Salze* dargestellt. — *Acetylcaproyldioxim*,  $CH_3 \cdot C(NO)H \cdot C(NO)H \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$ . —  $Ni(C_8H_{16}O_2N_2)_2$ , hellrote Prismen aus A., F. 157—158° unl. in W., zwl. in A., l. in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — *Acetyl-nonoyldioxim*,  $CH_3 \cdot C(NO)H \cdot C(NO)H \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_3$ . —  $Ni(C_{11}H_{21}O_2N_2)_2$ , gelbbraune Blättchen aus A., F. 125°, unl. in W., zwl. in A., wl. in Ä., l. in Bzl. u. Chlf. — *Acetylpalmytyldioxim*,  $CH_3 \cdot C(NO)H \cdot C(NO)H \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_3$ . —  $Ni(C_{18}H_{35}O_2N_2)_2$ , gelbe Blättchen aus A., F. 88—89°, unl. in Ä. und W., wl. in A. u. Bzl., l. in Chlf. — *Acetylstearyldioxim*,  $CH_3 \cdot C(NO)H \cdot C(NO)H \cdot (CH_2)_{16} \cdot CH_3$ . —  $Ni(C_{20}H_{39}O_2N_2)_2$ , orangefarbige Blättchen aus PAe., F. 89°, unl. in W., wl. in A., zwl. in PAe., l. in Chlf. und Bzl. — *Methylphenylglyoxim*,  $CH_3 \cdot C(NO)H \cdot C(NO)H \cdot C_6H_5$ . —  $Ni(C_2H_5O_2N_2)_2$ , scharlachrote Nadeln aus A. + Pyridin, F. 239—240°, unl. in W. und Ä., swl. in A., zwl. in Bzl., l. in Chlf. — *Methylbenzylglyoxim*,  $CH_3 \cdot C(NO)H \cdot C(NO)H \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , Nadeln aus Chlf., F. 186°. —  $Ni(C_{10}H_{11}O_2N_2)_2$ , orangefarbige Blättchen aus Ä., F. 180°, unl. in W., zwl. in A. und Ä., l. in Bzl. und Chlf. (Gazz. chim. ital. 51. II. 213—25. Okt. [Juli] 1921. Turin, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Anwendung der biochemischen Methode des Glucosenachweises zur Untersuchung der Produkte des fermentativen Abbaus von Inulin.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 24. 81—89. 1/8. 1921. — C. 1922. I. 15.) SCHMIDT.

H. E. Williams, *Die Wirkung der Thiocyanate auf Cellulose.* Vf. berichtet über seine Unterss. über die Eigenschaften von *Metallthiocyanaten*, von denen eine Anzahl (Sr., Mg., Mn., Li- usw. Thiocyanat) beim Erhitzen ihrer konz. Lsg. Cellulose lösen. Aus den erhaltenen Versuchsergebnissen wurde gefolgert, daß, um Cellulose zu lösen, die konz. wss. Lsg. eines neutralen oder sauren Salzes aus einem fl. Hydrate (einer Molekularverb. von Salz u. W.) bestehen mußte, das eine Viscosität über einem gewissen Minimum und eine positive Lösungswärme zwischen gewissen Grenzen besitzt. Am besten eignet sich *Ca-Thiocyanat* wegen seiner weitgehenden Wrkg. u. der Wirtschaftlichkeit seiner Verwendung im Fabrikbetriebe. Eine Lsg. dieses Salzes von solcher Konz., daß sie zwischen 135 u. 150° kocht, löst gebleichte Baumwolle bei 80—100°. Die Faser schwillt zunächst und geht allmählich in kolloidale Lsg. über, beim Erkalten erstarrt die M. zu einer klaren, festen Gallerte. Eine Lsg. dieses Salzes, die unter 135° oder über 150° sd., löst Cellulose nicht, es tritt nur Schwellung ein, sowie sich aber die Lsg. konzentriert über den Kp. 135° oder verd. durch Wasserzusatz unter Kp. 150°, tritt in kürzester Zeit Lsg. ein. Bei der Lsg. von 3—4 g Cellulose in 100 ccm einer Lsg. des Ca-Thiocyanat, Kp. 133 bis 140°, schwillt die Faser zunächst außerordentlich, das Gemisch wird sehr dick und gelatinös und ist schwer zu rühren; bei weiterem Erhitzen schmilzt das Gemisch zu einer dicken Fl. zusammen. Durch Zugabe einer schwachen Säure, wie Eg. (2—4 g auf 100 ccm der Lsg.) wird der gelatinöse Zustand beim Lösen der Cellulose vermieden und das Gemisch kann leicht während des Lösens gerührt werden. Auf diese Weise gelingt es leicht, 10—12 g Cellulose in 100 ccm der Lsg.



zu lösen. Zur Darst. einer konz. Celluloselg. ist am geeignetsten eine Ca-Thiocyanatlg., die bei 134° oder wenig darüber (nicht über 140°) sd. Man gibt 3 bis 4 ccm Eg. auf 100 ccm hinzu u. 5—10 g Cellulose auf 100 ccm, je nach der gewünschten Stärke der Lsg. u. erhitzt anfangs auf 100°, gegen Ende auf 110—120°, nicht höher, da sonst Bräunung eintritt. Ein Teil des Ca-Thiocyanates kann in der Lsg. durch gewisse Salze ersetzt werden, die selbst chemisch nicht reagieren, aber den Kp. u. andere notwendige Eigenschaften der Lsg. bewahren, ohne die lösende Wrkg. der Lsg. auf Cellulose zu beeinträchtigen. Ein solches Salz muß hohe Löslichkeit in W. u. die konz. Lsg. einen Kp. über 133° besitzen; die Lsg. muß viscos sein, eine positive, nicht zu hohe Lösungswärme besitzen und darf Ca-Thiocyanat chemisch nicht angreifen. Ein solches Salz ist  $\text{CaCl}_2$ ; seine konz. Lsg., Kp. 133°, kann im Verhältnisse ein Teil zu zwei Teilen Ca-Thiocyanatlg. (Kp. 133°) gemischt werden, ohne die lösenden Eigenschaften der Lsg. auf Cellulose irgendwie zu stören. Steigt der Kp. beider Lsgg. auf 140°, so können sogar gleiche Teile beider Lsgg. miteinander gemischt werden. Eine Lsg. von etwa 7 g Baumwolle oder Holzcellulose in 100 ccm einer solchen  $\text{CaCl}_2$ -Thiocyanatlg. kann, wenn sie w. gehalten wird, durch eine feine Öffnung hindurch zu Cellulosefäden versponnen werden. Das beste Härtungsmittel für die versponnenen Fäden ist verd. A. (50—90%).

Die bisher angegebenen Lsgg. lösten Cellulose in der Wärme. Nach Cross vermag ein Gemisch von 4 Teilen Ca-Thiocyanatlg., D. 1,38, u. 1 Teil (Raumteile) 40%ig. Formaldehyd Holzpülpe nicht zu lösen, es tritt aber innerhalb einiger Stunden Schwellung ein; verd. man jetzt mit dem gleichen Raumteile k. W., so geht die Cellulose schnell in Lsg. Wenn man dagegen die ursprüngliche Lsg. vor der Verdünnung leicht erwärmt u. kleine Mengen W. allmählich zugibt, so wird die M. zunehmend dicker u. schließlich geht sämtliche Cellulose in Lsg. Auf diese Weise kann man bis 4% Cellulose in Lsg. bringen. — Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn man  $\text{ZnCl}_2$  u. Sr-Thiocyanat, oder Li-Thiocyanat u. 40%ig. Formaldehyd verwendet. Läßt man Cellulose einige Stunden in Ca-Thiocyanatlg., Kp. 134°, schwellen u. verd. dann mit W. bis auf D. 1,26 (Kp. 115°), so tritt beim Erhitzen auf 60—70° Lsg. der Cellulose ein.

Zieht man gut aufsaugendes Papier bei 130° durch eine Lsg. von Ca-Thiocyanatlg. oder gut ein Gemisch gleicher Teile  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. u. Ca-Thiocyanatlg., das den Kp. 155—157° zeigt, u. sorgt dafür, daß es nicht weniger als 30 Sekunden mit der h. Fl. in Berührung ist, so tritt eine ausgezeichnete *pergamentierende Wrkg.* ein; das aus der Lsg. entfernte Papier wird in fließendem W. gewaschen u. durch h. Walzen getrocknet. *Vulkanisierte Faser* wird hergestellt, indem man Papier, das aus dem pergamentierenden Bade (s. o.) kommt, durch ein zweites gleiches Bad, aber etwas geringerer Konz. (Kp. 135—140°) bei 40—60° zieht; durch geeignete mechanische Behandlung wird die gewünschte Stärke der M. erreicht, dann noch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 120—130° erwärmt, abgekühlt, gewaschen u. getrocknet. Die erhaltene M. ist hart wie pflanzliches Elfenbein u. leicht zu bearbeiten. Zurzeit wird vulkanisierte Faser durch Behandlung mit konz.  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg. hergestellt. Durch Behandlung von Baumwolle in k. Ca-Thiocyanatlg. lassen sich starke *merzerisierende Wrkgg.* erzeugen. In Schlußbemerkungen wird noch die Darst. des Ca-Thiocyanates erörtert. (Jour. Soc. Chem. Ind. 40. T. 221—24. 15/10. [30. u. 31/8.\*] 1921.) RÜHLE.

A. Angeli, *Über einige Umwandlungen der Nitrocellulose.* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. I. 20—24. [5/1.\* 1919.] — C. 1919. III. 753.) POSNER.

Anna von Fischer, *Untersuchungen über die Viscosität von Acetylcellulosen.* Die Unters. von 39 Acetylcellulosen aus 3 Fabriken ließ erkennen, daß für ihre Verwendbarkeit zu plastischen Stoffen Viscositätskurven erforderlich sind. Eine einzelne Viscositätsbest. genügt nicht. Gute Acetylcellulosen zeigen stets ein



Viscositätsminimum in A.-Acetonlsgg. bei 80 Vol.-% Aceton. Liegt das Minimum bei 90 Vol.-%, so ist die Acetylcellulose unbrauchbar. Japancampher u. Triacetin erhöhen die Viscosität der Lsg. in reinem Aceton. Dichlorhydrin und p-Toluolsulfamid steigern die Viscosität bei der einen Sorte und vermindern sie bei der andern. (Kolloid-Ztschr. 29. 260—65. Nov. [1/7.] 1921. Bern-Zollikofen, Schweiz. Celluloidfabr.)

LIESEGANG.

H. W. Foote und S. R. Brinkley, *Das Gleichgewicht in dem System Ammoniak: Ammoniumnitrat: Ammoniumthiocyanat*. Vf. maßen bei 3 Temp. (0, 10 und 20°) die Gleichgewichtsdrucke in den beiden binären Systemen  $\text{NH}_3 : \text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $\text{NH}_3 : \text{NH}_4\text{CNS}$ , sowie in drei aus den beiden Salzen und  $\text{NH}_3$  bestehenden ternären Systemen, in denen das Molarverhältnis  $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{NH}_4\text{CNS}$  wie 3 : 1, 1 : 1 oder 1 : 3 war. Die Druckmessungen wurden in der Weise ausgeführt, daß  $\text{NH}_3$  bei konstant gehaltenem Druck mit den betreffenden Salzen in Berührung gelassen und die Zuder entstandenen mit ihm im Gleichgewicht befindlichen Lsg. ermittelt wurde. Die Drucke wurden bis 1600 mm gesteigert. Ferner wurden bei denselben 3 Temp. die Löslichkeitskurven des ternären Systemes  $\text{NH}_3 : \text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{NH}_4\text{CNS}$  und, soweit keine anderweitigen Bestat. vorlagen, der binären Systeme  $\text{NH}_3 : \text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $\text{NH}_3 : \text{NH}_4\text{CNS}$  aufgenommen, und es wurde durch neue Verss. bestätigt, daß in dem untersuchten Temperaturgebiet keine festen Additionsprodd. mit  $\text{NH}_3$  und keine Doppelsalze entstehen. Zeichnet man auf Grund der gewonnenen Versuchsergebnisse in dem ternären System die Kurven gleichen Dampfdrucks, so erhält man bei jeder der 3 Temp. gerade Linien, welche die Punkte gleichen Dampfdrucks in den binären Systemen verbinden, d. h. die Dampfdruckbeziehung ist für diese Lsgg. linear. Bildet man die Quotienten  $100 p/P_{\text{NH}_3}$ , wo  $P_{\text{NH}_3}$  der Sättigungsdruck des  $\text{NH}_3$  bei der Versuchstemp.,  $p$  der gemessene Druck in dem ternären, bezw. binären System ist, so sind diese Quotienten nicht, wie es das RAOULTSche Gesetz verlangt, konstant, sondern weit kleiner, selbst wenn man die Salze als vollständig dissoziiert annimmt. Den niedrigsten Dampfdruck zeigt bei allen Temp. die gesättigte Lsg., welche auf 1 Mol.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ungefähr 3 Mol  $\text{NH}_4\text{CNS}$  enthält; sie ist daher zur Absorption des  $\text{NH}_3$  aus Gasgemischen (z. B. dem bei der Synthese des  $\text{NH}_3$  sich bildenden) am meisten geeignet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1018—31. Mai. [17/2.] 1921. New Haven [Conn]. Chemistry Department of Yale Univ.)

BÖTTGER.

H. W. Foote, *Das Gleichgewicht in dem System Ammoniak: Wasser: Ammoniumthiocyanat*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1018; vorst. Ref.). Die Unters. wurde in entsprechender Weise wie die vorige ausgeführt; die Versuchstemp. waren 10, 20 und 30°, die Drucke wurden bis 1550 mm gesteigert. Auch hier gilt die einfache Beziehung zwischen dem Dampfdruck der Lsgg. in den binären und ternären Systemen, wie sie vorher gefunden wurde. Die größten Abweichungen treten bei niedrigen Drucken auf. Aus der linearen Beziehung der Dampfdrucke geht hervor, daß das Thiocyanat in den ammoniakalischen Lsgg. kein Hydrat bildet. Dagegen sind bei niedrigen Temp.  $\text{NH}_3$ -Additionsprodd. vorhanden, die beim Erwärmen zerfallen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1031—38. Mai. [17/2.] 1921. New Haven [Conn.]. Dep. of Chem. Yale Univ.)

BÖTTGER.

F. W. Parker, *Die Wirkung fein verteilter Stoffe auf die Gefrierpunkte von Wasser, Benzol und Nitrobenzol*. 15—20 g fein pulverisiertes  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und Lehm, von denen die letzteren drei 12 Stdn. lang auf 105° erhitzt waren, wurden mit wachsenden Mengen W., Bzl. oder  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$  versetzt, worauf der Gefrierpunkt dieser Fll. bestimmt wurde. In allen Fällen ergab sich eine Erniedrigung des Gefrierpunktes, solange die Menge der Fll. so klein war, daß diese als dünne Schicht oder im capillaren Zustand vorhanden waren. Die beiden an der Hervorbringung der Gefrierpunktserniedrigung beteiligten Faktoren, der gel. und der fein



verteilte unl. Stoff, sind wie Verss., bei denen statt des reinen W. eine Zuckerlsg. verwendet wurde, nahezu additiv. Nur bei sehr großem Feuchtigkeitsgehalt des Bodens kann das von BOUYOUCOS und MC COOL angegebene Verf., die Konz. der Bodenlsg., d. h. der bei der Berührung des W. mit dem Boden entstehenden Lag., aus der Einiedrigung des Gefrierpunktes des W. zu bestimmen, angewendet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1011—18. Mai. [16/2.] 1921. Madison [Wis.] Department of Soils Univ. of Wisconsin.)

BÖTTGER.

**Wilhelm Strecker und Max Baltes, Über die Einwirkung von Ozon auf aliphatische und aromatische Substitutionsprodukte des Ammoniaks.** (Vgl. STRECKER u. THIENEMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2096; C. 1921. I 208.) Beim Durchleiten von ozonisiertem  $O_2$  durch eine 33-volumprozentige Lsg. von  $(CH_3)_3N$  in  $CHCl_3$  bei etwa  $-80^\circ$  bildet sich  $N(CH_3)_2O$  und etwas  $N(CH_3)_2O \cdot HCl$ . — Bei Anwendung von  $CCl_4$ , mit Eis-NaCl-Mischung gekühlt, konnte ebenso wie bei  $CHCl_3$  schon unmittelbar nach der Ozonisation das Chlorhydrat der Base nachgewiesen werden. — Die wss. Lsg. ergab nach der Ozonisation unter Eiskühlung beim Eindampfen unter Entw. von  $CH_2O$  einen gelbbraun gefärbten Rückstand von  $N(CH_3)_2O$ . — Bei  $N(CH_3)_2$  in Hexan muß die Verdünnung weit stärker sein als in  $CHCl_3$ , wenn Entflammung oder Explosion sicher vermieden werden soll. Es treten beträchtliche Mengen von  $CH_2O$  auf und das Reaktionsprod., eine zähe weiße M., schm. nach Entfernung der Kältemischung zu einem gelben, mit Hexan nicht mehr mischbaren Öl, das erst langsam, dann stürmisch Gas $\bar{r}$  ( $CH_2O, N_2, H_2$ ) entwickelt, wobei es sich auf  $70-80^\circ$  erwärmt. Bei der Dest. lieferte es  $CO_2, CH_2O$  und  $CH_3NH_2$ . In dem Öl sind geringe Mengen  $N(CH_3)_2O$  vorhanden. Dunstet man mit  $HCl$  ein, so entstehen beträchtliche Mengen von  $CH_2O$ , und es ließ sich  $HN(CH_3)_2 \cdot HCl$  nachweisen. Bei Chloräthyl als Verdünnungsmittel ist die Ausbeute an Oxyd etwas größer als beim Hexan. — Beim Triäthylamin verläuft die Einw. des  $O_3$  weniger heftig; neben  $N(C_2H_5)_2O \cdot HCl$  ließen sich kleine Mengen  $(C_2H_5)_2NH$  isolieren. — Das  $(C_3H_7)_3NO$  aus Tri-*n*-propylamin wurde als Pikrat identifiziert. —  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_5, C_6H_5NH \cdot C_6H_5, (C_6H_5)_2N, (C_6H_5)_1N \cdot N(C_6H_5),$  und  $C_6H_5NHNH_2$  ergeben bei der Ozonbehandlung keine charakterisierbaren Prodd.; dagegen geht *N*-Phenylhydroxylamin in ziemlich guter Ausbeute in Nitrobenzol über, ebenso Hydrazobenzol in Azobenzol. — Aus Tribenzylamin und Ozon entstand in ziemlich einheitlicher Rk.  $C_6H_5COOH$  neben  $C_6H_5CHO$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2693—708. 12/11. [26/8] 1921. Marburg, Chem. Inst.)

SONN.

**Michele Giua und Mario Giua, Über einige Substitutionsprozesse im Benzolring XV. Mitteilung über aromatische Nitroderivate.** (XIV. Gazz. chim. ital. 51. I. 318; C. 1921. III. 1274.) *2,4-Dinitro-5-methyl-2-Oxydiphenylamin*,  $C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)(CH_3)^5 \cdot NH \cdot C_6H_4(OH)_2$ , entsteht aus  $\gamma$ -Trinitrotoluol und *o*-Aminophenol in alkoh. Lsg. beim Erwärmen auf dem Wasserbad. Aus A. umgel. bildet es rote Lamellen vom F.  $202-3^\circ$ ; l. in A., Ae., Chlf., Eg.; sehr wl. in PAe. Seine Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  nimmt bald eine azurblaue Farbe an. *Acetylverb.* gelbe Nadeln vom F.  $132^\circ$  l. in A., Ae., Chlf., Eg. unl. in PAe. — *2,4-Dinitro-5-Methyl-3'-oxydiphenylamin*,  $C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)^5 \cdot NH \cdot C_6H_4(OH)^3$ ; das  $\gamma$ -Trinitrotoluol und *m*-Aminophenol. Granatrote Prismen vom F.  $197-98^\circ$ ; l. in A., Ae., Eg.; wl. in Chlf.; unl. in PAe. In konz.  $H_2SO_4$  löst es sich mit violetter Farbe. Die alkoh. Lsg. färbt sich auf Zusatz von Alkali dunkelrot. *Acetylverb.* gelbe Nadeln vom F.  $122^\circ$ . — *2,4-Dinitro-5-methyl-4'-oxydiphenylamin*,  $C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)^5 \cdot NH \cdot C_6H_4(OH)^4$ . Granatrote Prismen vom F.  $194^\circ$ . Es ist identisch mit dem von F. REVERDIN und P. CREPIEUX (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2508; C. 1900. II. 949.) aus *p*-Aminophenol und 4,6-Dinitro-*m*-chlor-toluol erhaltenen Prod. *Acetylderiv.* hellgelbe Lamellen vom F.  $144-45$ . — *2,6-Dinitro-5-methyl-2'-oxydiphenylamin*. Aus  $\beta$ -Trinitrotoluol und *o*-Aminophenol. Granatrote Prismen vom F.  $144-45^\circ$ ; l. in A., Bzl., Aceton, wl. in PAe. Lsg. in



konz.  $H_2SO_4$  rotviolett. — *2,4-Dinitro-5-methyldiphenylamin-2'-carbonsäure*. Nadeln vom F. 244—45°; l. in A., Eg., Chlf.; unl. in PAe. Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  hellgelb. Die alkoh. Lsg. färbt sich in Ggw. von Alkali rotbraun. — *2,4-Dinitro-5-methyldiphenylamin-3'-carbonsäure*. Aus  $\gamma$ -Trinitrotoluol und m-Aminobenzoesäure. Gelbe Prismen vom F. 247—48°; wl. in A., Bzl., Aceton; l. in Chlf. und v. Eg.; unl. in PAe. — *2,4-Dinitro-5-methyldiphenylamin-4'-carbonsäure*. Orange gelbe Nadeln vom F. 269—70°; l. in A., Bzl., Aceton, Eg.; wl. in Chlf. und PAe. Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  hellgelb. — *2,6-Dinitro-5-methyl-4'-acetyldiphenylamin*. Aus  $\beta$ -Trinitrotoluol und p-Aminoacetophenon. Granatrote Prismen vom F. 178°; l. in A., Chlf., Eg.; sehr wl. in Ae.; unl. in PAe. Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  rötlich. (Gazz. chim. ital. 51. II. 169—73. Sept. [Juni] 1921. Turin. Kgl. Polytechnikum.) OHLE.

**Julius von Braun**, *Bemerkung zu der Abhandlung von J. Meisenheimer und J. Casper: Über die Konstitution der Grignardschen Verbindungen.* (Vgl. MEISENHEIMER u. CASPER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1655; C. 1921. III. 468). Den Gedanken, daß ein carbonylhaltiger Stoff an ein Magnesiumhalogenalkylat primär sich molekular addiert und daß sich das Additionsprod. erst sekundär zum einheitlichen Molekül umlagert, hat Vf. zum ersten Mal im Jahre 1917 (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1637; C. 1918. I. 81) ausgesprochen u. ihn 2 Jahre später (v. BRAUN u. KIRSCHBAUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1725; C. 1919. III. 810) auf experimentellem Wege gestützt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2687. 12/11. [29/8.] 1921. Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.) SONN.

**Franz Hein**, *Chromorganische Verbindungen.* II. Mitteilung: *Die abnormale Salzbildung des Pentaphenylchromhydroxyds; Tetraphenylchromsolze (Abstoßung einer Phenylgruppe).* (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1905; C. 1921. III. 1461.) Das *Pentaphenylchromhydroxyd* bildet mit Säuren wie auch durch Umsetzung mit deren Alkalsalzen in verschiedenen Lösungsmitteln Salze vom Typus  $(C_6H_5)_4Cr \cdot X$ . Diese Rk. wurde bisher nachgewiesen bei der B. des Jodids, Bromids, Chlorids, Perchlorats, des Tetrarhodanodiamminchromiats mit Hilfe des REINECKESALZES und des Dichromats. Normale Salzbildung scheint nachgewiesen zu sein bei der Einw. von  $CO_2$ ; dem schwer zu reinigenden Carbonat ist die Formel  $[(C_6H_5)_4Cr(OH)_2CO_2 + 4H_2O]$  beizulegen. — Aus der bei der Salzbildung eliminierten Phenylgruppe entsteht bei der Rk. Phenol, Diphenyl und eine feste, weiße, in W. unl., in Alkalien l. Substanz. — *Tetraphenylchromtetrarhodanodiamminchromiat*,  $(C_6H_5)_4Cr \cdot [Cr \frac{SCN}{(NH_2)_4}]$  =  $C_{28}H_{36}N_6S_4Cr_2$ . Eine frisch bereitete,  $1/_{150}$ — $1/_{600}$  n. alkoh. Pentaphenylchromhydroxydls. wird langsam tropfenweise und unter Umrühren mit einer  $1/_{60}$ — $1/_{100}$  n. alkoh., etwas wasserhaltigen Lsg. des REINECKESALZES in geringem Überschuß versetzt. Goldglänzende, orangefelbe, unregelmäßig begrenzte, dünne Blättchen. F. bei geeigneter Vorwärmung — bei etwa 165° — ziemlich scharf bei 175° (unkorr.) unter völliger Zers. — L. in Nitrobenzol, Pyridin, ll. in Aceton, wl. in Essigester, unl. in A., Ä., Chlf., Bzl., Lg.,  $CH_2Br \cdot CH_2Br$ , N-Dimethylanilin und  $CH_2J_2$ . — Entsteht auch aus der  $\beta$ -Modifikation. — *Tetraphenylchromjodid*,  $(C_6H_5)_4CrJ + CHCl_3$ . Aus den Chlf.-Extrakten der beim Schütteln der Base mit überschüssiger HJ, bezw. wss. KJ-Lsg. erhaltenen M. Das  $CHCl_3$  ist nicht fest gebunden, und die zuerst schön dunkelbraunroten, rhombischen Blättchen verwitern mit der Zeit. — Das trockene  $(C_6H_5)_4CrJ$  schm. bei Vorwärmung des Bades auf 165—170° ziemlich scharf bei 178° unter Schwarzfärbung und Aufschäumen. Außer in Chlf. u. A. auch in Aceton, Essigester, besonders aber in Pyridin und Phenol l., kaum l. in Bzl., völlig unl. in Ä. u. Lg. Die Beständigkeit der Lsgg. je nach dem Lösungsmittel recht verschieden. Aus der Phenol + Ä.-Lsg. bei vorsichtigem Zusatz von weiterem Ä. in eisblumenähnlichen Kristallen. Die wss.-alkoh. Lsg. gegen Lackmus neutral. — Bildet Komplexsalze mit  $HgCl_2$  und  $AgJ$ ;



die Beständigkeit wird durch diese Komplexbildung sehr geschwächt. — *Tetraphenylchromperjodid*,  $(C_6H_5)_4Cr \cdot J_6$ . Glitzernde, schokoladebraune, tafelige Prismen, die durch schräge Endflächen begrenzt sind und z. T. diagonal gestreift erscheinen. — *Tetraphenylchrombromid*,  $(C_6H_5)_4Cr \cdot Br$ . Aus den konz.  $CHCl_3$ -Extrakten mit Ä. allmählich als orange, glänzende, dünne Blättchen; u. Mk. gut ausgebildete rechteckige, z. T. quadratische Tafeln. Das so bereitete Salz enthält noch etwa  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallchloroform, das es bei vorsichtigem Erwärmen auf etwa 40 bis 50° innerhalb einiger Stdn. unter deutlich erkennbarer Verwitterung abgibt. Es schm. ziemlich unabhängig von dem Grad der Vorwärmung recht scharf bei 136°, beginnt aber, einige Zeit auf etwa 90° erwärmt, auch schon bei dieser Temp. unter gleichzeitiger Abgabe von Diphenyl und anderen, z. T. auch bromhaltigen Prodd. zu schm. — L. in A. u. A. + W.-Gemischen, ll. in Chlf., wl. in W. — *Tetraphenylchromperchlorat*,  $(C_6H_5)_4Cr \cdot ClO_4$ . Aus  $\frac{1}{60}$ -n. Lsg. des Hydroxyds in A. und wss.  $\frac{1}{10}$ -n.  $HClO_4$ . Orangerote Kryställchen. Trocken sehr unbeständig, kann an warmen Tagen schon nach wenigen Stdn. explodieren. — In W. praktisch unl., etwas l. in A. u.  $CH_3OH$ , in Chlf. fast gar nicht l. — Auch durch Licht sehr schnelle Zers. unter Graugrünfärbung und Diphenyl-B. eingeleitet. — *Tetraphenylchrombichromat*,  $[(C_6H_5)_4Cr_2Cr_2O_7]$ . Aus  $\frac{1}{100}$ -n.  $CH_3OH$ -Lsg. der Base beim Eintropfen einer etwa  $\frac{1}{10}$ -n.  $(NH_4)_2Cr_2O_7$ -Lsg. goldorange Blättchen. Explosiv. Unl. in W., wl. in  $CH_3OH$  u. Aceton, ganz unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Ziemlich reichlich, zumal beim Erwärmen, in  $NaOH$  l., fällt beim Abkühlen unverändert aus. Die Haltbarkeit ist nicht groß. — *Pentaphenylchromcarbonat*,  $[(C_6H_5)_5Cr]_2CO_3 + 6H_2O$ . Aus den im Vakuum eingeengten intensiv orangen wss. Mutterlaugen der Basendarst. Aus w. A. mit Ä. orange, goldglänzende Krystallblättchen. Sie verlieren über konz.  $H_2SO_4$  4 Moleküle W. und färben sich bräunlich. Von den beiden noch addierten W.-Molekülen konnte über  $P_2O_5$  nur noch eins ohne zu starke gleichzeitige Zers. entzogen werden. Keinen scharfen F.; auf etwa 95° vorgewärmt, beginnt es schon bei ca. 108° zu sintern, schm. aber erst zwischen 118—119° richtig zusammen. L. in  $CH_3OH$ , unl. in Ä., wl. in W. — Bei der Elektrolyse des Tetraphenylchromjodids in A. scheint das stark alkal. reagierende *Tetraphenylchromhydroxyd* zu entstehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2708—27. 12/11. [12/9.] 1921. Leipzig, Chem. Lab. u. Lab. f. angew. Ch. u. Pharm. d. Univ.)

SONN.

Franz Hein, *Chromorganische Verbindungen*. III. Mitteilung: *Über das Triphenylchromhydroxyd und seine Salze*. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2708; vorst. Ref.) In den aus dem Polyphenylchrombromid dargestellten Basenlsgg. bleibt nach dem Auskrystallisieren des Pentaphenylchromhydroxyds noch eine ll. Base zurück; beim Eindampfen hinterläßt die Lsg. eine stark alkal., sirupöse und durchsichtig schwarze M., die sich spielend in W. wieder löste. Die eingedickten Lsgg. werden zwecks besserer Haltbarkeit wieder mit W. verd. Mit vielen Säuren oder deren Alkalisalzen wurden orangefarbene Ndd. erhalten, die aber fast alle amorph waren. Diese Abscheidungen waren l. in Chlf., Nitrobenzol, Essigester. Mit Alkalimonochromat keine Fällung, nur Bichromate lieferten ein wl., zähflüssiges Salz, das sich bald unter Mißfärbung zers. Aus der Lsg. in  $H_2SO_4$  mit gesättigter  $Na_2SO_4$ -Lsg. ein öliges, l. in W. l. Sulfat. Die schwefelsaure Lsg. ist sehr unbeständig; ganz ähnlich, nur bedeutend langsamer wirkte auch Essigsäure. — Das Sulfid und auch das Hydrosulfid ist l. in W. — Die Selbstzers. der Basenlsg. konnte fast ganz vermieden werden, wenn sie unter  $H_2$  aufbewahrt wurde. — Die Einw. des Luftsauerstoffs erfolgte nur langsam;  $H_2O_2$  u.  $KMnO_4$  entfärben.

*Triphenylchromtetrahydroxanthodiamminchromiat*,  $(C_6H_5)_3Cr \cdot [Cr \left( \begin{smallmatrix} NH_2 \\ SCN \end{smallmatrix} \right)_2]$ .  $\frac{1}{30}$ -n.



Basenlg., mit dem gleichen Volumen A. verd., versetzt man tropfenweise mit so viel einer ca.  $\frac{1}{50}$ -n. Lsg. von REINECKE-Salz in A. + W. (1:1), bis der entstehende Nd. deutlich zusammenzuflocken beginnt, nach zweistdg. Absitzen dieser amorphen Fällung gibt man zum Filtrat wieder allmählich die REINECKE-Salzlsg. im Überschuß. Diese zweite, zunächst ebenfalls amorphe Fällung wandelt sich meist schon innerhalb einiger Stdn. in Mikrokriställchen um. In etwas wasserhaltigem A. suspendiert und so einige Tage lichtgeschützt bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen, erfolgt Umkristallisation in orangerote Prismen. Unter 95<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. A. halten sie sich sehr lange unverändert. Das frisch isolierte, lufttrockene Salz kristallisiert mit 2 Mol. W., von welchen es beim Stehen an der Luft etwa  $\frac{1}{2}$  Mol., beim sofortigen Trocknen (8–10 Stdn.) über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 Mol. verliert. Auch an der Luft und im luftgefüllten Exsiccator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist das Monohydrat nicht haltbar. F. von Mono- u. Dihydrat, auf 155° vorgewärmt, bei 168°. — *Triphenylchromjodid*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CrJ, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Triphenylchromhydroxyd, mit Chlf. unterschichtet, wird mit KJ oder HJ versetzt. Nach dem Abdestillieren des Chlf. wird in trockenem Ä. eingerührt. Wl. in k., etwas mehr in h. W.; ll. in Chlf., A. und A. + Wassergemischen, unl. in Ä., C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> u. CH<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Hygroskopisch. Mit HgCl<sub>2</sub> in alkoh. Lsg. einen amorphen, orangeroten Nd. — Die Haltbarkeit über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Vakuum außerordentlich groß, dagegen in Ggw. von Luft. — *Perjodid*. Schokoladenbraun, so gut wie unl. in W., A. und Chlf. — *Triphenylchromperchlorat*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cr·ClO<sub>4</sub>. Mkr., spitze Nadelchen. In trockenem Zustand sehr explosiv. Wl. in Chlf. u. W., etwas l. in A., ll. in Nitrobenzol, unl. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2727–44. 12/11. [12,9.] 1921. Leipzig, Chem. Lab. u. Lab. f. angew. Chem. u. Pharm. d. Univ.)

SONN.

**Guido Cusmano**, *Halogenderivate des Ketocineols*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28 I 78–83. [5/1.\* 1919.] — C. 1919. III. 757.)

POSNER.

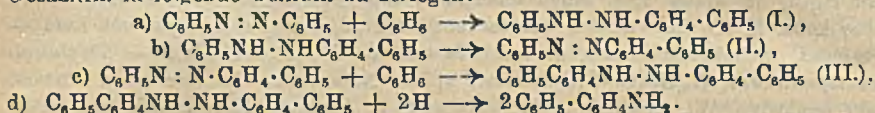
**A. R. Penfold**, *Ein neues Phenol aus dem ätherischen Öl von Leptospermum flavescens*. Die Blätter u. Zweige ergeben ein äth. Öl, welches je nach dem Standorte der Pflanze 0,75–3,0% eines Phenols, *Leptospermol*, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, enthält; farblose, angenehm citronenartig riechende Fl., D.<sup>20</sup> 1,073, Kp.<sub>10</sub> 145–146°, Kp.<sub>770</sub> 275–278°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5000, optisch-inaktiv, gibt mit FeCl<sub>3</sub> in alkoh. Lsg. eine glänzend orangefarbene Färbung, mit Kupfersalzlsgg. eine intensive Blaufärbung. Es konnten weder Acetyl-, noch Benzoylderivv., auch keine Phenylurethanverb. erhalten werden. Das neue Phenol ist dem Tasmanol ähnlich, aber doch durch Kp. u. n<sub>D</sub> deutlich von diesem verschieden. (Perfumery Essent. Oil Record 12. 336. Okt. 1921.)

HESSE.

**Rudolf Pummerer** und **Joseph Binapfl**, *Über den Umsatz von Azoverbindungen und ihren Salzen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aluminiumchlorid*. Für den Mechanismus der von R. SCHOLL in der Anthracen- u. Naphthalinreihe mit Erfolg angewandten Kernkondensation durch Erhitzen mit wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> war die Unters. von Interesse, ob sie durch Anwesenheit von H-Acceptoren erleichtert u. so vielleicht auf Benzolverbb. anwendbar sein würde. Daher wurde Bzl. mit AlCl<sub>3</sub> in Ggw. von hydrierbaren Verb. behandelt, und zwar farbigen, um die H-Aufnahme besser zu beobachten. B. von Diphenyl war nicht nachweisbar, da der reagierende Teil des Bzl. größtenteils in höhermolekulare, schmierige Kondensationsprodd. überging, dagegen wurde die hydrierende Wk. von Benzol-AlCl<sub>3</sub> an zwei Acceptoren nachgewiesen. Ohne Acceptor beginnt Rk. zwischen Bzl. und AlCl<sub>3</sub> schon bei 40°, doch entstehen nur Spuren H<sub>2</sub>. Dibiphenyläthen (VIII) wird von Benzol-AlCl<sub>3</sub> bei 15° in drei Tagen, rascher bei 30° in Dibiphenyläthan (IX.) verwandelt, noch schneller in Xylol. Azobenzol geht mit AlCl<sub>3</sub> in scharf getrocknetem thiophenfreiem Bzl. bei 60° schon in  $\frac{3}{4}$  Stdn. zu 18% in Hydrazobenzol, als Benzidin isoliert, über. Die gleiche hydrierende Wrkg. war bei den Phenylhomologen des Azobenzols nachweisbar. Letztere entstehen, wenn



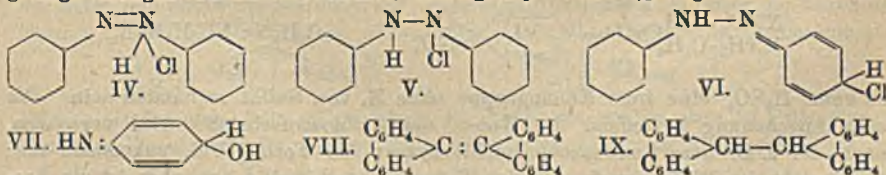
man bei der Einw. von  $\text{AlCl}_3$  auf Azobenzol in Bzl. nicht jede Spur Feuchtigkeit ausschließt. In Ggw. von  $\text{HCl}$  wird nämlich Azobenzol dabei phenyliert. Die rotbraune Lsg. wird bald intensiv rot unter B. des entsprechenden Phenylazodiphenylkomplexes, dann violett unter B. des Azodiphenylkomplexes, bis schließlich Entfärbung unter B. von Aminodiphenyl (70–80%) eintritt. Die Base ist so leicht zugänglich. Daneben traten ca. 10% Benzidin, etwas Anilin und 7–10% einer oxydablen noch nicht näher untersuchten (Semidin?) Base auf. Bei dem Verf. lassen sich Azobenzol und Bzl. weitgehend variieren. Noch leichter als Bzl. treten Toluol, Xylol, Diphenyl, Naphthalin und Anthracen mit Azobenzol in Rk. — Den Mechanismus der Rk. bei der B. von Aminodiphenyl aus Azobenzol und Bzl. betreffend sind a. Phenylazodiphenyl (II.) und s. Azodiphenyl als Zwischenprodd. anzunehmen. Sie ließen sich bei Aufarbeitung der Reaktionsmasse vor eingetretener Entfärbung isolieren. Beide Verb. lassen sich auch bei gesonderter Einw. von  $\text{AlCl}_3$  u.  $\text{HCl}$  in Benzollsg. in Aminodiphenyl überführen. Trotzdem ist nicht anzunehmen, daß die ganze Rk. über Azodiphenyl geht, weil dieses viel langsamer als Azobenzol reagiert; vielmehr dürften die den beiden Azoverbb. entsprechenden Hydrazoverbb. eine wichtige Rolle als Zwischenprodd. spielen. Vermutlich ist die Gesamtrk. in folgende Teilrkk. zu zerlegen:



Notwendig für die Rk. ist die Ggw. von  $\text{HCl}$ , also salzsaurem Azobenzol, das offenbar in p-Stellung nach FRIEDEL-CRAFTS mit Bzl. reagiert. Für das Vorliegen einer FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. spricht auch die Möglichkeit,  $\text{P}_2\text{O}_5$  statt  $\text{AlCl}_3$  zu verwenden (vgl. LECHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2664; C. 1913. II. 1483), das mit Azobenzolchlorhydrat und Bzl. im Rohr erhitzt gleichfalls Aminodiphenyl liefert. Wichtig ist dabei die Frage der Konst. des Azobenzolchlorhydrats, dem man bisher die Konst. IV. zugeschrieben hat (vgl. KORCZYŃKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4379; C. 1909. I. 443; HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2129; C. 1909. II. 191). Für das Salz Rk. nach FRIEDEL-CRAFTS anzunehmen u. nachfolgende Phenylwanderung in p-Stellung erscheint unwahrscheinlich, auch verließen Verss. gemeinsam mit E. PRELL, die Rk. auf eine Azomethinverb., das Benzophenonanil zu übertragen, negativ. Bei Annahme von IV. oder V. sollte man eher Triphenylhydrazin als Zwischenprod. erwarten; aus diesem entsteht aber unter den Versuchsbedingungen kein Aminodiphenyl. Dagegen erklärt sich die Rk. gut bei der Annahme, daß Azobenzolchlorhydrat ganz oder zum Teil als Chinocarbeniumsalz VI. existenzfähig ist. Die Konstitutionsfrage soll auch auf spektr. Wege geprüft werden, auch aus Anlaß der Beobachtung, daß das gelborange Azodiphenyl violette Salze (auch in Lsg.) bildet. Während sich die Farbe der freien Azoverbb. durch den Eintritt einer oder zweier Phenylgruppen in p-Stellung eher aufhellt, jedenfalls nicht vertieft, zeigt sich bei den Salzen der drei Azoverbb. Übergang von rein gelb zu rot, bezw. violett, z. B. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Bei der Rk. von Azobenzolchlorhydrat mit Bzl. ist als Primärprod. dihydriertes Phenylazodiphenyl anzunehmen, das sich sofort zu I. umlagert. Die Hydrazoverb. läßt sich aber nicht fassen, da sie gegen  $\text{AlCl}_3$  sehr unbeständig ist. Beim Verreiben damit tritt sofort die rote Farbe der Al-Verb. des Phenylazodiphenyls auf. Dieses könnte aus der Hydrazoverb. entstehen 1. durch direkte Dehydrierung durch Wrkg. des  $\text{AlCl}_3$ , wobei der H von Azobenzol, Azodiphenyl und Hydrazodiphenyl aufgenommen werden kann, oder 2. könnte der abgespaltene H ein zweites Mol. Phenylazodiphenyl angreifen unter B. von 1 Mol. Phenylazodiphenyl, 1 Mol. Anilin u. 1 Mol. Aminodiphenyl; die (Semidin?)base dürfte durch Umlagerung von Phenylhydrazo-



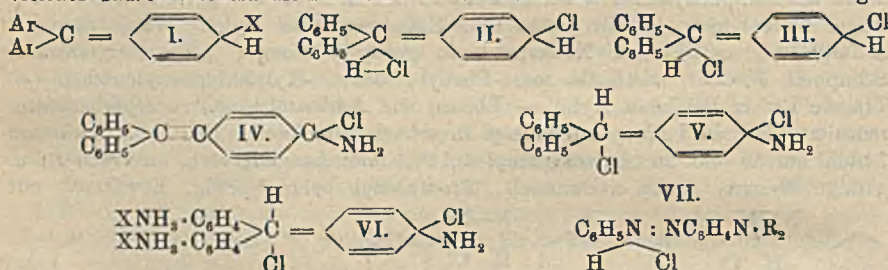
diphenyl in Nebenrk. entstehen, ihre B. nimmt bei höherer Temp. als 30—40° und weniger aktivem  $\text{AlCl}_3$  an Umfang zu. — Hydrazodiphenyl kann durch direkte Red. in Aminodiphenyl übergehen oder indirekt, indem es durch  $\text{HCl}$  leicht zu 2 Mol. Aminodiphenyl und Azodiphenyl disproportioniert wird (vgl. G. FRIEDEL u. B. RASSOW, Journ. f. prakt. Ch. 63. 449; C. 1901. II. 213), welch letzteres mit abgespaltenem H zum Teil wieder Hydrazoverb. liefert. — Nach E. BANDROWSKI u. AL. PROKOPECZKO (Anzeigen der Akad. d. Wiss. Krakau 1904. 158; C. 1904. I. 1491) entstehen bei der Einw. von  $\text{AlCl}_3$  auf Azoxybenzol in Bzl. Phenylazodiphenyl und Azodiphenyl. Bei der Nachprüfung fanden Vf. fast kein Phenylazodiphenyl, dagegen ca. 50% Azodiphenyl. In Ggw. von  $\text{HCl}$  ist Darst. von Aminodiphenyl direkt aus Azoxybenzol möglich. Die Phenylierungsrk. geht nicht über das Azobenzolchlorhydrat, da sie schon ohne  $\text{HCl}$  eintritt und aus Azoxybenzol u. Bzl. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Phenylazodiphenyl entsteht (vgl. A. KLEGL u. K. HAAS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1649; C. 1920. III. 833) auch nicht über Oxyazobenzol, das nicht analog Azoxybenzol reagiert. Dagegen könnte auch hier ein Chinocarboniumsalz, etwa ein VI. entsprechendes N-Oxyd mitwirken; ebenso bei der B. von Aminodiphenyl bei der Einw. von aromatischen KW-stoffen auf aromatische Nitroverb. in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$ , einer Rk., bei der KLEGL u. HUBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1646; C. 1920. III. 833) Phenylhydroxylamin als Zwischenprod. annehmen; ein bei dessen Umlagerung zu Aminophenol anzunehmendes Zwischenprod. VII. oder ein entsprechendes Cl-Deriv. machen Vf. für die Rk. verantwortlich. Die Red. dabei dürfte das Benzol- $\text{AlCl}_3$  bewirken. — B. von *Dibiphenylenäthan* aus Dibiphenylenäthen bei 36 Stdn. Stehen in Xylol mit pulverisiertem  $\text{AlCl}_3$ . Öliges Bodenkörper enthält etwas IX., Hauptmenge im Xylol. Waschäther bei Aufarbeitung enthält ein Nebenprod. in geringer Menge; perlmutterglänzende Schuppen, F. 233°, vielleicht meso-Phenyl-, bezw. -Xylyldibiphenylenäthan. — Trägere Rk. in Bzl. statt Xylol. — Ebenso wie *Azobenzol* (s. o.) zu *Hydrazobenzol* reduziert wird, wird *Phenylazodiphenyl* in scharf getrocknetem Bzl. beim Erwärmen 1 Stde. auf 50—60° in *Aminodiphenyl* (9,14%) (viel Ausgangsverb. unverändert) u. geringe Mengen Anilin verwandelt, *Azodiphenyl* beim  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen mit



trockenem mit  $\text{HCl}$  gesättigtem Bzl. und  $\text{AlCl}_3$  auf 40—50°, dann 14 Stdn. bei 25° in *Aminodiphenyl* (55%). — Darst. des letzteren aus *Azobenzol* beim Sättigen der trocknen Benzollsg. bei 2° mit  $\text{HCl}$ -Gas, Erwärmen mit pulverisiertem  $\text{AlCl}_3$  in verschlossener Flasche auf ca. 40°, bei 30—40°  $\frac{2}{3}$  Stdn. Schütteln, dann bei gewöhnlicher Temp. Stehenlassen, bis Benzollsg. blaß grünlichgelb und Abscheidung braunschwarzer öliges Phase erfolgt. Diese enthält Benzidin und oxydable Base (s. o.), im Bzl. *Aminodiphenyl* (ca. 79%) als Chlorhydrat. Bei vorzeitiger Unterbrechung des Vers. ist *Phenylazodiphenyl* neben wenig *Azobenzol* u. *Azodiphenyl* isolierbar, *Phenylazodiphenyl* gibt bei der Einw. von Bzl.,  $\text{AlCl}_3$  u.  $\text{HCl}$ , wie vorher, *Aminodiphenyl*. — B. von *Azodiphenyl* erfolgt beim Erwärmen von *Azoxybenzol* in trockenem Bzl. mit 4 Mol.  $\text{AlCl}_3$  in verschlossenem Gefäß auf 40° und 12 Stdn. Stehen als Hauptprod. neben *Aminodiphenyl*, oxydabler Base und etwas Anilin. Auch die Darst. von *Aminodiphenyl* direkt aus *Azoxybenzol* ist möglich, bei Zusatz von  $\text{HCl}$  beim letzten Vers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2768—84. 2/11. [9/9.] 1921. München, Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wiss.) BENARY.



A. Hantzsch, *Über die angebliche Sechswertigkeit des Kohlenstoffs in den Carbonium- und Farbstoffsalzen*. Vf. wendet sich gegen die Ausführungen F. KEHRMANNs (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 468; C. 1918. I. 730), in denen er seine chinoidale Formel der Carboniumsalze (I.) aufgibt und annimmt, daß das farblose  $\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  nur durch Addition von 1 Mol. HCl in das farbige Bishydrochlorid übergeht, dem er die Konst. II. oder III. zuweist, ferner daß die Anlagerung eines zweiten Mol. Säure die Ursache für Farbe und Ionisierbarkeit sei und daß überhaupt alle Carboniumsalze nur in Form analoger saurer Salze bestehen können. Dem C werden also zwei Nebenvalenzen oder sogar zwei Hauptvalenzen, d. h. Sechswertigkeit zugeschrieben. Dem wird entgegengehalten, daß Triphenylmethylchlorid nicht 1 Mol., sondern 6 Mol. HCl, aber nur bei sehr tiefer Temp. addiert (KUET H. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2576; C. 1908. II. 865), und daß das Prod. nicht rot, sondern gelb ist. Rote Salze mit 1 Mol. HCl leiten sich nur von methoxylierten und hydroxylierten Triphenylmethylchloriden ab und haben eine andere Konst. Ferner existieren verschiedene genau beschriebene und analysierte farbige neutrale Carboniumsalze außer dem neutralen Perchlorat. (GOMBERG und CONE, LIEBIGs Ann. 370. 194; C. 1910. I. 447.) Da die Triphenylmethylhaloide schon durch gewisse Lösungsmittel partiell zu gelben Triphenylcarboniumsalzen isomerisiert werden (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2573; folg. Ref.), ist auch unrichtig, daß die farblosen Halogenverbb. erst durch HCl-Addition farbig werden. Auch die Übertragung seiner Auffassung auf die Anilinfarbstoffe ist unhaltbar, nach der dem Fuchsinmoniumchlorid, seinem Anlagerungsprod. von 1 Mol. HCl und z. B. dem vierfach sauren Fuchsin die Formeln IV.–VI. erteilt werden. Danach müßte sogar

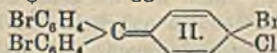
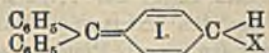


in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine freie Aminogruppe ohne B. von Sulfat vorhanden sein. Die neue Anschauung betreffend die Konst. der Aminoazofarbstoffe wird verworfen, nach der z. B. dem Aminoazobenzolchlorhydrat die Formel VII. zukommen soll; diese steht im Widerspruch mit der Tatsache, daß Anilin basischer ist als Azobenzol. Schließlich werden auch die Ansichten KEHRMANNs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 417; C. 1921. I. 788) abgelehnt, wonach z. B. Ferrocyannwasserstoff mit Amylen und ähnlichen KW-stoffen echte Salze bilden soll, da sechswertiger C nicht existiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2569–72. 12/11. [15/8.] 1921.) BENARY.

A. Hantzsch, *Die Konstitution der Carboniumsalze*. An Stelle der bisherigen Verse., die Carboniumsalze als Verb. mit ionisierbaren C-Valenzen oder mit einzelnen ungesättigten C-Atomen oder mit chinoiden, bezw. chinoliden Benzolringen zu erklären, wird eine neue Auffassung begründet, die darauf basiert, daß die Salze nicht Verb. besonderer Art, sondern echte Salze sind, die sich zu den farblosen Triphenylcarbinolderivv. ähnlich verhalten, wie alle übrigen längst bekannten N-, P-, O- u. S-Oniumsalze (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1544; C. 1919. III. 1057), die in den zwei Reihen der echten farblosen Salze mit indirekter ionogener Bindung u. den farbigen Pseudosalzen mit direkter, nicht ionogener Bindung bestehen. Von ihnen unterscheiden sich die C-Oniumsalze nur insofern, als bei diesen die echten Salze farbig u. instabiler, die Pseudohaloidsalze dagegen farblos



und stabiler sind. Entgegen den bisher verbreitetsten Anschauungen (z. B. KAUFMANN und SCHMIDLIN) bestehen nur zwei scharf gesonderte Gruppen von Triphenylmethanderivv., die diskontinuierlich ineinander übergehen u. sich nur scheinbar durch B. von festen und Lösungsgleichgewichten ineinander verwandeln. Dies ergibt sich aus der äußerst charakteristischen Lichtabsorption der gut leitenden Carboniumsalze, die durch Tabellen veranschaulicht wird. Danach existieren also: 1. echte Triphenylmethylderivv. mit n. 4-wertigem C der Konst.  $(C_6H_5)_3C \cdot R$ , farblose oder fast farblose Nichtelektrolyte oder Pseudocarboniumsalze, deren Lichtabsorption zwar je nach der Natur von R mehr oder minder wechselt, aber stets vollständig oder fast vollständig im Ultraviolett liegt u. vor allem höchstens sehr schwach selektiv ist. — 2. Triphenylcarboniumsalze, Komplexsalze, in denen das Methan-C als Zentralatom fungiert, das nur mit den 3 Phenylgruppen direkt gebunden ist, während das Halogen-, bezw. die Säurereste sich in zweiter Sphäre, also indirekter oder ionogener Bindung befinden, entsprechend der Koordinationsformel:  $(C_6H_5)_3C \left\langle \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{smallmatrix} \right\rangle X$ , bezw.  $[(C_6H_5)_3C]X$ , intensiv braungelbe Elektrolyte, optisch von den Triphenylmethylderivv. völlig verschieden durch äußerst starke u. namentlich intensive selektive Lichtabsorption im sichtbaren Spektralgebiet, die bei zu vernachlässigender Eigenabsorption der Anionen praktisch nur die des Triphenylcarboniumkations darstellt u. durch ein breites u. tiefes Farbband charakterisiert ist, dessen Boden etwa bei  $1/\lambda = 2350$  liegt. Die Farbe u. Absorption der echten Triphenylmethylhaloide  $(C_6H_5)_3C \cdot (Cl, Br, J)$  nimmt zwar vom farblosen Chlorid, das dem Carbinol und dessen Ä. optisch noch sehr ähnlich ist, über das gelbliche Bromid bis zum gelben Jodid zu, doch verändert sich hierbei die Absorption nur graduell, wie die aller Bromide stärker ist, wie die der zugehörigen Chloride. Triphenylmethyljodid entzieht sich der exakten optischen Unters. durch seine weitgehende, äußerst rasch erfolgende Zers. in Triphenylmethyl und J, wclch letzteres mit noch unzers. Jodid das Trijodid,  $C(C_6H_5)_3J_3$ , gibt. Die Absorptionskurve des Triphenylcarboniums ist schon von BAKER ebenso ermittelt (Journ. Chem. Soc. London 91. 1494; C. 1907. II. 1514), der aus der entferntesten optischen Ähnlichkeit der Salze mit dem Fuchson auch auf chemische Ähnlichkeit im Sinne der chinoiden Formel I. schloß. Tatsächlich absorbieren die gelben Lsgg. der Carboniumsalze



stärker als die gleichfalls gelben Lsgg. des Fuchsons, sollten aber im Falle chinon-ähnlicher Konst. unbedingt schwächer absorbieren, da sie an Stelle von C : O den gesättigten Rest  $C \left\langle \begin{smallmatrix} X \\ H \end{smallmatrix} \right\rangle$  enthalten. Alle Triphenylcarboniumsalze werden in indifferenten Lsg. partiell unter Rückbildung von echten Triphenylmethylverb. zers., wie an der Abnahme der Intensität oder Tiefe des Carboniumbandes, z. B. am  $SnCl_4$ - und  $HgCl_2$ -Salz, erkennbar ist. Auch in Lsgg., in denen die homogenen Carboniumsalze nicht zu isolieren sind, läßt sich deren Existenz nachweisen, z. B. in fl.  $SO_2$ , wobei sich ein Gleichgewicht:  $X \cdot C(C_6H_5)_3 + SO_2 \rightleftharpoons [C(C_6H_5)_3](X, SO_2)$  einstellt. Allgemein werden sauerstoffreiche Oxyde oder Cl-reiche Metallechloride zu Salzen addiert, in denen das Hydroxyl mit den Oxyden oder das Halogen mit den Metallechloriden ein komplexes Anion bildet, wobei das Triphenylmethyl zum Kation wird. Die gelben Lsgg. der Triphenylmethylhaloide in indifferenten Lösungsmitteln, z. B.  $CCl_4$ , beruhen auf partieller Isomerisierung der Haloide zu Triphenylcarboniumhaloiden, wie beim Bromid optisch nachgewiesen wird, das neben der Adsorption des Bromids das sonst auch beobachtete Carboniumband, allerdings sehr schwach, zeigt, da das Gleichgewicht:  $(C_6H_5)_3C \cdot Br \rightleftharpoons [C(C_6H_5)_3]Br$  nur sehr wenig auf die Seite des Salzes verschoben ist. Auch in homogenem Zustande besteht ein



festes Gleichgewicht der beiden Isomeren, das sich mit steigender Temp. zugunsten des Salzes verschiebt; man erkennt dies daran, daß das reine, fein pulverisierte Bromid beim Erhitzen immer stärker gelb und beim Erkalten wieder farblos wird. Es besteht demnach eine weitgehende Analogie mit den Pyridonium- und Pyroxoniumhaloiden. Valenzersplitterung kommt nicht in Betracht, ebenso nicht sechswertiger C nach KEHRMANN (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2569; vorst. Ref.), da die B. farbiger Salze nicht auf bloßer Halogenwasserstoffaddition beruht. Bei der Prüfung verschiedener Lösungsmittel auf ihre Wrkg. bei der Isomerisierung der Triphenylmethylhaloide zu Triphenylcarboniumhaloiden ergab sich, daß sich das Bromid farblos löst in Perchlormethan, Tri- und Tetrachloräthylen, wie auch, entgegen den Alkylpyridoniumjodiden, in reinem Chlf.; mit gelber Farbe aber von den annähernd in der Reihenfolge ihrer isomerisierenden Kraft angeordneten Medien:  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{NO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ,  $\text{CHCl} : \text{CH} \cdot \text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Triphenylmethylchlorid wird dagegen nur von  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  und h.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  noch deutlich gelb, von den übrigen indifferenten Medien dagegen farblos gel. (vgl. K. A. HOFMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 186; C. 1910. I. 647). Zu den gelb l. Medien gehören auch die Säurechloride, wie  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ , doch könnte hier leicht Umlagerung durch B. von HCl infolge Zers. bewirkt werden, oder auch durch B. von Anlagerungsprodd., ähnlich wie mit Metallchloriden. In der schwach gelben Lsg. des Chlorids in h. Pyridin ist sicher ein Carboniumsalz,  $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{Cl}, \text{Py})$ , enthalten; die Lsg. entfärbt sich sehr rasch unter B. des farblosen  $\text{NH}_4$ -Salzes,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}$ . Der Einfluß der Temp. macht sich insofern meist bemerkbar, als mit steigender Temp. die gelbe Farbe meist, wie bei den übrigen Oniumhaloiden zunimmt, mit fallender abnimmt. So werden auch die bei gewöhnlicher Temp. farblosen Lsgg. des Bromids in Bzl.,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , sowie die des Chlorids in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  beim Erwärmen, bezw. Aufsieden mehr oder minder stark gelbstichig und beim Erkalten wieder farblos. Nur die Lsgg. des Bromids in  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$  und  $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CHBr}_2$ ,  $\text{CCl}_3\text{NO}_2$  und  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$  werden auffallenderweise beim Erwärmen heller und beim Abkühlen dunkler. Zur quantitativen Best. der Lösungsgleichgewichte diene bisweilen wegen der sehr geringen Konz. das DUBOSQUESCHE Calorimeter. Auch war die Best. der schwarzbraunen Lsgg. der Triphenylmethylhaloide in Phenolen möglich. Es handelt sich um den extremsten Fall der besprochenen Erscheinungen. Die  $\psi$ -Haloidsalze werden durch Phenole sehr weitgehend zu den echten Haloidsalzen isomerisiert, und zwar in Form ihrer zudem noch stark im sichtbaren Spektralgebiet absorbierenden Phenolsolvate. Alle die Lösungsgleichgewichte in nicht sauren Medien verschieben sich nur bei starker Konz. gemäß dem Massenwirkungsgesetz, werden aber schon bei mäßiger Verdünnung praktisch konstant und folgen dann dem Gesetz von BEER. Rückisomerisation der echten in die  $\psi$ -Salze ist gleichfalls möglich; in diesem Sinne wirkt am stärksten, wie auch bei den echten Säuren zu den  $\psi$ -Carbonsäuren, Ä. Alle gelben bis braunen Lsgg. der Haloidsalze werden schon durch wenig absol. Ä. entfärbt, ebenso eine in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Carboniumsulfat enthaltende Lsg. u. sogar das stabilste Carboniumsalz, das Perchlorat,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]\text{ClO}_4$ , wird damit farblos und total in den Triphenylcarbinolperchlorsäureester,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{ClO}_3$ , verwandelt. Beim Übergang in den festen Zustand resultiert wieder das braungelbe Perchlorat. Damit ist zum ersten Male eine Isomerie zwischen einem Salz und einem Ester nachgewiesen. Andere indifferente Medien als Ä. bewirken nur eine partielle Isomerisierung des Perchlorats. — Auch Leitfähigkeitsverss. beweisen die Komplexformel der Carboniumsalze. Darüber liegen schon Verss. anderer Autoren vor. Triphenylmethylbromid leitet in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  kaum (GOMBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2404; C. 1902. II. 522), dagegen das Perchlorat in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , einem stark ionisierenden



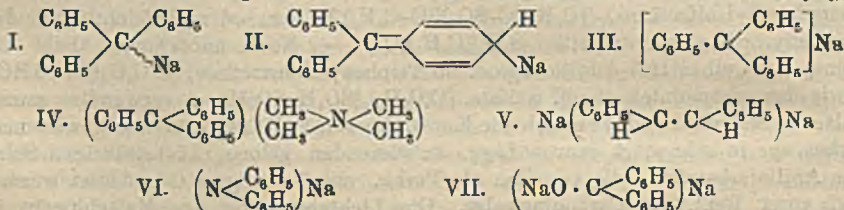
Medium, ausgezeichnet (WALDEN, Ztschr. f. physik. Ch. 46. 159; C. 1904. I. 573), die Zugehörigkeit der Salze zu den Oniumsalzen ergibt sich aus Verss. mit fl.  $\text{SO}_2$  (WALDEN, Ztschr. f. physik. Ch. 43. 443; C. 1903. I. 1208) im Verein mit der optischen Methode. — Auch das chemische Verb. der Carboniumsalze läßt sich nur mit der Komplexformel erklären. Wie alle direkt an Zentralatome komplexer Kationen gebundene Gruppen sind auch deren Benzolkerne indifferent geworden. Sie werden nicht oder höchstens ebenso schwierig bromiert, nitriert (E. FISCHER, LIEBIGS Ann 194. 256) u. sulfuriert, wie die nach VORLÄNDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 283; C. 1919. I. 520) gleichfalls in einem komplexen Kation vorhandenen Benzolreste der quaternären Anilinsalze,  $[\text{R}_3\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5]X$ . Die Komplexformel erklärt ferner einfach die Isomerie gewisser bromierter Triphenylcarboniumchloride mit chlorierten Triphenylcarboniumbromiden, z. B. von p-Tribromtriphenylcarboniumchlorid mit p-Chlordibromtriphenylcarboniumbromid im Sinne der Formeln:  $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2]\text{Cl}$  und  $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2]\text{Br}$ , während sie nach der chinoiden Formel II. identisch sein sollten. Die Umlagerung des Chlorids in das Bromid entspricht der von bromierten  $\text{N}_2$ -Onium-(diazonium)-chloriden in chlorierte Diazoniumbromide (HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2334; C. 97. II. 1051). Sie tritt nicht bei den zugehörigen farblosen Pseudosalzen ein, wohl aber in deren gelben  $\text{SO}_2$ -Lsgg. Ferner bestehen noch andere chemische Analogien zwischen den beiden Salzreihen. So werden beide von A. unter B. von Aldehyd in die KW stoffe Bzl. und Triphenylmethan, andererseits unter Freiwerden von Säure in Phenoläther, bezw. Triphenylcarbinoläther übergeführt. — Was die gelben Lsgg. von Triphenylcarbinol und Triphenylmethylaloiden in  $\text{SO}_2$  anlangt, so ist anzunehmen, daß die des Carbinols saures Triphenylcarboniumsulfat,  $\text{HO}\cdot\text{SO}_2[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ , enthält, die des Chlorids ein Carboniumsalz der Chlorsulfinsäure der Konst.  $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{O}^+\text{S}\cdot\text{Cl}$ . In der  $\text{SO}_2$ -Lsg. des freien Triphenylmethyls liegt das Triphenylcarboniumsalz der Triphenylmethylsulfinsäure,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{SO}_2][(\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ , vor, oder vielleicht auch das Triphenylcarboniumhydrosulfat,  $\text{S}_2\text{O}_4[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]_2$ . — Noch unbestimmt bleibt die Konst. des gelben HCl-Additionsprod. an Triphenylchloromethan,  $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ , 6 HCl, sowie des sogenannten dimol. Sulfats,  $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{SO}_4\text{H}$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , u. verwandter saurer Salze — Aufgeklärt wird endlich die Konst. der von F. KEHEMANN nachgewiesenen, bisher nur in sehr stark sauren Lsgg. existierenden gelben, höchst-säurigen Salze aus Anilinfarbstoffen, die von ihm als Verbb. mit 6-wertigem C gedeutet werden (vgl. vorst. Ref.), als Carboniumsalze. Die Lichtabsorption des Malachitgrün in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist optisch fast identisch mit dem des Triphenylcarboniumsulfats, während die des Krystallvioletts in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur durch eine mäßige Verschiebung des Carboniumbandes u. stärkerer Absorption im Ultraviolett verschieden ist. Dem gelben dreisäurigen Salz aus Malachitgrün wird die Konst.  $[\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NR}_2\text{H}\cdot\text{SO}_4)_2]\text{SO}_4\text{H}$  zugesprochen, u. den gelben, viersäurigen Salzen aus Krystallviolett u. Fuchsin die Konst.  $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\cdot\text{SO}_4)_2]\text{SO}_4\text{H}$ ; letzteres Salz könnte man kurz als Trianilinsulfatocarboniumsulfat bezeichnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2573—2612. 12/11. [15/8] 1921.)

BENARY.

A. Hantzsch, Über die farbigen Alkalisalze aus Triphenylmethan und das Triphenylmethyl als amphoterer Ion. Der Nachweis, daß die farbigen Säuresalze aus Triphenylcarbinol als Komplexsalze aufzufassen sind, in denen der Triphenylmethylrest als Kation fungiert (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2573; vorst. Ref.), führt zu der Folgerung, daß die farbigen Alkalisalze wie Triphenylmethyl-Na,  $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Na}$ , weder die Konst. I. oder II. haben, sondern gleichfalls nur als Komplexsalze III. anzusehen sind, in denen der Triphenylmethylrest als Anion auftritt. Gegen die Formeln I. u. II. sprechen dieselben Gründe, die gegen die entsprechenden Formeln



der Carboniumsalze in der vorigen Arbeit geltend gemacht sind. Für die Komplexformeln spricht insbesondere die Existenz der den triphenylierten analogen roten di- und monophenylierten Alkalisalzen,  $(C_6H_5)_2CH \cdot Na$  und  $C_6H_5CH_2Na$  (SCHLENK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 262; C. 1917. I. 627). Letztere Strukturformel bringt nicht zum Ausdruck, warum das Benzyl-Na farbig ist im Gegensatz zum Äthyl-Na,  $CH_3CH_2Na$  und anderen farblosen Alkaliverbb. gesättigter und ungesättigter KW-stoffe. Mit der Farbe sind auch die den analogen Tetramethylammoniumsalzen erteilten Formeln,  $(C_6H_5)_3C \cdot N(CH_3)_4$  und  $C_6H_5CH_2N(CH_3)_4$ , mit 5-wertigem N (SCHLENK, l. c.) nicht vereinbar, den sie im Sinne der Komplexformeln  $[C(C_6H_5)_3] \cdot [(CH_3)_4N]$  und  $[H_2C \cdot C_6H_5] [(CH_3)_4N]$  nicht enthalten. Demnach wird der in den farblosen nicht leitenden Triphenylmethylverb. enthaltene Triphenylmethylrest durch Verb. mit den stärkst negativen Säureresten oder Anionen zum Kation, andererseits mit den stärkst positiven Metallen oder Kationen zum Anion. Wie sich die Triphenylcarboniumsalze von der gleichfarbigen echten Base  $[C(C_6H_5)_3]OH$  ableiten, die sich spontan zu der farblosen Pseudobase, dem Triphenylcarbinol isomerisiert, ebenso leiten sich die farbigen Alkalisalze von der farbigen echten Säure  $[C(C_6H_5)_3]H$  ab, die sich spontan zu der Pseudobase, dem Triphenylmethan isomerisiert. Das Verh. der Alkalisalze ist also ähnlich denen aus Trinitromethan. Wegen der weitgehenden Analogie werden die farbigen Metallverb. aus Triphenylmethan aci-Triphenylmethansalze genannt; entsprechend die analogen Salze aus Di- u. Monophenylmethan  $(H \cdot C \leftarrow C_6H_5)Me$  und  $(H \cdot C \leftarrow C_6H_5)Me$ . So kommt auch dem sogenannten Benzyltetramethylammonium die Formel IV. und dem braunroten Dinatriumstilben die Formel V. zu. Farblose Pseudometallsalze existieren ebenfalls in Form von Salzen schwächer positiver Metalle, wie  $Cl \cdot Mg \cdot C_6H_5)_3$  und  $Zn(CH_2C_6H_5)_2$ , die dem Pseudosalz  $Hg \cdot C_6H_5)_3$  entsprechen. Auch das rote, in Pyridin gut leitende Diphenylamin-Na und die roten Dinatriumverb. aus Benzophenon werden als Komplexsalze VI. und VII. aufzufassen sein. Das Ion  $(C_6H_5)_3C$



ist der erste und bisher einzige amphotere Elektrolyt, dessen wechselseitiger Übergang zwischen seiner Funktion als Anion und Kation sich ohne jede Änderung der Konst. vollzieht. Derartige Isomere, wie die beiden Triphenylmethylionen könnte man „Elektroisomere“ nennen. Abgesehen von der Ladung unterscheiden sie sich auch optisch, das Anion ist rot, das Kation gelb. Die Frage, ob dieser Farbverschiedenheit eine wesentliche optische Verschiedenheit der gesamten Lichtabsorption entspricht, wurde durch photographische Aufnahme der Lsgg. von aci-Triphenylmethan-Na in Ä. (mit F. Hehn) in einem besonderen App. geprüft. Danach absorbiert es erheblich weiter nach dem Rot zu, aber viel weniger intensiv im sichtbaren Spektralgebiet, also wesentlich anders als Triphenylcarboniumsulfat. Daß das freie Triphenylmethyl, das als drittes Isomeres der Konst.  $C_6H_5)_3$  angesehen werden kann, sich auch optisch stark von den beiden Ionen unterscheidet (K. H. MEYER u. WIELAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2557; C. 1911. II. 1451) ist nicht auffallend, weil es als ungesättigtes freies Radikal mit 3-wertigem C chemisch wesentlich von den beiden gesättigten Ionen verschieden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2613—20. 12/11. [15/8.] 1921.)

BENARY.



**A. Hantzsch, Über die sogenannte Halochromie von Triphenylmethanderivaten.**

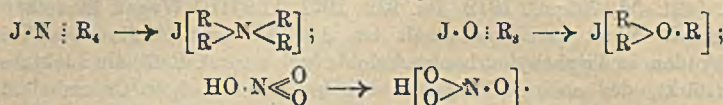
Nach Vf. beruht Halochromie auf indirekter, unter konstitutiver Veränderung verlaufender Salzbildung. Verss., die Halochromie und die Veränderungen der Lichtabsorption bei chemischen Veränderungen mit Hilfe neuer Annahmen über die Valenz und deren Zerspaltung erklären zu wollen, sind verfrüht. Vf. wendet sich insbesondere gegen die Ausführungen H. KAUFMANN'S (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1421. 54. 795; C. 1919. III. 953. 1921. I. 944). Wegen Einzelheiten vgl. das Original. Nicht vereinbar damit ist, daß die Isomerisation von Triphenylmethylhaloiden in Triphenylcarboniumhaloide (vgl. vorst. Ref.) die Lichtabsorption sehr verstärkt, der analoge Vorgang aber bei allen übrigen Oniumhaloiden den entgegengesetzten Effekt hervorbringt. Dieser kann demnach letzten Endes nur auf die Verschiedenheit der Atome, nicht aber auf Valenzerspaltung dieser Atome zurückgeführt werden. Keines seiner Prinzipien vermag zu erklären, warum die Alkalisalze  $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Me}$  rot, die Säuresalze  $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{X}$  nur gelb sind, vor allem ist damit unvereinbar, daß schon die Alkalisalze aus Monophenylmethan dieselbe rote Farbe besitzen, wie die Alkalisalze aus Triphenylmethan. Wie diese Vorgänge durch Umlagerungen hervorgerufen werden, ebenso gilt ähnliches für andere Vorgänge, vor allem die Salzbildung der Phenole. Zieht man in Betracht, daß noch jede bestimmte Erklärung dafür fehlt, daß die Salzbildung der Carbonsäuren gleich der von HBr u. HJ einen hypsochromen Effekt, die der  $\text{HNO}_3$  aber wie die der Phenole einen bathochromen hervorbringt, so muß man vorläufig auch bei der Halochromie der viel komplizierteren Triphenylmethanderiv. darauf verzichten. Die moderne Theorie der Elektronen dürfte hier Aufklärung bringen (vgl. J. LIFSCHÜTZ, Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 19. 198; C. 1920. I. 793). Denn durch Aufnahme, Abgabe und Wanderung von Elektronen werden letzten Endes auch die optischen Veränderungen bei organischen Verbh., namentlich bei wechselseitigen Übergängen zwischen Nichtelektrolyten und Elektrolyten verursacht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2620—27. 12/11. [15/8.] 1921.)

BENARY.

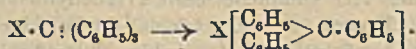
**A. Hantzsch, Über die Koordinationszahl des Kohlenstoffs.** Daß der C als Zentralatom komplexer Ionen fungieren kann, nötigt zur Erweiterung der Anschauungen über die C-Verbh. im Sinne der Koordinationslehre, aber auch zu einer veränderten Auffassung und Definition der Koordinationszahl. Während nach WERNER die Valenzzahl des C als identisch mit seiner Koordinationszahl anzusehen ist, u. nach ihm das C-Atom keine Nebervalenzen betätigt, auch nach WEINLAND und KOSSEL Koordinationszahl und Hauptvalenzzahl den gleichen Wert 4 haben, erteilt W. BILTZ (Ztschr. f. angew. Ch. 33. 313; C. 1921. I. 428) dem C in den Metallverbh. des Triphenylmethyls die Valenzzahl 3. Die scheinbaren Widersprüche sind darauf zurückzuführen, daß Valenzzahl und Koordinationszahl nie identifiziert werden dürfen. Die Valenzzahl eines Elements ist gleich der Summe der Hauptvalenzen der an dieses direkt gebundenen Atome, aber von der Zahl dieser Atome unabhängig. Umgekehrt ist die Koordinationszahl eines Elements gleich der Summe der an dieses Zentralatom durch Haupt- und Nebervalenzen direkt gebundenen Atome, aber unabhängig von der Valenz des Zentralatoms wie auch von den Valenzen der an letzteres direkt gebundenen Atome. Der Begriff der Koordinationszahl ist auf die unipolaren Verbh., deren Konst. mit Hilfe der Valenzzahl durch Strukturformeln wiedergegeben werden kann, nicht anzuwenden, sondern nur auf solche, bei denen dies nicht möglich ist. Von letzteren sind zwei verschiedene Gruppen auch durch ihre entgegengesetzten Beziehungen zwischen Valenz- und Koordinationszahl zu unterscheiden: 1. Anlagerungsverbh., in denen ein mit Hauptvalenzen an andere Atome gebundenes Atom mittels Nebervalenzen andere Moleküle oder Atomgruppen addiert. In ihnen ist die Koordinationszahl der Zentralatome



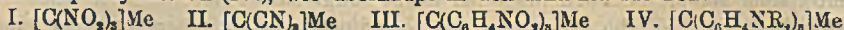
größer als deren Valenzzahl. 2. Umlagerungsverbb., wo unipolare Stoffe zu heteropolaren Elektrolyten werden, indem ein mehrwertiges Atom als komplexes Anion oder Kation fungiert. Hierbei bleibt zwar die Valenz dieser Atome konstant, aber deren Koordinationszahl muß natürlich stets kleiner sein als deren Valenzzahl, z. B. beim Übergang von Pseudohaloidsalzen der Ammonium- und Oxoniumreihe in echte Haloidsalze oder bei der Isomerisierung von Pseudosäuren zu echten Säuren:



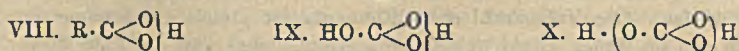
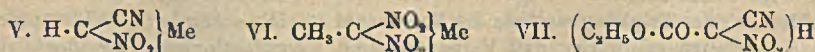
So besitzt z. B. der 5-wertige N der in der Pseudosalpetersäure valenzchemisch normal fungiert, in der echten  $HNO_3$  die Koordinationszahl 3 und es ist die Koordinationszahl aller Elemente, die als Zentralatome der Kationen von Oniumsalzen fungieren können, also die von O, S, P, As und Sb, in den echten Salzen  $[OR_3]X$ ,  $[SR_3]X$ ,  $[NR_3]X$ ,  $[PR_3]X$  usw., um eine Einheit kleiner als deren aus den zugehörigen Pseudosalzen  $X \cdot OR_3$ ,  $X \cdot NR_3$ ,  $X \cdot PR_3$  usw. abgeleitete Valenzzahl. Was den C anlangt, so können sich die echten Triphenylmethylhaloide als Pseudosalze zu den echten Triphenylcarboniumhaloiden isomerisieren (vgl. die vorst. Ref.). Demnach gilt für das Zentralatom dieser Carboniumsalze dasselbe wie für die Oxoniumsalze: Das in den Pseudosalzen valenzchemisch n. 4-wertige C-Atom besitzt in den Carboniumsalzen die Koordinationszahl 3:



Diese Koordinationszahl behält der C auch in allen anderen Elektrolyten bei, in denen er als Zentralatom von Kationen oder Anionen auftritt, also z. B. in den gelben übersauren Salzen aus Anilinfarbstoffen z. B.  $C(C_6H_4NH_2 \cdot SO_3H)_2 \cdot SO_3H$ , in den roten Anionen der Alkalisalze aus Mono-, Di- und Triphenylmethan,  $[H_3C \cdot C_6H_5]Na$ ,  $[HC(C_6H_5)_2]Na$ ,  $[C(C_6H_5)_3]Na$ , ferner in den Salzen aus Trinitromethan (I.), den Cyanoformalen (II.), den Salzen aus aci-Trinitrotriphenylmethan (III.) u. Triaminotriphenylmethan (IV.), wie überhaupt in den Anilinfarbstoffen:



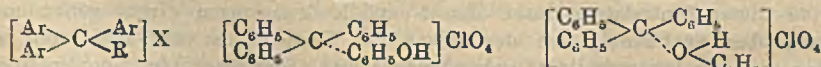
Das gleiche gilt für die Salze aus Nitroacetonitril (V.) oder Dinitroäthan (VI.), sowie für saure Verb. wie Nitrocyanessigeste, dem sogar in freier Form als starker echter Säure die Komplexformel VII. zukommt. Ebenso besitzt der C auch in den echten Carbonsäuren (VIII.) die Koordinationszahl 3 und auch in der Kohlensäure, gleichviel ob man sie als einbasische (IX.) oder zweibasische Säure



XI.

XII.

XIII.



(X.) formuliert. Die Richtigkeit der Komplexformeln für die Carbonate ergibt sich auch durch die von BRAGG festgestellte s. Lagerung der 3 C-Atome des Carbonations. Wahrscheinlich ist, daß der C auch seine Koordinationszahl auf 4 erhöhen kann, z. B. in gewissen lockeren Additionsprodd. der Triphenylcarboniumsalze, wie dem Hydrat des Perchlorats,  $[C(C_6H_5)_3]ClO_4 \cdot H_2O$ , dem sogenannten Dimolsulfat,  $[C(C_6H_5)_3]SO_3H \cdot H_2SO_4$  und ähnlichen Additionsprodd., die man als Einlagerungsverbb. gemäß XI. auffassen könnte. Dafür spricht, daß diese farblosen Addenden



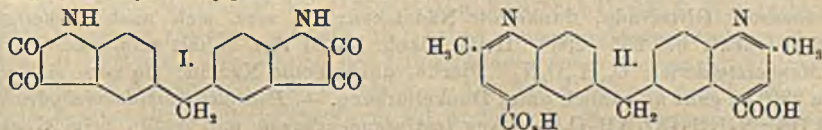
die Lichtabsorption des Triphenylcarboniumkations im sichtbaren Spektralgebiet merklich beeinflussen, und zwar um so stärker, je stärker der betreffende Addend im Ultraviolett absorbiert. Das Absorptionsband der Salzsgg. wird in der Reihenfolge der Lösungsmittel  $H_2SO_4$ ,  $(CH_3CO)_2O$ ,  $C_6H_5OH$  breiter. Feste Additionsprod. mit Phenolen konnten zwar nicht isoliert werden, daß aber das Perchlorat mit 1 Mol. Phenol eine lockere Verb. bildet, scheint daraus hervorzugehen, daß das Gemisch eine halb feste schwarzbraune Masse bildet, die wohl ein Additionsprod. XII. oder XIII. enthält. Die Affinität der beiden Komponenten ist aber sehr gering, ähnlich wie die zwischen A. und Ä. gegenüber J. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2627—33. 12/11. [15/8.] 1921.)

BENARY.

A. G. und Pierre Mirgodin, *Natürliches Indol und die Synthese*. Zusammenstellung und ausführliche Beschreibung der verschiedenen Indolsynthesen sowie des natürlichen V. und tabellarische Übersicht über die Indolderivv. (La Parfumerie moderne 14. 140—47. Juli 1921.)

STEINHORST.

W. Borsche und Robert Meyer, *Untersuchungen über Isatin und verwandte Verbindungen*. III. Über 5,5'-Diisatylmethan und seine Umwandlung in Chinolin-derivate. (II. vgl. BORSCHKE und SANDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2815; C. 1914. II. 1321.) Diaminodiphenylmethan läßt sich nach dem Verf. von SANDMEYER (Helv. chim. Acta 2. 234; C. 1919. III. 491) in 5,5'-Diisatylmethan (I.) verwandeln, u. dieses vereinigt sich ebenso leicht wie Isatin selbst mit Ketonen  $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R'$  zu Cinchoninsäuren. Vf. gewannen auf diese Weise aus Aceton zunächst Methylen-*p,p'*-di- $[\alpha$ -methylcinchoninsäure] (II.) und daraus durch Abspaltung von  $2CO_2$  *p,p'*-Dichinaldylmethan, aus Acetophenon Methylen-*p,p'*-di- $[\alpha$ -phenylcinchoninsäure] und Di-*p,p'*- $[\alpha$ -phenylchinolyl]-methan.

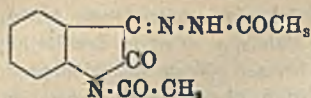


Versuche. 4,4'-Di- $[(\alpha$ -oximinoacetyl)-amino]-diphenylmethan,  $CH_2(C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : N \cdot OH)_2 = C_{17}H_{16}O_4N_4$ . Aus Diaminodiphenylmethan durch Kochen (1 Stde.) mit Hydroxylaminsulfat und Chloralhydrat. Aus alk. Lsg. gefällt und durch Kristallisation aus Eg. gereinigt, F. 212°. — Diisatylmethan,  $C_{17}H_{10}O_4N_2$  (I.). 10 g von vorstehender Verb. werden langsam bei 95° in 100 ccm konz.  $H_2SO_4$  eingetragen und unter öfterem Umrühren  $\frac{1}{2}$  Stde. damit auf 110° erhitzt. Rotgelbes Pulver, unl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Verändert sich bis 300° nicht. — Methylen-*p,p'*-di- $[\alpha$ -methylcinchoninsäure],  $C_{33}H_{38}O_4N_2 + H_2O$  (II.). Aus Diisatylmethan, gelöst in 25%ig. KOH und A., durch 8 stdg. Kochen mit Aceton. Gelbliches Pulver, F. über 320°. Nach 4-stdg. Trocknen bei 160° enthielt es noch 1 Mol. W. — Di-*p,p'*-chinaldylmethan,  $C_{21}H_{18}N_2$ . Durch Dest. mit Ätzkalk bei gewöhnlichem Druck. Aus dem Pikrat mit verd.  $NH_4OH$  als bräunliche, langsam erstarrende Öltropfen.  $Kp_{15}$  etwa 310°. — Aus Essigester Blättchen, F. 142°. — Pikrat,  $C_{21}H_{18}N_2 \cdot 2C_6H_5O_2N_2$ . Färbte sich von 215° an dunkel, F. 234° unter Zers. — Methylendi-*p,p'*- $[\alpha$ -phenylcinchoninsäure],  $C_{55}H_{52}O_4N_2 + 2H_2O$ . F. 265° unter Zers. — Dichinolylmethan,  $C_{21}H_{22}N_2$ . Aus Essigester silberglänzende Blättchen, F. 205°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2841—43. 12/11. [24/9.] 1921. Göttingen, Allg. Chem. Inst. d. Univ.)

SONN.

W. Borsche und Robert Meyer, *Untersuchungen über Isatin und verwandte Verbindungen*. IV. Über die Einwirkung von Hydrazin auf Isatin und N-Methylisatin. (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2841; vorst. Ref.) Aus Isatinhydrazon und Acetanhydrid entsteht die Diacetylverb. von nebenstehender Formel; sie ist





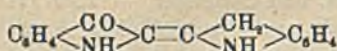
identisch mit dem Kondensationsprod. von Isatin mit Acetylhydrazid. — Die erneute Kondensation der Isatinhydrazone mit Aldehyden wird durch eine Spur Mineralsäure außerordentlich beschleunigt. — *Isatinsäure* liefert auch bei Anwendung eines Hydrazinüberschusses sogleich Azin, bezw. eine Vorstufe davon, die sich durch vorsichtigen HCl-Zusatz in kristallisierter Form abscheiden läßt, der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsprechend zusammengesetzt ist und sich beim Erwärmen mit schwach HCl haltigem A. fast augenblicklich in *Isatinazin* verwandelt. — *N-Methylisatinsäure* gibt bei der gleichen Behandlung ein Hydrazon, isomer mit dem Hydrazon aus *N-Methylisatin* und Hydrazin; Vf. glauben, daß es sich bei ihnen um Stereoisomerie handelt.

Versuche. *Isatinhydrazon*. Bräunlichgelbe Blättchen, F. 229°; nach dem Umkrystallisieren aus der 100-fachen Menge A. flache, gelbe Nadelchen, die sich bei 237—233° unter lebhaftem Aufschäumen verflüssigen und sich im Vakuum der Volmerpumpe unzers. sublimieren lassen. — *N-Acetylisatinacetylhydrazon*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_5$  (vgl. nebenst. Formel). Aus A. gelbe Nadeln, F. 178°. — *Benzalisatinazin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ON}_3$ . Aus Isatinhydrazon und Benzaldehyd in A. durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen. Aus A. orangefarbene Nadeln, F. 195° unter Zers. — *Piperonylidenisatinazin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$ . Orangefarbene Nadelchen, F. 250—251° unter Zers. Swl. in A., ll. in sd. Eg. — *p-Nitrobenzalisatinazin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4$ . Orangefarbene Blättchen, F. 250—251° unter Zers. Praktisch unl. in A., swl. in Eg. — *Diisatinazin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4$ . Man versetzt die alkoh. Lsg. von Isatinhydrazon und Isatin mit einigen Tropfen rauchender HCl. Fast unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, swl. in sd. Pyridin oder Nitrobenzol. Glitzernde, dunkelrote Nadelchen; sie zers. sich nach vorherigem Sintern lebhaft bei 295—296°. Heiße alkoh. NaOH löst es mit rotbrauner Farbe. — *Monoacetylderiv.*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_4$ . Flache, dunkelgelbe Nadeln; sie zers. sich von etwa 220° an ganz allmählich unter Dunkelfärbung. — *Phenylcarbamidsäurehydrazon*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON:N-NH-CO-NH-C}_6\text{H}_5$ . Aus Isatinsemicarbazon und Anilin beim Kochen (5 Min.). Aus Eg. gelbe Nadeln, F. 233° unter Zers. — *Verb.*  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . L. in verd. h.  $\text{NaOOC-CH}_3$  mit tiefgelber Farbe; fällt auf vorsichtigen Zusatz von HCl oder  $\text{HNO}_3$  als hellgelber, feinkristallinischer Nd. Färbt sich beim Erhitzen von 120° an erst hellrot, dann immer dunkler und zers. sich bei 248—250° unter Gasentw. — *N-Methylisatinhydrazon*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_3$ . Aus wenig A. gelbe, glänzende Nadelchen, F. 107—108°; beim Liegen an der Luft bald matt und undurchsichtig. Reichlich l. in Ä., Bzl., Aceton, dagegen nicht in verd. NaOH. — *Pikrat*. Rot. F. 112°. — *Chlorhydrat*. Rot. F. 182°. — *N-Methylisatinacetylhydrazon*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_5$ . Aus A. dünne, gelbe Nadeln, F. 143°. — *Benzal-N-methylisatinazin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}_3$ . Aus A. rote Blättchen, F. 156°. — *p-Nitrobenzal-N-methylisatinazin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_4$ . Kaum l. in sd. A., ziemlich gut in Eg. Orange gelbe Nadelchen, F. 245—246°. — *Di-N-methylisatinazin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4$ . Aus Eg. hellrote Nadelchen, die sich von 235° an dunkel färben und sintern und sich je nach der Schnelligkeit der Wärmezufuhr von 240—245° unter lebhaftem Aufschäumen zers. — *Hydrazon*  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_3$ . Aus möglichst wenig  $\text{CH}_3\text{OH}$  schiefwinklige, rote Prismen, F. 162—163° unter langsamer Gasentw. — Das *Di-N-methylisatinazin* aus diesem Hydrazon hat den Zers.-Punkt 251—253°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2844—53. 12/11. [29/9.] 1921. Göttingen, Allg. Chem. Inst. d. Univ.)

SONN.

W. Borsche und Robert Meyer, *Über Desoxyindigo*. Erwärmt man Indigo in alkoh. Aufschwemmung mit Hydrazin bei Ggw. von 2-n. NaOH mehrere Stdn. auf dem Wasserbade, so scheidet sich beim Durchsaugen von Luft aus der abgekühlten, tiefgrünen Fl. ein gelber, kristallinischer Nd. ab. Diesem *Hauptprod.*



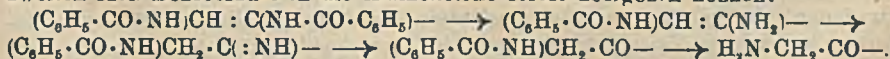


der Rk. von der Zus.  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ON}_2$  schreiben Vff. vorläufig nebenstehende Konstitutionsformel zu.

Das schwere Pulver ist unl. in A., Ä., Bzl. und Chlf., merklich l. in Eg., noch besser in Pyridin oder Nitrobenzol. Aus der 200-fachen Menge sd. Eg. krystallisiert es in grünlichgelben Nadelchen vom F.  $317^\circ$ . — Verss., die Verb. durch Erwärmen mit wss.-alkoh.  $\text{NaOH}$  u. Hydrazin in die alkohollösliche Vorstufe, aus der sie bei der Oxydation entsteht, zurückzuverwandeln, waren ebenso erfolglos wie die, sie mit Hilfe eines anderen Verküpfungsverf. wieder in Lsg. zu bringen und sie so färbereitechnisch verwertbar zu machen. Auch die ursprüngliche, noch nicht oxydierte Lsg. ist zum Färben nicht geeignet. Einen Textilfarbstoff erhält man dagegen aus dem fertigen Desoxyindigo durch Sulfurieren: 5 g davon werden innerhalb  $\frac{3}{4}$  Stdn. bei  $40-45^\circ$  in 100 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingerührt. Aus der klaren dunkelroten Lsg. fällt beim Verdünnen mit 800 ccm Eiswasser *Desoxyindigomonosulfosäure* in rotbraunen Flocken aus. Aus der h. Lsg. in verd.  $\text{NaOH}$  setzt sich beim Erkalten das *Na-Salz*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ON}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$ , in amorphen Flocken ab, die, bei  $100^\circ$  getrocknet, in ein ockerfarbiges Pulver übergehen. Wolle und Seide, weniger gut Baumwolle, werden davon unter den üblichen Bedingungen in schönen, leuchtend goldgelben Tönen angefärbt; die Lichtechtheit ist gering. — 7,7'-*Dimethyldesoxyindigo*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ . F. oberhalb  $360^\circ$ . Bei *Thioindigo*, das auch schnell angegriffen wird, bleibt die Rk. bei der B. der Leukoverb. stehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2854—56. 12/11. [24/9.] 1921. Göttingen, Allg. chem. Inst. d. Univ.)

SONN.

A. Windaus, W. Dörries und H. Jensen, *Über das Verhalten einiger aus Imidazolen bereiteter Bis-[acylamino]äthylenderivate*. Vff. haben das Benzoylchlorid bei der BAMBERGER-BERLÉ'schen Rk. (LIEBIGS Ann. 273. 351; C. 93. I. 777) durch *Isovalerylchlorid* zu ersetzen versucht und haben eine Anzahl *Imidazole* glatt aufzuspalten vermocht. Die Öffnung des Imidazolringes durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und  $\text{NaOOC} \cdot \text{CH}_3$  glückte nicht. — Vff. haben das aus dem Imidazol bereitere *Bis-[isovalerylamino]-äthylen* mit Pd und  $\text{H}_2$  in das entsprechende *Äthanderiv.* und dieses in das *Äthylendiamin* selbst übergeführt. Genau in derselben Weise haben sie das 4-, bzw. 5-Methylimidazol in das 1,2 *Diaminopropan* u. das 4-[ $\beta$ -Aminoäthyl]-glyoxalin (*Histamin*) in das 1,2,4-*Triaminobutan* umgewandelt. — Bei der Einw. von alkoh.  $\text{HCl}$  auf die *Bis-[benzoylamino]-äthylenderiv.* werden zunächst ein Mol.  $\text{NH}_3$  und ein Mol. Benzoesäure abgespalten; es entstehen am N benzoylierte Aminoketone, die bei weiterer Einw. der  $\text{HCl}$  unter Abspaltung eines zweiten Mol. Benzoesäure in die Aminoketone selbst übergehen können:



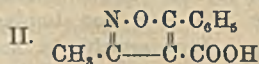
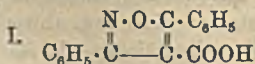
Nach diesem Verf. haben Vff. *Aminoacetaldehyd*, *Aminoaceton*, *Bis-[benzoylamino]-1,4-oxo-2-butan*,  $\gamma$ -*Oxo- $\delta$ -[benzoylamino]-valeriansäureäthylster* u.  $\gamma$ -*Oxo- $\alpha$ , $\delta$ -bis-[benzoylamino]-valeriansäureester* erhalten. — *Bis-[isovalerylamino]-äthylen*. Man schüttelt eine wss. Lsg. von Imidazol unter starker Kühlung abwechselnd mit kleinen Mengen Isovalerylchlorid und KOH. Das Reaktionsprod. ist halbweich, unl. in W., l. in A. und Ä. — *Dibromadditionsprod.*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ . Aus A. feine Nadeln, F.  $164-165^\circ$  unter Zers.; swl. in W. und Ä. — *Bis-[isovalerylamino]-äthan*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ . Aus A. glänzende Nadeln, F.  $182^\circ$ . Unl. in W., swl. in Ä., ll. in den anderen üblichen Lösungsmitteln. — *Bis-[isovalerylamino]-1,2-propan*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$ . Aus A. feine Nadeln, F.  $172-173^\circ$ . Ll. in A. und Eg., swl. in W., Ä. u. Chlf. — *1,2-Diaminopropan dipikrat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_6$ . Aus h. W. große, gelbe Nadeln, F.  $237^\circ$  nach vorheriger Dunkelfärbung. — *Dibenzoyl-1,2-diaminopropan*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ . Aus Bzl. Krystallossetten, F.  $192-193^\circ$ . Unl. in W., wl. in Ä. und k. Bzl., ll. in A. — *Tris-[isovalerylamino]-1,2,4-butan*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}_3$ . Aus *Histamin*. Rosetten feiner



Nadeln, F. 196—197°. Wl. in W. und Ä., sl. in A. und Essigester. — *1,2,4-Triaminobutantrihydrochlorid*,  $C_4H_{10}N_3Cl_3$ . Büschelförmig angeordnete Nadeln, F. 200 bis 210°. Sl. in W., ziemlich wl. in konzentrierter HCl, fast unl. in absol. A. — *Psikrat*,  $C_{12}H_{22}O_{11}N_{12}$ . Aus h. W. gelbe Nadelchen, die sich bei ca. 225° unter Schwarzfärbung und starkem Aufschäumen zers. Wl. in k. W. und k. A. — *Bis-[benzoylamino]-1,4-oxo-2-butan*,  $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) = C_{18}H_{18}O_3N_2$ . Aus 75%ig. A. kleine, weiße Nadeln, F. 151°. Ll. in A. u. Aceton, wl. in Bzl. und besonders in Ä. und W. — *Semicarbazon*. Nadeln, F. 172—173°. — *Verb.*  $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 = C_{21}H_{22}O_4N_2$ . Aus Imidazolylpropionsäureester durch Schütteln mit  $Na_2CO_3$  und  $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$ . Aus verd. A. ein Filzwerk feiner Nadeln, F. 132—133°. Unl. in W., wl. in Ä., ll. in A. — *Freie Säure*,  $C_{19}H_{18}O_4N_2$ . Mit alkoh. KOH. Aus verd.  $CH_3COOH$  Büschel feiner Nadeln, F. 156—157°. Ll. in Eg., ziemlich wl. in A., swl. in Ä. und W. — *γ-Oxo-δ-[benzoylamino]-n-valeriansäureäthylester*,  $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 = C_{14}H_{17}O_4N$ . Durch Kochen ( $\frac{3}{4}$  Stde) des Aufspaltungsprod.  $C_{21}H_{22}O_4N_2$  mit 10%ig. alkoh. HCl. Aus verd. A. derbe Prismen, F. 101°. Ziemlich wl. in k. W. und Ä., ll. in A. — *Semicarbazon*,  $C_{18}H_{20}O_4N_4$ . Aus A. derbe Nadeln, F. 171°. — *Säure*  $(C_6H_5CO \cdot NH)CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot COOH = C_{26}H_{28}O_6N_2$ . Aus Histidinmethyl ester durch Aufspaltung u. Verseifung mit 10%ig. KOH. Aus  $CH_3COOH$  Büschel kleiner Nadeln, F. 241°. Ll. in Eg. u. KOH, wl. in A., fast unl. in Ä. u. W. — *α,δ-Bis-[benzoylamino]-γ-oxo-n-valeriansäuremethyl ester*,  $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot COOCH_3 = C_{20}H_{20}O_6N_2$ . Aus verd.  $CH_3OH$  Rosetten glänzender Nadeln, F. 173—174°. Fast unl. in W. und k. Ä., ziemlich ll. in  $CH_3OH$  und A. — *Phenylhydrazon*,  $C_{10}H_{10}O_4N_2$ . Aus wenig absol. A. kleine, schwach gelb gefärbte Blättchen, F. 221—222°. Unl. in W., mäßig wl. in absol. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2745—55. 12/11. [30/8.] 1921. Göttingen, Allg. Chem. Lab. d. Univ.)

SONN.

**M. Betti und S. Berlingozzi, Über die Isomerie der Isoxazolcarbonsäuren. VI.** (V. vgl. BETTI und PACINI, Gazz. chim. ital. 45. II. 377; C. 1916. I. 617.) Es ist früher mitgeteilt worden, daß sowohl die *Diphenylisoxazolcarbonsäure* (I.), als auch die *Phenylmethylisoxazolcarbonsäure* (II.) in je zwei isomeren Formen existieren. Vf. haben jetzt gefunden, daß die *Diphenylisoxazolcarbonsäure* vom F. 153° beim Kochen mit konz. KOH in diejenige vom F. 233° u. ebenso die *Phenylmethylisoxazolcarbonsäure* vom F. 157° in diejenige vom F. 189° übergeht, während die umgekehrte Umwandlung nicht gelang. In beiden Fällen hat also die labile Form einen niedrigeren F. als die stabile. Die labilen Säuren entstehen durch freiwillige Oxydation, die stabilen aus Diaxylessigester und  $NH_4OH$ . Dies erklärt auch die früher beobachtete Verschiedenheit im Verh. von Amid und Ester dadurch, daß beide verschiedenen Formen entsprechen. Vf. haben jetzt in beiden Fällen die Deriv. beider Reihen genauer untersucht, doch bleibt die Natur der Isomerie noch unaufgeklärt.



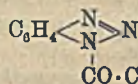
Versuche. *Diphenylisoxazolcarbonsäure vom F. 233° (stabile Form)*. Aus Di-benzoylessigester und  $NH_4OH$ . — *Chlorid*. Mit Thionylchlorid. Sternförmig angeordnete Nadeln, F. 88—89°. — *Amid*,  $C_{16}H_{14}O_2N_2$ . Mit alkoh.  $NH_3$ . Kugelige Krystallgebilde aus A., F. 223°. Gibt bei der Verseifung nur die zugehörige Säure. — *Anilid*,  $C_{22}H_{18}O_2N_2$ , gelbliche Nadeln aus A., F. 188°. — *Athylester*, derbe Krystalle, F. 52°. — *Diphenylisoxazolcarbonsäure vom F. 153° (labile Form)*. Durch Oxydation von Benzalphenylisoxazol. — *Chlorid*, Fl. — *Amid*, Würfel oder Prismen aus A., liefert mit verd. Alkali die zugehörige labile, mit konz. Alkali die



stabile Säure. — *Anilid*,  $C_6H_5O_2N_2$ , hellgelbe Blättchen aus A., F. 236°. — *Äthylester*. Öl, entsteht schwer, wurde nicht rein erhalten. — *Phenylmethylisoxazolcarbonsäure vom F. 189° (stabile Form)*, aus Benzoylacetessigester und  $NH_4OH$ . — *Chlorid*, Fl. — *Amid*,  $C_{11}H_{10}O_2N_2$ , Krystallwarzen aus A., F. 205°, gibt bei der Verseifung nur die zugehörige Säure. — *Anilid*,  $C_{17}H_{14}O_2N_2$ . Nadeln aus A., F. 160°. — *Äthylester*, Krystalle, F. 53°. — *Phenylmethylisoxazolcarbonsäure vom F. 157° (labile Form)*. Durch Oxidation von Benzalmethylisoxazolon. — *Chlorid*, Öl. — *Amid*, Krystalle aus A., F. 257°. — *Anilid*,  $C_{17}H_{14}O_2N_2$ , bräunliche Krystalle aus A., F. 179°. — *Äthylester*, Öl, entsteht schwer, wurde nicht rein erhalten. (Gazz. chim. ital. 51. II. 229–38. Oktober [Juli] 1921. Siena u. Genua, Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

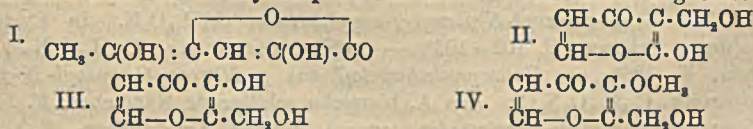
G. Charrier und A. Beretta, *Über das Aziminobenzol (Benzo-1,2,3-triazol)*. Bei Verss. aus dem *Monobenzoyl-o-phenylendiamin*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , das betreffende Diazoniumsalz,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl$ , zu erhalten, beobachteten Vff., daß anstatt dessen *Benzoylaziminobenzol* (s. nebenst. Formel) entsteht und daß auf diesem Wege *Aziminobenzol* leicht zu erhalten ist. — *Benzoylaziminobenzol*,  $C_{13}H_9ON_2$ . Aus Benzoyl o-phenylendiamin in 30 Tln. konz.  $H_2SO_4$  und der berechneten Menge  $NaNO_2$  in 50 Tln. konz.  $H_2SO_4$  bei 0°.



Farblose Nadeln aus A., F. 112°. Liefert beim Kochen (9 Std.) mit 20 Tln. A. u. ebensoviel 30%ig. Lsg. von  $H_2SO_4$ , Versetzen mit W., Neutralisieren u. Ausäthern *Aziminobenzol*, Nadeln aus Chlf., F. 100°. (Gazz. chim. ital. 51. II. 267–69. Okt. [Juli] 1921. Pavia, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

F. Traetta Mosca und M. Preti, *Einwirkung von Aspergillus glaucus auf Glycerin*. Vff. geben zunächst eine ausführliche Übersicht der bisherigen Arbeiten über die Vergärung des Glycerins. TRAETTA MOSCA (Annali Chim. Appl. 1. 477; C. 1917. II. 310) hatte bei der Vergärung von Rohrzucker oder Invertzucker mit *Aspergillus glaucus* eine Verb.  $C_6H_8O_4$  vom F. 154° erhalten, für die er die Formel I. annahm. Vff. haben jetzt gefunden, daß dieselbe Verb.  $C_6H_8O_4$  entsteht, wenn man eine 3%ig. Glycerinlsg. unter Zusatz der üblichen Nährsalze mit *Aspergillus glaucus* bei 38° vergärt (2 Monate). Die Verb. wurde eingehender untersucht und ihr Mol.-Gew. in W. kryoskopisch bestimmt. Nach diesen Ergebnissen hat



die Verb.  $C_6H_8O_4$  die Konst. III. (Vff. geben wohl irrtümlich Formel II. an. D. Ref.) und ist ein *Oxymaltol* (vgl. PEBATONER, TAMBURELLO, Gazz. chim. ital. 36. I. 33; C. 1906. I. 1106). Wahrscheinlich entsteht zunächst Glycerinaldehyd, der dann in Dextrose und schließlich in Oxymaltol umgewandelt wird.

*Methyläther*,  $C_6H_5O_2OCH_3$  (IV). Aus der Verb.  $C_6H_8O_4$  mit Diazomethan in Ä. Nadeln aus Essigester, F. 165°. Gibt mit  $FeCl_3$  keine Rotfärbung mehr. Liefert beim Kochen mit Barytwasser unter Ausschluß von  $CO_2$ , neben Ameisensäure und Oxalsäure *Acetolmethyläther*, der als *p-Nitrophenylhydrason*,  $C_{11}H_{10}O_5N_2$  (Nadeln, F. 110°) identifiziert wurde. Beim Erhitzen und Eindampfen mit  $NH_3$  liefert der Methyläther,  $C_6H_5O_2OCH_3$ , das *Pyridon*,  $C_7H_8O_2N$ , rosettenförmig gruppierte Nadeln aus A., F. 95°. Gibt mit  $FeCl_3$  intensive Gelbfärbung. (Gazz. chim. ital. 51. II. 269–77. Oktober [Juli] 1921. Rom, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

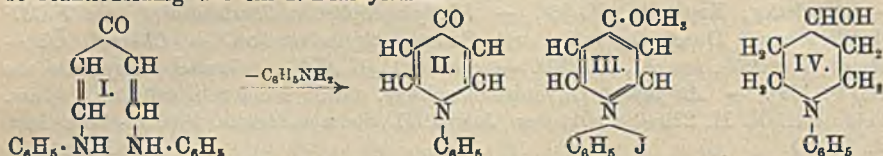
W. Borsche und Iris Bonacker, *Über die Aufspaltung des  $\gamma$ -Pyrons durch Anilin und über N-Phenyl- $\gamma$ -pyridon*. Ein Gemisch von  $\gamma$ -Pyron und essigsaurem Anilin erstarrt binnen kurzem zu *Bisoxymethylenacetondianilid* (I.); durch HCl, Na-

IV. 1.

20



Äthylat oder Dest. im Vakuum wird es unter Verlust von  $C_6H_5NH_2$  leicht in *N*-Phenyl- $\gamma$ -pyridon (II.) verwandelt. Letzteres reagierte als Dialkylanilin nur mit  $CH_3$ -Mg-J; das *Jodmethylat* (III.) scheint zur Gruppe der Pseudojodmethylate zu gehören. — Im Gegensatz zu II. erwies sich *N*-Phenyl- $\gamma$ -oxyppiperidin (IV.) als genau so reaktionsfähig wie ein *N*-Dialkylanilin.



Versuche. *Bisoxymethylenacetondianilid*,  $C_{17}H_{14}ON_2$ . Die Mischung von Anilin und  $\gamma$ -Pyron in 25% ig.  $CH_3COOH$  färbt sich sofort tiefgelb, trübt sich und ist nach wenigen Min. zu einem Brei erstarrt. Aus sd. A. gelbe, seidenglänzende Nadeln, F. 150°. — Als Nebenprod., namentlich wenn das rohe Dianilid längere Zeit mit A. gekocht wurde, einen Stoff gleicher Zus., der sich in zusammenhängenden Krusten rotbrauner Körnchen am Gefäßboden absetzte, F. 167°. Verwandelt sich wie das Isomere glatt in *N*-Phenyl- $\gamma$ -pyridon. — *Bisoxymethylenacetondi-p-toluidid*,  $C_{19}H_{20}ON_2$ . Aus A. hellgelbe, stark glänzende Blättchen, F. 167°. *Bisoxymethylenacetondi-m-nitroanilid*,  $C_{17}H_{14}O_6N_4$ . Durch Erwärmen der Mischung in 50% ig.  $CH_3COOH$  auf dem Wasserbade. Gelbe Kryställchen, F. 223°. Wl. in A., Essigester und Chlf., etwas leichter l. in sd. Eg. —  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl- $\gamma$ -pyron wird durch Anilin nicht aufgespalten. — *N*-Phenyl- $\gamma$ -pyridon,  $C_{11}H_8ON$ . Man erhitzt Anilinchelidonat vorsichtig unter vermindertem Druck (18–20 mm); bei 275–280° destilliert das Pyridon als bräunliches, wasserhaltiges Öl über. Krystalle aus Bzl., F. 116°. — *Pikrat*,  $C_{17}H_{12}O_8N_4$ . Aus h. A. gelbe Blättchen, F. 190°. — *Jodmethylat*,  $C_{12}H_{10}ONJ$ . Durch Erwärmen der wasserfreien Base mit  $CH_3J$  auf dem Wasserbade. Aus W. wohl ausgebildete Rhomboeder, F. 146°. — *N*-Phenyl- $\gamma$ -oxyppiperidin,  $C_{11}H_{10}ON$ . Durch Red. von Pyridon mit Na + A. Farbloses Öl, Kp.<sub>12</sub> etwa 180°; beim Erkalten grobe Krystalle, F. 69–70°. — Ll. in W., A., Ä. u. Aceton. Beim Stehen an der Luft bräunt es sich bald und beginnt zu verschmieren. — *Pikrat*. Aus A. derbe, dunkelgelbe Nadelchen, F. 145–147°. — *Jodmethylat*,  $C_{12}H_{10}ONJ$ . F. 153–155°. — *O-Benzoyl-N-phenyl- $\gamma$ -oxyppiperidin*,  $C_{18}H_{16}O_2N$ . In Pyridinlsg. Aus A. derbe Prismen, F. 102–103°. — *p-Nitrobenzoylderiv.*,  $C_{18}H_{16}O_4N_2$ . Gelbe Blättchen, F. 156°. — *Gallocyaninfarbstoff* aus *p-Nitroso-O-benzoyl-N-phenyl- $\gamma$ -oxyppiperidin*,  $C_{25}H_{21}O_7N_2Cl$ . Aus A. blaugrün schillernde Nadelchen, F. 140°. — *N-[p-Benzoylazophenyl]- $\gamma$ -oxyppiperidin*, aus A. braune Kryställchen, F. 127°. — *Benzoylverb.*,  $C_{24}H_{20}O_2N_2$ . F. 125°. — *Na-Salz der p-Sulfosäure der Benzolazoverb.*,  $C_{17}H_{18}O_4N_3SNa + 2H_2O$ . Mit diazotierter Sulfanilsäure. Aus h. W. orangefrote, bei hoher Temp. verkohlende Blättchen. Besitzt, ähnlich wie Heliantbin, Indicator-eigenschaften. — *N-[p-Aminophenyl]- $\gamma$ -oxyppiperidin*. Mit  $SnCl_2 + HCl$ . Blättchen, F. 158°. — *Dibenzoylderiv.*,  $C_{22}H_{24}O_8N_2$ . Aus A. Blättchen, F. 195°. — *Di-[( $\gamma$ -oxyppiperidino)-4-phenyl]-methan*,  $C_{23}H_{20}O_2N_2$ . Durch Erwärmen (5 Stdn.) mit  $CH_2O$  (40% ig.) u. 25% ig. HCl auf dem Wasserbade. Aus w. h. A. Blättchen, F. 162°. — *N-Phenyl- $\gamma$ -piperidon*. Aus *N*-Phenyl- $\gamma$ -pyridon in  $CH_3OH$  durch Red. nach SKITA. — *Phenylcarbamidsäurehydräzon*,  $C_{18}H_{20}ON_4$ . Aus A. gelbliche Blättchen, F. 199° unter Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2678–86. 12/11. [3/9.] 1921. Göttingen, Allgem. Chem. Inst. d. Univ.)

SONN.

A. Gutbier und F. Krauß, *Über Bromosalze des Rutheniums*. Nach Darst. von Pentachlororutheniaten (GUTBIER, Journ. f. prakt. Ch. 91. 103; C. 1915. I. 474) gelang auch die einiger Pentabromosalze des Rutheniums. Dabei nimmt man mit Vorteil die Rk. mit ihrem Gehalt nach bekannten Lsgg. der Bestandteile so vor,



daß die  $H_2(RuBr_5)$  enthaltende über  $RuO_4$  hergestellte Fl. (vgl. GUTBIEB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 690; C. 1907. I. 870) mindestens in 4—5 fachem Überschuß zugegen ist. Die Neigung der Lsg. von  $H_2(RuBr_5)$  zur Zers. kann durch erhöhte Konz. an HBr so gut wie aufgehoben werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 109. 187; C. 1920. III. 39). Doch wirkt eine solche Erhöhung der Säurekonz. je nach Löslichkeit der Anlagerungsverbb. insofern ungünstig, als einige Ammoniumbromide aus einer viel HBr enthaltenden Lsg. von  $H_2(RuBr_5)$  unverändert auskrystallisieren. Da andererseits  $H_2(RuBr_5)$  manche Bromosalze schon bei gewöhnlicher Temp. gut löst, so ist bei jedem Vers. die Konz. der Komponenten sorgfältig abzustimmen; es wird dann die B. amorph, ölig oder harziger Prodd. vermieden. — Krystallographische Messungen der Prodd. waren wegen Kleinheit oder Undurchsichtigkeit der Krystalle nicht möglich. Von W. u. verd. A., in denen sie ll. sind, werden sie namentlich in der Wärme schnell zers.; aus mäßig verd. HBr sind sie umkrystallisierbar. Ihre Lsgg. in HBr reagieren bei gewöhnlicher Temp. augenblicklich mit Br-Dampf unter B. der entsprechenden Hexabromorutheniate in Form wl. gleichfalls tiefarbiger Kryställchen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 690; C. 1907. I. 870). Die noch nicht früher beschriebenen Hexabromosalze werden aufgeführt. Die Verbb. wurden lufttrocken, wie früher (Journ. f. prakt. Ch. 91. 103; C. 1915. I. 474) analysiert. — Pentabromosalze. *Methylammoniumpentabromorutheniat*,  $(CH_3 \cdot NH_2)_2Ru \cdot Br_5$ ,  $C_2H_{11}N_2RuBr_5$ , glitzernde schwarze Nadeln. — *Dimethylammoniumpentabromorutheniat*,  $C_4H_{16}N_2RuBr_5$ , glänzende schwarze Kryställchen. — *Trimethylammoniumpentabromorutheniat*,  $C_6H_{20}N_3RuBr_5$ , schwarze, undurchsichtige Krystalle. — *Tetramethylammoniumpentabromorutheniat*,  $C_8H_{24}N_4RuBr_5$ , glänzende schwarze Blättchen. — *Äthylammoniumpentabromorutheniat*,  $C_4H_{16}N_2RuBr_5$ , glänzende schwarze Nadeln. — *Diäthylammoniumpentabromorutheniat*,  $C_8H_{24}N_2RuBr_5$ , glänzende schwarze Nadeln. — *Triäthylammoniumpentabromorutheniat*,  $C_{12}H_{36}N_3RuBr_5$ , schwarze, dicke Platten, nur aus konz. Lsg. — *Tetraäthylammoniumpentabromorutheniat*,  $C_{16}H_{40}N_4RuBr_5$ , schwarze, glänzende Blättchen. — *n-Propylammoniumpentabromorutheniat*,  $C_8H_{20}N_2RuBr_5$ , schwarze, glänzende Nadeln. — *i-Propylammoniumpentabromorutheniat*,  $C_8H_{20}N_2RuBr_5$ ; kleine, schwarze Nadeln. — *Dipropylammoniumpentabromorutheniat*,  $C_{12}H_{32}N_2RuBr_5$ , schwarzer, kristallinischer Nd. beim Eindunsten. — *n-Butylammoniumpentabromorutheniat*,  $C_8H_{24}N_2RuBr_5$ , verfilzte schwarze Nadelchen. — *i-Butylammoniumpentabromorutheniat*,  $C_8H_{24}N_2RuBr_5$ , schwarze Kryställchen. — *i-Amylammoniumpentabromorutheniat*,  $C_{10}H_{28}N_2RuBr_5$ , feine, schwarze Nadelchen. — *Pyridiniumpentabromorutheniat*,  $C_{10}H_{12}N_2RuBr_5$ , glänzende, schwarze Schüppchen. —  $\beta$ -*Picoliniumpentabromorutheniat*,  $C_{12}H_{16}N_2RuBr_5$ . — *Chinoliniumpentabromorutheniat*,  $C_{18}H_{18}N_2RuBr_5$ , feine, schwarze Nadelchen. — Hexabromosalze. *Dipropylammoniumhexabromorutheniat*,  $C_{12}H_{24}N_2RuBr_6$ , tief blauschwarze, glänzende, undurchsichtige Nadeln. — *i-Amylammoniumhexabromorutheniat*,  $C_{10}H_{28}N_2RuBr_6$ , glänzende, blauschwarze Kryställchen. —  $\beta$ -*Picoliniumhexabromorutheniat*,  $C_{12}H_{16}N_2RuBr_6$ , glänzende, blauschwarze Nadelchen. — *Chinoliniumhexabromorutheniat*,  $C_{18}H_{18}N_2RuBr_6$ , glitzernde, blauschwarze Kryställchen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2835—38. 12/11. [9/9.] 1921. Stuttgärt, Techn. Hochschule.)

BENARY.

J. V. Dubsy, *Zur Kenntnis der Diketopiperazine*. XI. Mitteilung. E. Dingemans, *3,5-Diketo-1-benzyl(hexahydro-1,4-diazin)*. (X. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 225; C. 1919. I. 469.) *Iminodiäcetonitril*, aus Hexamethylentetramin beim Übergießen mit 10%lg. HCN-Lsg. (vgl. ESCHWEILER, LIEBIGS Ann. 278. 229; C. 94. I. 764. F. 75°. JONKEES, Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 292; C. 1908. II. 1997. F. 76—77°). Reaktionsprod. im Laufe 1 Stde. mit 23% HCl versetzt. F. 78°. — (*Benzylimino*)*diäcetonitril*,  $C_{11}H_{11}N_3$ , kein Erhitzen von Iminodiäcetonitril, Benzylchlorid und Pyridin in schlechter Ausbeute, am besten bei allmählichem Zusatz



eines Gemisches von Pyridin und Nitril portionenweise zu Benzylchlorid auf dem sd. Wasserbade. Nach 3 Stdn. Erhitzen braunschwarze M. in W. gegossen, mit Ä. extrahiert. Aus A. Prismen, F. 45—45,5°, unl. in W., ll. A., Ä., Bzl., Chlf., Aceton, PAe., sl. in Toluol; schwach alkal. Rk. *Chlorhydrat*,  $C_{11}H_{11}N_3, HCl$ , in Ä. mit trockenem HCl, amorph, F. 105°, unl. in k., ll. in sd. W., ll. in A., unl. in Ä. — (*Benzylimino*)*diessigsäure*,  $C_{11}H_{13}NO_4$  (I), beim Kochen des Nitrils mit Barytwasser; mit berechneter Menge  $H_2SO_4$  versetzt, Filtrat eingedampft. Reinigung über das Cu-Salz aus der neutralisierten Lsg. mit  $CuSO_4$ , mit  $H_2S$  in W. zers., daraus beim Einengen feine, verfilzte Nadeln, F. 197—198° und Zers. Stark sauer, auch Geschmack. Ll. in h. W., wl. in k., ll. in A. und  $CH_3OH$ , unl. in Chlf., Ä., Bzl. Einbasisch, gibt auch mit 2 Mol. KOH nur das *Mono-K-Salz*,  $C_{11}H_{13}NO_4K$ , Krystalle beim Eindampfen der stark alkal. Lsg. *Zinksalz*,  $C_{11}H_{11}NO_4Zn$ , in Wasser wl. — *Cu-Salz*,  $C_{11}H_{11}NO_4Cu$ , blaßblau, feinkristallinisch. Mit  $NH_3$  *Additionsprod.*  $C_{11}H_{13}N_2O_6Cu$  (II), azurblaue Krystalle. Verliert  $NH_3$  mit w. W. oder A. (vgl.

$$I. \begin{array}{c} CH_3CO \\ | \\ C_6H_5CH_2N \cdots OH \\ | \\ CH_2CO_2H \end{array} \quad II. \begin{array}{c} CH_2COO \\ \diagup \\ C_6H_5CH_2N \\ \diagdown \\ CH_2COO \end{array} \rightarrow Cu-NH_3 + 2H_2O$$

J. V. DUBSKY u. M. SPRITZMANN, Journ. f. prakt. Ch. 96. 112; C. 1918. I. 438). *Nitrat*,  $C_{11}H_{13}NO_4, HNO_3$ , Nadeln, F. 117° unter Zers., ll. in W., w. A. u.  $CH_3OH$ , unl. in Ä., Bzl., Chlf., PAe. *Chlorhydrat*,  $C_{11}H_{13}NO_4, HCl$ , F. 170°, ll. in h. A., unl. in organischen Mitteln. — (*Benzylimino*)*diessigsäuredimethylesterchlorhydrat*, in sd.  $CH_3OH$  mit HCl-Gas. Nicht rein erhalten, F. 210°, ll. in w. W., schwerer l. in  $CH_3OH$ , sonst unl. in organischen Mitteln. — (*Benzylimino*)*diessigsäuredimethylester*, aus dem Nitril wie vorher, alkoh. Lsg. filtriert, im Vakuum eingedampft, mit wenig W. verd., mit KOH neutralisiert und mit Ä. extrahiert. Lichtgelbe, dicke Fl. von aminähnlichem Geruch. In W. unl., bläut Lackmuspapier. Im Vakuum nicht ohne Zers. destillierbar, bei 8 mm und 220° Sieden unter starker Bräunung. *Äthylester*, bräunliche, dicke Fl. von ähnlichem Verb. — (*Benzylimino*)*diacetamid*,  $C_6H_5CH_2N(CH_2CO \cdot NH_2)_2, C_{11}H_{15}N_2O_5$ , aus Nitril in A., 3%ig.  $H_2O_2$  und n-KOH bei 40° 10 Stdn., dann Neutralisieren und Verdunsten, oder aus dem Dimethylester mit alkoh.  $NH_3$  beim Stehen. Aus W. mit 1 Mol.  $H_2O$ , F. 159°. Aus  $CH_3OH$  wasserfrei. F. 166°; unl. in Bzl., Chlf., Ä., Essigäther, PAe., ll. in W. und A. Wss. Lsg. schwach alkal. Spaltet über 200°  $NH_3$  ab. — *Chlorhydrat*,  $C_{11}H_{15}N_2O_5, HCl$ , in A. beim Überschichten mit konz. HCl, Nadelchen, F. 208°. Nach dem Auskochen mit A. F. 222°, enthält 1 Mol.  $H_2O$ . Bei Darst. in  $CH_3OH$  mit HCl-Gas und Auskochen mit A.  $H_2O$ -frei. Ll. in W., unl. in A. und anderen organischen Mitteln. — (*Benzylimino*)*diacetimid*,  $C_6H_5CH_2N \begin{array}{c} CH_2CO \\ \diagup \\ CH_2CO \end{array} NH$   $C_{11}H_{15}O_2N_2$ , aus dem Diamid beim Erhitzen im Sublimationsapp. von KEMPF 2 Stdn. bei 180—190° und 8 mm Druck. Gelbweißes Sublimat, F. 106°; reagiert fast neutral, wl. in k., leichter in h. W., ll. in A., Chlf., Äthylacetat, PAe., Ä., Toluol und Bzl. beim Erwärmen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2659—2667. 12/11. [17/8.] 1921. Zürich, Utrecht, Groningen, Chem. Lab. d. Univv.) BENARY.

J. V. Dubsky, *Zur Kenntnis der Diketopiperazine*. XII. Mitteilung. E. Hoher, *Versuche zur Darstellung des 3,5-Diketo-1-benzoyl(hexahydro-1,4-diazins)*. (XI. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2659; vorsteb. Ref.) (*Benzoylimino*)*diessigsäurenitril*,  $C_6H_5CO \cdot N(CH_2CN)_2$  (vgl. D. F. SNYDER und J. R. BAILEY, Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 940; C. 1915. II. 70) beim Erhitzen von Iminodiäcetnitril und Benzoylchlorid auf 110—120°; in geringer Menge aus dem Nitril nach SCHOTTEN-BAUMANN. — (*Benzoylimino*)*diessigsäuredimethylester*,  $C_{13}H_{15}NO_5$ , aus 1 1/2 Mol. Benzoylchlorid mit 1 Mol. Iminodiessigsäuredimethylester (JONGKEES, Rec. trav. chim. Bays-Pas



26. 295; C. 1908. II. 1997) unter Kühlung, dann  $\frac{1}{2}$  Stde. Erwärmen auf 70–80°. Mit viel Ä. ausgezogen, Ätherrückstand wird allmählich fest. Aus A. Prismen, F. 73–76°, ll. in A., Bzl., schwerer l. in Ä. und W.; auch aus dem Chlorhydrat des Dimethylesters mit Benzoylchlorid u.  $\text{NaHCO}_3$  in W. — (*Benzoylimino*)*diessigsäurediäthylester*, analog. Zählfl., gelbes Öl. — *Benzoyliminodiessigsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_5 + \text{H}_2\text{O}$ , beim Stehen des Methylesters mit Barytwasser in berechneter Menge, filtriert, eingedampft, Rückstand in h. W. gel., mit berechneter Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt, filtriert, aus der Fl. beim Einengen bei 50–60° glasglänzende Prismen, F. 88–90°, in W. und A. l., kaum in Ä. und Bzl.; zweibasisch. — *Bariumsalz*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2\text{Ba} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , aus W. weiße Blättchen. — *Cu-Salz*, enthält 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , hellblau, aus dem Ba-Salz in W. mit  $\text{CuSO}_4$ , filtriert und eingeengt. Kaum l. in W., A., Ä., Bzl. Darst. der Säure aus dem Methylester beim Kochen mit W. oder 12-stdg. Erhitzen von Iminodiessigsäure mit Benzoylchlorid auf 150° gelang nicht. — (*Benzoylimino*)*diacetamid* (P. BERGELL, Ztschr. f. physiol. Ch. 97. 305; C. 1917. I. 858) aus dem Methylester mit k. alkoh.  $\text{NH}_3$  erhalten, und (*Benzoylimino*)*diessigsäuremonamid* (P. Bergell, Ztschr. f. physiol. Ch. 99. 150; C. 1917. II. 526.) durch Verseifung des Benzoyliminodiessigsäurenitrils mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  oder k. n-KOH dargestellt, gaben beim Erhitzen im KEMPFschen Sublimationsapp. oder beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nicht das gewünschte Imid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{N} < \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} > \text{NH}$ . Das Diamid war aus dem Dinitril nicht durch Verseifung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhältlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2667–73. 12/11. [17./8.] 1921. Zürich u. Groningen, Chem. Lab. d. Univv.) BENARY.

J. V. Dubsy, *Zur Kenntnis der Diketopiperazine*. (XIII. Mitteilung. Mitarbeiter: E. Hoher und E. Dingemans.) (XII. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2667; vorst. Ref.) *2,5-Diketopiperazin-1,4-diessigsäure-di- $\alpha$ -naphthalid*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$  (I), aus salzsaurem Iminodiessigsäuredimethylester und  $\alpha$ -Nathylamin bei ca. 150–175° (vgl. die Rk. mit Anilin, DUBSKY und GRÄNICHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1695; C. 1918. I. 110.) Nach Ausziehen der Schmelze mit A. und W. Aus Eg. mit W. flockiger Nd., zers. sich oberhalb 313°, unl. in Bzl., Chlf., Lg., A. und Ä., kaum l. in h. W., gut in Eg.-Vers. zur Darst. des 3,5-Diketo-1-phenyl-2,6-dimethyl-(hexahydro-1,4-diazins) (II), aus  $\alpha$ -Chlorpropionamid und Anilin (vgl. analoge Vers.  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{N} < \begin{matrix} \text{CO}\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\cdot\text{CO} \end{matrix} > \text{N}\cdot\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} < \begin{matrix} \text{CH}(\text{CH}_2)\text{CO} \\ \text{CH}(\text{CH}_2)\text{CO} \end{matrix} > \text{NH}$

mit Chloracetamid, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 225; C. 1919. I. 469) gelangen nicht, beim Erhitzen der Komponenten in Ggw. von Na-Acetat wurde beim Auskochen der Schmelze mit W., Aufnehmen des ungelösten in A.  $\alpha$ -Anilinopropionsäureanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , F. 126,5°, erhalten. Das in h. W. l., bei Ausziehen der Schmelze war  $\alpha$ -Anilinopropionamid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ , F. 141°. Ein Vers., *Hexaäthylidentetramin* (KUDEBNATSCH, Monatshefte f. Chemie 21. 137; C. 1900. I. 901) analog dem Urotropin, mit HCN aufzuspalten, gelang nicht. Bei der Einw. von 100%ig. HCN und etwas verd. HCl in wenig A. auf die Verb. resultierte ein Prod. ohne F., wurde bei 250° schwarz und schm. teilweise bei 290 bis 295°, wahrscheinlich lag salzsaures Hexaäthylentetramin vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2674–78. 12/11. [17./8.] 1921. Zürich, Utrecht und Groningen, Chem. Lab. d. Univv.) BENARY.

Takaoki Sasaki und Tokudji Hashimoto, *Über die Benzoylierung und Benzoylierung des 2,5-Diketopiperazins*. Vff. führten in das Glycinanhydrid mittels der Pyridinmethode die Benzoylgruppe ein. — Für die Darst. des  $\text{N}_1\text{N}'$ -Dibenzylidiketopiperazins gingen sie von  $\text{N}_1\text{N}'$ -Diacetylglycinanhydrid aus.

Versuche. *Benzoyliertes Diketopiperazin*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ . Durch Erwärmen von



Glycinanhydrid, Benzoylchlorid und Pyridin auf dem Wasserbade. Aus verd., sd. A. atlasglänzende Krystalle, F. 239—240°. L. in Bzl., Chlf., Essigester, Eg., wl. in sd. W. und A., swl. in Ä., k. W. u. A., unl. in PAe. — Durch NaOH zu Hippursäure aufgespalten. — *N,N'*-Dibenzyl-diketopiperazin,  $C_{18}H_{18}O_2N_2$ . Das Gemisch von *N,N'*-Diäcetylglycinanhydrid, Na-Äthylat und Benzylchlorid wurde auf dem Wasserbade erhitzt. F. 173—174°, unverändert nach dem Umkrystallisieren aus sd. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2688—93. 12/11. [24/8.] 1921. Tokio, Sasaki-Lab.)  
SONN.

M. Camis, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Hämoglobin mit besonderer Berücksichtigung der Lehre von der Aggregation seiner Moleküle*. II. Mitteilung. (Vgl. Folia Haematologica 2. I. 149; C. 1921. III. 418.) Eine durch Dialyse nur unvollkommen salzfrei gemachte Lsg. von Hämoglobin ändert bei Zugabe einiger Tropfen  $K_2HPO_4$ -Lsg. die Oberflächenspannung nicht, während diese und der Extinktionskoeffizient in gut dialysierten Lsgg. dadurch abnehmen u. hier gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit steigt. Wenn die Elektrolytenkonz. etwa die Werte des n. Blutes erreichte, zeigte die Oberflächenspannung gegenüber weiteren Phosphatzusätzen eine gewisse Stabilität. Die Abnahme des Extinktionskoeffizienten durch Milchsäure (l. c.) ist reversibel und verschwindet bei Neutralisation mit KOH. (Arch. di science biol. 2. 131—40. 1921. Parma, Univ.; Ber. ges. Physiol. 10. 76. Ref. LAQUER.)  
SPIEGEL.

Edward F. Adolph und Ronald M. Ferry, *Die Dissoziation von Sauerstoff und Hämoglobin und ihre Beeinflussung durch Elektrolyte*. Hämoglobin aus Ochsenblut wird durch lange Dialyse gegen destilliertes W. von allen Elektrolyten befreit und mit  $O_2$  gesättigt. Die Dissoziation gibt S-förmige Kurven. Gibt man zu der Lsg. Alkali, so daß sich Alkalihämoglobinat bildet, so wird unter gleichem Druck mehr  $O_2$  aufgenommen. Gibt man auch nur geringe Mengen Neutralsalze zu der Lsg., so wird vom Hämoglobin weniger  $O_2$  aufgenommen. Nichtelektrolyte haben auf das  $O_2$ -Hämoglobinverhältnis keinen Einfluß. (Journ. Biol. Chem. 47. 547—55. August. [21/6.] 1921. Cambridge, HARVARD Univ.)  
SCHMIDT.

G. Bargellini und C. Moncada, *Über einige Flechtenstoffe*. Vff. setzen die Unterss. HESSES (Journ. f. prakt. Ch. [2.] 83. 22; C. 1911. I. 562) über die aus der Flechte *Sticta pulmonaria* durch Acetonextraktion gewonnene *Stictasäure* fort. Löslichkeit der Säure: 1000 Teile Eg lösen bei gewöhnlicher Temp. 1 Teil, in der Hitze 5 Teile. A. löst in demselben Verhältnis. In Ae., Chlf., Bzl. ist sie auch in der Wärme sehr wl., etwas mehr in Essigester, unl. in W. In Pyridin löst sie sich leicht, wird aber dabei nicht verändert. — Die reine Säure beginnt bei 240° braun zu werden, schm. dann allmählich unter Zers. und Gasentw.; bei 260° ist sie vollständig geschmolzen. Sie löst sich in konz.  $H_2SO_4$  mit tieforange gelber Farbe, aus der W. rote Flocken abscheidet, und in konz.  $HNO_3$  unter Entw. von  $NO_2$ . Beim Verdünnen dieser Lsg. mit W. fällt ein gelbliches Pulver aus. Durch Erhitzen mit A. unter Druck auf 150° wird die Säure nicht verändert. Ihre alkoh. Lsg. gibt mit  $FeCl_3$  eine intensive rotviolette Färbung, mit konz.  $H_2SO_4$  in der Wärme nur eine schwache Braunfärbung. Bei der Spaltung mit sd. 5% KOH tritt kein Orcin auf. In w. Alkali-Carbonatlsg. löst sich die Säure unter Rotfärbung auf. Beim Ansäuern dieser Lsg. scheidet sich eine gelbe krystallinische Substanz vom F. 215—55° ab. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ohne Zusatz von Na-Acetat entsteht ein bei 230° unter Zers. schm. *Acetylderivat*. Wieviel Acetylgruppen in das Molekül der Säure eingetreten sind, bleibt noch unentschieden. Es ist l. in A. und Eg. — Die in *Stereocaulon vesuvianum* vorkommende *Stereocaulonsäure* ist identisch mit *Stictasäure*. (Gazz. chim. ital. 51. II. 173—80. Sept. [Juni] 1921. Rom, Univ.)  
OHLE.



## E. Biochemie.

### 2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Hans v. Euler und Folke Nordlund, *Über die enzymatische Synthese des Fructose-Zymophosphates*. Das Gleichgewicht, das sich beim enzymatischen Auf- und Abbau des Zymophosphates ergibt, steht wie dasjenige anderer enzymatischer Vorgänge nicht in Übereinstimmung mit dem Gleichgewicht bei Vorgängen, die durch anorganische Katalysatoren beeinflusst werden. Da diese Umstimmigkeiten möglicherweise durch Berücksichtigung der Acidität aufzuklären waren, wurde unters., wie sich die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Rkk. und damit die Gleichgewichte mit wechselnder Acidität der Lsg. verschieben. Bei der Zymophosphatsynthese wurde der ganze Aciditätsbereich zwischen  $P_H = 4,5-8,5$  berücksichtigt, unter Wechsel der Zuckerarten (Glucose, Fructose, Maltose und Rohrzucker, bezw. Invertzucker) und unter Verwendung von frischer und Trockenhefe. Bei den Vers., deren Ausführung unter Maßnahmen, die eine Konstanz der Acidität während des Gärungsvorgangs sicherten, erfolgte, wurde in Proben der Gärungssfl. in bestimmten Intervallen die Zymophosphatsynthese durch Ermittlung der anorganischen  $H_3PO_4$  und der Gärungsvorgang durch Best. der  $CO_2$  verfolgt. Indem durch Interpolation die Zeiten festgestellt [werden, welche unter vergleichbaren Versuchsbedingungen zur Bindung der Hälfte des anwesenden Phosphates erforderlich sind, ergab sich  $P_H = 6,2-6,6$  als Aciditätsoptimum der enzymatischen Zymophosphatbildung. Dieses Gebiet stimmt angenähert für alle untersuchten Zuckerarten überein, doch scheint die Aciditätskurve für Fructose anders zu verlaufen als für Glucose. Das gefundene Aciditätsgebiet  $P_H = 6,4$  liegt noch innerhalb desjenigen, welches früher für die Gesamtgärung ( $CO_2$ -Entw.) festgestellt wurde (4,5—7,0). (Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 229—44. 22/10. [20/7.] 1921. Stockholm, Biochem. Lab. d. Hochschule.)

GUGGENHEIM.

Karl Freudenberg und Erich Vollbrecht, *Zur Kenntnis der Tannase*. Das gerbstoffspaltende Ferment — die Tannase — wirkt auf Gallussäuremethylester wie auf einen Gerbstoff unter Abspaltung von Gallussäure, durch deren Titration man einen Aufschluß über die Wirksamkeit des Fermentes erhalten kann. Ca. 1 g W.-freier Gallussäuremethylester wird in 300 ccm  $CO_2$ -freiem W. gel., mit etwas Toluol versetzt und bei 30—40° der Wrkg. der Tannase überlassen. Der Verlauf der Spaltung wird in Proben von 20 ccm mit  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge titrimetrisch verfolgt (Tüpfelproben mit Lackmuspapier). Die Präparate brauchen etwas mehr NaOH als ihrem Carboxylgehalt entspricht, weshalb eine kleine Korrektur anzubringen ist, die in einem Kontrollvers. ermittelt wird. Die *Digalloylglucose* verhält sich wie Gallussäuremethylester. Die Spaltung liefert die besten Resultate bei 30°, das Optimum liegt wahrscheinlich bei 33°. Die Geschwindigkeit der Spaltung steigt mit der Verd. des Gallussäurepräparates und erreicht bei  $\frac{1}{2}$ ‰-ig. Lsgg. den Höhepunkt. Der Abbau folgt nicht dem Gang einer monomolaren Rk. Die Beziehung der umgekehrten Proportionalität zwischen Enzymmenge und Zeiten gleichen Umsatzes ist nur angenähert vorhanden und zwar nur in dem eng umgrenzten Bereich von 1 : 10 Teilen Tannase bei einer Reaktionsdauer unter 120 Stdn. und einer Spaltung von 30—70%. Infolge der ungenügenden Proportionalität muß die Zeit als Variable ausgeschaltet werden. Der zahlenmäßige Ausdruck für die Wirksamkeit eines Tannasepräparates ist der Spaltwert; er ist gleich der Anzahl mg, die nötig sind, um bei 33° in 24 Stdn. 1,082 g W.-freien Gallussäuremethylester (entsprechend 1,000 g Gallussäure), in 200 ccm W. gel., zur Hälfte zu spalten. Puffer können bei den Messungen nicht verwendet werden, da die Genauigkeit der Titration darunter leidet.



Zur Darst. der Tannase werden 600 g grob gemahlene Mirobalanen in 3 l W. 10 Minuten gekocht, filtriert, und der Rückstand 3 bis 4 mal mit je 2 l W. ausgezogen. Die vereinigten Filtrate werden mit 300 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 9 g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  und 3 g  $\text{MgSO}_4$  versetzt und auf 12 l verd. Auf dieser Fl. züchtet man den *Aspergillus niger* in flachen Schalen im Dunkeln bei 28—32°. Nach etwa 14 Tagen wird die Pilzernte mit W. durchgeknetet und mit 1 l W. 24 Stdn. bei 20° digeriert. Die während der ersten 8—10 Stdn. austretende Säure wird mit Barytw. abgestumpft. Man filtriert durch Kieselgur, wäscht nach, konz. im Vakuum auf 50—60 ccm, filtriert nochmals und fällt mit 5 Volumen A. Die Tannase fällt in hellgelben Flocken, die noch 2—3 mal aus W. + A. umgefällt werden, bis FEHLINGSche Lsg. nicht mehr reduziert wird. Ausbeute 2,5—3,5 g vom Spaltwert 35. Klar l. in W., ohne Rk. auf Lackmus.  $\text{FeCl}_3$ -Rk. negativ. 3%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  spaltet bei 100° 24% Zucker ab, der ein Osazon liefert. Ältere Präparate lösen sich manchmal nicht klar. Der so dargestellten Tannase sind verschiedene andere zuckerspaltende Fermente beigemischt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 277—92. 22/10. [15/8.] 1921. München, Chem. Lab. der Bayer. Akad. d. Wissensch.) GUGGENHEIM.

**B. M. Duggar**, *Wasserstoffionenkonzentration und Zusammensetzung der Nährflüssigkeiten in Beziehung zum Wachstum von Keimpflanzen*. Aus Unters. mit verschiedenen Nährlsgg. an Weizen, Mais und Erbsen ergibt sich der allgemeine Schluß, daß es eine schlechthin günstigste Lsg. nicht gibt, die optimale Konz. von Salzen und  $\text{H}^+$  vielmehr mehr oder weniger von Außenfaktoren abhängt. Im allgemeinen besteht die Tendenz, die  $[\text{H}^+]$  nach dem Neutralitätspunkt hin zu bewegen, doch hängt dies teils von der Zus. der Lsg., teils vom Wachstum der Pflanzen ab. (Ann. of the Missouri Botan. Garden 7. 1—49. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 10. 47. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

**B. M. Duggar**, *Der Nährwert der Nahrungsreserve in Cotyledonen*. Bei Erbsenkeimlingen hatte die Entfernung der Cotyledonen am 2. Tage starke Depression des Wachstums zur Folge, diejenige am 7. Tage keinen wesentlichen Einfluß mehr; es dürften also die Nahrungsreserven der Cotyledonen in etwas < 10 Tagen erschöpft sein. Entfernung des kohlenhydrathaltigen Endosperms bei Maiskeimlingen ließ deutlichen Einfluß nicht erkennen. Verss., die Verluste der Keimblätter durch Zugabe von stickstoffhaltigen organischen Stoffen zur Nährlsg. zu kompensieren, führten nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Lediglich durch Na-Nucleinat konnte eine Wachstumszunahme festgestellt werden. (Ann. of the Missouri Botan. Garden 7. 291—98. 1920; Ber. ges. Physiol. 10. 46. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

**B. M. Duggar**, *Die Anwendung „unlöslicher“ Salze in balanzierten Lösungen für Keimpflanzen*. Vf. untersucht den Einfluß schwer l. („insoluble“) Salze auf das Wachstum von Keimpflanzen, um gewissermaßen die chemischen Verhältnisse des Erdbodens nachzuahmen. Lediglich als  $\text{NO}_3^-$ -Quelle wurde das l.  $\text{KNO}_3$  genommen. In den verschiedenen Kulturverss. gelangten folgende Salze zur Verwendung: Als Ca-Quelle:  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; als Mg-Quelle:  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; als K-Quelle:  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{PO}_4$ ; als Fe-Quelle:  $\text{FePO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , Eisencitrat, „lösliches“ Eisenphosphat. Die erhaltenen Ergebnisse werden in Tabellen und in graphischer Form dargestellt. Die  $[\text{H}^+]$  bewegte sich in den Versuchsserien mit Ausnahme derjenigen, die  $\text{K}_2\text{PO}_4$  oder  $\text{MgCO}_3$  enthielten, zwischen  $\text{pH} = 5,6$  bis 8,0. Gegen Ende des Wachstums der Versuchspflanzen (Weizen- und Maiskeimlinge) findet in der Regel ein Wechsel von  $\text{pH}$  gegen Alkalität hin statt. (Ann. of the Missouri Botan. Garden 7. 307—27. 1920.) DÖRRIES.\*\*

**Paul Ehrenberg**, *Welche Bedeutung besitzt das Massenwirkungsgesetz bei Vorgängen im Innern der Pflanze?* Die große K-Armut gewisser Bäume auf Ca-reichem Boden wurde zum ersten Male von EULER als eine Folge innerpflanzlicher Rkk.



nach dem Gesetz der Massenwrkg. zu erklären versucht. Da jedoch dieser Erscheinung andere Ursachen zugrunde liegen konnten, wie z. B. die Schädigung der Wurzeln durch die schwach alkal. Rk. des Bodens infolge der Hydrolyse des  $\text{CaCO}_3$ , versuchte Vf., beweiskräftigeres Material zur Erhärtung der EULERSchen Ansicht auf Grund eigener Beobachtungen zu erbringen, und stellte zunächst fest, daß auch gewisse Kulturpflanzen durch stärkere Ca-Aufnahme verhindert werden, K in völlig ausreichendem Umfange dem Boden zu entnehmen, wenn von diesem nur geringe Mengen in dem Boden enthalten sind, und ferner, daß die schädigende Wrkg. des überreichlich vorhandenen  $\text{CaCO}_3$  durch stärkere Zufuhr von K-Salzen beseitigt oder wenigstens stark vermindert werden kann. Hiermit wurde, jedenfalls für die beobachteten Fälle, die Annahme einer Schädigung der Pflanzen durch Hydrolyse des  $\text{CaCO}_3$  widerlegt (vgl. EHRENBERG, Landw. Jahrb. 54. 1; C. 1920. III. 267). Durch Verss. von TH. PFEIFFER wurde festgestellt, daß bei der Gerste durch vermehrte Zuführung von Na ein teilweiser Ersatz des K in den Blättern und Halmen stattfindet und das ersetzte K in den Körnern aufgespeichert wird. Schon bei diesen, im Jahre 1905 ausgeführten Unterss. schien dem Vf. die Möglichkeit vorzuliegen, einem Beweise für das Auftreten des Massenwirkungsgesetzes im Innern der Pflanzen näher zu kommen, doch mußte, da eine exakt mathematische Beweisführung hier nicht erbracht werden kann, die erwünschte Annäherung an einen Beweis, an die Bedingungen geknüpft werden, daß 1. die Wrkg. der Konz.-Änderung der Na-Salze in der Pflanze durch Änderung der K-Konz. wieder zum Verschwinden gebracht wird, und 2. daß eine derartige Freimachung und Verschiebung nicht leicht auf andere Weise, als eben durch Wrkg. des Massenwirkungsgesetzes zu erklären wäre.

Mit P. Markwart gemeinschaftlich ausgeführte Unterss. an Zuckerrüben zeigten bei erhöhter Zufuhr von Na-Verbb. zu den mäßig mit K. ernährten Zuckerrüben sehr deutlich den Ersatz von K in den Blättern durch Na, während das so frei werdende K in den Wurzeln deren erhöhter Ausbildung und der Speicherung von Zucker diente, und daß bei Verstärkung der K-Düngung neben der Na-Düngung die Verschiebung von K aus den Blättern wieder beseitigt wurde. Mit diesem Ergebnis war die erste der oben angeführten Forderungen erfüllt.

Zum Nachweise, daß die geschilderten Wechselwrkgg. der Na- und K-Salze nicht leicht anders als durch die Wrkg. des Massengesetzes zu erklären ist, weist Vf. darauf hin, daß die Verschiebung der Na- und K-Salze innerhalb der Pflanzen nicht durch die Annahme von Adsorptionserscheinungen erklärt werden kann und auch die Heranziehung der Gesetze, wie sie für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln gelten, zur Erklärung der umkehrbaren Vorgänge, der Verdrängung von K durch Na in den Blättern der Pflanzen nicht dienen kann. (Landw. Ztg. 70.418—28. 1/11. u. 15/11. 1921. Breslau.) BEEJU.

Bornemann, *Die Kohlenstoffernährung der Kulturpflanzen*. Zusammenfassung der in vorhergehenden Mitteilungen veröffentlichten Beobachtungen des Vfs. über die Beziehung des Standraumes zur C-Ernährung der Pflanzen (vgl. Landw. Ztg. 70. 311; C. 1921. III. 1249) und Beschreibung einer Apparatur, die bei Gefäßverss. das Nährstoffverhältnis N : C zu variieren gestattet. Mit Hilfe derselben werden die früheren Mitteilungen des Vfs. experimentell bestätigt. (Landw. Presse 48. 191. 1921. Heidelberg; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 50. 362—64. Okt. 1921. Ref. G. METGE.) BEEJU.

August Rippel, *Entwicklungs- und Ernährungszustand der Pflanzen in ihren Beziehungen zum Auftreten von parasitären Pflanzenkrankheiten*. Zusammenfassender Vortrag über den Zusammenhang des Auftretens parasitärer Erkrankungen der Kulturpflanzen mit dem n. Entwicklungsgänge derselben und des Einflusses unserer gebräuchlichen Pflanzennährstoffe auf diesen Entwicklungsgang, soweit die mehr



oder minder große Anfälligkeit der Pflanzen hierbei in Frage kommt. (Landw. Ztg. 70. 428—36. 1/11. u. 15/11. 1921. [23/6.\*] Breslau.) BERJU.

**Eugene Charabot**, *Frankreich und seine natürlichen Parfüms*. Betrachtungen über die B. der äth. Öle in den Pflanzen, die im Leben der Pflanze eine wichtige Rolle spielen und nicht nur Nebenprod. darstellen. (Amer. Perfumer 16. 145—46. Juni 1921.) STEINHORST.

**Hugo Kahho**, *Ein Beitrag zur Permeabilität des Pflanzenplasmas für die Neutralsalze*. IV. Mitteilung. (III. vgl. Biochem. Ztschr. 122. 39; C. 1921. III. 1475.) Die Beeinflussung der Permeabilität durch die verschiedenen Kationen und Anionen zeigt die gleiche Reihenfolge wie diejenige der Giftwrkg. (Koagulation des Plasmas), was einen weiteren Beweis für die Annahme bringt, daß die Giftwrkg. der Neutralsalze in engstem Zusammenhange mit der Fähigkeit dieser Salze zum Eindringen in das Plasma steht. Im übrigen wurde der umgekehrte Parallelismus zwischen Kolloidfällungsvermögen u. Eindringungsfähigkeit bestätigt. Nach dieser Richtung werden die antagonistischen Wrkkg. einzelner Salze und der Laugen erörtert. (Biochem. Ztschr. 123. 284—303. 5/11. [26/7.] 1921. Dorpat [Estland].) SPIEGEL.

**J. Beauverie**, *Die Widerstandsfähigkeit der Plastidien und Mitochondrien und der Parasitismus*. Prüft man die Widerstandsfähigkeit der Plastidien und Mitochondrien gegenüber Saponin, so zeigt sich, daß diese nach dem Alter und der Art des Gewebes schwankt. Parasiten vermindern ihre Widerstandsfähigkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1195—98. 9/5.\* 1921.) SCHMIDT.

**Hermann Fischer**, *Physiologische Leistungen primitivster Organismen in ihrer stammesgeschichtlichen Bedeutung*. Vf. sucht darzulegen, daß nur bei primitivsten Schizomyceten die drei wichtigen physiologischen Leistungen der Bindung von Luft-N, der Aufnahme von CO<sub>2</sub> ohne Blattgrün und der Denitrifikation einwandfrei nachgewiesen seien. Als fernerer Merkmal stammesgeschichtlicher Primitivität betrachtet Vf. die große Anpassungsfähigkeit dieser Organismen an physiologische Leistungen und die Möglichkeit, solche Formen „physiologisch“ umzuzüchten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 55. 1—5. 18/11. 1921.) SPIEGEL.

**M. Neisser**, *Über Indol- und Phenolbildung durch Bakterien*. Zusammenfassung früherer Arbeiten. Die SALKOWSKISCHE Rk. ist für den Nachweis von Indol nicht brauchbar, weil sie nicht nur dieses, sondern auch Indolelessigsäure anzeigt. Nach Unterss. von FRIEBER (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 58; C. 1921. II. 980) ist aber B. von Indolessigsäure aus dem Tryptophan eine ganz allgemeine Eigenschaft der Bakterien. (Münch. med. Wchschr. 68. 1384—85. 28/10. 1921. Frankfurt a. M., Städt. hygien. Univ.-Inst.) BORINSKI.

**Georg Brunhübner** und **W. Geiger**, *Ein neues Verfahren zur Herstellung von Bakteriennährböden*. Vff. stellten analog dem Herstellungsverf. von Fleischwasser Pilzwasser her, wirkten auf biologische Weise auf dieses ein u. sterilisierten nach ca. sechswöchiger Einwirkungszeit. Das erhaltene Prod. hat sich als Nährboden gut bewährt. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1397. 17/11. 1921. Pforzheim, Öffentl. Chem. Unters.-Anst. u. bakteriol. Untersuchungsamt.) BORINSKI.

**Chr. Barthel**, *Züchtung von Bakterien auf sterilisierter Erde*. Auf 1½—2 Stdn. im Autoklaven auf 120° erhitzte Gartenerde wurden Azobacter chroococcum, Bact. radiclecola, Streptoc. lactis, Bact. casei s u. Bac. mycoides geimpft. Alle gediehen gut und zeigten morphologisch u. funktionell n. Verh. (Medd. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst. 5. 1—13. 1919.) SCHMIDT.

**J. R. Esty** und **P. H. Cathcart**, *Die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration verschiedener Medien beim Erhitzen in weichen und Pyrexgläsern*. Die Hitzetötung der Sporen wird durch die [H] des Mediums stark beeinflußt. Um die Zeit zur Abtötung der Sporen durch Hitze angeben zu können, muß die [H] des Mediums



und ihre event. Änderung während der Erhitzung bestimmt werden. Erhitzung von ungepufferten Lsgg. in weichen und auch in harten Glasgefäßen ändert die  $[H^+]$  der Lsg., sie nimmt in harten Glasgefäßen zu, in weichen dagegen ab. Gepufferte Lsgg. (Phosphatgemische) ändern die  $[H^+]$  durch Erhitzung in harten Glasgefäßen nicht, während sie in weichen Glasgefäßen durch länger dauernde Erhitzung alkal. werden. Preßsäfte von verschiedenen Pflanzen (Korn, Erbsen, Kartoffeln, Spinat usw.) ändern dagegen ihre  $[H^+]$  durch Erhitzung nur in harten Glasgefäßen (Zunahme), während sie sich in weichen Gläsern konstant erweist. (Journ. of infect. dis. 29. 29—39. 1921. Washington, National Cannery assoc.; Ber. ges. Physiol. 10. 157. Ref. GYÖRGY.) SPIEGEL.

Ernst Vogt, *Kritische Bemerkungen über „die Aktivität von Metallen“*. Die Ausführungen wenden sich gegen die Beweiskraft der von C. KILLING (Wein u. Rebe 1. 756. 2. 37) angeführten Gründe für die Ansicht, daß die fungicide Wrkg. bestimmter Metalle nicht chemischen Wrkgg. dieser Metalle oder ihrer Verb., sondern einer Art Strahlung zuzuschreiben sei. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 55. 5—9. 18/11. [11/6.] 1921. Berlin-Dablem, Biolog. Reichsanst.) SP.

A. Botez, *Bakteriolyse durch Methylviolett*. Die Bakteriolyse tritt beim Diphtheriebacillus und Milzbrandbacillus nach 24 Stdn., beim Dysenteriebacillus nach 48 Stdn. ein. Man beobachtet in den mit Methylviolett vital gefärbten Kulturen auch Involutions- und Variationsformen der Keime; Vf. weist auf die Möglichkeit hin, daß es so vielleicht gelingen könnte, Bakterienvariationen hervorzubringen. (C. r. soc. de biologie 85. 585—86. 23/7. [3/3. und 5/4.\*] 1921. Cluj [Rumänien], Hyg. Inst.) RÖTHIG.

Chr. Zoeller, *Selbstagglutinierender Shigascher Bacillus (serologische Eigenschaften)*. Ein atypischer Bacillus, der durch wiederholte Überführung in eine gewöhnliche mit destilliertem W. bereitete Bouillon zu einem typischen Bacillus geworden war, nimmt sofort seinen n. Charakter wieder an, wenn er in die gewöhnliche Bouillon zurückgebracht wird. (C. r. soc. de biologie 85. 800—1. 5/11. 1921. Lab. de vaccination antityphoïdique de l'armée.) RAWITZ.

Martin Schenck, *Bemerkungen zu der Arbeit von J. Meisenheimer: „Die stickstoffhaltigen Bestandteile der Hefe“*. Vf. sucht gewisse Widersprüche der genannten Arbeit (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 205; C. 1921. III. 1289) mit seiner früheren Mitteilung (Wechschr. f. Brauerei 22. 221; C. 1905. I. 1570) aufzuklären. (Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 308—10. 22/10. [15/8.] 1921. Marburg.) GUGGENHEIM.

V. E. Nelson, Ellis I. Fulmer und Ruth Cessna, *Die Ernährungserfordernisse der Hefe. III. Die Synthese des wasserlöslichen Vitamins B durch die Hefe*. (II. vgl. FULMER, NELSON u. SHERWOOD, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 191; C. 1921. I. 685.) Vf. haben Hefe auf einem Nährboden mit 0,188 g  $NH_4Cl$ , 0,100 g  $CaCl_2$ , 0,100 g  $K_2HPO_4$ , 0,040 g  $CaCO_3$ , 10 g Rohrzucker in 100 ccm gezüchtet, und zwar wurde jeden 2. Tag auf frische 50 ccm überimpft. Nach einem Jahr konnte die letzte Lsg. also keine unbekanntenen Bestandteile des ursprünglichen Hefenährbodens mehr enthalten. Erhielten nun weiße Ratten, die mit 18% Casein, 5% Salzlösung, 5% Butterfett, 72% Dextrin gefüttert wurden, diese (getrocknete) Hefe, so zeigten sie schnelle Zunahme ihres Wachstums, was sich nur so erklären läßt, daß das hierzu erforderliche Vitamin B von der Hefe während ihrer Entw. gebildet worden ist. (Journ. Biol. Chem. 46. 77—81. März. [21/1.] 1921. Ames, Iowa State College.) SCHMIDT.

H. Kufferath, *Stereogrammatistische Deutung der von Hansen beschriebenen Kurve für die Sporenbildung der Hefen. Ihre Anwendung auf physiologische und biologische Probleme*. Die von HANSEN (C. r. du Lab. Carlsberg 3. 14) angegebene Kurvenform für die Entw. der Sporen wird als [allgemein gültig bestätigt. Sie hängt aber nicht, wie man bisher annahm, nur von Temp. u. Zeit ab, sondern noch von



einem dritten sehr wichtigen Faktor, dem ersten Auftreten der Sporenrudimente. Die HANSENSchen Kurven spielen überhaupt in der Biologie eine große Rolle. Mit Hilfe der drei Faktoren Zeit, Temp. u. einem Faktor, „welcher das Auftreten oder die Erzeugung irgend eines bestimmten Phänomens im Leben eines Organismus oder eines Ferments ausdrückt“, lassen sich für alle Lebensvorgänge, selbst die Alterssterblichkeit des Menschen, Diagramme aufstellen, welche der HANSENSchen Kurvenform entsprechen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 7. 332—56. 4/6.\* 1921. Brüssel, Intercommunal. Lab.) ARON.

**Johannes Kerb und Kurt Zeckendorf, Weiteres über den Verlauf der alkoholischen Gärung bei Gegenwart von kohlenisaurem Kalk.** (Vgl. KERB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1795; C. 1919. III. 888.) Vff. unterziehen die Angaben von FERNBACH und SCHOEN (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1478; C. 1914. I. 484.; C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1719; C. 1914. II. 423) einer Nachprüfung. Während die französischen Forscher mit Mykolevure und Champagnehäfen gearbeitet hatten, verwendeten Vff. gebräuchliche ober- und untergärrige Reinzuchtbierhefen. Im Gegensatz zu den zitierten Autoren gelang es ihnen nicht, bei der Vergärung von Zucker mit wachsenden Kulturen dieser Hefen in Ggw. von  $\text{CaCO}_3$ , die B. von Brenztraubensäure eindeutig nachzuweisen, geschweige denn sie als Ca-Salz abzuscheiden. Die von den französischen Forschern aufgefundene Brenztraubensäure ist also nicht als Zwischenprod. beim Zuckerabbau aufzufassen, sondern dürfte einem sekundären Oxydationsvorgang ihre Entstehung verdanken (vgl. FERNBACH und SCHOEN, C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 764; C. 1920. III. 54.) (Biochem. Ztschr. 122. 307—14. 14/8. [2/7.] 1921. Hamburg. St. Georg-Krankenhaus.) OHLE.

**Ernst Zerner und Robert Hamburger, Über die Einwirkung von Silberverbindungen auf Hefe.** Zur Abtötung von 5 g Hefe sind 0,009—0,018 g  $\text{AgNO}_3$  erforderlich. Ein Einfluß von metallischem Ag auf Hefen konnte nicht festgestellt werden.  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ist beträchtlich giftiger als das schwerere l. AgCl. Doch ist die Giftwrkg. nicht nur eine Frage der Löslichkeit, sondern es scheint auch zwischen der Menge des zugesetzten ungelösten Salzes und der der Vergiftung anheimfallenden Hefemenge ein Zusammenhang zu bestehen. (Biochem. Ztschr. 122. 315—18. 14/8. [3/7.] 1921. Wien.) OHLE.

**P. Mantoufel und H. Beger, Weitere Untersuchungen zur Paratyphusfrage, insonderheit zur praktischen Brauchbarkeit des Absättigungsverfahrens für die Typentrennung.** (Vgl. MANTEUFEL, ZSCHUCKE u. BEGER, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 214; C. 1921. III. 235.) Die Abgrenzbarkeit der Paratyphus B-Bacillen von den Pestiferbacillen hat sich in weiteren Verss. bestätigt, die auch die Abgrenzung der letzteren vom Typus GÄRTNER ergaben. Pestifer kommt auch beim Menschen, Paratyphus B auch beim Schweine vor. Hier wie dort hat man daher bei der Diagnose verdächtiger Erkrankungen auf 4 Unterarten zu achten; deren Differenzierung gelingt nicht nur durch Agglutination mit monovalenten Kaninchenserum, sondern auch durch den CASTELLANISchen Absättigungsverf., falls man ein für diesen Zweck ausgewertetes „Testserum“ und geprüfte „Teststämme“ zur Verfügung hat. — Die im CASTELLANISchen Vers. bisher von den Vff. geprüften Kulturen von Kälberruhr, Pferdeabort, Mäusetypus, Kaninchen- u. Meerschweinchenparatyphus verhielten sich sämtlich wie die aus dem Menschen gezüchteten Kulturen vom Typus FLÜGGE-KAENSCHKE; da diese durch monovalente Kaninchensera nur ausnahmsweise differenziert werden können, ist noch unklar, welche Bedeutung jenen Ergebnissen beizumessen ist. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 87. 161—71. 4/11. 1921. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) SPIEGEL.

**A. Klarenbeek, Über das spontane Vorkommen der dem Syphilisparasiten ähnlichen Spirochäte beim Kaninchen (*Treponema pallidum* var. *cuniculi*).** (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 472; C. 1921. III. 668.) Vf. kommt auf



Grund eingehender Unterss. zu folgenden Schlüssen: 1. Das Virus der Treponemose beim Kaninchen ist morphologisch vom Syphilisvirus nicht zu trennen. Im Tierexperiment gibt es nur kleine, nicht sehr charakteristische und nicht konstante Unterschiede (nach dieser Richtung sind ausgedehntere Verss. erforderlich). — 2. Der Parasit kann vorläufig als eine Varietät des *Treponema pallidum hominis* aufgefaßt und wie oben bezeichnet werden, die Krankheit selbst als Spirochaetosis oder Lues cuniculi. — 3. Wenn die Ansicht richtig ist, daß dieses *Treponema* ein angewöhntes ursprüngliches *Treponema pallidum hominis* ist, dann besitzt man für das experimentelle Syphilisstudium darin ein Passagevirus, wie es bis jetzt noch niemals durch Weiterimpfung erhalten wurde. — 4. Für experimentelles Syphilisstudium ist das Kaninchen kein vollkommen zuverlässiges Probetier. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 87. 203—16. 4/11. [Mai] 1921. Utrecht [Holland], Tierärztl. Hochschule.) SPIEGEL.

S. Henry Ayers, Philip Hupp und Courtland S. Mudge, *Die Bildung von Ammoniak und Kohlenstoffdioxid durch Streptokokken*. Die B. beider Prodd. erfolgt bei Wachstum von Streptokokken in geeigneten Nährböden, bei manchen Stämmen in gleichem Verhältnis, offenbar aus gewissen, in geringer Menge vorhandenen Beimengungen des Peptons (nicht alle Peptonarten sind brauchbar). Einige Stämme bilden nur  $\text{CO}_2$ , dann ohne  $\text{NH}_3$ , aus organischen Salzen oder aus Dextrose. Je nach diesem Verb. lassen sich die Streptokokken in 4 Gruppen gliedern. (Journ. of infect. dis. 29. 235—60. 1921; Ber. ges. Physiol. 10. 127. Ref. SELIGMANN.) SP.

E. Loosberg, *Ein Blasenabsceß mit B. pyocyaneus und B. Proteus anindologenes van Loghem als Mischerreger*. Beschreibung der aus dem hellgrün gefärbten Harn gewonnenen dunkelgrünen Mischkultur und der Unters., die zur Isolierung der beiden genannten Keime führte. Gegenüber BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 641; C. 1913. I. 1448) verteidigt Vf. die Auffassung des *B. proteus anindologenes* als einer besonderen Unterart. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 87. 185—91. 4/11. 1921. Amsterdam, Hygien.-Bakteriol. Lab. d. Univ.) SP.

K. G. Dernby und B. Allander, *Studien über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf das Wachstum und die Toxinbildung der Tetanusbacillen*. Die Tetanusbacillen können sich in einer verhältnismäßig breiten Zone der  $[\text{H}^+]$ , bei  $p_{\text{H}} = 5 - 8,5$ , am besten zwischen 7 und 7,6 entwickeln, die Stabilitätszone des Toxins ist enger begrenzt, zwischen  $p_{\text{H}} = 5,8$  und 8. Bei saurer Rk. ( $p_{\text{H}} < 5,8$ ) stellt sich eine vollständige, irreversible, sehr rasche Zerstörung des Toxins ein, bei  $p_{\text{H}} > 7,5$  allmählichere. Will man Tetanustoxin in großem Maßstabe gewinnen, so soll man von einer Anfangs- $[\text{H}^+]$  von  $p_{\text{H}} = 8$  ausgehen und, wenn nach 2 Tagen  $p_{\text{H}} < 6,8$  geworden ist, von neuem alkalinisieren. (Biochem. Ztschr. 123. 245—71. 5/11. [25/7.] 1921. Stockholm, Bakteriolog. Lab. des Staates.) SPIEGEL.

K. G. Dernby und Hans David, *Über die Bereitung von Diphtheriegift*. Die maximale Giftproduktion hängt nicht nur von der Intensität des Wachstums, sondern auch von der Dauer der Bebrütung und der  $[\text{H}^+]$  am Anfang und Ende ab (Optimum bei  $p_{\text{H}} = 7,2-7,6$ ). Eine 8 tägige Bebrütung ist am besten. Bei geringerem  $p_{\text{H}}$  im Anfang ist längere Bebrütungszeit und bei höheren  $p_{\text{H}}$  kürzere am Platze. (Journ. of Pathol. and Bacteriol. 24. 150—59. 1921. Stockholm, Bakteriolog. Lab. des Staates; Ber. ges. Physiol. 10. 130. Ref. ECKERT.) SPIEGEL.

A. Adam, *Über Darmbakterien*. III. *Über den Einfluß der H-Ionenkonzentration des Nährbodens auf die Entwicklung des Bacillus bifidus*. Die  $[\text{H}^+]$  des n. Brustmilchstuhlgangs beim Säugling liegt fast konstant bei  $p_{\text{H}} = 5,0-5,5$ . Beinahe die gleiche Konz. ist in Nährböden, optimal für den *Bac. bifidus*,  $5,5-5,9$ . Diese „Eigenwasserstoffzahl“ bildet sich der *Bacillus* auf neutralen Nährböden selbst, wenn ihm Zucker zur Verfügung steht. Dann erst beginnt üppiges Wachstum. In stärker sauren Nährböden entwickeln sich nur spärlich plumpe Formen,



in neutralen oder alkal. Lsgg. verzögertes Wachstum verzweigter u. plasmolysierter Formen. Auf nicht neutralisierten Nährböden nimmt die Bifiduskultur regelmäßig einen Endsäurewert von  $p_H = 4,2$  an. Dann endet die Zuckerspaltung, die jedoch bei Neutralisation weitergeht. Die verschiedenen Darmbakterien haben recht verschiedene Reaktionsoptima. Die Änderung der Dickdarmflora ist daher von der Wasserstoffzahl des Dickdarminhalts abhängig. (Ztschr. f. Kinderheilk. 29. 306 bis 320. 1921. Heidelberg, Kinderklin. d. Univ.) SELIGMANN.\*\*

**A. Adam, Über Darmbakterien. IV. Über das H-Ionoptimum der Knöpfchenbakterien des Meconium. Beitrag zur Entstehung der physiologischen Darmflora.** (III. vgl. Ztschr. f. Kinderheilk. 29. 306; vorst. Ref.) Die Knöpfchenbakterien sind charakteristische Vertreter der Meconiumflora; sie sind Sporenträger u. ausgesprochen polymorph. Die Reichlichkeit ihrer Ansiedlung hängt von der Schnelligkeit der Ausstoßung des Meconiums ab. Ihre Reinzüchtung ist nicht schwierig unter anaeroben Bedingungen. In zuckerfreiem Milieu sind sie grampositiv, in zuckerhaltigem meist gramnegativ. Züchtung in zuckerfreier Nährbouillon ergab Wachstums-optimum bei  $p_H = 7,0-8,2$ . Bei  $p_H = 5,5$ , dem Optimum des Bac. bifidus, ist Vermehrung nicht sicher nachweisbar. Das Optimum auf zuckerhaltigen Nährböden liegt ebenfalls zwischen 7 und 8 („Eigenwasserstoffzahl“). Die Sporenbildung ist an diesem Reaktionspunkt am schwächsten, in unmittelbarer Nachbarschaft der Werte nach beiden Seiten am stärksten. Der End- $p_H$ -Wert von Reinkulturen, die auf Nährböden verschiedener Anfangark. gezüchtet werden, wird in zuckerfreiem Medium kaum, in zuckerhaltigem im Sinne der Säuerung verändert, unter günstigen Wachstumsbedingungen (nicht zu hohe Alkalität) liegt er etwa bei 4,7. Aus diesen Beobachtungen werden Schlüsse auf den Wechsel der Bakterienflora im Säuglingsstahl und seine Ursachen gezogen. (Ztschr. f. Kinderheilk. 30. 265—72. 1921. Heidelberg, Kinderklin.) SELIGMANN.\*\*

**F. W. Bach, Über Spirochäten in Wasserleitungen.** In organischem Filz von Zapfhähnen und Ausflußrohren der Bonner Wasserleitung fand Vf. durch Kulturverf. zwei Spirochätenarten, die den von UHLENHUTH und ZUELZER beschriebenen *Sp. stenostrepta* und *Sp. pseudoicterogenes* gleichen. Die zweite Art war in den Kulturen reichlich, die erste verhältnismäßig spärlich vertreten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. 87. 198—203. 4/11. 1921. Bonn, Inst. f. Hyg. u. Bakteriologie der Univ.) SPIEGEL.

#### 4. Tierphysiologie.

**Marcel Prenant, Über die cytologische Lokalisation einer Peroxydase und ihre Gegenwart in den Geschlechtszellen.** Die mit Benzidin und Wasserstoffsuperoxyd vorgenommenen Unterss. ergaben, daß die Peroxydation ausschließlich das Zellplasma betrifft. (C. r. soc. de biologie 85. 808—10. 5/11. 1921. Paris, Ecole norm. sup.) RAWITZ.

**E. Rothlin, Zum Thema: „Natur und Entstehung diastatischer Fermente“.** Die Autolyse der Amylose ist kein fermentativer Prozeß, sondern beruht auf bakteriellen Vorgängen. Die von BIEDERMANN (Münch. med. Wechschr. 67. 1429; C. 1921. I. 458) gemachte Annahme, daß aus der Amylose bei Ggw. von anorganischen Salzen diastatisches Ferment entsteht, ist mithin hinfällig. (Münch. med. Wechschr. 68. 1393. 28/10. 1921. Zürich, Physiol. Inst.) BORINSKI.

**Biedermann, Natur und Entstehung diastatischer Fermente.** Erwiderung auf die Ausführungen von ROTHLIN (Münch. med. Wechschr. 68. 1393; vorst. Ref.). (Münch. med. Wechschr. 68. 1428. 4/11. 1921. Jena.) BORINSKI.

**G. Mouriquand, P. Michel und L. Barré, Wachstum und Nahrungsänderungen.** Verss. an Hühnern zeigen, daß die Sterilisierung den Nährwert einer Nahrung und ihre Fähigkeit, das Wachstum zu fördern, ganz erheblich herabzusetzen vermag,



und daß der Zusatz von etwas frischer Nahrung zu Körnerfrüchten außerordentlich günstig wirkt. (C. r. soc. de biologie 85. 865—67. 12/11. [7/11.\*] 1921. Lyon, Lab. f. Pathol. u. allg. Therap.)

**Georges Mouriquand** und **Paul Michel**, *Skorbut und Acidose*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 84. 734. 735; C. 1921. III. 883.) Weder Zusatz von  $\text{NaHCO}_3$ , noch von Na-Citrat +  $\text{NaHCO}_3$ , noch von Mischungen dieser beiden Salze mit Ca-Lactat zu einer Skorbut erzeugenden Kost hatte bei Meerschweinchen irgend einen Einfluß auf die Entw. des Skorbut und die Lebensdauer der Tiere. Der experimentelle Skorbut kann daher nicht eine Wrkg. der Acidose sein. (C. r. soc. de biologie 85. 867—68. 12/11. [7/11.\*] 1921. Lyon, Lab. f. Pathol. u. allg. Therap.)

ARON.

**E. B. Hart**, **H. Steenbock** und **C. A. Hoppert**, *Der Einfluß der Ernährung auf die Calciumassimilation. I. Vergleich des Einflusses von frischen und getrockneten Pflanzen, von Kohl, Orangensaft und von Dorschlebertran auf die Calciumassimilation*. Ernährt man milchende oder stehende Ziegen mit frischem grünen Hafer, so wird mehr Ca assimiliert als bei der Ernährung mit trockenem Haferstroh. Trocknet man das Haferheu in luftigen Räumen, ohne Einw. des direkten Sonnenlichtes, so bleibt diese Eigenschaft des frischen Hafers erhalten. Selbst große Dosen von Orangensaft, ebenso roher und getrockneter Kohl, sind ohne Einfluß auf die Ca-Assimilation. Dagegen wird durch 5—10 cem Dorschlebertran täglich negativer Ca-Stoffwechsel in positiven umgewandelt. Diese Wrkg. kann demnach nicht durch das antiskorbutische Vitamin erzeugt werden, sondern muß im grünen Hafer und Gräsern und im Lebertran einen andern Träger haben. (Journ. Biol. Chem. 48. 33—50. September. [11/7.] 1921. Madison, Univ. of Wisconsin.)

SCHMIDT.

**William E. Fitch**, *Die Notwendigkeit von Vitaminen in der Nahrung und ihre Rolle im Aufbaustoffwechsel, durch biologischen Versuch bestätigt*. Neben Darlegung der bisherigen Kenntnisse über Wirksamkeit und V. der verschiedenen Vitamine berichtet Vf. über eigene Verss. an Tauben, die nach Erkrankung infolge ausschließlicher Ernährung mit poliertem Reis sich erholten und beträchtlich zunahmen bei folgender Kost: Gleiche Teile von Hühnerfutter aus Eibischkrautschoten und Suppenwürfel, dazu je Tag und Tier 1 Teelöffel Fleisch (Cornedbeef und frisches Rindfleisch zu gleichen Teilen, durch die Mühle getrieben u. kurz gekocht). (Amer. med. 27. 368—76. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 10. 57. Ref. THOMAS.)

SPIEGEL.

**W. Stoeltzner**, *Die Rachitis als Avitaminose*. Das Fehlen des A-Faktors kann zwar Rachitis hervorrufen, ist aber nicht als alleinige Ursache der Erkrankung anzusprechen, da Bewegungsbeschränkung Rachitis erzeugen und Lichtbehandlung Rachitis heilen kann. Es ist anzunehmen, daß das Fehlen des A-Faktors in der Nahrung nicht direkt, sondern indirekt, auf einem Umwege, zur Rachitis führt. Wahrscheinlich liegt ihr die funktionelle Insuffizienz eines Organs mit innerer Sekretion zugrunde. Wegen der als sicher erkannten Bedeutung des A-Faktors stellt Vf. folgende praktischen Forderungen auf: Für die Erzeugung von sog. „Kindermilch“ ist eine zweckmäßig geleitete Grünfütterung der Kühe grundsätzlich zu verlangen. Bei Brustkindern ist darauf zu sehen, daß in der Nahrung der stillenden Frau der A-Faktor reichlich vertreten ist. (Salat, grüne Gemüse, Grasbutter, eventuell Lebertran). Flaschenkinder sollen Milch gründefütterter Kühe bekommen, mit 6 Monaten frische Gemüse. Kinder sollen keine Margarine, sondern Butter erhalten. (Münch. med. Wchschr. 68. 1481—82. 18/11. 1921. Halle a. S.)

BORINSKI.

**Norris W. Rakestraw**, *Chemische Faktoren bei der Ermüdung. I. Die Wirkung von Muskelbewegung auf einige gewöhnliche Blutbestandteile*. Geprüft wurde die Wrkg. kurzer kräftiger Muskelarbeit in Form von Treppensteigen 15 Minuten



lang, und längere ermüdende Muskeltätigkeit in Form von Radfahren während 2 bis 3 Stdn. Sowohl die Harnsäure, wie das Gesamtkreatinin, die D., der Hämoglobingehalt und die Zahl und das relative Volumen der Erythrocyten waren vermehrt, die Viscosität des Gesamtblutes sogar beträchtlich. Kurzdauernde Muskelarbeit erhöhte den Blutzucker im Plasma und in den roten Blutkörperchen recht beträchtlich, während längere Muskeltätigkeit ihn besonders im Plasma verminderte. Rest-N u. Harnstoff wurden nur durch mehrstündige Bewegung leicht vermehrt, waren sonst unverändert. Der Cholesteringehalt war in einigen Verss. vermindert. (Journ. Biol. Chem. 47. 565—91. August. [2/6.] 1921. Stanford Univ.) SCHMIDT.

**Bruno Bardach**, *Über die Ausnützbarkeit der Nahrungsfette unter Berücksichtigung der Enzyme.* (Vgl. Seife 7. Beil. 189; C. 1921. III. 1508) Schluß der Arbeit. Vf. stellt fest, daß sich in einer Reihe von Fetten Enzyme vorfinden, die auf die Verdaulichkeit und Ausnützbarkeit im menschlichen Organismus einen wesentlichen Einfluß haben. (Seife 7. 305—6. 26/10. 1921. Wien.) FONROBERT.

**Fausto Pedotti**, *Untersuchungen über den Einfluß des Calciummangels in der Nahrung auf den respiratorischen Grundumsatz.* Bei einer calorisch ausreichenden, aber an Ca armen Nahrung zeigten Ratten, wenn noch K-Salze der Nahrung zugefügt wurden, erhebliche Verminderung des Grundumsatzes, der sich bei Zugabe von Ca-Lactat wieder hob. Die histologische Unters. ergab keine erkennbare Veränderung an Thyreoidea, Parathyreoidea und Knochen. (Biochem. Ztschr. 123. 272—83. 5/11. [25/7.] 1921. Bern, Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

**H. Fühner**, *Die peritoneale Resorptionszeit von Gasen.* Kaninchen von etwa 2 kg wurden unter geringem Wasserdruck jeweils 100 ccm eines der folgenden Gase in die Bauchhöhle eingepreßt. Die durchschnittlichen Resorptionszeiten waren: N<sub>2</sub> 80 Stdn., O<sub>2</sub> 28 Stdn., Pentan 26 Stdn., H<sub>2</sub> 25 Stdn., CH<sub>4</sub> 25 Stdn., CO 17 Stdn., C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 8 Stdn., N<sub>2</sub>O 2 Stdn., CO<sub>2</sub> 1 Stde., H<sub>2</sub>S 5 Min., C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl 5 Min., Ä. 2 Min. Für röntgendiagnostische Zwecke eignet sich reines N<sub>2</sub>O oder CO<sub>2</sub> wegen der raschen Resorption besser als O oder Luft. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1393. 17/11. 1921. Königsberg i. Pr., Pharmakol. Inst. d. Univ.) BOBINSKI.

**Nikolaus Röth**, *Beiträge zur Erklärung der Wirkung der bei Diabetes mellitus gebräuchlichen Mehlzucker und deren praktische Konsequenzen.* Sowohl beim Gesunden als auch bei Diabetikern mit leichter oder schwerer Störung wird durch gleichzeitige Verabreichung von Weizenmehl und Butter die Spaltung der Kohlenhydrate vermindert. Die Verminderung ist am deutlichsten ausgeprägt, wenn beide Nahrungsmittel als Suppe gegeben werden, die 1 Stde. gekocht hat, weniger deutlich bei Kochzeit von 1/2 Stde. oder, wenn Weißbrot mit Butter genommen wird. Vielleicht fixieren die entstehenden Seifen das Glykogen oder hemmen die Glykogenspaltung. Nach Unters. der Faeces erweist sich die Ausnutzung der Kohlenhydrate als gute. Die Vermehrung des Blutzuckers war am geringsten bei der Verabreichung der Buttermehlsuppe. Vf. empfiehlt Beachtung dieser Beobachtungen in der diabetischen Küche. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 22. 179—97. 17/9. 1921. Budapest, III. med. Klinik.) SCHMIDT.

**Joseph Kapfhammer**, *Über Bildung von Mercaptursäure im Eiweißminimum.* 6. Mitteilung. [5. Mitt. vgl. THOMAS und STRACZEWSKI, Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-RUBNER). Physiol. Abt. 1919. 249.] Die B. von Bromphenylmercaptursäure findet bei eiweißarmer Ernährung (im Eiweißminimum) nicht statt. Dagegen konnte in Verss. an Hunden gezeigt werden, daß auch im Eiweißminimum Bromphenylmercaptursäure gebildet wird, wenn gleichzeitig mit der Verabreichung von Bromphenyl Cystin subcutan injiziert wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 302—7. 22/10. [31/8.] 1921. Kaiser WILHELM-Inst. f. Arbeitsphysiol.) GUGGENHEIM.

**Gustav Kollmann**, *Über Harnsäuresynthese im menschlichen Organismus.* Die Angaben in der Literatur legen den Gedanken an die Möglichkeit einer synthe-



tischen B. von Harnsäure auch im Organismus des erwachsenen Menschen nahe. Für eine solche würde sprechen, wenn während einer längeren Versuchsreihe die Menge ausgeschiedener Purinstoffe diejenige der zugeführten erheblich übertrifft, ohne daß die Versuchsperson an Gewicht abnimmt. Dies konnte in einem 50-tägigen Vers. nachgewiesen werden, wo bei konstanter, sehr purinarmer Kost trotz Mehrausscheidung von 15 g Harnsäure das Gewicht sogar um fast 4 kg zunahm. Eine Unsicherheit liegt aber in dieser Feststellung noch insofern, als die Angaben über den Puringehalt der benutzten Nahrungsmittel nicht genügend zuverlässig erscheinen. Sie sollen einer Nachprüfung unterzogen werden. (Biochem. Ztschr. 123. 235—44. 5/11. [22/7.] 1921. Wien, Physiol. Univ.-Inst.; Krankenanst. RUDOLF-Stiftung.)

SPIEGEL.

J. Verne, *Die Imprägnierungsmethode von del Rio-Hortega, angewandt auf das Studium des Crustaceenpigments*. Die Ergebnisse von DEL-RIO-HORTEGA über die Verteilung der Chromatophoren in der menschlichen Haut, gewonnen durch Anwendung von kohlenurem Silber-Ammoniak, werden vom Vf. für die Chromatophoren der Crustaceen bestätigt. (C. r. soc. de biologie 85. 806—8. 5/11. 1921.) RA.

Rudolf Reitler, *Über die Wirkung des Sonnenlichtes auf Malaria Parasiten*. Direktes Sonnenlicht tötet innerhalb 1—2 Stdn. Malaria Parasiten in Kulturen ab, so daß deutliche morphologische Veränderungen der Plasmodien beobachtet werden können. Durch Zusatz von Chininum muriaticum (0,1, 0,2 u. 0,3 cem einer 1%ig. wss. Lsg. auf 5,0 cem Blut) zur Kultur tritt die Vernichtung der Parasiten rascher ein als durch Belichtung ohne Chininzusatz oder durch Chininwrkg. ohne Belichtung, was wohl durch die photodynamische Wirksamkeit der Chininsalze bedingt ist. Gerade die gegen die spezifische Chininwrkg. resistenteren Entwicklungsstadien sind gegen diese Einflüsse empfindlich. An 5 Patienten konnte durch mehrmalige intravenöse oder stomachale Zufuhr von 1 g Chininhydrochlorid zur fieberfreien Zeit mit anschließender intensiver Sonnenbestrahlung wahrscheinlich Heilung erzielt werden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 22. 206—23. 17/9. 1921. Wien-Baumgarten, K. u. K. Kriegsspital III.)

SCHMIDT.

Hans Dietlen, *Die physikalischen und biologischen Grundlagen der Röntgentherapie*. Zusammenfassende Darst. der Theorie der Röntgenstrahlen. In biologischer Hinsicht besteht ihre Heilwrkg. darin, daß sie strahlenempfindliche krankhafte Gewebe vernichten oder wenigstens der Vernichtung entgegenführen. Diesen Vorgang unterstützen sie noch dadurch, daß sie die Schutz- und Kampfmittel des umgebenden gesunden Gewebes steigern können. Sie wirken in andern Fällen heilend, indem sie einerseits die krankhaft gesteigerte Funktion von Drüsen lähmen und herabsetzen, andererseits erwünschte Funktionen anregen und steigern können. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1374—78. 21/11. 1414—18. 28/11. 1921. Oberstdorf i. Allgäu, Kuranst. Stillachhaus.)

BORINSKI.

J. C. Mottram und S. Russ, *Lymphopenie der Ratten als Folge der Bestrahlung mit „weichen“ Röntgenstrahlen und  $\beta$ -Strahlen des Radiums*. Im Gegensatz zu den Arbeiten MURPHYS finden Vf. auch nach der Bestrahlung mit weichen Röntgenstrahlen und mit den  $\beta$ -Strahlen des Radiums, daß der Lymphocytose eine Lymphopenie vorangeht. Nur müssen die Blutunterss. bald nach der Bestrahlung vorgenommen werden. (Journ. exp. Med. 34. 271—73. 1/9. [4/4.] 1921. London, Radium Inst.; Middlesex Hospital.)

SCHMIDT.

Robert Feissly, *Beiträge zur Blutgerinnungsbeschleunigung mittels Röntgenstrahlen*. Nach Experimenten an Citratblut und an der freipräparierten Jugularvene des Pferdes ergibt sich nach Röntgenbestrahlung eine Gerinnungsbeschleunigung des Blutes. (Münch. med. Wchschr. 68. 1418—19. 4/11. 1921. Lausanne.) Bo.

Ernst Keller, *Die Wirkung intensiver Röntgenbestrahlung auf den Darm und ihre Folgeerscheinungen*. (Experimentelle Untersuchungen.) Das Abdomen von Meer-



schweinchchen wird nach oben bis zum unteren Sternalrande, nach unten bis zur Verbindungslinie der Spinae iliacae anteriores superiores mit steigenden Dosen bestrahlt, der übrige Körper strahlensicher abgedeckt. Hierbei treten konstante Blutveränderungen schon nach Bestrahlungen mit 7, 14, 15 und 30 Entladungen über eine Dauer von 1—3 Stdn., Darmveränderungen erst bei 15, bzw. 30 Entladungen auf, so daß das Knochenmark sich empfindlicher erweist als die Darm-schleimhaut. Die Darmveränderungen können in allen Teilen auftreten. Sie beginnen mit schleimigem Katarrh und können bis zu tiefer Geschwürsbildung führen. Schädigung der Follikelapp. tritt schon sehr frühzeitig auf. Aus der Beobachtung der Tiere läßt sich schließen, daß auch ohne tiefgreifende Zellveränderung eine Störung der sekretorischen wie resorptiven Leistungen eintreten kann. Auf die am 1. Tage auftretende neutrophile Leukocytose folgt sehr schnell hochgradiger Verlust der weißen Blutkörperchen, und zwar ist dieser für die Lymphocyten geringer als für die polynukleären Leukocyten. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 22. 284—309. 17/9. 1921. Freiburg i. Br., Med. Poliklinik.) SCHMIDT.

Carl Bachem, *Sammelreferat aus dem Gebiete der Pharmakologie (Juli—September 1921)*. Fortsetzung der zusammenfassenden Berichte (vgl. Zentralblatt f. inn. Med. 42. 745; C. 1921. III. 1209) für den genannten Zeitraum. (Zentralblatt f. inn. Med. 42. 929—41. 3/12. 1921. Bonn.) SPIEGEL.

M. Busch, *Physikalisch-chemische Untersuchungen zur Theorie der Giftwirkung*. Entsprechend der stärkeren Giftigkeit für niedrigere Tiere zeigt Papaverin gegenüber dem Morphin und Kryptopin (bei Zusatz von Alkali zur Lsg. der Chlorhydrate) stärkere Wrkg. auf die Oberflächenspannung von W. Dementsprechend zeigt ferner die betreffende Papaverinlsg. ultramkr. gröbere Verteilung und gegenüber Fe(OH)<sub>3</sub>-Sol stärker füllende Wrkg. Alles spricht dafür, daß die Zunahme und vielleicht das Eintreten der Wrkg. auf die Veränderung des elektrischen Zustandes, auf das Freiwerden einer chemischen Affinität infolge des Alkalizusatzes zurückzuführen ist. Zusatz von organischen Basen (Nicotinbase) hat den gleichen Erfolg, der als „potenzierende Wrkg.“ in Erscheinung tritt, wie sie von TRAUBE bei Gemischen von Opiumalkaloiden aufgefaßt wurde. Giftwrkg., Oberflächenaktivität und Adsorptionsfähigkeit organischer Körper werden ermöglicht durch die Elemente und Gruppen an C-Ketten und -Ringen; sie sind veränderlich durch gegenseitige Beeinflussung von „Seitenketten“ ohne „Kern“-Veränderung, was aus stalagmometrischen und Kohleadsorptionsverss. mit organischen As-Verbb. hervorgeht: Einführung von As in hochgradig oberflächenaktive Verbb. (Anilin, Phenol) führt zum Verschwinden der Oberflächenaktivität, läßt die Adsorbierbarkeit bei hohem Giftigkeitsgrade bestehen. Das Haften der Giftmoleküle an Körperzellen wird bedingt durch elektrochemische Oberflächenphänomene. (Zentralblatt f. allg. Pathol. u. pathol. Anat. 31. Ergänzungsh. 113—16. [April\*] 1921; Ber. ges. Physiol. 10. 152—53. Ref. BUSCH.) SP.

A. Loewy und Herman Zondek, *Morbus Basedowii und Jodtherapie. Klinische und gasanalytische Beobachtungen*. Nachprüfung und Bestätigung der Befunde von NEISSEB (Berl. klin. Wchschr. 57. 461; C. 1920. III. 104). Gaswechselunterss. haben gezeigt, daß kleine J-Mengen imstande sind, den pathologisch gesteigerten Erhaltungsumsatz auf das n. Maß zurückzuführen. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1387—89. 17/11. 1921. Berlin, I. Med. Univ.-Klin. d. Charité.) BORINSKI.

Torald Sollmann, *Untersuchungen von chronischen Vergiftungen bei Albinoratten. V. Arsenige Säure*. (IV. vgl. SOLLMANN, SCHETTLER u. WETZEL, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 17. 197; C. 1921. III. 365.) Gibt man Ratten 9 bis 24 Wochen lang 0,00005—0,0005 mg pro kg As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, so wachsen sie langsamer und fressen schlechter. Bei 0,0015—0,005 mg pro kg nimmt das Gewicht deutlich ab. Wachstums- u. Gewichtsabnahme verlaufen unabhängig voneinander. Die Dauer



der Einnahme ist bedeutungsvoll. — Die Ergebnisse widersprechen den Erfahrungen mit kleinsten As-Dosen beim Menschen, bei As-Essern (Steiermark) u. dem Verlauf der Manchester Bier-As-Vergiftungsepidemie von 1900. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 43—49. Aug. [24/3.] 1921. Cleveland, Western Reserve Univ.) MÜ.

Léon Blum, E. Anbel und Robert Lévy, *Die Wirkung des Kaliumchlorids auf die hydropische Nephritis*. In Nephritisfällen, bei denen NaCl Zunahme der Ödeme und des Gewichtes, Verschlimmerung der Albuminurie usw. hervorruft, wirkt KCl direkt gegenteilig, wobei u. a. der Eiweißgehalt des Harnes vermindert wurde oder unverändert blieb. Bei gleichzeitiger Erkrankung des Kreislaufapp. bewirkt KCl häufig erhebliche Störungen, aber auch hier Entwässerung, die bei Amyloidose der Nieren fehlt. Die diuretische Wrkg. war größer als diejenige von Arzneimitteln der Xanthingruppe. Der Verlust von W. erfolgt hauptsächlich durch die Haut. Auf das Harnsediment scheint KCl nicht zu wirken. (Bull. et mém. de la soc. méd. des hôp. de Paris 37. 955—64. 1921. Straßburg, Medizin. Klin. B; Ber. ges. Physiol. 10. 154. Ref. REISS.) SPIEGEL.

Heinrich Brieger und Fritz Breitbarth, *Zur Frage der Wirkung von Säuren auf Blut und blutbildendes Gewebe*. Meerschweinchen wurden je 0,5 ccm 4%ig. Lsg. von  $K_2CrO_4$  und 2%ig. Lsg. von  $K_2Cr_2O_7$ , so daß die Cr-Menge in beiden Fällen die gleiche war, intravenös injiziert. Ihre Blutbilder zeigten starke gleichartige Knochenmarksreizung, auffallendes Absinken der Lymphocyten neben Zunahme der Polynukleären und keine stärkere Verschiebung nach links. Bei der Sektion erwies sich die Nieren des  $K_2Cr_2O_7$ -Tieres als hochgradig typisch verändert. Im Knochenmark war ausgedehnte myeloische Umwandlung. Salz wie Säure wirken qualitativ gleich, quantitativ die Säure vielfach stärker. Die Intensität der Wrkg. ist unabhängig vom Cr-Gehalt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 25. 111—21. 14/10. [27/7.] 1921. Breslau, Städt. Krankenanstalten.) SCHMIDT.

N. C. Davis, *Die Wirkung von Cyaniden und organischen oxydierenden Substanzen auf die durch Chloroform erzeugte Leberschädigung*. Die Unters. soll der Lösung der Frage dienen, ob die durch Chlf. erzeugten Lebernekrosen auf Störung der Gewebsoxydation beruhen. Die Verss. unter Anwendung von KCN einerseits, Jodoxybenzoesäure und Jodosobenzoesäure andererseits bei Hunden brachten keinen Beweis dafür. (Arch. of internal med. 28. 20—36. 1921. San Francisco, Univ. of California med. school; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 10. 69. Ref. LEPEHNE.) SPIEGEL.

Hedwig Potrz, *Über die physiologischen Wirkungen des Nitroisobutylglycerins*. Injiziert man einem Kaninchen Nitroisobutylglycerin in 10%ig. Lsg., etwa 0,5 g pro kg, subcutan, so bildet sich ein ausgedehntes, nicht hämorrhagisches Ödem der Umgebung der Injektionsstelle. Bei intravenöser oder -stomachaler Verabreichung treten diese Veränderungen nicht auf, Atropin, Hypophysin und  $CaCl_2$  sind ohne Einfluß. Verss. mit Hautpulver zeigen, daß Nitroisobutylglycerin ebenso wie Formaldehyd in vitro die Quellung des Kollagens hemmt. Bei subduraler Applikation treten nervöse Allgemeinsymptome, besonders Ataxie auf. Natriumnitrotrimethylenglykol zeigt in allen Fällen dasselbe Verh., Aminotrimethylenglykol ist unwirksam. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 22. 224—34. 17/9. 1921. Breslau, Pharmakol. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

B. Lipschütz, *Über Chlamydozoa-Strongyloplasmien. VIII. Über Geflügelpocke*. Nach Erörterung der Beschaffenheit der „Geflügelpockenkörperchen“, der Fragen über Immunisierung gegen das Virus, seine Resistenz, des Infektionsmodus, der Coriumveränderungen bei durch filtrierbare Erreger hervorgerufenen Hautprozessen wird über Verss. über die Wrkg. des *Salvarsans* auf das Virus in vitro und im Organismus von Tauben (diese sind gegen Injektion des Mittels außerordentlich widerstandsfähig) berichtet. Es wurde keinerlei Wrkg. festgestellt. (Zentral-



blatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 87. 191—98. 4/11. 1921. Wien, Staatl. Serotherapeut. Inst.) SPIEGEL.

**Friedrich Bilski**, *Über den Einfluß des Suprarenins auf das Wachstum der Kaulquappen*. Suprarenin befördert das Wachstum der Kaulquappen. Von Wichtigkeit dabei ist ein geringer Konzentrationsgrad der Lsg. Auch durch Oxydation in gewissem Grade veränderte Suprareninlsgg. haben die gleiche Wrkg. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 191. 108—27. 24/10. [3/6.] 1921. München, Zool. Inst.) RAWITZ.

**Arthur L. Tatum**, *Epinephrinhyperglykämie. II*. (I. vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 17. 395; C. 1921. III. 1140.) Schnürt man nach subcutaner Adrenalininjektion die Extremität ab oder amputiert die Injektionsstelle, so hört die Hyperglykämie auf. Das gleiche geschieht bei Aussetzen intravenöser Infusion. Adrenalin wird also fortdauernd zerstört. — Die Glykogenausschüttung aus der Leber erfolgt ebenso nach intravenöser wie subcutaner Zufuhr. — Die Reizschwelle ist niedriger für die Glykogenausschüttung als für die Gefäßverengung. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 121—31. Sept. [7/4.] 1921. Chicago, Univ. of Chicago.) MÜLLER.

**F. Lehnerdt** und **M. Weinberg**, *Die Behandlung der Rachitis mit Adrenalin*. Von 30 schweren Rachitisfällen wurden 21 durch subcutane Adrenalinbehandlung bei gleichzeitiger Ca-Darreichung wesentlich gebessert. (Münch. med. Wchschr. 68. 1482—84. 18/11. 1921. Halle a. S., Univ.-Kinderklin.; Kinderheilstätte d. Vaterländ. Frauenver.) BORINSKI.

**Pietro Saccardi**, *Pyrrol und Melanurie*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. I. 309—11. [27/4.\* 1919.]. — C. 1919. III. 1021.) POSNER.

**Victor C. Myers** und **John A. Killian**, *Untersuchungen über den Einfluß von Phenylcinchoninsäure und dem Äthylester von p-Methylphenylcinchoninsäure auf die Nierensekretion*. Atophan, das in Amerika Cinchophen genannt wird, und Novatophan, das erst Neocinchophenieß und jetzt Tolysin heißt, bewirkten bei über 50 Patienten und bei Versuchstieren die bekannte Vermehrung der Harnsäureausscheidung u. Abnahme der Harnsäure im Blut. Bei 6 Patienten mit mittelschwerer interstitieller Nephritis und leichter N- oder Salzretention nahm auch meist der Blutharnstoff-N ab, während das Blutkreatinin sich nicht änderte. Bei erhöhtem Blut-NaCl sank auch dies beträchtlich, und zwar wie die Harnsäure auf n. Werte. Atophan und Novatophan steigern wie die Salicylate die gesamte Nierentätigkeit. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 213—20. Okt. [3/6.] 1921. New York, Postgraduate Med. School.) MÜLLER.

**W. Koskowski** und **Ét. Maigre**, *Peripherischer Ursprung der Hyperthermie, hervorgerufen durch Methylenblau*. 0,05—0,2 g Methylenblau intravenös erzeugen beim Hund starke Temperatursteigerung, nicht dagegen Injektion in den vierten Ventrikel oder intraarteriell zum Gehirn hin. Antipyrin wirkt, vor Methylenblau gegeben, nicht temperaturherabsetzend. Bei gekreuzter Zirkulation zweier Hunde fiebert nur der injizierte Hund. Ausschaltung von Gehirn und Rückenmark hindert die Methylenblauwrkg. nicht, dagegen Curare. Die Wrkg. ist also eine peripherische. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 448—51. 29/8.\* 1921. Paris.) MÜLLER.

**P. J. Hanzlik**, *Die Pharmakologie von Chelidonin, dem Benzylisochinolinalkaloid von Chelidonium (Celandine oder „Tetterwort“) und Stylophorum*. Die tödliche Dosis von Chelidonin ist etwa 0,3 g pro kg Tier subcutan. — Die therapeutische Dosis für den Erwachsenen sollte etwa 0,2 g subcutan oder intramuskulär in 2%ig. Lsg. des Sulfats (gel. in 2% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) betragen. — Chelidonin ist ein schwaches Narkotikum. Die Pulsverlangsamung, Zunahme der Diastole, die Blutdrucksenkung und Zunahme des Nierenvolumens sind Folgen einer Herzmuskelschädigung, keine Vagus-symptome. — Beim Kaninchen verlangsamten erst sehr große Dosen die Atmung nach Morphintypus. — Die glatten Muskeln (Darm, Blase, Ureter, Blutgefäße,



Uterus) werden erschlaft. Chelidonin hebt die Bar-, Histamin-, Pilocarpin- und Pituitrinwrkg. und die von Suprarenin am trächtigen Uterus auf. Auch am intakten Tier erschlaft Chelidonin die Bronchien, den Darm und wohl auch den Uterus. — Der quergestreifte Muskel wird direkt (nicht vom Nerven aus) gelähmt. — In großer Dose ist Chelidonin ein schwaches Lokalanästheticum. — Es sollte ähnlich wie Papaverin klinisch erprobt werden. Vor diesem hat es den Vorzug, leichter erhältlich zu sein, und vor den gleichartig wirkenden Benzylestern (Benzylbenzoat), daß es nicht wie sie schlecht schmeckt, u. daß es injizierbar ist. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 63—102. Aug. [3/4.] 1921. Cleveland, Western Reserve Univ.) MÜLLER.

A. Chistoni, *Pharmakologische Untersuchungen über Spartein: seine lähmende Wirkung auf die Vagusinnervation*. Verzögerung der Darmentleerung, durch Pilocarpin zu beseitigender Stillstand u. Tonusabnahme am Darmpräparat, Verhinderung der Brechwrkgg. von Brechweinstein u. Emetin, nicht aber von Apomorphin, zeigen, daß hauptsächlich die afferenten Vagusfasern von der Wrkg. des Sparteins betroffen werden. (Arch. scienze biol. 2. 31—43. 1921. Napoli, Univ., Ist. di farmacol. e terap.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 10. 158. Ref. RENNER.) SPIEGEL.

D. I. Macht und Gju-Ching Ting, *Reaktion isolierter Bronchien von normalen und kranken Tieren auf Arzneimittel*. Ausgeschnittene Bronchialmuskeln von Schweinen reagieren in LOCKEScher Lsg. ebenso scharf auf Pilocarpin u. Muscarin mit Kontraktion, auf Atropin mit Erschlaffung wie andere glatte Muskeln, aber nur wenn sie gesunden Tieren entnommen sind. Bei kranken Tieren (Bronchopneumonie) ist die Rk. schwach oder fehlt. Die Bronchialmuskulatur ist dabei also geschädigt. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 111—19. Sept. [6/4.] 1921. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) MÜLLER.

Paul Schenk, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Phloridzindiabetes*. Nach Phloridzininjektion kommt es infolge der starken Zuckerausscheidung zu einem Gefälle im Blutzuckerspiegel vor und hinter der Niere; zu seinem Nachw. muß man jede Stauung in der Nierenvene streng vermeiden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 25. 62—65. 14/10. [23/7.] 1921. Marburg, Med. Poliklinik d. Univ.) SCHMIDT.

A. Schittenhelm, *Zur Frage der Proteinkörpertherapie*. Zusammenfassende Abhandlung über das Wesen und die Indikationsgebiete der Proteinkörpertherapie. (Münch. med. Wchschr. 68. 1476—78. 18/11. 1921. Kiel, Med. Klinik.) BORINSKI.

Doyon, *Verwendung von Chloroform zur Darstellung von Nucleoproteiden und Nucleinsäuren, die in vitro auf Blut wirken. Komplexität der Wirkung der Aminosäuren in vitro*. Wie Vf. in früheren Arbeiten geschildert hat, lassen sich aus allen Organen, auch aus Kalbsbriesel, Nucleoproteine erhalten, wenn man die Autolyse bei Ggw. von Chlf. vor sich gehen läßt. Auch bei intravenöser Anwendung heben sie die Koagulation auf. Aus diesem nicht koagulierenden Blut läßt sich auf gewöhnliche Weise ein Nucleoprotein isolieren, das im Blut eines andern Tieres ebenfalls die Gewinnung aufhebt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1212—14. 9/5.\* 1921.) SCHMIDT.

W. Jacobi, *Über intravenöse Injektionen hoher Dosen von Natrium nucleinicum beim Menschen*. Injiziert man intravenös steigende Dosen von Natrium nucleinicum zur aktiven Immunisierung, so muß man mit lebensgefährlichen Zwischenfällen rechnen. Die Obduktion eines Falles von progressiver Paralyse zeigte gesteigerte Lebhaftigkeit des hämatopoetischen Systems, die Leber war von Leukocyten überschwemmt, im Gehirn aber eher eine Verminderung der dort durchschnittlich betroffenen Leukocytenzahl zu beobachten. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 22. 266 bis 275. 17/9. 1921. Jena, Psychiatrische Univ.-Klinik.) SCHMIDT.

Marcel Miranda, *Über die Samen aus der Familie der Papilionaceen, die bei der Autolyse Schwefelwasserstoff entwickeln*. Nicht nur Lathyrus sativus u. Lathyrus



Cicera entwickeln, wie Vf. schon früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1142; C. 1921. III. 566) zeigen konnte, bei der Autolyse  $H_2S$ , sondern auch Lathyrus odoratus, Phaseolus vulgaris, Pisum sativum, Faba vulgaris, Faba minor, verschiedene Viciaarten, Cicer arietinum, Medicago sativa, Lupinus albus. Weniger stark ist die  $H_2S$ -Entw. bei Lens esculenta, Onobrychis sativa, Trifolium hybridum, Ervum Ervilia, Anthyllis Vulneraria, Cytisus Laburnum, Medicago Lupulina, Robinia Pseudo-Acacia, Lotus corniculatus. Gar keine Entw. zeigten Lupinus luteus, Lupinus varius, Amorpha fruticosa, Genista tinctoria, Melilotus officinalis, Coronilla varia, Galega officinalis. Die intakten Samen können die Fähigkeit zur  $H_2S$ -Abspaltung jahrelang bewahren. Frisches Bohnenmehl hat eine ganz lebhaftes  $H_2S$ -Entw. und kann noch nach der Verarbeitung im fertigen Brot Anlaß zu Verdauungsstörungen geben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1202—4. 9/5.\* 1921.) SCHMIDT.

**Felix Mendel**, *Die Bedeutung der Meerzwiebel als Herzmittel*. Durch Verabreichung der Meerzwiebel kann ein völliger Umschwung in der Arbeitsleistung des erlahmenden Herzens erzielt werden, und zwar gerade in solchen Fällen, in denen Digitalis keine Besserung der gestörten Funktion zu erwirken vermochte. Die harntreibende Wrkg. der Meerzwiebel ist ausschließlich als kardiale aufzufassen. Schädliche Nebenwrkgg. wurden nicht beobachtet. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1378—81. 21/11. 1921. Essen.) **BOBINSKI.**

**Johannes Burmeister**, *Über die Wirkung ätherischer Öle auf das leukocytaire Blutbild des Kaninchens bei verschiedenen Injektionsmethoden*. Bericht über Veränderungen des Blutbildes beim Kaninchen durch intravenöse, subcutane u. intramuskuläre Injektion u. Injektion auf die Beckenschaufel. Bzgl. der Ergebnisse sei auf das Original verwiesen. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1407—9. 28/11. 1921. Freiburg i. Br., Med. Poliklinik.) **BOBINSKI.**

**Ernest W. Goodpasture**, *Die Bedeutung der Stoffwechselprodukte der Schilddrüse für die Entstehung von Nekrosen im Myokard*. Verabreicht man ausgewachsenen Kaninchen täglich 1 g getrocknete Schilddrüse per os oder 1 mg kristallisiertes Thyroxin intravenös jeden 2. Tag, so zeigen sie die Symptome des Hyperthyroidismus, wie sie auch am Menschen beobachtet werden: erhöhte Pulsfrequenz, vermehrte Herztätigkeit, Verminderung des Körpergewichts, wachsende Reizbarkeit, häufig auch Diarrhoe und Haarausfall. Die Veränderungen im Myokard sind nur geringfügig und nach 2—3 Wochen schon ausgeheilt. Die meisten Nekrosen findet man im rechten Ventrikel und in den Papillarmuskeln des linken. Setzt man so behandelte Tiere ein- bis zweimal 30 Min. lang Chlf.-Dämpfen aus, so sind die Nekrosen recht ausgedehnt und über den ganzen Herzmuskel zerstreut. (Journ. exp. Med. 34. 407—23. 1/10. [11/5.] 1921. Boston, HARVARD Med. School.) **SCHMIDT.**

**A. Partos und Frieda Katz-Klein**, *Über den Einfluß des Pituitrins auf den Blutzucker*. Injiziert man Kaninchen subcutan Pituitrin, so entsteht regelmäßig Hyperglykämie, die je nach dem Wasservorrat des Organismus direkt oder als „gedeckte Hyperglykämie“ in Erscheinung tritt. Auf die durch Adrenalin erzeugte Hyperglykämie wirkt es nur in geringem Grade hemmend, bedingt durch Änderung des Trockensubstanzgehaltes im Blut. Die durch Theobromin erzeugte Hyperglykämie wird durch Pituitrin nicht gehemmt. Andererseits entsteht die Hyperglykämie nach Pituitrininjektion auch nach Durchschneidung beider Nervi splanchnici, so daß anzunehmen ist, daß der Angriffspunkt des Pituitrins peripher liegt. — Auf Grund ihrer Beobachtungen kommen Vff. zu dem Schluß, daß Blutzuckerbest. nur dann Beweiskraft haben, wenn gleichzeitig Trockensubstanzbest. ausgeführt werden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin; 25. 98—110. 14/10. [27/6.] 1921. Prag, Inst. f. allg. u. exp. Pathol. d. Dtsch. Univ.) **SCHMIDT.**

**F. Widal, P. Abrami und J. Hutinel**, *Vergleichende Untersuchungen über die Tätigkeit der Leber infolge chirurgischer Anästhesie mittels Chloroform, Ather, Stick-*



*oxydul und Novocain.* Alle 3 Mittel, die zur allgemeinen Narkose verwandt werden, schädigen die Funktion der Leberzelle, wie sich mit Hilfe der hämoklastischen Krise nachweisen läßt. Beim Chlf. ist die Schädigung auch nach den kleinsten Mengen nachweisbar. Bei Ä. und N<sub>2</sub>O erscheint sie erst nach längerer Narkose. Die Urobilinurie braucht mit der hämoklastischen Krise nicht zusammenzufallen. Nach der Anwendung von Novokain, selbst in Mengen von 2 g, läßt sich keine Einw. auf die Leber nachweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1145—49. 9/5.\* 1921.)

SCHMIDT.

*Grassmann, Schlafmittel und Narkotica bei Herzkranken.* Hinweise für die Anwendungsgebiete der verschiedenen Beruhigungs-, Schlaf- u. Schmerzmittel, die Vf. in 4 Gruppen einteilt: 1. Harmlose Beruhigungsmittel (Baldrianpräparate). — 2. Leichtere Schlafmittel (Brompräparate). — 3. Stärkere Schlafmittel (Codein, Dionin, Luminal, Veronal). — 4. Stärkere Hypnotica und Narkotica (Morphium, Narkophin, Pantopon, Skopolamin, Chloralhydrat). (Münch. med. Wchschr. 68. 1397—99. 28/10. 1921. München.)

BOBINSKI.

*A. D. Carr, Die Wirkung von Wasserdiurese auf die Ausscheidung bestimmter Harnbestandteile.* Beim gesunden Menschen vermehrt Wasserdiurese die absol. Sulfat- und meist die absol. NH<sub>3</sub>- u. Phosphatmenge des Harns, während die %ig. Zahlen abnehmen. — Der Gesamt-CO<sub>2</sub>-Gehalt nimmt absol. und in % ab, ebenso C<sub>H</sub> während der Diurese. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 221—29. Okt. [13/6.] 1921. St. Louis, Washington Univ. Med. School.)

MÜLLER.

*Adolf Mühling, Studie über die diuretische Wirkungsweise von Quecksilber. Ausgeführt mit dem organischen Quecksilberpräparat Novasurol.* Die augenfälligste Wrkg. der Hg-Diurese zeigt sich in einer schubweisen Konzentrationserhöhung des NaCl im Urin. Nierenkranke mit schweren degenerativen Veränderungen am tubulären Epithel reagieren nach Beobachtungen an einem Fall nicht auf Novasurol. Die Konz. der Harnsäure u. des Kreatinins wird durch Novasurol nicht beeinflusst. Das Hg konnte mehrmals im Harn nachgewiesen werden. Der Nachweis gelang in einem Falle noch ca. 14 Tage nach der letzten Injektion. Im Stuhl fiel der Hg-Nachweis in allen Fällen negativ aus. Novasurol wird als Diureticum bei kardialen Ödemen empfohlen. Bei chronischen Nierenleiden und Lebercirrhosen wird von seiner Verwendung abgeraten. (Münch. med. Wchschr. 68. 1447—49. 11/11. 1921. München, II. Med. Klin.)

BORINSKI.

*Hans Kleinmann, Körperhöhlenbehandlung mit pharmakologisch wirksamen Gasen. Über die Wirkung des Ozons auf pathogene Keime, normale Schleimhäute und seröse Häute.* Vf. entwickelt die Vorteile der Behandlung entzündlicher Prozesse der Körperhöhlen mit pharmakologisch wirksamen Gasen. Durch O<sub>3</sub>-Aufnahme unter Druck sollen infektiöse Prozesse in der Blutbahn bekämpft werden. — Läßt man Ozon auf Oberflächenskulturen von Bact. coli, dysenteriae Flexner, diphtheriae, Staphylococcus aureus und nicht hämolytische Streptokokken kürzere Zeit nach der Beimpfung einwirken, so werden sie schon nach 2 Min. zu 98—100% abgetötet, 24-stdg. und ältere Kulturen erleiden nur morphologische Veränderungen. Auch wenn das Ozon bei 60 mm Hg Druck einwirkt, findet keine Tötung in der Tiefe statt. Werden die Nährböden vor der Beimpfung ozonisiert, so zeigt sich keine Behinderung des Bakterienwachstums. GASSNERScher und ENDOScher Agar zeigen nach Ozonisierung Säuerung. — Läßt man durch eigens konstruierte doppel-läufige Punktionsnadeln unter leichtem Druck Ozon auf Blase oder Darmschleimhaut von Hund und Kaninchen wirken, so zeigt sich keine schädigende Wrkg., auf Pleura und Peritoneum wirkt es in derselben Versuchsordnung entzündungserregend. — Verss. an menschlicher Vaginalschleimhaut zeigen keine schädigende Wrkg. — Sämtliche App. werden ausführlich beschrieben. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 22. 323—60. 17/9. 1921. Hamburg-Barmbeck, Allg. Krankenhaus.)

SCHMIDT.



**J. Bridré**, *Über die antiseptische (antigenetische) Wirkung einiger Anilinfarben.* Benzilviolett, Hexamethylviolett und Brillantgrün hemmen noch in Verd. von 1:1000000, 1:2000000 und 1:5000000 die Entw. von Bakterien wie Staphylokokken, Preisz-Nocard- und Diphtheriebacillen. Zusatz von Serum schwächt ihre Wrkg. (C. r. soc. de biologie 85. 645—46. 15/10.\* 1921.) SCHMIDT.

**W. Kolle und H. Schlossberger**, *Die Grenzen der chemotherapeutischen Leistungsfähigkeit von Arsenobenzolderivaten bei Schweinerotlauf, verglichen mit der Wirksamkeit des Schweinerotlaufserums.* Die chemotherapeutische Prüfung von Chemikalien, namentlich von Farbstoffen u. Arsenobenzolderiv., die bei Trypanosomen- und Spirochäteninfektion wirksam sind, ergab bei der experimentellen Schweinerotlaufkrankung der Mäuse bis auf einige Arsenobenzolderiv. völlig negative Resultate. Während das Alt- u. das Neosalvarsan u. die Metallsalvarsane nur kurze Zeit nach der Infektion u. bei Anwendung großer Mengen eine gewisse Wrkg. zeigten, gelang es durch die Anwendung einiger Arsenobenzolderiv. mit 4, 5 oder 6 Aminogruppen, insbesondere durch einmalige Injektion des *Hexaminoarsenobenzols*, sichere Heilwrkgg. zu erzielen. Sobald die Rotlaufbacillen nach intraperitonealer Infektion im Blute kulturell nachweisbar sind, ist weder mit Rotlaufserum, noch mit den genannten Körpern eine Heilwrkg. zu erzielen. Die in vivo wirksamen Körper wirkten in vitro relativ wenig oder gar nicht abtötend, dagegen entwicklungs hemmend auf die Rotlaufbacillen. Umgekehrt besaßen alle anderen untersuchten, in vitro stark abtötend oder entwicklungs hemmend wirkenden Präparate keine die Infektion verzögernde oder dieselbe heilende Wrkg. bei der Rotlaufinfektion der Mäuse. Es handelt sich mithin hierbei um eine echte chemotherapeutische Wrkg. (Münch. med. Wchschr. 68. 1439—41. 11/11. 1921. Frankfurt a. M., Staatl. Inst. f. experim. Therapie; GEORG SPEYER-Haus.) BOR.

**C. M. Wenyon**, *Die Wirkung von „Bayer 205“ auf Trypanosoma equiperdum bei künstlich infizierten Mäusen.* Injiziert man Mäusen 48 Stdn. nach der Infektion intravenös 0,005 g pro kg Körpergewicht von dem Mittel, so kann man innerhalb von 10 Wochen keinen Rückfall beobachten. Die toxische Dose liegt sehr viel höher. (Brit. Medical Journal 1921. II. 746. 5/11. 1921. London, Wellcome Bureau of Scientific Research.) SCHMIDT.

**P. Mühlens und W. Menk**, *Über Behandlung von menschlicher Trypanosomiasis mit „Bayer 205“.* Es gelang, in einem während 8 $\frac{1}{2}$  Monaten gegen jede Behandlung refraktär gebliebenen Fall von Trypanosoma rhodesiense durch Behandlung mit „Bayer 205“ die Trypanosomen und die Krankheitssymptome zum Schwinden zu bringen. (Münch. med. Wchschr. 68. 1488—89. 18/11. 1921. Hamburg, Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankh.) BORINSKI.

**Rudolf Cordua**, *Ein Beitrag zur Optochinbehandlung der eitrigen Meningitis.* Eine typische, durch Streptococcus mucosus hervorgerufene Meningitis wurde durch intraspinale Optochinbehandlung zur Heilung gebracht. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1323—24. 7/11. 1921. Hamburg, Allg. Krankenhaus St. GEORG.) BORINSKI.

**Rudolf Klapp**, *Über die erneute Fortsetzung der Gewebsantiseptis (Vuzin und Rivanol).* In 6 Fällen von Gelenkempyem hat sich Rivanol sehr gut bewährt. Es wirkt baktericid und entzündungserregend. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1383—84. 17/11. 1921. Berlin, Chirurg. Univ.-Klin.) BORINSKI.

**E. Seligmann**, *Schwere Hautschädigungen durch Cyklondämpfe.* Von 7 mit Cyklon arbeitenden Desinfektoren sind zwei an äußerlich krätzähnlichen Hautschädigungen schwer erkrankt. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1329—30. 7/11. 1921. Berlin, Hauptgesundheitsamt d. Stadtgemeinde.) BORINSKI.

**W. Pfeiler**, *Heilung der Aktinomykose durch Yatren.* Bericht über zwei durch Yatren geheilte Fälle von Aktinomykose bei Rindern. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1413—14. 28/11. 1921.) BORINSKI.



**J. Enesco**, *Wirkung der kardiotonischen und diuretischen Mittel auf den arteriellen Druck bei Hypertonikern*. Vf. schließt aus seinen Verss., daß *Digitalis* und *Strophanthustinktur* in großen Dosen bei Hypertonie meist blutdrucksenkend wirken, auch *Diuretin*. Die Wrkg. der beiden ersten tritt langsam ein, hält aber an, während *Nitroglycerin* nur vorübergehend wirkt. *Coffein* wirkt blutdrucksteigernd. (Bull. et mém. de la soc. méd. des hôp. de Bucarest 3. 21—29. 1921. Bukarest, II. med. Klin.; Ber. ges. Physiol. 10. 157. Ref. KÜLBS.) SPIEGEL.

**W. Patzschke**, *Über Injektionen mit Lebertran in der Dermatologie*. Mit intramuskulären Injektionen von Lebertran wurden bei Bubonen, Furunkeln, Abszessen, Pruritus senilis gute Erfolge erzielt. (Münch. med. Wchschr. 68. 1492—93. 18/11. 1921. Hamburg-Eppendorf, Univ.-Hautabt.) BORINSKI.

**L. Isacson**, *Über ein neues Schnupfenmittel*. Empfehlung von *Lenigallol* in Form von Salbe oder Pulver als Schnupfenmittel. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1414. 28/11. 1921. Berlin.) BORINSKI.

**Derdack**, *Schädliche Wirkungen von Hochfengas*. Für die Giftigkeit des trocken gereinigten Hochfengases kommt Cyan wahrscheinlich nicht in Frage, da der Gehalt daran zu gering ist, z. B. in einem Werke 0,045—0,057 im cbm.  $AsH_3$  ließ sich nicht nachweisen,  $H_2S$  war ebenfalls an Menge zu gering (1 mg im cbm). Deshalb glaubt Vf., Kohlenoxyd als giftigen Bestandteil ansehen zu müssen; er verweist im Anschluß an die Schilderung im Buche LEWINS auf die Vielgestaltigkeit des Symptombildes bei CO-Vergiftung. (Zentralbl. f. Gewerbehyg. u. Unfallverhüt. 9. 109—10. 1921.) BIBERFELD.\*\*

**Salomon Kottke**, *Über Behandlung von Leuchtgasvergiftung mit „Magnesiumperhydrol“*. In 2 Fällen von Leuchtgasvergiftung hat sich innerliche Darreichung von Mg-Perhydrol (Merck) gut bewährt. (Münch. med. Wchschr. 68. 1396. 28/10. 1921. Bad Homburg.) BORINSKI.

**Freymuth**, *Vergiftung mit Benzinersatz (Benzinofom)*. Anlässlich eines von CURTIUS (Ztschr. f. Medizinalbeamte 1921. 144) beschriebenen Falles einer Vergiftung durch Benzinofom ( $CCl_4$ ) stellt Vf. einige Irrtümer des Autors hinsichtlich chemischer Zus. und toxischer Wrkg. von Benzin u. Benzol richtig. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1330—31. 7/11. 1921. Berlin, Hyg.-chem. Lab. v. Dr. A. FREYMUTH.) BO.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

**E. A. Spiegel**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen am Nervensystem*. I. Mitt. *Quellung und Doppelbrechung der Markscheide*. Die Doppelbrechung ist eine Eigenschaft des lebenden Nerven, deren Beobachtung die Erregbarkeit, also den Funktionszustand des Nerven zu registrieren gestattet. Änderungen der Doppelbrechung sind der optische Ausdruck für Änderung der in der Myelinscheide herrschenden, n. zur Längsachse des Nerven gerichteten Druckkräfte. Die Quellung des Nerven geht mit einer Herabsetzung seiner Anisotropie einher, welche schließlich ganz aufgehoben werden und sogar entgegengesetzten Charakter annehmen kann. Säurezusatz zu verd. Ringerlsg. wirkt auf den lebenden Nerven erst in geringem Grade in Konz. quellungsfördernd, welche die Erregbarkeit des Nerven schon zu schädigen beginnen. Am lebenden Tiere (Frosch, Kaninchen) konnte weder durch exogene, noch endogene Säuerung innerhalb der mit dem Leben des Tieres verträglichen Grenzen die Zone der quellungsfördernden Wrkg. der Säure erreicht werden. Intravital entstehende und wieder rückbildungsfähige Quellungs Zustände der Markscheide können daher nicht auf eine Vermehrung der H-Ionen zurückgeführt werden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 192. 225—39. 12/11. [27/7.] 1921. Wien, Neurolog. Univ.-Inst) ARON.

**E. A. Spiegel**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen am Nervensystem*. II. Mitt. *Der Einfluß der Narkotica auf die Anisotropie des Nervenmarks*. (I. vgl. PFLÜGERS



Arch. d. Physiol. 192. 225; vorst. Ref.) Die lipoidlöslichen Narkotica und die ihnen verwandten Schlafmittel, wie Chloralhydrat, setzen die Doppelbrechung der Markscheide herab und heben sie schließlich auf,  $MgSO_4$  bewirkt aber keine analoge Veränderungen der Anisotropie, und ebensowenig Cocain in anästhetisch wirkenden Konz. Dieser Vorgang ist sehr leicht reversibel. Die Abschwächung der Doppelbrechung setzt schon zu einer Zeit ein, in der die Erregbarkeit des Nerven erst abzunehmen beginnt; mit dem Aufhören der Narkose dagegen kehrt die Anisotropie fast gleichzeitig mit der Erregbarkeit des Nerven wieder. Beim Zustandekommen der Narkose ist wahrscheinlich die Wrkg. der Narkotica auf die Markscheide mitbeteiligt. — Die während der Narkose beobachteten Änderungen der Doppelbrechung werden auf Grund der physikalischen Vorgänge von den Grenzflächen zweier Fll. zu analysieren versucht. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 192. 240—54. 12/11. [27/7.] 1921. Wien, Neurolog. Univ.-Inst.) ARON.

Laboratorium für Leuchtfarben der Firma Kunheim und Co., *Rätsel der Leuchtuhr*. Antwort an RICHTER (Chem.-Ztg. 45. 783; C. 1921. III. 1485), deren Inhalt sich mit den Ausführungen ÜBELS (Chem.-Ztg. 45. 392; C. 1921. IV. 1485) deckt. (Chem.-Ztg. 45. 899. 17/9. 1921.) JUNG.

E. Freudenberg und P. György, *Über Kalkbildung durch tierische Gewebe*. III. In dieser Arbeit (Biochem. Ztschr. 118. 50; C. 1921. III. 969) ist mehrmals fälschlich der Ausdruck „Phosphatgemisch“ für Lsg. von saurem Phosphat, durch Zusatz von  $H_3PO_4$  auf  $pH = 3$  gebracht, gebraucht worden. (Biochem. Ztschr. 123. 315. 5/11. [6/10.] 1921.) SPIEGEL.

F. Gudzent, *Über Wesen und Behandlung der Gicht*. Zusammenfassender Vortrag. Die Gicht ist der Ausdruck einer spezifischen Gewebeerkrankung, die zum Festhalten von Mononatriumurat im Gewebe führt. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1401—7. 28/11. 1921. Berlin.) BOBINSKI.

E. C. Dodds und T. Izod Bennett, *Veränderungen im alveolaren Kohlendruck mit Bezug auf Mahlzeiten; eine weitere Untersuchung*. (Vgl. DODDS, Journ. of Physiol. 54. 342; C. 1921. III. 1040.) Einführung eines Hafermehlbreies in das Duodenum durch eine Duodenalsonde ruft ein unmittelbares Absinken des alveolaren  $CO_2$ -Druckes hervor, der unabhängig von der Rk. der eingeführten Mahlzeit ist. Spülung des Magens mit schwacher Atropinlsg. hemmt die Magensaftsekretion und setzt den Nüchternwert des alveolaren  $CO_2$ -Druckes herab, nach Atropinspülung aufgenommene Nahrung steigert den alveolaren  $CO_2$ -Druck nicht. Nach lokaler Applikation von Atropin auf die Duodenalschleimhaut steigt der Nüchternwert des  $CO_2$ -Druckes sofort. — Das Absinken des  $CO_2$ -Druckes wird auf die Ausscheidung von Alkali abwärts vom Pylorus zurückgeführt. Das Respirationszentrum erlaubt Änderungen des alveolaren  $CO_2$ -Druckes, um die Rk. des Blutes auf konstanter Höhe zu halten. (Journ. of Physiol. 55. 381—88. 18/11. 1921. Bland-Sutton Inst. f. Pathol.; Middlesex Hospital.) ARON.

Charles W. Greene, *Chemische Entwicklung der Ovarien des Königslachses während des Laichzuges*. Während der Laichzeit wachsen die Ovarien so stark, daß 90—95% ihres endgültigen Gewichtes in dieser Zeit erworben werden. Dieser Zuwachs geht vollständig auf Kosten aller übrigen Gewebe. Es folgt eine Angabe der quantitativen Verteilung der Proteine, Lipide, Extraktivstoffe, anorganischen Salze und des W. in den Ovarien und in den reifen Eiern. (Journ. Biol. Chem. 48. 59—71. September. [29/5.] 1921. Columbia, Univ. of Missouri.) SCHMIDT.

Victor C. Myers und James J. Short, *Der Kaliumgehalt menschlichen Blutes unter normalen und unter gewissen pathologischen Verhältnissen*. Im normalen menschlichen Blut findet man 160—240 mg K, im Serum noch nicht 20 mg pro 100 ccm. In 7 Fällen von Nephrose mit N-Retention fand sich kein erhöhter K-Gehalt. Bestimmt wurde K als  $Na_2KCO(NO_3)_6$ ,  $H_2O$ , und die Analysen wurden



immer spätestens 2 Stdn. nach der Blutentnahme durchgeführt. (Journ. Biol. Chem. 48. 83—92. September [21/6.] 1921. New York, New York Post-graduate Med. School and Hospital.) SCHMIDT.

**A. Bertolini**, *Der Nihtharnstoffstickstoff des Blutes und die klinische Bedeutung seiner Vermehrung*. Vf. fand den Nihtharnstoff-N bei schweren Fällen von Nierenerkrankung, besonders Urämie, stets erhöht, aber auch ohne Urämie. Die Vermehrung der N-haltigen Bestandteile beruht nicht auf Leberinsuffizienz. (Rit. med. 37. 410—12. 1921. Genova, Univ., Ist. di clin. med.; Ber. ges. Physiol. 10. 81—82. Ref. LAMPÉ.) SPIEGEL.

**Edgar Wöhlisch**, *Untersuchungen über Blutgerinnung III. (Beitrag zum Hämophilieproblem.)* (II. vgl. Münch. med. Wchschr. 68. 941; C. 1921. III. 894.) Unters. des Gerinnungssystems in 3 Fällen von Hämophilie hatten folgende Ergebnisse: Die Fibrinmenge im Blute des Hämophilen ist n., die osmotische Resistenz der Erythrocyten gleichfalls. Der zeitliche Ablauf der Gerinnung ist stark verzögert. Die gerinnungsbeschleunigende Kraft des hämophilen Serums und der isolierten Zellen des Blutes ist n. Diese Befunde stehen im Gegensatz zu den von SAHLI (Ztschr. f. klin. Med. 56. Dtsch. Arch. f. klin. Med. 1910. 99) gemachten Beobachtungen, der in einem Falle von Hämophilie eine starke Herabsetzung der gerinnungsbeschleunigenden Kraft der isolierten Blutzellen fand und darin einen direkten Beweis für die Auffassung erblickte, daß die Hämophilie durch einen Mangel der Blutzellen an Thrombokinas bedingt sei. (Münch. med. Wchschr. 68. 1382—84. 29/10. 1921. Kiel, Med. Univ.-Klin.) BORINSKI.

**Howard T. Karsner, Herbert I. Koeckert und Spencer A. Wahl**, *Die diastatische Wirksamkeit des Blutes bei experimenteller Hyperglykaemie*. Durch Injektion von Phloridzin, Uranyl nitrat, Adrenalin oder durch den Ventrikelstich wird beim Kaninchen die diastatische Wirksamkeit nicht vermehrt, wohl aber durch subcutane Injektion von Morphin und während der Asphyxie. Ätherinhalation bewirkt leichte Neigung zur Steigerung, ebenso häufige kleine Aderlässe, doch muß schon deutliche Anämie herrschen. Diät läßt die diastatische Wrkg. des Blutes unbeeinflusst. Vollständige Entfernung des Pankreas erzeugt bei Hunden verstärkte diastatische Wirksamkeit. In allen Fällen ist die Erhöhung des Blutzuckers beträchtlicher als die Verstärkung der Hydrolyse. (Journ. exp. Med. 34. 349—63. 1/10. [7/5.] 1921. Cleveland, Western Reserve Univ., School of Med.) SCHMIDT.

**S. van Creveld**, *Über die Chlorverteilung im Blut*. Die neueren Arbeiten über die Cl-Permeabilität der roten Blutkörperchen geben keinen Aufschluß über die Verhältnisse im strömenden Blute. Hierfür ist es notwendig, das Blut unter Vorbeugung des Entweichens von CO<sub>2</sub> in paraffinierten Röhrchen aufzufangen und sofort zu zentrifugieren. Bei Einhaltung dieser Bedingungen konnte die Durchlässigkeit der Blutkörperchen für Cl auch im strömenden Blute nachgewiesen werden. Da bei klinischen Unters. die notwendige Abklemmung des Blutgefäßes eine Veränderung der CO<sub>2</sub>-Spannung herbeiführen dürfte, wird die Frage aufgeworfen, ob nicht die Cl-Best. im Gesamtblute derjenigen im Serum vorzuziehen ist. — Die Frage, ob im Plasma eine Cl-Fibrinogenverb. besteht, wurde durch vergleichende Best. in Blutplasma und in Augenkammerw., das als ein Ultrafiltrat des Blutes anzusehen ist, negativ entschieden. (Biochem. Ztschr. 123. 304—14. 5/11. [2/8.] 1921. Groningen, Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

**Philipp Ellinger**, *Die Beeinflussung der Oxydationsgeschwindigkeit von roten Blutkörperchen durch Kalium und Radioaktivität*. Durch das Studium des Verh. der O<sub>2</sub>-Atmung der Gänseblutkörperchen unter dem Einfluß von K-, Rb- und Cs-Salzen, sowie von Ra u. fluoreszierenden Stoffen sollte Aufschluß erhalten werden über die allgemeine Gültigkeit der von ZWAARDEMAKER aufgestellten Hypothese,



wonach die physiologische Wrkg. der K-Salze in Zusammenhang steht mit dessen radioaktiven Eigenschaften. Für die Sauerstoffatmung der Blutzellen erwies sich das Vorhandensein von K in der Nährlg. als ein unbedingtes Erfordernis. Durch Herabsetzung der K-Konz. wird der Oxydationsprozeß erheblich herabgesetzt. Durch Vermehrung des K-Gehaltes wird er zunächst erhöht, nimmt aber bei stärkerer Vermehrung wieder ab. Das K kann durch Rb ersetzt werden, ein Ersatz durch Cs ist nicht möglich. Die radioaktiven Substanzen, die  $\alpha$ -Strahlen aussenden, sind nicht in der Lage, bei dem Atmungsprozeß der roten Blutkörperchen die Wrkg. des K-Mangels auszugleichen. Sie schädigen alle den Oxydationsvorgang, unabhängig von der Art ihrer Anwendung als Ion, als Kolloid oder in Gasform. Dabei kommt auch kleinsten Mengen nie eine fördernde Wrkg. zu. Fluorescein schädigt selbst in kleinsten Konz. den Oxydationsprozeß, Eosin schädigt in großen Konz. und fördert in geringen Mengenverhältnissen die Blutkörperchenatmung. Diese fördernde Wrkg. scheint unmittelbar und unabhängig von der K-Wrkg. zu sein. Ob die Rolle des K bei der O-Atmung der roten Blutkörperchen eine Wrkg. seines Ions, oder eine Wrkg. seiner radioaktiven Eigenschaften ist, bleibt unentschieden. Die von ZWAARDEMAKER aufgestellte Theorie für die biologische Wirksamkeit des K sowie für die Ersetzbarkeit desselben durch andere radioaktive Substanzen hat daher für die Beeinflussung der Oxydationsgeschwindigkeit von Vogelblutzellen keine Gültigkeit. (Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 266—76. 22/10. [12/8.] 1921. Heidelberg, Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Anna Hofferbert**, *Untersuchungen über das weiße Blutbild bei gesunden und neurasthenischen Individuen*. Bei drei Fünfteln aller nervenschwachen Versuchspersonen fanden sich mehr als 35% Lymphocyten, während bei den Gesunden in noch nicht  $\frac{1}{3}$  aller Fälle diese Werte erreicht wurden. Ferner wurde bei Neurasthenikern eine Erhöhung der %-Zahl der eosinophilen Leukocyten beobachtet. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1326—27. 7/11. 1921. Wiesbaden, Städt. Krankenh.) Bo.

**Elisabeth Pauline Wolf**, *Experimentelle Untersuchungen über Entzündung*. I. *Der Einfluß von Chemikalien auf die Chemotaxis der Leukocyten in vitro*. In kleinen Kammern aus Agar-Agar, deren Wände und Boden mit der Lsg. der zu untersuchenden Substanz getränkt sind, werden je 2 Tropfen frischen Venenbluts aufgefangen und bei 37° in feuchten Kammern gehalten nach der Methode von WRIGHT (Lancet 1. 129). An Serienschnitten läßt sich zeigen, wie tief in den Agar bei positiver Chemotaxis die Leukocyten eingedrungen sind. Wichtig ist, daß  $p_H = 7,7$ . Die Konz. der Lsgg. schwankte von 0,001—10 n. Untersucht wurden Leukocyten vom Menschen, Kaninchen, Meerschweinchen und Hund, und zwar gegen: Ca als Chlorid, Carbonat, Tartrat, Citrat, Lactat, Sulfat, Cyanid, Cinnamat; Na als Chlorid, Carbonat, Tartrat, Citrat, Lactat, Sulfat, Cinnamat, Mono-, Di- und Triphosphat; K als Chlorid, Dicarbonat und saures Phosphat; Ba als Sulfat und Sulfid; SrCl<sub>2</sub>, Mg als Sulfat, Tartrat, Citrat, und diese Salze mit den Sr-Salzen gemischt; Hg als Chlorid, Nitrat, Subsalylylat und Jodat; Ölsäure, Milchsäure, Harnsäure, Nucleinsäure, Tyrosin, Histidin, Glycin, Alanin, Glutaminsäure, Amino-valeriansäure, Tyramin und Histamin, Morphin, frei und als Sulfat, Hydrochlorid, Nitrat und Citrat; Codein frei und als Hydrochlorid; Heroin frei und als Hydrochlorid; Coffeinsulfat; Chininsulfat; Strychninsulfat; Brucinsulfat; Papain; Harnstoff; Urethan; Kreatinin, A., Chloralhydrat, Cantharidin, Aspirin; Chloraceton; Glucose; Dichloräthylsulfid; Dinitrodichlorbenzol, Olivenöl, Scharlachrot, Terpentin, Veronal; Hefevitamin; Acetanilid und Ä. Negative Chemotaxis zeigen alle K-Salze und Senfgas. Na und Mg sind neutral. Substanzen, die wie Cantharidin eine Entzündung erzeugen, wirken positiv chemotaktisch; rufen sie dagegen Nekrosen hervor wie Senfgas, so wirken sie negativ. Alle übrigen untersuchten Stoffe erzeugen mehr oder weniger starke positive Chemotaxis. (Journ. exp. Med. 34. 375—96. 1/10



[30/4.] 1921. Chicago, Dep. of Pathol. of the Univ., Otho S. A. Sprague Memorial Inst.)

SCHMIDT.

**Erich Wittkower**, *Klinische und experimentelle Untersuchungen zur Blutplättchenfrage*. Läßt man Erythrocytenbrei 24 Stdn. bebrüten, so fand sich nur in 4 von 11 Fällen Vermehrung der Thrombocyten über 1%. Auch Bebrütung von lebensfrischem roten Knochenmark, selbst wenn ein kräftiger Aderlaß voranging, ließ keine Änderung der Thrombocytenbildungstendenz erkennen. Dagegen zeigen Knochenmarksausstriche von mit Elektroferrol vorbehandelten Tieren zahlreiche Blutplättchen, ihre Abschnürung aus den Ausläufern der Megakaryocyten, die ebenso wie erhöhte Plättchenzahl auch im strömenden Blut nachgewiesen werden können. Knochenmarksreizbestrahlungen ergeben keine erheblichen Schwankungen der Thrombocytenzahl; dagegen werden die Plättchen fast isoliert durch starke Röntgendosen zum Sinken gebracht. — Bei einem Fall mit essentieller Thrombopenie, bei dem alle therapeutischen Maßnahmen zur Stillung der Blutungen erfolglos blieben, bewirkte infolge einer Bronchopneumonie interkurrent einsetzendes Fieber erheblichen Plättchenanstieg, mit dem Sistierung der Blutungen Hand in Hand ging. Ebenso erfolgte nach Injektion von Caseosan und nach heißem Bad parallel der Temp.-Bewegung Anstieg u. Abfall der Plättchenzahl, was mit den Beobachtungen von DEGWITZ gut übereinstimmt. — Auf Grund seiner zahlreichen Verss. empfiehlt Vf. die Methode von DEGWITZ (Fol. Haem. 25.) als die exakteste, die von FONIO (Dtsh. Ztschr. f. Chirurgie 176) für die Praxis. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 25. 73—88. 14/10. [3/8.] 1921. Berlin, 2. med. Klinik d. Charité.)

SCHMIDT.

**L. von Meysenbug**, **A. M. Pappenheimer**, **T. F. Zucker** und **Marjorie F. Murray**, *Das diffundierbare Calcium des Blutserums. I. Eine Methode zu seiner Bestimmung*. Das diffundierbare Ca des Serums gesunder Menschen und Tiere beträgt 60—70% des Gesamt-Ca im Serum. Die Bestst. wurden in SCHLEICHER und SCHÜLLS Dialysierhülsen durchgeführt gegen Pufferlsgg. nach dem Ringertyp oder von der Zus.  $\text{NaHCO}_3$ , 252 mg,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 8,8 mg,  $\text{MgCl}_2$ , 10,59 mg,  $\text{KCl}$  29,6 mg,  $\text{NaCl}$  625 mg und in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre von bekannter Spannung. Wurde die Dialyse gegen Ca-freie Lsg. durchgeführt, so fand zunehmende Dissoziation der Ca-Verb. des Serums statt, nach 7 Tagen ließen sich 90% des Serum-Ca im Dialysat nachweisen. Setzte man zu der Pufferlsg. eine bekannte Menge Ca, so wurde nach 24 Stdn. Gleichgewicht erreicht. (Journ. Biol. Chem. 47. 529—39. August. [22/6.] 1921. New York, Columbia Univ.)

SCHMIDT.

**L. von Meysenbug** und **G. F. Mc Cann**, *Das diffundierbare Calcium des Blutserums. II. Rachitis des Menschen und künstliche Tetanie des Hundes*. (I. vgl. MEYSENBUG, PAPPENHEIMER, ZUCKER und MURRAY, Journ. Biol. Chem. 47. 529; vorst. Ref.). In 2 Fällen von Rachitis betrug die Gesamtmenge Ca pro 100 ccm Serum 9,0, bzw. 7,6 mg und das diffundierbare 58 und 70%. Bei 4 Hunden mit künstlicher Tetanie betrug das diffundierbare Ca ebenfalls 58—71%, die Gesamtmenge 6,1—8,4 mg pro 100 ccm Serum. (Journ. Biol. Chem. 47. 541—46. August. [22/6.] 1921. New York, Columbia Univ.)

SCHMIDT.

**Arthur Lange**, *Über die Coctostabilität gebundener Antikörper. Bemerkung zu der Arbeit von SPÄT*. Gegenüber SPÄT (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 241; C. 1921. III. 249) führt Vf. an, daß er an einer größeren Anzahl von Typhusstämmen in Übereinstimmung mit FRIEDBERGER die Coctostabilität gebundener Antikörper festgestellt habe. Auch der von BESSAU benutzte Stamm bindet nach dem Kochen Agglutinin, wenn die Bakterien genügend oft je 1—2 Stdn. mit Immuns serum ausgiebig beladen werden. Vf. sucht eine Erklärung für die entgegengesetzten Ergebnisse SPÄTS zu geben, die er hauptsächlich auf ungenügende Sensibilisierung zurückführt. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 87. 227—28. 4/11. 1921. Greifswald, Hygieneinst. der Univ.)

SPIEGEL.



S. Böhner und W. Zorn, *Beiträge zur Agglutination der X-Stämme*. Die „Fleckfieberkaninchenvirussera“, die nach WEIL und FELIX durch Behandlung von Kaninchen mit Gehirn fleckfieberinfizierter Meerschweinchen gewonnen werden, verhalten sich wie Fleckfieberkrankensera und mit der O-Form von X 19 gewonnene Kaninchenimmunsera. Die in ihnen enthaltenen Agglutinine werden durch 1-stdg. Erhitzen auf 70° völlig zerstört. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 33. 115—29. 18/11. [30/5.] 1921. Greifswald, Hygieneinst. der Univ.) SPIEGEL.

Enrique E. Ecker und Harry Goldblatt, *Thyroidektomie und Parathyroidektomie in Beziehung zur Entwicklung von Immunkörpern*. Entfernt man bei erwachsenen Kaninchen die Schilddrüse und einen Teil der Epithelkörperchen, so können die Tiere trotz mäßiger Kachexie am Leben bleiben. Auf intravenöse Injektion von Schafblut bilden sie Hämolytine von derselben oder noch höherer Wirksamkeit als die Kontrolltiere. Auch die B. von Antikörpern ist n., womit die Befunde zahlreicher anderer Forscher bestätigt werden. Entfernt man dagegen beide Drüsensysteme vollständig, so bleiben nur wenige Tiere am Leben, diese aber zeigen außer mäßiger Kachexie keine weitere Schädigung. Dagegen bilden sie auf Injektion von Schaf- oder Kuhblut Hämolytine von geringerer Wirksamkeit als die gesunden Vergleichstiere. (Journ. exp. Med. 34. 275—94. 1/9. [12/4.] 1921. Cleveland, Western Reserve Univ.) SCHMIDT.

R. Bieling und S. Isaac, *Experimentelle Untersuchungen über intravitale Hämolyse I. Der Mechanismus der intravitale Hämolyse nach Injektion von hämolytischem Immunsrum*. Injiziert man Mäusen oder Meerschweinchen n. oder hämolytisches Serum, so entwickelt sich ein Shok, zu dessen Symptomen eine starke Anfüllung der Milz mit Blut gehört. Diese Schwellung, die eine 1- bis 4-fache Volumenzunahme des Organs ergeben kann, tritt schon nach wenigen Minuten auf und kann sich bei Meerschweinchen oft mehrere Tage halten. Dieser rote Milztumor entsteht durch Einströmen des Blutes in die Bluträume der Milz. Wurde zur Injektion hämolytisches Serum verwandt, so wandelt sich der rote Milztumor in einen schwarzen. Inzwischen wird der eingespritzte Amboceptor von den roten Blutkörperchen gebunden, sodaß das Plasma völlig hämolysefrei wird. Innerhalb der roten Milzpulpa findet, wie Verss. zeigen, die Komplettierung der Amboceptorzellverb. statt. Dieser Vorgang ist an die lebende Zelle gebunden, läßt sich in Extrakten oder post mortem oder bei nicht mit hämolytischem Serum behandelten Tieren nicht nachweisen. Das Komplement wird also unter dem Reiz der mit Amboceptor beladenen Erythrocyten von den Milzzellen produziert. Der damit einsetzende Blutzerfall färbt das Organ dunkelrot bis schwarzrot, der freiwerdende Blutfarbstoff wird teilweise in Methämoglobin umgewandelt. (Ztschr. f. d. ges. exper. Medizin 25. 1—51. 14/10. [28/6.] 1921. Höchst, Farbwerke; Frankfurt a. M., Med. Univ.-Poliklinik.) SCHMIDT.

J. T. Connell und L. E. Holly, *Die Natur der Hämolytine*. Die für *Streptokokken* und *B. megatherium* charakteristischen ungesättigten Fettsäuren bzw. ihre K- u. Na-Salze liefern hämolytische Fll., wenn man ihre alkoh. Lsgg. in entsprechendem Verhältnis einer Nährbouillon, in der die entsprechenden Bakterien natürliche Hämolytine bilden würden, zusetzt. Die Bouillon läßt sich hierbei nicht durch physiologische NaCl-Lsg. ersetzen (Bedeutung ihrer emulgierenden Stoffe); filtriert man sie durch Berkefeldfilter, so wird die doppelte Menge Fettsäure zur Erreichung der Wrkg. erforderlich. Umgekehrt wird der Effekt der Fettsäuren durch vorherige Emulsion mit Hämoglobin, Casein oder Typhusbacillenprotein gesteigert. Die künstlichen Hämolytine verhalten sich bzgl. Inaktivierungstemp. (annähernd), Adsorption und B. von Antilytinen wie die natürlichen. (Journ. of Bacteriol. 6. 89—102. 1921; Ber. ges. Physiol. 10. 137—38. Ref. DOERR.) SPIEGEL.

R. L. Kahn, *Untersuchungen über Komplementfixierung*. I. Die Art der Kom-



*plementfixierung bei verschiedenen Temperaturen.* Mit gereinigtem Phaseolin und Edestin werden im Kaninchenblut Antigene erzeugt. Es zeigt sich, daß die Komplexbindung abhängig ist von der Konz. der Antikörper im Immuns Serum und daß die Rk. zum größten Teil in der ersten Stde. vor sich geht; nach 4 Stdn. ist sie bei der Temp. des Eisschranks beendet. Durchschnittlich ist die Geschwindigkeit der Bindung unabhängig von der Temp., gleich bei 8—12°, 18—20° und 37°. (Journ. exp. Med. 34. 217—30. 1/9. [1/4.] 1921. LANSING, Lab. of Michigan Dep. of Health.)  
SCHMIDT.

**Russel L. Cecil und Gustav I. Steffen, Untersuchungen über Immunität gegen Pneumokokken. I. Aktive Immunisierung von Affen gegen den Pneumococcus Typ I. Pneumonie mit Pneumococcus-Typ I-Vaccine.** Die Vaccine wurde aus stark virulenten Pneumokokken hergestellt, die durch einstündiges Erhitzen auf 55° abgetötet waren. Geimpft wurden *Macacus rhesus*, *Cebus capucinus* und *Macacus syrichtus*. Verimpft man subcutan drei große Dosen Vaccine oder injiziert man kleinere Dosen intravenös, so tritt vollkommene Immunität gegen Infektion mit demselben Typ auf. (Journ. exp. Med. 34. 245—58. 1/9. [1/4.] 1921. Washington, U. St. Public Health Service.)  
SCHMIDT.

**A. Staub und P. Forgeot, Immunisierende Eigenschaft der durch Alkohol-Äther getöteten Milzbrandbacillen.** Alle früheren Untersucher haben bei ihren Arbeiten über Immunisierung gegen Milzbrand nie das Meerschweinchen als Versuchstier benutzt, weil es als zu empfindlich galt. Vf. ist es gelungen, mit A.-Ä. einen Impfstoff herzustellen (vgl. C. r. soc. de biologie 84. 713; C. 1921. III. 1338), der Meerschweinchen vor der Erkrankung bei experimenteller Infektion schützt, allerdings darf nicht eine tödliche Dosis des asporogenen Milzbrandes verwandt werden. (C. r. soc. de biologie 85. 646—47. 15/9.\* 1921. Paris, Inst. PASTEUR; Lab. milit. de recherches vétér.)  
SCHMIDT.

**B. Bieling, Die praktische Anwendung des Diphtherierinderserums.** Erwiderung auf die Arbeit von KRAUS, CUENCA und SORDELI (Münch. med. Wchschr. 68. 1244; C. 1921. III. 1447). (Münch. med. Wchschr. 68. 1397. 28/10. 1921. Höchster Farbwerke.)  
BOBINSKI.

**J. Reenstierna, Serum gegen den weichen, besonders den Bubonenschanker.** Das von Vf. gegen den Streptobacillus des weichen Schankers fabrizierte Serum übt auf diese Krankheit einen sehr günstigen Einfluß aus. Doch sind mit der Anwendung auch Unzuträglichkeiten verbunden, besonders eine erhöhte Temp. nach der Injektion. (C. r. soc. de biologie 85. 830—32. 5/11. [26/10.\*] 1921. Stockholm, Bakteriolog. Staatslab.; Syphilit. Klin.)  
RAWITZ.

**F. Siemens, Anaphylaxie gegen Hühnerei.** Von KÖNIG (Berl. klin. Wchschr. 58. 1252) als Idiosynkrasie bezeichnete Erscheinungen sind als anaphylaktisches Phänomen aufzufassen, das schon häufiger beobachtet wurde. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1388. 21/11. 1921. Stettin.)  
BOBINSKI.

**B. N. Belaleff, Zur Idiosynkrasie gegen Hühnerei.** Bericht über das V. von Idiosynkrasie gegen Hühnerei (vgl. SIEMENS, Berl. klin. Wchschr. 58. 1388; vorst. Ref.) bei verschiedenen Gliedern mehrerer Generationen im Zusammenhang mit Urticaria und Ekzem. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1388—89. 21/11. 1921. Erkner b. Berlin, Sanatorium „Woltersdorfer Schleuse“.)  
BOBINSKI.

**Raffaele d'Alise, Untersuchungen über die chemische Reaktion des Speichels.** Vf. fand pH = 6,8 — 7,8 bei 10—15°. Von Zusammenhang der Zahnaries mit der Rk. des Speichels kann keine Rede sein, auch Geschlecht, Gravidität, Status lymphaticus und Hyperthyreoidismus zeigten keinen erkennbaren Einfluß. (Arch. di scienze biol. 2. 141—46. 1921. Napoli, Univ., Ist. di fisiol.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 10. 66. Ref. SCHMITZ.)  
SPIEGEL.



**Philipp Ellinger**, *Beiträge zur Theorie der Kolloidreaktionen im Liquor cerebrospinalis*. Um zu entscheiden, welche Eiweißsubstanzen für die Rk. des syphilitischen Liquors mit dem Metallsol (Kollargol, Goldsol) verantwortlich zu machen sind, wurde das Verh. der Liquoren beim Erhitzen untersucht, und zwar einestells in bezug auf die Frage, ob Kollargolrk. und WASSERMANNsche Rk. unter thermischem Einfluß sich gleichsinnig verändern, anderenteils wegen der Möglichkeit, durch die Erhitzung eine Veränderung der in Betracht kommenden Stoffe hervorzurufen. Aus den Ergebnissen der Vers. ist die Frage, ob die im syphilitischen Liquor vorhandenen kolloidfällenden Stoffe einem ätiologisch-charakteristischen Vorgang ihre Entstehung verdanken, oder ob es sich dabei um eine Verschiebung des relativen Mengenverhältnisses zwischen Globulin und Albumin, bezw. um eine physikalische Strukturveränderung der Eiweißstoffe handelt, nicht ohne weiteres zu entscheiden. Während der Parallelismus zwischen Kollargolrk. und Wassermannrk. in ersterem Sinne spricht, erscheint es doch möglich, daß es sich bei der positiven Kolloidrk. um eine Veränderung der Eiweißstoffe im Liquor handelt, wofür nämlich die Verss. mit den aus Serum getrennten Eiweißfraktionen sprechen. Es wäre dann anzunehmen, daß bei einem Vorherrschenden labiler und leicht alterierbarer Eiweißkomponenten im Liquor die Kolloidrk. den für Lues charakteristischen Typus aufweist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 245—65. 22/10. [3/8.] 1921. Heidelberg, Inst. f. exper. Krebsforschung.) GUGGENHEIM.

**Nathan B. Eddy**, *Die innere Sekretion der Milz*. (Vgl. DOWNS u. EDDY, Amer. Journ. Physiol. 51. 279; C. 1921. I. 58.) Die Abnahme der Leukocyten nach subcutaner Injektion getrockneten Milzpulvers ist keine spezifische Wrkg. der Milz, sondern eine Eiweißwrkg. Bei Verwendung von durch A. eiweißfrei gemachten Präparaten fand sich kurzdauernde Leukocytenzunahme, dagegen viel deutlichere und anhaltendere Abnahme der Erythrocyten. Ähnliche Befunde gaben frische Extrakte von Katzen- und Hundemilz, bei höherer Dosis pro kg Körpergewicht nahm die Wrkg. nicht ganz progressiv zu. Im Reagensglas übt Milzextrakt, nicht aber Muskelextrakt, hämolytische Wrkg. aus. Das Knochenmark antwortet auf die Injektion mit erhöhter B. von Erythrocyten, so daß nach einigen Tagen die Zahlen höher als vorher sind. Bei alle 2 Stdn. wiederholter Injektion findet sich späterhin keine Abnahme der Erythrocyten mehr, sondern Hebung über den ursprünglichen Stand. Es wird aus diesen Ergebnissen auf eine innere Sekretion der Milz geschlossen, die wahrscheinlich die Resistenz der Erythrocyten vermindert und, vielleicht nach einer Modifikation durch die Leber, stimulierend auf die Erythropoese im Knochenmark wirkt. (Endocrinology 5. 461—75. 1921; Ber. ges. Physiol. 10. 77. Ref. GROLL.) SPIEGEL.

## F. Bibliographie.

- Calvert, G. T.**, The manufacture of sulphate of ammonia and crude ammonia. 2. edition. London 1921. 8. 166 pg. w. about 100 illustrations. (9 s.)
- Cazeneuve, P., et Morel, A.**, Résumé du cours de chimie analytique. 2. édition. Paris 1921. 8. 432 pg. (Fr. 25.)
- Clark, W. M.**, The determination of hydrogen ions. Baltimore 1921. 8. 318 pg. w. illustrations. (Doll. 5.)
- Cushman, A. S.**, Chemistry and civilization. Edinburgh 1921. 8. (15 s.)
- Fischer, M. H., and others**, Soaps and proteins, their colloid chemistry in theory and practice. New York 1921. 8. (Doll. 4.)
- Guenez, E.**, Métaux précieux. Garantie. Paris (Man. prat. d'anal. chim.) 1921. 8. (Fr. 25.)