

# Chemisches Zentralblatt.

1922 Band I.

Nr. 11.

15. März.

(Wiss. Tell.)

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Erich Baisch, *Über Isotopie*. Nachtrag zur Abhandlung gleichen Titels (Ztschr. f. angew. Chem. 34. 525; C. 1922. I. 2). Vf. veröffentlicht eine Mitteilung von LORENZ, nach der es gelungen ist, durch Diffusion in einer Tonzelle von  $HCl$  einen Teil geringerer D. abzuspalten. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 35. 20/1.) JUNG.

Erwin Schrödinger, *Isotopie und Gibbsches Paradoxon*. Darlegung eines Gedankenexperiments in einem genügend ausgedehnten homogenen Schwerefeld, wodurch — bei einem endlichen Unterschied im Mol.-Gew. — die Vermischung zweier Gase isotherm-reversibel ausgeführt werden kann, so daß der entsprechende Arbeitsbetrag gewonnen wird. Letzterer ergibt sich aus der reversiblen Durchmischung bei konstantem Volumen zu  $R T \ln 2$  (auf Kosten der Umgebungswärme). (Ztschr. f. Physik 5. 163—66. 1921.) SWINNE.\*

B. W. Clack, *Der Diffusionskoeffizient einiger gesättigter Lösungen*. Vf. bestimmte das Diffusionsvermögen gesätt. Lsgg. von  $KCl$ ,  $NaCl$  und  $KNO_3$  bei  $18^\circ$  und fand seine früheren Beobachtungen (Philos. Magazine [6.] 16. 863; C. 1909. I. 331) bestätigt. (Nature 107. 445; Physik. Ber. 2. 1034. Referent VALENTINER.) PFL.

E. F. Burton und G. C. Bell, *Bemerkung über die Liesegangschen Ringe in einem gedehnten Gel*. Bereitet man die zur Hervorbringung der LIESEGANGSchen Ringe dienende, mit  $K_2CrO_4$  getränkte Gelatineschicht statt auf einer Glasplatte auf einer dünnen Gummiplatte aus und streckt diese in einer bestimmten Richtung, so bilden sich beim Zusatz eines Tropfens  $AgNO_3$ -Lsg. um diesen ellipsenförmige Niederschlagsstreifen, bei denen die große Achse mit der Richtung des Zugs zusammenfällt. (Journ. Physical. Chem. 25. 526. Oktober 1921.) BÖTTGER.

Stéfan Procopiu, *Über die durch Bewegung einer Elektrode gegen den Elektrolyten erzeugte elektromotorische Kraft*. Vf. hat die schon von anderer Seite gemachte Beobachtung, daß die Bewegung einer Elektrode in einer galvanischen Kette die EK. derselben ändert (PIONCHON, C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 47. 154. 865; C. 1911. II. 504. 1912. II. 1897) zum Gegenstande einer eingehenden experimentellen und theoretischen Unters. gemacht. Bewegt man in einem Daniellelement die Kupfer- oder die Zinkelektrode, so werden in beiden Fällen die Metalle um einige Hundertstel bis Tausendstel Volt positiver, ein Effekt, der nach Unterbrechung der Bewegung in 10—15 Min. wieder zum Ruhewerte abklingt. Diese Erscheinung ist eine ganz allgemeine; sie tritt auch auf, wenn die Elektroden aus demselben Metall bestehen, die in denselben Elektrolyten tauchen. Nach der Annahme des Vfs. liegt die Erklärung in dem Umstande, daß im Ruhezustande in der Nachbarschaft des Metalls eine andere Ionenkonzentration herrscht als im übrigen Teile der Fl., so daß sich bei Herst. des Gleichgewichts an einer Elektrode infolge Durchmischung, die EK. im Sinne der NERNSTschen Formel ändert. Dementsprechend kann man das Verhältnis der beiden Konz. berechnen, wenn man das „Bewegungspotential“ kennt. Ein solches Potential zeigen die Metalle gegen Elektrolyten jeder Art auch gegen dest. W. und Säuren. Sinn und Größe der Bewegungs-EK. hängt, dabei in jedem Falle allein vom Lösungsdrucke des Metalls, bezw. dem osmotischen Drucke der Metallionen in der Lsg. ab. Als allgemeine Regel ergibt sich, daß alle Metalle bei der Bewegung in ihren Salzlsgg. positiver werden und daß die Be-



wegungsspannung um so höher ist, je unedler das Metall ist. Die folgende Tabelle gibt diese Beziehung wieder:

Hg, HgNO <sub>3</sub> . . . . .	+0,0004 Volt	Ni, NiSO <sub>4</sub> . . . . .	+0,0320 Volt
Ag, AgNO <sub>3</sub> . . . . .	+0,0006 „	Al, Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	+0,0840 „
Cu, CuSO <sub>4</sub> . . . . .	+0,0010 „	Zn, ZnSO <sub>4</sub> . . . . .	+0,0400 „
Pb, PbNO <sub>3</sub> . . . . .	+0,0020 „		

Für *Wasserstoffionen*, d. h. für W. und Säuren ergibt sich, daß die gegenüber Wasserstoff edleren Metalle, Pt, Ag, Hg, Cu bei Bewegung in dest. W., in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub> negativ die unedleren, Ni, Fe, Zn, positiv werden und daß die Bewegungsspannung um so größer wird, je weiter das Metall in der Spannungsreihe vom Wasserstoff absteht. Vf. erörtert dann weitere Spezialfälle, nämlich die Bewegung im alkal. Medium, ferner in Salzen, mit einem anderen Kation und den Einfluß der Polarisation. — Die Theorie des Vfs., die eine Übergangsschicht (*couche de passage*) um das Metall herum annimmt, läßt voraussehen, daß diese Schicht, die das Ergebnis des elektrochem. Gleichgewichts zwischen den vom Metall in die Lsg. entsandten und den in der Lsg. befindlichen Kationen darstellt, im Falle der unedleren Metalle Zn, Al, Fe, Pb, Ni in W. und Säuren verdünnter sein muß, als der Rest des Elektrolyten; ebenso im Falle der Metalle überhaupt in der Lsg. ihrer Salze. Umgekehrt aber ist sie konzentrierter im Falle der edleren Metalle Pt, Hg, Ag, Cu in W. u. Säuren u. bei allen Metallen im alkal. Elektrolyten.

Ganz allgemein ergibt sich, daß jede Ursache, die, wie die Bewegung, diese Schicht aufhebt, eine gleiche Wrkg. auf die EK. haben muß. Dies gilt z. B. auch für die Wrkg. der Belichtung einer Elektrode, bei der infolge Elektronenemission je nach dem positiven oder negativen Charakter des betreffenden Metalls die Grenzschicht entweder konzentrierter oder verdünnter werden kann. Schließlich besteht auch, wie Vf. zeigt, eine Beziehung zwischen der Bewegungsspannung u. dem elektrischen Widerstande eines Elektrolyten, der eine Änderung erfährt, wenn man vom Ruhezustand zur bewegten Fl. übergeht. Die Verss. des Vfs. mit Zinkelektroden und W. oder NaOH zeigen diesen Effekt, haben aber vorläufig wegen der die Messungen stark beeinflussenden Polarisation, nur qualitativen Wert. (Journ. de Chim. physique 19. 121—34. 15/7. [13/3.] 1921. Bukarest, Instit. Electro-techn. de l'Université.)

R. J. MEYER.

S.-P.-L. Sørensen, Margarethe Sørensen und K. Linderström-Lang, *Über den „Salzrirtum“, welcher der Chinhydronelektrode anhaftet.* (Vgl. Ann. de Chimie [9] 15. 111; C. 1921. III. 1009.) Da die *Chinhydronelektrode* einen sehr geringen H<sub>2</sub>-Druck hat, wurde mit dieser Elektrode statt mit einer gewöhnlichen H<sub>2</sub>-Elektrode eine Reihe von Verss. über die Löslichkeit von Säuren in W. u. über verschiedene H<sup>+</sup>-Konz. in Salzsgg. ausgeführt. Für eine Kontrollmethode wurde die gewöhnliche H<sub>2</sub>-Elektrode benutzt. Dabei wurde festgestellt, daß die Resultate beider Methoden bei Legg., die kein oder nur wenig Salz enthalten, übereinstimmen, daß sie nicht übereinstimmen bei konz. Salzsgg., also ein „Salzrirtum“ entsteht. Schon eine n. Salzlg. verursacht eine Differenz von 2 bis 3 Millivolt. Für die Unterss. wurde ein Element Pt—H, 0,01 n. HCl—0,01-n. HCl—0,01-n. HCl Chinhydronelektrode, Pt angewandt. Hierbei ist — wie bei dem n. H<sub>2</sub>-Element mit einem H<sub>2</sub>-Druck von einer Atmosphäre trockenem H<sub>2</sub> —  $\pi = 0,7044$  Volt. — Die Resultate der Messungen sind in einer Tabelle zusammengestellt; daraus geht hervor, daß  $\pi$  sich mit zunehmender Salzkonz. vermindert. Als Erklärung geben Vf. an, daß ein Salzzusatz die beiden Komponenten des Chinhydronelements so beeinflusst, daß ihre Aktivität dadurch vergrößert wird. Beweis dafür: Es wird nach dem Massenwirkungsgesetz durch Einsetzung eines *Aktivitätskoeffizienten f* die Gleichung:

$$a_{H_2} = K \frac{f_{Hydrochlorion}}{f_{Chinon}}$$

abgeleitet. Die Resultate der Löslichkeitsmessungen sind in einer Tabelle angegeben. Daraus läßt sich nach einer von der BILLMANNschen Gleichung:

$$\pi = K (\log P_{H_2} + \log P_Q)$$

abgeleiteten Gleichung:  $\pi = \pi_0 K \log \frac{f_{\text{Hydrochinon}}}{f_{\text{Chinon}}}$  errechnen. Diese errechneten

$\pi$ -Werte stimmen bis auf kleine Abweichungen mit den experimentell ermittelten überein. — Für eine Chinon-Hydrochinonelektrode wurde eine entsprechende

Gleichung:  $\pi = \pi_0 + K \log \frac{C_{\text{Hydrochinon}}}{C_{\text{Chinon}}} + K \log \frac{f_{\text{Hydrochinon}}}{f_{\text{Chinon}}}$  abgeleitet. Wird

der undissoziierte Anteil des Chinhydrons  $u$ , die Gesamtkonz. des Chinons  $A$  und die Gesamtkonz. des Hydrochinons  $B$  berücksichtigt, so wird die Gleichung:

$$AB + u(A + B) = k_2 u \cdot F + u^2$$

erhalten. Hieraus ist die Größe  $k_2 F$  für eine Reihe von Lsgg. auf Grund experimenteller Verss. ermittelt; sie ist für die verschiedenen Lsgg. immer konstant und = 0,263. Dabei ist  $k_2 = 0,263$  und  $F = 1$ . Ebenso wurde der Wert  $u$  bestimmt. Aus der Gleichung:

$$\pi = \pi_0 + K \log \frac{C_{\text{Hydrochinon}}}{C_{\text{Chinon}}} + K \log \frac{f_{\text{Hydrochinon}}}{f_{\text{Chinon}}}$$

und den experimentell ermittelten Werten ergibt sich eine gute Übereinstimmung für  $\pi$ . Nach weiteren Verss. ist es gelungen, eine Elektrode herzustellen, die frei ist von dem „Salzrirtum“ (Tabellen über Chinhydronelektroden ohne Salzrirtum). Vff. geben noch lange Ausführungen über den Grad der Präzision der angewandten Titrationsmethoden und über die Reinheit der angewandten Substanzen. (Ann. de Chimie [9] 16. 283—320. Nov.-Dez. [März] 1921.)

GERLACH.

Einar Billmann und Hakon Lund, *Über die Chinhydronelektrode.* (Vgl. SÖRENSEN usw., Ann. de Chimie [9] 16. 283; vorst. Ref.) Das Potential eines Elements vom Typus Pt | Chinhydronelektrolyt,  $H_2$  | Pt ist ein Maß der Affinität der elektromotorischen Rk., die hier in einer Hydrogenierung des Chinons zu Hydrochinon besteht. Die Rk. geht zwischen den gelösten Stoffen vor sich u. ist nicht unabhängig von dem Lösungsm. Läßt man die elektromotorische Rk. zwischen nicht gelösten Stoffen verlaufen, so erhält man konstante Potentiale, die vom Lösungsm. unabhängig sind. Die Verss. gehen darauf hinaus, Elektroden mit gesätt. Chinon-Hydrochinonlsgg. herzustellen. Vff. geben eine genaue Beschreibung und Abb. über die Form der Elektrodengefäße. — Die Chinon-Chinhydronelektrode Pt | Chinon-Hydrochinon, Elektrolyte,  $H_2$  | Pt ist positiv gegen eine

nicht gel.

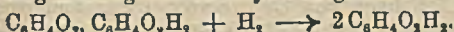
H-Elektrode. Die elektromotorische Rk. zwischen den zwei festen Stoffen geht nach der Gleichung:  $2C_6H_4O_2 + H_2 \rightarrow C_6H_4O_2 + C_6H_4O_2H_2$ . Die hiermit gemessenen Spannungen weichen von einem Mittelwert  $\pi_1 = 0,7562$  Volt um  $\pm 0,0002$  Volt ab.

Die  $[H]$  einer Lsg. wird aus  $\pi_1$  berechnet nach:  $p_{H_2} = \frac{0,4183 - \pi_1}{0,0577}$ . Die

Hydro-Chinhydronelektrode Pt | Hydrochinon, Chinon, Elektrolyte,  $H_2$  | Pt

nicht gel.

beruht auf einer Hydrogenierung des Chinhydrons gemäß:



Die Werte, die in HCl, NaCl und  $H_2SO_4$  von verschiedenen Konz. bestimmt wurden, haben einen Mittelwert von  $\pi_2 = 0,6179$  Volt mit  $\pm$  Abweichungen von einigen Zehnteln Millivolt. Die beiden Elektroden geben in ihren Spannungen eine fast konstante Differenz von  $\pi_1 - \pi_2 = 0,1383$  Volt. Sie erklärt sich aus den verschiedenen Affinitäten von Chinon und Hydrochinon. Für die Rk. eines Moleküls Chinon u. eines Moleküls Hydrochinon hat die Affinität einen Wert von 3,18 Cal.,



welcher der Differenz von  $\pi_1 - \pi_2$  entspricht. (Ann. de Chimie [9] 16. 321–40. Nov.-Dez. [Juni] 1921. Kopenhagen, Chem. Lab. der Univ.) GERLACH.

G. Trümpler, *Zur Kenntnis des elektromotorischen Verhaltens von Metallverbindungen mit Elektronenleitung*. Vf. findet in Erweiterung eines von HABER (Ann. der Physik [4] 26. 927; C. 1908. II. 1226) für Elektrolyte aufgestellten Satzes, daß metallisch oder gemischt leitende binäre Verb. mit ihrer metallischen Komponente als Zuleitung kombiniert, gegen diese in einer an der Verb. gesättigten Lsg., die außerdem noch ein anderes Salz des betreffenden Metalles enthalten kann, die Spannung 0 besitzen, wenn sie gegen Metall und Lsg. stabil sind. Diese Beziehung wird bestätigt an dem metallisch leitenden CuJ u. PbS, dem gemischt leitenden Ag<sub>2</sub>S (TUBANDT, EGGERT und SCHIPPE, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 1; C. 1921. III. 582) und an Cu<sub>2</sub>S. Die Elektroden wurden gegen  $\frac{1}{10}$ -n. Kalomel-elektrode gemessen. PbS-Mineralien zeigten wechselnde Potentiale, umgeschmolzenes PbS konstant das des Pb. Für die Passivität des PbS werden zwei Ursachen angegeben, die Hydrolyse der Oberfläche und ein Gehalt an überschüssigem S. Beide Ursachen werden beseitigt durch Behandeln des PbS mit 2-n. Na<sub>2</sub>S Lsg., das schon nach wenigen Minuten zur vollen Aktivität führt. Das Potential des passiven PbS ist trotz seiner anderen Lage in etwa demselben Maße wie das des Pb von der Bleionenkonz. der Lsg. abhängig. Cu<sub>2</sub>S wird von CuSO<sub>4</sub>-Lsg. oxydiert, CuS von einer mit Cu-Metall im Gleichgewicht befindlichen (CuSO<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)-Lsg. reduziert. In der Gleichgewichtslsg. hat die Cu/Cu<sub>2</sub>S-Elektrode das gleiche Potential wie Cu selbst. In ausführlicher Diskussion kommt Vf. zu dem Resultat, daß festes Cu<sub>2</sub>S ein elektrolytischer Leiter ist, wahrscheinlich mit einer sehr kleinen metallischen Komponente der Leitfähigkeit.

Metallisch, gemischt u. elektrolytisch leitende Verb. unterscheiden sich durch ihr elektromotorisches Verb. gegen eine von ihnen gesätt. Lsg., die den negativen Bestandteil als Ion und in freier Form gel. enthält. Das Potential rein elektrolytisch leitender Verb., kombiniert mit dem zugehörigen Metall als Zuleitung, ist in solchen Lsgg. nur von den Ionenkonz., nicht von der des freien Metalloids abhängig. Das wird bestätigt an der Kette Ag/AgBr fest/KBr-Lsg., gesättigt mit Br<sub>2</sub>/Pt und der entsprechenden AgJ-Kette, deren EK. der Affinität der B. des Salzes aus festem Metall und gel. Metalloid entspricht. Metallisch leitende Verb. müssen, Stabilität vorausgesetzt, in obiger Kombination und Lsg. aus thermodynamischen Gründen dasselbe Potential wie eine indifferente metallische Elektrode haben. Dementsprechend hat die Pb/PbS Elektrode in einer Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>-Lsg. ( $x \geq 1$ ) dasselbe Potential wie Pt. Denselben Wert zeigt auch das Pb Potential. Vf. schließt daraus nach ausführlicher Erörterung der an den Elektroden sich ausbildenden Gleichgewichte, daß Pb in Sulfidlsgg. völlig passiv ist. Damit wird die Best. der Löslichkeit von PbS aus Potentialmessungen am Pb von KNOX (Trans. Faraday Soc. IV. 30 [1908]) hinfällig. Aus der Löslichkeit des PbS in HCl ergibt sich das Löslichkeitsprod.  $[Pb^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 5 \cdot 10^{-29}$  (KNOX  $2,6 \cdot 10^{-28}$ ). Die Messungen an FeS u. CuS führen ebenfalls zu dem für metallische Leitung typischen Resultat, doch ist CuS nur in einer mit S gesätt. Na<sub>2</sub>S-Lsg. stabil, in reiner Na<sub>2</sub>S-Lsg. wird es zu Cu<sub>2</sub>S reduziert. Die Messung von Kupferpotentialen in Na<sub>2</sub>S-Lsg. liefert demnach nicht die Löslichkeit von CuS (KNOX, l. c.), sondern die von Cu<sub>2</sub>S. Das Löslichkeitsprod. berechnet sich zu  $[Cu^{2+}]^2 \cdot [S^{2-}] = 2 \cdot 10^{-47}$ . Gemischt leitende Verb. weisen kompliziertere Verhältnisse auf. Ag<sub>2</sub>S in Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>-Lsg. liefert ein Potential zwischen dem der reinen metallischen Komponente Ag u. dem Potential des S an einer Pt-Elektrode. Diese Potentiallage wird als Charakteristikum gemischter Leiter betrachtet.

Aus der Abhängigkeit des Potentials metallisch leitender Verb. von dem Gehalt der Lsg. an dem freien Metalloid schließt Vf., daß bei metallisch leitenden



Verbb. die Gitterpunkte der Krystalle nicht von Ionen, sondern von neutralen Atomgruppen besetzt sind. Dann ist das Dissoziationsgleichgewicht der Verbb. durch das Prod.  $Me \cdot An = konst.$  bestimmt [ $Me = Metall$ ,  $An = neutrale metalloide Komponente$ ], und die aktive  $M$ . des  $Me$  u. damit das Normalpotential hinsichtlich des Gleichgewichts  $Me/Me\text{-Ion}$  ist von der Konz. des freien  $An$  in Lag. abhängig. Ist die Konz. des  $An$  verschwindend klein, haben wir den elektrolytischen Lösungsdruck des freien Metalls; ist  $[An]$  groß, wird die Elektrode bzgl. des Gleichgewichts  $Me/Me\text{-Ion}$  inaktiv. (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 9—56. 25/10. [6/8.] 1921. Zürich, Techn. Hochsch.)

WOHL.

A. Benrath und K. Drekopf, *Über die elektrische Leitfähigkeit von Salzen und Salzgemischen*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 96 474; C. 1921. III. 915.) Es wird an einer größeren Reihe von Beispielen gezeigt, daß die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit  $K$  fester reiner Salze und Salzverbb. von der Temp.  $T$  für weite Intervalle durch die Formel  $\log K = a + b/T$  wiedergegeben wird. Die Formel von TUBANDT u. LORENZ  $\log K = c - d/T$  stimmt mit der Erfahrung im allgemeinen schlechter überein. Vf. leiten eine Formel von der Form ihrer empirischen Gleichung aus einfachen Annahmen ohne Berücksichtigung der Viscosität theoretisch ab. Für  $T = 0$  gibt die Gleichung im Widerspruch zum NERNSTschen Theorem eine endliche Leitfähigkeit. Eine quantentheoretische Modifizierung der Gleichung liefert kein brauchbares Ergebnis.

Die spezifische Leitfähigkeit der gepulverten, gepreßten und gesinterten Gemische  $K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ ,  $K_2SO_4 \cdot Si_2SO_4$  u.  $K_2SO_4 \cdot KF$  wird für einen großen Temperaturbereich in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis experimentell bestimmt. Die Leitfähigkeitsisothermen lassen sich nur zum kleinsten Teil aus den Zustandsdiagrammen ableiten. Sicher ist nur, daß die Punkte, bei denen ein Eutektikum auftritt, ausgezeichnete Punkte im Leitfähigkeitsdiagramm sind. Die obige Formel für  $K$  läßt sich im allgemeinen auf Salzgemische und Mischkrystalle nicht anwenden. (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 57—70. 25/10. [8/8.] 1921. Bonn, Chem. Inst. d. Univ.)

WOHL.

A. Günther-Schulze, *Die Ermittlung der Durchmesser elektrolytischer Ionen mit Hilfe von Kapazitätsmessungen*. Es wird die Annahme diskutiert, daß eine an der Luft trocken polierte Tantaloberfläche mit nur einer einzigen Schicht Sauerstoffionen lückenlos überzogen ist. Taucht man eine solche Oberfläche unter gleichzeitiger negativer Polarisation in einen Elektrolyten (vgl. auch Ztschr. f. Physik 6. 237; nachst. Ref.), so verhindert die negative Polarisation ein Dickerwerden der Sauerstoffionenschicht. Diese bildet dann das Dielektrikum eines Kondensators, dessen Belegungen das Ta-Metall und der Elektrolyt sind. Bei Annahme einer einzigen Sauerstoffschicht auf dem Ta ist der Abstand der „Belegungen“ dieses Kondensators = Durchmesser des Sauerstoffions + Radius des elektrolytischen Ions, da dessen Ladung in seinem Mittelpunkt liegt. Infolgedessen steigt der Abstand der Belegungen, nimmt die Kapazität ab, wenn man von kleineren zu größeren Kationen, von H zu Cs übergeht. Für Li ergeben die Messungen, daß es wahrscheinlich 3 Mol. Krystallwasser bei seiner Anlagerung an die dielektrische Schicht festhält und dadurch verdickt erscheint. Werden einem Elektrolyten mit großem Kation Spuren eines Elektrolyten mit kleinem Kation zugesetzt, so nimmt der „Abstand der Belegungen“ ab, weil das kleinere Kation das größere an der dielektrischen Schicht verdrängt. (Ztschr. f. Physik 6. 229—36. 1921.) GÜNTHER-SCHULZE.\*

A. Günther-Schulze, *Beiträge zur elektrolytischen Ventilwirkung*. II. *Die Polarisationskapazität des Tantals* (vgl. vorst. Ref.). Taucht man einen frisch polierten Tantalstab in einen Elektrolyten, so bildet die stets auf dem Ta vorhandene äußerst dünne Oxydschicht das Dielektrikum eines Kondensators, dessen Kapazität sich in der Wechselstrombrücke messen läßt. Wird das Ta negativ



polarisiert, und ist die zur Messung verwandte Wechselfpannung klein gegen die polarisierende Spannung, so ist die Kapazität von der polarisierenden Spannung unabhängig und auch zeitlich konstant, sofern die polarisierende Spannung größer als 0,5 Volt ist. Bei der polarisierenden Spannung Null dagegen nimmt die Kapazität mit der Dauer der Einschaltung beträchtlich zu. Die Unters. des Einflusses der Alkali- und Wasserstoffkationen auf die Kapazität ergibt die größte Kapazität für Wasserstoffkationen, die kleinste für die Kationen des Rb und Cs. Bei Mischung von Elektrolyten mit K- und H-Kationen bewirken bereits Spuren von H-Kationen eine starke Zunahme der Kapazität. Mit der Temp. nimmt die Kapazität stark zu. Bei positiver Polarisation ergeben sich dickere, mit der Höhe der Polarisation steigende Oxydschichten, die den Übergang zu den bei der elektrolytischen Ventilwrkg. beobachteten Schichten bilden. (Ztschr. f. Physik 6. 237 bis 247. 1921.)  
GÜNTHER-SCHULZE.\*

**K. Glimme und J. Koenigsberger**, *Stoßstrahlen und Ionisation bei H-Kanalstrahlen*. Vf. kommen zu dem Ergebnis, daß die Abhängigkeit der Ionisierung durch Kanalstrahlen von Druck und Geschwindigkeit wegen der begleitenden Stoßstrahlen nicht genau bestimmbar ist. (Ztschr. f. Physik 6. 276—97. 1921; ausführl. Ref. vgl. Physik. Ber. 2. 1350—51. Ref. BAERWALD.)  
PFLÜCKE.

**L. S. Palmer**, *Die Wirkung von Verunreinigungen auf das Ionisationspotential in Glühkathodenröhren*. Ziel der Arbeit ist, die Ursachen festzustellen, weshalb die Ionisierungsspannung von He bei der Unters. mittels einer Glühkathodenröhre zu klein erhalten wurde. Das Gitter wird auf gleichbleibendem, schwach positivem Potential gehalten und Gitter- und Anodenstrom ( $i$  und  $I$ ) als Funktionen der Anodenspannung gemessen. Bei einer „harten“ Röhre steigt  $I$  von 0 allmählich zur Sättigung an und bleibt dann fast unveränderlich, während  $i$  sich umgekehrt verhält, da  $i + I = \text{konst. Gasgehalt}$  verändert diesen normalen Verlauf: Die  $i$ -Kurve macht Ecken, sowohl nach oben wie nach unten und zeigt einen deutlichen Gipfel, während die  $I$ -Linie an denselben Stellen stets nach oben abknickt; Sättigung tritt nicht mehr auf. Diese Ecken sind kennzeichnende Punkte für jedes Gas. Mit ihrer Hilfe kann man die Art des vorhandenen Gases und die Ggw. von Verunreinigungen feststellen. Spuren von Hg-Dampf setzen die Ionisierungsspannung von He bis auf die Resonanzspannung von He herab; bei  $A$  wurde dasselbe gefunden. Änderung des Gasdruckes hat einen ähnlichen Einfluß auf die Kennlinien wie Verunreinigungen. (Radio Rev. 2. 113—25; ausführl. Ref. vgl. Physik. Ber. 2. 1349—50. Ref. MÜHLBRETT.)  
PFLÜCKE.

**J. E. Lilienfeld**, *Zur Elektrizitätsleitung im extremen Vakuum (Eine neue Art des Elektronenübertritts ins Hochvakuum)*. Vf. vertritt auf Grund seiner Beobachtungen und Verss. die Meinung, daß auch im höchsten Vakuum eine selbständige Entladung aufrecht erhalten werden könne, falls der der Anode genügend nahe gegenüberstehende Kathodenteil einen geringen Krümmungsradius aufweist (Schneide oder Spitze). (Leipz. Ber. 72. 31—47. 1920; ausführl. Ref. vgl. Physik. Ber. 2. 1350. Ref. SWINNE.)  
PFLÜCKE.

**D. Reichinstein**, *Ein elektrolytischer Stromverstärkungseffekt, ein neuer elektrolytischer Verdrängungseffekt und der Zusammenhang zwischen Elektrolyse und Elektronenemission im Vakuum. II. Mitteilung* (Nach gemeinsam mit F. Klement ausgeführten Verss) (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 95. 457; C. 1921. I. 430.) Nach Mit. I besteht die Wrkg. schwacher Wechselströme auf Detektoren mit vorgeschalteter Gleichstromquelle in der Verkleinerung der Konz. eines Reaktionsteilnehmers durch den dem Gleichstrom entgegengesetzten Stromstoß des Wechselstromes, wodurch nach dem Verdrängungsprinzip die Reaktionsgeschwindigkeit und mit ihr der Gleichstrom eine Zunahme erfährt. Die Wrkg. der Hochfrequenzströme



auf elektrolytische Zellen ist qualitativ gleich derjenigen bei niedriger Frequenz. Bei Parallelschaltung zwischen Gleichstromquelle u. der Quelle des Wechselstroms läßt sich die Gleichstromzunahme noch für kleine Frequenzen messen, wenn man die Drosselspule durch einen einfachen Stromunterbrecher ersetzt. Bei Verwendung einer gewöhnlichen Schlämilchzelle geht die Gleichstromzunahme in einigen Minuten stark zurück. Zusatz eines Oxydationsmittels, z. B. Chromsäure, gibt bei allen Versuchsanordnungen eine stärkere und zeitlich konstante Gleichstromzunahme. Es weisen allgemein Passivitätvorgänge, z. B. die kathodische Passivität bei der Red. einer mit  $H_2SO_4$  versetzten Chromsäurelsg., bei überlagertem Wechselstrom ein Sinken der Überspannung und eine Verminderung der Gleichstrompolarisation auf und lassen sich somit zu Detektor- und Stromverstärkungswrkgg. ausnutzen. Durch eine Kommutatoranordnung ließ sich zeigen, daß die Abtrennung einer Polarisationszelle von der sie polarisierenden Stromquelle u. ihre Entpolarisierung, bei der darauffolgenden, abermaligen Verb. der Polarisationszelle mit der Stromquelle eine Gleichstromzunahme verursacht, die vielmal größer sein kann als der Entpolarisierungsstrom. Dieses Resultat wird als Grundphänomen der Verss. mit Wechselstrom betrachtet. Durch Chromsäurezusatz zur  $H_2SO_4$  kam Vf. bis zu einer 200-fachen Verstärkung. Mit wachsendem Entpolarisierungsstrom sinkt das Verstärkungsverhältnis. Verss. mit einer hochevakuierten Elektronenröhre in der Kommutatoranordnung sprechen dafür, daß bei Aufhebung der Polarisation die Entstehung von Kathodenstrahlen bei k. Elektroden u. niedriger Spannung möglich ist. (Ztschr. f. physik. Ch 99. 275—89. 17/11. [1.9.] 1921.) WOHL.

J. S. Townsend und V. A. Bailey, *Die Bewegung von Elektronen in Gasen.* (Vgl. TOWNSEND u. TIZARD, Proc. Royal Soc. London Serie A. 88. 236; C. 1913. II. 647.) Vf. färbten nach den früher beschriebenen Methoden. Sie ergänzen ihre früheren Verss. durch eine Anzahl von Messungen betreffend die Bewegung von Elektronen in  $H_2$ ,  $N_2$  und  $O_2$  in Bereichen angewandter elektrischer Kräfte und Drucke, wie sie früher für Luft benutzt worden sind. Vf. berechnen aus ihren Verss. die mittlere freie Weglänge für Zusammenstöße von Elektronen mit Molekülen und die Zentraldistanz zwischen Molekül und Elektron im Augenblicke des Zusammenstoßes. Ist die Elektronengeschwindigkeit die zehnfache der mittleren Molekulargeschwindigkeit bei der betreffenden Temp., so verliert das Elektron 2 bis 3% seiner Energie bei dem einzelnen Zusammenstoß. Die freie Weglänge geht in die Rechnung nicht ein, so daß das Resultat unabhängig von den dem Molekül zugeschriebenen Molekulardimensionen wird. Vf. betrachten den Energieübergang vom Elektron auf das Molekül vom Standpunkt der Quantentheorie. Die Elektronengeschwindigkeit muß dazu ausreichen, um für die kleinste Schwingungszahl, die die Substanz zu absorbieren vermag, den Betrag des PLANCKSchen Energiequantums zu ergeben. Substanzen mit sehr langwelligen Absorptionsgebieten werden daher den Übergang von Energie aus dem Elektron auf das Molekül erleichtern, d. h. die Ionisation befördern. Das bestätigt sich insofern, als Ionisation weit schwerer in den stark diathermanen Gasen  $H_2$  u.  $N_2$  als den wenig diathermanen Substanzen  $H_2O$  und  $CO_2$  eintritt. (Philos. Magazine [6] 42. 873—91. Dezember 1921. Oxford.) BYK.

Edwin H. Hall, *Thermoelektrische Wirkung und Wärmeleitung in Metallen: eine Zusammenfassung.* Überblick über frühere Veröffentlichungen (vgl. Proc. National Acad. Sc. Washington 7. 62; C. 1921. III. 1452). Tabellarisch werden die Werte von sechs Konstanten, die für die Größe des *Thomsoneffektes*, des *Wärmeleitvermögens* und des *Peltiereffektes* (gegen Bi) in Betracht kommen, für folgende Metalle und Legierungen gegeben: *Al, Bi, Co, Cu, Au, Fe, Mg, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Tl, Sn, Wo, Zn, Konstantan* und *Manganin*. Für dieselben Metalle werden auch berechnet: das Verhältnis  $\gamma$  der Zahl der freien Elektronen zur Zahl



der Atome, einschließlich der positiven Ionen im Metall bei  $0^\circ$ , die Werte des Potentialgradienten  $[d(P + Pa)/dT]$  für die assoziierten Elektronen bei  $0$  und  $100^\circ$ , die Werte des Ionisationspotentials, in Volt, in den Metallen bei  $0^\circ$  und bei  $2727^\circ$ , die Beträge der von den freien Ionen und durch den Ionisationsvorgang beim Erhitzen von 1 ccm des Metalls um  $1^\circ$  in der Gegend von  $0^\circ$  absorbierten Wärme, und die Wärmekapazität der Metalle pro ccm. (Proc. National Acad. Sc. Washington 7. 98—107. März 1921. HARVARD Univ.) BUGGE.

Fritz Weigert, *Zur Photochemie der photographischen Trockenplatte*. EGGERT und NODDACK (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1921. 631; G. 1922. I. 169) sind trotz stark abweichender experimenteller Ergebnisse ebenso wie Vf (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1921. 641; G. 1922. I. 4) zu einer Bestätigung des photochemischen Äquivalentgesetzes von EINSTEIN gelangt. Vf. stellt Verss. mit dem von EGGERT u. NODDACK benutzten Material, Agfa-Bromsilberplatten, an und findet für die Absorption im Violett ( $407,8 \mu\mu$ ) an zwei Platten den 7-, bezw. 20-fachen Wert. Dadurch würde die Bestätigung des EINSTEINschen Gesetzes an AgBr-Platten hinfällig, und die Auffassung von EGGERT u. NODDACK, daß der primäre photochemische Prozeß in der Abscheidung von metallischem Ag besteht, hypothetisch werden. Als Hauptursache der Diskrepanz gibt Vf. die Unvollkommenheit des von genannten Autoren benutzten Lichtfilters, ammoniakalische Cu-Lsg., an. (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 499—506. 22/12. [22/11.] 1921.) WOHL.

F. P. Slater, *Die Erregung von  $\gamma$ -Strahlung durch  $\alpha$ -Teilchen aus Radiumemanation*. Zur Prüfung der Frage, ob bei Bremsung der  $\alpha$ -Teilchen durch Materie eine durchdringende Strahlung erzeugt wird, muß man eine starke  $\alpha$ -Strahlenquelle benutzen, da jedenfalls nur ein sehr kleiner Teil der  $\alpha$ -Strahlen  $\gamma$ -Strahlung erzeugt. Nur wenn der  $\alpha$ -Strahl unmittelbar in Kernnähe gelangt, kann eine  $\gamma$ -Strahlung der Größenordnung derjenigen aus RaB oder RaC entstehen. Die  $\alpha$ -Strahlenquelle muß selbst frei von einer durchdringenden  $\gamma$ -Strahlung sein, da es sehr schwer ist, zwischen primärer und sekundärer  $\gamma$ -Strahlung zu unterscheiden. Ra-Emanation, die noch frei von akt. Nd. ist, erfüllt diese Bedingung. Da es in ausreichender Menge zugleich wegen seiner Gasform eine sehr geeignete  $\alpha$ -Strahlenquelle ist, so wurde es als solche benutzt. Untersucht man die Wrkg. der emittierten  $\alpha$ -Strahlen auf die in Frage stehenden Substanzen binnen 30 Sekunden, so ist die B. akt. Nd. so gering, daß man von der dadurch hervorgerufenen Strahlung absehen kann. Besondere Vorsichtsmaßregeln wurden ergriffen, um eine etwaige Verschleppung von akt. Nd. aus der Emanation in das Untersuchungsgefäß zu verhindern. Vorsichtshalber wurde ein Leervers. mit Papier als von den  $\alpha$ -Strahlen getroffener Substanz gemacht, weil die darin enthaltenen leichten Atome, wenn überhaupt, so doch nur eine sehr geringe  $\gamma$ -Strahlung abgeben. Von dieser so erhaltenen Strahlung wurde als Nullwert ausgegangen. Die  $\gamma$ -Strahlung wurde mittels einer Ionisationsmethode gemessen. Das Elektroskop befand sich in einer Pb-Hülle zur Absorption zerstreuter Strahlung. Das Pb war mehrere hundert Jahre alt, um seine natürliche, von RaD herrührende Aktivität herabzudrücken. Untersucht wurden Pb, Sn u. Al als Auswahl von Metallen mit sehr verschiedener Ordnungszahl. Die Strahlung aus Pb und Sn ließ sich mit ziemlicher Genauigkeit messen. Für Al war sie so schwach, daß man ihre Natur nicht bestimmen konnte. Die Absorption der in Pb hervorgerufenen Strahlung durch Pb gibt einen konstanten Absorptionskoeffizienten von  $1,8 \text{ cm}^{-1}$ . Sie ist im wesentlichen homogen, wenn auch eine Andeutung für das Bestehen einer weicheren Strahlung daneben vorhanden ist. Ähnlich liegt es bei Sn, dessen Strahlung in Pb einen Absorptionskoeffizienten von  $2,1 \text{ cm}^{-1}$  besitzt, woneben wahrscheinlich eine weichere, schwächere Strahlung ebenfalls vorhanden ist. Um nähere Aufschlüsse über die Natur der  $\gamma$ -Strahlung zu gewinnen, wurde geprüft, ob ihre Richtung wesentlich auf die der ein-



fallenden  $\alpha$ -Teilchen beschränkt war oder ob sie wie die charakterischen Strahlungen eine von der Richtung unabhängige Verteilung besitzt. Das letztere ergibt sich, wenn auch zunächst nur roh, aus den Verss. Nur 1 von 6000 Teilchen dürfte beim Auftreffen auf Pb oder Sn einen  $\gamma$ -Strahl erzeugen. Die Intensität der Strahlung ist unter gleichen Bedingungen bei Pb um etwa 50% größer als bei Sn. Die Untersuchungsmethode für die weicheren Strahlungen war im Prinzip die gleiche wie für die härteren. Füllung des Elektroskops mit  $\text{SO}_2$  erhöht die Wrkg. der weicheren Strahlungen. Die bzgl. der weicheren Strahlungen untersuchten Elemente waren: Pt, Au, Pb, Sn. Die Absorptionskurve für Au, Pt u. Pb ist vom gleichen Typus, der offenbar für Schwermetalle charakteristisch ist. Die beiden Arten von Strahlungen stehen im Charakter den K- und L-Strahlungen der Elemente nahe. Sn als Element von mittlerem At. Gew. liefert eine härtere, eine K-Strahlung. Ein unmittelbarer Vergleich der Intensitäten beider Arten von Strahlungen ist aus experimentellen Gründen zunächst nicht möglich. Die Anstiegskurven zeigen deutlich die Heterogenität der Strahlung aus RaB. (Philos. Magazine [6] 42. 904—23. Dez. [Juni] 1921. Cambridge, CAVENDISH Lab.) BYK.

J. Chadwick und E. S. Bieler, *Die Zusammenstöße von  $\alpha$ -Teilchen mit Wasserstoffkernen*. (Vgl. RUTHERFORD, Philos. Magazine [6] 37. 537; C. 1919. III. 481.) Die Winkelverteilung der von  $\alpha$ -Strahlen erregten schnellen H-Strahlen gestattete darüber zu entscheiden, ob bei der Wechselwrkg. des  $\alpha$ -Teilchens und des H-Kerns das COULOMBSche Abstoßungsgesetz gilt oder nicht. RUTHERFORD hatte bereits gefunden, daß bei Annäherung der beiden Kerne auf  $3,5 \cdot 10^{-13}$  cm das Kraftfeld stärkere Änderungen erleidet, die auf eine unmittelbare Berührung der beiden Kerne hindeuten. Die Versuchsanordnung von RUTHERFORD war indes nur eine vorläufige, und Vf. haben die Verss. mit einer verbesserten Anordnung neu aufgenommen. Zunächst sorgte eine Verbesserung der optischen Anordnung dafür, daß das Zählen der schwachen Scintillationen weit leichter und sicherer wurde. Das benutzte Mikroskop bestand aus einem WATSON-Holoskop-Objektiv mit einem schwachen Okular. Dadurch wurde nicht allein die Helligkeit der Scintillationen erhöht, sondern auch das Gesichtsfeld vergrößert. Man konnte so H-Teilchen mit einer Reichweite von mehr als 2 cm gut zählen. Verss. der vom Vf. vorgenommenen Art können nur eine statistische Rechenschaft von der Zahl der H-Kerne geben, die in verschiedenen Richtungen und mit verschiedenen Geschwindigkeiten durch einen Schwarm von  $\alpha$ -Teilchen bekannter Geschwindigkeit hervorgerufen werden. Findet kein Energieverlust beim Zusammenstoß statt, so haben alle in gleicher Richtung herausgeschleuderten H-Kerne die gleiche Geschwindigkeit. Die Gültigkeit des Energieerhaltungsgesetzes kann durch gleichzeitige Beobachtung der Reichweite und der Richtung der H-Teilchen erhärtet werden. Die Zählung der H-Teilchen innerhalb eines bestimmten Winkels gibt direkt ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes, der die Teilchen gerade in diesen Winkel hineinwirft, und diese Wahrscheinlichkeit wird offenbar von der Struktur des  $\alpha$ -Teilchens und des H-Kernes abhängen. Vf. geben das Winkelverteilungsgesetz für den Fall an, daß die beiden Kerne als Punktladungen betrachtet werden dürfen. Die bereits von RUTHERFORD konstatierte Abweichung des Verss. gegenüber der Auffassung als Punktladung (Abweichung vom COULOMBSchen Gesetz) wird auf den He-Kern geschoben, der nach üblicher Anschauung ein kompliziertes Gebilde aus 4 H-Kernen und zwei Elektronen ist, während der H-Kern selbst vorderhand als reine Punktladung betrachtet wird. Es wird durch den Verss. eine Beziehung zwischen den drei Größen  $\vartheta$ , Winkel des H-Kernes mit der Richtung des  $\alpha$ -Strahls,  $n$ , Zahl der H-Kerne innerhalb dieses Winkels und  $V$ , der Geschwindigkeit der  $\alpha$ -Teilchen, ermittelt. Als H-Quelle diente Paraffinwachs, das in Gestalt eines Kreisringes verwendet wurde. Es wird dadurch erreicht, daß während jeder einzelnen Beobachtung



auf den ZnS Schirm H-Teilchen von nur einer bestimmten Geschwindigkeit fallen, während kreisförmige Stücke von Paraffinwachs aus geometrischen Gründen zu einer Mischung von H-Kernen verschiedenen Winkels und daher verschiedener Geschwindigkeit führen. Es wird durch die ringförmige Anordnung zugleich auch erreicht, daß die natürlichen, von der Strahlenquelle ausgehenden H-Kerne den Schirm nicht treffen können. Zur Nachprüfung der Gesetze der Erhaltung von Energie und Impulsmoment beim Zusammenstoß wurde die Reichweite der H-Teilchen mittels Einschaltung von Al-Blättchen bekannten Bremsvermögens vor dem ZnS-Schirm bestimmt. Die Verss. ergeben keinen merklichen Energieverlust, etwa durch Strahlung oder Übergang von translatorischer zu rotatorischer Energie. Die Beziehung zwischen  $n$  und  $\vartheta$  wurde bis zu Winkeln von  $48,4^\circ$  aufwärts für  $\alpha$ -Strahlen von 6,6 cm Reichweite verfolgt. Für die natürliche H-Strahlenaktivität der Quelle wurde eine Korrektur angebracht. Die Werte von  $n$  dürften innerhalb 5% genau sein. Für sehr hohe Winkel war Paraffinwachs nicht brauchbar und wurde als H-Quelle durch  $H_2$  ersetzt, ein Verss., der für  $\vartheta$  gleich  $48,4^\circ$  und  $66^\circ$  ausgeführt wurde. Ebenso wurden Bestst. von  $n$  als Funktion von  $\vartheta$  für  $\alpha$ -Strahlender Reichweiten 8,2, 4,3 und 2,9 cm vorgenommen. Die Quelle der  $\alpha$ -Strahlen von 8,6 cm war ein Nd. von ThC auf einer Ni-Scheibe, die in eine starke Radiothoriumlg. getaucht worden war. Die  $\alpha$ -Strahlung von ThC ist komplex und besteht zu 65% aus Strahlen der Reichweite 8,6 cm, zu 35% aus solchen der Reichweite 5,0 cm. Die 5 cm Teilchen wurden unwirksam gemacht, indem die von ihnen erzeugten langsameren H-Kerne vor dem Zn-Schirm durch absorbierende Schichten abgeschnitten wurden.  $\alpha$ -Strahlenquellen von weniger als 7 cm Reichweite wurden erhalten, indem man Au- oder Ag Blättchen von bekanntem Bremsvermögen über Ra (B-C)-Präparate deckte. Die Zahl der beobachteten H-Kerne ging weit über diejenige hinaus, die man erwarten sollte, wenn für den Zusammenstoß das COULOMBSche Gesetz gelten würde. Für einzelne Winkel und Teilchengeschwindigkeiten ist die beobachtete Zahl nicht weniger als hundert mal größer als die berechnete. Für Teilchen geringerer Geschwindigkeit geht dieses Verhältnis z. B. auf vier herunter. Dies läßt vermuten, daß für noch kleinere  $\alpha$ -Strahlteilchengeschwindigkeiten das COULOMBSche Gesetz merklich genau gelten würde. Dies bestätigt sich in der Tat bei den Verss. mit  $\alpha$ -Strahlen von 1,6 und 1,0 cm Reichweite. Es liegen Berechnungen über die Beziehung zwischen  $n$  und  $\vartheta$  vor, die für verschiedene Kraftgesetze zwischen dem  $\alpha$ -Teilchen und dem H-Kern zu erwarten wären. Der Vergleich mit diesen Berechnungen führt zu dem Resultat, daß den Beobachtungen am besten ein Bild entspricht, das dem He-Kern Eigenschaften zuschreibt, die zwischen denen einer elastischen Kugel und denen einer elastischen Platte liegen. Es könnte als ein abgeplattetes Rotationsellipsoid angesehen werden mit den Halbachsen  $8 \cdot 10^{-13}$  und  $4 \cdot 10^{-13}$  cm. Solange das H-Teilchen dieses Ellipsoid nicht unmittelbar berührt, sollten also die Gesetze des COULOMBSchen Feldes gelten. Je geringer die Geschwindigkeit der  $\alpha$ -Teilchen ist, desto weniger wahrscheinlich ist es, daß der H-Kern in so große Nähe des Zentrums des He Kerns gelangt. Man kann nicht nach den Verss. behaupten, daß eine Diskontinuität im Kraftgesetz zwischen den Kernen eintritt. Das den Verss. entsprechende Kraftfeld kann nicht durch die bloße Zusammenlagerung von vier H-Kernen und zwei Elektronen hervorgebracht werden, wenn zwischen ihnen einfache COULOMBSche Kräfte wirken. Man muß also annehmen, daß auch zwischen diesen Teilchen ein anderes Kraftfeld herrscht als das COULOMBSche. In die Natur der Kräfte in unmittelbarer Nähe einer elektrischen Elementarladung wird durch die Verss. kein Einblick gewonnen. Man erfährt nur, daß diese Kräfte außerordentlich stark sind. Für die Größe des Elektrons wird ein oberer Grenzwert von  $4 \cdot 10^{-13}$  cm gewonnen. Die Bewegung des  $\alpha$ -Teilchens muß, falls es als Rotationsellipsoid betrachtet wird, längs seiner



leinen Achse stattfinden. (Philos. Magazine [6] 42. 923—40. Dez. 1921. Cambridge, CAVENDISH Lab.) BYK.

A. L. Mc Aulay, *Der Rückstoß von Wasserstoffkernen von schnellen  $\alpha$ -Teilchen.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 40. 763; C. 1921. III. 265.) Vf. benutzte die früher beschriebene Methode, um die Zahl der Atome zu bestimmen, die unter verschiedenen Winkeln seitens eines homogenen  $\alpha$ -Strahles zurückgeworfen werden. Er sucht daraus Schlüsse auf die Natur des Zusammenstoßes und die Dimensionen der zusammenstoßenden Teilchen zu ziehen. Als  $\alpha$ -Strahlenquellen wurden Th C u. der akt. Nd. des Ra benutzt. Die Zahl der  $\alpha$ -Teilchen wurde aus der  $\gamma$ -Strahlaktivität der Strahlenquelle abgeleitet, zu welchem Zweck das Verhältnis der  $\gamma$ - u.  $\alpha$ -Aktivität von Th C neu bestimmt wurde. Bei der Berechnung der Resultate wird angenommen, daß die gesamte Energie des H-Kerns zur Erzeugung von Ionen verwandt wird. Das Feld in der Nähe der Teilchen kann ein rein elektrostatisches sein. Es werden verschiedene Möglichkeiten über den Hinzutritt eines magnetischen Feldes diskutiert, ohne daß Vf. zu einem definitiven Resultat kommt. Beim Zusammenstoß tritt wahrscheinlich eine bestimmte, wenn auch von dem Feld eines n. Teilchens sehr verschiedene Feldverteilung ein. Man hat deshalb beim Zusammenstoß nicht nötig, statistische Betrachtungen anzuwenden. (Philos. Magazine [6] 42. 892—904. Dezember 1921. Cambridge, CAVENDISH Lab.) BYK.

O. W. Richardson und C. B. Bazzoni, *Die Erregung weicher charakteristischer X-Strahlen.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 34. 285; C. 1918. I. 6.) Vf. dehnen die Benutzung des in der früheren Arbeit gebrauchten photoelektrischen Spektroskops auf die Analyse weicher Röntgenstrahlen aus. Der App. bestand aus Quarzglas, die Kathode aus W-Draht. Die Anode u. die übrigen Elektroden des Entladungsröhres waren so dimensioniert und isoliert, daß sie durch die kathodische Elektronenentladung leicht auf Weißglut gebracht werden konnten. Die Ionendiffusion aus dem Entladungsgefäß in das Untersuchungsgefäß wurde durch einen Parallelplattenkondensator verhindert. Die Strahlungen wurden durch Stoß von Elektronen bekannter Geschwindigkeit auf Platten aus den zu untersuchenden Materialien erzeugt. Die nach ihrer photoelektrischen Wirksamkeit beurteilte Strahlung erwies sich als wesentlich schwächer für feste Platten als für gasförmige Substanzen als Strahlungsquellen. Bevor daher eine magnetische Analyse der Photoelektronen vorgenommen wurde, sollten die Erzeugungbedingungen der Strahlung nach einer empfindlicheren Methode untersucht werden. Es wurde dabei nach Diskontinuitäten im Photoeffekt der Strahlung bei steigendem Potential der die Strahlung erregenden Elektronen gesucht. Bei diesen Verss. ist ein sehr gutes Vakuum erforderlich, damit nicht die von den festen Körpern abgegebene Strahlung durch die der Gasatome überdeckt wird. Die Elektroden im Entladungsgefäß dienten dabei als Ionisationsmanometer, und man war so sicher, daß sich der Druck zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-9}$  mm hielt. Strahlung wurde beobachtet an C, Mo, Cu und W. Bei C u. Mo ließ sich das zur Erregung der Strahlung erforderliche Potential sehr genau bestimmen. Die C-Schicht wurde bereitet, indem man C aus Tusche auf einer Cu-Scheibe niederschlug. Der die Strahlung erregende Thermionenstrom wurde dadurch konstant gehalten, daß man die Fadentemp. herabsetzte in dem Maße, wie die Spannung stieg. Nach einer ersten bei 220 Volt einsetzenden, wobl von Gasresten herrührenden Strahlung trat ein scharfer Knick der Photostromspannungskurve bei 286 Volt ein. Beobachtungen bei steigendem u. fallendem Potential erharteten, daß der beobachtete Stromanstieg nicht etwa mit einer Erzeugung von Gas bei steigendem Potential zusammenhängt. Die beobachtete Spannung wird mit Rücksicht auf das Potentialgefälle in dem Glühfaden u. auf die Arbeit am Elektron bei seinem Eintritt in die Anode korrigiert. Diese Korrekturen kompensieren einander wesentlich. Aus der Spannung von 286 Volt berechnet sich nach der



Quantenbeziehung eine Wellenlänge von  $43,4 \text{ \AA}$ . für die Strahlung. Die  $K_{\beta}$  Linie des C dürfte bei  $45-50 \text{ \AA}$ . liegen. Sonach scheint die beobachtete Strahlung eine K-Strahlung von C zu sein. Für Mo ergibt sich in derselben Weise eine Wellenlänge von  $34,8 \text{ \AA}$ . Die Linie  $M_{\alpha}$  von Mo sollte bei  $35,2 \text{ \AA}$ . liegen. Die Strahlung ist sonach eine M-Strahlung des Mo. Verss. ähnlicher Art betreffend Na, K u. Li sind im Gang und sollen demnächst veröffentlicht werden. (Philos. Magazine [6] 42. 1015—19. Dezember 1921.)

BYK.

J. S. Shearer, *Die jüngsten Fortschritte in der Erzeugung und Anwendung von X-Strahlen*. Die Geschichte der Röntgenstrahlen wird kurz gestreift, eingehend behandelt werden die COOLIDGE-Röhre mit gekühlter Kathode und die Arbeit von LAUE, die mit Hilfe von Atommodellen erläutert wird. (Journ. Franklin Inst. 192. 585—98. Nov. 1921. CORNELL Univ.)

ZAPPNER.

R. Minkowski, *Untersuchungen über die magnetische Drehung der Polarisations-ebene in nichtleuchtendem Na-Dampf*. (Vgl. H. SENFTLEBEN, Ann. der Physik [4] 47. 949; C. 1915. II. 870.) Vf. will die magnetische Drehung der Polarisations-ebene an den D-Linien des Na in reinem gesättigten Metaldampf im Vakuum unter scharf definierten u. reproduzierbaren Bedingungen untersuchen. Vom Standpunkt der klassischen Elektronentheorie läuft die Unters. auf eine absol. Best. der Zahl der Dispersionselektronen hinaus; nach der quantentheoretischen Auffassung entsprechend der BOHRschen Atomtheorie handelt es sich um die Best. von Wahrscheinlichkeitsfaktoren, die für den Übergang aus einem Atomzustand in den anderen charakteristisch sind. Vf. stellt sich vorläufig auf den klassischen Standpunkt, da auf dem Boden der Quantentheorie die Theorie der Magnetrotation noch nicht rechnerisch durchgeführt ist. In diesem Sinne untersucht er die Abhängigkeit der Zahl der Dispersionselektronen von der D. des Na-Dampfes in einem möglichst großen Temperaturbereich. Die Meßmethoden stimmen wesentlich mit denen von SENFTLEBEN überein. Die Na Rohre waren an den Enden kugelig aufgeblasene Rohre aus Jenaer Glas 59 III oder Pyrexglas, die durch Na-Dampf am wenigsten angegriffen werden. In Übereinstimmung mit SENFTLEBEN zeigen die Verss., daß bei unvollkommener Auflösung nur die SAVARTsche Platte, bei hohen Dampfdrücken auch gekreuzte Nikols zuverlässige Resultate liefern. Die mit der SAVARTschen Platte erhaltenen Werte sind von der Spaltbreite, bezw. vom Auflösungsvermögen unabhängig. Der Effekt ist in bezug auf den Linienschwerpunkt unsymmetrisch. Die erhaltenen Werte sind absol. reproduzierbar. Die Schichtlänge ist innerhalb der nicht sehr großen Variationen ohne Einfluß auf das Resultat. Vf. diskutiert zwei Fehlerquellen, geringe Mengen von Verunreinigungen im Na und die Rk. mit der Gefäßwand. Beide glaubt er ausschließen zu können. Die  $\rho$  lassen sich durch folgende Formeln als Temperaturfunktionen darstellen:

$$\log \rho_1 = -\frac{5130}{T} + 32,36, \quad \log \rho_2 = -\frac{5130}{T} + 32,66.$$

Die  $\rho$  sind für die beiden D-Linien der Zahl der an der Absorption beteiligten Elektronen proportional. Aus der erhaltenen Zahl der Dispersionselektronen kann man bis auf einen konstanten Faktor die Zahl der Atome im Dampf u. damit die Dampfdruckkurve, aus dieser endlich die Verdampfungswärme berechnen. Vf. findet sie zu 29500 cal. für den absol. Nullpunkt. Anderweitige Berechnung aus Dampfdruckmessungen ergab nur 20300 cal. Der Proportionalitätsfaktor ergibt sich bei Kenntnis der Dampfdrucke von Na zu 1 mit einer Genauigkeit von 2—3%. Danach ist die Zahl der Dispersionselektronen, die an der Absorption der beiden Na-Linien beteiligt ist, gleich der Zahl der vorhandenen Na Atome. Bei quantentheoretischer Deutung lassen sich daraus Schlüsse über die Zerfallswahrscheinlichkeit des Na im Resonanzzustand und über die Verhältnisse des statistischen Gleichgewichtes



der Quantenzustände ziehen. (Ann. der Physik [4] 66. 206—26. 6/12. [5/8.] 1921. Breslau, Physikal. Inst. d. Univ.)

BYK.

K. Fajans, *Über die Kraftwirkungen zwischen entfernteren Atomen im Diamanten und in aliphatischen Molekeln.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 643; C. 1920. I. 812.) Vf. steht auf dem Standpunkt, daß die direkten Bindungen C—C im Diamanten und in aliphatischen Körpern und C—H in allen aliphatischen Körpern konstante Energiebeträge,  $y_c$  und  $x_c$ , darstellen, die nur scheinbar modifiziert werden durch die Kräfte, die die auf einer gemeinsamen Tetraederkante eines C-Atoms liegenden Atome aufeinander ausüben. Auch die Bildungsenergien dieser „Kantenbindungen“ C—C( $y_m$ ), C—H( $x_m$ ) und H—H( $h$ ) sind konstante Werte. Bezeichnet man die Verbrennungswärme (VW) des dampfförmigen einatomigen C mit  $z$ , so ist die VW. des Diamanten  $(z - 2y_c) - 6y_m = 94,4$  Cal. und der entsprechende Ausdruck für offene KW-stoffketten ist übereinstimmend mit der Erfahrung (THOMSEN, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 40. 185; C. 1904. II. 496 und SWIENTOSLAWSKI, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1092; C. 1921. I. 66) gleich  $(z - 2y_c) - (2y_m + 8x_m - 4h) = 103$  Cal. Der daraus folgende scheinbare Mehrbetrag der Bildungsenergie der Zentralbindung C—C im Diamanten über die in aliphatischen KW-stoffen ist  $= y_m - 2x_m + h = 2$  Cal., derselbe Wert, um den auch der Zuwachs der VW. für eine hinzutretende CH<sub>2</sub>-Gruppe bei B. einer verzweigten Kette kleiner sein muß als bei normaler Kette. Entsprechend finden ROTH und MACHELEID (Ztschr. f. Elektrochem. 1921) die VW. des Isopentans kleiner als die des normalen Pentans, allerdings nicht um 2, sondern um 5,2 Cal.

Eine große Bildungsenergie zwischen den Atombindungen eines Moleküls bedeutet starke intramolekulare Absättigung der Atomkräfte u. demgemäß schwache intermolekulare Kräfte, also eine kleine Verdampfungswärme  $\lambda$  und niedrigen Kp. Da bei Isomeren der TROUTONsche Koeffizient gleich ist, läßt sich aus der Differenz der Kpp. die der  $\lambda$ -Werte berechnen. An Hand einer Tabelle wird gezeigt, daß bei isomeren Alkoholen, Ketonen und Estern tatsächlich dem höheren Kp. eine größere VW., also eine kleinere innere Energie, entspricht und daß die VW. der offenen Kette größer ist als die des verzweigten Isomeren. Bei den Dicarbonsäuren werden jedoch die besprochenen Einflüsse von der abstoßenden Wrkg. der Carboxylgruppen überwogen. Allgemein bewirkt eine relativ große Änderung der Innenenergie eines Moleküls bei organischen Stoffen nur eine kleine Änderung der äußeren Molekularkräfte.

Die Theorie des Vfs. fordert, daß die Differenzen der Bildungsenergien zwischen einem normalen KW-stoff und seinen Isomeren mit 1 tertiären, 2 tertiären und 1 quaternären C-Atom sich verhalten wie 1:2:3. Setzt man die Kp.-Differenzen von Isomeren proportional der Differenz der inneren Energien, so ergibt sich eine Bestätigung dieser Folgerung aus einer Zusammenstellung, nach der die Kp.-Erniedrigungen eines normalen KW-stoffes durch die obigen Isomeriefälle sich im Mittel ebenfalls wie 1:2:3 verhalten. Gleichfalls im Einklang mit der theoretisch zu erwartenden Differenz der Bildungsenergien ist die Kp.-Differenz zwischen CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> größer als zwischen höheren um CH<sub>2</sub> unterschiedenen Homologen. Eine von MENSCHUTKIN (Chem. News 100. 293; C. 1910. I. 904) gegebene Tabelle lehrt, daß die Substituenten J, OOCCH<sub>3</sub>, OH in  $\gamma$ -Stellung zur Seitenkette die gleiche Kp.-Differenz gegenüber dem Stoff mit n. Kette ergeben wie die KW-stoffe. In  $\beta$ - und noch mehr in  $\alpha$ -Stellung zur Seitenkette üben sie aber einen spez., in der oben gegebenen Reihenfolge zunehmenden Einfluß auf die Kp.-Erniedrigung aus.

Nach der Quantentheorie läßt eine größere Bindungsfestigkeit bei gegebener Temp. eine kleinere spez. Wärme erwarten. In der Tat haben die Isomeren mit Seitenkette, wie an KW-stoffen und Säurederiv. gezeigt wird, eine geringere spez. Wärme als die n. Stoffe. Für Alkohole trifft diese Beziehung nicht zu. (Ztschr.



f. physik. Ch. 99. 395—415. 9/12. [1/11.] 1921. München, Chem. Lab. der bayer. Akad. d. Wiss.) WOHL.

A. Byk, *Das Theorem der übereinstimmenden Zustände und die Quantentheorie der Gase und Flüssigkeiten*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 22. 15; C. 1921. I. 716). Die Verallgemeinerung des klassischen Theorems der übereinstimmenden Zustände, die Vf. vornimmt und die er als Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände bezeichnet, bezieht sich nicht wie das klassische Theorem nur auf den Volumkoeffizienten der freien Energie, die Zustandsgleichung, sondern auf die freie Energie selbst. Es umfaßt daher im Gegensatz zum klassischen Theorem auch die Entropie. Die Theorie wird eingehend an den Gleichungen des Sättigungszustandes geprüft, und zwar an 42 Substanzen, darunter die tief sd. Gase He, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, A. Die reduzierte Konstante der Dampfdruckgleichung von VAN DER WAALS läßt sich als Funktion des reduzierten Wirkungsquantums in einer Form darstellen, die der quantentheoretischen Darst. des Energieinhalts fester Körper entspricht. Kleinere verbleibende Abweichungen erklären sich durch die mangelnde geometrische Ähnlichkeit der Moleküle, die auch vom Standpunkt der klassischen Mechanik als Grund der Abweichungen vom Theorem der übereinstimmenden Zustände in Betracht zu ziehen ist. Derartige Abweichungen lassen sich durch Beschränkung auf Substanzen ähnlicher Konst., z B. in homologen Reihen, beheben. Es wird so die von NERNST hervorgehobene Abhängigkeit der VAN DER WAALSschen Dampfdruckkonstante vom Mol.-Gew. und der Anzahl Atome im Molekül verständlich. Man erhält im Anschluß daran eine universelle, explizite, reduzierte Dampfdruckformel, die Vf. benutzt, um absol. Kpp. bei Atmosphärendruck zu berechnen. Die Abweichungen der so berechneten von den gefundenen Kpp. sind bei den tief sd. Substanzen etwa 5 mal kleiner als bei Berechnung nach dem klassischen Theorem der übereinstimmenden Zustände mit Fluorbeuzol als Normalsubstanz. Durch Einführung des reduzierten Wirkungsquantums in die VAN DER WAALSsche Dampfdruckgleichung wird der prinzipielle Gegensatz zwischen dieser auf das klassische Theorem basierten Gleichung u. der NERNSTschen, auf sein Wärmetheorem u. die Quantentheorie begründeten Dampfdruckgleichung beseitigt. Ähnlich wie die Dampfdruckkonstante von VAN DER WAALS wird die reduzierte Konstante der Regel der geraden Mittellinie der Dampf- u. Flüssigkeitsvolumina von CAILLETET und MATHIAS als Funktion der reduzierten Wirkungsquantums dargestellt. Zusammenstellung der letzteren Konstanten bei Isomeren zeigt, daß Verzweigung der Kohlenstoffkette in dem gleichen Sinne wirkt wie Erhöhung des Mol.-Gew. Dieser von früher empirisch bekannte Befund wird jetzt auf den gleichsinnigen Gang des reduzierten Wirkungsquantums in beiden Fällen zurückgeführt. Die vorgenommene Formulierung der Regel der geraden Mittellinie führt weiter zu einer universellen, expliziten, reduzierten Zustandsgleichung für den Sättigungszustand, die benutzt wird, um wie vorher Kpp, so jetzt Dampf- und Fl.-Volumina zu berechnen. Auch hier zeigt sich wieder der bessere Anschluß der so berechneten Daten an die Erfahrung im Verhältnis zu den nach dem klassischen Theorem berechneten Werten. Auch der kritische Koeffizient wird als Funktion des reduzierten Wirkungsquantums dargestellt. Es handelt sich bei den hier aufgezeigten Quanteneffekten nicht nur um kleine Korrekturen, sondern wie bei der Wärmestrahlung um außerordentlich starke und daher seit langem empirisch bekannte Effekte. (Ann. der Physik [4] 66. 157—205. 6/12. [12/9.] 1921. Berlin.) BYK.

A. Wohl, *Untersuchungen über die Zustandsgleichung. II. Die Hauptzustandsgleichung*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 87. 1; C. 1914. I. 1727.) Es wird gezeigt, daß eine Zustandsgleichung, die  $v$  in ganzzahligen Potenzen enthält, vierten Grades sein muß, wie die in Abhandlung I aufgestellte „Hauptzustandsgleichung“, um die



empirische Beziehung  $b + \frac{RT_k}{p_k v_k} = 4 v_k$  zu liefern. Der Gültigkeitsbereich der Hauptzustandsgleichung erstreckt sich von den großen Volumina bis herab zu  $v_k$ . Die Hauptzustandsgleichung wird noch weitgehender als früher geprüft: Schreibt man die reduzierte Hauptgleichung so, daß  $p$  durch Potenzen von  $1/v$  ausgedrückt wird, so stimmen auf der kritischen Isotherme die Koeffizienten der einzelnen  $v$ -Therme mit den entsprechenden der mittleren empirischen Zustandsgleichung von KAMERLINGH ONNES überein. Die Temperaturabhängigkeit des Anziehungsgliedes  $a/T$  wird dadurch als zutreffend erwiesen, daß die exakten Mol.-Gew. von Gasen zwischen  $H_2$  und  $SO_2$  sich aus der Hauptgleichung mit der gleichen oder noch größeren Genauigkeit berechnen lassen wie aus der BERTHELOT'schen Gleichung, und daß nur erstere den aus der Gleichung von K. ONNES folgenden und am  $CO_2$  bestätigten Boylepunkt richtig wiedergibt. Die früher (l. c.) mit  $c/T^2$  angegebene Temperaturabhängigkeit des Abstoßungsgliedes wird modifiziert in  $c/T^4$ . Damit lassen sich das  $p$ -Maximum der Boylekurve von  $CO_2$  und der Dampfspannungskoeffizient mittlerer Stoffe im kritischen Punkt richtig berechnen und die Dampfdruckkurven von  $CO_2$ , Normalpentan und Fluorbenzol den Versuchsdaten besser anpassen. Schließlich ergibt sich ein plausibler Wert für den Umkehrpunkt des JOULE-KELVIN-Effektes bei mittleren Stoffen. (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 207 bis 225. 17/11. [29/8.] 1921. Danzig, Techn. Hochschule.) WOHL.

A. Wohl, Untersuchungen über die Zustandsgleichung. III. Die Hauptzustandsgleichung und die Zustandsgleichungen der Einzelstoffe. (Vgl. vorst. Ref.). Die Zustandsgleichungen der Einzelstoffe unterscheiden sich von der Hauptzustandsgleichung in dem Maße, wie deren kritischen Temp. von mittleren Werten entfernt liegen, u. zwar erstens durch die Form der Temperaturabhängigkeit des Anziehungs- und Abstoßungsgliedes u. zweitens durch die Abweichung des empirischen Wertes  $s = \frac{RT_k}{p_k v_k}$  von dem theoretischen  $s = 3,75$ , was im Sinne der Gleichung des Vfs. bedeutet, daß die vierte Wurzel nicht wie bei der Hauptgleichung im kritischen Punkt mit den drei andern zusammenfällt. Die Variabilität von  $s$  kommt hauptsächlich für Stoffe von sehr niedrigem Mol.-Gew. in Betracht. Die Temperaturabhängigkeit des Anziehungsgliedes nimmt von He bis W. zu; sie ist für He und  $H_2$  gleich  $e^{\tau-1}$  ( $\tau = \frac{T_h}{T}$ ), für mittlere Stoffe, also für die Hauptzustandsgleichung, gleich  $\tau$  und für assoziierte Stoffe wie W. und A. gleich  $\tau^2$ . Im letzteren Falle geht die Temperaturfunktion mit steigender Temp. in  $\tau$  über. Die Temperaturabhängigkeit des Abstoßungsgliedes nimmt von He bis W. ab; sie ist für He u.  $H_2$  gleich  $\tau^2$ , für mittlere Stoffe gleich  $\tau^{1/2}$ , für W. u. A. gleich  $\tau^0 = 1$ . Für He und  $H_2$  ergeben sich mit den ihnen zukommenden Temperaturfunktionen und den empirischen Werten für  $s$  Boylepunkt, Umkehrpunkt des JOULE-KELVIN-Effektes und kritischer Dampfspannungskoeffizient in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Für W. werden mangels einer genauen Kenntnis von  $v_k$  die kritischen Größen aus den SCHÜLESchen Tabellen für die Volumina von gesättigten W.-Dampf (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 1911. 1506) mit Hilfe der Beziehung  $s = 3,75$  ermittelt. Die Gleichung für die assoziierten Stoffe gibt die Dampfdrucke des W. bis  $T_k$  sehr gut und die des A. erheblich besser als die Hauptgleichung (vgl. Abhandlung I) wieder. Aus der D. des Wasserdampfs bei  $100^\circ$  berechnet sich das exakte Mol.-Gew. zu 18,02. (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 226—33. 17/11. [29/8.] 1921. Danzig, Techn. Hochsch.) WOHL.

A. Wohl, Untersuchungen über die Zustandsgleichung. IV. Die Kompressionsgleichung der Flüssigkeiten. (Zustandsgleichung stark verdichteter Stoffe.) (Vgl. vorst.



Ref.). Da die TAMMANSche Kompressionsgleichung für Fl. nicht ganz exakt und erst von ca. 1000 at. ab gilt, wird eine neue Gleichung  $\beta = \frac{1}{v_0} \frac{dp}{dv} = \frac{\alpha}{K+p}$  oder integriert  $\frac{v_0 - v}{v_0} = \alpha \ln \frac{K+p}{K+p_0}$  aufgestellt ( $v_0$  = Ausgangsvolumen, z. B. beim Drucke 0), die gemäß Ableitung von dem Drucke ab gelten soll, bei dem die Kompressibilität des Flüssigkeitsvolumens etwa gleich der des Molekulare volumens geworden ist. Eine ähnliche Gleichung hat TAIT (Scientific Papers 2. 334 [1888]) für W. geprüft. Durch einen mathematischen Kunstgriff lassen sich die Konstanten der Gleichung einzeln ausrechnen. Die Gleichung gibt für Äther von 0 bis 198° und von 100 bis 1000 at. sehr gute Übereinstimmung mit den Daten von AMAGAT. Von 0–80° ist  $\alpha$  temperaturunabhängig,  $K$  ist gleich  $b/T - c$ . Bei CO<sub>2</sub> beginnt der Gültigkeitsbereich der Kompressionsgleichung bei 0° mit 400 at., bei 198° mit 700 at., bei H<sub>2</sub> bei 0° mit 1500, bei 47,3° mit 1800 at. (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 234–41. 17/11. [29/8.] 1921. Danzig, Techn. Hochsch.) WOHL.

Rudolf Wegscheider, *Zur Kenntnis der Zustandsgleichung von A. Wohl*. Vf. findet durch mathematische Analyse der WOHLschen Zustandsgleichung (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 1; C. 1914. I. 1727) folgende Unstimmigkeiten der Gleichung mit der Erfahrung: Nach der WOHLschen Gleichung wird der fl. Zustand erst oberhalb einer best. Temp. bis zu den höchsten Drucken stabil, unterhalb dieser Temp. wird für kleine Volumina  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$  positiv. Ferner gibt es für jeden Wert von  $v$  einen  $T$ -Wert, unterhalb dessen  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$  negativ wird. Im kritischen Punkt verschwindet gleichzeitig mit dem irreellen Gebiet zwischen Fl. und Dampf auch der Existenzbereich der Fl., und der kritische Druck stellt den Maximaldruck der kritischen Isotherme dar. Aus diesen Gründen spricht Vf. der WOHLschen Gleichung theoretische Bedeutung ab. In einer Nachschrift werden die ausgesprochenen Bedenken gegenüber den Arbeiten von WOHL (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 207; C. 1922. I. 614) aufrechterhalten und es wird bestritten, daß der Geltungsbereich der Gleichung mit dem des Korrespondenzgesetzes zusammenfalle. (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 361–82. 9/12. [12/10.] 1921. Wien, Chem. Labor. der Univ.) WOHL.

Hans Kost, *Beitrag zu einer Theorie über Schichtbildung in Gasen*. Als Ursache der Schichtbildung bei Gasentladungen wird die Notwendigkeit gefordert, daß sich an diesen Schichtstellen infolge Dissoziation in überwiegender Zahl entweder Atom oder Molekülonen an der Elektrizitätsleitung beteiligen. Ferner müssen für die Schichtbildung die Träger positiver Ladung so kombiniert sein, daß sie über bestimmte Wegstrecken gleiches Geschwindigkeitspotential erreichen. (Ztschr. f. Physik 6. 213–14. 1921.) H. KOST.\*

Carl von Rechenberg, I. *Sich schneidende Dampfdruckkurven und Folgerungen daraus*. Es wird eine sehr reichhaltige Tabelle gegeben von Stoffen, hauptsächlich organischen-Verbb., deren Dampfdruckkurven sich schneiden. Wo nur wenige, mindestens 2, Dampfdruckbest. bei verschiedenen Tempp. vorliegen, werden die Kurven nach dem DÜHRINGschen Gesetz (Ztschr. f. physik. Ch. 95. 154; C. 1920. IV. 575) berechnet. Für jedes Verbindungspaar werden die Kpp. und das Temp.- und Druckintervall, innerhalb dessen die Kurven sich schneiden, angegeben. Die verschiedene Dampfdruckänderung mit der Temp. führt Vf. auf die verschiedene Haftfestigkeit der Molekülkomplexe der Fl. zurück. Am lockersten sind die aliphatischen Alkohole und Wasser, am festesten die K. W.-stoffe gebunden, da erstere den größten, letztere den kleinsten Temperaturkoeffizienten des Dampfdrucks haben. Da auch Kurven der einzelnen Verbindungsgruppen, sogar der KW.-stoffe, unter-



einander sich schneiden können, schließt Vf, daß alle fl. oder festen Körper Molekülkomplexe enthalten, und die sogenannten assoziierten Stoffe nur lockerer gebunden sind als die andern. In einer weiteren Tabelle werden die untersuchten Stoffklassen in solcher Reihenfolge aufgeführt, daß die Dampfdruckkurven der Stoffe einer vorangehenden Klasse die jeder nachfolgenden mit steigender Temp. überholen, wenn die Differenz der Kpp. der verglichenen Stoffe kleiner ist als ein bestimmtes, für die meisten Fälle angegebenes Temperaturintervall. Die gefundene Reihenfolge stimmt auffallend mit der überein, die v. ROTHMUND (Ztschr. f. physik. Ch. 26. 489; C. 98. II. 573) für die Löslichkeit mehrerer Stoffklassen in W. und ineinander gefunden hat. (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 87—104. 25/10. [9/8.] 1921.) Wo.

Carl von Rechenberg, II. *Verdampfen der Lösung eines Flüssigkeitspaares, dessen Dampfdruckkurven sich schneiden.* Es wird die BANCROFTSche Regel (BANCROFT, The Phase Rule, Ithaca. 119. [1897]), daß Fl., deren Dampfdruckkurven sich schneiden, ausgezeichnete Gemische mit einem Maximal- oder Minimaldampfdruck bilden, an einer großen Zahl von Stoffpaaren ausnahmslos bestätigt, wenn in Rechnung gezogen wird, daß die Eigenschaft der ausgezeichneten Lsg. nur innerhalb eines begrenzten Druckintervalls besteht. Die von EBERSOLE (Journ. Physical Chem. 5. 239; C. 1901. II. 159) gefundenen Abweichungen von der Regel werden als irrtümlich nachgewiesen. Die Tabelle der Stoffpaare gibt die Kpp, den Schnittpunkt der Dampfdruckkurven nach Temp. und Druck, das Siedepunktminimum bei 1 At. Druck und die Zus. der ausgezeichneten Lsg. an. (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 105—15. 25/10. [9/8.] 1921) WOHL.

Gerhard C. Schmidt, *Über den Dampfdruck binärer Gemische.* Es wird eine neue einfache statische Methode zur Messung des Dampfdrucks von Fl. und Flüssigkeitsgemischen beschrieben, die die im Dampfraum enthaltenen kleinen Luftmengen zu bestimmen gestattet. Die von ZAWIDZKI (Ztschr. f. physik. Ch. 35. 129; C. 1900. II. 1005) ausgearbeitete dynamische Methode liefert für Flüssigkeitsgemische unter bestimmten Versuchsbedingungen mit einigen Schwankungen dieselben Resultate wie die statische, doch ist die statische der dynamischen Methode in jeder Hinsicht überlegen. Es werden die Dampfdrucke der folgenden Gemische bis ca. 4 at. gemessen: Bzl.-Ä., Bzl.-Chlf., Bzl.-Methylacetat, Methylacetat-Äthylacetat, Bzl.-CS<sub>2</sub>, Bzl.-Toluol, Toluol-CS<sub>2</sub>, A.-CH<sub>2</sub>OH, Bzl.-CH<sub>2</sub>OH, Chlf.-CS<sub>2</sub>, Aceton-Chlf. Das Gemisch A.-CH<sub>2</sub>OH gibt, wenn man die Dampfspannung als Funktion des Molenbruchs aufträgt, bis zu den höchsten Temp. eine Gerade. Die übrigen Gemische geben z. T. bei tiefer Temp. ebenfalls Gerade, bei höherer Temp. alle konkave oder konvexe Kurven, deren Krümmung mit steigender Temp. zunimmt. Vf. zeigt, daß die Ergebnisse im Widerspruch stehen zu den drei Sätzen, die DOLEZALEK (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 191; C. 1910. I. 982) über den Einfluß der Temp. auf die Dampfdruckisothermen binärer Gemische aufgestellt hat. (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 71—86. 25/10. [11/8.] 1921. Münster, Westf. Phys. Inst.) WOHL.

## B. Anorganische Chemie.

Anton Kailan, *Über Reaktionen in der durchdringenden Radiumstrahlung und im Quarzultraviolett.* II. *Über das in ersterer Strahlung sich einstellende Wasserstoff-superoxydgleichgewicht.* (Vgl. auch Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 652; C. 1921. I. 13) Es wird mit der schon früher angewandten Versuchsanordnung das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Gleichgewicht und die Geschwindigkeit der B. und Zers. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in neutraler und schwefelsaurer Lsg. unter dem Einfluß der 1 mm dickes Glas durchdringenden  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen von 80 und 110 mg RaCl<sub>2</sub> enthaltenden Präparaten untersucht, ferner die Zerfallsgeschwindigkeit des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei Bestrahlung mit einer Quarzquecksilberlampe. Gewöhnliches H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und MERCKsches Perhydrol verhalten sich gleich, dagegen setzen die in einfach dest. W. enthaltenen Verunreinigungen,



wenigstens in n.-schwefelsaurer Lsg., die Gleichgewichtskonz. von  $H_2O_2$  stark herab. Es sind im Gleichgewicht unter dem Einfluß der Radiumstrahlung bei 5—9° in lufthaltigem W., wenn es neutral ist,  $6 \cdot 10^{-6}$ , wenn es an  $H_2SO_4$  0,01-n. ist,  $10^{-3}$ , wenn es 1,0-n. ist,  $5 \cdot 10^{-3}$  Grammäquivalente  $H_2O_2$  enthalten. (In der Zusammenfassung sind alle 3 Konz. vom Vf. anscheinend versehentlich um eine Zehnerpotenz zu klein angegeben. Ref.) Die Zers. des  $H_2O_2$  findet auch in saurer Lsg. nach der Gleichung für monomolekulare Rkk. statt. Für die  $[H^+]$   $10^{-7}$ , 0,009 und 0,5 ergeben sich die Zerfallskonstanten  $K \cdot 10^3 = 7, 0,7$  und  $0,14$ , wo

$$K = \frac{1}{z} \ln \frac{a-b}{a-b-y} \quad [a = \text{Konz. zur Zeit } 0, b \text{ im Gleichgewicht, } y \text{ zur Zeit } z].$$

Daraus berechnet sich die Bildungsgeschwindigkeit von  $H_2O_2$  pro Stde. zu  $4 \cdot 10^{-8}$  Grammäquivalenten  $H_2O_2$  in neutraler und  $7 \cdot 10^{-8}$  in 0,01—1,0-n. saurer Lsg. oder zu  $3 \cdot 10^{13}$  bzw.  $6 \cdot 10^{13}$  Molekeln pro Sekunde. Unter der Annahme, daß von den vom Ra-Präparat ausgesandten primären  $\beta$ -Strahlen nur etwa  $\frac{1}{3}$  in die Fl. eindringt, kommen auf ein wirksames primäres  $\beta$ -Teilchen  $3 \cdot 10^3$  bzw.  $6 \cdot 10^3$  gebildete  $H_2O_2$ -Moleküle. Die gefundenen Zersetzungsgeschwindigkeiten stimmen mit den in (Sitzungsber. [K.] Akad. Wiss. Wien 120. [2a] 1213 [1911]) ermittelten ungefähr überein, die Bildungsgeschwindigkeiten sind jedoch erheblich kleiner als die in (Sitzungsber. [K.] Akad. Wiss. Wien 121. [2a] 1357. Monatshefte f. Chemie 32. 1019; C. 1912. I. 776) bestimmten, wofür die möglichen Ursachen besprochen werden.

Eine Zusammenstellung der gefundenen Werte für die Bildungsgeschwindigkeit des  $H_2O_2$  mit denen für die Geschwindigkeiten einer Reihe von anderen Rkk., die in der gleichen oder einer ähnlichen experimentellen Anordnung seit 1911 vom Vf. untersucht worden sind, ergibt, daß sowohl in wss. als auch in nichtwss. Lsgg. die Zahl der entstandenen oder zers. Molekeln ungefähr von der gleichen Größenordnung ist wie die der Ionenpaare, die von dem absorbierten Anteil der  $\beta$ - und  $\gamma$  Strahlen bei vollständiger Absorption dieses Anteils in dem betreffenden Medium, wenn dieses im gasförmigen Zustande gewesen wäre, erzeugt worden wären. Die durch die Strahlen unter den angegebenen Umständen bewirkte Ionisierung wird nach den Meßergebnissen von MOSELEY und H. ROBINSON und K. F. W. KOHL-RAUSCH berechnet. Nur die Zersetzungsgeschwindigkeit von  $H_2O_2$  ist um 4 bis 5 Zehnerpotenzen größer als die Bildungsgeschwindigkeit der Ionenpaare, wofür Vf. eine Theorie zu geben sucht.

Im Quarzglasultraviolett ist unter den beiderseitigen Versuchsbedingungen die durch Erhöhung der  $[H^+]$  bedingte Verringerung der Zerfallsgeschwindigkeit des  $H_2O_2$  kleiner als in den Radiumstrahlen, die Zerfallsgeschwindigkeit selbst aber mehrere hundert mal größer als in letzteren Strahlen. (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 474—97. 30/9. [Juli.] 1921. Wien.)

WOHL.

J. J. Dobbie und J. J. Fox, *Die Lichtabsorption durch Elemente im Dampfzustand. Die Halogene.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A, 98. 147; C. 1921. III. 599.) Bei den Verss. wurde die M. des Dampfes konstant gehalten, indem eine bestimmte Menge in ein Gefäß eingeschlossen wurde, dessen Temp. allmählich erhöht wurde. Der Druck steigt dabei infolge der Temperaturerhöhung und auch infolge der fortschreitenden Dissoziation. Da aber die Ausgangsdrucke sehr niedrig waren, dürfte der Druck als solcher nur geringen Einfluß auf die Absorption haben. Dafür spricht, daß bei Änderung der absol. Menge Substanz keine Veränderung der Temp. der Maximalabsorption eintrat. Brom wurde aus Kalium-Goldbromid bereitet, das trocken in ein Seitenrohr des Beobachtungsrohrs gebracht und zur Zers. erhitzt wurde. Schließlich wurde das Seitenrohr abgeschmolzen, so daß nur reines Brom im Beobachtungsraum zurückblieb. Die Menge des verwandten Broms wurde nach jedem Vers. titrimetrisch ermittelt. Bei Durchgang von Nernst-



licht durch Brom ist das Licht zunächst dunkelorange, wird bei 100° ziegelrot; oberhalb 600° nimmt die Intensität des durchgehenden Lichtes ab, ein Verh., das bei 900° am ausgesprochensten ist, wo dann der Dampf fast undurchsichtig wird. Bei höherer Temp. geht das Ziegelrot in Orangerot über; bei 1200° ist es ein blasses Gelb geworden, an dessen Stelle bei weiterer Temperaturerhöhung eine nahezu weiße Farbe tritt. Bei 3 mg Brom kann man ein breites Absorptionsband sehen, dessen Mitte bei 4170 Å. liegt. Es verschwindet bei 600°. Auch Joddampf ändert wie Bromdampf bei steigender Temp. seine Farbe. Die rotviolette Nuance vertieft sich bei 500°. Dann tritt eine Abschwächung der Farbe bis zu 800° ein, worauf bei höheren Temp. eine neue Farbvertiefung folgte. Hierauf ändert sich allmählich der Farbton zu hell lachsfarben, bis schließlich die Absorption nahezu verschwindet. Die Maximalabsorption liegt bei Jod bei erheblich niedrigerer Temp. als bei Brom, und das breite Absorptionsband ist hier weit besser definiert. Die Verhältnisse liegen dabei umgekehrt wie in der sechsten Gruppe des periodischen Systems. Bei Chlor müssen wegen der schwächeren Absorption hier sehr viel größere Schichtdicken verwandt werden. Vff. benutzten hier Röhren von 43 cm Länge mit Gas von 0,72 Atmosphären bei 0°. Hier nimmt die Absorption ständig bis zur höchsten beobachteten Temp., 1190°, zu. Ob bei höherer Temp. in Analogie zu den übrigen Halogenen ein Maximum der Absorption besteht, läßt sich zunächst nicht entscheiden. Bei den höchsten Temp. wurden allerdings die schmalen Banden am roten Ende des Spektrums schärfer, was nach Erfahrungen an anderen Elementen auf die Nähe der Umkehrungstemp. der Absorptionsintensität hinweist. Nach den vorliegenden Druckmessungen ist anzunehmen, daß die Halogene bei tiefen Temp. teilweise Moleküle von mehr als 2 Atomen enthalten, während bei höheren Temp. die zweiatomigen Moleküle zum Teil weiter dissoziiert sind. Bei den Temp., bei denen bei Brom u. Jod ein auffälliger Abfall der D. eintritt, erreicht auch die Absorption gerade das Maximum. Vff. nehmen daher an, daß die Absorptionszunahme bei wachsender Temp. mit der Umwandlung von Molekülen mit mehr als 2 Atomen in zweiatomige zusammenhängt. Es kann über große Temperaturgebiete hin die D., bezogen auf Luft, merklich konstant bleiben und dennoch eine Änderung des Molekularzustandes eintreten, indem Dissoziation zweiatomiger Moleküle durch gleichzeitige Polymerisation kompensiert wird. Dann zeigt die Absorptionsänderung die Veränderung des Molekularzustandes an, die sich durch Dichteänderung nicht verrät. Die einfache Dissoziation zweiatomiger Moleküle in einatomige ist nicht imstande, die beobachteten Absorptionsmaxima zu erklären. Die Annahme einer Polymerisation rechtfertigt sich auch durch die wechselnde Valenz der Halogene und durch das analoge Verh. im Fall des Schwefels. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 99. 456—61. 1/9. [4/6.] 1921.)

BYK.

Egon Hiedemann, *Zur Synthese von Ammoniak durch Elektronenstoß*. II. (I. vgl. Chem.-Ztg. 45. 1073; C. 1922. I. 115.) Der Einwand, daß die B. des  $NH_3$  auf thermische und katalytische Einw. zurückzuführen sei, wurde dadurch widerlegt, daß bei derselben Temp. der Elektronenquelle bei einer Elektronengeschwindigkeit von nur 2 Volt kein  $NH_3$  gebildet wurde. — Der zweite Einwand, daß eine Glimmentladung auftreten könne, läßt sich experimentell widerlegen. Es gelang auch mit einer Elektronengeschwindigkeit unterhalb der Ionisierungsspannungen von H, und N, die Darst. von  $NH_3$ ; außerdem wurde eine so geringe Elektronendichte gewählt, daß jede Möglichkeit einer Entladung ausgeschlossen war. — Trotz sehr niedriger Gasdrucke konnte die  $NH_3$ -Ausbeute von Bruchteilen eines mg auf große Bruchteile eines g gesteigert werden. (Chem.-Ztg. 46. 97. 28/1. Köln.) JUNG.

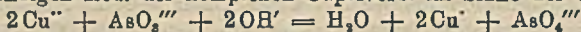
Charles Snowdon Piggot, *Mangan bei der katalytischen Oxydation des Ammoniaks*. Es wurde die katalytische Wrkg. des  $MnO$ , und von oberflächlich oxydierten Drehspänen verschiedener Legierungen von Mn mit Cu, Ag nebst ge-



ringen Mengen Fe (und  $\text{SiO}_2$ ) auf die Oxydation von  $\text{NH}_3$  durch den Luftsauerstoff untersucht. Reines  $\text{MnO}_2$ , durch Zers. von  $\text{HMnO}_4$  gewonnen, zeigt eine beträchtliche katalytische Wrkg., verändert aber dabei seine Farbe, weil es in ein niedrigeres Oxyd übergeht. Wirksamer sind Gemenge von  $\text{MnO}_2$  und den durch Fällung auf ihm niedergeschlagenen Oxyden das Ag oder Cu, die das  $\text{NH}_3$  zum großen Teil in  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  umwandeln. Die Mn-Legierungen ergeben eine gute Ausbeute von  $\text{HNO}_3$ ; am wirksamsten sind vermutlich diejenigen, deren Zus. zwischen 55 und 65% Mn, 25 und 35% Cu, 5—15% Ag, 1—5% Fe, 0—3% Si liegt. Zu ihrer Darst. eignen sich am besten  $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ -Tiegel, die in einem Seger-Gasofen erhitzt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2034—2045. Sept. [9/6.] 1921. Baltimore [Maryland], JOHN HOPKINS UNIV.) BÖTTGER.

E. F. Burton und E. D. Mac Innes, *Koagulation kolloidaler Lösungen von Arsentrisulfid durch Elektrolyte*. Die Versuchsergebnisse, zu denen BURTON und BISHOP (Journ. Physical Chem. 24. 701; C. 1921. III. 613.) gelangt sind, werden durch Verss. an kolloidalen Lsgg. von  $\text{As}_2\text{S}_3$  unter Anwendung von  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  als koagulierenden Elektrolyten bestätigt und durch Verss. mit den Lsgg. von  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$  und  $\text{ZrCl}_4$  ergänzt. Die Kurve für  $\text{BaCl}_2$  zeigt das Bestreben, sich derjenigen für das  $\text{AlCl}_3$  zu nähern. Die Kurve für  $\text{ZrCl}_4$  läßt die nach der Wertigkeit des Elementes zu erwartenden Eigentümlichkeiten erkennen, während Ce ähnlich wie ein dreiwertiges Ion zu wirken scheint. (Journ. Physical Chem. 25. 517—525. Oktober 1921. Univ. of Toronto.) BÖTTGER.

Moritz Kohn, *Zur Kenntnis der reduzierenden Wirkungen der arsenigen Säure*. Entgegen früheren Veröffentlichungen (vgl. REICHARD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1021; C. 94. I. 1046; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1914; C. 97. II. 888) ließ sich nachweisen, daß ammoniakalische, arsenige Säure enthaltende  $\text{CuSO}_4$ -Lsgg. beim Erhitzen im geschlossenen Rohre im sd. Wasserbade so gut wie vollständig reduziert werden unter B. von Arsensäure (vgl. KOHN, Monatshefte f. Chemie 42. 83; C. 1922. I. 445). Das Gemisch entfärbt sich sehr weitgehend u. besitzt nach beendeter Erhitzung nur eine äußerst schwache blaue Färbung. Öffnet man sodann die Röhren, wobei unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs rasch intensive Bläuung eintritt, u. bestimmt die gebildete Arsensäure, so wird viel mehr Arsensäure gefunden, als der vollständigen Red. der komplexen Cupriverb. im Sinne der Gleichung:



entspricht. Die Entstehung dieser beträchtlichen, das theoretisch Berechnete übersteigenden Arsensäuremengen erklärt sich so, daß die Oxydation der ammoniakalischen Cuproverb. zur Cupriverb. den Luftsauerstoff für die Oxydation der unveränderten, überschüssigen arsenigen Säure zu Arsensäure aktiviert. Diese Tatsache wird an einigen Beispielen erläutert. Es wird ferner gezeigt, daß Herabsetzung der Konz. der  $\text{OH}$ -Ionen durch Zusatz von Ammonsalzen den Reduktionsvorgang hindert. (Monatshefte f. Chemie 42. 221—26. 28/11. [10/3.] 1921. Wien, Chem. Lab. d. Handelsakad.) WEGE.

Roscoe G. Dickinson und Elbridge A. Goodhue, *Die Kristallstrukturen von Natriumchlorat und Natriumbromat*. Die Ergebnisse einer größeren Anzahl spektrometrischer Messungen, die mit X-Strahlen an Kristallen aus  $\text{NaClO}_3$  und eine geringere Anzahl derartiger Ergebnisse, die an  $\text{NaBrO}_3$ -Kristallen erhalten wurden, wird mitgeteilt. Aus ihnen geht hervor, daß die Atome in den beiden Kristallen vermutlich mit der Symmetrie des Raumgitters  $T^4$  (in der SCHÖNFLIESschen Bezeichnung) angeordnet sind, wobei alle O-Atome äquivalent sind. Die bereits von anderen Beobachtern festgestellte Tatsache, daß die Beschaffenheit der reflektierenden Kristallfläche die absolute und die relative Intensität der Reflexion wesentlich beeinflußt, wird bestätigt, und es wird auf die Leichtigkeit hingewiesen, mit der die Reflexion an einer Kristallfläche mit derjenigen an einer anderen ver-



wechselt werden kann, sowie auf die Notwendigkeit, dies durch geeignete Vorrichtungen zu vermeiden. Für den bei beiden Salzen nahezu gleichen Abstand der Atome finden die Verf.:

beim $\text{NaClO}_3$ Cl von O . . . . .	$0,93 \times 10^{-8}$ cm
beim $\text{NaClO}_3$ Na von O . . . . .	$2,63 \times 10^{-8}$ cm
beim $\text{NaBrO}_3$ Br von O . . . . .	$0,95 \times 10^{-8}$ cm
beim $\text{NaBrO}_3$ Na von O . . . . .	$2,69 \times 10^{-8}$ cm.

(Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2045–55. September. [9/6.] 1921. Pasadena [California], California Inst. für Technologie.) BÖTTGER.

Arthur Rosenheim und Werner Reglin, *Über hochbasische Lithiumsalze schwacher anorganischer Säuren*. Vff. haben eine Reihe *hochbasischer Lithiumsalze schwacher anorganischer Säuren* dargestellt und ihr Verh. in Lsgg. untersucht, ob sich bei ihnen die Eigenschaften kolloidaler oder halbkolloidaler Stoffe zeigen. 2-Lithium-1-Hydrophosphit,  $\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , B. beim Eindampfen der Lsg. von 1 Mol  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 1 Mol  $\text{H}_2\text{PO}_3$  als kristallinischer Nd. Die Löslichkeitsbest. zeigt, daß die Verb. einen negativen Temperaturkoeffizienten hat. Die Wasserstoffionenkonz. ergab sich zu  $[\text{H}^+] = 7,34 \cdot 10^{-9}$  g im Liter bei 20°. Aus dem Leitvermögen und der Gefrierpunktniedrigung lassen sich analoge Schlüsse auf eine Assoziation der Gefrierpunktniedrigung ziehen, wie bei den Messungen von ITALIENER (Dissertation, Berlin 1917) nicht ziehen; sie stehen im Einklang mit Werten für ein etwas hydrolytisch gespaltenes zweibasiches Salz. Auch aus konz. Lsgg. schied sich das Salz rein ohne Adsorption von LiOH aus. — *Lithiumsubphosphat*,  $\text{Li}_2\text{PO}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ , B. durch Übersättigung einer Lsg. von  $\text{NaHPO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit LiOH; wl. in W. mit negativem Temperaturkoeffizienten; Lsgg. sind scheinbar kolloidal. Die aus dem Leitvermögen nach BÖTTGER (Ztschr. f. physik. Ch. 46. 521; C. 1904. I. 777) berechnete Löslichkeit ergab 0,1267 g  $\text{Li}_2\text{PO}_3$  im Liter bei 25° als oberen Grenzwert. — *Lithiumphosphat*,  $\text{Li}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , B. durch Zusatz von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  Lsg. zu einem Überschuß von LiOH; nach mehrwöchentlicher Absättigung wurden nur kolloidartige, unfiltrierbare Suspensionen erhalten. Nach dem beim Subphosphat angegebenen Verf. wurde die Löslichkeit berechnet zu 0,297 g  $\text{Li}_2\text{PO}_4$  im Liter bei 25°. — *Lithiumvanadinat*,  $4\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , B. durch Kochen einer Lsg. von  $\text{V}_2\text{O}_5$  in einer gesätt. LiOH-Lsg. im Überschuß. Bei zu viel  $\text{V}_2\text{O}_5$  entstehen Gemische mit der folgenden Verb. Vers. der Darst. aus dreibasischem Salz durch Adsorption scheiterten an der beträchtlichen Löslichkeit des Lithiumvanadinats. Bei 0° ergab sich eine Umwandlung in  $4\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (vgl. DITTE, C. r. d. l'Acad. des sciences 104. 1163); nach der Umwandlung enthielten bei 0° 100 g der Lsg. 2,18 g feste Substanz.  $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  entstand bei 0° aus mit  $\text{V}_2\text{O}_5$  teilweise abgesättigter LiOH-Lsg. und ist unzweifelhaft identisch mit DITTES angeblichem  $4\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ; sintert bei 33°, bei 38° klare Lsg. über einem Bodenkörper  $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; B. auch durch Entwässerung von  $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ; verliert  $\text{H}_2\text{O}$  erst beim Glühen. — Erwiesen ist also die Existenz der Salze  $\text{Li}_2\text{VO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{VO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wahrscheinlich, aber unentschieden die des Salzes  $4\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Es existieren dagegen nicht die von DITTE beschriebenen  $4\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $4\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , letzteres ist identisch mit  $\text{Li}_2\text{VO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  sowie  $\text{Li}_2\text{VO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — *Lithiummolybdänat*,  $4\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , B. durch Kochen einer Suspension von 1  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 1  $\text{MoO}_3$ , stark lichtbrechende Nadeln, reagiert in wss. Lsg. neutral. *Lithiumwolframat*, Darst. analog; Lsg. reagiert alkalisch, leichter l. als das erste. Höher basische Salze waren nicht zu isolieren; beide Verbb. ll. in LiOH-Lsgg., die zähe Sirupe beim Eindampfen geben. Die Löslichkeit hat einen negativen Temperaturkoeffizienten; Lsgg. kolloidartig. Das stark hydrolytisch gespaltene  $4\text{LiWO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wird durch Luft- $\text{CO}_2$  schnell gespalten unter B. von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{WO}_3$ . — *Lithiummetaborat*,  $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , B. aus Lsg. von Borsäure in überschüssiger, konz. LiOH; ein Li-



reicheres Salz war nicht zu erhalten. Konstitutionswasserbest. bestätigen die Angaben von REISCHLE (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 4. 169); die Annahme LE CHATELIERS (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 1091; C. 97. II. 96) als „saures Orthoborat“,  $\text{Li}_2\text{H}_2\text{BO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , bestätigten die Best. der Gefrierpunkterniedrigung nicht. Für die Löslichkeit stimmen die gefundenen Werte im wesentlichen mit den Ergebnissen LE CHATELIERS überein; die Werte für  $45^\circ$  scheinen zu hoch zu sein. — *Lithiumcarbonat*. Der Mittelwert 1,513 für die Löslichkeit stimmt mit den Angaben BEWADS (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 16. 591) überein. Für die Einstellung des Gleichgewichtes  $\text{LiOH} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{CO}_3$  ergibt sich nach JANDEBS (vgl. ROSENHEIM u. JANDER, Kolloid-Ztschr. 22. 23; C. 1918. I. 1131), daß aus der sd.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Lsg.  $\text{CO}_2$  entweicht, bis sich das Molekularverhältnis 1 Mol.  $\text{LiOH}$  zu 1 Mol.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  eingestellt hat. Bei der Best. der Löslichkeit von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  erhält man bei höherer Temp. keine definierten Werte; die Zahlen von BEWAD können höchstens für ein Gemenge  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{LiOH}$  gelten; man erhält bei  $100^\circ$  0,685 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in 100 g Lsg., welcher Wert hinter der Zahl BEWADS erheblich zurückbleibt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 103—19. 30/12. [25/10.] 1921. Berlin-N.) JUNG.

Harold D. Buell und C. R. McCrosky, *Darstellung und Untersuchung der seltenen Alkalimetallbromate. Rubidumbromat*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1786; C. 1921. I. 69.)  $\text{RbCl}$  wurde in  $\text{Rb}$ -Alaun umgewandelt, der mehrere Male umkrystallisiert wurde. Seine Lsg. wurde alsdann mehrere Stdn. lang mit  $\text{BaCO}_3$  digeriert, filtriert, alsdann mit  $\text{Ba(OH)}_2$  u. zuletzt mit  $\text{CO}_2$  behandelt. Das Filtrat, welches als frei von  $\text{Al}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Cs}$  u.  $\text{SO}_4$  gefunden wurde, wurde mit reiner  $\text{HBrO}_3$  neutralisiert u. zur Krystallisation eingedampft. Die Krystalle sind ebenso wie diejenigen des  $\text{CsBrO}_3$  optisch einachsigt, wahrscheinlich hexagonal; ihr Habitus ist kubisch. Die folgenden Messungen der Löslichkeit (in 100 g W.) wurden ausgeführt:

	25°	30°	35°	40°
$\text{RbBrO}_3$ . . . . .	2,93	3,55	4,28	5,08
$\text{CsBrO}_3$ . . . . .	3,66	4,53	5,32	—

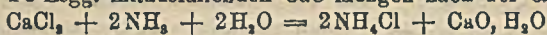
Der F. des  $\text{RbBrO}_3$  liegt bei etwa  $430^\circ$ , derjenige des  $\text{CsBrO}_3$  bei  $420^\circ$ . Reines  $\text{KBrO}_3$  schm. nach den Beobachtungen der Vf. bei  $405^\circ$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2031—33. September. [8/6.] 1921. Syracuse [N. Y.], Syracuse Univ.) BÖTTGER.

Paul D. Foote, W. F. Meggers und F. L. Mohler, *Die Erregung des Funkenspektrums des Magnesiums in einem Bogen niedriger Spannung*. Nach SOMMERFELD verdanken die Funkenspektren ihre Entstehung der Lichtemission ionisierter Atome, wobei aus theoretischen Gründen das Funkenspektrum eines Erdalkalis nach Analogie des Bogenspektrums des im periodischen System vorangehenden Alkalis, das von den neutralen Atomen ausgesandt wird, gebaut sein soll. Dabei erscheint in den Serienformeln des Erdalkalis im Gegensatz zum Alkali der Faktor 4. Vf. will die Theorie von SOMMERFELD am Funkenspektrum des  $\text{Mg}$  prüfen, indem er das Potential bestimmt, bei dem das Funkendublett des  $\text{Mg}$  auftritt. Der Bogen entstand in einer 3-Elektrodenröhre mit einer h. Wolframkathode, einem spiralförmigen Drahtnetz in unmittelbarer Nähe der Kathode u. einer konzentrischen zylindrischen Platte in metallischer Berührung mit dem Drahtnetz. Das beschleunigende Feld lag zwischen Kathode und Netz. Die Elektroden befanden sich in einer auf 0,0001 mm evakuierten Hülle von Pyrexglas, die den h. Metaldampf enthält. Bei einer Temp. von  $400$ — $500^\circ$  hat man ein Druckgebiet, in dem nur wenige Zusammenstöße von Atomen und Elektronen innerhalb des beschleunigenden Feldes auftreten, so daß die Elektronen die dem Potentialgefälle entsprechende Geschwindigkeit auch wirklich erreichen. Die Elektronen stoßen auf die Atome in dem großen feldfreien Raum zwischen Platte u. Netz, wo dann die photographisch aufgenommene Strahlung emittiert wird. Vf. reproduzieren  $\text{Mg}$ -Spektren, die mit Elektronen von 3,2, 6,5, 10, 20, 30, 60 Volt erhalten wurden. Die Aufnahmen zeigen, obgleich viele Details bei der Be-



produktion verloren gehen, daß sich das Spektrum in mehreren Stufen entwickelt. Unmittelbar oberhalb des ersten Resonanzpotentials von 2,70 Volt tritt das Einlinienspektrum ( $\lambda = 4571 \text{ \AA.}$ ) auf. Oberhalb des zweiten Resonanzspektrums bei 4,33 Volt erhält man das Dublett bei  $\lambda = 2852$ . Eine weitere Veränderung tritt bei dem Potential der einfachen Ionisation, 7,61 Volt, auf. Hier ist das gesamte Bogenspektrum voll entwickelt. Oberhalb 15 Volt überwiegen die Funkenlinien. Vff. geben schematisch die nach BOHR als Bogen- und Funkenspektrum zu erwartenden Linien wieder und ordnen die beobachteten Linien in dieses Schema ein. Einige Funkenlinien treten bereits bei 10 Volt auf. In einigen Beziehungen, besonders bzgl. der Dublettbildung, verhält sich das ionisierte Mg gemäß der Theorie von SOMMERFELD genau wie das neutrale Na. Vff. geben eine Übersicht über die fundamentalen Energiequanten von niedrigerem Betrag, die das Mg-Atom im neutralen oder einfach ionisierten Zustand absorbieren kann. Bei 46,9 Volt entsteht die L-Röntgenstrahlung, bei 22,8 ein Funkenspektrum, bei 14,97 das gleiche; die Linien der niedrigsten Potentiale sind oben bereits angegeben. Das Spektrum des doppelt ionisierten Mg, das nach der Theorie den Charakter des Ne-Spektrums haben sollte, haben Vff. bisher nicht auffinden können. Der von den Vff. benutzte Bogentypus ist Verunreinigungen verhältnismäßig sehr wenig ausgesetzt, da diese entweder nicht verdampfen oder schnell hindurchdest. Als Verunreinigungen kommen hier nur H<sub>2</sub> u. Zn in Betracht. (Philos. Magazine [6] 42. 1002—15. Dez. [18/5.] 1921. Washington, Bureau of Standards.) BYK.

A. Charrion, *Über das Mitausfallen des Kalks durch die Eisenoxydniederschläge.* Bezugsnehmend auf die Arbeit von TOPORESCU (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1251—53; C. 1920. III. 176—77) zeigt Vf., daß die beim Niederschlagen von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus Ca-haltigen Fe-Lsgg. mitausfallenden CaO-Mengen nach der Gleichung:



von den anwesenden CaCl<sub>2</sub>-, NH<sub>3</sub>- und NH<sub>4</sub>Cl-Mengen abhängig sind. — Mit zunehmender CaCl<sub>2</sub>-Konz. wächst auch das Gewicht des durch NH<sub>3</sub> mit 0,222 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mitgefällten CaO von 0,0312 g CaO in einer 3,87% CaCl<sub>2</sub> enthaltenden Lsg. auf 0,0327 g CaO in einer 11,8% CaCl<sub>2</sub> enthaltenden Lsg. Daß mit wachsendem NH<sub>3</sub>-Gehalt das mitgerissene CaO zuerst der Gleichung entsprechend zunimmt, nach Überschreitung des Maximums von 24,2% CaO im Nd. einer 8% NH<sub>3</sub> enthaltenden Lsg. aber beständig abnimmt, beruht auf B. einer Additionsverb. aus NH<sub>3</sub> und CaCl<sub>2</sub>, da die NH<sub>3</sub>-Dampfspannung einer 12 Mole NH<sub>3</sub> im l enthaltenden Lsg. durch 58,5% CaCl<sub>2</sub> von 17,6 cm auf 13,1 cm erniedrigt wird. Mit zunehmender NH<sub>4</sub>Cl-Konz. nimmt die CaO-Menge, der Gleichung entsprechend, beständig ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1360—62. 19/12.\* 1921.) DEHN.

J. F. G. Hicks, *Reaktionen in geschmolzenen Salzmedien. I. Eine Untersuchung der basischen Bleichromate.* Läßt man in geschmolzenem NaCl oder in dem geschmolzenen Gemenge von 50—50 Mol.-% KNO<sub>3</sub> und NaNO<sub>3</sub>, PbO auf Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> einwirken, so erhält man Chromgelb, während bei Anwendung von Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oder K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> braungrüne, dreiwertiges Cr enthaltende Schmelzen entstehen. Ersetzt man Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> durch PbCrO<sub>4</sub>, so bilden sich basische Bleichromate, von denen (bei Benutzung der Nitrate als Schmelzmittel) wenigstens 4 dargestellt wurden. Ihre Zus. entspricht annähernd den Formeln PbO·2PbCrO<sub>4</sub>, PbO·PbCrO<sub>4</sub>, 2PbO·PbCrO<sub>4</sub>, 3PbO·PbCrO<sub>4</sub>. Von ihnen kann die zweite Verb. auch auf nassem Wege, durch hydrolytische Spaltung des n. Salzes mittels NaOH, also durch eine Ionenrk., dargestellt werden. Verss., auch das erste Salz auf diese Weise zu gewinnen, verliefen ergebnislos. Durch die thermische Unters. des Systems Pb—PbCrO<sub>4</sub> wurde die Existenz der 4 basischen Chromate bestätigt, und gleichzeitig wurdeargetan, daß andere als basische Chromate bezeichnete Stoffe entweder Gemische oder Lsgg. dieser Verb. ineinander sind. Bleisalze einer Orthochromsäure, H<sub>2</sub>CrO<sub>6</sub>, existieren



nicht. Das Salz  $Pb_2CrO_5$  kann ein Salz eines Monohydrates der gewöhnlichen Chromsäure, ebenso aber auch ein wahres basisches Salz oder eine Verb. höherer Ordnung sein.  $PbO$  wandelt in der Nitratschmelze seine gelbe Farbe in Rot um; diese Farbenveränderung rührt von einer Veränderung der Krystallform und nicht von der Entstehung von  $Pb_2O_4$  her.

Rkk. in geschmolzenen Salzen können so ausgeführt werden, daß sie Prodd. liefern, die denen analog sind, die sich aus den nämlichen reagierenden Stoffen in wss. Lsg. bilden. Indes erfolgen die Rkk. in geschmolzenen Salzen, wahrscheinlich infolge der geringeren Löslichkeit der reagierenden Stoffe in den Schmelzen, mit geringerer Geschwindigkeit. In manchen Fällen findet eine Wechselwrkg. zwischen der Salzschmelze und dem darin gel. Stoff statt, die der Hydrolyse oder Ammonolyse analog ist. Vf. schlägt für alle diese Vorgänge die gemeinsame Bezeichnung *Solvolyse* vor. Während die Solvolyse unzweifelhaft eine Ionentrk. ist, kann die zweite Phase, infolge deren die basischen Bleichromate entstehen, eine reine molekulare Additionsrk. sein, durch die Verb. höherer Ordnung entstehen. Daraus würde sich dann, abgesehen von der geringen Löslichkeit der reagierenden Stoffe in den Schmelzen, der langsame Verlauf der Gesamtrk. erklären. (Journ. Physical Chem. 25. 545—60. Oktober 1921. California, STANFORD Univ.) BÖTTGER.

Lucy Wilson, *Die Struktur der Quecksilberlinie  $\lambda$  2536*. Die Linie ist ein Dublett, dessen Komponenten den Abstand  $0,014 \text{ \AA}$  haben. (Astrophys. Journ. 46. 340—54. 1917; Physik. Ber. 2. 1361. Ref. RADEL.) PFLÜCKE.

William D. Harkins und R. S. Mulliken, *Die Trennung des Quecksilbers in Isotopen*. Vf. haben die Vers. von BRÖNSTED und HEVESY (Nature 106. 144; C. 1921. I. 397) mit Erfolg wiederholt. Das durch Elektrolyse und fraktionierte Dest. gereinigte Quecksilber ergab im Trennungsrückstand von vier Operationen eine Dichtezunahme um 69, im Trennungsdestillat eine Dichteabnahme um 62 Millionstel, folglich zwischen beiden Anteilen einen Atomgewichtsunterschied um  $0,027$ . Vf. erörtern die Trennungsausbeuten einer Operation verschiedener Verdampfungsanordnungen; wird die Ausbeute der besten Anordnung (Kühlung mit festem  $CO_2$ ,  $+ \text{ \AA}$ ) gleich 100 gesetzt, so beträgt die von BRÖNSTEDT u. HEVESY 75, die der weniger geeigneten Anordnung bei langsamer Verdampfung 93 u. bei schneller 80. Selbst bei einer sehr langsamen Dest. von Hg konnten die Vf. eine geringe Isotopentrennung bei Verwendung sehr geringer Drucke erhalten, nicht aber bei einer geschwinderen Dest. Es werden auch die berechneten Werte der relativen Atomgewichtsänderungen verschiedener Elemente u. Verb. bei einer Verdampfungsoperation mitgeteilt; die angeführten Werte liegen zwischen  $0,00295$  für Cl in  $CHCl_3$  und  $0,00950$  für Cl in HCl; der experimentelle Wert für Hg =  $0,00570$  ist nicht besonders groß. Die gleichen Werte würden auch auf die molekulare Diffusion bei niedrigen Drucken anwendbar sein. (Nature 108. 146; Physik. Ber. 2. 1345. Ref. SWINNE.) PFLÜCKE.

H. Rose, *Über die Abhängigkeit der Absorption und Lichtbrechung des Zinnober von der Temperatur*. Die Brechung von Zinnoberkrystallen verschiedener Herkunft ist in Abhängigkeit von der Wellenlänge für ein Temperaturgebiet  $-123^\circ$  bis  $+263^\circ$  gemessen worden. Krystalle von verschiedenen Fundorten zeigen Abweichungen, die auf chemisch schwer oder garnicht nachweisbare Beimengungen zurückgeführt werden. Der Temperaturkoeffizient des Brechungsvermögens wächst mit Annäherung an das Absorptionsgebiet von  $0,12 \cdot 10^{-4}$  bis  $1,65 \cdot 10^{-4}$  für den ordentlichen, von  $0,67 \cdot 10^{-4}$  bis  $3,11 \cdot 10^{-4}$  für den außerordentlichen Strahl. Die Absorptionsgrenze, welche für ordentlichen und außerordentlichen Strahl innerhalb des Temperaturintervalls von  $+140^\circ$  bis  $+260^\circ$  konstant um  $9 \mu\mu$  verschieden ist, wandert bei Temperaturerhöhung um  $1^\circ$  um  $0,29 \mu\mu$  nach kürzeren Wellenlängen. (Ztschr. f. Physik 6. 165—73. 1921.) H. R. SCHULZ\*



James Kendall und Francis J. Fuchs, *Der katalytische Einfluß fremder Oxyde auf die Zersetzung von Silberoxyd, Quecksilberoxyd und Baryumsuperoxyd.* Vff. untersuchten die Einw. fremder Oxyde auf Temp. und Geschwindigkeit der Zers. von  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{HgO}$  u.  $\text{BaO}$ , unter dem  $\text{O}_2$ -Druck 1 Atm. Der Zusatz des Oxydes bewirkt in fast allen Fällen eine beträchtliche Veränderung, u. zwar in der Regel eine deutliche Erniedrigung der Zersetzungstemp.; in einigen Fällen wurde auch eine relativ geringe Erhöhung dieser Temp. beobachtet. Die Geschwindigkeit der  $\text{O}_2$ -Entw. wird stets beträchtlich vergrößert. Die von den Vff. ermittelten Zersetzungstemp. beziehen sich auf wahre Gleichgewichtszustände, da in steigender und fallender Richtung übereinstimmende Werte erhalten wurden. Diese lassen sich jedoch im allgemeinen nicht unmittelbar mit den Ergebnissen früherer Messungen vergleichen, weil die physikalische Beschaffenheit der angewandten Stoffe beide Male verschieden ist. Zur Deutung der Beobachtungsergebnisse nehmen Vff. das Entstehen unbeständiger Verb. zwischen den beiden Oxyden an, die bei manchen Gemengen, in denen die Komplexe relativ beständig waren, nachgewiesen werden konnten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2017—31. Sept. [13/5.] 1921. New York [N. Y.], Columbia Univ.) BÖTTGER.

Hugh Stott Taylor und William Theodore Anderson, jr., *Die Bildungswärme des Silberjodids.* Die Messungen wurden nach dem Verf. von BRAUNE und KOREF (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 87. 175; C. 1914. II. 522) unter Anwendung einer stärker verd. (1-n) Lsg. von KCN ausgeführt. Sie ergeben für die Bildungswärme von 1 Mol.  $\text{AgJ}$  den Wert 15100 cal., welcher mit dem von BRAUNE und KOREF gemessenen übereinstimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2014—17. Sept. [29/3.] 1921. Princeton [N. Y.], Univ.) BÖTTGER.

Allen G. Shenstone, *Der Einfluß eines elektrischen Stromes auf den photoelektrischen Effekt.* Bei einem Vers., eine Beziehung zwischen dem HALLSchen Effekt in Bi und dem photoelektrischen Effekt zu finden, ergab sich, daß der photoelektrische Effekt außerordentlich stark von dem durch das Bi fließenden Strom beeinflußt wird. Es kommen zwei Erklärungsmöglichkeiten des vom Vf. näher untersuchten Effektes in Betracht, nämlich als Temperatureffekt und als Orientierung der elementaren Krystalle des Metalls. (Philos. Magazine [6] 41. 916—21. [Juni.] 1921. Princeton [N. J.], PALMER Physikal. Lab.) BYK.

W. Hommel, *Die graphische Darstellung von Dreistoff- und Vierstofflegierungen.* Die übliche Darstellungsweise im gleichseitigen Dreieck erschwert die Einarbeitung in die Materie sehr, da es sich um eine Projektion in einem schiefwinkligen Koordinatensystem, dessen Achsen sich unter  $60^\circ$  schneiden, handelt. Viel einfacher und praktischer ist Anwendung eines rechtwinkligen Koordinatensystems, d. h. die Darst. in einem rechtwinklig gleichschenkligen Dreieck für ein Dreistoffsystem. Ausgehend von den beiden gleichen Seiten, spielt es für die Projektion keine Rolle, daß die dritte Seite länger ist. Die Temp. wird wie üblich auf einer dritten senkrecht stehenden Koordinatenachse abgetragen. Zur Darst. ihrer Werte werden sie auf eine Fläche projiziert, die sich über der rechtwinkligen Ecke erhebt und der Hypotenuse parallel läuft. Zweckmäßig wird diese Fläche heruntergeschoben und mit ihrem oberen Rand an die Hypotenuse gelegt. Auch für Vierstoffsysteme eignet sich die Darst. im rechtwinklig gleichschenkligen Dreieck, welches ein Tetraeder, in dem die wiederzugebenden Punkte liegen, andeutet. Die dritte, nicht sichtbare Kante wird als Höhe eingezeichnet. Die in den Tetraederflächen liegenden Punkte bezeichnet Vf. mit einem Dreieck, die innerhalb des Tetraeders liegenden mit einem Kreis. Ausführlich wird die Abwicklung des Konzentrationstetraeders beschrieben. Für viele Zwecke ist es vorteilhafter, die Tetraederflächen auseinandergeklappt, an der Spitze zusammenhängend zu zeichnen, wie an verschiedenen Beispielen gezeigt wird. Dieses Verf. gibt nicht nur eine Übersicht



über die Eigenschaften der Legierungen, wie das bisher übliche, sondern gestattet alle Verhältnisse eines Mehrstoffsystems zahlenmäßig aus dem Diagramm abzulesen. Wegen der gegebenen Beispiele u. ihrer Erläuterungen muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Metallkunde 13. 456—65. Okt. 511—18. Nov. 565—69. Dez. 1921. Clausthal.) ZAPPNER.

### C. Mineralogische und geologische Chemie.

**Friedrich Rinne, Röntgenographische Feinbaustudien.** 1. Charlotte Berndt, *Über die Raumgruppe des Olivins.* Aus „orientalischen Olivinen“ (Mg : Fe rund 6 : 1) wurden Schlitze nach (100), (010), (001), (110), (130), (011), (021), (101), (111) und (131) hergestellt u. davon mittels LILIENTHAL-Röhre mit W-Antikathode LAUE-Diagramme erzeugt. Außerdem wurden von den Schlitzen nach (100), (010), (001), (110), (120), (101), (011), (111) u. (131) Drehspektrogramme mittels K-Strahlung einer Mo-Antikathode aufgenommen. Es ergibt sich, daß im Elementarparallelepiped mit den Kanten  $a = 4,84 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,40 \text{ \AA}$  u.  $c = 6,10 \text{ \AA}$  4 Moleküle enthalten sind. Als Raumgruppen kommen  $\mathfrak{R}_h^5$ ,  $\mathfrak{R}_h^7$  oder  $\mathfrak{R}_h^{16}$  in Betracht. Da diese indessen höchstens 8 gleichwertige Punktlagen besitzen, können die 16 O-Atome nicht alle gleichwertig sein; der spezielle Aufbau kann aus den vorliegenden Daten noch nicht angegeben werden. Jedenfalls ist aber der Olivin kein Orthosilicat, aber auch kein Metasilicat. Am wahrscheinlichsten ist eine Strukturformel  $4(\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2)$ .

2. Max Mechling, *Über die Krystalstruktur des Kobaltglanzes.* Von ca. 1 cm großen Kobaltglanzkrystallen von Tunaberg wurden Schlitze nach den kristallographischen Hauptebenen mit Hilfe von LAUE-Diagrammen und Drehspektrolaufnahmen untersucht. Apparatur wie bei 1. Die Kantenlänge des Elementarwürfels ergab sich zu  $5,65 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Im Elementarwürfel sind 4 Moleküle  $\text{CoAsS}$  enthalten. Als einzig mögliche Raumgruppe ergibt sich  $\mathfrak{T}^4$  und damit Zugehörigkeit zur tetraedrisch-pentagondodekaedrischen Klasse. In Analogie mit dem dyakisdodekaedrischen Eisenkies wird vermutet, daß die Co-Atome genau oder nur nahezu ein flächenzentriertes Gitter bilden, während As- und S-Atome hantelartig paarweise auf den trigonalen Achsen liegen, die dann infolge der Verschiedenheit von As und S polar sind. Genaue Atomschwerpunktlagen sind noch nicht anzugeben.

3. Hermann Espig, *Röntgenographische Untersuchungen am Carborund.* Von den 3 morphologisch verschiedenen Typen des C-Si wurde zunächst auf Grund von Ätzverss. (in Schmelzen aus Ätzkali,  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zur Rotglut erhitzt) eine Zuordnung zu bestimmten Symmetrieklassen versucht. Typ I wird der ditrigonal-pyramidalen, Typ II der dihexagonal-pyramidalen Klasse zugeordnet. Die bei beiden vorstehenden Unterss. ausgeführten LAUE Diagramme und Drehspektrolaufnahmen ergaben für alle 3 Typen das gleiche Elementarparallelepiped: Rhombisches Prisma mit  $60^\circ$ , bzw.  $120^\circ$ -Winkeln (hexagonales Gitter) mit der Kantenlänge  $a = 6,2 \text{ \AA}$  u. der Höhe  $c = 15,3 \text{ \AA}$ . Als Raumgruppe erscheint am geeignetsten  $\mathfrak{C}_{6v}^4$ ; es wurde folgende Struktur aufgestellt: In Richtung der Hauptachse folgen sich in sechsfacher Wiederholung je zwei Ebenen, von denen die erste 4 C-Atome, die zweite 4 Si-Atome enthält. Der Abstand zwischen zwei C-, bzw. Si-Ebenen ist  $2,55 \text{ \AA}$ , zwischen einer C- und Si-Ebene  $1,70 \text{ \AA}$ . Sowohl C- als Si-Atome besetzen die Ecken von gleichseitigen Dreiecken mit der Seite  $3,1 \text{ \AA}$ . Aufeinanderfolgende C Ebenen sind gegeneinander in der Richtung der langen Diagonale der rhombischen Grundfläche um  $\frac{1}{2}$  dieser Diagonale verschoben. Dieser Aufbau wiederholt sich von der vierten Ebene ab in entgegengesetzter Richtung. Die C-Atome bilden fast reguläre Pseudotetraeder, die eingelagerten Si-Atome trigonale Pyramiden. Im Vergleich zur Diamantstruktur ergibt sich: Diamant hat 2 tetra-



edrische Gitter so ineinandergestellt, daß das zweite die Mittelpunkte der ersten Tetraeder bildet. Beim Carborund fällt dieses zweite Gitter fort; an dessen Stelle treten trigonale Pyramiden ( $20\bar{2}1$ ) des Si, deren Eckpunkte nicht in die Zentren der C-Tetraeder fallen. — Über die spezielle Atomanordnung des I. u. III. Typs läßt sich noch keine bestimmte Annahme rechtfertigen. Über das Verhältnis der 3 Typen zueinander läßt sich behaupten, daß sie voneinander durch verschiedene räumliche Atomanordnung bei gleicher Anzahl von Molekülen in gleich großen Elementarkörpern unterschieden werden.

4. Charlotte Kulaszewski, *Über die Krystalstruktur des Turmalins*. (Vgl. Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 72. 48; C. 1921. III. 519.) Material: rote und schwarze Turmaline von Wolkenburg u. Penig (Sa.) aus Pegmatitgängen des Granulits. Nach goniometrischer Unters. der Vicinalen der Prismenzone ließ sich zunächst erwarten, daß an der Krystalstruktur rhomboedrische Raumgitter wesentlichen Anteil hätten. Es wurden Schlitze nach  $(0001)$ ,  $(0\bar{1}11)$ ,  $(01\bar{1}0)$ ,  $(11\bar{2}0)$ ,  $(10\bar{1}1)$ ,  $(50\bar{5}2)$  u.  $(10\bar{1}0)$  angefertigt und davon LAUE-Diagramme u. Drehspektrogramme in oben angegebener Weise aufgenommen. Das Elementarparallelepiped (Prisma mit rhombischer Grundfläche u.  $120^\circ$  Kantenwinkel) hat die Dimensionen  $a = 16,23 \text{ \AA}$ . u.  $c = 7,26 \text{ \AA}$ . Über die Anzahl der Moleküle im Elementarparallelepiped kann zurzeit nichts ausgesagt werden. Als Raumgruppen kommen solche mit rhomboedrischer Translationsgruppe nicht in Betracht. Eine Entscheidung, ob  $\mathcal{C}_{3v}^1$  oder  $\mathcal{C}_{3v}^2$  vorliegt, kann vorläufig nicht getroffen werden. (Abhandlg. Math.-phys. Kl. Sächs. Ak. d. Wiss. 38. III. Leipzig, Inst. f. Mineralogie u. Petrographie.) SPANGENBERG.

A. Beutell, *Die Wasserbindung im Heulandit*. (Vgl. Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1915. 4 u. 195; C. 1915. I. 397 u. 1083; STOKLOSSA, N. Jahrb. f. Mineral. Beil.-Bd. 42. 1; C. 1917. II. 420.) Im ersten Teil wendet sich Vf. gegen Einwände, die gegen ihn und seine Mitarbeiter K. BLASCHKE und G. STOKLOSSA von O. WEIGEL (Sitzungsber. d. Ges. z. Beförderung d. gesamten Naturwiss. zu Marburg 1919. Nr. 5; C. 1920. I. 242) erhoben worden sind. Eine analoge Arbeit von K. H. SCHEUMANN (Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 73. 3; C. 1921. III. 936) wird in Anmerkungen berücksichtigt. — Vf. sieht den einzigen grundsätzlichen Unterschied zwischen seinen und WEIGELS Ergebnissen in den Beständigkeitsintervallen der einzelnen Hydratstufen, die bei WEIGEL nicht auftreten; er betont die auffallende Tatsache, daß diese für 10, 8, 6, 4 und 2 Mol.  $H_2O$  fast genau mit WEIGELS Knickpunkten für ganze Molzahlen zusammenfallen. Ausschlaggebend für gute Versuchsergebnisse erscheint ihm besonders die nur von ihm und seinen Mitarbeitern angewandte Arbeitsmethode, bei der zu jeder einzelnen Wasserbestimmung eine neue Substanzprobe verwendet wird. Die Wasserbest. der einzelnen Wässerungskurvenpunkte sind daher keine Differenzbest., sondern voneinander unabhängig und gegenseitig kontrolliert, weshalb auch eine Reproduktion der Einzelbest. nicht erforderlich erschien. Da WEIGEL ein und dasselbe Pulver zur Ermittlung der ganzen Entwässerungskurve benutzt, ergeben sich zuweilen Erhitzungszeiten bis zu 622 Std. Vf. nimmt, gestützt auf Ergebnisse des experimentellen Teiles, an, daß gerade in dem empfindlichen Zeolithmaterial bei dieser langen Vorbehandlung chemische und physikalische Änderungen hervorgerufen worden sind, die er als den Hauptgrund dafür betrachtet, daß sich bei WEIGEL nur Anklänge an die von ihm erhaltenen Beständigkeitsintervalle ergeben haben. — Zur Kritik der Apparatur des Vfs. wird bemerkt, daß sie infolge eines Mißverständnisses eines nur für die Zwecke der photographischen Aufnahme eingefügten Verbindungsrohres hervorgerufen ist. Daß diese Apparatur überhaupt nicht Ursache der aufgefundenen Beständigkeitsintervalle gewesen sein kann, geht aus Verss. hervor, bei denen die Wässerung durch einfaches Stehenlassen der Zeolithpulver bei  $17^\circ$  unter einer Glasglocke zusammen mit W. erreicht wurde. Von 8 auf diese Weise untersuchten Zeolithen zeigten



Skolezit, Natrolith, Analcim und Apophyllit bei 17° ohne Vorbehandlung bereits nahezu gänzzahlige Mol. H<sub>2</sub>O und behielten diese unter der Glasglocke bei. Die übrigen, Heulandit, Desmin, Harmotom und Cbasasit, erreichten erst unter der Glasglocke ebenfalls gänzzahlige Werke. Dieses Auftreten von ganzen Mol.-W., sowohl in mit H<sub>2</sub>O-dampf gesätt. als auch in ungesättigter Luft, betrachtet Vf. als eine Stütze der von ihm gefundenen Beständigkeitsintervalle, denn es erscheint für sie weder eine einzige Temp. noch ein bestimmter Dampfdruck erforderlich. — Experimenteller Teil. Eine Versuchsordnung, die alle für eine gute Reproduzierbarkeit der Verss. maßgebenden Umstände berücksichtigen soll, wird zusammengestellt. Sie gestattet Entwässerungs- und Wiederwässerungsverss. gleichzeitig und daher unter genau gleichen Bedingungen durchzuführen. Es findet sich, daß nicht nur die Wässerung, sondern auch die Entwässerung in Intervallen verläuft, so daß die ursprünglich auf Grund der Entwässerungsverss. der älteren Zeolithforscher gemachte Annahme des Vfs., daß die Wiederwässerung grundsätzlich anders verläuft als die Wässerung, nunmehr fallen gelassen werden kann. Bzgl. des Einflusses der Versuchsdauer angestellte Versuchsreihen ergeben, daß längere Vorbehandlung (auch unter 180°) die Beständigkeitsintervalle verkürzt, übermäßig lange sie sogar zum Verschwinden bringt. Außerdem wird der Einfluß des Dampfdruckes geprüft und gefunden, daß zu niedrige Dampfspannung genau so schädlich wirkt wie zu lange Dauer der Verss. mit ein und demselben Material. In den Beständigkeitsintervallen sieht Vf. angenäherte Gleichgewichte zwischen Silicatgest. und dem W. Die 11 ganzen molaren Verhältnisse werden als Hydrate aufgefaßt. (Zentrabl. f. Min. u. Geol. 1921. 694—702. 15/11. und 721—34. 1/12. [Juni] 1921. Breslau, Min.-petr. Inst. d. Univ.) SPANGENBERG.

### D. Organische Chemie.

Hans Murschhauser, *Die Mutarotation der Dextrose unter dem Einfluß von Chlornatrium. (Die Mutarotation als analytische Methode.)* (Vgl. Biochem. Ztschr. 126. 40; C. 1922. I. 496.) Die vorliegenden Angaben über Beeinflussung des Drehungsrückganges von d-Glucose durch NaCl wurden nachgeprüft. In Lsgg. von reinem NaCl geht die Drehung, dem WILHELMYSchen Gesetze folgend, um so langsamer zurück, je mehr Salz die Lsg. enthält. Verunreinigungen durch sauer oder mehr noch durch alkal. reagierende Salze machen sich alsbald durch Beschleunigung des Vorganges bemerkbar (vgl. Biochem. Ztschr. 117. 215; C. 1921. III. 465), und es können auf diese Weise, wenn man mit nicht zu geringen Konz. des Salzes arbeitet, die geringsten Spuren derartiger Verunreinigungen im Kochsalz nachgewiesen werden. (Biochem. Ztschr. 125. 158—78. 8/12. [21./9.] 1921. Düsseldorf, Akad. Klin. f. Kinderheilk.) SPIEGEL.

Joseph Reilly, *Die Zersetzung von Rohrzucker durch Wärme und bei vermindertem Drucke.* (Vgl. Helv. chim. Acta 4. 616; C. 1921. III. 946.) Es werden die Unterss. über die trockne Dest. von Rohrzucker unter ähnlichen Bedingungen wie bei den früheren Verss. Vfs. beschrieben. Das in der Vorlage bei etwa 60° gesammelte Destillat war im Mittel etwa ein Viertel des aus Celluloae oder Stärke unter gleichen Verhältnissen erhaltenen (l. c.); es ist auch geringer als das früher aus  $\beta$ -Glucose oder  $\beta$ -Glucosiden erhaltene. Das Destillat schien nach seiner Reinigung noch immer ein Gemisch zu sein und enthielt Stoffe, die den Zuckern eng verwandt waren. Die Ggw. von l-Glucosan in dem Gemische wurde durch die B. von Tribenzoyl-l-glucosan dargetan, seine Menge entsprach aber nur einem kleinen Teile des verwendeten Zuckers. Die Ggw. einer zweiten Verb. in dem Destillate ist zu vermuten infolge der Darst. aus dem Destillate geringer Mengen eines Nitrats mit höherem F. als ihn l-Glucosantrinitrat zeigt. Die Aufmerksamkeit bei diesen Unterss. zog in erster Linie der in Ä. unl. Teil des weniger flüchtigen Destillats



u. möglicherweise der entwickelten Gase auf sich. Diese betragen 99 ccm von 1 g; sie wurden in drei Teilen aufgefangen u. jeder Teil für sich untersucht. Die Art der Zers. ändert sich mit steigender Wärme und der Abnahme des in Verb. befindlichen O. Die Zers. fand in einer Jenaer Flasche von 300 ccm Inhalt statt; vorgelegt wurde eine gläserne Vorlage, die bei 60° gehalten wurde und ohne Unterbrechung der Dest. drei getrennte Fraktionen aufzunehmen gestattete. Mit dieser Vorlage war eine große U-Röhre verbunden zur Aufnahme der flüchtigen Bestandteile, die zu dem Zwecke in einer Kältemischung stand. Zersetzt wurden je 40 g Rohrzucker; der Druck wurde zwischen 10 und 15 mm Hg gehalten. Die Zers. geschah durch Erhitzen der Flasche auf einem Bade von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  in etwa molekularem Verhältnisse. Die Temp. des Bades betrug 150–380°. Die Flasche wurde erst gegen Ende der Zers., nach etwa  $1\frac{1}{2}$  Stde. in das Bad eingetaucht. Die Dämpfe, die destillierten bei 105°, gaben eine hellgelbe Fl., bei 190–220° eine viscosa gelblichbraune Fl. u. bei 235–240° eine sehr viscosa dunkelbraune M. In der Flasche blieb eine sehr leichte u. poröse Kohle. Im Mittel von 6 Destst. wurden erhalten:

Viscoses Destillat, bei 60° gesammelt . . . . .	11,6%
Was. Destillat in der U-Röhre . . . . .	37,2 „
Rückstand in der Flasche (C) . . . . .	30,6 „
Gase und Verlust . . . . .	20,6 „

Das bei 60° gesammelte Destillat war braun, oxydierte sich an der Luft unter B. teeriger Prodd. Das frische Destillat war l. in Aceton, unl. in Ä.; es wurde in W. gel., filtriert, und wiederholt mit Ä. ausgezogen; die rückständige wss. Lsg. wurde unter vermindertem Drucke zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Aceton gel. und mit Ä. fraktioniert gefällt. Als Hauptanteil wurde ein Siup erhalten der Zus. C 47,3%, H 6,3% ( $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$  erfordert C 47,1%, H 5,9%). Ein Teil des in Ä. unl. Teiles gab mit Benzoylchlorid in verd. NaOH-Lsg. Krystalle, F. 198,5–200°, entsprechend wahrscheinlich *Tribenzoyl-1-glucosan*. Der äth. Auszug des Destillats von 60° gab deutliche Rk. auf Furfurol; es konnte *Furfuraldehyd* nachgewiesen werden; auch Abkömmlinge dieses waren nachzuweisen. An Säuren war in der Hauptsache *Essigsäure* vorhanden. In dem in der U-Röhre enthaltenen Destillate wurden *Aceton* u. *Furfuraldehyd* u. in den bei der Dest. entweichenden Dämpfen *Formaldehyd*,  $\text{CO}_2$ , CO und KW-stoffe nachgewiesen, bei einem Verss. mit 1 g Rohrzucker (Dest. aus einer Flasche von 10 ccm Inhalt bei 1–10 mm Hg) wurden g. gefunden Gase (ccm bezogen auf 20° u. 753 mm Druck) in 3 Fraktionen (‰):

Fraktion	$\text{CO}_2$	CO	gesättigte KW-stoffe	ungesättigte Gase
34,5 ccm	68,3	23,2	4,2	3,0
48 „	35,3	43,0	16,6	4,2
16,5 „	12,5	35,3	48,2	3,9

(Journ. Soc. Chem. Ind. 40. T. 249–51. 15/11. 1921.)

RÜHLE.

Fr. Tiemann, *Neue Theorie über die Bildung von Hydroxyden besonders der basischen Metalloxyde*. Die Oxyde der Metalle ausgeprägt elektropositiven Charakters besitzen keine wasseraufspaltende Energie. In ihnen ist die OH-Gruppe nicht vorhanden, vielmehr sind ihre bisher als *Hydroxylverb.* angesprochenen Verb. als echte Hydrate zu bezeichnen. Den *Hydroxyden* z. B.  $\text{NaOH}$  oder  $\text{Ca(OH)}_2$ , kristallisiert  $+3\frac{1}{2}$  oder  $+8$  W., muß die Konst.  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O} + 7\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaO}\cdot\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}_2\text{O}$  zugesprochen werden. Die B. von *Kalksaccharat* kann mit der Annahme von Hydroxylen in Metalloxydhydraten nicht erklärt werden. Die Saccharose ist nicht imstande, eine intramolekulare Verb. zwischen  $\text{CaO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  gemäß  $\text{Ca(OH)}_2$  durch Auf- bzw. Abspalten der Hydroxylgruppen zu lösen; es kann nur eine Ver-



drängung von  $H_2O$  in Frage kommen. Die Isomerien bei den Oxyden der elektropositiveren Elemente der III. und IV. Gruppe des periodischen Systems sind in dem Auftreten einer Hydroxylierung  $Al(OH)_3$  und einer Hydratisierung  $(Al_2O_3 \cdot H_2O + 2H_2O)$  begründet. In der Elektrolyse findet Vf. einen Beweis für seine Theorie. Bei der Elektrolyse von Barythydrat tritt am positiven Pol niemals die Verb.  $HO-OH$  auf, weil der Konst.  $BaO \cdot H_2O$  entsprechend Hydroxylgruppen in wasserl. basischen Oxyden nicht vorhanden sind. Es findet eine glatte Zerlegung in Metall und O statt, während das elektroneutrale Konstitutionswasser an den elektrolitischen Vorgängen unbeteiligt ist und nur auf rein reaktivem Wege durch Metallmoleküle in O und H zerlegt wird. Die Elektrolyse der Säurehydrate dagegen findet gerade durch Spaltung der intermolekular gebundenen Hydroxylgruppen statt. (Chem.-Ztg. 45. 1125. 22/11. 1921. Berlin.) JUNG.

H. Wislicenus, *Der erste physikochemische Abbau des scheinbaren Cellulosemoleküls*. Anhaltendes trockenes Mahlen der Pflanzenfaserzellulose (reinsten Filtrierpapierzellstoffes) bis zur äußersten Mehlfeinheit bildet wasserl. Anteile chemisch nicht veränderter Cellulose. Sie betragen bisher 1,2%, der vorher nicht l. Cellulose. Auch das Vermahlen mit absol. A. und die dispergierende Wrkg. trocken mitvermahlener Salze wurde versucht. (Text. Forschg. 3. 204—7. Dezember 1921. Tharandt.) SÜVERN.

W. Leigh Barnett, *Chlorcelluloseester und die Einwirkung von Chloracetylchloriden auf Cellulose*. Es wurde beabsichtigt, Celluloseester darzustellen, in denen die Säureradikale höhere Mol.-Geww. besitzen als die Säureradikale der niederen Fettsäuren. Es wurde gehofft, dadurch Ester mit schärfer ausgesprochenen Eigenschaften zu erhalten. Es wurden deshalb Verss. zur Darst. von Celluloseestern mit chlorsubstituierten Essigsäuren gemacht, und zwar 1. durch Behandeln von Cellulose mit  $\alpha, \beta$ -Dichlorvinyläthyläther, 2. durch Behandeln von Cellulose mit Mono- und Dichloracetylchlorid in Ggw. von Basen (KOH-Lsg. oder Pyridin gel. in Bzl. oder Toluol) oder Säuren (Eg.), und 3. durch Verwendung gemischter Anhydride von Essigsäure und Chloressigsäuren. Der zu 1. angegebene Weg versagte; die beiden anderen Wege führten in komplexer Rk. zu verschiedenen anscheinend chlorierten oder durch Ersatz des Cl durch OH hydroxylierten Stoffen mit bestimmtem F., die als komplexe Ester aufzufassen sind. Die Wrkg. der chlorierten Essigsäurechloride und -anhydride auf Cellulose besteht in einer Esterbildung, begleitet von einer Lsg. des Cellulosekomplexes unter teilweiser Hydrolyse. Dies erklärt die Neigung der Prodd. aus Chloracetylchlorid (vgl. Chem. News 122. 220; C. 1921. III. 463) und Cellulose zu reagieren, als ob sie ein leicht hydrolysierbares Cl-Atom enthielten, so wie die zunehmende Löslichkeit der Prodd. in wss. Aceton auf die Zunahme der OH-Gruppen in den gebildeten Estern hinweist. Die Hydrolyse erfolgt während der Reinigung der Ester von anhaftender Säure durch Waschen mit W., so daß die neugebildeten OH-Gruppen nicht verestert sein können. Der Umstand, daß diese Verb. scharfe F.F. besitzen, ist auch in Übereinstimmung mit einer Vereinfachung des Cellulosemoleküls in der Richtung der B. veresteter Zucker bei vollständiger Auflösung und Hydrolyse. Die schrittweise Aufspaltung des Cellulosemoleküls nach Verff. wie den vorstehenden führt uns zu einer Vorstellung über die Zus. des Cellulosemoleküls. Die rein dargestellten *Celluloseester*, soweit sie angegeben werden, sind:  $[C_6H_7O_2(CH_2OH \cdot CO_2)_7]HCl$ , Celluloseglykolsäureester, F. 237 bis 235°,  $C_{16}H_{23}O_{18}$ , Cellobioseheptacetat;  $[C_6H_7O_2(CH_2OHCO_2)_7(CH_2CO_2)_2]_{12}Cl_{10}H_{10}$ , Celluloseglykolsäureessigsäureester, F. 256°. Die folgenden Ester sind gemischte Ester der Essig- u. Hydracrylsäure:  $(C_{14}H_{20}O_{10})_{12}HCl$ , F. 225—226°;  $(C_{14}H_{20}O_{10})_{18}HCl = [C_6H_7O_2(CH_2OH \cdot CH_2CO_2)_2(CH_2CO_2)_2]_{18}HCl$ ; F. 222°. Andere solche Körper haben F. 224—225° mit 0,74% Cl, 202° mit 0,91% Cl, 202° mit 1,20% Cl, 143° mit 2,47%



Cl. Ein anderer in Eisessiglg. dargestellter Essigsäurecelluloseester ist:  $[C_6H_7O_2 \cdot (CH_2CO_2)_4]_n HCl$ ; F. 165—169°. Wegen aller Einzelheiten der Darst. ist das Original nachzulesen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 40. T. 253—56. 15/11. 1921. Cambridge, Chem. Lab.)

RÜHLE.

Ad. Grün und Franz Wittka, *Darstellung und Umesterung von Celluloseestern; Stereate und Laurate der Cellulose*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 290; C. 1921. I. 612.) Zweck der Verss. war die Auffindung eines einfachen Verf. zu Darst. der Celluloseester hochmolekularer Fettsäuren, die wahrscheinlich Bestandteile der verkorkten und der cutinisierten Zellhäute und Membranen sind. Es gelang, die Cellulose mit neutralen Estern der höheren Fettsäuren zur Rk. zu bringen; dabei mußten aber so hohe Temp. eingehalten werden, daß nur Ester einer teilweise abgebauten Cellulose erhalten wurden. Celluloseester der hochmolekularen Fettsäuren konnten durch Acylierung mittels Säurechlorid und Pyridin (vgl. HESZ und MESZMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 499; C. 1921. I. 934) erhalten werden. Die Celluloseester mit höheren Fettsäuren unterscheiden sich äußerlich kaum von der Cellulose; sie bilden weiße Fasermassen, die die Struktur des Ausgangsmaterials zeigen. Sie unterscheiden sich durch ihr mkr. Aussehen, ihre Löslichkeit und Anfärbbarkeit durch Fettfarbstoffe (Sudan III). Die Ester lösen sich in keinem gebräuchlichen Lösungsmittel, aber beim Erhitzen in Fettsäuren und Glyceriden und können durch A. oder Aceton, die Stearinsäureester auch durch Ä. wieder gefällt werden. Die Färbung mit Sudan III läßt sich im Gegensatz zu Cellulose oder mit Fett getränkter Cellulose durch 50%ig. A. nicht auswaschen. — Die Umesterung der Fettsäureäthylester mit Cellulose geht nicht so glatt vonstatten wie mit Glycerin. Die Ester der niederen Fettsäuren bis zur Laurinsäure reagieren ohne Katalysatoren äußerst träge; die der höheren Fettsäuren geben nur Gemische der Ester von Cellulose mit denen ihrer Abbauprodd. Die Celluloseester der niederen Fettsäuren werden durch Alkohole leicht umgestert, die der höheren dagegen nur schwer angegriffen. Die Beständigkeit wächst mit zunehmendem Mol.-Gew. A. u. Isoamylalkohol verhalten sich gegen Cellulosedistereat gleich; beim Triacetat bewirkt Isoamylalkohol einen weitgehenden Abbau, während A. glatt in Monoacetat und zwei Moleküle Essigester spaltet. — Ein Gemisch von Cellulosedistereat und Monostereat wurde mit Stearinsäurechlorid und Pyridin erhalten. Das reine Distereat, F. 220° unter Zers., unl. auch in Kupferoxydammoniak, mit sehr großem Überschuß des Säurechlorids; dabei erwies sich das Verdünnen mit Bzl. als vorteilhaft. Bei der Lsg. in Olivenöl findet ein Austausch von Stearinsäure gegen Ölsäure statt u. eine Umesterung zwischen den Distereatmolekülen selbst. Bei der Verseifung mit Lauge wurde unveränderte Cellulose wiedergewonnen. — Cellulosedilaurate, B. aus Laurinsäurechlorid und Cellulose in Bzl. und Pyridin, F. 250°; F. der umgefällten Verb. 110°; in Glyceriden leichter l. als das Distereat; nur durch Aceton und A., nicht durch Ä. und PAe. fällbar. In der Reaktionslg. bleibt ein Gemisch von Dilaurate und Trilaurate oder Derivv. der Abbauprodd. der Cellulose, hellgelbes Pulver, F. 142°. — Bei Behandlung des Cellulosetriacetats mit A. geht die Alkohololyse bis zum Cellulosemonacetat, mit Isoamylalkohol wurde der größte Teil zu Monoacetat, ein kleiner Teil zu Diacetat gespalten, die Hauptmenge der Ester weitestgehend abgebaut. — Cellulosedistereat ergab mit A. nur zum geringen Teil Äthylstereat u. Zerfallsprodd. der Cellulose; mit Isoamylalkohol blieb der größte Teil erhalten, die Lsg. enthielt Spuren freier Stearinsäure und Abbauprodd. der Cellulose. — Die Einw. von Essig-, Caprylsäure- und Laurinsäureester auf Cellulose ergab nur geringe Umesterung. Stearinsäureester gab mit Cellulose beim Erhitzen im H<sub>2</sub>-Strom auf 230—270° einen beträchtlichen Gehalt an Cellulosemonostereat; der freigewordene A. wurde nachgewiesen. Beim Arbeiten im Autoklaven ging die Umesterung viel weiter unter B. von Monostereat und Tristereat; die Cellulose wurde



zum Teil zers. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 645—48. 27/12. [9/12.] 1921. Außig a. E., Lab. der Firma GEORG SCHICHT A.-G.) JUNG.

P. A. Cooper, *Die Röntgenstrahlenstruktur des Kaliumcyanids*. Unters. an KCN-Krystallen nach BRAGGEScher Methode. Die Struktur ist ähnlich der des KBr, indem das CN-Radikal an Stelle des Br-Atoms tritt. Der flächenzentrierte Elementarwürfel hat eine Kantenlänge von 6,54 Å. Über die gegenseitige Lage der C- und N-Atome im CN-Radikal lassen die bisherigen Messungen noch keine genaueren Angaben zu. Setzt man als Durchmesser des K-Atoms 4,15 Å (vgl. W. L. BRAGG, Philos. Magazine [6] 40. 169; C. 1920. III. 805), so bliebe bei gegenseitiger Berührung der kugelförmigen Atome 2,39 Å für den Durchmesser des CN-Radikals. Dieser Wert steht in Übereinstimmung mit dem von A. O. RANKINE aus Viscositätsmessungen an Cyangas erschlossenen Wert 2,3 Å. Da der Durchmesser des Br-Atoms 2,38 Å beträgt, tritt bei der Substitution kein merklicher Volumeffekt auf. (Nature 107. 745; Physik. Ber. 2. 1346. Ref. SCHIEBOLD.) PFLÜCKE.

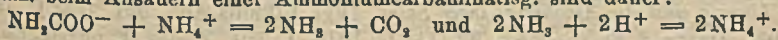
T. H. Rogers, C. S. Piggot, W. H. Bahlke und J. M. Jennings, *Die katalytische Oxydation von Kohlenoxyd*. Durch Vorvers. wurde festgestellt, daß Stoffe, die für sich allein keine oxydierende Wrkg. auf CO ausüben, erheblich aktiver werden, wenn man sie miteinander mischt. So ist die Zersetzungstemp. vom Ag<sub>2</sub>O, welches gleichzeitig mit Ca(OH)<sub>2</sub> aus den Lsgg. der Nitrate gefällt wurde, erheblich niedriger als diejenige des reinen Ag<sub>2</sub>O. Auf Grund dieser Tatsache gelang es, eine Reihe von Katalysatoren für die Oxydation von CO bei gewöhnlicher Temp. herzustellen. Zumeist bildete dieses mit Luft eine verd. (1%/ig.) Lsg., indes erwiesen sich die Katalysatoren auch in Gemischen mit mehr CO als wirksam, falls diese nur eine genügende Menge O<sub>2</sub> enthielten. Der wesentliche Bestandteil dieser Katalysatoren ist ein besonders hergestelltes MnO<sub>2</sub>, auf dem Ag<sub>2</sub>O oder CuO oder beide niedergeschlagen werden, am besten als Carbonate, die dann durch Hydrolyse in die Oxyde umgewandelt werden. Die Lebensdauer dieser Katalysatoren wird durch die Ggw. von Wasserdampf erheblich verkürzt. Auch die Oxydation anderer Stoffe, wie z. B. diejenige des NH<sub>3</sub>, kann durch dieselben Katalysatoren beschleunigt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1973—82. Sept. 1921. [12/7. 1920.] Baltimore [Maryland], JOHNS HOPKINS Univ.) BÖTTGER.

David B. Merrill und Charles C. Scallone, *Die katalytische Oxydation des Kohlenoxyds bei gewöhnlicher Temperatur*. Vff. beschreiben eine Anzahl von Katalysatoren, die zum Gebrauch in Gasmasken behufs Unschädlichmachung des CO in der Luft bestimmt waren. Sie bestehen aus Gemengen von Metalloxyden, u. zwar die beiden wirksamsten aus MnO<sub>2</sub> und basischem Cu-Carbonat oder aus MnO<sub>2</sub>, CuO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ag<sub>2</sub>O. Diese Gemenge oxydieren bei gewöhnlichen Temp. das CO schnell und vollständig und eignen sich, wenn sie durch ein Trockenmittel, wie CaCl<sub>2</sub>, geschützt sind, zum Gebrauch in Gasmasken als Schutzmittel gegen CO in den Konz., in denen es gewöhnlich vorkommt außer in den Fällen, in denen wegen des verminderten Gehaltes der Luft an O<sub>2</sub> ein O<sub>2</sub>-Helm nötig ist. Die Faktoren, welche die Wirksamkeit der Katalysatoren beeinflussen, wie die Bestandteile der Gemenge, die Bedingungen, unter denen die Fällung erfolgt, die mechanische Behandlung des Nd. und das Verf. bei seiner Trocknung, werden diskutiert, und eine Beschreibung der Gemenge unter verschiedenen Herstellungsbedingungen wird gegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1982—2002. Sept. [2/3.] 1921. Washington [D. C.]. Chem. Warfare Service) BÖTTGER.

Carl Faurholt, *Über die Prozesse „NH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O ⇌ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>“ und „CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O ⇌ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>“*. (Auszug aus einer Arbeit in Matematisk-fysiske Meddelelser fra Det kgl. danske Videnskabernes Selskab III. 20, Kopenhagen, 1921.) Die Vers. des Vfs. stimmen mit den Resultaten THIELS u. STROHECKERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 945; C. 1914. I. 1642) hinsichtlich der Rk.: CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O ⇌ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



überein und erweitern dieselben. Aus ihnen geht hervor, daß die *Hydratation des CO<sub>2</sub>*, sehr schnell von statten geht, in schwach alkal. Lsg. jedoch mit einer verhältnismäßig geringen, gut meßbaren Geschwindigkeit, die um so größer ist, je alkal. die Fl. ist. Diese Unterss. haben die Vermutung über den Reaktionsverlauf der *Zers. des Carbaminats* bestätigt. Es ist in hohem Grade wahrscheinlich gemacht worden, daß die *Umwandlungsgeschwindigkeit des Carbaminats in Carbonat* gewöhnlich durch die Geschwindigkeit des Übergangs des CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bedingt wird. Die Unters. beruht auf der Beobachtung DRECHSELS, daß nicht sofort ein Nd. von BaCO<sub>3</sub> gebildet wird, wenn man CO<sub>2</sub> in stark ammoniakal. BaCl<sub>2</sub> einleitet, nachdem sich momentan nur Carbaminat bildet. Wenn man zu einem großen Überschuß von wss. NH<sub>4</sub>OH CO<sub>2</sub>-haltiges W. setzt, so bildet alles CO<sub>2</sub> Carbaminat, während H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Bicarbonation in Carbonat umgewandelt werden. In dieser Lsg. ist Carbaminat so beständig, daß man Zeit gewinnt, das Carbonat als BaCO<sub>3</sub> zu fällen und abzufiltrieren. Der bei 0° ausgeführte Vers. ergab, daß 1,5% des CO<sub>2</sub> hydratisiert waren. Die wahre *Ionisationskonstante der H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* wurde zu 10<sup>-8.7</sup> gefunden; der NaOH-Vers. ergab 10<sup>-4.8</sup>. Für den Aciditätsbereich p<sub>H</sub> = 10 wurde k<sub>CO<sub>2</sub></sub> zu 10<sup>-8.7</sup> berechnet. Aus einem Vers. geht hervor, daß die Hydratationsgeschwindigkeit bei 18° 13 Mal so groß ist wie bei 0°. In saurer Lsg. wird die H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> um so schneller anhydriert, je saurer die Lsg. ist. In alkal. Lsg. muß die Anhydrierungsgeschwindigkeit der H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> der H-Ionenkonz. umgekehrt proportional sein, da auch die Hydratationsgeschwindigkeit des CO<sub>2</sub> derselben umgekehrt proportional ist. — Für die Verss. für den Prozeß  $NH_2COONH_4 + H_2O \rightleftharpoons (NH_4)_2CO_3$  dienen als Lösungsmittel 1. Säure, 2. W., NH<sub>4</sub>Cl und (oder) NH<sub>4</sub>OH und 3. NaOH. Das Carbonat wurde mit BaCl<sub>2</sub> gefällt, das Filtrat zur Best. des Carbaminats mit BaCl<sub>2</sub> in Stöpselflaschen erwärmt. Vor der Trennung von Carbonat u. Carbaminat wurde die Lsg. mit NaOH etwa 0,1-n. in bezug auf Hydroxylionen gemacht; in einer so alkal. Fl. geht die Zers. des Carbaminats so langsam von statten, daß man sie vernachlässigen kann. Kontrollverss. zeigten, daß man im Prozentsatz mit einem Fehler von einer Einheit zu rechnen hat. Wird Carbaminat in einem Überschuß von Säure oder NaOH gel., so wird es ganz zersetzt. In Säure verläuft die Zersetzung in 1 Sek., in NaOH kann sie bei 18° mehrere Tage beanspruchen. In W., NH<sub>4</sub>Cl und (oder) NH<sub>4</sub>OH wird es nicht vollständig zers. Die *Dissoziationskonstante des Ammoniumcarbaminats* beträgt bei 0° 10<sup>-3.83</sup>. Zur Best. der Reaktionsgeschwindigkeit in saurer Lsg. wurde in einem breiten Zylinderglas mit NaOH stabilisierte Ammoniumcarbaminatlsg. schnell gerührt und mit acetathaltiger Essigsäure versetzt; nach 1, 2 usw. Sekunden wurde die Rk. durch Zusatz von NaOH zum Stillstand gebracht. Die Reaktionsgemische enthielten etwa 20% Carbaminat, die aber beim Zusatz von NaOH wieder gebildet worden sind. Da bei der Anwendung von NH<sub>4</sub>OH an Stelle von NaOH 100% Carbaminat zurückgebildet wurden, ist das Zersetzungsprod. CO<sub>2</sub> u. nicht H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, die Carbonat gebildet hätte. Die Rk. beim Ansäuern einer Ammoniumcarbaminatlsg. sind daher:



In ammoniak-ammoniumsalsalzhaltiger Lsg. sind die Geschwindigkeitskonstanten der Carbaminats umgekehrt proportional der NH<sub>4</sub>OH-Konz.; die H-Ionenkonz. spielt keine nennenswerte Rolle, wenn auch eine Neigung zu einer Erhöhung besteht, wenn die H-Ionenkonz. durch Steigerung der NH<sub>4</sub>Cl-Konz. zunimmt. Man kommt rechnerisch zu demselben Resultat, wenn man die Zers. durch folgende Zwischenstufen annimmt:

1.  $NH_2COO^- + NH_4^+ = 2NH_3 + CO_2$ ,
2.  $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$ ,
3.  $H_2CO_3 + 2NH_3 = (NH_4)_2CO_3$ .

1 und 3 verlaufen momentan, 2 erfordert in Lsgg. mit p<sub>H</sub> = 10 Zeit. Diese







gebend für  $K_n/K$  ist nur die empirisch gefundene Erhöhung der dissoziierenden Kraft des A. durch Wasserzusatz, die auf einer Vergrößerung der DE. beruht.  $K$  wird gefunden, indem die Leitfähigkeit der Lsg. des Gemisches Anilin + Säure und die einer Lsg. des betreffenden Na-Salzes als Funktion der Konz. gemessen wird. Für größere Verdünnung wird die molekulare Leitfähigkeit des Anilinsalzes der des Na-Salzes gleichgesetzt. Dann läßt sich für eine bestimmte Totalkonz. der Komponenten des Gemisches die Konz. und der Dissoziationsgrad des gebildeten Anilinsalzes angeben und somit  $K$  berechnen. Aus  $K$  und  $K_S$  kann  $K_B$  bestimmt werden. Für verschiedene Anilinsalze muß sich das gleiche  $K_B$  ergeben.

Mit steigendem Wassergehalt des A. nimmt der Dissoziationsgrad der Anilinsalze zu, und die molekulare Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung nimmt, wahrscheinlich für alle Anilinsalze in gleichem Maße, ab. Na- und besonders  $\text{NH}_4$ -Salze zeigen diese Abnahme in geringerem Grade. Die alkoholytische Konstante wird für 11 Salze des Anilins mit organischen Säuren in absol. und wss. A. bestimmt. Die Abnahme von  $K$  mit steigendem Wassergehalt ist etwas geringer als nach der Formel für  $K_n$ . Eine Änderung von  $K$  nach Maßgabe der totalen Zunahme von  $K_S$  würde aber weit herausfallende Werte geben, so daß also die Theorie des Vfs. über den Einfluß des W. auf  $K$  sich bestätigt. Für 8 der in Frage stehenden Säuren war  $K_S$  neu zu bestimmen. Vf. findet bei 25° folgende Werte: 2,4-Dinitrobenzoesäure  $4,65 \cdot 10^{-9}$ , 3,5-Dinitrobenzoesäure  $8,16 \cdot 10^{-9}$ , o-Nitrobenzoesäure  $2,42 \cdot 10^{-9}$ , p-Nitrobenzoesäure  $7,48 \cdot 10^{-10}$ , m-Nitrobenzoesäure  $6,73 \cdot 10^{-10}$ , Ameisensäure  $7,12 \cdot 10^{-10}$ , Phenyllessigsäure  $4,55 \cdot 10^{-11}$ , Benzoesäure  $3,71 \cdot 10^{-11}$ . Zum Teil wurde die Leitfähigkeit in wss. A. gemessen und nach der oben gegebenen Formel  $K_S$  aus  $K_{S_n}$  berechnet. Bis auf die beiden letztgenannten Säuren ist die Reihenfolge der  $K_S$ -Werte dieselbe wie in wss. Lsg. Sämtliche Anilinsalze geben mit genügender Übereinstimmung  $K_B = 2 \cdot 10^{-6}$ . Auf dieselbe Weise findet Vf. für einige weitere Basen folgende Werte für  $K_B$ : p-Toluidin  $5,4 \cdot 10^{-7}$ , m-Toluidin  $1,3 \cdot 10^{-8}$ , o-Toluidin  $2,5 \cdot 10^{-9}$ , Methylanilin  $1,3 \cdot 10^{-8}$ , Dimethylanilin  $4,0 \cdot 10^{-8}$ . Die Stärken der 3 erstgenannten Basen und des Anilins stehen etwa in dem gleichen Verhältnis wie in wss. Lsg. Der Einfluß des W. auf die alkoholytische Konstante ist bei den Salzen dieser 4 Basen der gleiche. Bei Methyl- und Dimethylanilin ist der Einfluß des W. auf  $K$  bedeutend größer. Für  $\text{NH}_4$  läßt sich  $K_B$  nur der Größenordnung nach zu  $10^{-10}$  bis  $10^{-11}$  schätzen. (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 116 bis 154. 25/10. [10/8.] 1921. Kristiania, Chem. Univ.-Lab.) WOHL.

**Karl von Auwers** und **Helene Jacobsen**, *Über die titrimetrische und spektrometrische Analyse von Keto-Enol Gemischen*. Von einer früheren Arbeit (v. AUWERS, LIEBIGS Ann. 415. 169; C. 1918. II. 703) her blieben noch einige Widersprüche zu beseitigen und Zweifel über die Zuverlässigkeit der beiden Verf. zu beheben. Vor allem sollten möglichst Normalwerte der spezifischen Exaltationen der reinen Enole festgestellt werden, um jede Willkür auszuschließen. Ferner sollte der Enolgehalt der untersuchten Substanz selber titrimetrisch bestimmt u. so vergleichbare Werte für das gleiche Präparat erhalten werden. Vorher teilen Vff. ihre Erfahrungen über die Bromtitration von Keto-Enol Gemischen mit. Eine Gefahr des Irrtums besteht in erster Linie dann, wenn die Titration scheinbar n. verläuft, in Wirklichkeit aber noch nicht beendet ist. Dies kann sowohl bei dem direkten, wie bei dem indirekten Verf. eintreten. Im Gegensatz zu K. H. MEYER halten Vff. die direkte Titration für sicherer, wenn auch etwas unbequemer als die indirekte. Es wurde dann eine Reihe von Keto-Enolen jeder Gruppe titrimetrisch und spektrometrisch untersucht. Aus den Titrationswerten wurde der Enolgehalt berechnet, aus den optischen Messungen nach Analogien abgeleitet, die spektrochemischen Konstanten der 100%ig. Enole berechnet und daraus die gesuchten Normalwerte abgeleitet.



*Acetylmalonsäurediäthylester*. Enolgehalt: 70% (69%)<sup>\*)</sup>. Für Enol:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,83$ , für  $D = +0,85$ , für  $\beta - \alpha = +42\%$ , für  $\gamma - \alpha = +48\%$ . — *Propionylmalonsäurediäthylester*. Enolgehalt: 43% (44%). Für Enol:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,97$ , für  $D = +0,98$ , für  $\beta - \alpha = +40\%$ , für  $\gamma - \alpha = +46\%$ . — *n-Butyrylmalonsäurediäthylester*. Enolgehalt: 55% (55%). Für Enol:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,88$ , für  $D = +0,93$ , für  $\beta - \alpha = +43\%$ , für  $\gamma - \alpha = +46\%$ . — *i-Butyrylmalonsäurediäthylester*. Enolgehalt: 47% (47%). Für Enol:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,86$ , für  $D = +0,95$ , für  $\beta - \alpha = +43\%$ , für  $\gamma - \alpha = +46\%$ . — *i-Valerylmalonsäurediäthylester*. Enolgehalt: 57% (55%). Für Enol:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,85$ , für  $D = +0,92$ , für  $\beta - \alpha = +43\%$ , für  $\gamma - \alpha = +47\%$ . — Hieraus ergeben sich folgende Normalwerte für Acylmalonester:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,88$ , für  $D = +0,93$ , für  $\beta - \alpha = +42\%$ , für  $\gamma - \alpha = 47\%$ . Die mit Hilfe dieser Normalwerte berechneten Mittelwerte für den Enolgehalt der einzelnen Verbb. stimmen mit den titrimetrischen nahe überein; sie bestätigen CLAISENS Ergebnis, daß die Neigung zur Enolisierung mit der Acidität der Radikale wächst, die mit einer  $\text{CH}_2$ - oder  $\text{CH}$ -Gruppe verbunden sind.

*Oxymethylenmalonsäurediäthylester*. Enolgehalt: im Mittel 94% (ca. 100%). Für Enol:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,05$ , für  $D = +1,07$ , für  $\beta - \alpha = +39\%$ , für  $\gamma - \alpha = +44\%$ . — *Oxymethylendiäthylketon*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CHOH}$ . Enolgehalt: fest 100%, sinkt im fl. Zustand bei 50° rasch. Spektrochemische Ergebnisse unsicher. — *Oxymethylencampher* (I.). Enolgehalt: 100%. Spektrochemisch nicht untersucht. — *1-Oxymethylencyclohexanon-2* (II) Enolgehalt: 100%. Für Enol:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,11$ , für  $D = +1,21$ , für  $\beta - \alpha = +97\%$ . — *1-Oxymethylen-4-methylcyclohexanon-2*. Enolgehalt: 91%. Für Enol:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,09$ , für  $D = +1,21$ , für  $\beta - \alpha = +97\%$ , für  $\gamma - \alpha = +113\%$ . — *1-Oxymethylen-4,5-dimethylcyclohexanon-2*. Enolgehalt: 89%. Für Enol:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,10$ , für  $D = +1,19$ , für  $\beta - \alpha = +93\%$ , für  $\gamma - \alpha = +101\%$ . Hieraus ergeben sich folgende Normalwerte für Oxymethylenverbb.:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,10$ , für  $D = +1,20$ , für  $\beta - \alpha = +96\%$ , für  $\gamma - \alpha = +107\%$ . Die optische Best. des Enolgehalts solcher Verbb. zeigt jedoch eine gewisse Unsicherheit. So ergibt sich für *Oxymethylenmenthon* (III.). Enolgehalt: 97% (80%). Hier sind weitere Verss. nötig.

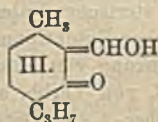
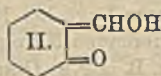
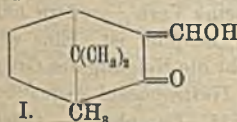
*Acetylaceton*. Enolgehalt: 82% (97%). Für Ketoenol:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,68$ , für  $D$  (im Original steht irrtümlich  $\gamma$ . D. Ref.)  $= +1,78$ , für  $\beta - \alpha = +104\%$ , für  $\gamma - \alpha = +114\%$ . — *Propionylaceton*. Enolgehalt: 76% (83%). Für Ketoenol:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,42$ , für  $D = +1,52$ , für  $\beta - \alpha = +95\%$ , für  $\gamma - \alpha = +108\%$ . — *Methylacetylaceton*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Enolgehalt: 33% (49%). Für Ketoenol:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,76$ , für  $D = +1,87$ , für  $\beta - \alpha = +110\%$ , für  $\gamma - \alpha = +133\%$ . — *Äthylacetylaceton*. Enolgehalt: 31% (40%). Für Ketoenol:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,40$ , für  $D = +1,48$ , für  $\beta - \alpha = 94\%$ , für  $\gamma - \alpha = +109\%$ . — *Propylacetylaceton*. Enolgehalt: 31% (43%). Für Ketoenol:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,32$ , für  $D = 1,51$ , für  $\beta - \alpha = +113\%$ , für  $\gamma - \alpha = +115\%$ . Hieraus berechnen sich folgende Normalwerte für Acetylacetone:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,51$ , für  $D = +1,63$ , für  $\beta - \alpha = +103\%$ , für  $\gamma - \alpha = +116\%$ . Dieselben ergeben für den Enolgehalt annähernd richtige Werte. Die Unters. dieser Gruppe bestätigt, daß die spezifische Wrkg., die der Ersatz des H in dem konjugierten System  $\text{O} : \text{CR} : \text{CH} : \text{CR}'$  — durch einen Substituenten regelmäßig hervorruft, nicht eintritt, wenn an die Konjugation endständig die Gruppe OH oder OR oder OAc angegliedert ist.

\*) Der ohne Klammer angegebene Wert ist stets der titrimetrisch, der eingeklammerte der spektrochemisch bestimmte Wert. D. Ref.



**Benzoylacetone.** Enolgehalt: 100% (ca. 100%). Für Ketoenol:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +2,47$ , für  $D = +2,68$ , für  $\beta - \alpha = +149\%$ , für  $\gamma - \alpha = +177\%$ . — **Propionylacetophenon**,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Enolgehalt: 93% (94%). Für Ketoenol:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +2,37$ , für  $D = +2,57$ , für  $\beta - \alpha = +155\%$ , für  $\gamma - \alpha = +185\%$ . — **Butyrylacetophenon.** Enolgehalt: 88% (90%). Für Ketoenol:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +2,49$ , für  $D = +2,70$ , für  $\beta - \alpha = +154\%$ , für  $\gamma - \alpha = +183\%$ . — **Isovalerylacetophenon.** Enolgehalt: 89% (85%). Für Ketoenol:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +2,21$ , für  $D = +2,41$ , für  $\beta - \alpha = +149\%$ , für  $\gamma - \alpha = +179\%$ . — **Methylbenzoylacetone**,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . Enolgehalt: 6% (9%). Für Ketoenol:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,14$ , für  $D = +0,16$ , für  $\beta - \alpha = +31\%$ , für  $\gamma - \alpha = +34\%$ . Normalwerte für Benzoylacetone ohne Seitenkette:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +2,39$ , für  $D = +2,59$ , für  $\beta - \alpha = +152\%$ , für  $\gamma - \alpha = +181\%$ .

**Benzoylessigsäuremethylester.** Enolgehalt: 19% (20%). Für Enol:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +2,46$ , für  $D = +2,49$ , für  $\beta - \alpha = +125\%$ , für  $\gamma - \alpha = +149\%$ . — **Benzoylessigsäureäthylester.** Enolgehalt: 21% (24%). Für Enol:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +2,68$ , für  $D = +2,71$ , für  $\beta - \alpha = +127\%$ , für  $\gamma - \alpha = +155\%$ . Normalwerte für Benzoylessigester:  $E\Sigma$  für  $\alpha = +2,57$ , für  $D = +2,60$ , für  $\beta - \alpha = +126\%$ , für  $\gamma - \alpha = +152\%$ . — **Äthylbenzoylessigsäureäthylester**,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Enolgehalt: 4% (2%). Die ganze vorstehende Unters. zeigt, daß die spektrochemische Unters. auf diesem Gebiet erheblich an Sicherheit gewonnen hat u. für die Analyse von Keto-Enol-Gemischen im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen führt wie die Titration. Vf. zeigen an einigen Beispielen, wie man aus der Best. der  $D$ . u. des Brechungsindex für Na-Licht mit dem kleinen PULFRICH'schen Refraktometer für die genauer untersuchten Klassen tautomerer Verb. den Enolgehalt einer Verb. berechnen kann. Für die Erforschung des Zustandes tautomerer Verb. in verschiedenen Lösungsmitteln gebührt dagegen der Bromtitration der Vorzug.



**Experimentelles.** Für die Reindarst. der Monoalkylderiv. genügt gewöhnlich die fraktionierte Dest. im Vakuum nicht. Hier bewährte sich eine bisher noch nicht veröffentlichte Arbeitsweise von CLAISEN (Reindarst. und Zerlegung der K-Salze), deren Ausführung beschrieben wird. Besonders wertvoll war dies Verf. für die Darst. reiner Acylmalonsäureester. — **Acetylmalonsäurediäthylester**,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ .  $Kp_{15} 114-117^\circ$ ,  $D_{20}^{20} 1,099$ ,  $n_D^{20} = 1,4460$ . Der Enolgehalt nimmt beim Altern in geringem Maße zu. — **Propionylmalonsäurediäthylester**,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ .  $Kp_{18} 129-131^\circ$ ,  $D_{20}^{20} 1,075$ ,  $n_D^{20} = 1,4414$ . Verändert sich beim Altern nicht. — **n-Butyrylmalonsäurediäthylester**,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ .  $Kp_{13} 135^\circ$ ,  $D_{20}^{20} 1,056$ ,  $n_D^{21} = 1,4451$ . — **i-Butyrylmalonsäurediäthylester**,  $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ .  $Kp_{11} 124-126^\circ$ ,  $D_{20}^{20} 1,050$ ,  $n_D^{20} = 1,4408$ , keine Veränderung beim Altern. — **i-Valerylmalonsäurediäthylester**,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ .  $Kp_{14} 141^\circ$ ,  $D_{20}^{20} 1,034$ ,  $n_D^{20} = 1,4447$ . — **Oxymethylenmalonsäurediäthylester**,  $CH(OH) \cdot C(CO_2C_2H_5)_2$ .  $Kp_{18} 105-112^\circ$ . Reinheit zweifelhaft. — **Oxymethylendiäthylketon**,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3) \cdot CH(OH)$ . Der Enolgehalt sinkt im geschmolzenen Zustand schnell. — **Oxymethylen-1-cyclohexanon-2** (II.),  $Kp_{17} 91^\circ$ ,  $D_{20}^{20} 1,085$ ,  $n_D^{20} = 1,5124$ . —  $Kp_{13} 83^\circ$ ,  $D_{20}^{20} 1,088$ ,  $n_D^{20} = 1,5146$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,11$ , für  $D = 1,21$ , für  $\beta - \alpha = +97\%$ . — **Oxymethylen-1-methyl-3-cyclohexanon-2** (analog II.).  $Kp_{13} 83-85^\circ$ ,  $D_{20}^{20} 1,050$ ,  $n_D^{20} = 1,5030$ . — **Oxymethylen-1-dimethyl-4,5-cyclohexanon-2** (analog II.).  $Kp_{15} 103-105^\circ$ ,  $D_{20}^{20} 1,022$ ,  $n_D^{20} = 1,4977$ . —



*Oxymethylenmenthon* (III). Kp.<sub>10</sub> 130–132°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,998, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4976. — *Acetylaceton*, CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub>. Kp. 137–138°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,976, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4512, keine Veränderung beim Aufbewahren. — *Propionylaceton*, CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. Kp. 150–154°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,959, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4516. — *Methylacetylaceton*, CH<sub>3</sub>·CO·CH(CH<sub>3</sub>)·CO·CH<sub>3</sub>. Kp.<sub>18</sub> 60–65°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,976, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4437. Beim Auffangen getrennter Fraktionen sind die ersten Anteile die enolreichsten; beim Stehen stellt sich der ursprüngliche Zustand annähernd wieder ein. — *Äthylacetylaceton*, CH<sub>3</sub>·CO·CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CO·CH<sub>3</sub>. Kp. 175–179°, Kp.<sub>10</sub> 69–70°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,952, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4403; Teilfraktionen zeigen keinen Unterschied. — *Propylacetylaceton*, CH<sub>3</sub>·CO·CH(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)·CO·CH<sub>3</sub>. Kp.<sub>11</sub> 73°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,935, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4429. — *Benzoylaceton*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub>. Kp.<sub>14</sub> 132°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,0560, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,56775. Das w. f. Prod. ketsiert sich wesentlich langsamer als Oxymethylendiäthylketon. — *Propionylacetophenon*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. Kp.<sub>16</sub> 149°, Kp.<sub>18</sub> 141–144°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,077–1,078, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5840–1,5844. — *Butyrylacetophenon*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. Kp.<sub>18</sub> 156–157°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,049, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5712. — *Isovalerylacetophenon*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Kp.<sub>11</sub> 160–161°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,031, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5605. — *Methylbenzoylaceton*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH(CH<sub>3</sub>)·CO·CH<sub>3</sub>. D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,078, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5344. — *Benzoylessigsäuremethylester*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Kp.<sub>18</sub> 151,5–151,8°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,158, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5394. — *Benzoylessigsäureäthylester*. Kp.<sub>16</sub> 163°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,116, D.<sup>16</sup><sub>4</sub> 1,1202, n<sub>D</sub><sup>16</sup><sub>4</sub> = 1,53165. — *Athylbenzoylessigsäureäthylester*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,066, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5074. (LIEBIGS Ann. 426. 161–236. 3/1. 1922. [6/1. 1921.] Marburg, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Robert Kremann und Friedrich Odelga, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte*. XXXII. Mitteilung. Die binären Systeme von Campher mit Phenolen. (XXXI. vgl. KREMANN, ODELGA u. ZAWODSKY, Monatshefte f. Chemie 42. 117; C. 1922. I. 452.) Campher scheint wie mit Phenol auch mit *p*- und *m*-Nitrophenol Verb. zu bilden, während er mit *o*-Nitrophenol infolge sterischer Valenzbehinderung bei diesem Körper keine Verb., sondern nur ein einfaches Eutektikum gibt, dessen Lage bei 15° u. 54% Campher ist. Eine weitere Einführung von elektronegativeren Nitrogruppen hebt die Neigung des Camphers zur B. von Verb. auf, wie z. B. 1,2,4-Dinitro- und Trinitrophenol gegenüber — Campher-1,2,4-Dinitrophenol: Eutektikum bei 67° u. 61% Campher. — Campher-Pikrinsäure: Eutektikum bei 71° u. 60% Campher. Vff. untersuchen dann die Verbindungsfähigkeit von Campher mit Brenzcatechin, Hydrochinon u. Pyrogallol (vgl. CAILLE, EFREMOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 348). In den Systemen Campher-Brenzcatechin u. Campher-Pyrogallol gelang es Vff. durch Impfen mit Keimen der Verb. Resorcin-Campher (vgl. KREMANN, WISCHO u. PAUL, Monatshefte f. Chemie 36. 911; C. 1916. I. 650) innerhalb des kritischen viscosen Gebietes, Verb. zu erhalten. Im Gegensatz zu EFREMOW, der eine äquimolekulare, homogen schm. Verb. findet, nimmt 1 Mol. Brenzcatechin 2 Mol. Campher auf, u. Pyrogallol scheint 3 Mol. Campher aufzunehmen. Im Resorcin ist nur noch eine OH-Gruppe wirksam, indem von ihm nur 1 Mol. Campher aufgenommen wird. Diese Abnahme der Wirksamkeit der beiden OH-Gruppen mit steigender Entfernung im Molekül findet ihre ergänzende Bestätigung im Verh. des Hydrochinons Campher gegenüber, wo sich keine Verb. abscheidet, wohl aber ein realisierbares Eutektikum beider Komponenten bei 44° und 73% Campher vorliegt. Die Angaben EFREMOWS über die Existenz einer äquimolaren Verb. im System Campher-Hydrochinon konnten von Vff. nicht bestätigt werden. (Monatshefte f. Chemie 42. 147–65. 28/11. [21/4.] 1921. Graz, Univ.)

WEGE.

Robert Kremann und Hubert Strzelba, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte*. XXXIII. Mitteilung. Die binären Systeme von Carbazol, bezw. Acenaphthen mit Polynitroderivaten des Benzols, bezw.



**Toluols.** (XXXII. vgl. KREMANN u. ODELGA, Monatshefte f. Chemie 42. 147; vorst. Ref.) Durch Aufnahme von Zustandsdiagrammen untersuchen Vff. die Verbindungsfähigkeit von Carbazol mit den Dinitro- und Trinitroderivaten des Bzl. u. Toluols, um zu sehen, bei welcher Zahl von Nitrogruppen der zur B. von Verb. im festen Zustande nötige Schwellenwert der totalen Affinität der Komponenten dieser Systeme erreicht wird, ferner um festzustellen, ob für die B. der äquimolaren Verb. *Carbazol-Pikrinsäure* (vgl. KREMANN und SLOVAK, Monatshefte f. Chemie 41. 23; C. 1920. III. 693) die 3 Nitrogruppen allein oder aber nur bei Ggw. der OH-Gruppe wirksam sind. *Carbazol* gibt mit keinem der drei isomeren Dinitrobenzole, sowie mit 1,2,4-Dinitrotoluol Verb. im festen Zustande, sondern einfache Eutektika. *Carbazol-o-Dinitrobenzol*: Eutektikum bei 107° und 15% *Carbazol*. — *Carbazol-m-Dinitrobenzol*: Eutektikum bei 72° u. 13% *Carbazol*. — *Carbazol-p-Dinitrobenzol*: Eutektikum bei 143° und 34% *Carbazol*. — *Carbazol-1,2,4-Dinitrotoluol*: Eutektikum bei 62° und 11% *Carbazol*. Hingegen liefert *Carbazol* mit *s-Trinitrobenzol* eine homogen schm., äquimolekulare Verb. mit 56% *Trinitrobenzol*. Ihr Eutektikum mit *Carbazol* liegt bei 44% *Trinitrobenzol* u. 195°, mit *Trinitrobenzol* bei 120° und ca. 97,5% *Trinitrobenzol*. Auch mit *Trinitrotoluol* gibt *Carbazol* eine Verb. Diese zeichnet sich jedoch nur durch einen Umwandlungspunkt aus, d. h. ihre Dissoziation im Schmelzfluß muß eine erheblich größere sein. Durch Einführung der elektropositivierenden CH<sub>3</sub>-Gruppe, ev. unter Einbeziehung sterischer Einflüsse, erscheint also die Wirksamkeit der NO<sub>2</sub>-Gruppen geschwächt, d. h. die totale Affinität der Komponenten im System *s-Trinitrobenzol-Carbazol* ist größer als im System *α-Trinitrotoluol-Carbazol*. Zur Vervollständigung der Reihe früherer Unters. (vgl. KREMANN, HAAS, Monatshefte f. Chemie 40. 189; C. 1919. III. 918) haben Vff. die Zustandsdiagramme des *Acenaphthens* mit *Trinitrobenzol* und *Trinitrotoluol* aufgenommen. Es liegt in diesen beiden Systemen je eine homogen schm. äquimolekulare Verb. vor. Das Eutektikum von *Acenaphthen* mit der Verb. *Acenaphthen-Trinitrobenzol* liegt bei 87° u. 8% *Trinitrobenzol*, das der Verb. mit *Trinitrobenzol* bei 115° u. 94% *Trinitrobenzol*. Das Eutektikum von *Acenaphthen* mit der Verb. *Acenaphthen-Trinitrotoluol* liegt bei 81° und 18% *Trinitrotoluol*, das dieser Verb. mit *Trinitrotoluol* bei 72° u. 92% *Trinitrotoluol*. (Monatshefte f. Chemie 42. 167—80. 28/11. [21/4.] 1921. Graz, Univ.)

WEGE.

**Robert Kremann und Robert Müller II, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte.** XXXIV. Mitt. Die binären Systeme von *Anthracen* mit Nitroderivaten des Benzols. (XXXIII. vgl. KREMANN und STRZELBA, Monatshefte f. Chemie 42. 167; vorst. Ref.) Vff. untersuchen zunächst die Verbindungsfähigkeit von *Anthracen* mit Dinitro- bzw. Trinitroderiv. des Bzl. und Toluols. *Anthracen-o-Dinitrobenzol*: Eutektikum bei 110° und 12,5% *Anthracen*. — *Anthracen-m-Dinitrobenzol*: Eutektikum bei 84° und 8% *Anthracen*. — *Anthracen-p-Dinitrobenzol*: Eutektikum bei 146° und 35% *Anthracen*. — *Anthracen-1,2,4-Dinitrotoluol*: Eutektikum bei 66° und 9% *Anthracen*. — *Anthracen-α-Trinitrotoluol*: Eutektikum bei 75° und 6% *Anthracen*. Dagegen gibt *Anthracen* mit *s-Trinitrobenzol* eine äquimolekulare Verb., deren Eutektikum mit *s-Trinitrobenzol* bei 4% *Anthracen* und 112°, mit *Anthracen* bei 51% *Anthracen* und 162° liegt. Die Unters. über die Verbindungsfähigkeit von *Anthracen* mit Nitrophenolen hatte folgendes Ergebnis: *Anthracen-o-Nitrophenol*: Eutektikum bei 44° und 2% *Anthracen*. — *Anthracen-p-Nitrophenol*: Eutektikum bei 106° und 6% *Anthracen*. Dagegen gibt *Anthracen* mit *m-Nitrophenol* eine äquimolekulare Verb., deren Eutektikum mit *Nitrophenol* bei 93° und 3% *Anthracen*, mit *Anthracen* bei 186° und 59% *Anthracen* liegt. — *Anthracen-1,2,4-Dinitrophenol*: Eutektikum bei 101° und 15,5% *Anthracen*. *Anthracen* gibt mit *Pikrinsäure* eine äquimolekulare Verb. Es ist eine Übersicht angegeben, in der man die Verbindungsfähigkeit einiger KW-



stoffe, Anthracen, Diphenylmethan, Triphenylmethan, Phenanthren, Fluoren, Acenaphthen, Naphtbalin, Bzl., Nitrokörpern gegenüber ablesen kann. (Monatshefte f. Chemie 42. 181—97. 28/11. [21/4.] 1921. Graz, Univ.)

WEGE.

Robert Kremann, Heinz Hohl und Robert Müller II, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte*. XXXV. Mitt. *Die binären Systeme von Triphenylcarbinol mit Pyrogallol, Nitrophenolen, Polynitrobenzolen und den Phenylendiaminen*. (XXXIV., vgl. KREMANN und MÜLLER II, Monatshefte f. Chemie 42. 181—97; vorst. Ref.). Zur Vervollständigung früherer Untersuch. (vgl. KREMANN und WLK, Monatshefte f. Chemie 40. 205. 237; C. 1919. III. 995. 996) stellen Vff. zunächst die Verbindungsfähigkeit von Triphenylcarbinol mit Pyrogallol fest. Während Triphenylcarbinol mit Phenol,  $\alpha$ -Naphthol und  $\beta$ -Naphthol nur einfache Eutektika gibt, mit den Dioxybenzolen aber Verbb. der Zus. von 2 Mol. Dioxybenzol—1 Mol. Triphenylcarbinol, vereinigt es sich mit Pyrogallol zu einer Verb. der Zus. 2 Triphenylcarbinol-3 Pyrogallol. Ihr Eutektikum mit Triphenylcarbinol liegt bei 65° und 70% Triphenylcarbinol, ihr Eutektikum mit Pyrogallol bei 76° und 49% Triphenylcarbinol. Im weiteren untersuchen Vff. die binären Systeme von Triphenylcarbinol und Nitroderivv. des Phenols und Bzl. Triphenylcarbinol gibt mit *o*-Nitrophenol ein Eutektikum bei 41° und 90% *o*-Nitrophenol, ebenso mit *p*-Nitrophenol bei 97° und 63% *p*-Nitrophenol. Dagegen gibt Triphenylcarbinol mit *m*-Nitrophenol eine im Schmelzfluß weitgehend dissoziierte Verb., vermutlich der Zus. 2 *m*-Nitrophenol-1 Triphenylcarbinol. Ihr Eutektikum mit *m*-Nitrophenol liegt bei 84° und 30% Triphenylcarbinol, ihr Eutektikum mit Triphenylcarbinol bei 85° und 40% Triphenylcarbinol. Weder die 3 Dinitrobenzole noch 1,2,4-Dinitrotoluol und selbst nicht das Trinitrotoluol vermögen mit Triphenylcarbinol Verbb. zu geben, sondern nur einfache Eutektika. Triphenylcarbinol-*o*-Dinitrobenzol: Eutektikum bei 102° und 67% *o*-Dinitrobenzol. — Triphenylcarbinol-*m*-Dinitrobenzol: Eutektikum bei 82° und 82% *m*-Dinitrobenzol. — Triphenylcarbinol-*p*-Dinitrobenzol: Eutektikum bei 132° und 64% *p*-Dinitrobenzol. — Triphenylcarbinol-1,2,4-Dinitrotoluol: Eutektikum bei 65° und 88% 1,2,4-Dinitrotoluol. — Triphenylcarbinol- $\alpha$ -Trinitrotoluol: Eutektikum bei 76° und 92%  $\alpha$ -Trinitrotoluol. Dagegen gibt Triphenylcarbinol mit Trinitrobenzol eine Verb. von der Zus. 2 Mol. Triphenylcarbinol 3 Mol. Trinitrobenzol. Ihr Eutektikum mit Triphenylcarbinol liegt bei 133° und 48% Triphenylcarbinol, ihr Eutektikum mit Trinitrobenzol bei 112° und 15% Triphenylcarbinol. Während die Einführung einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe in das Trinitrobenzol genügt, den Schwellenwert der totalen Affinität soweit herabzusetzen, daß es im System  $\alpha$ -Trinitrotoluol-Triphenylcarbinol nicht mehr zu B. einer Verb. kommt, wird durch Einführung der OH-Gruppe in das Trinitrobenzol die Affinität im Trinitrophenol noch größer als im Trinitrobenzol. Vff. finden im System Pikrinsäure-Triphenylcarbinol eine homogen schm. äquimolekulare Verb. relativ geringer Dissoziation. Ihr Eutektikum mit Pikrinsäure liegt bei 110° und 23% Triphenylcarbinol, ihr Eutektikum mit Triphenylcarbinol bei 122° und 67% Triphenylcarbinol. Zum Schluß untersuchen Vff. noch die Verbindungsfähigkeit von Triphenylcarbinol mit *m*- und *p*-Phenylendiamin. Es liegen hier keine Verbb. vor, sondern nur einfache Eutektika. Triphenylcarbinol-*p*-Phenylendiamin: Eutektikum bei 118° und 67% Triphenylcarbinol. Triphenylcarbinol-*m*-Phenylendiamin: Eutektikum bei 59,5° und 10% Triphenylcarbinol. (Monatshefte f. Chemie 42. 199—226. 28/11. [21/4.] 1921. Graz, Univ.)

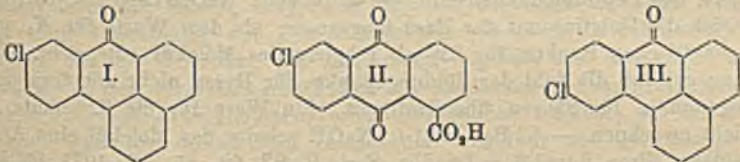
WEGE.

F. H. Rhodes und F. E. Hance, *Die Gefrierpunktskurve des Systems: o-Kresol-Naphthalin*. Das Eutektikum liegt bei 22,5% Naphthalin und 20,6°. Der Kurvenast von hier bis 0% Naphthalin und 30° stellt das stabile Gleichgewicht zwischen festem *o*-Kresol und Lsg. dar, der Ast zwischen 22,5% und 100% Naphthalin und 80° das Gleichgewicht zwischen festem Naphthalin und Lsg.; der Ast vom Eutek-



tikum bis ca. 10,5% Naphthalin und ca. 6° ist das metastabile Gleichgewicht zwischen festem Naphthalin und unterkühlter kresolreicher Lsg. (Journ. Physical Chem. 25. 491—94. Juni 1921. Ithaca [New York], CORNELL Univ.) GERLACH.

Roland Scholl und Christian Seer, *Über die Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffs unter Verknüpfung aromatischer Kerne durch Aluminiumchlorid.* (Vgl. SEER, SCHOLL, LIEBIGS Ann. 398. 82; C. 1913. II. 508.) Verss. von Josef Daimer. Während  $\alpha$ -Naphthyl-o-chlorphenylketon durch Verbacken mit  $AlCl_3$  weder zu Benzanthron, noch zu 5-Chlor-1,9-benzanthron kondensierbar ist, liefern die entsprechenden m- u. p-Chlorketone bei dieser Behandlung Chlorbenzanthrone. 1-Anthrachinonyl- $\alpha$ -naphthylketon reagiert nicht beim Verbacken mit  $AlCl_3$ . —  $\alpha$ -Naphthyl-o-chlorphenylketon,  $C_{17}H_{11}OCl$ , aus Naphthalin und o-Chlorbenzoylchlorid mit  $AlCl_3$  in  $CS_2$ ; farblose Nadeln (aus  $CH_3OH$ ), F. 82°. — Zur Darst. von  $\alpha$ -Naphthyl-m-chlorphenylketon,  $C_{17}H_{11}OCl$ , trägt man allmählich 18 g gepulvertes  $AlCl_3$  bei 0° in die Lsg. von 18 g m-Chlorbenzoylchlorid und 15 g Naphthalin in 50 ccm  $CS_2$  ein, läßt 30—40 Stdn. bei Zimmertemp. stehen und zers. dann mit Eis u. verd. HCl; Ausbeute 20 g. Hellgelbe Prismen (aus A.), F. 77—79°, ll. in A., Ä., Chlf., weniger in Lg., goldgelb in konz.  $H_2SO_4$ . — Bei  $2\frac{1}{3}$ -std. Erhitzen mit 5 Tln.  $AlCl_3$  auf 145° liefert es 6-Chlor-1,9-benzanthron,  $C_{17}H_9OCl = I$ ; goldgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol), F. 186—187°, wl. in A., Ä., Lg., ll. in Bzl. mit gelber Farbe, in Nitrobenzol mit schwacher brauner Fluorescenz, in Eg. gelb mit grüner Fluorescenz, in konz.  $H_2SO_4$  gelbstichig rot mit braungrüner Fluorescenz. Durch Verschmelzen mit alkoh. Kali liefert es einen aus weinroter, grün fluoreszierender Hydrosulfidküpe Baumwolle alkaliecht färbenden, blauen Farbstoff, wahrscheinlich ein Dichlor-



violanthron. — 6-Chloranthrachinon-1-carbonsäure,  $C_{17}H_7O_2Cl = II$ , aus I. in verd. schwefelsaurer Suspension mit  $CrO_3$  in Eg. auf dem Wasserbade; goldglänzende Nadeln (aus Eg.), F. 295°, swl. in Bzl. und Chlf., ll. in Nitrobenzol, goldgelb in k. konz.  $H_2SO_4$ ; ohne Zers. sublimierbar, verliert jedoch bei mehrstd. Erhitzen im Rohr auf 310—320° oder Dest. ihres Ba-Salzes mit Baryt  $CO_2$  unter B. von 2-Chloranthrachinon, gelbe Nadelchen (aus A.), F. 203—204°.

$\alpha$ -Naphthyl-p-chlorphenylketon,  $C_{17}H_{11}OCl$ , entsteht wie die m-Verb., aber in trägerer Rk. und schlechterer Ausbeute; farblose Säulen (aus A.), F. 126—128°, ll. in üblichen Mitteln außer Lg., goldgelb in konz.  $H_2SO_4$ . Liefert beim Verbacken mit  $AlCl_3$  (s. o.) in schlechter Ausbeute 7-Chlor-1,9-benzanthron,  $C_{17}H_9OCl = III$ ; gelbe, mkr. Krystalle, F. 187—188°, mit grünlich gelber Farbe zll. in Bzl., Nitrobenzol und Eg., in letzterem mit schwach grüner Fluorescenz, gelb mit grüner Fluorescenz in konz.  $H_2SO_4$ ; verhält sich gegen schm. Alkali wie die 6 Chlorverb. — Das nach D. R. P. 205294 (C. 1909. I. 415) aus 2-Chloranthrachinon und Glycerin mit  $H_2SO_4$  erhältliche 2 oder 3-Chlorbenzanthron hat F. 129—129,5° u. liefert beim oxydativen Abbau eine  $\beta$ -Chloranthrachinon-1-carbonsäure vom F. 297—299°. — Zur Darst. von Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid,  $C_{16}H_7O_2Cl$ , kocht man die Säure in  $POCl_3$  Lsg. 1 Stde. mit  $PCl_5$  in geringem Überschuß; hellgelbe Nadeln, F. 203 bis 204°. Liefert mit Naphthalin u.  $AlCl_3$  in Nitrobenzol (4—6 Tage bei Zimmertemp.) 1 Anthrachinonyl- $\alpha$ -naphthylketon,  $C_{26}H_{14}O_3$ ; Krystalle (aus Bzl.), F. 231 bis 232°, fast unl. in Ä. und A., zll. in anderen Mitteln, in konz.  $H_2SO_4$  gelb, beim Erhitzen grün. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 109—17. 14/1. 1922. [21/10. 1921]) Hö.



**G. S. Adair, J. Barcroft und A. V. Book, Die Identität des Hämoglobins der Menschen.** Um die Gleichheit menschlichen Hämoglobins festzustellen, haben Vf. die Dissoziationskurven für O<sub>2</sub> festgestellt. Ist die Hämoglobinlag. ganz frei von Erythrocyten, so fallen diese zusammen; die Ggw. von roten Blutkörperchen täuscht Differenzen vor. (Journ. of Physiol. 55, 332—38. 18/11. 1921. Cambridge, Physiol. Lab.)

SCHMIDT.

**Dorothy Jordan Lloyd und Charles Mayes, Die Titrationskurve der Gelatine.** Bericht an die medizinische Untersuchungskommission. Bei den Unterss. über Quellung von Gelatinegelen in sauren und alkal. Lsgg. (vgl. LLOYD, Biochemical Journ. 14, 584; C. 1921. I. 30) zeigte sich, daß vor Aufstellung einer befriedigenden Theorie für diesen Vorgang eingehendere Kenntnis über die quantitativen Beziehungen zwischen Gelatinebase und ihrer gebundenen Säure in sauren Systemen und zwischen Gelatinesäure u. ihrer gebundenen Base in alkal. gewonnen werden müsse. Die vorliegende Arbeit behandelt die einfachste Form des Problems, nämlich das Verh. in einem fl. System, in dem alle Bestandteile sich in Lsg. befinden. Die Verss. führten zu folgenden Schlüssen: 1. HCl verbindet sich mit Gelatine in Lsgg. mit Säurekonz. von  $<0,04$ -n. entsprechend dem Massenwirkungsgesetz,  $K_1$  für Gelatine (Mol.-Gew. = 839) =  $4,8 \times 10^{-12}$  bei 20°. — 2. Es wird angenommen, daß in diesem Bereich die Bindung durch freie NH<sub>2</sub>-Gruppen unter B. von Chlorhydraten erfolgt. — 3. In höheren Konz. an HCl wird mehr Säure gebunden, als der Bindung durch eine schwache Base mit obiger Dissoziationskonstante entspricht. Dies ist nicht einer hydrolytischen Spaltung der Gelatine mit Freiwerden weiterer NH<sub>2</sub>-Gruppen zuzuschreiben. Möglicherweise tritt hier auch eine Bindung von HCl an den N der Peptidbindungen ein. — 4. In verd. NaOH-Lsgg.,  $<0,01$ -n., verbindet sich die Gelatine mit der Base langsamer, als dem Werte für  $K_2$  und dem des isoelektrischen Punktes für 839 als reagierendes Molekül entspricht. Es wird angenommen, daß die Zahl der Bindungspunkte für Basen nicht mit derjenigen der Bindungspunkte für Säuren übereinstimmt. Ein Wert für die Konstante  $K_2$  ließ sich nicht errechnen. — 5. Bei  $>0,1$ -n. NaOH scheint das Molekül eine Änderung zu erleiden. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 93. 69—85. 1/2. 1922. [26/9. 1921.] Cambridge, Biochem. Lab. Eton College, Phys. Lab.)

SPIEGEL.

## E. Biochemie.

**Karl Heesch, Untersuchungen über die Umladbarkeit von Zellen, Zellenbestandteilen und Membranen.** (Vgl. LINZENMEIER, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 186. 272; C. 1921. I. 926.) LINZENMEIER hat beobachtet, daß die roten Blutkörperchen, deren negative Ladung sich leicht durch 1/500- bis 1/1000-n. La-Salz in eine positive umkehren läßt, nach ausgiebiger Waschung mit NaCl-Lsg. so unempfindlich gegen die La-Ionen werden, daß die Konz. auf 1/10-n. gesteigert werden muß, um den isoelektrischen Zustand oder ein positives Verh. herbeizuführen. Dieser Befund ist unerwartet, wenn man wie wahrscheinlich annimmt, daß am Aufbau der Oberflächenschicht der Protoplasten unter anderem auch Eiweißkörper beteiligt sind, die durch erheblich geringere Konz. der Ionen seltner Erden zu entladen sein dürften als durch 1/10-n. Diese wie andere Beobachtungen von LINZENMEIER machten es wünschenswert, das Erfahrungsmaterial betreffend die Umladbarkeit von Zellen und der sie aufbauenden Bestandteile zu vergrößern. Vf. hat mit den roten Blutkörperchen andere Zellen bzgl. ihrer Umladbarkeit verglichen, nämlich Hefezellen, *Lycopodiumsporen* und *Leukocyten*; ferner hat er einige Zellbestandteile, nämlich Gummi, Agar, Cellulose, Stärke, Cholesterin, Lecithin, Öl, Albumin auf ihre Umladbarkeit geprüft. Die Unterss. wurden mit dem Kataphoresesapp. von HÖBER ausgeführt. Außerdem wurde die Umladbarkeit mit Hilfe der Elektrosmose bestimmt, indem die zu untersuchenden Substanzen in Form von Membranen ver-



wendet wurden. Bei Hefezellen wird ebenso wie bei roten Blutkörperchen die Umladung durch La durch Zusatz von Albumin oder Gelatine erleichtert, nucleinsaures Na ist dagegen ohne Einfluß, ebenso Nuclein, Pepton, Lecithin u. Cholesterin, während Stärke, Gummi und Agar-Agar die Umladung nicht nur nicht erleichtern, sondern sie sogar erschweren. Lycopodiumsporen werden durch Albumin und Gelatine, Nuclein u. Pepton für die La-Ionen sensibilisiert, während nucleinsaures Na wieder indifferent ist u. Stärke, Gummi und Agar-Agar negativ sensibilisieren. Die Verss. mit Leukocyten bestätigen die Angaben von LINZENMEIER *Neutralrot*, *Rhodamin-S* und *Methylviolett* laden die Zellen unabhängig von Zellart und Vorbehandlung um. Alkaloidsalze sind wenigstens innerhalb der untersuchten Konzentrationsintervalle nicht geeignet, die negative Ladung der Zellen aufzuheben, auch nicht wenn durch Zusatz von etwas  $\text{NaHCO}_3$  die Hydrolyse verstärkt bzw. die Oberflächenaktivität der freien Base gesteigert wurde. Bei Zellbestandteilen kann die Wirksamkeit der La-Ionen gesteigert bzw. abgeschwächt werden, wenn man die umzuladenden Teilchen zuvor in Rohrzuckerlsg. wäscht, in der andere Stoffe — als solche wurden 1. Zellbestandteile verwendet — gel. sind. Positiv werden die suspendierten Teilchen, Zellbestandteile wie Zellen, vor allem durch Albumin und Gelatine sensibilisiert, negativ durch Gummi u. Agar-Agar, Lecithin ist im allgemeinen ein besserer Sensibilisator als Cholesterin, auch Pepton tritt zurück, noch mehr nucleinsaures Na und Stärkekleister. Gewissermaßen die Kebrseite der Beobachtung der Kataphorese der suspendierten Materialien bildet die Unters. der Elektrosmose durch die aus den gleichen Materialien gebildeten Membranen. Als solche kamen Schweinsblasen, die muskuläre Bauchdecke von enthäuteten Fröschen, Pergamentpapier und Agar-Agar zur Verwendung. Schweinsblase kann durch La, Histon, Clupein u. Farbbase in geeigneter Konz. umgeladen werden. Eine Bestätigung der Kataphoreseverss. ist darin zu erblicken, daß die Grenzkonz. für die Umladung der Membranen ungefähr mit denjenigen übereinstimmen, die in den vergleichbaren Fällen der Änderung der Kataphoreserichtung von Zellen oder von Eiweißteilchen vorher aufgefunden wurden. Bei den Muskelmembranen sind die umladenden Grenzkonz. ungefähr die gleichen wie bei Schweinsblase. Man sollte erwarten, daß bei Pergamentpapier die umladenden Grenzkonz. mit den für Filtrierpapierstückchen kataphoretisch gemessenen übereinstimmen. Daß dies nicht ganz der Fall ist, könnte in chemischen Unterschieden der beiden Materialien seinen Grund haben. Agarmembranen lassen sich auch bei den höchsten verwendeten Konz. mit La, Histon, Clupein oder Rhodamin nicht umladen. Die Bedeutung der Zus. des Zellmediums für die elektrische Ladung der Zellen wird durch die mitgeteilten Verss. noch viel stärker betont als durch die Arbeiten von LINZENMEIER. Die Ladung oder wenigstens die Umladung der tierischen Zellen ist wohl in erster Linie durch die ihnen äußerlich anhaftenden organischen Kolloide bedingt. Die mitgeteilten Ergebnisse sind insofern als Material für weitere Unterss. anzusehen, als sie von Bedeutung für Fragen der Zellladung, der Agglutination und Cytolyse, der Ionenpermeabilität usw. sind. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 190. 198—211. 4/10. [1/5.] 1921. Kiel, Physiolog. Inst. der Univ.) BYK.

## 2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Edith Philip Smith, *Vergleichende Untersuchungen über die Atmung*. XIX. Ein Präliminarstadium im Verlauf der Äthernarkose. (Vgl. INMAN, Journ. Gen. Physiol. 3. 603; C. 1921. III. 959.) Junge Weizenpflänzchen wurden nach der Methode von OSTERHOUT (Journ. Gen. Physiol. 1. 17) der Einwrkg. von wss. Lsgg. von Ä. in 1%, 3,65% und 7,3% ausgesetzt. Die Resultate sind in Übereinstimmung mit denen von THOMAS an Weizenkeimlingen (Journ. Gen. Physiol. 1. 203) und



IRWIN an Froscheiern und Fundulusembryonen (Journ. Gen. Physiol. 1. 209). Nur hat Vf. beobachten können, daß vor dem Anstieg des Atmungsrythmus ein Abstieg erfolgt. Bei allen Konz. war die Größe des Fallens und Steigens dieselbe, nur die dazu erforderliche Zeit war bei den stärkeren Konz. kürzer. (Journ. Gen. Physiol. 4. 157—62. 20/11. [1/9] 1921. Cambridge, HARVARD Univ.) SCHMIDT.

O. L. Inman, *Vergleichende Untersuchungen über Atmung. XX. Die Ursache unvollständiger Erholung.* (XIX. vgl. SMITH, Journ. Gen. Physiol. 4. 157; vorst. Ref.) Auch die einzellige Alge Chlorella wird durch hypotonische Salzlegg. geschädigt, so daß die Atmung vermindert wird (vgl. INMAN, Journ. Gen. Physiol. 3. 663; C. 1921. III. 959). Dauert die schädigende Einwrkg. nur kürzere Zeit, so findet vollständige Erholung statt, sobald die Alge wieder in n. Lsg. zurückgebracht wird. Hat sie längere Zeit in der hypotonischen Salzlegg. verweilt, so bleibt die Atmung dauernd geschwächt. Ähnlich wirkt Chlf. Behandelt man diese geschwächten Zellen mit Methylenblau, das nur die tote Pflanze färbt, so zeigt sich, daß nie mehr als 8% der Zellen gefärbt werden. Die schwächere Atmung ist also wohl auf eine allgemeine Schädigung des Stoffwechsels zurückzuführen. (Journ. Gen. Physiol. 4. 171—75. 20/11. [29/9.] 1921. Cambridge, HARVARD Univ.) SCHMIDT.

Ethel Mellor, *Die auf Glas wachsenden Flechten und ihre Wirkung auf die Kirchenfenster.* (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1106—8. 28/11.\* 1921. — C. 1922. I. 51.) SPIEGEL.

J. Oberskov, *Verfahren zur Reinkultur aus einem einzigen Keim.* Es wird, wie von HORT, die Tatsache benutzt, daß man mit einem System starker Linsen die einzelnen Mikroben an der Oberfläche eines transparenten festen Nährbodens (Agar) ohne Immersion, ohne Färbung oder andere Kontrastwrkg. erkennen kann. (C. r. soc. de biologie 86. 221—22. 28/1. [10/1.\*] Kopenhagen, Serotherapie. Staatsinst.) SPIEGEL.

P. G. F. Vermast, *Beitrag zur Theorie der Desinfektion im Lichte der Meyer-Overtonschen Lipoidtheorie.* In neutralen und sauren Lsgg. zeigte sich Desinfektion durch Benzoesäure stets bei der gleichen Konz. an undissoziierter Benzoesäure, unabhängig von der Gesamtmenge Benzoesäureradikal und der  $[H^+]$ . Sowohl Benzoesäure als Salicylsäure dringen in die lebende Zelle gemäß dem Gesetze des Teilungsquotienten und ihrer elektrolytischen Dissoziation ein. Während das Verh. in den erstgenannten Lsgg. somit zu der MEYER-OVERTONSchen Theorie stimmt, trat in alkal. Lsgg. bei zunehmender  $[OH^-]$  stets Desinfektionswrkg. ein bei nahezu konstanter Konz. am Benzoesäureradikal. Es werden mehrere Erklärungsmöglichkeiten für diese Abweichung erörtert. — Zur Wertbest. des Desinfektionsvermögens organ. Säuren muß die Konz. an ungespaltenen Molekülen unter Berücksichtigung der Rk. des Mediums beachtet werden, bei der in bestimmter Zeit Desinfektionswrkg. eintritt. (Biochem. Ztschr. 125. 106—48. 8/12. [19/9.] 1921. Amsterdam, Hyg.-bakteriol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Georg Joachimoglu und W. Hirose, *Zur Pharmakologie des Selen und Tellurs.* II. Mitteilung. *Die Wirkung ihrer Säuren auf Diphtheriebacillen.* (I. vgl. JOACHIMOGLU, Biochem. Ztschr. 107. 300; C. 1920. III. 599.) Im Gegensatz zu den Bakterien der Typhus-Coligruppe sind Diphtheriebacillen gegen Selenite und Tellurite und erst recht gegen Selenate und Tellurate wenig empfindlich, was Vf. mit ihrem hohen Reduktionsvermögen gegenüber diesen Salzen in Verb. bringen. (Biochem. Ztschr. 125. 1—4. 8/12. [2/8.] 1921. Berlin, Pharmakol. Inst. d. Univ.) SP.

A. Morel und A. Rochaix, *Vergleichende Untersuchungen über die baktericide Wirkung der Dämpfe einiger ätherischen Pflanzenöle.* Baumwollfäden wurden mit Kulturen von Meningokokken, EBERTHSchen Bacillen, Staphylokokken, Diphtheriebacillen und Milzbrandsporen getränkt, getrocknet und in sterile Reagenzgläser



gehängt, an deren Boden sich das zu untersuchende ätherische Öl befand Geprüft wurden: Citronen-, Thymian-, Orangen-, Bergamott-, Wacholder-, Gewürznelken-, Citronenkraut-, Lavendel-, Pfefferminz-, Rosmarin-, Sandel-, Eucalyptus- und Anisöl u. Gomenol. Die antiseptische Wrkg. der einzelnen Öle ist unter einander und gegenüber den verschiedenen Bakterien verschieden groß, am stärksten wirksam erschienen Citronen-, Thymian- und Orangenöl. (C. r. soc. de biologie 85. 861—63. 12/11. [7/11.\*] 1921. Lyon, Faculté de méd.) SCHMIDT.

John Inkster und S. Roodhose Gloyne, *Die baktericide Wirkung des Magensaftes auf Bacterium tuberculosis*. Läßt man den Magensaft nicht tuberkulöser Patienten 90 Minuten bei 37° auf tuberkelbacillenhaltiges Sputum oder 90 bzw. 103 Minuten auf bacillenhaltiges Mundspülwasser wirken, so sind, wie die Überimpfungsverss. auf Meerschweinchen zeigen, die Bacillen nicht abgetötet, obwohl die Gesamtsäure des Magensaftes in den untersuchten Fällen zwischen 24 und 62 betrug. (Brit. Medical Journal 1921. II. 1024—25. 17/12. London, City of Lond. Hosp. for Diseases of the Chest.) SCHMIDT.

A. Beckerich und P. Hauduroy, *Über die Titration des Bakteriophagen*. Die Angabe von APPELMANS (C. r. soc. de biologie 85. 1098; C. 1922. I. 419), daß die Verdünnungsmethode der Plattenmethode überlegen sei, trifft nur für sehr aktive Stämme zu. Bei solchen von mittlerer Aktivität erhält man beim Vergleiche beider Verf. widersprechende Ergebnisse und bei ganz schwach aktiven mit der Plattenmethode bessere. (C. r. soc. de biologie 86. 165—67. 21/1. [13/1.\*]. Straßburg, Hyg. Inst.) SPIEGEL.

Ellis I. Fulmer, *Anpassung der Hefe an Ammoniumfluorid und ihre Rückgewöhnung in Würze*. Die Toxizität von Ammoniumfluorid gegen Hefe in wss. und wss.-alkoh. Lsgg. wurde bestimmt; A. erhöht die Toxizität. Bei der Gewöhnung der Hefe an Ammoniumfluorid ist es nicht nötig, mit niedrigen Konz. zu beginnen. Die Hefezellen können sofort in ziemlich konz. Fluoridwürze eingesetzt werden und wachsen darin weiter. Die Zeit zwischen Aussaat und aktiver Gärung hängt von der Art der Würzebereitung, von der Individualität der Hefezellen und von der Vorbehandlung der Hefekultur ab. Hefen, die an eine bestimmte Fluoridkonz. gewöhnt sind, verhalten sich gegen höhere Konz. verschieden; sie können bis 800 g Ammoniumfluorid im Liter vertragen. Die höchste Konz., bei der die Hefen noch wachsen, ist ungefähr 7 g Ammoniumfluorid im Liter. Hefen, die an Fluorid gewöhnt sind, sind gegen Phenol widerstandsfähiger als normale. Sie wachsen in fluoridfreier Würze noch ungefähr 12 Tage weiter, ohne vollständig auf ihren Normalzustand zurückzukommen. Wird Hefe in Fluoridwürze ausgesät, stirbt ein Teil der Hefezellen ab, d. h. sie vermehren sich nicht mehr in fluoridfreier Würze. Zählungen bei der Vermehrung zeigen aber, daß ein Teil der Hefezellen in Fluoridwürze nicht vollständig abstirbt, sondern eine Periode der Paralyse durchmacht. Nach dieser Periode treten die Zellen wieder in ein Stadium ein, wo sie sich wie in n. Zustand vermehren. (Journ. Physical Chem. 25. 455—72. Juni. [Mai.] 1921. Toronto, Univ.) GERLACH.

Emil Abderhalden, *Untersuchungen über die alkoholische Gärung mittels Hefezellen unter verschiedenen Bedingungen. I. Einfluß der Tierkohle und anderer Adsorbentien auf den Verlauf der Gärung. Bildung von Acetaldehyd*. An Hand zahlreicher Kurven wird gezeigt, daß der Zusatz von Tierkohle und Kaolin zu einer Gärfl., bestehend aus Zucker und Hefezellen, eine deutliche Beschleunigung des Gärverlaufs bewirkt. Die Gewichtsabnahme der Gäransätze ließ sich mittels einer Lichtebehwage sehr genau verfolgen. — Die durch Hefepreßsaft oder -macerations-saft eingeleitete Gärung wird dagegen durch Einführung von Tierkohle in die gärende Fl. gehemmt oder sogar völlig unterbrochen. — Bei der Gärung in Ggw. von Tierkohle wurde die B. von Acetaldehyd sowohl durch die RIMINISCHE Bk.



als auch durch Kondensation mit Dimethyldihydroresorcin einwandfrei nachgewiesen. Die Frage, ob der Acetaldehyd primären Ursprungs ist, d. h. ob er als Zwischenprod. der alkoh. Gärung im Sinne NEUBERGS durch Adsorption an die Tierkohle abgefangen worden ist, oder erst sekundär aus dem A. durch Oxydation entstanden ist, bleibt vorläufig offen. — Die durch den Zusatz von Tierkohle erzielte Gärungsbeschleunigung ist augenscheinlich auf den Acetaldehyd zurückzuführen. (Vgl. C. NEUBERG und M. EHRLICH, *Biochemical Journ.* 101. 276; C. 1920. I. 555.) (*Fermentforschung* 5. 89—109. 1/12. [6/8.] 1921. Halle, Univ.) OHLÉ.

**Emil Abderhalden**, *Untersuchungen über die alkoholische Gärung mittels Hefezellen unter verschiedenen Bedingungen. II.* (I. *Fermentforschung* 5. 89; vorst. Ref. Traubenzucker wird in Ggw. von Acetaldehyd in einer Konz. von 0,35 g in 20 ccm W. von Hefezellen nicht angegriffen, ebensowenig der Aldehyd selbst. Versetzt man dagegen eine Acetaldehydlsg. obiger Konz. mit Tierkohle und dann mit Hefe, so wird  $\text{CO}_2$  gebildet. Fügt man erst Hefe und dann Tierkohle zur Aldehydlsg., so bleibt die B. von  $\text{CO}_2$  aus — Tierkohle allein verändert den Acetaldehyd nicht. — Hefeautolysat hemmt die  $\text{CO}_2$ -B. aus Acetaldehyd und Hefe nach vorhergehendem Zusatz von Tierkohle — Dieses Zusammenwirken von Tierkohle und Hefezellen beruht nicht darauf, daß jene soviel Aldehyd entfernt, daß die verbleibende Konz. an Aldehyd der Hefe gestattet, ihn anzureifen. Ob es auf eine Veränderung des Aldehyds an der Oberfläche der Tierkohle zurückzuführen ist, bleibt noch unentschieden. — Auch Brenztraubensäure, A. und  $\text{CH}_3\text{OH}$  werden von Tierkohle und Hefe unter Gewichtsabnahme verändert. Im ersten Falle wurde Acetaldehyd nachgewiesen. — Bei der Umwandlung von Acetaldehyd und den Alkoholen versagten mehrere Tierkohlenproben. Nur mit Carbo medicinalis (MERCK) gelangen die Verss., jedoch auch hier nicht mit verschiedenen Proben. Worauf diese Fehlschläge zurückzuführen sind, konnte bisher nicht festgestellt werden. — Bei der Vergärung von Traubenzucker durch Hefe in Ggw. von Kieselgur, Kaolin oder Talkum konnte Acetaldehyd durch den Geruchsinn nicht erkannt werden, wohl aber durch die RIMINISCHE Rk., die allerdings sehr schwach ausfiel. Für die Vergärung von Brenztraubensäure gilt das gleiche. Am schwächsten fiel die Rk. aus, wenn sie ohne Zusatz von Adsorbentien vergoren wurde. Verwendet man auf 20 ccm 1%ig. Brenztraubensäurelsg. weniger als 1 g Hefe, so läßt sich überhaupt kein Aldehyd mehr nachweisen. (*Fermentforschung* 5. 110—18. 1/12. [26/8.] 1921. Halle, Univ.) OHLÉ.

**Emil Abderhalden** und **A. Fodor**, *Studien über die Funktionen der Hefezelle. Zymase- und Carboxylasewirkung.* Aus der bereits vorliegenden Literatur über die alkoh. Gärung ergibt sich, daß die Gärwrkgg. der Zymase in der lebenden Zelle, in ihrer „Plasma“-Form und in freiem Zustande (Macerationssaft, Preßsaft) in quantitativer und kinetischer Hinsicht verschiedene Vorgänge darstellen. Vff. untersuchen nunmehr, ob u. inwieweit diese beiden Gärungsarten auch ihrem inneren Wesen nach einen verschiedenen Charakter besitzen. — Der erschöpfend ausgewaschene Macerationrückstand von Berliner obergäriger Betriebshefe enthält, wie Kulturverss. und mkr. Analyse zeigten, noch lebende Hefezellen, die die Tatsache erklären, daß dieser Rückstand nach Zusatz von aufgekochtem u. filtriertem, an sich inaktivem Hefesaft glatt Glucose vergärt. Brenztraubensäure wird aber unter diesen Bedingungen nicht vergoren. — Gegen Metylenblau verhält sich die Trockenhefe (Berlin), die in PASTEURScher Nährlsg. aufgeschwemmt ist, wie lebende Hefe. Die Trockenhefe enthält also ausgetrocknete, jedoch noch lebensfähige Zellen, die ihre Funktionen nach erfolgter Aufquellung wieder aufnehmen. Der Zymasekomplex ist also in den Trockenhefen nicht von der Zelle losgelöst, denn sie vergären noch glatt verd. Zuckerslsgg., eine Eigenschaft, die den sterilen Trockenhefen (Acetondauerhefe oder durch Alter sterilisierte Trockenhefe), in denen



die Zymase in freiem Zustand vorliegt, abgeht. — Während Traubenzucker von nicht sterilen Trockenhefen erst nach 40—50-std. Vorquellung lebhaft vergoren wird, setzt die Gärung von Brenztraubensäure durch Trockenhefen bereits nach wenigen Stdn. energisch ein, woraus hervorgeht, daß die Carboxylase nicht so enge Beziehungen zum Gesamtprotoplasma der Hefezelle besitzt wie die Zymase. — Der Hefepreßsaft u. Hefeautolysat geben einen ausgezeichneten Nährboden für die Hefezellen u. andere Keime ab, worauf einige Beobachtungen in der Literatur zurückzuführen sind, daß Preßsaft auch verd. Zuckerlsgg. zu vergären vermag. — Der Verlauf der mit Macerationssäften bewirkten Gärung läßt sich nicht durch ein einfaches Zahlengesetz ausdrücken. Die erhaltenen Kurven entsprechen Parabeln. Bis zu einem Umsatz von 25% kann man die Formel für Rkk. 1. Ordnung anwenden. Fructosephosphat übt keine dauernde Beschleunigung auf die Gärung aus, sondern bewirkt nur die Aufhebung der anfangs bestehenden Hemmung. — Durch Sättigen mit  $\text{CO}_2$  läßt sich die Gärkraft des Macerationssaftes länger erhalten als 48 Stdn. Gegenüber Brenztraubensäure ist seine Wirksamkeit dann viel weniger abgeschwächt als gegenüber Traubenzucker. — Im Macerationssaft gehen Oxydationsvorgänge vor sich, deren Intensität, die durch Absorption von  $\text{O}_2$  zum Ausdruck kommt, parallel mit dem Gärungsvermögen dieser Säfte sinkt. — Während die Vergärung der Brenztraubensäure mit frischem Saft sich graphisch durch eine gerade Linie darstellen läßt, weisen die mit alten Säften gewonnenen Reaktionskurven Knicke auf, die wohl auf Änderungen im Kolloidzustand der Säfte zurückzuführen sind. Während Macerationssäfte, die durch 2—3-std. Ausziehen der Trockenhefe erhalten worden sind, Brenztraubensäure sofort vergären, haben die durch 16-std. Extraktion gewonnenen Säfte keine Wtkg. mehr. (Fermentforschung 5. 138—63. 1/12. [25/8.] 1919. Halle, Univ) OHLE.

Ranque und Senez, *Einfluß der Zucker auf die Indolbildung; zu einer Mitteilung von R. Appelmans*. Vff. weisen darauf hin, daß die Ergebnisse von APPELMANS (C. r. soc. de biologie 85. 725; C. 1922. I. 52) ihre eigenen Angaben mit BESSON, bzgl. des Verh. des Colibacillus in Ggw. von Glucose (vgl. C. r. soc. de biologie 82. 164; C. 1919. III. 60) bestätigen und auch auf andere Zuckerarten usw. ausdehnen. (C. r. soc. de biologie 85. 937—38. 19/11. [15/11.\*] 1921. Marseille) SP.

Henry Cardot und Henry Langier, *Wirkung der starken Salzkonzentrationen auf den Milchsäurebacillus*.  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  zeigten qualitativ ähnlichen Einfluß auf die Aktivität des Milchsäurebacillus,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aber am stärksten. In geringen Konz. tritt leichte Steigerung, in höheren u. bei längerer Berührung starke Minderung ein. Läßt man die Einw. der Salzlg. im Eisschrank vor sich gehen, so ist diese Wrkg. nur vorübergehend. Erfolgt sie aber bei 38°, so tötet schon 0,74-n.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. die Bacillen in < 24 Stdn. völlig ab. (C. r. soc. de biologie 86. 108—10. 21/1.\* Sèvres, Inst. de rech. biol.) SPIEGEL.

H. Schlossberger und W. Pfannenstiel, *Über Versuche zur Differenzierung der sogenannten säurefesten Bakterien mittels Komplementbildung*. Eine Differenzierung der tierpathogenen und saprophytischen säurefesten Bakterien mit Hilfe von Immunsereen im Komplementbindungsvers. ist nicht möglich. Die Komplementbindungsmethode zeigt aber ebenso wie die Agglutination und Präcipitation eine Gruppenspezifität, wie sie schon von früheren Autoren angenommen wurde. Eine Sonderstellung nimmt ein zu den Verss. benutzter schleimig wachsender Hühnertuberkelbazillenstamm (Tb. 13) insofern ein, als er im Vergleich mit den übrigen Stämmen noch bei erheblich stärkeren Verdünnungen des homologen Serums positiv reagierte. Umgekehrt war die Komplementbindung mit heterologen Seren bei Verwendung des Tb. 13 geringer als bei Verwendung der andern Stämme. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt. Krankh. 95. 77—86. 17/1. Frankfurt a. M., Staatl. Inst. f. experim. Therapie.) BORINSKI.



W. Pfannenstiel, *Vergleichende Untersuchungen über die Extrahierbarkeit verschiedener säurefester Bakterien mit Äther-Acetongemischen*. (Vgl. SCHLOSSBERGER u. PFANNENSTIEL, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 95. 77; vorst. Ref.) Die Bakterien der säurefesten Gruppe besitzen einen wechselnden Gehalt an lipoidl. Substanzen, die offenbar bei den verschiedenen Stämmen in verschiedener Weise im Zellprotoplasma verteilt sind und deren Extrahierbarkeit sich durch Veränderungen in der Lebensweise dieser Bakterien variieren läßt. Die echten Tuberkelbazillen vom Typus humanus, die Hühnertuberkelbazillen und die durch wiederholte Meerschweinchenpassage aus sogenannten saprophytischen Säurefesten gewonnenen, in ihrer Virulenz gesteigerten Bakterien sind bei wechselnder Extrahierbarkeit im Gegensatz zu den saprophytischen und nur wenig tierpathogenen Stämmen durch Fettextraktion ihrer Säurefestigkeit viel schwerer bezw. überhaupt nicht vollständig zu berauben. Die Anpassung säurefester Stäbchen an den Warmblüterorganismus scheint zu einer Änderung des physikalisch-chemischen Aufbaues der Bakterien zu führen. Mit dieser Änderung sind offenbar auch Änderungen der Pathogenität verbunden. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 95. 87—99. 17/1. Frankfurt a. M., Staatl. Inst. f. experim. Therapie.) BORINSKI.

Eugen Fraenkel, *Ein weiterer Beitrag zur Menschenpathogenität des Bacillus pyocyaneus*. Es wird an älterem und neuem Untersuchungsmaterial gezeigt, daß alle wichtigeren Organsysteme durch den Bacillus pyocyaneus geschädigt werden können. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 95. 125—34. 17/1. Hamburg, Patholog. Inst. der Univ.) BORINSKI.

Matilda Moldenhauer Brooks, *Die Wirkung der Wasserstoffionenkonzentration auf die Bildung von Kohlensäure durch Bacillus butyricus und Bacillus subtilis*. Nach einem von Vf. beschriebenen Verf. (Journ. Gen. Physiol. 2. 617.) wurde an dem säurefesten Bac. butyricus und dem nicht säurefesten Bac. subtilis die  $\text{CO}_2$ -B. bei wechselnder  $[\text{H}^+]$  bestimmt. Das Maximum an  $\text{CO}_2$  wird gebildet von ersterem bei  $\text{pH} = 7$ , bei letzterem bei  $\text{pH} = 8$ . Allmähliche Verminderung trat sowohl bei fallender wie steigender  $[\text{H}^+]$  ein. Ist die Rk. stärker alkal., so erholen sich beide Organismen allmählich von selbst, bei starker saurer Rk. erst nach entsprechender Zugabe von Alkali, und die Erholung ist nur dann vollständig, wenn die Säuremenge klein war. (Journ. Gen. Physiol. 4. 177—86. 20/11. [3/10.] 1921. U. St. Public Health Service.) SCHMIDT.

A. J. Eagleton und E. M. Baxter, *Die Virulenz der diphtherieartigen Organismen*. Von 161 Diphtheriestämmen von Rekonvaleszenten und Bacillenträgern waren nur 79 virulent, 62 avirulent, 20 HOFFMANN'scher avirulenter Typus. Von 100 Diphtheriestämmen von Diphtheriekranken waren 100% virulent. Wenn Traubenzucker nicht zersetzt wird, ist die Kultur avirulent. — Eine morphologisch charakteristische Kultur, die Säure aus Traubenzucker bildet, muß auf Virulenz geprüft werden. Man soll am bequemsten intracutan einimpfen. (Brit. Medical Journal 1922. I. 139—40. 28/1. London, Wellcome Res. Lab.) MÜLLER.

J. Gaté und G. Papacostas, *Biologischer Antagonismus zwischen dem Löffler'schen Bacillus und dem Friedländerschen Pneumobacillus*. Wie bereits an anderer Stelle mitgeteilt wurde, hatten FAVRE und Vf. Gelegenheit, bei Mischinfektionen klinisch und bakteriologisch zu beobachten, wie der Diphtheriebacillus durch den Pneumococcus verdrängt wird. Um den Grund hierfür zu erkennen, haben Vf. die beiden Bakterien von verschiedener Provenienz und wechselnder Virulenz gleichzeitig auf die verschiedensten Nährböden geimpft. Immer überwucherte der FRIEDLÄNDER'sche Bacillus, und die Diphtheriebacillen verschwanden allmählich, auf Serumagar hielten sie sich noch am längsten. Züchtet man nun auf diesem Nährboden Pneumobacillen, entfernt die Kulturen sorgfältig und impft



auf diese Stelle und eine, die von Pneumobacillen nicht bewachsen gewesen war, Diphtheriebacillen, so gedeihen sie auf der zweiten Stelle gut, auf der ersten nur sehr langsam und sehr schlecht. Daher glauben Vf, daß die Pneumobacillen während ihrer Entw. ein dem Wachstum der Diphtheriebacillen schädliches Prod. sezernieren. (C. r. soc. de biologie 85. 859—61. 12/11. [7/11.\*] 1921. Lyon, Bakteriolog. Inst.)

G. Papacostas und J. Gaté, *Über den Antagonismus zwischen dem Diphtherie- und dem Pneumobacillus. Seine Erklärung durch die hemmende Rolle, die das Toxin des Pneumobacillus gegenüber der Sekretion des Diphtherietoxins ausübt.* In Fortsetzung ihrer früheren Unterss. (C. r. soc. de biologie 85. 859; vorst. Ref.) haben Vf. Meerschweinchen gleiche Mengen Filtrat einer Reinkultur von Diphtheriebacillen und einer Mischkultur von Diphtherie- und Pneumobacillen injiziert. Die mit dem Gemisch behandelten Tiere blieben am Leben. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man die Diphtheriebacillen auf einem Nährboden züchtet, auf dem vorher Pneumobacillen gewachsen sind, der aber auf das den Diphtheriebacillen entsprechende Säureoptimum gebracht war. Der LÖFFLERSche Bacillus wird also durch das Toxin der Pneumobacillen nicht nur in seinem n. Wachstum, sondern auch in der B. seiner Toxine gehemmt. (C. r. soc. de biologie 85. 1038—40. 3/12. [28/11.\*] 1921. Lyon, Bakteriolog. Inst.)

SCHMIDT.

W. Ford Robertson, *Die Beziehung des Krebses zur Infektion.* Schon in den Jahren 1905—9 hat Vf. Arbeiten veröffentlicht, in denen er auf Grund einer Färbemethode mit Pd-Methylviolett in Carcinomzellen rundliche Körperchen nachweist, in denen er die Ursache für das Entstehen des Krebses sieht. Eine Reihe von aeroben Bakterien werden bekanntlich, wenn sie längere Zeit in einem Organismus verweilen, anaerob und können nur noch unter diesen Bedingungen gezüchtet werden. Eine ähnliche Umwandlung nimmt Vf. auch für die in den Krebszellen nachgewiesenen Gebilde an und hält sie für diphtheroide Stäbchen. Es ist ihm gelungen, in einem Medium von frischem Schafserum, mit 5 Teilen steriler physiologischer NaCl-Lsg. verd., das sorgfältig auf Sterilität geprüft ist, aus Abstrichen von Mammacarcinomen Kulturen zu erhalten. Diese Bakterien färben sich am besten mit GRAMS Neutralrot, es sind zierliche granuliert Stäbchen, die nur unvollständig gramfest sind. Bei der Färbung mit Methylenblau zeigen sich kleine metachromatische Granula. Daneben hat Vf. in einigen Fällen auch in anaeroben Kulturen einen Mannit nicht spaltendem Staphylococcus gefunden. Injiziert man Mäusen Kulturen mit diphtheroiden Bacillen, so erhält man in einigen Fällen nach verschieden langer Inkubationszeit an verschiedenen Organen, nicht immer an der Impfstelle, Tumoren. Schließlich hat Vf. in einigen Fällen von inoperablem Krebs Autovaccinen hergestellt und berichtet von gutem Erfolg, Rückgang des Tumoren, Schwinden der Beschwerden. Mehrere Krankengeschichten. (Brit. Medical Journal 1921. II. 929 bis 932. 3/12. [Juli.\*] Edinburg, Scottish Asylums.)

SCHMIDT.

C. Bidault, *Über die Schimmelbildung auf Gefrierfleisch.* Vf. hat in mehreren Gefrierkammern eine Reihe von Pilzen isoliert und auf Peptonagar, dem Mohrrübensaft zugesetzt war, gezüchtet. Gewöhnlich enthält jede Kammer ein ihr eigentümliches Gemisch. Isoliert wurden u. a. Penicillium, Botrytis, Hormodendron, Styxanus und Cladosporium. Selbst bei  $-10^{\circ}$  hat er bei Choetostylum fresenii und Hormodendron cladosporoides noch Wachstum nachweisen können. — Ist das Fleisch aufgetaut, so findet man andere Arten, besonders Mucor. Die Kulturen auf dem Fleisch sind auch nach Monaten noch ganz oberflächlich, sie durchdringen das Sarkolemm und entwickeln sich längs den Muskelfibrillen. Die Fruchtkörper bilden sich kleine Höhlen zwischen den Fibrillen. (C. r. soc. de biologie 85. 1017—18. 3/12.\* 1921. Paris, Lab. des viandes conservées de l'armée.)

SCHMIDT.



#### 4. Tierphysiologie.

**D. H. Wester**, *Oxydasen*. Zusammenhängender Vortrag über die Entw. der Oxydasenforschung und deren Stand in der Ggw. Die Auffassung von WIELAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46 3335; C. 1913. II. 2035), wonach die Oxyreductasen akt. H bestimmten Stoffen entziehen, jene also oxydieren, und ihn dann auf andere Stoffe übertragen, diese also gleichzeitig reduzieren, gewinnt immer mehr an Boden; diese Erklärung der Red. und Oxydation nebeneinander ist auf die meisten Fälle anwendbar. Einteilung: Oxydasen im engeren Sinne, nämlich Alkoholorydase, Phenolase, Purinoxydase, dann Oxydoreductasen, die nicht auf Tyrosin einwirken, dann Tyrosinase und Katalase. (Chem. Weekblad 18. 700—3. 24./12. [November] 1921.)

GROSZFELD.

**L. Dienes**, *Über den Stickstoffansatz bei Fleisch- und Mehlkost*. Es wird gefunden, daß bei gleicher N- und Calorienaufnahme nach starker Abmagerung bei Fleischkost bedeutend mehr N angesetzt wird als bei einer Kost, deren Eiweiß hauptsächlich aus Weizenmehl stammt. Die Versuchsanordnungen und -ergebnisse sind ausführlich angegeben und in Tabellen zusammengestellt. (Biochem. Ztschr. 123. 128—43. 25/10. [18/7.] 1921. Budapest, Hyg. Inst. d. Univ.)

GERLACH.

**Hans Rosencrantz**, *Der Gaswechsel des curarisierten Frosches*. I. *Die Kohlen-säureabgabe*. Beim n. Frosch ist das Minimum der  $\text{CO}_2$ -Abgabe 22,02, das Maximum 59,44, Durchschnitt 41,75 ccm. Beim curarisierten Frosch ist der Durchschnitt 22,52 ccm. Zu Beginn der Lähmung ist sie am größten, wird in der fünften Stde. konstant. Beim entbluteten curarisierten Frosch ist der Durchschnitt 13,24 ccm. Je kleiner das Tier, um so größer ist beim entbluteten Frosch die  $\text{CO}_2$ -B. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 39—46. 8/12. [22.8.] 1921. Königsberg, Physiol. Inst.)

MÜLLER.

**Rudolf Ehrenberg** und **Alfred Karsten**, *Harnstein und Nierenfunktion*. Beim Menschen ist die im Harn ausgeschiedene Fe-Menge in der Norm bei nicht zu starker Harnmenge kleiner bei großer, größer bei kleiner Harnmenge. (0,5 mg bei 1000, 1,9 mg bei 500 ccm pro Tag.) Sie ist ein Maß der Nierengesamtfunktion. Jede Vermehrung der Ausscheidung durch besondere Anlässe steigert sie. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 86—92. 8/12. [21/9.] 1921. Göttingen, Physiol. Inst.)

MÜLLER.

**Philip A. Shaffer**, *Antiketogenesis*. III. *Berechnung des ketogenetischen Gleichgewichts aus den respiratorischen Quotienten*. (II. vgl. Journ. Biol. Chem. 47. 449; C. 1922. I. 60.) Nimmt man an, daß in der Norm u. beim Diabetiker auf jedes g N im Eiweiß 3,6 g Glucose sich bilden, u. daß der Rest des Eiweißes parallel zur N-Ausscheidung oxydiert wird, so kann man aus dem respiratorischen Quotienten nach ZUNTZ-LOEWY das Verhältnis von ketonbildenden zu Acetessigsäure zerstörenden Molekülen berechnen. Bei 0,76 ist das Verhältnis 1:1 u. die Grenze, bei der Ketonkörper ausgeschieden werden. Über 0,76 ist der Umsatz von „antiketonbildender“ Glucose hoch genug, um die gebildeten Ketonkörper bei B. sofort zu entfernen. Das gleiche gilt für Glycerin und Eiweiß in den der Glucose äquivalenten Mengen. (Journ. Biol. Chem. 49. 143—62. Nov. [29/8.] 1921. St. Louis, WASHINGTON Univ.)

MÜLLER.

**E. Couvreur** und **Hugues Clément**, *Versuche über die Ausscheidung von Farbstoffen*. Injiziert man einem Hund intravenös 10 ccm einer Eosinlg. 1:125, so kann man den Farbstoff 15 Min. später im Blut, in der Galle schon nach 5 Min. nachweisen. 65 Min. nach der Injektion wird die Rk. in beiden Fil. schwächer, ist aber nach 2 Stdn. noch nachweisbar, der Urin ist zu derselben Zeit ungefärbt. Injiziert man einem Kaninchen 1,25 cm derselben Lsg. und tötet es nach 24 Stdn., so ist der Farbstoff im Organismus nicht mehr nachweisbar. — Methylenblau läßt sich bei Hund und Kaninchen nur im Urin nachweisen. — Neutralrot läßt sich beim Hund nicht im Blut, sondern nur in Galle und Urin nachweisen; beim



Kaninchen zeigte sich nach intravenöser Injektion von 2 ccm einer 2%ig. Lsg. starke Färbung der Muskulatur und der Lymphdrüsen im Dickdarm. — Lackmus läßt sich nach 25 Min. im Serum und im Urin nachweisen, in der Galle post mortem nicht. (C. r. soc. de biologie 85. 1025—28. 3/12. [28/11.\*] 1921. Lyon, Faculté des sciences.) SCHMIDT.

R. Fosse und N. Rouchelman, *Über die Bildung von Harnstoff in der Leber nach dem Tode (Versuch von Ch. Richet)*. Die Ergebnisse RICHETS konnten durch Best. des gebildeten Harnstoffs mittels Xanthhydrol bestätigt werden. Durch Erwärmen in sd. W. während 20 Minuten verliert die Leber die Fähigkeit, Harnstoff zu bilden. (C. r. soc. de biologie 86. 182—83. 21/1. [9/1.\*] Lille.) SPIEGEL.

Marcell Prenant, *Über das Auftreten von Hämoglobin in den roten Blutkörperchen der Vertebraten*. Mit Hilfe der Benzidinrk. hat Vf. bei ausgewachsenen Vögeln und Kaninchen an Knochenmarkpräparaten nachweisen können, daß sich zuerst und am stärksten der Kern blau färbt; das Cytoplasma der Erythrogonien und Erythroblasten ist häufig nur schwach blau oder gar nicht gefärbt, aber die Chondriome heben sich gut gefärbt davon ab. Die Frage, ob nach dem Verschwinden des Kernes das Chondriom erhalten bleibt, konnte Vf. nicht entscheiden, da er sowohl kernlose junge Erythrocyten mit Chondriom als auch kernhaltige Erythroblasten ohne Chondriom sah. (C. r. soc. de biologie 85. 912—14. 19/11.\* 1921. Paris.) SCHMIDT.

Jean Turchini und F. Ladreyt, *Über die Bildung des Melanins im Tintenbeutel des Tintenfisches (Sepia officinalis L.)*. Die günstigen anatomischen Verhältnisse gestatten es, beim Tintenfisch die B. des Melanins genau zu verfolgen. Es entsteht aus den Mitochondrien, indem diese durch chemische Rückb. zu Acceptoren werden. Durch das Zusammenwirken von O<sub>2</sub>, Fe und Tyrosinase bildet sich aus ihnen nach der Annahme von PRENANT das Melanin. (C. r. soc. de biologie 85. 905—7. 19/11.\* 1921. Paris, Lab. de M. PRENANT. Monaco, Inst. Océanographique.) SCHM.

Charles Richet jun., *Beitrag zur Kenntnis und experimentellen Behandlung des Hitzschlags*. Bei der Sonne ausgesetzten Ratten und Mäusen töten die Wärmestrahlen, nicht die chemisch wirksamen. Campheröl und Kaffein verlängern die Lebensdauer um 40%. Unwirksam waren A., Ä., Morphin, Suprarenin, Kola. (C. r. soc. de biologie 85. 713—14. 22/10.\* 1921. Paris, Lab. ROGER.) MÜLLER.

Charles Richet jun., *Experimentelle Gewöhnung an Bestrahlung oder Hitze, Gewöhnung oder Immunität*. (Vgl. RICHET, BACHBACH und CARDOT, C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1554; C. 1921. III. 1476; auch vorst. Ref.) Setzt man Mäuse weniger als 15 Minuten intensiver Hitze aus, in der die Hälfte stirbt, so entwickelt sich keine Gewöhnung. Hält man sie aber bis zu 1 Stde. bei 36—40°, so tritt nach 20—40 Tagen Gewöhnung an die Hitze ein. Auf 13 Tiere sind 10 gegen Erhitzen widerstandsfähiger geworden. Wie bei der Immunität braucht diese Gewöhnung eine gewisse Inkubationszeit. Durch Injektion von Blut kann man sie aber nicht auf nicht erhitze Tiere übertragen. (C. r. soc. de biologie 85. 980—81. 26/11.\* 1921. Paris, Lab. Roger.) MÜLLER.

Edw. Jas. Deck, *Heliotherapie und die Reaktionen der Wolfram-Bogenlampe*. Die Strahlen der Wo-Bogenlampe stimmen in ihrer Wrkg. weitgehend mit den von HUDSON veröffentlichten Wrkgg. der Heliotherapie überein. Sie wirken stark baktericid und analgesierend, fördern die Entw. gesunden Narbengewebes und haben bei richtiger Anwendung nie schädlich gewirkt. (Brit. Medical Journ. 1922. I. 124. 2/1. London.) SCHMIDT.

Fritz Cropp, *Über den Einfluß schlechter kohlenensäurereicher Luft sowie von Lichtabschluß auf wachsende Tiere*. Auch längerer Aufenthalt in der Dunkelheit hat auf wachsende Tiere keinen Einfluß. Ebenso wenig hat CO<sub>2</sub>-reiche und dementsprechend auch sonst schlechte Luft auf die Entw. n. wachsender Ratten, be-



urteilt nach Allgemeinzustand, Längen- und Gewichtswachstum, Hämoglobin- und Erythrocytenzahl und makroskopischem Befund der Organe, auch bei verhältnismäßig langer Einw. einen nachweisbaren Einfluß ausgeübt. Bei dem Vergleich der Entw. in sonst gleich einwandfreier, trockener und feuchter Luft ergibt sich kein Unterschied. (Arch. f. Hyg. 90. 279—90. 25/1. Hamburg, Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

**W. Storm van Leeuwen** und **A. von Szent-Györgyi**, *Über den Einfluß von Kolloiden auf die Wirkung von nicht-kolloidalen Arzneimitteln*. III. (II. vgl. STOBEM VAN LEEUWEN und ZEYDNER, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 17. 121; C. 1921. III. 59.) 0,9 ccm Kaninchenserum, zu 0,1 ccm einer 10%ig. *Pilocarpin*-Lsg. gesetzt, vermindert die Wrkg. auf den isolierten Darm sehr erheblich. Andererseits sensibilisiert Serum den Darm für *Pilocarpin*. Das gleiche tun *Lecithin*, *Cholesterin*, *Cephalin*, allerdings nicht ausnahmslos, ferner *Protargol*, *Nucleinsäure*, dagegen nicht *Stärke*, *Gelatine*, *Agar*, *Hämoglobin*, *Bolus*, *Kaolin*, *Casein*, *Eiereiweiß*, *Salze*, *Stearinsäure*. — *Lecithin* und *Cholesterin* sensibilisieren den Darm auch für *Histamin*. Außer Sensibilisierung kommt noch eine Wirkungsverstärkung des Giftes selbst hinzu, ähnlich wie bei *Cobragift* und *Lecithin*. — Interessant ist, daß auch *Ultrafiltrate* und *Dialysate* von *Pepton* so wirken. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 257—69. Nov. [24/5.] 1921. Leiden, Pharmakotherap. Inst.) MÜLLER.

**W. Storm van Leeuwen** und **A. von Szent-Györgyi**, *Über den Einfluß von Kolloiden auf die Wirkung von nicht-kolloidalen Arzneimitteln*. IV. (III. vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 257; vorst. Ref.) Die *Pilocarpin*wrkg. auf den Darm wird durch Kaninchenserum in sehr verschieden starkem Grade abgeschwächt.  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{Ä}$ , *Pepton* setzen die Serumwrkg. stark herab, analog der Hemmung der *Anaphylatoxin*b. in vitro durch  $\text{Ä}$  und  $\text{CHCl}_3$ . — Der gleiche teils verstärkende, teils herabsetzende Einfluß von Kolloiden dürfte in vivo oft vorkommen, so bei *Narkose*. Für *Histamin* ist schon gezeigt worden, daß es für narkotisierte Tiere viel giftiger ist als sonst. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 271—91. Nov. [6/6.] 1921. Leiden, Pharmakotherap. Inst.)

MÜLLER.

**Georg Joachimoglu** und **W. Hirose**, *Zur Pharmakologie des Selen und Tellurs*. III. Mitteilung. *Die Wirkung ihrer Säuren auf die Kreislauforgane*. (II. vgl. Biochem. Ztschr. 125. 1; C. 1922. I. 644.) Wie bei den As-Verbb. (vgl. JOACHIMOGLU, Biochem. Ztschr. 70. 150; C. 1915. II. 480) sind auch bei Se und Te die niedrigeren Oxydationsstufen viel giftiger als die höheren. Von den Na-Salzen ist die Giftigkeit am isolierten Froschherzen bei *Tellurit* mindestens 200 mal so groß als die von *Tellurat*, diejenige von *Selenit* mindestens 100 mal so groß als die von *Selenat*. Auch auf den Blutdruck wirken *Tellurit* und *Selenit* stärker senkend als die O-reicheren Verbb.; diese Wrkg. ist teils durch Abnahme des Gefäßtonus im Gebiete des Splanchnicus, teils durch Herzlähmung bedingt. (Biochem. Ztschr. 125. 5—11. 8/12. [2/8.] 1921. Berlin, Pharmakol. Inst. der Univ.) SP.

**Robert Stewart**, *Die Jodbehandlung des Kropfes*. Vf. verordnet bei endemischem Kropf in den Tälern von Ost- und Nordost-Lancashire  $\text{NaJ}$  zusammen mit einem Tonicum wie *Syrupus ferri phosphati*, 3 mal täglich 0,13—0,15 g zwischen den Mahlzeiten 6 Wochen lang, 4 Wochen Pause. Wiederholung dieses Turnus so lange wie nötig. (Brit. Medical Journal 1921. II. 843. 19/11. Nelson [Lancashire], Reedyford Hosp.)

SCHMIDT.

**Jan Hirschler**, *Abkürzung des Larvenstadiums bei den Batrachiern durch die Einwirkung des Jods*. Injiziert man *Axolotl* im n. Larvenstadium in die Leibeshöhle *Jodoform* oder *LUGOLSche Lsg.*, so wird die *Metamorphose* beschleunigt. Bringt man reines *J*, auf feuchter Watte in *Celloidin* eingebettet, in die Leibeshöhle von *Kaulquappen*, so setzt die n. *Metamorphose* früher ein. Nimmt man



nur Celloidin, so findet nur partielle Rückb. der Flosse statt. (C. r. soc. de biologie 85. 1006—7. 3/12.\* 1921. Lwow, Inst. zool. de l'Univ. JAN KAZIMIERZ.) SCHMIDT.

G. H. Wildish, *Antimon bei Lepra*. Im Anschluß an die Arbeit von CAWSTON (Brit. Medical Journal 1920. II. 555; C. 1921. I. 260) hat Vf. Leprakranke mit intramuskulären Injektionen von „Oscol“-Stibium und ähnlichen Sb-Präparaten mit gutem Erfolg behandelt. Krankengeschichten. (Brit. Medical Journal 1922. I. 55. 14/1. Zululand, Amatikulu Leper Institution.) SCHMIDT.

Robert George Fargher und William Herbert Gray, *Die Chemotherapie des Antimons. Vergleich von Antimonyltartraten mit organischen Antimonverbindungen*. Giftigkeit durch intravenöse Injektion bei Mäusen bestimmt: Minimal letale Dosis pro kg (M. t. D.):

Name	Formel	% Sb	M. t. D.	Darin mg Sb
Kaliumantimonyltartrat . . . . .	$C_4H_4O_7SbK, \frac{1}{2}H_2O$	36,17	0,016	5,7
Amoniumantimonyltartrat . . . . .	$C_4H_8O_7NSb, \frac{1}{2}H_2O$	36,51	0,02	7,4
Natriumantimonyltartrat . . . . .	$C_4H_4O_7SbNa, \frac{1}{2}H_2O$	38,01	0,025	9,5
Lithiumantimonyltartrat . . . . .	$C_4H_4O_7SbLi, 2\frac{1}{2}H_2O$	35,75	0,04	14,3
Bariumantimonyltartrat . . . . .	$C_8H_8O_{14}S_2Ba, 3H_2O$	31,63	0,01	3,2
Chininantimonyltartrat . . . . .	$C_{24}H_{28}O_9N_2Sb, H_2O$	19,13	0,15	31,0
Chinidinantimonyltartrat . . . . .	$C_{24}H_{28}O_9N_2Sb, 4H_2O$	17,61	0,20	3,5
Chinotoxinantimonyltartrat . . . . .	$C_{24}H_{28}O_9N_2Sb, \frac{1}{2}H_2O$	18,86	0,023	4,0
Hydrochinin antimonyltartrat . . . . .	$C_{24}H_{31}O_9N_2Sb, 5H_2O$	17,11	0,03	5,1
Cinchonin antimonyltartrat . . . . .	$C_{28}H_{37}O_8N_2Sb, \frac{1}{2}H_2O$	20,46	0,05	10,2
Cinebonidin antimonyltartrat . . . . .	$C_{28}H_{37}O_8N_2Sb, 2\frac{1}{2}H_2O$	19,24	0,05	9,6
Athylendiaminantimonyltartrat . . . . .	$C_{10}H_{18}O_{14}N_2Sb_2, H_2O$	37,06	0,005	1,85
Butylaminantimonyltartrat . . . . .	$C_8H_{18}O_7NSb, 2H_2O$	30,48	0,045	15,0
Anilinantimonyltartrat . . . . .	$C_{10}H_{12}O_7NSb, H_2O$	30,33	0,02	6,0
p-Phenetidin antimonyltartrat . . . . .	$C_{17}H_{16}O_8NSb, H_2O$	27,29	0,08	21,6
Glyoxalantimonyltartrat . . . . .	$C_7H_5O_7N_2Sb, 2H_2O$	30,87	0,045	13,8
p-Acetylaminophenylnatriumstibiat . . . . .	$C_{24}H_{26}O_{10}N_2Sb_2Na$	40,12	0,133	55,8
m-Acetylaminophenylnatriumstibiat . . . . .	$C_{24}H_{26}O_{10}N_2Sb_2Na$	40,12	0,174	69,8

(Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 341—60. Dez. [14/6.] 1921. London, Wellcome Res. Lab.) MÜLLER.

Edward E. Prest, *Die Behandlung der Tuberkulose mit kolloidalem Calcium*. Vf. hat in einer Reihe von Fällen bei Lungen- und Knochentuberkulose mit gutem Erfolg kolloidales Ca verordnet. Die kolloidale Lsg. (mit Glutaminsäure als Schutzkolloid) wird in Mengen von 0,5 bis höchstens 1 ccm subcutan in den Oberarm injiziert. Unangenehme Zwischenfälle hat Vf. nicht erlebt. (Brit. Medical Journal 1922. I. 53—54. 14/1. Ayrshire Sanatorium.) SCHMIDT.

A. D. Symons, *Behandlung der Tuberkulose mit kolloidalem Calcium*. Vf. schlägt vor, die Ca-Medikation nach PREST (Brit. Medical Journal 1922. I. 53; vorst. Ref.) mit der Verabreichung des Extraktes einer oder mehrerer endokriner Drüsen zu kombinieren. Wahrscheinlich regulieren die Blutdrüsen den Ca-Stoffwechsel, bei Infektionskrankheiten wie auch bei Tuberkulose werden an ihnen degenerative Prozesse nachgewiesen, worunter ihre Funktionen leiden müssen. (Brit. Medical Journal 1922. I. 123—24. 21/1. Bristol, City Isolation Hosp. and Sanatorium.) SCHMIDT.

H. Coutière, *Inhalationen von Kalk- und kohlendioxidhaltigem Staub gegen die Tuberkulose*. Die von Alters her bekannte, neuerdings von RÉNON und BORDENAVE hervorgehobene Tatsache, daß die Umgebung von Kalköfen gegen Tuberkulose verhältnismäßig geschützt ist, hat schon früher zu therapeutischen Verss. des Vfs. und von MERCIER geführt, die einen günstigen Einfluß der Einatmung von Kalkstaub auch bei vorhandener Tuberkulose erwiesen. Es dürfte



dabei außer der Resorption von Ca durch die Lungen auch deren direkte „Kalkung“ als für die Entw. der Tuberkelbazillen ungünstig in Betracht kommen. In letzterer Beziehung mißt Vf. auch dem CO<sub>2</sub> eine Bedeutung zu. (Bull. Sciences Pharmacol. 29. 9—13. Januar 1922. [20/12.\* 1921.] Paris.) SPIEGEL.

**Gustav Singer**, *Das Calcium in der Herztherapie*. Bei Herzmuskelinsuffizienz und Dekompensation gelingt es gelegentlich durch intravenöse Injektion von 0,1 ccm einer 10%ig. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. die Digitaliswrkg. auf das Herz und die Diurese zu verstärken. Schädliche Wrkg. der Ca-Therapie wurde nie beobachtet. Leider erschöpft sich der Ca-Einfluß schnell. Er tritt aber sehr schnell ein. So ist diese Kombination indiziert bei schwerster Stauung, starker Dekompensation mit Ödemen, ferner bei chronischer Kreislaufschwäche mehrere Tage lang, bei Hypertension mit Stauung, nephritischen Ödemen. „Ca scheint zugleich die Peitsche und der Zügel für die Digitalis zu sein.“ (Therap. Halbmonatsh. 35. 758—65. 15/12. 1921. Wien, Rudolf-Stiftung.) MÜLLER.

**Erich Hesse**, *Über die Cyanamidwirkung*. I. CN<sub>2</sub>H<sub>2</sub> wirkt beim Frosch als lähmendes Gift auf die intraventrikulären automatischen nervösen Apparate, am Warmblüter leicht fördernd auf die Wrkg. von A., Chloralhydrat, NaBr, Theobromin. Im Stoffwechsel wird es vornehmlich als Harnstoff ausgeschieden. — Bei der nach Einatmung von Kalkstickstoffstaub eintretenden Krankheit (Exanthem an Kopf und Hals, beschleunigte Atmung und Herzstätigkeit, erniedrigter Blutdruck, allgemeine Mattigkeit) war die Verstärkung bei A.-Einnahme aufgefallen. Die Vers. zeigen, daß das allgemein zutrifft. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 25. 321—44. 15/12. [16/9.] 1921. Breslau, Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

**Augusto Navarro**, *Behandlung der experimentellen Trypanosomenkrankheiten mit Arsinsäuren*. Bei Mäuseinfektionen mit Trypanosoma brucei oder rhodesiense ist für 3-Amino-4-Oxyphenylarsinsäure Na das Verhältnis von Dosis curativa zu tolerata 1:5 gegenüber Atoxyl 1:2 und Arsenophenylglycin 1:3. Es verursacht lokal weder Ödem noch Nekrose. Die anderen untersuchten arsinsäuren Salze sind entweder giftiger oder weniger trypanocid (Na-Salze von Acetylaminooxyphenylarsinsäure, Phenylacetylarsinsäure, Harnstoffverb. von Aminoxyphenylarsinsäurem Na. HCl-Salz von Benzyl-dimethylaminarsinsäure.) (C. r. soc. de biologie 85. 976—78; 26/11. 1921.\* Paris, Inst. PASTEUR, Lab. Mesnil.) MÜLLER.

**Ch. Flandin** und **A. Tzanck**, *Aktive Anaphylaxie gegen Arsenobenzole beim Meerschweinchen*. Um die Natur der akuten Salvarsanzufälle, die zum Teil anaphylaxieartig verlaufen, aufzuklären, wurde Meerschweinchen 0,02 g „Sulfarsénol“ (ohne Schaden) ins Herz eingespritzt. Wenn man dann nach mindestens 3 Tagen eine 10—20 mal kleinere Dose injiziert, so entwickeln sich innerhalb 2 Minuten Anaphylaxieerscheinungen, die nach kurzer Zeit überstanden werden. Vf. glauben schon jetzt den Beweis der Anaphylaxie erbracht zu haben. (C. r. soc. de biologie 85. 993—94. 26/11.\* 1921. Paris.) MÜLLER.

**J. Brel**, *Experimentelle Schwankungen der Harnstickstoffausscheidung infolge subcutaner Adrenalininjektionen*. Injiziert man n. ernährten oder hungernden Kaninchen 1 mg Adrenalin pro kg Körpergewicht subcutan, so steigt regelmäßig der Harn-N und häufig auch der Amino-N in bezug auf den Gesamt-N. Bei einem Tier, das besonders lange ohne Nahrung blieb, sank der Harn-N, und trat eine leichte Vermehrung der Aminosäuren im Urin auf. Haben die Tiere erst gefastet und dann die übliche Nahrung erhalten, so erzeugt eine Adrenalininjektion erhebliche Schwankungen in der N-Ausscheidung. Vf. glaubt aus den Vers. schließen zu können, daß Adrenalin die B. von Harnstoff befördert. Durch das lange Fasten und die darauffolgende Nahrungsaufnahme entsteht eine gewisse Leberinsuffizienz. (C. r. soc. de biologie 85. 1057—58. 10/12. [6/12.\*] 1921. Bordeaux.) SCHMIDT.



**Marian M. Crane**, *Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration für die Giftigkeit von Alkaloiden gegenüber Paramaecien*. *Paramaecium caudatum* kann zwischen  $pH = 9,6$  bis  $5,6$  24 Stdn. leben. —  $0,6\%$  *Atropinsulfat* tötet sofort bei  $pH$   $8,0$ , nach 1 Minute bei  $7,0$ , nach 5 Minuten bei  $6,4$ . Die tödliche Dosis innerhalb 24 Stdn. ist  $0,1\%$  bei  $8,0$ ,  $0,2\%$  bei  $7,0$  und  $0,4\%$  bei  $6,4$ . Die gleiche Zunahme der Giftigkeit bei zunehmender Alkaleszenz wurde für *Strychnin*- und *Chininsalze* gefunden. — Die Dissoziationskonstanten dieser drei Alkaloidbasen liegen bei  $pH = 7$ . Die Giftigkeit von *Kaffein*, *Naphthylamin*, *Phenetidin* mit viel niedrigeren Dissoziationskonstanten wird durch Zunahme der Alkaleszenz nicht beeinflusst. *Coniin*, *Piperidin* und *Amylamin* mit sehr hohen Dissoziationskonstanten sind in ihrer Giftigkeit besonders stark von der  $[H]$  abhängig. — Somit hängt die Giftigkeit der Salze von der der freien Alkaloidbase ab. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 319—37. Dez. [13/6.] 1921. St. Louis, Washington Univ.) MÜLLER.

**F. Arrillaga, J. Guglielmetti u. C. P. Waldorp**, *Wirkung von Chinidin auf das Herz*. Das isolierte Kaltblüterherz steht nach  $1\%$ ig. Lsg. von Chinidin sehr bald still, wird nach  $1\%$ ig. unterregbar. Beim Hund sinkt in vivo die faradische Erregbarkeit und die Möglichkeit, Herzflimmern zu erzeugen. Der Vagus wird ganglionär unerregbar, später auch postganglionär. *Suprarenin* wirkt nach Chinidin nicht mehr auf den Blutdruck. Die therapeutische Wrkg. von Chinidin beruht daher wahrscheinlich auf Erregbarkeitsverminderung und Verlängerung der Refraktärperiode. (C. r. soc. de biologie 85. 683—84. 15/10. [21/7.\*] 1921. Buenos Aires, Physiol. Inst.) MÜLLER.

**Walter Frey und E. Hagemann**, *Klinische und experimentelle Daten über toxische Chinidinwirkung*. An 4 Patienten wurden nach innerlicher Gabe von Chinidin schwere Erscheinungen beobachtet: Lungeninfarkt, Atemlähmung. Bei Kaninchen lähmt Chinidin intravenös zuerst das Herz, dann erst die Atmung. — Wenn also beim Menschen Kollapssymptome auftreten, soll man Campher und Adrenalin zur Herzerregung geben. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 25. 290—4. 15/12. [24/8.] 1921. Kiel, Med. Klinik.) MÜLLER.

**David I. Macht und Giu Ching Ting**, *Eine Beobachtung über Wirkung krampflösender Arzneistoffe auf den Bronchus*. An isolierten, überlebenden Stücken von Schweinebronchialmuskeln (nach Entfernung der Knorpel) wurde in LOCKEScher Lsg. Erhöhung der Rk.-Fähigkeit durch starke Überdehnung bei dann geringer Belastung gefunden, daß *Suprarenin* im Gegensatz zu *Ergotoxin* erschläfft, *Atropin* ebenso wie *l*- und *d*-*Hyoscyamin* (dieses stärker) den *Muscarin*-Bronchialkrampf aufhebt. *Pilocarpin* und *Physostigmin* verengern die Bronchien. Von den rein muskulär wirkenden Giften erschläfft *Papaverin*, weniger stark *Chelidonin*, intensiver *Benzylalkohol*, *Benzylacetat* und besonders *Benzylnitrit*. Von Lokalanästheticis wirkt  $\beta$ -*Eucain* deutlich erschläffend. — *Kaffein* löst den Muskarinkrampf, doch ist die Wrkg. gering. Stärker wirken *Theocin*, *Theobromin*, *Xanthin*, *Hypoxanthin*. — Ersatz eines Teils des NaCl in der LOCKESchen Lsg. durch K oder J oder Br bewirkte deutliche Erschlaffung. — Der quantitative Vergleich ergab, daß am stärksten bronchodilatatorisch *Papaverin*, danach die Benzylverb., dann *Atropin*, noch schwächer *Suprarenin* wirkt. — Vf. betonen, daß gesunde Bronchialmuskeln anders als kranke reagieren, und daß man bei Übertragung der Ergebnisse von Verss. an isolierten Organen auf klinische Verhältnisse kritisch verfahren muß. Die vorliegenden Verss. ergaben ein der klinischen Beobachtung durchaus entsprechendes Resultat. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 373—98. Dez. [15/6.] 1921. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) MÜLLER.

**Jean Gautrelet**, *Beitrag zur Untersuchung der auf eine Peptoninjektion folgenden Gefäß- und Nervenreaktionen mit Hilfe eines Farbstoffes*. In Fortsetzung früherer Verss. fand Vf., daß die Herabsetzung des Blutdruckes, wie sie eine intra-



venöse Injektion von 0,5—1,0 cg *Nigrosin* pro kg Körpergewicht beim Hund hervorruft, durch die kurz vorher erfolgende intravenöse Injektion von 1 cg pro kg *Thionin* erheblich verstärkt wird und länger anhält. Atropin, Adrenalin u. Ergotoxin sind ohne Einfluß. Läßt man dagegen dem Thionin *Pilocarpin*, 1 mg pro kg, vorgehen, so bleibt die Nigrosinjektion wirkungslos. Ebenso wie *Pilocarpin* wirkt die Injektion von 10 cg WITTESchem Pepton pro kg, 24 Stdn. vor dem Thionin appliziert. Selbst das Blut eines mit Pepton behandelten Hundes hebt bei einem zweiten Hund die Thionin-Nigrosinwrkg. auf. Injiziert man einem mit Pepton behandelten Hund nur Nigrosin, so tritt die Verminderung des Blutdrucks auf; wird nun Thionin eingespritzt, so hebt er sich sofort und erreicht innerhalb von 5 Min. seinen n. Wert. (C. r. soc. de biologie 85. 915—16. 19/11.\* 1921. Paris, Lab. de physiol. de la Faculté de méd. et de biol. exp. Hautes-Etudes.) SCHMIDT.

Ch. Achard und E. Feuillié, *Der Seifen-Proteose shock*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 1584; C. 1921. I. 541.) Aufeinanderfolgende Injektion von Lsgg. von WITTESchem Pepton (besonders nach Erschöpfung mit A.) und *Na-Oleat* beim Kaninchen wirkt sehr verschieden, je nach der Reihenfolge der Agenzien. Wird das Pepton zuerst gegeben, so tritt intensive Hämoglobinurie ein, aber das Tier erholt sich wieder. Bei umgekehrter Reihenfolge tritt schneller Tod unter Atemnot ein. Zur Erklärung dieser Verschiedenheit wird darauf hingewiesen, daß in vitro ein Überschuß von Seife den Seifenproteosekomplex länger im Suspensionszustande erhält, während Überschuß von Albumose schneller ausflockt. (C. r. soc. de biologie 85. 899—902. 19/11.\* 1921. Paris.) SPIEGEL.

David I. Macht und Giu Ching Ting, *Experimentaluntersuchung über die beruhigenden Eigenschaften einiger aromatischer Drogen und Dämpfe*. An jungen, ausgewachsenen Albinoratten wurde im „Irrgarten“ (vgl. MACHT u. MORA, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 16. 219; C. 1921. I. 49) die Wrkg. des Geruches von *Tinctura valeriana*, *Asa foetida*, *Moschus*, Lavendel und Veilchenextrakt oder Rosenöl beobachtet. Die ersten beiden wirkten ausgesprochen „sedativ“. Weibrauch wirkte sicher nicht im gleichen Sinne, wenn nicht CO oder CO<sub>2</sub>-Wrkg. komplizierend hinzukamen. Gelegentlich zeigte sich dann leichterregende Wrkg. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 361—72. Dez. [14/6.] 1921. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) MÜLLER.

Frederick C. Coley, *Pulsatilla bei Dysmenorrhoe*. Bei prämenstruellen und menstruellen Beschwerden, die mit geringem Blutverlust verbunden sind, verordnet Vf. seit längerer Zeit mit gutem Erfolg *Pulsatilla*. Es wird mit etwas Chlf. verordnet, das aber nur konservierende Wrkg. hat. (Brit. Medical Journal 1922. I. 13—14. 7/1. Newcastle-upon-Tyne.) SCHMIDT.

H. Roger, *Wirkung von Nierenextrakten auf den Vagus*. Nierengewebe wird mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 120°, 100 Stdn. erhitzt, der Überschuß der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Ba entfernt, dann Fällungen mit HgCl<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>S, Vakuumdest., Fällung mit A., Aufnahme in W. Der so hergestellte Extrakt bewirkt Blutdrucksenkung und periphere Herzvagusreizung. (C. r. soc. de biologie 85. 710—11. 22/10.\* 1921. Paris.) MÜLLER.

E. G. Dresel und H. Freund, *Studien zur unspezifischen Reiztherapie. 2. Über die experimentelle Steigerung der Anthrakocidie im Blute*. (1. vgl. H. FREUND, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 91. 272; C. 1922. I. 429.) Im Citratplasma und in dem Frischblut-A.-Extrakt von n. Kaninchen kommen milzbrandtötende Stoffe in geringer Menge vor. Ihr Vorhandensein erklärt sich aus geringem Blutplättchenzerfall. Durch Caseosan, Typhusimpfstoff, wiederholte kleine Blutentziehungen, vorsichtige Röntgenbestrahlung ließ sich eine Zunahme dieser „anthrakociden“ Stoffe im Plasma, Serum und Frischblutextrakt nachweisen. Sie entziehen sich den Blutplättchen. Diese sind vermehrt bei Verätzung, Trächtigkeit, Coccidienkrankheit der Tiere. Sie sind vermindert bei starker Röntgenbehandlung, Zusammenwirken von Case-



osan mit Coccidiose oder Verätzung, von Röntgenbestrahlung mit Aderlaß. — Außer dem Wirken dieser unspezifischen Methoden und der Proteinkörper durch Plättchenzerfall muß noch andersartiger Zellzerfall die vasokonstriktorisch wirkenden Stoffe ohne Anthrakocidie zur Entstehung bringen. — Sera von Frauen in den letzten Schwangerschaftswochen enthalten viel anthrakocide Stoffe, ebenso Menschenblut nach Caseosanbehandlung in kleinen Dosen und nicht-luetisches Serum. Unentschieden ist, ob Salvarsan- oder Hg-Behandlung ihre Entstehung begünstigt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 91. 317—31. 22/11. 1921. Heidelberg, Pharmakol. Inst.)

MÜLLER.

**Bernhard Aschner**, *Zur Therapie der Amenorrhöe, Dysmenorrhöe und Sterilität*. Bei Amenorrhöe, Sterilität, Laktationsatrophie, Klimakterium praecox, mit Amenorrhöe einhergehenden Geisteskrankheiten hat sich das von der Firma E. MERCK, Darmstadt hergestellte *Novarial* bzw. *Ferroovarial*, die Kombination des ersteren mit Fe, gut bewährt. Das Präparat besteht aus tierischer Ovarialsubstanz, welche mit Pepsin vorbehandelt worden ist. (Wien. med. Wchschr. 72. 198—200. 21/1. Wien.)

BORINSKI.

**Karl Kofler**, *Alypin in der Rhino-Laryngologie*. Vf. empfiehlt Alypin an Stelle 20%ig. Cocainlg., die zu Einlagen, Pinselungen und Spray benutzt werden soll, ferner in den Fällen, wo ein Anschwellen der Schleimhäute verhindert werden soll. (Wien. med. Wchschr. 72. 198. 21/1.)

BORINSKI.

**E. A. Martin**, *Über ein neues Antineuralgicum „Veramon“*. Veramon (Herst. Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. SCHERING. (Vgl. Pharm. Ztg. 66. 969; C. 1922. II. 417) hat sich bei neuralgischen und neuritischen Schmerzen, Ischias, Trigeminus-, Occipitalneuralgie usw. gut bewährt. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1586. 29/12. 1921.)

BORINSKI.

**W. F. Somerville**, *Iontophorese bei der Behandlung neuritischer und rheumatischer Beschwerden*. Vf. empfiehlt, hartnäckige neuritische oder rheumatische Beschwerden mit elektrischen Strömen von 15—75 Milliampère zu behandeln, wobei die eine Elektrode mit einer Lsg. von Chininhydrochlorid, bzw. Na-Salicylat oder KJ u. die andere mit w. NaOl-Lsg. befeuchtet wird. Tägliche Behandlung, 20 bis 40 Min. lang, 15—20 mal. Einige Krankengeschichten. (Brit. Medical Journal 1921. II. 825—26. 19/11. Glasgow, Western Infirmary.)

SCHMIDT.

**C. H. Browning** und **J. B. Cohen**, *Die Chemotherapie pyogener Infektionen mit besonderer Berücksichtigung der antiseptischen Eigenschaften der Acridinderivate*. Vf. besprechen zunächst auf Grund eigener und fremder, zum Teil noch nicht veröffentlichter Verss. die antiseptischen, toxischen und therapeutischen Eigenschaften von *Acriflavin* und *Proflavin*. Diese beiden Diamoacridine sind stärker baktericid und für Säugetiergewebe weniger toxisch als die meisten gebräuchlichen Antiseptica. Bei stomachaler Verabreichung wird der Urin, wenn seine Rk. alkal. ist, antiseptisch. — Um einen Zusammenhang zwischen chemischer Konst. und antiseptischer Kraft aufzufinden, haben Vf. eine Reihe von Acridinderivv. untersucht. Entsprechend der Verwandtschaft des Acridins zu Pyridin, Chinolin und Naphthalin, wurden zunächst einige Derivv. dieser Substanzen untersucht. Nur wenige, wie *8-Oxychinolinsulfat*, *1,1-Dinaphthyl-2,2-imin*, zeigen antiseptische Eigenschaften, diese wirken aber selektiv und nicht so allgemein wie die beiden Acridinderivv. Auch die einzelnen Radikale erteilen dem Molekül nicht die gleichen Eigenschaften. Bei den Acridinen erhöht Einführung von NH<sub>2</sub> die baktericide Kraft, Substitution der H in NH<sub>2</sub> durch Alkyl schwächt sie wieder, ebenso wirken Acetylgruppen oder OH an Stelle von NH<sub>2</sub>. Am stärksten wirksam erwiesen sich die Chlormethyl-, bzw. Methylsulfat- oder Methylnitratverbb. Ersatz des CH<sub>3</sub> durch seine Homologen, auch durch Acetyl, Propionyl und Anilidoacetyl ist ohne Einfluß. Auch die zahlreichen untersuchten Phenazinderivate zeigten nicht die gleiche praktische Ver-



wendbarkeit; obwohl teilweise gute Antiseptica gegenüber *Staphylococcus aureus*, waren sie gegenüber *Bact. coli* nur schwach wirksam. Hier scheinen die direkt an den Benzolkern gebundenen  $\text{CH}_2$ -Gruppen die baktericiden Eigenschaften zu verstärken. (Brit. Medical Journal 1921. II. 695—99. 29/10. 1921. Glasgow, Leeds.) SCHMIDT.

G. Scherber, *Die Behandlung der Scabies mit Mitigal*. Es wird über gute Heilerfolge berichtet. Das Mittel eignet sich auch für die ambulatorische Behandlung. (Wien. med. Wchschr. 71. 2261—66. 24/12. 1921. Wien.) BORINSKI.

Victor Pranter, *Zur Anwendung des Mitigals bei Dermatosen*. Mitigal hat sich bei Scabies und anderen sonst mit S. behandelten Hauterkrankungen bewährt. (Wien. med. Wchschr. 72. 238—39. 28/1. Wien, Spital der Barmherzigen Brüder.) Bo.

H. F. Wilson, *Rectale Anwendung von Brechweinstein bei Bilharziasis*. Wenn man nach Reinigung des Rectums durch leichte Abführkur ein hohes Klistier mit 1—2 Unzen Brechweinstein macht, so tritt seltener Nausea und Erbrechen ein als bei intravenöser Zufuhr, und der Heilerfolg ist nicht schlechter. (Brit. Medical Journal 1922. I. 137—38. 28/1. Nyassaland, Livingstonia.) MÜLLEB.

A. Tzanck, *Passiver Shock beim Meerschweinchen durch intrakardiale Injektion von Serum, das von gegen Arsenobenzol empfindlichen Patienten stammt, und von Arsenobenzol*. Injiziert man Meerschweinchen 1 ccm Serum eines Menschen, der gegen Novarsenobenzol empfindlich ist, intrakardial und z. B. 1 cg Sulfarsenol, so entsteht nach ca. 3 Min. ein Zustand, der durchaus der passiven Anaphylaxie entspricht (lebhefte Dyspnoe, Pruritus, heftige Krämpfe, Stuhlabgang). Nach einigen Minuten ist das Tier wieder ganz gesund. (C. r. soc. de biologie 85. 839. 12/11.\* 1921. Paris.) SCHMIDT.

John Adams, *Die Behandlung der kongenitalen Syphilis mit Salvarsan und Quecksilber vor der Geburt*. Trotz Widerspruchs beharrt Vf. bei seiner Meinung, daß bei graviden Frauen, sobald die WASSERMANNsche Rk. positiv ist, mit der Salvarsan-Hg-Kur zu beginnen ist, und gibt die zahlenmäßigen Belege für seine Erfolge. (Brit. Medical Journal 1922. I. 56. 14/1. Thavies Inn Clinic.) SCHMIDT.

G. Lotheissen, *Zur Prophylaxe des Schnupfens*. Als Vorbeugungsmittel für Schnupfen wird *Calompyrin* u. *Calcihyd*, eine Kombination von  $\text{CaCl}_2$  u.  $\text{HCO}_2\text{H}$ , empfohlen. Gut bewährt hat sich auch das 5<sup>o</sup>/<sub>10</sub>g. *Aspyrinschnupfpulver* (Fr. Bayer & Co.). (Wien. med. Wchschr. 72. 238. 28/1.) BORINSKI.

N. Tarugi, *Über die Toxikologie des Arsens*. Die mit Kaninchen und Meerschweinchen ausgeführten Verss. ergaben, daß die nach dem Tode der Tiere in Fäulnis übergegangenen Organe As-haltige Gase entwickeln, wahrscheinlich ein Gemisch von Arsenwasserstoff und seinen alkylierten Derivv. Das Auftreten von As in den Fäulnisgasen beginnt nach verschieden langer Zeit nach dem Tode und darf daher bei toxikologischen Unterss. nicht außer acht gelassen werden. (Boll. Chim. Farm. 60. 569—76. 15/11. 1921. Pisa, Univ.) OHLE.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Philip H. Mitchell, J. Walter Wilson und Ralph E. Stanton, *Die selektive Absorption von Kalium durch tierische Zellen*. II. *Die Ursache für die Kaliumauswahl, wie sie sich durch die Absorption von Rubidium und Cäsium zeigt*. (I. vgl. Journ. Gen. Physiol. 4. 45; C. 1922. I. 480.) Läßt man einen Froschmuskel von einer RINGER-Lsg. durchströmen, in der KCl durch äquivalente Mengen RbCl oder CsCl ersetzt ist, und läßt ihn gleichzeitig arbeiten, so werden Rb, bezw. Cs von dem Muskelgewebe aufgenommen u. auch bei einer Durchströmung mit KCl-freier RINGER-Lsg. nachher nicht abgegeben, d. h. sie verhalten sich im Organismus wie K. Der ruhende Muskel nimmt sie aus der Durchströmungsl. nicht auf. — Werden junge weiße Ratten mit ausreichender künstlicher Nahrung gefüttert, in



der die gewöhnlich gebrauchten K-Salze durch die entsprechenden Cs-, bzw. Rb-Salze ersetzt sind, so entwickelt sich innerhalb 17 Tagen ein typisches Krankheitsyndrom mit tetanischen Krämpfen. In Herz, Leber, Nieren, Milz u. Lungen findet man beträchtliche Mengen der Metalle, in den Muskeln kann sie die Hälfte der n. K-Menge betragen. — Diese ausgesprochene Bevorzugung der Elemente K, Rb u. Cs vor den ihnen so nahestehenden Li, Na u. NH<sub>4</sub> durch den tierischen Organismus glauben Vf. auf die Elektronen und ihre Anordnung im Atom zurückführen zu müssen. (Journ. Gen. Physiol. 4. 141—48. 20/11. [9/7.] 1921. BROWN Univ., Biol. Lab.) SCHMIDT.

Frederick S. Hammett, *Kreatinin und Kreatin in Muskelextrakten*. II. *Der Einfluß der Reaktion des Mediums auf das Kreatinin-Kreatin-Gleichgewicht in bei Körpertemperatur gehaltenen Extrakten von Muskeln der Albinoratte*. (I. vgl. Journ. Biol. Chem. 48. 127; C. 1922. II. 503.) Bei Stehen bei 37° 24 Stdn. nimmt das Kreatinin auf Kosten des Kreatins in Muskelextrakten zu, und zwar bei saurer Rk. gegen Rosolsäure um 100%, bei durch Phosphatgemisch neutraler Rk. 175%, bei schwach alkal. Rk. 124%. Die gleichen Verschiebungen müssen in vivo eintreten. So erklärt sich die Beeinflussung der Kreatinausscheidung im Harn durch experimentelle Acidose und Alkalose. — Möglicherweise beschleunigt im Muskel ein Ferment die Kreatinumwandlung in Kreatinin, doch ist diese Annahme nicht zwingend. — Nur bei ausgesprochener Fäulnis werden Kreatinin und Kreatin zerstört. (Journ. Biol. Chem. 48. 133—41. Sept. [29/6.] 1921. Philadelphia, WISTAR Inst.) MÜLLER.

Frederick S. Hammett, *Studien über den Schilddrüsenapparat*. IV. *Der Einfluß von Nebenschilddrüsen- und Schilddrüsengewebe auf das Kreatinin-Kreatin-Gleichgewicht in bei Körpertemperatur gehaltenen Muskelextrakten der Albinoratte*. (III. vgl. Amer. Journ. Physiol. 56. 386; C. 1922. I. 150. Vgl. auch. Journ. Biol. Chem. 48. 133; vorst. Ref.) Zusatz von Nebenschilddrüsenextrakt zu Muskelextrakt verzögert die beim Stehen eintretende Umb. von Kreatin in Kreatinin ohne Rücksicht auf die Rk. Schilddrüsenextrakt hat keinen Einfluß. Am stärksten ist die Hemmung bei neutraler Rk., bei der sonst gerade die intensivste Umb. stattfindet. Entsprechend Beobachtungen in vivo nach Entfernung der Nebenschilddrüsen müssen diese einen Einfluß auf den Kreatinstoffwechsel besitzen. (Journ. Biol. Chem. 48. 143—52. Sept. [29/6.] 1921. Philadelphia, WISTAR-Inst.) MÜLLER.

E. Hng, *Die Thyroidektomie bei den Rindern*. Verfolgung der Entw. bei Rindern, denen im Alter von 2 und 3 Monaten die Schilddrüse extirpiert war, ergab keine Allgemeinerscheinung außer Verzögerung des Wachstums. Auch der Ca-Gehalt des Blutes blieb normal. (C. r. soc. de biologie 85. 953—54. 19/11. [1/9.\*] 1921. Buenos-Aires, Dep. nat. d'Hyg.; Inst. de Physiol. de la Faculté de méd.) SPIEGEL.

P. Junkersdorf, *Beiträge zur Physiologie der Leber*. IV. *Das Verhalten der Leber bei Eiweißfüllung nach vorausgegangenem Glykogenmangel*. (III. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 187. 269; C. 1921. III. 246.) Wenn Hunde 4 Tage hungern, dann 3 Tage auf Glykogen gemästet werden und dann 3 Tage Eiweiß (Ochsen- oder Kabeljaufleisch) bekommen, so entspricht der Körpergewichtszunahme nicht in allen Fällen die Steigerung des Lebergewichts. Die Leber ist auffallend glykogenarm. Die Eiweißzufuhr hat also den Glykogenbestand, auch im Muskel, vermindert. Der Fettgehalt der Leber nimmt zu. Vf. nimmt-Umwandlung von Kohlenhydraten in Fett in der Leber selbst an. — Unzweckmäßige Ernährung, plötzlicher Wechsel ändert Größe und Zus., aber auch Funktion der Leber. — „Unphysiologische“ Eiweißbbauprodd. stören die Lebertätigkeit, Aminosäuren dagegen nicht. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 192. 305—18. 12/11. [2/9.] 1921. Bonn, Physiol. Inst.) MÜLLER.



**R. Noël**, *Über eine Art der Ausscheidung eines Osmium reduzierenden Fettes in der Leberzelle der weißen Maus*. Vf. hat mit Hilfe der verschiedenen Fixations- und Färbemethoden nachweisen können, daß in den Leberzellen der Maus an der Oberfläche der Chondriome und Mitochondrien sich feinste Fettröpfchen bilden, die allmählich konfluieren und die Chondriome ganz verdrängen. (C. r. soc. de biologie 85. 1030—32. 3/12. [28/11.\*] 1921. Lyon, Lab. d'histol. de la Faculté de méd.) SCHMIDT.

**G. D. Delprat und G. H. Whipple**, *Untersuchungen über Leberfunktion. Benzoatcngabe und Hippursäuresynthese*. Bei Hunden erzeugt schwere Nekrose der Leberzellen durch  $\text{CHCl}_3$  Verzögerung in der Synthese und Ausscheidung von Hippursäure. Da die Synthese nicht ganz aufhört, müssen noch andere Zellen an ihr beteiligt sein. Gibt man Benzoat intravenös, so steigt  $\text{NH}_3$ , Gesamt-N und Harnstoff im Harn, sobald die Benzoatmengen eine gewisse Höhe übersteigen. — Unter bestimmten Umständen erzeugt Benzoatinjektion erheblichen Eiweißzerfall infolge gesteigerten Bedarfs an Glykokoll. Dieses entstammt sicher nicht der Globulinfraction. (Journ. Biol. Chem. 49. 229—46. Nov. [27/9.] 1921. San Francisco, California Univ. Med. School.) MÜLLER.

**Evelyn E. Hewer**, *Einige Eigenschaften der Nebennieren*. Aus Verss. an Ratten, an die die Rinde der Nebennieren verfüttert wurde, schließt Vf., daß die Rinde auf Fett- und Ca-Stoffwechsel, auf die Rückb. der Thymus, die Ausb. der Keimdrüsen und auf die Hämoglobinb. und -Zerstörung von Einfluß ist. Einverleibung von Nebennierensubstanz oder Suprarenin setzt die Widerstandskraft des Körpers herab. Die Entstehung von Melanoblasten steht auch in Beziehung zur Nebenniere. (Brit. Medical Journal 1922. I. 138—39. 28/1. London, Women-School.) MÜLLER.

**J. T. Lewis**, *Giftempfindlichkeit der Ratten nach Entfernung der Nebennieren*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 84. 163; C. 1921. III. 136.) Gegen Suprarenin sind nebennierenlose Ratten etwas empfindlicher als normale, gegen Morphin nicht merklich; bei einseitiger Nebennierenentfernung besteht kein Unterschied. (C. r. soc. de biologie 85. 685—86. 15/10. [4/8.\*] 1921. Buenos Aires, Physiol. Inst.) MÜ.

**L. Laignel-Lavastine und J. Tinel**, *Nachweis von Fettsäuren in gewissen kortikalen Plaques bei Dementia senilis*. In den von Vf. früher beschriebenen Plaques finden sich doppelbrechende Krystalle, die bei  $72^\circ$  schm., wl. in k. A., Xylol, Aceton und  $\text{Chlf.}$ , ll. in k. Ä. und sd. A.; sie bilden leicht  $\text{Pb-}$ ,  $\text{Cu-}$ ,  $\text{Fe-}$  und  $\text{Ag-}$ Seifen, färben sich mit Sudan und Scharlach B leicht rot, schwach mit Nilblau, Methylviolett, Fuchsin u. sogar Eosin. (C. r. soc. de biologie 85. 847—48. 12/11.\* 1921. Paris, Clinique des maladies mentales.) SCHMIDT.

**Leon Asher**, *Über die chemischen Vorgänge bei den antagonistischen Nervenzwirkungen*. Verss. von P. Panowa ergaben, daß der Inhalt eines Froschherzens nach 1—2 Minuten dauerndem Vagusreiz an eine K-freie Ringerlag. Stoffe abgibt, die ein anderes, unter K-Mangel leidendes Herz aus Stillstand wieder zum Schlagen zu veranlassen vermag. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 84—85. 8/12. [17/9.] 1921. Bern, Physiol. Inst.) MÜLLER.

**Walter E. Garrey**, *Das Verhältnis von Respiration und Rhythmus im Herzganglion von Limulus Polyphemus*. (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 3. 163; C. 1921. I. 263.) Die Übereinstimmung zwischen dem Herzrhythmus und den Oxydationsvorgängen im Ganglion bleibt bestehen, wenn man das hintere Ende des Ganglions durch den elektrischen Strom reizt, wenn man das Ganglion in seiner ganzen Länge streckt,  $\frac{1}{2}$ — $1\%$  absol. A., halbmolare  $\text{NaCl-}$ Lsg. oder einen Tropfen Adrenalinhydrochlorid, 1:10000, zu der Aufbewahrungsl. gibt. Auch die früher beschriebene Änderung des Herzrhythmus durch Temperaturwechsel geht der  $\text{CO}_2$ -B.



parallel. (Journ. Gen. Physiol. 4. 149—56. 20/11. [19/9.] 1921. New Orleans, Tulane Univ. Med. School. Woods Hole, Marine Biol. Lab.) SCHMIDT.

**Pierre Lemeland**, *Bestimmung der unverseifbaren Substanzen, außer dem Cholesterin in den Geweben*. Nach der früher (C. r. soc. de biologie 84. 348; C. 1921. IV. 94) beschriebenen Methode hat Vf. den Gehalt der Gewebe des Kaninchens an allen unverseifbaren Substanzen und an Cholesterin bestimmt. Häufig ist die Menge der übrigen unverseifbaren Substanzen größer als die des Cholesterins. (C. r. soc. de biologie 85. 839—41. 12/11.\* 1921. Paris.) SCHMIDT.

**Ch. Flandin und A. Tzanok**, *Mechanismus der Gerinnungshemmung des Blutes durch Arsenbenzolverbindungen. Wirkung auf die Thrombocyten*. Im Anschluß an frühere Verss. (vgl. C. r. soc. de biologie 84. 117; C. 1921. I. 779) haben Vf. gefunden, daß, wenn man das mit Arsenbenzol gemischte Blut sich absetzen läßt, sich die Thrombocyten neben den Leukocyten in der mittleren Schicht finden. Die Blutplättchen sind nicht agglutiniert und zeigen BROWNSCHE Bewegung. Die Arsenbenzole wirken hier also wie citronensaures Na. (C. r. soc. de biologie 85. 852. 12/11.\* 1921. Paris.) SCHMIDT.

**Ludwig Heller**, *Quantitative Untersuchungen über die Einwirkung einiger Gerinnungsfaktoren auf die Gerinnung des Blutes*.  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{NaCl}$  sind die chemisch charakteristischsten Gerinnungsfaktoren. Es wurde ihre zur Blutgerinnung nötige Konz. bestimmt. Ferner wurde die zur Gerinnung notwendige minimale Blutkonz. ohne Zusatz, sowie bei gleicher und zur Gerinnung ausreichender  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{NaCl}$ -Konz. festgestellt. Die erstere beträgt ca. 10%. Die zur Gerinnung notwendige  $\text{CaCl}_2$ -Konz. beträgt bei einer Blutverd. von 1:200 ca. 0,005—0,006%. Bei höherer Blutkonz. muß die  $\text{CaCl}_2$ -Konz. niedriger, bei niedriger Blutkonz. höher sein. Bei einer 0,5%ig. Blut- und 0,01%ig.  $\text{CaCl}_2$ -Konz. findet die Gerinnung bei einer  $\text{NaCl}$ -Konz. von 0,2—0,6% statt. Bei 0,05%  $\text{CaCl}_2$ - und 0,5%  $\text{NaCl}$ -Gehalt ist die Verdünnungsgrenze des Blutes 1:800. — Bei Ikterus wurde die zur Gerinnung des Blutes notwendige minimale  $\text{CaCl}_2$ -Konz. umso höher gefunden, je schwerer die Krankheit war. Bei Lues mit positiver WASSERMANN'SCHER Rk. war die zur Gerinnung notwendige minimale Blutkonz. durchschnittlich 1,62-mal niedriger als bei n. Blut. (Biochem. Ztschr. 123. 90—103. 25/10. [13/7.] 1921. Wien, Wilhelminenspital.) GERLACH.

**P. Mauriac und L. Servantie**, *Untersuchungen über das glykolytische Vermögen des Blutes, in vitro gemessen*. Vf. haben nach dem Verf. von MAURIAU (C. r. soc. de biologie 84. 311; C. 1921. II. 1046) die glykolytische Stärke des Blutes festgestellt. Bei Gesunden schwankt sie nur innerhalb enger Grenzen und beträgt durchschnittlich 1,35. Bei den verschiedenen Krankheitszuständen, Tuberkulose, Nephritis, Diabetes, Lebercirrhose, schwankt sie nur wenig und ohne ersichtliche Gesetzmäßigkeit. In einigen Fällen myeloischer Leukämie war sie stärker erhöht. (C. r. soc. de biologie 85. 1067—68. 10/12. [6/12.\*] 1921. Bordeaux.) SCHMIDT.

**Genko Mukai**, *Die Wirkung der Kohlensäure auf die Verteilung von Salz und Wasser im Blut*. Leitet man  $\text{CO}_2$  in Blut, so nehmen die Blutkörperchen  $\text{W}$ . und  $\text{Cl}$  auf, während Austausch von Kationen zwischen ihnen und dem Serum nicht nachgewiesen werden kann. Jedenfalls nehmen sie bei jeder  $\text{CO}_2$ -Spannung mehr  $\text{CO}_2$  auf als das Serum. Selbst wenn der  $\text{CO}_2$ -Druck = 0, läßt sich im Gesamtblut noch  $\text{CO}_2$  nachweisen, das aus den Alkalicarbonaten des Serums stammt. Behandelt man Blut oder Serum mit  $\text{CO}_2$ , so kann man mit Hilfe der Kryoskopie nicht den osmotischen Druck messen, da man infolge des Verlustes an  $\text{CO}_2$  schwankende Werte erhält. Nach der Methode von BARGEE erhält man brauchbare Resultate, die Molarkonz. der Blutkörperchen und des Serums ist nahezu gleichgroß. Verss. um festzustellen, ob die Osmose mit dem Absterben aufhört, hat Vf. an Frosch-



muskeln durchgeführt; es zeigt sich, daß lebende Muskelzellen während der Behandlung mit  $\text{CO}_2$  an Gewicht zunehmen und nach 2—3 Stdn. ein Maximum erreichen, und daß sie in isotonischer Salzlsg. ihr Gewicht lange Zeit konstant halten; nach dem Absterben nehmen sie ab, während unbehandelte zunehmen. Die Erfahrungen glaubt Vf. auf die Blutkörperchen übertragen zu können. Sie werden also nach  $\text{CO}_2$ -Behandlung noch 6 Stdn. am Leben bleiben können und nehmen W. durch Osmose, nicht durch Diffusion, auf. (Journ. of Physiol. 55. 356—70. 18/11. 1921. London, Univ. College.) SCHMIDT.

Takeo Takai, *Über die Analyse einer Volumkurve von Blutkörperchen in hypertonischen Lösungen, welche zugleich die Differenzierung von osmotischen und kolloidchemischen Volumänderungen ermöglicht.* Blutkörperchen von Menschen-, Kaninchen- oder Binderblut, welche in hypertonische Medien gebracht werden, schrumpfen proportional dem osmotischen Außendruck, wenn dieser nicht das 4-fache der n. Isotonie ( $\Delta = \gamma - 2^\circ$ ) überschreitet. Wird er größer, so erfolgt eine plötzliche Volumzunahme der Körperchen fast bis zum Isotonievolumen. Diese Volumzunahme beruht auf Quellung der Körperchenkolloide; sie wird wahrscheinlich von Ionendesäquibrierung der Körpercheninnensalze verursacht. Die osmotische Schrumpfung ist reversibel, die Quellung ist irreversibel, weil bei plötzlichem Zutritt von freiem W. immer Hämolyse erfolgt. Die Volumina von Körperchen in hypertonischen Medien lassen sich zu einer Volumkurve zusammenstellen. Die Form dieser Kurve ist konstant und typisch und nicht abhängig von der chemischen Zus. des Mediums, sondern nur von dessen osmotischem Druck. Lsgg. von Alkalichloriden oder Alkalisulfaten, Glucoselsg. oder Glucose-RINGER-Lsg., welche ihr osmotisch sind, geben dieselbe Volumkurve. In hypertonischem Glucosenserum erfolgt keine Quellung, weil in diesem Medium das W. zum größten Teil kolloidchemisch gebunden ist. In konz. Neutralsalzlsg. geht der Hämolyse immer eine erhebliche Quellung voran von einer Schrumpfungshämolyse nach BECHHOLD kann also nicht die Rede sein. (Biochem. Ztschr. 123. 104—27. 25/10. [13/7.] 1921. Groningen, Physiol. Inst. der Univ.) GERLACH.

S. Phillips Bedson, *Das Blutbild beim Skorbut mit besonderer Berücksichtigung der Thrombocyten.* Beim experimentellen Skorbut der Meerschweinchen und Affen ist die Zahl der Blutplättchen normal, ebenso Zahl und Zus. der Leukocyten. Die Zahl der Erythrocyten ist im Initialstadium leicht erhöht, im akuten Stadium normal oder nur wenig vermindert. Dasselbe Verh. des Blutbildes zeigte sich bei dem Skorbut eines Kindes. (Brit. Medical Journal 1921. II. 792—93. 12/11. 1921. London, LISTER Inst.) SCHMIDT.

Papacostas und Gaté, *Bemerkungen über die Wirkung des Formols auf normale und pathologische Sera.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 1432; C. 1921. II. 892.) Im Gegensatz zum syphilitischen Serum erfolgt bei n. oder pathologischem Serum nach Zusatz genügender Menge Formol Fällung der Albumine, die in Flocken in der Fl. herumschwimmen. Ein syphilitisches Serum kann nun nach ca. 36 Stdn. ganz erstarrt sein, braucht es aber nicht. Immer ist es aber, wie beschrieben, nach 36 Stdn. erstarrt, wenn man nur 3 Tropfen Förmol zugesetzt hat. (C. r. soc. de biologie 85. 869—70. 12/11. [7/11.\*] 1921. Lyon, Bakteriolog. Inst.) SCHMIDT.

Gaté und G. Papacostas, *Wirkung des Formols auf andere kolloidale Lösungen als menschliche Sera.* Die Versuche beruhen auf der Ausfällung der Albumine aus syphilitischem Serum durch Formol. Im Anschluß an frühere Verss. (vgl. C. r. soc. de biologie 85. 869; vorst. Ref.) haben Vff. die Wrkg. des Formols auf andere kolloidale Lsgg. wie Protargol, Elektrargol, kolloidales Sn, kolloidales Gold, Peptonlsgg., Meerschweinchen-, Kaninchen- u. Pferdeserum geprüft, immer mit negativem Erfolg. — Um den Mechanismus dieser Formolgelatinierung der syphilitischen Sera aufzuklären, haben Vff. aus diesem Gel eine Fl. durch Druck herausgepreßt. Benutzt



man diese zur WASSERMANNschen Rk., so tritt keine Hämolyse auf. Da das Formol allein auch antihämolytische Wrkg. ausübt, muß es aus der Fl. entfernt werden. (C. r. soc. de biologie 85. 1029—30. 3/12. [28/11.\*] 1921. Lyon, Bakteriolog. Inst.) SCHM.

Ph. Pagniez, J. Mouzon und Turpin, *Über die myoklonisierende Wirkung des Serums gewisser Epileptiker für das Meerschweinchen*. Wurde Meerschweinchen 1 cm Epileptikerserum intrakardial injiziert, so sahen Vff. im Gegensatz zu LUMIÈRE nur in einigen Fällen als Folgeerscheinung allgemeine Krämpfe und Tod eintreten. Vielmehr zeigten die Tiere Krämpfe besonders in den Muskeln des Halses und Rumpfes, seltener der Extremitäten, starben aber nicht. Injektion in das periphere Ende der Carotis hatte dasselbe Ergebnis, n. Serum ist wirkungslos. Die Krämpfe dauern bisweilen nur einige Minuten, öfter auch mehrere Stdn. mit kürzeren oder längeren Zwischenräumen. — Serum von Herzkranken, einem Urämiker, Diabetiker und Paralytiker hatte diese Eigenschaft nicht. Im Epileptikerserum wird sie durch 10 Minuten langes Erhitzen auf 58° vernichtet. Sie findet sich auch im Citratplasma des Epileptikers. Man kann die Tiere durch vorangehende kleinere Dosen nicht immunisieren. (C. r. soc. de biologie 85. 1049—50. 10/12.\* 1921. Paris.) SCHM.

Georg Heuer, *Untersuchungen über den Agglutinationsvorgang unter Verwertung des Agglutinationsoptimums. Der Einfluß der Kochsalzverdünnung auf die Antikörper der Sera*. Die Lage des Agglutinationsoptimums ist abhängig von den verwendeten Verdünnungsmedien des spezifischen Serums. Wird als Verdünnungsmedium physiologische NaCl-Lsg. verwendet, so zeigt sich bei den Konz. 1:100 und 1:200 des spezifischen Serums ein Optimum der Agglutination. Bei Verwendung unverd. Normalseren als Verdünnungsmedien tritt ein Optimum der Agglutination bei den Konz. 1:10 und 1:20 des spezifischen Serums auf. Werden mit physiologischer NaCl-Lsg. 1:10 bzw. 1:100 verd. Normalsera als Verdünnungsmedien verwendet, so befindet sich ein Agglutinationsoptimum bei den Konz. 1:20, 1:40 und 1:80 bzw. 1:80, 1:100 und 1:200. Diese „Linksverschiebung des Optimums“ bei Verwendung von Serum als Verdünnungsmedium und das allmähliche „Rechtsrücken“ mit dem steigenden Gehalt des Verdünnungsmediums an NaCl-Lsg. hat sich als ein festes Gesetz erwiesen. Die Ursache der anscheinend hemmenden Wrkg. des Normalserums ist in einer Zurückhaltung der Agglutinine zu suchen, welche auf die Wrkg. eines im Serum befindlichen Schutzkolloids zurückgeführt wird. Als solches kommt das Albumin in Betracht, welches die Globuline, zu denen auch die Agglutinine gehören, in Lsg. hält. Die Zurückhaltung der Agglutinine ist abhängig von der Größe des Zusatzes an NaCl-Lsg. Durch den Zusatz von NaCl-Lsg. werden die Agglutinine erst völlig frei. Der unter solchen Verhältnissen bestimmte Titer bezieht sich nur auf Kochsalzverd. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 95. 100—14. 17/1. Reichgesundheitsamt.)

BOBINSKI.

A. Urbain, *Sensibilisierende Substanz durch Einwirkung des Milzbrandkeimes*. Zur Entscheidung der noch strittigen Frage, ob bei gegen Milzbrand immunisierten Tieren eine spezifisch sensibilisierende Substanz auftritt, angestellte Verss. ergaben unter Anwendung von durch A. + Ä. abgetöteten sporenhaltigen oder sporenfreien Bakterien als Antigen bei Kaninchen das Auftreten von Antikörpern in höherem Maße als in dem mit Hilfe lebenden Antigens bereiteten Antiserum von Pferden. (C. r. soc. de biologie 86. 9—10. 7/1.\* Paris, Lab. milit. de rech. vétérin.) SP.

Adolf Jarisch, *Über den Einfluß der Temperatur auf die Hämolyse durch Hypotonie*. Die Resistenz der Erythrocyten steigt von 0 bis 45—50° an, um nach Erreichung der ansich hämolytischen Temp. rasch abzunehmen. — Die Reihenfolge der Empfindlichkeit ist anteigend: Hammel, Rind, Hund, Mensch, Kaninchen, Meerschweinchen, Pferd. — Die ersten beiden enthalten wenig Phosphat. Zusatz davon als Puffergemisch zu Rinderblut erhöht die Resistenz. Sulfat und Tartrat tun es nicht. —



Ammoniumgemische schwächen den Einfluß der Temp. ab. Beides erklärt sich daraus, daß bei Phosphat die  $\text{OH}^-$ , bei Ammonium  $\text{H}^+$ -Konz. ansteigt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 192. 255—71. 12/11. [1/8.] 1921. Graz, Pharmokol. Inst.) MÜ.

Eric Ponder, *Die hämolytische Wirkung von Natriumglykocholat*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie B. 92. 285; C. 1922. I. 71.) Na-Taurocholat u. -Glykocholat sind als Kolloide zu betrachten; sie schützen kolloidales Au vor der Ausflockung durch Elektrolyte. Das Glykocholat wirkt schwach hämolysierend, stark bei Zusatz von *Histamin* oder *Histidin*, die für sich nicht hämolysieren, in geeigneten Mengen und bei geeigneter Rk. Wird Histamin mit Blutkörperchen in Berührung gebracht, so werden diese gegen die Einw. des Histamin-Glykocholatgemisches immunisiert, ähnlich auch durch Histidin. Es scheint dabei eine Veränderung in den Zellen vor sich zu gehen. Durch Stehen werden namentlich frisch bereitete Blutkörpersuspensionen weniger empfindlich. Auch Lsgg. von *Scrumalbumin* u. *Pepton* sowie von *Pituitrin* beschleunigen die Hämolyse durch Glykocholat und wirken bei Vorbehandlung schützend, letzteres sowohl in vivo wie in vitro. Die Schutzwrkg. übt auch Blutserum aus, das aber auch die hämolytische Wrkg. der Gallensalze direkt hindert. Suspensionen von Zellen aus Blut, das in gerinnungshindernder Fl. aufgefangen wurde, verhalten sich anders als solche von in die Gerinnung gestattender Fl. aufgefangenem Blute. — Aus verschiedenen Erscheinungen wird geschlossen, daß die beobachteten Vorgänge nicht durch eine lösende Wrkg. der Gallensalze auf die Membran der Blutkörperchen erklärt werden können, sondern hauptsächlich einer Störung der Oberflächenspannung zuzuschreiben sind. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 93. 86—103. 1/2. 1922. [14/9. 1921.] Edinburgh, Univ., Dep. of Physiol.) SPIEGEL.

A. Beckerich und P. Handuroy, *Der Bakteriophage in der Behandlung des typhösen Fiebers*. Vf. berichten über einige Fälle, in denen sie auf  $58^\circ$  erhitze Bakteriophagen zur Bekämpfung von Typhus u. Paratyphus benutzt haben, hauptsächlich per os, gelegentlich auch subcutan (das Mittel wird in beiden Fällen gut vertragen). Die Erfolge werden noch nicht als entscheidend betrachtet. Bei Typhus fand sich in 3 von 5 Fällen günstige Wrkg., in 2 Paratyphusfällen lediglich Schweißausbruch. (C. r. soc. de biologie 86. 168—70. 21/1. [13/1.\*] Straßburg, Hyg. Inst.) SPIEGEL.

H. H. Dale, *Anaphylatoxin*. (Auszug.) Die Ursachen der Anaphylaxie werden von manchen Forschern in dem Zusammentreffen von Antigen und Antikörper in den Körperzellen, von anderen in der B. von Anaphylatoxin gesehen. Um die Natur des Anaphylatoxins zu erkennen, haben DALE und KELLAWAY Serum durch Stehenlassen mit Stärke, Agar usw. giftig gemacht; es lassen sich darin keine Veränderungen wie Eiweißspaltung, Wechsel der Viscosität oder der Oberflächenspannung nachweisen. Anaphylatoxin wirkt nicht direkt auf den glatten Muskel, sondern, indem es das Blut zur Gerinnung bringt. Diese Ergebnisse wie auch die von Immunisierungsverss. führen Vf. dazu, als Grund für die Anaphylaxie die B. von Antikörpern in den Zellen anzusehen. (Brit. Medical Journal 1921. II. 689. 29/10. London, Med. Research Council.) SCHMIDT.

H. H. Dale, *Spezifische Empfindlichkeit und Überempfindlichkeit*. (Vgl. Brit. Medical Journal 1921. II. 689; vorst. Ref.) Vf. bespricht die Erscheinungen der Sensibilisierung, Anaphylaxie und Entsensibilisierung und versucht sie mit der Annahme zu erklären, daß sie in den Zellen vor sich gehen. (Brit. Medical Journal 1922. I. 45—49. 14/1.) SCHMIDT.