

Chemisches Zentralblatt.

1922 Band I.

Nr. 14.
(Wiss. Tell.)

5. April.

A. Allgemeine u. physikalische Chemie.

Giuseppe Bruni, Giacomo Ciamician. Nachruf auf den am 2/1. 1922 gestorbenen Gelehrten und Würdigung seines Lebenswerkes. (Giorn. di Chim. Ind. ed appl. 4. 1—2. Jan.) GRIMME.

Jacques Danne. Nachruf. (Le Radium 11. 193—94. Mai 1919.) KYROPOULOS.

Alfred Nobel. Zur Erinnerung an seinen 25-jährigen Todestag (10. Des. 1896). Kurze Lebensbeschreibung nach einem Aufsatz von P. T. CLEVE für die Nobelstiftung. (Umschau 25. 745—49. 10/12. 1921.) ZAHN.

Kurt Wolter, Über Ladungsbestimmungen an Nebelteilchen bei 1—9 Atmosphären Gasdruck. Nach MILLIKAN ist für Ladungsbestat. an Nebelteilchen die STOKES-CUNNINGHAMsche Formel nur gültig, wenn das Verhältnis des Radius der beobachteten Partikel zur mittleren freien Weglänge der Moleküle der Umgebung kleiner als 0,4 ist. Da nun die Unterschreitungen der Elementarladung $4,77 \times 10^{-10}$ e. s. vorwiegend an so kleinen Teilchen vorkommen, welche dieser Bedingung nicht genügen, so liegt es nahe, für das Auftreten von „Subelektronen“ das Gesetz von STOKES-CUNNINGHAM verantwortlich zu machen. Vf. führt nun seine Messungen an Nebelteilchen unter Bedingungen aus, bei denen das Widerstandsgesetz der MILLIKANSchen Bedingung genügt, indem er seine winzigen Partikel im Beobachtungskondensator in Luft von 5—9 Atm. abs. fallen u. steigen läßt. Messungen an Teilchen aus Paraffinöl von $15-81 \times 10^{-6}$ cm Radius ergaben bei Atmosphärendruck als kleinste nur in ganzzahligen Vielfachen auftretende Ladung $4,8 \times 10^{-10}$ e. s.; sie bestätigen ebenso wie die Beobachtungen an Hg-Partikeln bei Atmosphärendruck die Unterss. von RADEL (Ztschr. f. Physik 3. 63—88; C. 1921. I. 977). Die an Hg-Teilchen unterhalb etwa 10×10^{-6} cm Radius gefundenen kleinsten Ladungen und die parallel gehenden Ladungssprünge werden mit abnehmender Teilchengröße kleiner. Die bei 9 Atm. an Hg-Teilchen vorgenommenen Messungen gaben das gleiche Resultat. Ganz ähnliche Ergebnisse wurden an Pt-Teilchen ($2-40 \times 10^{-6}$ cm) u. an Cu-Teilchen ($10-60 \times 10^{-6}$ cm) bei 1,5 u. 3 Atm. gewonnen. Während Hg-Teilchen $> 10 \cdot 10^{-6}$ cm jedoch als kleinste Ladung den Wert $4,8 \cdot 10^{-10}$ e. s. mit geringer Schwankung ergaben, blieben die bei Pt und Cu gemessenen Ladungswerte alle unter $4,8 \times 10^{-10}$ e. s. Messungen an Schwefelteilchen bei erhöhtem Druck mußten abgebrochen werden, da alle beobachteten Partikel in ihren Fall- u. Steigzeiten einen Gang zeigten. (Ztschr. f. Physik 6. 339—51; ausführl. Ref. Physikal. Ber. 3. 13. Ref. RADEL) PFLÜCKE.

Norman R. Campbell, Atomstruktur. Vf. erläutert den Sinn seiner gleichlautenden Abhandlung (Nature 106. 408; C. 1922. I. 78) dahin, daß der Unterschied zwischen bewegten u. ruhenden Elektronen u. die Schwierigkeit der Frage nach den Vorgängen während eines Elektronsprunges vielfach dadurch aufgehoben werden könne, daß man es für unberechtigt erklärt, den gewohnten „Zeit“-Begriff auf diese Vorgänge anzuwenden. (Nature 107. 170. 1921; Physikal. Ber. 3. 14. Ref. KOSSEL.) PFLÜCKE.

Wilhelm Bihl, Rutherfords Arbeiten über den Zusammenstoß von α -Teilchen mit leichten Atomen. Bericht über die Grundzüge der RUTHERFORDSchen Methode und ihrer Ergebnisse. (Ztschr. f. techn. Physik 1. 159—65. 1920; Physikal. Ber. 3. 14. Ref. KOSSEL.) PFLÜCKE.

A. Eucken, *Über die Theorie der Adsorptionsvorgänge.* Die zwischen einem Gas oder einem gel. Stoff wirksame Adsorptionskraft ist entweder physikalischer oder chemischer Natur. Das erstere trifft für die Adsorption an Kohle, Glimmer oder Glas zu, da von diesen Stoffen auch das keine chemischen Kräfte in dem gewöhnlichen Sinne betätigende Argon adsorbiert wird; das letztere gilt für das Pt, bei dessen adsorbierender Wrkg. die gewöhnlichen chemischen Valenzkräfte die Hauptrolle zu spielen scheinen. Die Betrachtungen des Vfs. beziehen sich vornehmlich auf die physikalische Adsorption, für welche das bei jeder Temp. eintretende Gleichgewicht zwischen der von der Oberflächeinheit adsorbierten Menge und der Konz. der adsorbierten Substanz im Gasraum charakteristisch ist. Vf. leitet theoretisch unter Zugrundelegung verschiedener Annahmen drei Gleichungen ab, in denen die von der Oberfläche O adsorbierte Gasmenge η in ihrer Abhängigkeit von der Konz. c_∞ ausgedrückt wird, die in einer Entfernung von der Oberfläche vorhanden ist, in der die Anziehungskraft verschwindend klein ist, u. prüft diese Gleichungen an den von J. F. HOMFRAY (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 129; C. 1910. II. 1019) am Stickstoff gewonnenen Versuchsergebnissen. Die beste Übereinstimmung ergibt sich mit derjenigen Formel, die unter der Voraussetzung abgeleitet wurde, daß der Zusammenstoß der Molekeln mit der Oberfläche nicht starr elastisch ist. Das Kraftgesetz übt auf den Verlauf der Temperaturkurve einen verhältnismäßig geringen Einfluß aus. Das Adsorptionspotential u. damit auch die Adsorptionskraft sind nicht oder nur sehr wenig mit der Temp. veränderlich. Das Gesamtergebnis der Unterss. hinsichtlich der Adsorptionskraft, die bei der physikalischen Adsorption wirksam ist, läßt sich in dem mit einiger Sicherheit geltenden Satz zusammenfassen, daß die Adsorptionskraft wesensgleich mit der n , für die Kondensationserscheinungen, die VAN DER WAALSsche Gleichung usw. ausschlaggebenden Molekularattraktion ist. Die Reichweite dieser Kraft ist relativ gering, etwa von der Größenordnung der Molekelradien. Vielleicht ist auch die Reichweite größer, ist aber bei Ausbildung einer Schicht von molekularer Dicke von den bereits adsorbierten Molekeln abgesättigt. Die Erscheinungen, welche LANGMUIR über die Adsorption von O_2 , CO und H_2 am Pt beobachtet hat, sind völlig anderer Art und entziehen sich einstweilen einer theoretischen quantitativen Behandlung hauptsächlich wegen der Nichtumkehrbarkeit des Vorganges. Vielleicht liegt hier überhaupt ein unechtes Gleichgewicht vor. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 6—16. 1/1. 1922. [14/9.* 1921.] Jena.)

BÖTTGER.

G. Tammann, *Das elektrochemische Verhalten metallisch leitender Verbindungen.* Bilden zwei Metalle eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen, so verhält sich der eine durch eine ziemlich scharfe Grenze von dem anderen geschiedene Teil von ihnen wie die edlere, der andere wie die unedlere Komponente, vorausgesetzt, daß keine Diffusion in den Mischkrystallen besteht, die Atome im Raumgitter also ihre Plätze nicht wechseln können. Die scharfen Einwirkungsgrenzen weisen darauf hin, daß die Verteilung zweier Atomarten in einer Mischkrystallreihe eine ganz bestimmte regelmäßige ist, nämlich die, welche zugleich den beiden Forderungen genügt, daß sie die Symmetrie des Gitters nicht stört, u. daß die Durchmischung der beiden Atomarten bei ihr die bestmögliche ist. Dies ist der Fall, wenn eine gewisse Anzahl der Teilgitter des Gesamtgitters mit der einen Atomart und der Rest mit der anderen besetzt wird (normale Verteilung). Dieselbe Verteilung zeigen auch die Krystallarten singulärer Zus., die schlechtweg als Verbb. bezeichnet werden, so daß Mischkrystalle u. Verbb., deren Atome in demselben Gitter angeordnet sind, sich hinsichtlich der Atomverteilung nicht voneinander unterscheiden. Solange ein Platzwechsel der Atome im Gitter nicht stattfindet, besteht bei tiefen Temp. überhaupt kein wesentlicher Unterschied zwischen einem Mischkrystall und einer Krystallart singulärer Zus.; ein solcher tritt erst beim Platzwechsel der beiden

Atomarten bei höherer Temp. zutage. Aus dem Mischkrystall diffundieren alsdann die beiden Atomarten unabhängig voneinander in ein fremdes Medium, während sie sich bei einem Krystall singulärer Zus. bei der Diffusion nicht trennen. Diesem unterschiedlichen Verh. entsprechend treten dann auch Unterschiede im chemischen und elektrochemischen Verh. im Vergleich zu demjenigen der Komponenten (mittlere, der Verb. eigentümliche Potentiale) auf. Diese allgemeinen Erörterungen werden an einer größeren Anzahl experimenteller Tatsachen begründet, die an Verbb. gewonnen wurden, deren eine Komponente edler als H_2 ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 36—40. 1/1. 1922. [14/9.* 1921.] Jena.) BÖTTGER.

N. Isgarischew und Sophie Berkman, *Die Überspannung auf den Elektroden in Zusammenhang mit der Hydratation der Ionen*. Frühere Verss. von N. ISGARISCHEW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1337; C. 1916. II. 211) an wasserfreien und gemischten Lsgg. ergaben eine indirekte Begründung der von LE BLANC aufgestellten Hypothese, nach der die Polarisierung bei der Elektrolyse insbesondere der Fe- und Ni-Salze durch die Wrkg. der Hydratation der Ionen zustande kommt. Der verschiedene Grad der Polarisierung konnte durch die Einw. der Solvation erklärt werden. Die vorliegende Unters. gibt eine experimentelle Bestätigung der Theorie, wobei die Erscheinungen der Überspannung und folglich auch der Polarisierung in wss. Lsgg. in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Elektrodenvorgangs kommen. Es wird eine neue Methode zur Best. der relativen Hydratation der Ionen und der Molekeln gegeben, die auf der Ermittlung der Überspannung beruht, und es wird eine Hydrattheorie der Überspannung entwickelt, die unsere sehr unvollkommenen Kenntnisse über die eigentliche Natur der Überspannungserscheinungen an den Elektroden vervollständigt und sie mit den Polarisationserscheinungen vereinigt. Die Tatsache, daß ein Ion, welches an dem betreffenden Elektrodenprozeß nicht beteiligt ist, infolge von Veränderung der Hydratation auf ihn doch eine Wrkg. ausübt, macht es nötig, daß bei jeder Elektrolyse, Oxydation u. Red. durchaus auch die Wrkg. auf die Überspannung aller in Lsg. befindlichen Molekeln in Rechnung gezogen wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 40—47. 1/1. 1922. [14/8. 1921]. Moskau, Elektrochem. Abt. d. Russ. wissenschaftl. chem. Inst. u. Lab. d. Phys. Chem. d. Volkswirtschaft.) BÖTTGER.

N. Isgarischew und Sophie Berkman, *Über die Wirkung von Kolloiden auf die Überspannung*. Die Zersetzungsspannung der verd. H_2SO_4 an Kathoden aus Ag, Pt und Cu sowie an einer Pt-Anode bei Ggw. von Kolloiden (Gelatine, Gummi arabicum) wurde gemessen. Die Überspannung an der Kathode und an der Anode wächst zunächst parallel mit steigender Konz. der Kolloide bis zu einem Maximum, jenseits dessen sie sinkt. Die Lage des Maximums hängt nicht von der Natur der Elektroden ab. Die beobachteten Erscheinungen der Überspannung werden durch die Entstehung von Adsorptionsverbb. zwischen den Ionen der Säure und den Kolloiden erklärt. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 47—50. 1/1. 1922. [15/8. 1921]. Moskau, Elektrochem. Abt. d. russ. wissenschaftl. chem. Inst. u. Lab. d. Phys. Chemie der Volkswirtschaft.) BÖTTGER.

Alfons Klemenc, *Über das negative Wasserstoffion*. Es wird auf Grund des BOHRschen Atommodells die Energiedifferenz zwischen dem neutralen H-Atom und dem negativen H-Ion unter der Annahme, daß beide Elektronen sich in derselben Bahn befinden, abgeleitet. Es ergibt sich die Gleichung:

$$H' = H + e + \frac{1}{n^2} 39,4 \text{ Cal} [e = \text{Elektron}].$$

Die H' -Bildung ist also endotherm im Gegensatz zur Elektronenaffinität der Halogenatome. Der theoretische Wert wird dann auf Grund thermochemischer Messungen beim LiH abgeleitet.

Es wird erstens die von GUNTZ bei 18° bestimmte Wärmetönung der Rk. $Li + \frac{1}{2} H_2 = LiH + 21,6 \text{ Cal.}$ auf den absol. Nullpunkt T_0 umgerechnet. Der

Wärmeinhalt des Li wird nach Messungen der spezifischen Wärme von KOREF mit Hilfe einer DEBYE-Funktion berechnet, der Wärmeinhalt des H_2 nach den Gleichungen für die spezifische Wärme von EINSTEIN und STERN; für LiH wurden nach einer von KOREF (Physikal. Ztschr. 13. 183; C. 1912. I. 1076) angegebenen Methode die Eigenfrequenzen der Elemente in der Verb. bestimmt und aus ihnen nach der NERNST-LINDEMANNschen Gleichung für die spezifische Wärme der Wärmeinhalt von LiH berechnet. Es ergibt sich für obige Rk. $Q_0 = 21,0$ Cal. die zweite erforderliche thermochemische Gleichung ist $2H = H_2 + Q_0$. Für Q_0 wird der von FRANK, KNIPPING und KRÜGER (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 728; C. 1920. I. 451) gefundene Wert $82,0 \pm 5,7$ Cal. eingesetzt. Die dritte erforderliche Gleichung lautet $Li + e = Li_{fest} + J + L$. Die Ionisationsenergie I des Li-Atoms wird aus der ultravioletten Grenze der Absorptionsserie zu 123,0 Cal. berechnet. Die Sublimationsenergie L_0 bei T_0 wird nach einer Schätzung von BORN (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. 21. 682; C. 1920. I. 448) gleich 20 Cal. gesetzt. In der vierten Gleichung: $LiH_{fest} = Li + H - U$ wird die Bildungswärme U des Krystals aus den freien Ionen bei T_0 aus der BORNschen Gleichung für die Gitterenergie zu 218 Cal. ermittelt, wobei die Dichte des LiH zu 0,7 geschätzt ist. Aus diesen vier Gleichungen resultiert:

$$H' = H + e + 13 \pm 2,8 \text{ Cal.}$$

In der aus dem Atommodell abgeleiteten Gleichung muß also $n = 2$ gesetzt werden, um Übereinstimmung mit der thermochemischen Gleichung zu geben. Vf. vermutet demnach, daß die beiden Elektronen des H-Atoms sich im LiH im zweiten BOHRschen Kreise befinden.

Mit dem theoretischen Wert $Q_0 = 39,4$ wird nun das Gleichgewicht der Rk. $H + e = H'$ nach dem NERNSTschen Wärmesatz berechnet. Die chemische Konstante des Elektrons wird aus der Gleichung von SACKUR und TETRODE eingesetzt. Bei 2000° absol. ist $p_{H'}/p_H \cdot p_e = 10^{-7}$. Mit Hilfe der RICHARDSONschen Gleichung für die Elektronenemission wird gezeigt, daß bei den LANGMUIRSchen Verss. über die Dissoziation von H_2 (Ztschr. f. Elektrochem. 23. 241; C. 1917. II. 361) $p_{H'}$ bei 2000° absol., wenn die Reaktionsgeschwindigkeit sehr groß ist, schon um das 1,6-fache größer sein kann als p_H . Doch ist wahrscheinlich unter LANGMUIRS Bedingungen wegen der zu kleinen Reaktionsgeschwindigkeit die B. von H-Ionen nur sehr geringfügig. Weiter wird nach dem NERNSTschen Wärmesatz das Gleichgewicht der Rk. $H' + e = H + Q_0$ [Dissoziationswärme Q_0] aus dem BOHRschen Atommodell = 313 Cal.] für verschiedene Temp. berechnet, ferner durch Kombination mit der Gleichung für die Rk. $H + e = H' - Q_0$ auch das Gleichgewicht $H' + H = 2H$, aus letzterem und dem Gleichgewicht $2H = H_2$ schließlich die Gleichgewichtskonstante $K_4 = p_H \cdot p_{H'}/p_{H_2}$. Letztere hat bei Zimmertemp. den ungeheuer kleinen Wert $5 \cdot 10^{-358}$, während NERNST (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 323; C. 1921. III. 993) für K_4 in wäßriger Lsg. etwa $0,55 \cdot 10^{-39}$ gefunden hat. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 470-74. 1/10. [30/7.] 1921. Wien, Chem. Lab. der Universität.)

WOHL.

8. Aschkenasi, *Die Hydratation der Ionen*. (Vgl. K. FAJANS Naturwissenschaften 9. 729; C. 1922. I. 165). Die von K. FAJANS in Anlehnung an DEBYE und BORN aufgestellte Theorie von der Hydratation der Ionen infolge einer polarisierenden und weiterhin anziehenden Wrkg. der Ionen auf die umgebenden dipolen Wassermolekeln vermag die Abweichungen der Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz zu erklären, wenn man annimmt, daß mit der Konz. die Anzahl der auf ein Ion kommenden polarisierten bezw. der Elektrostriktion unterliegenden Wassermolekeln sich ändert. Dies könnte z. B. wahrscheinlich sein, wenn sich mit der Konz. die durchschnittliche Entfernung von Anion und Kation in der wss. Lsg.

und damit ihr Kraftfeld ändert. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 58—59. 1/1. 1922. [6/11. 1921]. Berlin.)

BÖTTGER.

B. Biann, *Beitrag zum Studium der Stoßionisation*. Vf. hat die Stoßionisation in Luft und in Wasserdampf mittels einer näher beschriebenen App. untersucht und die Ergebnisse mit der TOWNSEND'Schen Theorie verglichen. Auf Grund derselben werden aus den erhaltenen Messungen für jeden Druck p die Anzahl α der durch Stoß erzeugten Ionen als Funktion der Spannung X in Volt pro cm errechnet und innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen in Übereinstimmung mit den Werten von TOWNSEND gefunden. Die so ermittelten $\frac{\alpha}{p}$ -Werte weichen mit abnehmenden

$\frac{X}{p}$ -Werten in steigendem Maße von den rein theoretisch nach TOWNSEND berechneten ab. Die Abweichungen sind für Wasserdampf größer als für Luft; zu ihrer Erklärung werden vom Vf. die bereits von TOWNSEND entwickelten Vorstellungen herangezogen und ein Einfluß des Druckes auf die Stoßionisation vermutet, sowie bei Wasserdampf ein thermischer Effekt, da bei diesem zur Erreichung der höheren Drucke Temp.-Steigerung erforderlich ist, welche die zur Ionisation eines Moleküls benötigte Energie vermindert. (Le Radium II. 195—97. Mai 1919, Paris, Faculté des sc., CURIE-Lab.)

KYROPOULOS.

J. Franck und W. Grotrian, *Bemerkungen über angeregte Atome*. Die Arbeit enthält eine Hypothese der Stabilisierung angeregter Atome, zu deren Prüfung das Auftreten der anscheinend kontinuierlichen Bandenspektren im elektrisch angeregten Hg-Dampf herangezogen und studiert wird. Analog dem zweiquantigen He, dessen Metastabilität (vgl. FRANCK und KNIPPING, Ztschr. f. Physik I. 320; C. 1921. III. 1392) die Entstehung des He₂-Moleküls veranlaßt, besitzen im allgemeinen die Atome im höherquantigen, wasserstoffähnlichen Zustande eine Elektronenaffinität, die z. B. bei in Edelgasatmosphären brennenden Lichtbögen, in denen viel freie Elektronen und erregte Atome vorhanden sind, zur B. angeregter negativer Edelgasionen von großer Lebensdauer u. ziemlicher Stabilität führen kann. Daraus wird der Schluß gezogen, daß die Aufnahme eines zweiten Elektrons den Anregungszustand stabilisiert, d. h. die Metastabilität des höherquantigen Zustandes rührt von der Entstehung einer heliumähnlichen Außenschale her. Zur weiteren Prüfung dieser Stabilisierungshypothese werden die Bandenspektren des elektrisch angeregten Hg-Dampfes betrachtet und zu diesem Zwecke die Verss. von PHILLIPS (Proc. Royal Soc. London Serie A. 89. 39; C. 1913. II. 1124) wiederholt. In einem U-förmig gebogenen Quarzrohr mit nach unten gebogenen Schenkeln, in denen von dem einen in den zweiten gekühlten Schenkel Hg rasch überdest., wird oberhalb des Niveaus des sd. Hg der Dampf mit Licht der Linie 2536,7 Å.-E. bestrahlt und die nach unten scharf begrenzt einsetzende grüne Lichtemission des Hg, die in Richtung des Dampfstrahles allmählich abnehmend sich bis in den wassergekühlten Schenkel erstreckt, beobachtet. Die Deutung der Vf. ist dann folgende: Durch Bestrahlung mit λ 2536 wird ein Elektron des Hg-Atoms auf eine höherquantige Bahn gehoben, von der es ohne Störung nach 10^{-8} sec auf die Grundbahn zurückkehren und Resonanzstrahlung geben kann. Bei höheren Drucken kann es jedoch im erregten Zustande mit einem n. Hg-Atom zusammenstoßen und wegen seiner Elektronenaffinität mit diesem zu einer heteropolaren Verb. zusammentreten, in der das angeregte Atom durch B. einer heliumähnlichen Außenschale die Stabilisierung des Systems bedingt. Zusammenstöße müssen dann seinen Zerfall bewirken und eine Bandenstrahlung veranlassen. In der Tat wurde durch Gaszusatz die Leuchterscheinung wesentlich stärker, was nicht auf die Entstehung einer Verb. des Hg mit den Zusatzgasen zurückgeführt werden konnte. — Das Trägheitsmoment des heteropolaren Hg-Mol. wird überschlagsweise mit Hilfe thermodynamischer Daten zu $1,5 \cdot 10^{-37}$ g/ccm

berechnet. Dann erklärt sich das kontinuierliche Aussehen des Spektrums durch den äußerst geringen Linienabstand. Die von RUBENS u. v. BAEYER (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1911. 666; C. 1911. II. 423) gefundene ultrarote Emission der Hg-Lampe halten die Vf. als sehr wahrscheinlich durch die Atomschwingungen des heteropolaren Hg₂-Moleküls entstanden. Die Übertragung der für Hg durchgeführten Überlegungen auf andere Metaldämpfe lassen sie schließlich die Vermutung aussprechen, daß das durch die D-Linien angeregte Resonanzspektrum des Na-Dampfes einem heteropolaren Na₂-Molekül zuzuschreiben sei. (Ztschr. f. Physik 4. 89; Physik. Ber. 3. 196—97. Referent SPONER.) PFLÜCKE.

J. Franck, *Über Lichtanregung und Ionisation von Atomen und Molekülen durch Stöße langsamer Elektronen.* (Fortsetzung von Physikal. Ztschr. 22. 388; C. 1921. III. 584). Vf. beschreibt die gleichzeitig mit Anderen von FRANCK und KNIPPING (Physikal. Ztschr. 20. 481; C. 1920. I. 61) gefundene Modifikation der LENARDSchen Methode zur Messung von Anregungsspannungen. Die Methode liefert bei Unters. der lichtelektrisch ausgelösten Ströme von der Resonanzspannung an bei jedem Quantensprung einen Knick in der Stromspannungskurve, sie hat nach Seite der kurzen Wellen keine Begrenzung und liefert Quantenübergänge, die bei Emission oder Absorption des Lichts nicht auftreten. Es werden aus der Arbeit von FRANCK und EINSPOHN (Ztschr. f. allg. Physiologie 2. 18; C. 1921. III. 1393) mehrere nach dieser Methode im Hg-Dampf erhaltene Kurven wiedergegeben, ferner zwei im N₂ durch BRANDT (Berliner Dissertation) aufgenommene. Eine andere auf der LENARDSchen Methode beruhende Anordnung zur direkten Unterscheidung zwischen Lichtanregung und Ionisation rührt von COMPTON (Philos. Magazine [6] 40. 553; C. 1921. III. 10) her, dem als Auffangelektrode ein drehbarer FARADAY-Käfig dient, der wahlweise eine massive Platte u seinen netzüberzogenen Hohlraum der Elektrode zuehrt. Doch läßt sich schwache Ionisation neben Lichtanregung mit ihr nicht nachweisen. Weiter kommt eine ältere Methode zur Messung der Ionisationsspannung von TATE und eine von J. J. THOMSON und LANGMUIR unabhängig gefundene zur Besprechung, bei der gewöhnliche Verstärkerröhren mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt werden.

Die Lage der Anregungs- u. Ionisationsspannung läßt sich auch aus der $h \cdot \nu$ -Beziehung berechnen, so daß die Resultate eine Kontrolle des optisch gewonnenen Serienschemas und eine Best. von h gestatten. Eine Tabelle stellt für die erste und zweite Gruppe des periodischen Systems, Th und Pb die beobachteten und berechneten Resonanz- und Ionisierungsspannungen samt den zugehörigen Wellenlängen unter Angabe der Beobachter zusammen. Als Gesamtergebnis ergibt sich für h der gute Wert $6,56 \cdot 10^{-27}$ erg/sec. (Physikal. Ztschr. 22. 409—14. 15/7. 1921.) WOHL.

J. Franck, *Über Lichtanregung und Ionisation von Atomen und Molekülen durch Stöße langsamer Elektronen.* (Forts. von Physikal. Ztschr. 22. 409; vorst. Ref.) Beim Hg lassen sich alle stärkeren Knicke der Stromspannungskurve nach dem Serienschema deuten, das auch in einer von BOHR stammenden graphischen Darst. wiedergegeben wird. Der Elektronenstoß erzeugt Übergänge, die durch monochromatische Lichtemission auch nicht bei Durchbrechung des Auswahlprinzips hervorgerufen werden. Vf. führt das auf B. metastabiler Zustände zurück, aus denen eine Rückkehr in den Normalzustand nur über eine Ionisation infolge mehrfacher Elektronenstöße oder über B. eines Doppelmoleküls (FRANCK u GROTRION, Ztschr. f. Physik 4. 89; vorst. Ref.) möglich ist. Die schwachen nicht ins Serienschema passenden Knicke schreibt Vf. dem metastabilen Atom zu. Spektroskopisch haben FOOTE und MEGGERS (Philos. Magazine [6] 40. 80; C. 1920. III. 503) durch Photometrierung die Grenzgeschwindigkeit der Elektronen für die Anregung von Linien des Cs bestimmt. Sobald Ionisation eingetreten ist, haben

alle Linien zueinander ein konstantes, von der Spannung unabhängiges Verhältnis; mit abnehmender Spannung bleiben schließlich nur noch die Resonanzlinien übrig. SEELIGER (Ztschr. f. Physik 2. 405; C. 1921. III. 1396) beobachtete den Intensitätsanstieg von Spektrallinien im Glühlichtsaum, wo der größte Abstand von der Kathode der kleinsten Anregungsspannung entspricht, und erhielt eine mit den lichtelektrischen Resultaten u. der BOHRschen Theorie übereinstimmenden Reihenfolge der Anregungsspannungen.

Edelegase. Helium. Vf. bezeichnet den von mehreren Autoren erhaltenen Wert von 20,5 Volt als Umwandlungsspannung aus dem normalen, dem Parhelium angehörenden Zustande in den des Orthoheliums. Die übrigen gefundenen Voltwerte werden als Anregungsspannung des Parheliums, bezw. Ionisationsspannung angesprochen in sehr guter Übereinstimmung mit den optisch berechneten Energiebeträgen. Der Wert 20,5 Volt tritt bei ganz reinem He nicht auf entsprechend den Annahmen von FRANCK und REICHE (Ztschr. f. Physik I. 154: C. 1920. III. 788), die auf Grund einer Beobachtung von PASCHEN (Ann. der Physik 45. 625; C. 1914. II. 378) dem Orthohelium einem zweiquantigen metastabilen Zustand zuschreiben. PASCHEN fand, daß die Grundlinie $1,08 \mu$ des Orthoheliumspektrums im elektrisch angeregten ganz reinen He das Verb. einer Resonanzlinie zeigt, nicht aber bei Ggw. von Verunreinigungen. Offenbar ist im zweiten Falle eine Rückkehrmöglichkeit in den Normalzustand über eine Momentanverb. mit einem akt., den Verunreinigungen zugehörigen Molekül gegeben. Nach dieser Auffassung dürfte es im He nur Absorptionslinien des Parheliums geben. Das wird bestätigt durch eine Arbeit von FRICKE und LYMAN (Physical Review, März 1921), die die Resonanzlinien des He mit einem Vakuumgitterspektrographen untersuchten und in Übereinstimmung mit FRANCK u. KNIPPING eine Linie bei $\lambda = 585$ (Grundbahn des Parheliums), dagegen keine bei $\lambda = 610$ (Grundbahn des Orthoheliums) fanden. Ferner erhielten sie Linien aus dem Funkenspektrum des He. Bzgl. Funkenspektrum stellte RAU (Med. Gez. Würzburg, 1914) fest, daß die erste Linie der Fowlerserie durch Kathodenstrahlen von 75–80 Volt angeregt wird, COMPTON (Physical Review 15. [2] 131; C. 1920. III. 869) berechnete dafür 76,3 Volt. Die Ionisierungsspannung des He^+ , die sich theoretisch zu 79,7 Volt ergibt, wurde von FRANCK u. KNIPPING u. FRANK HORTON zu $79,5 \pm 0,3$, bezw. 80 Volt gefunden.

Die alten Werte der Anregungsspannung von FRANCK und HERTZ für Ar und Ne (12, bezw. 16 Volt) sind in guter Übereinstimmung mit den KOSSELschen Extrapolationen der Röntgenserien. Gegen die Deutung, die FRANK HORTON und ANN DAVIES ihren in Ne gewonnenen Kurven geben, werden Bedenken geäußert, da einige Effekte Verunreinigungen und sekundärer Ionisation zugeschrieben werden. (Physikal. Ztschr. 22. 441–48. 1/8. 1921.)

WOHL.

B. BIANCHI, *Über die durch α -Strahlen erzeugte Sekundärstrahlung.* Vf. hat mittels einer näher beschriebenen Anordnung, die die direkte von der sekundären Strahlung mit genügender Sicherheit zu trennen erlaubte, die Sekundärstrahlung der α -Strahlung des Poloniums in einer Ionisationskammer gemessen. Der Ionisationsstrom steigt mit wachsendem Gasdruck in der Ionisationskammer und wird unterhalb 19 mm Druck durch Einw. eines magnetischen Feldes verkleinert, was auf das Vorhandensein einer leicht absorbierbaren und magnetisch ablenkbaren Strahlung hindeutet, die von der durch die α -Teilchen getroffenen Kupferplatte herührt und das Gas ionisiert. Der unter Einfluß des Magnetfeldes übrig bleibende Strom wird den von der Platte reflektierten α -Teilchen zugeschrieben in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von GEIGER und MARSDEN. Ersetzt man die Cu-Platte durch andere Metalle: Al, Zn, Ag oder Pb, so zeigt sich eine gewisse Abhängigkeit dieser Strahlung vom At.-Gew. des getroffenen Metalls. — Aus den Vers. ergibt sich, daß beim Auftreffen der α -Strahlung auf eine Oberfläche ein

sehr kleiner Teil reflektiert wird und sekundär eine Art β -Strahlung auftritt von der Geschwindigkeit $3 \cdot 10^9$ cm sec⁻¹, woraus sich ein Potential von 2400 Volt ergibt. Weiterhin werden Elektronen von verschiedener geringer Geschwindigkeit ausgesandt. (Le Radium 11. 230—34. Juni 1919. [15/7. 1914.] Paris, Faculté des sc., CURIE-Lab.)

Maurice Curie, *Wirkung der infraroten Strahlen auf die Phosphorescenz*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 272; C. 1921. III. 447). Die von dem Vf. beobachteten Auslöschungserscheinungen unter der Wrkg. der infraroten Strahlen sind bisher nur bei S-haltigen Verbb., bei diesen aber ausnahmslos, wiewohl in verschiedenem Grade, beobachtet werden. Dies würde in Übereinstimmung mit einer von IVES und LUCKISH (Astrophys. Journ. 34. 173) aufgestellten Theorie sein, die sich auf die Annahme gründet, daß die S-Atome unter der Wrkg. der infraroten Strahlen eine lebhaftere Bewegung ausführen, deren Folge ein häufigeres Zusammentreffen mit den bei der Erregung der Phosphorescenz momentan losgelösten Elektronen ist, wodurch eine Schwächung der Luminescenz eintritt. Vf. hat die Richtigkeit dieser Hypothese geprüft, indem er ein Bündel Röntgenstrahlen auf die Fläche 110 eines ZnS-Krystalls zunächst ohne und sodann mit Belichtung durch infrarote Strahlen fallen ließ. Da die Ebene 110 der Zinkblende nach den Unterss. von BRAGG S- und Zn-Atome enthält, so müßte sich eine lebhaftere Bewegung der ersteren in der Abnahme der Intensität der reflektierten Strahlung kundgeben. Eine solche wurde aber nie bemerkt, ebensowenig mit den Flächen 001 und 111 eines S-Krystalls. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 554—55. 3/10. 1921.*) BÖTTGER.

Maurice Curie, *Wirkung der roten und infraroten Strahlen auf die phosphoreszierenden Sulfide*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 554; vorst. Ref.) Nimmt man mit LENARD an, daß bei der Erregung eines Cu-haltigen ZnS aus dem Phosphorescenzentrum ein Elektron entweicht und die Emission des Phosphorescenzlichtes bei der Rückkehr des Elektrons in die Gleichgewichtslage erfolgt, so läßt sich die auslöschende Wrkg. der roten und ultraroten Strahlen so erklären, daß unter ihrem Einfluß der S ein Elektron verliert, das dem positiven Kern des Phosphorescenzentrums näher ist als das erste Elektron und daher an dessen Stelle tritt, wobei eine Strahlung von geringerer Frequenz, z. B. Ultrarot, ausgesandt wird. Die folgenden Beobachtungen stehen mit dieser Annahme im Einklang. Die Leitfähigkeit von Schwefel nimmt bei Belichtung mit einer 300-kerzigen Wolfram-Stickstofflampe außerordentlich zu; die Zunahme ist auch bei Einschaltung eines Rodfilters in den Strahlengang noch deutlich. Eine viel größere Leitfähigkeitszunahme erfährt unter dem Einfluß von rotem Licht ZnS, das tagelang im Dunkeln aufbewahrt worden ist. Die Leitfähigkeitszunahme des zur Phosphorescenz erregten ZnS ist von derselben Größenordnung wie die des nicht erregten. Die Theorie erklärt, daß die auslöschende Wrkg. nicht auf die roten Strahlen beschränkt ist, und daß im Beginn der Auslöschung eine Zunahme der Helligkeit eintreten kann. Die auslöschende Wrkg. gewisser Teile des Ultravioletts auf CaS kann durch lichtelektrische Wrkg. auf das Ca-Atom erklärt werden. Vf. hat ferner mit der früher beschriebenen Anordnung (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 272; C. 1921. III. 447) Cu-haltiges fluoreszierendes ZnO, verschiedene Flußspate und Ca-Wolframat im ultraroten Licht untersucht und keine Wrkg. beobachtet. Durch Röntgenstrahlen erregtes Ca-Wolframat scheint bei sehr intensiver Ultrarotbestrahlung eine geringe Helligkeitsabnahme zu erfahren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 550—53. 20/2. [13/2.]*)

RICHTER.

R. J. Strutt, *Leuchtende, im Lichtbogen erzeugte Dämpfe mit Anwendungen auf das Studium der Spektralserien und ihres Ursprungs*. Der Vf. erzeugte den Dampf in einer Bogenlampe, die aus einem kurzen Quarzrohr bestand, in dessen unterem Teil sich der Spiegel des geschmolzenen zu verdampfenden Metalls befand

und an dessen Oberteil eine durchbrochene Eisenkappe als Anode befestigt war, deren Öffnung die Dämpfe in einen geräumigen Rezipienten strömen ließ, in dem dauernd Kathodenstrahlvakuum aufrecht erhalten wurde. Zur Ermöglichung optischer Beobachtungen in der mit Metall sich beschlagenden Glocke wurde an eine Stelle innen an die Glaswand ein Metallrohr gebracht, dessen Öffnung auf die Lampe gerichtet war und welches die anliegende Stelle der Glaswand vor Metallbeschlag schützte. Der Vf. erzeugte in dieser Anordnung Flammen von Hg, As, K, Cd, Na, Zn, Mg, Ca, Sb, Tl, Bi, Pb, Ag, Cu. Die Metalle sind in der Reihenfolge ihrer Flüchtigkeit geordnet. Die beim Hg-Dampf bekannte Erscheinung, im Vakuum noch weit weg vom erzeugenden Lichtbogen zu leuchten, wurde auch bei den anderen Metallen gefunden. Die spektrale Beobachtung der Flammen zeigte, daß mit wachsendem Abstände des leuchtenden Dampfes von der Entladungsregion die Komponenten der Spektren in verschiedener Weise verschwinden. So verschwinden z. B. die beiden Nebenserien im Na-Spektrum gleichzeitig, die Hauptserie jedoch langsamer. Die zu einer und derselben Serie gehörigen Linien verschwinden stets gleichzeitig. In einigen Fällen gibt der leuchtende Dampf ein Bandenspektrum. Die Lichterechnungen bei den einzelnen Metallflammen werden ausführlich beschrieben. (Le Radium 11. 200—4. Mai 1919.) KYROPOULOS.

D. Coster, *Über die L-Serie des Spektrums der X-Strahlen.* (Vgl. Ztschr. f. Physik 4. 176; C. 1921. III. 756.) In ähnlicher Weise wie bei den früheren Unters. an den schwersten Elementen wurden Messungen an leichteren Elementen (Ta bis Rb) ausgeführt. Sie bestätigen im allgemeinen die in den früheren Arbeiten angestellten Betrachtungen und geben außerdem der BOHR'schen Theorie eine neue Stütze. Sie zeigen, daß die Messungen von HJALMAR sehr zuverlässig sind, obwohl von diesem einige weniger starke Linien nicht beobachtet, sondern den mit mehreren Fehlern behafteten älteren Messungen von FRIMAN entlehnt sind. Im einzelnen zeigen die Messungen des Vfs. eine Anzahl von Abweichungen von den Ergebnissen, die DAUVILLIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1350; C. 1922. III. 181) erhalten hat. Vf. gibt eine Zusammenstellung derselben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 378—79. 6/2. 1922.*) BÖTTGER.

G. Meyer, *Über die Molekularrefraktion einiger geschmolzener Salze und deren Dissoziationsgrad. Nach Versuchen von Heck.* Die untersuchten Stoffe (NaNO_3 , KNO_3 , NaOH und KOH) wurden in schalenförmigen Ag-Tiegeln, deren Boden als Spiegel dienende polierte Scheiben aus einer Au-Cu-, einer Au-Ag-Legierung und aus reinem Cu eingefügt waren, in einem elektrischen Ofen geschmolzen. Durch Autokollimation wurde der Neigungswinkel der Normale des Spiegels, der durch Vermittlung einer Schraube gegen den Horizont geneigt werden konnte, gegen die Vertikale, sowie der Winkel des einfallenden Strahls gegen die Vertikale gemessen, woraus der Brechungsquotient des geschmolzenen Salzes berechnet werden kann. Zur Best. der D. des geschmolzenen KOH und NaOH wurde in einer Messinghülse eine abgewogene Menge davon geschmolzen, alsdann eine Zeit lang auf der gewünschten Temp. gehalten und endlich durch Eintauchen der Hülse in k. W. abgeschreckt. Das Volumen des an der Oberfläche entstandenen tiefen Einzugskegels wurde mittels Paraffinöl gemessen, mit dem man ihn aus einer Burette füllte. Da sich das Volumen der erstarrten Schmelze aus ihrer D. ermitteln läßt, so kennt man auch dasjenige der fl. Schmelze, und aus ihm und ihrem Volumen folgt dann ihre D. Die Werte der Mol.-Refr. sind von der Temp. ($320\text{--}440^\circ$ beim NaNO_3 u. NaOH , $340\text{--}420^\circ$ beim KNO_3 , $380\text{--}440^\circ$ beim KOH) nahezu unabhängig. Ihre Mittelwerte sind beim NaNO_3 11,54, KNO_3 13,77, NaOH 5,77. Die beobachteten und die aus den Werten der Atomrefraktionen berechneten Werte der Molekularrefraktion liegen nahe beieinander. Beim NaNO_3 liegt der beobachtete Wert zwischen den beiden Werten, die sich aus der Atomrefraktion des ionisierten und

des nicht ionisierten Na berechnen. Vf. findet, daß der Dissoziationsgrad des geschmolzenen NaNO_3 , 0,617 ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 21–23. 1/1. 1922. [14/9.* 1921.] Freiburg i. B., Univ.)

BÖTTGER.

Harry Schmidt, *Über den Zusammenhang von innerer Reibung und chemischer Konstitution bei Gasen.* Aus der Formel der kinetischen Gastheorie für die innere Reibung η eines Gases leitet Vf. für den mittleren Querschnitt Q der molekularen Wirkungssphäre die Beziehung $Q = \kappa \cdot q = K \sqrt{M/\eta}$ ab, in der q der mittlere Querschnitt der Molekel, M das Mol.-Gew. u. K eine Konstante ist. Die Größe κ , welche das Verhältnis des Querschnittes der molekularen Wirkungssphäre zum Querschnitt der Molekel selbst darstellt, ist wahrscheinlich nicht ganz konstant. Nimmt man sie aber als konstant an, so ergibt sich für den mittleren Querschnitt der Molekel die Formel $q = k \sqrt{M/\eta}$, in der k eine neue Konstante ist. Vf. gibt nun ein Verf. an, um den Wert von q in einigen einfachen Fällen aus den Radien der die Molekel zusammensetzenden Atome zu berechnen, und vergleicht sie mit den nach der vorstehenden Formel berechneten Werten. Dabei ergibt sich für NO und HCl eine gute Übereinstimmung, während sie für CO_2 und noch weit weniger für C_2N_2 , als hinreichend gut bezeichnet werden kann. Die Gründe für diese Abweichungen werden diskutiert, und es wird unter Berücksichtigung der dabei hervortretenden Gesichtspunkte für eine Anzahl von Gasen die Größe des mittleren Molekelquerschnitts in drei zueinander senkrechten Hauptrichtungen berechnet. Der Mittelwert wird dann mit dem aus der oben stehenden Formel abgeleiteten Wert verglichen. Die Übereinstimmung ist auch bei Stoffen mit kompliziertem Molekelbau durchaus zufriedenstellend, und Vf. hält den Nachweis für erbracht, daß sich der für die Größe von η maßgebende mittlere Querschnitt der molekularen Wirkungssphäre bei gasförmigen Verbb. den Gesetzen fügt, die sich aus der chemischen Konst. durch geometrische Überlegung für den mittleren Querschnitt der Molekel ergeben. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 50–55. 1/1. 1922. [28/9. 1921.] Hamburg-Altona.)

BÖTTGER.

Irving Langmuir, *Chemische Reaktionen an Oberflächen.* (Chem. News. 123. 225–30. 28/10. 237–39. 4/11. 1921. — C. 1921. III. 1388.)

BUGGE.

K. A. Hofmann, *Zur Kenntnis der Sauerstoff-Wasserstoffkatalyse durch Platinmetalle und über die Potentiale der Kontakte bei Gegenwart wässriger Elektrolyte.* (Vgl. HOFMANN u. ZIPFEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 298; C. 1920. I. 725.) Bei wiederholter Katalyse wird eine mittlere Reaktionsgeschwindigkeit erreicht, die zwischen dem Maximum nach O_2 -Vorbeladung und dem Minimum nach H_2 -Vorbeladung liegt. — Unabhängig von der Rk. des Elektrolyten werden die mit Pt, Pd, Ir bedeckten Kontakte in Berührung mit dem Gasgemisch in dem der Vorausbeladung entgegengesetzten Sinne elektrisch umgestellt, und je schneller und vollständiger dies geschieht, um so stärker katalysiert der Kontakt die Wasserbildung. — Bei längerer Beladung mit H_2 , und insbesondere bei Pd mit O_2 , läßt die katalysierende Wrkg. nach; sie wird gesteigert durch wiederholten Wechsel der Beladung, durch wiederholte Knallgasbetätigung und durch wechselnde galvanische Polarisierung. Licht und mäßige Temperaturschwankungen sind jedenfalls weit weniger wirksam als die vorangenannten Faktoren. — Auf die Katalysenpotentiale wirken die H^+ - bzw. OH^- -Ionen des Elektrolyten mitbestimmend, indem bei saurer Rk. der H wirksamer ist als bei neutraler bzw. alkal. und umgekehrt der O. — Die mit Pt, Pd oder Ir bedeckten Oberflächen bewirken demnach die Wasserbildung aus O_2 u. H_2 vornehmlich in der Weise, daß der aktivierte H den O reduziert bzw. der aktivierte O den H oxydiert, u. zwar verläuft dieser Vorgang um so schneller, je schneller u. vollständiger die anfängliche Ladung des Kontakts umschlägt. — Die Vorausbeladung mit O_2 bzw. H_2 ist in der Weise wirksam,

daß diese adsorbierten Stoffe die Aufnahmefähigkeit des Kontakts für das zur Wasserbildung noch erforderliche andere Element erhöhen. — H_2O_2 oder ein ihm verwandtes Peroxydhydrid ist dabei niemals in bemerklicher Weise zugegen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 573–88. 11/2. [7/1.] Berlin, Techn. Hochschule.) SONN.

E. Abel, *Über Katalysatorbeeinflussung und spezifisch wirkende Katalysatoren. Schlußwort an die Herren Karl W. Rosenmund und Fritz Zetzsche.* (Vgl. ROSEN- MUND u. ZETSCHE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2885; C. 1922. I. 242) Nach Vf. haben ROSEN- MUND u. ZETSCHE seine Bemerkungen zu ihrer Arbeit nur recht flüchtig gelesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 322–23. 11/2. 1922. [15/12. 1921.] Wien, Techn. Hochschule.) SONN.

B. Anorganische Chemie.

Adolf Fürth, *Notiz über die Stärke der unterjodigen Säure.* Die Dissoziations- konstante der unterjodigen Säure wurde bei durchschnittlich 25° zu $(1,2 \text{ bis } 4,4) \times 10^{-11}$, also der Größenordnung nach zu 10^{-11} bestimmt. Die Säure ist somit 1000-mal schwächer als $HClO$ und sogar als das Phenol. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 57–58. 1/1. 1922. [9/11. 1921.] Wien, Techn. Hochsch.) BÖTTGER.

A. O. Rankine und C. J. Smith, *Über die Viscosität und die Molekular- dimensionen von gasförmigem Ammoniak, Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff.* Das bei den Verss. benutzte Viscosimeter ist bereits beschrieben worden (Proc. Royal Soc. London [Serie A] 84. 181; C. 1910. II. 1121). Da Vorverss. ergeben hatten, daß die untersuchten Gase beträchtliche Änderungen in der Oberflächen- spannung des Hg bewirken (vermutlich infolge der Änderung des Kontaktwinkels zwischen Hg und Glas), so wurde nach dem Vorgange von KUENEN und VISSER (Communications Phys. Lab. Leiden Nr. 138. 3, 1913) zunächst die Fallzeit des ges- amten Hg-Fadens im Viscosimeter, sodann diejenige des in zwei, endlich diejenige des in drei Teile geteilten Fadens beobachtet. Auf diese Weise ließ sich die wegen der Capillarität anzubringende Korrektur ermitteln. Die folgende Tabelle enthält die (mit 10^4 multiplizierten) Werte der Viscosität der genannten drei Gase, außerdem der atmosphärischen Luft bei den Versuchstemp. 15° und 100° in cgs-Einheiten. Die für 0° angegebenen Werte sind nicht direkt beobachtet, sondern mittels der SUTHERLANDSchen Gleichung berechnet. Die letzte Spalte enthält die Werte der SUTHERLANDSchen Konstante C. Beim NH_3 erwies sich das Viscosimeter zur Messung der Viscosität bei gewöhnlicher Temp. als ungeeignet. Daher konnte bei diesem Gas die Messung nur bei 100° ausgeführt werden. Zur Ermittlung des Wertes von C dienten die von VOGEL (Diss. Berlin 1914) und von THOMSEN (Ann. d. Physik 36. 825) ausgeführten Messungen der Viscosität bei 0° . Ihr Mittelwert ist in der Tabelle in Klammern angegeben:

Gas	$15,0^\circ$	100°	$0,0^\circ$	C.
Luft	1,799	2,191	1,724	117
NH_3	—	1,303	(0,943)	(370)
PH_3	1,129	1,450	1,070	290
AsH_3	1,552	1,997	1,470	300.

Mittels der CHAPMANSchen Formel (Philosoph. Transactions A. 216. 347) berechnen Vf. auf Grund dieser Werte die Größe von $\pi \sigma^3$, wo σ der Radius der als elastische Kugel betrachteten Molekel ist. $\pi \sigma^3 = \bar{A}$ kann, wie früher gezeigt worden ist (Proc. Royal Soc. London [Serie A] 98. 360; C. 1921. III. 1314), als der Mittel- wert der Fläche angesehen werden, die bei den Zusammenstößen der Molekeln in Betracht kommt. Die für \bar{A} berechneten Werte sind in der nachstehenden Tabelle für die drei untersuchten Gase verzeichnet und mit denjenigen für Ne, A und Kr verglichen, da nach der LEWIS-LANGMUIRSchen Theorie (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 868; C. 1919. III. 360) einfache Beziehungen zu erwarten sind:

Gas	$\bar{A} = \pi \sigma^2$	Gas	$\bar{A} = \pi \sigma^2$	Differenz
NH ₃	0,640 × 10 ⁻¹⁵ ccm	Ne	0,417 × 10 ⁻¹⁵ ccm	0,223
PH ₃	0,911 × 10 ⁻¹⁵ ccm	A.	0,648 × 10 ⁻¹⁵ ccm	0,263
AsH ₃	0,985 × 10 ⁻¹⁵ ccm	Kr	0,757 × 10 ⁻¹⁵ ccm	0,228.

Die für Ne und Kr angegebenen Werte weichen von den früher (Proc. Royal Soc. London [Serie A] 98. 360; C. 1921. III. 1314) für diese Gase mitgeteilten ab; dies rührt von der von den Vf. wegen der Capillarität des Hg-Fadens inzwischen angebrachten Korrektur her, durch die auch die SUTHERLANDSche Konstante andere Werte (69 beim Ne, 211 beim Kr, 283 beim X, bei letzterem Gas ist der korrigierte Wert von $\bar{A} = 0,915$) erhält. Die Zahlen der letzten Spalte der 2. Tabelle zeigen, daß der Zuwachs, den \bar{A} beim Übergang vom Ne zum NH₃, ferner vom A zum PH₃, endlich vom Kr zum AsH₃ erfährt, nahezu gleich groß ist. (Philos. Magazine [6] 42. 601—14. Nov. [17/6.] 1921. Imperial College of Science and Technology.)

BÖTTGER.

A. O. Rankine und C. J. Smith, *Über die Viscositäten und Molekularabmessungen von Methan, Schwefelwasserstoff und Cyan.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 42. 601; vorst. Ref.) Die obere Tabelle enthält die Versuchsergebnisse, und zwar sind in ihrer 2. und 3. Spalte die durch Beobachtung gefundenen (mit 10⁴ multiplizierten) Werte der Viscosität der in der 1. Spalte genannten Gase bei den an der Spitze stehenden Temp. (in cgs-Einheiten) mitgeteilt, während die in der 4. Spalte stehenden, für 0° geltenden Zahlen durch Anwendung der SUTHERLANDSchen Formel berechnet sind. Die 5. Spalte enthält die Werte der SUTHERLANDSchen Konstanten, die 6. die Mittelwerte der für die Zusammenstöße der Molekeln in Betracht kommenden Molekülquerschnitte.

	17°	100°	0°	C	\bar{A}
CH ₄	1,094	1,363	1,035	198	0,772 × 10 ⁻¹⁶ qcm
H ₂ S	1,251	1,610	1,175	331	0,773 × 10 ⁻¹⁵ qcm
CN ₂	0,995	1,281	0,935	330	1,21 × 10 ⁻¹⁵ qcm

Der früher beim Cyangas für \bar{A} angegebene Wert (1,31 × 10⁻¹⁵ qcm) ist weniger zuverlässig als der obenstehende (1,21 × 10⁻¹⁵ qcm). Die Folgerung, daß die Cyangasmolekel denselben mittleren Kollisionsquerschnitt hat wie die Brommolekel (1,28 × 10⁻¹⁵ qcm), bleibt auch bei Annahme des neuen Wertes für \bar{A} bestehen. (Philos. Magazine [6] 42. 615—20. November [27/7.] 1921. Imperial College of Science and Technology.)

BÖTTGER

Alfons Klemenc, *Das Verhalten einer unangreifbaren Elektrode in dem zum Gleichgewicht führenden Vorgang 3HNO₂ ⇌ 2NO + HNO₃ + H₂O.* (Vgl. PICK, Ztschr. f. Elektrochem. 27. 369; C. 1921. III. 928.) Zurückweisung der l. c. geübten Kritik. Die Zus. der Gleichgewichtssäure wurde analytisch bestimmt u. aus ihr die Leitfähigkeit berechnet, die mit der experimentell gefundenen nicht übereinstimmt, weil die Leitfähigkeit durch den Nichtelektrolyten NO vermindert wird. Die Nichtkonstanz der Normalpotentiale zeigt, daß bei dem untersuchten Gleichgewicht keine einfachen Verhältnisse vorliegen. Die Verss. sind bei NO-Drucken meist unterhalb 1 Atmosphäre ausgeführt; die angegebene Konz. an NO ist also eine „aktuelle“ Konz. u. nicht die „insgesamt gel. Menge“. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 55—56. 1/11. 1922. [23/10. 1921.] Wien, Univ.)

BÖTTGER.

H. Pick, *Bemerkung zu der vorstehenden Notiz.* (Vgl. KLEMENC, Ztschr. f. Elektrochem. 28. 55; vorst. Ref.) Wenn es sich bei dem Vorgang 3HNO₂ ⇌ HNO₃ + 2NO + H₂O um ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht handelt, so können analytische Feststellungen wenig nützen, für die auch nicht angegeben wird, auf welche Weise sie gefunden wurden. Die Verminderung der Leitfähigkeit der HNO₂ durch gel. NO ist so groß, daß man sie nicht mit der durch Nichtelektrolyte hervorgerufenen Leitfähigkeitsverminderung in Parallele stellen kann. Die Menge des

in HNO_3 gel. NO betrug bei den Verss. von KLEMENC bis zum 41-fachen des Betrages in reinem W. Es ist deshalb unmöglich, daß diese ungeheure Abweichung von der n. Verteilung des NO zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase als Einfluß des Mediums gedeutet werden kann. Vielmehr ist die Hauptmenge des NO chemisch umgesetzt, und die „aktuelle Konz.“ darf nicht in das Konzentrationsglied der NERNSTschen Formel eingesetzt werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 56—57. 1/1. 1922. [Sept. 1921.] Berlin-Dahlem.)

BÖTTGER.

E. Liebreich, *Über den Einfluß von Chloriden auf die Zersetzungsspannungskurve der Chromsäure.* (Ztschr. f. Elektrochemie 27. 94; C. 1921. III. 276.) Die dünnen auf der Kathode entstehenden Oxyd- oder Hydroxydschichten, welche die Ursache für die bei der Elektrolyse von CrO_3 auftretenden periodischen Erscheinungen bilden, sind kolloidaler Natur. Die Reduktionsprodd. werden infolge ihrer positiven Ladung von der Kathode angezogen und lagern sich dort ab. Mit wachsender Stromstärke erfahren sie eine weitere Red. bis zum metallischen Cr. Der Zusatz von Chloriden zum Elektrolyten macht die kathodischen Schichten infolge der Ausflockung unzusammenhängend und bringt diejenigen Stromstärke-spannungskurven, welche den kolloidalen Abscheidungsprodd. entsprechen, mehr u. mehr zum Verschwinden. Zusatz von NaCl oder KCl, die beide dieselbe Wrkg. ausüben, zu der Lsg. der CrO_3 rief tatsächlich eine Verschiebung der Kurventeile, aus denen die Zersetzungsspannungskurve der CrO_3 besteht, relativ zueinander hervor. Ähnlich wirkte der Zusatz von HCl. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 452—55. 1/10. [24/7.] 1921. Berlin, Physik. Inst. d. Univ.)

BÖTTGER.

Jane Bonnell und Edgar Philip Perman, *Die Farbe von Eisenalaun.* Die farbige Form von *Eisenammoniumalaun* ist die reine Form des Salzes. Die farblosen Krystalle enthalten $\text{Fe}(\text{OH})_3$, wahrscheinlich in kolloidaler Form. Einfaches Kochen einer Alaunlsg. genügt, damit so viel $\text{Fe}(\text{OH})_3$, als zur Neutralisation der Farbe nötig ist, durch Hydrolyse sich bildet. Aus stark sauren Lsgg., wo keine Hydrolyse stattfindet, erhält man die farbige Form. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1994—97. Dez. [19/10.] 1921. Cardiff, Univ.)

SONN.

Pierre Jolibois und Robert Bossuet, *Beziehungen zwischen den verschiedenen Uranoxyden.* Die Beständigkeitsgebiete der verschiedenen Uranoxyde wurden mittels der von den Vf. ausgearbeiteten photographischen Registriermethode festgestellt. Das Oxyd UO_3 , durch Calcinieren von Uranyl nitrat bei 500° dargestellt, beginnt bei 502° mit hinreichender Geschwindigkeit in U_3O_8 zu zerfallen. Das Oxyd UO_2 , durch Red. von U_3O_8 mittels H_2 bei hoher Temp. gewonnen, erfährt eine rasche Oxydation in einem bei 185° beginnenden, sehr eng begrenzten Temperaturintervall zu U_3O_8 , ohne daß eine Zwischenphase entsteht. Die Reduktion des durch Calcinieren von Uranyl nitrat bei 800° dargestellten Oxyds U_3O_8 durch H_2 wurde so vorgenommen, daß das entstandene W. beständig durch P_2O_5 entfernt wurde. Die Reduktionskurve (Temp. als Abszissen, Druck des H_2 als Ordinaten) beginnt bei 625° und endet bei 650° . Bis 1000° ist keine andere Rk. wahrnehmbar. Das entstandene Prod. ist UO_2 , so daß auch hieraus die Nichtexistenz eines Zwischenprod. zwischen UO_2 und U_3O_8 folgt. Bei der Unters. der *Dissoziation des Oxyds U_3O_8* wurden ähnliche Zahlen gefunden, wie sie COLANI (Ann. Chim. et Phys. [8] 12. 77; C. 1907. II. 1772) erhalten hat. Die Wiederaufnahme des in Freiheit gesetzten O_2 erfolgt so langsam, daß praktisch die Kurven für die Entw. und für die Absorption des O_2 nicht zusammenfallen. Bei 1000° verliert U_3O_8 im Vakuum eine geringe Menge O. Um es ohne Mitwirkung des H_2 in das Oxyd UO_2 umzuwandeln, muß man es im Vakuum auf 2000° erhitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 386—88. 6/2. 1922.*)

BÖTTGER.

T. Barratt und A. B. Wood, *Die Flüchtigkeit des aktiven Thoriumnieder-schlages.* Die Vf. haben Verss. zur Trennung der ThC durch Verdampfung der

Endglieder der Serie des akt. Th-Niederschlag auszuführen, indem sie die Aktivität der α - und β -Strahlung maßen. Der akt. Nd. wurde auf einem Pt-Blech erzeugt, im elektrischen Ofen auf verschiedene Temp. erhitzt und vor, sowie nach Erhitzen die Aktivität, resp. deren Verlauf, gemessen. Die Messungen mit Hilfe der α -Strahlen ergaben, daß ThB und ThC bei 750° sich zu verflüchtigen beginnen und die Verflüchtigung bei 1200° vollständig ist. Bei ThC sprechen die Verdampfungserscheinungen dafür, daß sich bis 900° ein Prod. verflüchtigt, oberhalb davon ein zweites. Die Aktivitätsmessungen mit β -Strahlen nach Erhitzen ergaben Anwachsen der Aktivität, Durchgang durch ein Maximum (ThD) u. Abnahme mit einer Periode, die etwas größer ist als die des ThC. Die β -Aktivität des ThC verflüchtigt sich nicht unterhalb 900°. Eine Trennung von ThB u. ThC durch Verdampfung innerhalb des Temp.-Intervalls von 750—1200° erscheint nach den Befunden der Vf. unmöglich. Sie geben ein Umwandlungsschema für Th an, welches den Ergebnissen ihrer Messungen Rechnung trägt. (Le Radium 11. 198—99. Mai 1919. Woolwich, Polytechnikum.)

KYROPOULOS.

Frederick Soddy, *Das Atomvolumen der Isotopen*. Zur Frage, wie weit die Atomvolumina verschiedener Bleiarten übereinstimmen, wird auf Grund des bekannten Materials folgende Tabelle zusammengestellt:

Bleiart	At.-Gew.	D. ²⁰	Atomvolum	Abw. v. Mittel
Gewöhnliches Blei . . .	207,199	11,3465	18,2619	+0,0009
Thorit von Ceylon . . .	207,694	11,3760	18,2572	-0,0038
	207,77	—	18,2639	+0,0029
			Mittel: 18,2610	
Gewöhnliches Blei . . .	207,20	11,337	18,2765	-0,0026
Uranerz von Australien .	206,34	11,288	18,2796	+0,0005
Cleveit von Norwegen . .	206,085	11,273	18,2813	+0,0022
			Mittel: 18,2791	

Die Abweichungen im Atomvolum sind also außerordentlich klein u. vor allem nicht systematisch. Es erscheint berechtigt anzunehmen, daß die Atomvolumina sich um weniger als $\frac{3}{10,000}$, die Atomradien um weniger als $\frac{1}{10,000}$ voneinander unterscheiden. (Nature 107. 41—42; Physik. Ber. 3. 14. Ref. KOSSEL.) PRÜCKE.

Franz Skaupy, *Über den gegenwärtigen Stand der Frage nach dem Molekularzustand in Quecksilber gelöster Metalle*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 21. 597; C. 1921. I. 721.) Vf. bespricht die Gründe, durch die möglicherweise die bei konzentrierteren Lsgg. von Metallen in Hg beobachteten Abweichungen von den einfachen Gesetzen verd. Lsgg. erklärt werden können, und erörtert besonders eingehend den von ihm schon früher (l. c.) betonten Einfluß der Elektronenspaltung des Lösungsm. wie des gel. Stoffs. Er schließt sich der von NERNST gemachten Annahme an, daß die Elektronen in den fl. Metallen den Zustand eines entarteten Gases besitzen. Eingehender werden einige neuere Arbeiten, namentlich von amerikanischen Forschern, besprochen, und es wird ausgeführt, daß die von TH. W. RICHARDS aus Messungen der EK. von Konzentrationsketten (Ztschr. f. physik. Ch. 72 165; C. 1910. I. 2069) hergeleitete Folgerung, die gel. Metalle seien einatomig und folgten genau den Gesetzen der idealen Gase, durchaus nicht notwendigerweise gegen eine Elektronenspaltung spricht, da die Dissoziation des gel. Metalls diejenige des Lösungsm., mit dem es ein Ion (das Elektron) gemeinsam hat, zurückdrängen muß, so daß eine Kompensation eintreten kann. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 23—27. 1/1. 1921. [14/9. 1920.*] Jena.)

BÖTTGER.

Léon Guillet und Jean Cournot, *Über die Änderung der mechanischen Eigenschaften der Metalle und der Legierungen bei tiefen Temperaturen*. Bei einer Anzahl

von Metallen und von Legierungen (angelassenes Elektrolyteisen, angelassener weicher, halbharter, harter Stahl, Nickel- und Nickelchromstahl, Ferronickel, Co, Cu, Messing, Al, Duraluminium, Legierung Al-Zn und Al-Zn-Pb) wurde bei $+20^{\circ}$, -20° , -80° und -190° die Härte und die Elastizität (résilience) gemessen, wobei sich folgende Tatsachen ergaben. Die Härte nimmt mit sinkender Temp. zu. Die Sprödigkeit bei tiefen Temp. ist eine charakteristische Eigenschaft des Ferrits, da die Elastizität mit der Temperatur um so rascher abnimmt, je größer der Gehalt an Ferrit ist. Ni u. Cu bewirken dagegen keine Sprödigkeit, und das Al scheint sogar eine sehr geringe Zunahme der Elastizität herbeizuführen. Reiner Austenit mit hinreichendem Ni Gehalt ist bei tiefen Temperaturen nicht spröde. Die Ni-haltigen perlitischen Spezialstähle sind bei tiefen Temp. ebenfalls sehr spröde. Zusatz von Ni verzögert die Abnahme der Sprödigkeit mit der Temp. Wurden die Hüttenerzeugnisse 16 Stdn. lang in fl. Luft abgekühlt und alsdann 24 Stdn. lang auf $+20^{\circ}$ erwärmt, so zeigten sie wieder ihr n. Verh. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 384—86. 6/2.* 1922.)

BÖTTGER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Axmann, Radium und Edelsteine. Die Radiumstrahlen erregen besonders im Diamanten Fluorescenz, diese aber auch in anderen Mineralien, denen sie oft zugleich Färbung erteilen, indem sie das Gefüge verändern. Gewöhnliches Glas wird bei stundenlanger Radiumbestrahlung violett, braun bis schwarz. Alkal. Salze färben sich verschieden. Durchsichtiger Quarz verwandelt sich in Rauchquarz. Farbloser Topas wird orangegeb. BECQUEREL, CROOKES u. MIETHE führten diese Unters. durch, die sich auch auf Corundarten (Saphir, Rubin), Smaragd, Topas und Turmalin erstreckten. Erhitzen auf Temp. von $150-500^{\circ}$ hebt mitunter die erzielte Färbung wieder auf. (Umschau 26. 56—57. 22/1. Erfurt.) MOYE.

Hans Höfer von Helmhalt, Die Entstehung des Torfes und der Kohle. Die Verrottung ist als Zersetzungsprozeß das Mittelglied zwischen Vermoderung (bei ungenügendem Luftzutritt) und Fäulnis (im W. bei vollständigem O_2 -Abschluß). Bei Vermoderung verarmt der Gehalt an Cellulose sehr rasch, während jener der alkal. Huminsäuren fast in gleichem Maße ansteigt. Die das Lignin kennzeichnende Methoxylgruppe hat sich verdoppelt; das Lignin ist also gegen Vermoderung ganz bedeutend widerstandsfähiger als die Cellulose. In der darauffolgenden Verrottungsphase sind das Lignin und die Huminsäuren nebst dem Bitumen fast ausschließlich der Gegenstand der Metamorphose. Dieser Verrottungs- oder Humifizierungsprozeß ist als eine langsam verlaufende Anhydrierung unter teilweiser Oxydation aufzufassen. Bei weiter fortschreitender Umwandlung büßt dann der Torf seine Struktur immer mehr ein und geht in das Braunkohlestadium über, innerhalb dessen sich der Rest der Huminsäuren durch Oxydation und W.-Austritt in das in Alkalien unl. Humin, nun der wesentliche Teil der Kohle, allmählich verwandelt; auch der Ligninrest wird ganz abgebaut. Das Humin wird schon in diesem Stadium durch Oxydation teilweise umgewandelt, carbonisiert. Sind diese Prozesse beendet, so ist die Braunkohle in das Schwarzkohlestadium eingetreten; die Umwandlung des Humins setzt sich fort, die Rk. auf Lignin versagt. Die Kohle verliert allmählich ihren Gehalt an H und O fast ganz; der C reichert sich im Anthrazit auf etwa 95% an. — Die Kohlunswärme, d. i. der Wärmeüberschuß des Flözes gegenüber der seiner Tiefenlage entsprechenden Erdwärme, beträgt im westlichen Braunkohlenrevier Böhmens 11,34°, im Ostrevier 16,35°. Die durch den Kohlungsprozeß entstandene Kohlunswärme nimmt mit der Tiefe zu, und zwar im Westrevier für je 100 m Tiefe um 5,61°, im Ostrevier um 1,28 bis 19,8°. Die jüngsten obercarbonen Flöze des Ostrau-Krakauer Steinkohlengebietes besitzen nur noch hier und da etwas Kohlunswärme; bei den tieferen scheint die Kohlun fast

still zu stehen. — Beim Torfkohlungsprozeß entwickeln sich CO_2 , H_2O und CH_4 . Das CO_2 wird z. T. zur Zers. der unorganischen Bestandteile (Carbonate und Silicate) verwendet, die als Bicarbonate entführt werden. Das CH_4 kann auch dem Bitumen entstammen. Beschleunigt wird der Torfkohlungsprozeß durch Druck, und zwar weniger durch den statischen Druck des Hangenden als vielmehr den dynamischen der Dislokationen, ferner durch Wärme (Erdwärme, Kohlunswärme, dynamische und lokale Wärme). Die Wrkg. der Zeit wird als geologische Potenz oft überschätzt. Wie gering diese sein kann, zeigt das Braunkohlenv. im Untercarbon (zwischen Devon und Bergkalk) im Moskauer Becken ($\text{C} = 62,63-76,56\%$, $\text{H} = 6,62-8,75$, $\text{O} + \text{N} = 30,75-14,69\%$). — Nach MARCUSSON enthält Huminsäure einen polymerisierten peri-Difuranring, während FISCHER und SCHRADER ihr aromatische Struktur zusprechen. (Naturwissenschaften 10. 113—16. 3/2. Wien.) RO.

W. J. Crozier, *Über die Alkalinität des Meerwassers in Lagunen bei Bermuda*. Innerhalb der Meerengen ist das W. weniger alkal. als das Außenwasser über den Riffen, dieses wieder weniger als das offene Meer. Man soll danach ein Kalklösungsvermögen des W. innerhalb der Lagunen annehmen dürfen. (Amer. Naturalist 54. 88—91. 1920. Bermuda, Stat. f. research. Chicago, Univ. of Illinois; Ber. ges. Physiol. 11. 5. Ref. MICHAELIS.) SPIEGEL.

E. T. Allen, *Der Vulkanismus von der chemischen Seite betrachtet mit einer Sammlung von Analysen vulkanischer Gase*. Die eigentlichen vulkanischen Gase können rückwärts verfolgt werden bis zu den Urgesteinen. Wasser ist wahrscheinlich der wichtigste Bestandteil. Die ursprünglichen Gase ändern im allgemeinen ihre Zus. bis zu dem Zeitpunkt ihrer Sammlung; in einigen Fällen verlieren sie wahrscheinlich einen Teil der stark sauren Gase, meistens werden sie durch Dampf von Oberflächenwasser u. durch atmosphärische Gase verd. In einigen vulkanischen Emanationen deuten die Beziehungen zwischen den inerten Gasen auf atmosphärischen Ursprung dieser besonderen Bestandteile; in anderen müssen die inerten Bestandteile entweder aus großer Tiefe stammen, oder ihre ursprünglich atmosphärische Beziehung hat sich durch selektive Löslichkeit im Magma verändert. Die Gesetze von DEVILLE (Bl. Soc. Geol. France [2] 13. 606) über die Veränderung in der Zers. vulkanischer Gase mit der Entfernung vom Eruptionszentrum oder mit der verstrichenen Zeit werden nicht durch die große Zahl der Unterss. gestützt. Es ist augenscheinlich, daß eine mehr oder weniger plötzliche Gasentw. aus dem Magma während der Krystallisation erfolgt, aber es bedarf weiterer Beweise. Chemische Energie aus Gleichgewichtsveränderungen mag einen beträchtlichen Einfluß auf die Dauer einer Eruption haben, vermag aber nicht vulkanische Tätigkeit auszulösen. Oberflächenverdampfung ist in besonderen Augenblicken wahrscheinlich ein wichtiger Faktor bei der Temperaturentw. Sekundäre, vulkanische Explosionen von großer Heftigkeit werden zweifellos hervorgebracht durch den Zutritt von Oberflächenwasser zu h. vulkanischen Ausstoßungen. Die primären Explosionen sind die Ergebnisse vom Druck magmatischer Gase, nicht das Resultat chemischer Rkk. — In einer Tabelle sind die Untersuchungsbefunde vulkanischer Gase zusammengestellt. Vf. und E. G. Zies fanden in Fumarolgasen N und Ar in fast dem gleichen Verhältnis wie in der Luft. Der mittlere Gehalt von Argon in dem inerten Gas betrug 1,25%, während er in der Luft 1,18% beträgt; hieraus schließen die Vf., daß diese Gase zusammen mit dem Sauerstoff der Luft in die Fumarolen gelangt sind. Der Sauerstoff ist durch chemische Rkk. verbraucht worden, während N u. Ar in ihrem ursprünglichen Mengenverhältnis zurückblieben. (Journ. Franklin Inst. 193. 29—80. Januar 1922. [1/12. 1921.] Washington.) JUNG.

D. Organische Chemie.

Dalziel Llewellyn Hammick und John Mylne Mullaly, *Der Dimorphismus von Kaliumäthylsulfat*. Vff. fanden den Übergangspunkt bei 51,8°. — Die eutektischen Punkte lagen bei $-12,9^\circ$ (α) und $-15,2^\circ$ (β). (Journ. Chem. Soc. London 119. 1802—6. Nov. [30/8.] 1921. Oxford, DYSON FERRIES Lab. u. BALLIOT College Lab.) SONN.

Erich Schmidt und Rudolf Wilkendorf, *Zur Kenntnis der Nitro- und Aminoglykole*. II. Mitt. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 389; C. 1919. III. 125.) Als Ausgangsmaterial für die Synthese von 3-Nitro- bzw. 3-Aminopentandiol-(2,4) diente 1-Nitropropanol-2, dessen Na-Verb. durch Behandlung mit Cl in 1-Chlor-1-nitropropanol-2 übergeht. Diese Verb. wurde mit Acetaldehyd zum 3-Chlor-3-nitropentandiol-(2,4) (I) kondensiert; durch katalytische Red. bei Ggw. von Pyridin erhielt man das 3-Nitropentandiol-2,4, das abermals — nunmehr unter Zusatz von Oxalsäure — hydriert, das 3-Aminopentandiol-(2,4) (II) lieferte. — β -Nitrotrimethylenglykol wurde durch Red. von β -Chlor- β -nitrotrimethylenglykol erhalten:



Versuche. β -Chlor- β -nitrotrimethylenglykol, 2-Chlor-2-nitropropanol-(1,3), $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{NCl}$. Aus Natrium- β -nitrotrimethylenglykol — in Ä. suspendiert — u. Cl_2 . Prismen, F. 115—116°, nachdem einige Grade zuvor Erweichen eingetreten ist. — Ll. in W., Ä., A., Essigester, schwerer in Toluol, swl. in Chlf., CCl_4 u. Bzl. — 0,0'-Dibenzoyl- β -chlor- β -nitrotrimethylenglykol, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{NCl}$. Mit Benzoylchlorid in Chinolinlsg. — Aus A. krystallisiert, F. 114—115°. — 1-Chlor-1-nitropropanol-(2), $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{NCl}$. Farblose Fl., die sich nach längerem Aufbewahren schwach gelb färbt. Kp.₁₁ 91—92°. — 3-Chlor-3-nitropentandiol-(2,4), $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NCl}$ (I). Zu der Lsg. von 20 g frisch dest. Acetaldehyd in 20 ccm W. gibt man 42 g Chlornitropropanol und wss. KOH bis zur alkal. Rk. (Lackmuspapier). — Zähfl. Öl, Kp._{0,8} 109 bis 112°. Aus Chlf. + CCl_4 (1:1) Nadeln, F. 118—119°. Ll. in W., Ä., Essigester u. Ä., weniger in Chlf. u. wl. in CCl_4 . — 0,0'-Dibenzoyl-3-chlor-3-nitropentandiol-(2,4), $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{NCl}$. In Pyridinlsg. Aus A. krystallisiert, F. 115—116°. — 3-Nitropentandiol-(2,4), $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$. Bei Ggw. von palladiertem BaSO_4 mit H₂ geschüttelt. Zähfl. Öl, Kp._{0,8} 109—110°. Ll. in W., Ä. u. Essigester. Aus sd. Chlf. krystallisiert, F. 68—69°, nachdem einige Grade zuvor Erweichen eingetreten. — Oxalat des 3-Aminopentandiols-(2,4), $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_2$. Aus W. auf Zusatz von Aceton gefällt oder aus gewöhnlichem A. krystallisiert, F. 178—179°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 316—22. 11/2. 1922. [[12/12. 1921.] Berlin, Chem. u. Pharm. Inst. d. Univ.) SONN.

J. Klimont, *Zur Chemie und Physik der Triglyceride und des Glycerins*. Bei den Anomalien der FF. der Triglyceride (vgl. GRÜN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 273; C. 1921. I. 611) dürfte die Dimorphie des Glycerins eine Rolle spielen, da die Anomalien nur bei den Glyceriden, nicht bei Methyl- und Äthylestern zu beobachten ist. (Österr. Chem.-Ztg. 25. 22—23. 15/2.) JUNG.

George Joseph Burrows, *Die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Methylacetat durch Salzsäure in Lösungen, die Rohrzucker enthalten*. Die Ggw. von Rohrzucker steigert die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Methylacetat, u. zwar wird die Wrkg. des Zusatzes etwas größer bei abnehmender Konz. der HCl. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1798—1802. Nov. [16/9.] 1921. Sidney, Univ.) SONN.

Alexander Kiesel, *Zur Frage über das Vorkommen von Ornithin in Pflanzen*. Vff. studierte an Lsgg. von reinem Ornithin, von welchen Faktoren (Konz. des Ornithins, Dauer des Ausscheidens der Phosphorwolframsäuremenge, H_2SO_4 -Konz.) die Fällung dieser Base durch Phosphorwolframsäure abhängig ist. Nach den tabellarisch zusammengestellten Resultaten erweisen sich folgende Bedingungen für

die Ornithinausfällung als optimal. Möglichst konz. Lsgg. des Ornithins. Großer Überschuß von Phosphorwolframsäure, wobei man keine Lsg. des gefällten Ornithins im Reagenzüberschuß zu befürchten hat. Möglichst neutrale Rk. vor der Fällung. Auswaschen der Fällungen nicht mit 5%ig. Schwefelsäure, sondern mit Phosphorwolframsäure oder wenigstens einer Mischung beider Säuren. Nicht zu beeiltes Abfiltrieren der Phosphorwolframsäurefällung, da die Fällung nur langsam zustande kommt. Es wird als möglich erachtet, daß das Ornithin bis jetzt nur wegen ungünstiger Fällungsbedingungen im pflanzlichen Material nicht nachgewiesen werden konnte. Die Fällbarkeit des Ornithins durch Silicowolframsäure erwies sich als sehr gering. Fügt man Natriumwolframat zu einer Ornithinlsg., so fällt das Ornithin mit der Wolframsäure beim Ansäuern mit H_2SO_4 aus. Die Fällung ist ziemlich weitgehend, jedoch nicht vollständig, kann sich aber unter bestimmten Bedingungen vorteilhafter erweisen als die Fällung mit Phosphorwolframsäure. Mit Phosphormolybdänsäure wird nur in neutraler Lsg. ein Nd. erzeugt, der beim Ansäuern gel. wird. Mit STANEKschem Reagenz fällt nur wenig klebriger Nd. Mit $KBiJ_4$ unvollständige Fällung, mit $KHgJ_3$ in neutraler Lsg. kein Nd., beim Ansäuern leichte Trübung. Mit $CdCl_2$ kein Nd. Das Ornithin wurde aus Arginin durch Einw. von Arginase aus Kalbsleber oder Weizenkeimen dargestellt und nach Abtrennung des Arginins mit $AgNO_3 + BaOH_2$ über Phosphorwolframat in das Carbonat verwandelt. Letzteres krystallisiert bei Zugabe von A. zur konz. wss. Lsg. Acetat, F. 161°. Vom krystallisierten Ornithinphosphorwolframat lösen sich in 100 ccm W. 0,0485, in 100 ccm W. + 5% H_2SO_4 0,0631, in 100 ccm W. + 5% H_2SO_4 + 5% Phosphorwolframsäure 0,0329, in 100 ccm W. + 5% Phosphorwolframsäure 0,0188. (Ztschr. f. physiol. Ch. 118. 254—66. 25/1. 1922. [29/10. 1921.] Moskau, Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

W. Marckwald und F. Struwe, *Über einige Guanidoniumsalze*. Chlorate und Perchlorate gewisser Basen der Harnstoffgruppe, besonders des Guanidoniums sind nach MARCKWALD sehr wirksame Sprengstoffe (vgl. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, D. R. P. 309297—98; C. 1921. IV. 926. 1047). — Guanidoniumchlorat, $CN_2H_5, HClO_3$, aus Guanidoniumsulfat mit Bariumchlorat, weiße ll. Krystalle. F. 98—100°, wenig schlagempfindlich, an Sprengwrkg. der Pikrinsäure gleich, ist als Sprengstoff aber weniger geeignet, weil nicht genügend lagerbeständig. (Die Angabe der Darst. durch Schmelzen von Dicyandiamid u. NH_4ClO_3 [C. MANUELLI und L. BERNARDINI, E. P. 155627; C. 1921. II. 677] kann nicht richtig sein, da NH_4ClO_3 bei 100° explodiert.) — Perchlorat, $CN_2H_5, HClO_4$, aus Guanidoniumsalzen mit Perchloraten oder beim Schmelzen äquivalenter Mengen Dicyandiamid mit NH_4ClO_4 bei 160°. L. bei 0° in achtfacher, bei 50° in der gleichen Menge W. F. ca. 250°. Stoßempfindlichkeit und Sprengwrkg. etwa gleich der des Chlorats. Gibt in A. mit äquivalenter Menge KOH, Filtrieren und Einengen im Vakuum bei 30—35° freies Guanidin, erstarrt nach wochenlangem Stehen über P_2O_5 zu einem Krystallbrei. Auf Ton weiße, äußerst zerfließliche Krystalle, die kaum W. enthalten. (Nach MATIGNON, Ann. Chim. et Phys. [6] 28. 88; C. 93. I. 344 enthält festes Guanidin $\frac{1}{2}$ Mol. W.) F. unscharf ca. 50°, erstarrt über freier Flamme unter B. von Melamin. In wss. Lsg. stark alkal. Rk. unter B. von Guanidoniumhydroxyd. Dieses gehört zu den starken Basen entsprechend OSTWALD (Journ. f. prakt. Ch. 33. 367 u. MORELL u. BELLARS, Journ. Chem. Soc. London 91. 1013; C. 1907. II. 532) entgegen VELEY (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 147; Journ. Chem. Soc. London 93. 652; C. 1907. I. 63. 1908. I. 2148) u. dem auf dessen Angabe zurückzuführenden Wert für die Dissoziationskonstante in den LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTHschen Tabellen. Demzufolge läßt sich Guanidin nicht nur mit Methylorange, sondern auch mit Phenolphthalein als Indicator scharf titrieren. Es ist in wss. Lsg. beständig im Gegensatz zu den übrigen organischen Basen mit Ausnahme der

quartären, während NH_4OH und seine Substitutionsprodd. auch in wss. Lsg. weitgehend in NH_3 , bezw. Amine und W. zerfallen und dadurch als schwache Basen erscheinen. Metallsalzlsgg. gegenüber verhält sich die Guanidoniumhydroxydsg. wie die fixen Alkalien. Sie fällt aus Ca-Salzlsgg. $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Die Fällbarkeit von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ist vielleicht analytisch verwertbar. Die aus den Lsgg. der Al-, Chromi-, Stanno- und Pb-Salze gefällten Hydroxyde sind im Überschuß des Fällungsmittels l. Verss., aus alkoh. Lsgg. elektrolytisch an der Hg-Kathode bei tiefer Temp. Guanidonium-Hg abzuscheiden, gelangen nicht. Die starke Alkalität des Guanidoniumhydroxyds wird durch die B. beständiger Salze mit äußerst schwachen Basen bestätigt. Die Best. des Guanidingehalts geschah bei diesen mit Methylorange als Indikator, Best. des N nach KJELDAHL oder Fällung des Guanidinpikrats nach VOZÁRIK (Ztschr. f. angew. Ch. 15. 670; C. 1902. II. 484).

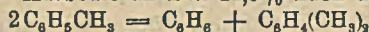
Guanidoniumthiosulfat, $(\text{CN}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, aus Perchlorat in A. mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in W., Abfiltrieren vom KClO_4 , Eindampfen des Filtrats und Verreiben des Rückstands mit A. Darin wl. in W. sl. W. entweicht bei 100° nicht. Zur S-Best., auch bei einigen andern Salzen wurde die Lsg. mit Na_2O_2 versetzt u. eingedampft. — *Guanidoniumsulfat*, $(\text{CN}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_3$, in A. mit SO_2 kristallinischer in W. ll. Nd. — *Guanidoniumhydroxyd*, $\text{CN}_2\text{H}_5\text{SH} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, in A. mit H_2S gelbliche Blättchen. — *Guanidoniumxanthogenat*, $\text{CN}_2\text{H}_5\text{S}\cdot\text{CS}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, in A. mit CS_2 schwach gelbliche Krystalle, F. 113° , bei wenig höherer Temp. Zers. — *Guanidoniumborat*, $(\text{CN}_2\text{H}_5)_2\text{B}_2\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$, aus h. wss. Lsg. mit $\text{B}(\text{OH})_3$ Krystalle, in k. W. zwl., in h. ll. — *Guanidoniumstannat*, $(\text{CN}_2\text{H}_5)_2\text{SnO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, durch Sättigen einer gesättigten Hydroxydsg. mit frisch gefällter Zinnsäure und Eindunsten im Vakuum. Millimeterlange, glänzende Kryställchen. Beim Erwärmen unter Hydrolyse Nd. von Zinnsäure. — *Guanidoniummetasilicat*, $(\text{CN}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$, in W. beim Schütteln mit frisch gefällter Kieselsäure und Eindunsten im Vakuum. Aus dem zähflüssigen Rückstand bisweilen lange spießige Krystalle, auch auf Ton nicht völlig frei von Mutterlauge, manchmal Gelatinieren des Rückstands. Wassergehalt wechselnd bis über 70%. — *Guanidoniumformiat*, $\text{CN}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, nach NENCKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 1584) nur ölig. Bei Darst. aus Perchlorat mit K-Formiat und Eindampfen strahliger Krystallkuchen. Das Erstarren erklärt sich aus der Isomorphie des Guanidonium- und K-Formiats, F. $70\text{--}75^\circ$. — *Guanidinnitromethan*, $\text{CN}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{NO}_2$, aus den Komponenten in absol. A. Kleine weiße Nadelchen, färben sich beim Trocknen auf Ton schnell gelb. Die Verb. ist das Salz des Isonitromethans (vgl. HANTZSCH u. VEIT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 607; C. 99. I. 871), sie ließ sich nicht direkt mit Methylorange als Indikator titrieren, weil Isonitromethan eine starke Säure ist, die sich langsam in neutrales Nitromethan umwandelt. Titration war mit überschüssiger 10-n. HCl möglich und Zurücktitrieren mit 10-n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$. — *Guanidoniumphenolat*, $\text{CN}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, nach Verdunsten der alkoh. Lsg. Öl, erstarrt beim Verreiben mit Ä., Krystalle F. 67° . — *Guanidonium-p-kresolat*, $\text{CN}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_7\text{H}_7$, in k. A. zwl., in Ä. unl. F. $147\text{--}150^\circ$. — *Guanidibenzolsulfamid*, $\text{CN}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, aus A. glänzende Schüppchen, F. 183° unter Zers. — *Guanidinphthalimid*, $\text{CN}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NH}$, Darst. in k. A. und Füllen mit Ä. Krystalle, F. $176\text{--}179^\circ$ unter Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 457—63. 11/2. 1922. [31/12. 1921.] Berlin, Phys.-chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

Alexander Kiesel, *Synthese und Eigenschaften des Tetramethylendiguandins*. Durch Anlagerung von Cyanamid an 37,34 g Putrescinchlorhydrat nach dem Verf. von SCHULZE und WINTERSTEIN (Ztschr. f. physiol. Ch. 34. 128; C. 1902. I. 300) wurden 12,15 g Agmatinsulfat und 7,20 g Tetramethylendiguandinsulfat erhalten. Die Sulfate der beiden Basen ließen sich durch fraktionierte Krystallisation trennen. Tetramethylendiguandinsulfat kristallisiert aus W., Agmatinsulfat aus W. + CH_3OH . In Tetramethylendiguandin findet sich kein nach VAN SLYKE spaltbarer N, es be-

sitzt also folgende Struktur: $H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH(NH_2) \cdot C \cdot NH_2$.
Agmatinsulfat, $C_6H_{14}N_4 \cdot H_2SO_4$. F. 226°. *Sulfat des Tetramethylendiguanidins*, $C_6H_{16}N_8 \cdot H_2SO_4$, spärliche Aggregate stumpfer Nadeln (aus W.), F. 291°, 1 Teil löst sich in 156,6 Teilen W. von 21°. *Carbonat*, kreidige Masse oder dicke, unregelmäßige, kahnförmige Krystalle, in W. wl., unl. in A., Ä., Aceton und Bzl. *Chlorhydrat*, unregelmäßige durchsichtige Tafeln, nicht hyroskopisch, dicke Prismen aus W. + A. + Ä. *Pikrat*, $C_6H_{16}N_8 \cdot 2C_6H_5(NO_2)_3OH$, kleine dünne, zum Teil sichelförmige Prismen, F. 253—254° (Zers.). Löslichkeit in W. bei 21° 1:1666. *Pikrolonat*, gelber, amorpher Nd., F. 278—279°, wl. in W. und A. *Chloraurat*, $C_6H_{16}N_8 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$, kleine blitzende Nadeln, F. 172,5°, wl. in W. *Chloroplatinat*, $C_6H_{16}N_8 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, orange, rhombische Tafeln oder federartige Aggregate, F. 224° (Zers.), in k. W. wl. Das Tetramethylendiguanidin fällt quantitativ mit $AgNO_3$ + Baryt, nahezu quantitativ mit Phosphorwolframsäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. 118. 277—283. 25/1. 1922. [29/10. 1921.] Moskau, Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.)
 GUGGENHEIM.

Maurice Copisarow, *Die Friedel-Craftssche Reaktion*. Teil III. *Austausch von Alkylgruppen in dem Benzolkern*. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 442; C. 1921. III. 302.) Die Abspaltung der *Alkylgruppen im Benzolkern* wird begünstigt durch hohe Temp., stärkere Konz. des $AlCl_3$ u. längere Dauer der Rk.; bei höher alkylierten KW-stoffen verläuft die Rk. leichter als bei einfacheren Verbb.

Experimentelles. 5 Teile *Toluol* wurden mit 1 Teil fein gepulvertem $AlCl_3$, 8 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß unter Durchleiten von N_2 , H_2 oder am besten von HCl erhitzt. Ausbeute an *Bzl.* 11,5% nach der Gleichung:



berechnet. — Entfernte man das *Bzl.* sofort nach der B., so stieg die Ausbeute auf 25,9%. — 100 Teile *Xylol* wurden mit 3 Teilen $AlCl_3$ auf 120° erhitzt. Ausbeute an *Toluol*: 22,9%. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1806—10. Nov. [27/8.] 1921. Manchester, Univ.)
 SONN.

Jakob Meisenheimer, Hellmuth Greeske und Amalie Wilmersdorf, *Über das Verhalten von Allyl- und Benzylaminoxiden gegen Natronlauge*. Hinsichtlich der Umlagerung von Methylallylanilin-N-oxyd durch $NaOH$ in N-Methyl-O-allyl-N-phenylhydroxylamin (MEISENHEIMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1667; C. 1919. III. 816) war zu erwarten, daß der Ersatz der CH_3 -Gruppe durch andere Alkylreste keine Änderung der Rk. bedingen würde. Dies konnte an Äthylallylanilin-N-oxyd bestätigt werden. Bei Austausch der Phenylgruppe gegen einen aliphatischen Rest konnte keine Umlagerung der Dialkylaminoxide in Hydroxylaminderiv. bewirkt werden, sie waren gegen Alkalien sehr beständig und zers. sich nur allmählich unter B. von Dialkylamin. Ob analog dem Allylrest gebaute Radikale ähnlich locker am N haften, wurde bisher am Methylbenzylaminoxid geprüft, das sich leicht zum N-Methyl-O benzyl N phenylhydroxylamin umlagern ließ.

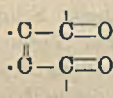
Äthylallylphenylhydroxylammonumpikrat, $C_{11}H_{16}ON$, C_6H_5O , N_3 , aus Äthylallylanilin (E. WEDEKIND, LIEBIGS Ann. 318. 97; C. 1901. II. 882) in *Bzl.* mit Benzopersäure unter Eiskühlung. Rasch hellgrün sich färbende Lsg. nach 10 Min. mit Pikrinsäure in k. *Bzl.* versetzt. Aus A. glitzernde Krystallkörner, F. 120—122°, zll. in A. und *Bzl.*, swl. in W. — *N-Athyl-O-allyl-N-phenylhydroxylamin*, $C_{11}H_{16}ON$, aus Äthylallylanilin bei Oxydation mit CAROScher Säure bei 25—35° in schwach sauer gehaltener Lsg. Man macht dann deutlich alkal. und äthert Verunreinigungen aus, macht die wss. Fl. mit konz. $NaOH$ stark alkal. und dest. mit Wasserdampf. Hellgelbes Öl von stechendem Geruch geht über und wird in Ä. aufgenommen. Kp_{15-18} 104°, unl. in W., färbt sich allmählich dunkler. Rkk. wie bei der Methylverb., doch gelang die Red. des Allylrestes nicht, da die Verb. bei Red. nach SKITA oder mit Palladiummoor nicht angegriffen wurde. — *Diäthylallylamin* (RINNE,

LIEBIG'S Ann. 168. 265; C. LIEBERMANN und C. PAAL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 526) wurde aus Diäthylamin und Allylbromid in A. erhalten neben viel Diäthylallylammoniumbromid. Ganz rein aus dem Pikrat mit konz. HCl, Entfernen der Pikrinsäure mit Nitrobenzol und Ä., dann Zugabe von konz. NaOH. Kp_{768} 110°. Riecht schwach ammoniakalisch, all. in organischen Mitteln, schwerer in W., bei Zimmertemp. in ca. dem 20-fachen Volumen; mit Kali aus wss. Lsg. fällbar. — *Pikrat*, $C_7H_{15}N \cdot C_6H_5O_7N_3$, aus A. dichter, gelber feinkristallinischer Nd. F. 94—95,5°. In der Mutterlauge des rohen Amins Diäthylaminpikrat, dunkelrotbraunes Öl. — *Diäthylallylhydroxylammoniumpikrat*, $C_7H_{15}ON \cdot C_6H_5O_7N_3$, beim Schütteln des Amins mit überschüssigem 10%ig. H_2O_2 . Nach dem Stehen über Nacht ausgeäthert, wss. Lsg. bei 50—55° im Vakuum verdampft, H_2O_2 mit etwas Pt zers. Mit Pikrinsäure hellgelber Nd., aus W. dünne Nadeln, aus A. flache, derbe Prismen. F. 138°. Das Oxyd bleibt selbst bei stundenlangem Kochen mit starker NaOH zum Teil unverändert. Ein Teil zers. sich in Diäthylamin, ein anderer in unaufgeklärter Weise. — *Dimethylallylhydroxylammoniumpikrat*, $C_6H_{11}ON \cdot C_6H_5O_7N_3$, aus Dimethylallylamin (PARTHEIL und VON BROICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 619; C. 97. I. 907; KNOBB und ROTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1427; C. 1906. I. 1666) mit H_2O_2 . Feine Nadeln, wl. in W., beim Stehen in W. Umwandlung in dunkelgelbe breite bandförmige Krystalle, in A. leichter l. F. beider Formen 136°, Das Aminoxyd ist recht beständig gegen sd. NaOH, zum Teil zers. in Dimethylamin. — *Methylbenzylamin* (E. WEDEKIND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 519; C. 99. I. 841). Man löst nach beendeter Anlagerung zweckmäßig in verd. HCl und bläst noch vorhandenes Benzylchlorid mit Dampf ab. Kp_{26} 187—188°. Farblose sich bald braun färbende Fl. von schwach aromatischem Geruch, wl. in verd. Säuren, unl. in W., mit Wasserdampf langsam flüchtig. — *Pikrat*, $C_{14}H_{15}N \cdot C_6H_5O_7N_3$, aus A. nadlige Prismen, F. 127°. — *Methylbenzylphenylhydroxylammoniumpikrat*, $C_{14}H_{15}ON \cdot C_6H_5O_7N_3$, aus der Base in Bzl. mit Benzopersäure, während H_2O_2 nicht angreift und CAROSCHE Säure verharzt. Am nächsten Tage schüttelt man das Oxyd wiederholt aus der Bzl.-Lsg. mit W. aus, befreit die wss. Lsg. durch Ausäthern vom Bzl. Mit Pikrinsäure feiner gelber Nd., aus A. gelbe Prismen, F. 130°, ll. in den meisten organischen Mitteln, besonders Bzl., fast unl. in W. Daraus gewinnt man in üblicher Weise das Chlorhydrat des Methylbenzylamin-N-Oxyds in farblosen Nadeln, seine wss. Lsg. bleibt in Ggw. von NaOH klar. Dagegen erfolgt beim Erwärmen mit NaOH auf dem Wasserbade rasch Umlagerung unter Trübung und B. eines gelben Öles, das mit Wasserdampf restlos flüchtig im Vakuum unzers. destillierbar war. Unl. in verd. HCl, in k. konz. unter Erwärmung l., mit W. wieder fällbar. Beim Kochen mit starker HCl Geruch nach Benzaldehyd. Nach allem liegt *N-Methyl-O-allyl-N-phenylhydroxylamin* vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 513—22. 11/2. 1922. [23/12. 1921.] Greifswald, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

Courtney Conover und H. D. Gibbs, *Phthalsäureanhydrid*. V. *Die Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Katalyse der Dampfphasenreaktion zwischen Naphthalin und atmosphärischer Luft*. (IV. Mitt. vgl. MONROE, Journ. Ind. and Engin. Chem. 12. 969; C. 1921. I. 322.) Phthalsäureanhydrid entsteht glatt und in guter Ausbeute beim Durchleiten eines Naphthalindampfluftgemisches durch ein erhitztes Rohr in Ggw. geeigneter Katalysatoren. Von den vielen ausprobierten Katalysatoren erwies sich V_2O_5 am wirksamsten, besser in Form der feingepulverten Schmelze als in Gestalt des durch Zers. von Ammoniummetavanadat bei niedriger Temp. erhaltenen leichten Pulvers. MoO_3 war weniger wirksam, die anderen üblichen Katalysatoren, sogar fein verteiltes Pt, sind nicht brauchbar. Ggw. von As_2O_3 bzw. SO_2 setzt die Wrkg. von V_2O_5 nicht herab, wohl aber die Anwesenheit von Na-Verbb. Als Nebenprod. entstehen bei der Darst. geringe Mengen von Benzoesäure und Naphtholen, gasförmig entweicht CO_2 , CO war nicht nachweisbar. Ein

praktischer App. ist im Original abgebildet. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 120—25. Febr. 1922. [28/9. 1921.] Washington [D. C.], Bureau of Chem.) GRIMME.

Paul Pfeiffer, *Chinhydrone der Maleinsäureanhydridreihe (unter experimenteller Mitarbeit von E. Flater)*. (Vgl. PFEIFFER u. BÖTTLEB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1819; C. 1919. I. 140) 1. Die konstitutionellen Voraussetzungen für die B. chinhydrontartiger Verbb. Die Lsgg. des *Citraconsäureanhydrids* in Phenol und o-Kresolmethyläther sind ausgesprochen gelb, die entsprechenden Lsg. des *Itaconsäureanhydrids* ganz farblos. — Das Charakteristische des „chinoiden“ Typus



des Maleinsäureanhydrids u. seines Methylderiv. sehen Vff. in der auch im Chinon vorhandenen Atomgruppierung (Formel nebenst.). — Die chinoide Atomgruppierung kann sich auch in einer offenen Kette befinden. So gibt *Dibenzoyläthylen*

mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ eine orangegelbe Lsg., so lösen sich *Fumarsäuredimethylester* und *Tetrachlorphthalsäuredimethylester* in $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ mit grünstichig gelber Farbe. — *Phthalaldehyd* löst sich in $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ mit orangegelber Farbe, das *Phthalid* aber in dem gleichen Reagens ganz farblos (je 0,01 g Substanz und 1 ccm $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$). — Das *symm. Phthalylchlorid* gibt mit Guajacol u. Acenaphten, dem zur Herabsetzung des Verdünnungspunktes etwas Xylol zugesetzt ist, grünstichig gelbe Lsgg., während die entsprechenden Lsgg. des *unsymm. Chlorids* ganz farblos sind. — 2. Isolierung krystallisierter Chinhydrone der Maleinsäureanhydridreihe. An *Tetrachlor-* u. *Tetrabromphthalsäureanhydrid*, die in bezug auf Additionsfähigkeit noch das Tetrachlor- u. Tetrabromchinon übertreffen, lassen sich die verschiedenartigsten aromatischen KW-stoffe, Phenole, Phenoläther u. Amine zu gut krystallisierten, farbigen Verbb. anlagern. — Auch das *3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid* gibt feste Additionsprodd. — Ebenso liefert das *Maleinsäureimid* farbige Molekülverbb.

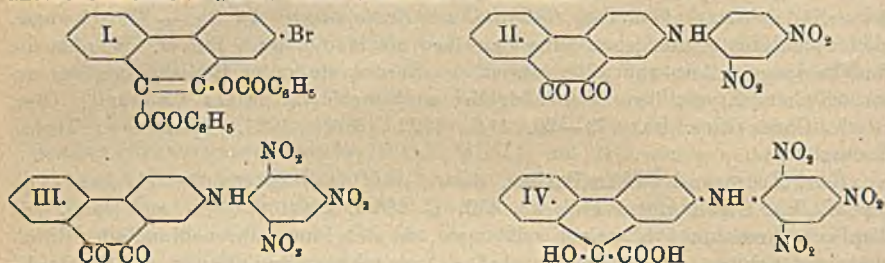
Versuche. Additionsprodd. des Tetrachlorphthalsäureanhydrids. Mit *Mesitylen*. Hellgelbe Nadeln, die schon bei gewöhnlicher Temp. an der Luft verwittern. — Mit *Naphthalin*. In Eg.-Lsg. — Grünlichgelbe, seidenartig glänzende Nadeln, die beim Erhitzen verwittern. — Mit *α-Methylnaphthalin*. Grünstichig gelbe Nadeln, die beim Erhitzen verwittern. — Mit *Acenaphten*. In Eg.-Lsg. Goldgelbe Nadeln, die bei 237—240° eine gelbe Schmelze geben. — Mit *Anthracen*. In Eg. — Goldgelbe, glänzende Nadeln. Luftbeständige Krystalle, die bei 195° eine rote Schmelze geben. — Mit *Phenanthren*. In Eg. — Gelbe Nadeln; sie geben bei 190° eine gelbe Schmelze. — Mit *Stilben*. Kein Additionsprod. — Mit *2,4,5,2',4',5'-Hexamethylstilben* ein orangefarbenes Additionsprod. — Mit *α-Bromnaphthalin*. Hellgelbe, schwach seidengänzende Nadelchen; sie behalten an der Luft Farbe und Glanz unverändert bei, werden aber schon bei schwachem Erwärmen in die Komponenten gespalten. — Mit *α-Naphthol*. In Eg. — Gelbbronzefarbene, glänzende Krystallnadeln. Luftbeständig; geben bei 250° eine orangefarbene Schmelze. — Mit *β-Naphthol*. In Eg. — Gelb gefärbte, glänzende Nadeln; sie geben bei 210° eine gelbe Schmelze. — Mit *α-Naphtholäthyläther*. Aus der h. Lsg. in *α-Naphtholäthyläther* — farblose Fl., Kp. 270° — scheiden sich beim Erkalten tiefgelbe, schwach glänzende Nadeln aus. — Mit *β-Naphtholmethylether*. In Eg. — Grünstichig gelbe, schwach glänzende Nadeln, die beim Erhitzen verwittern. — Mit *Bisphenylenoxyd*. In Eg. — Grünstichig gelbe, glänzende Nadeln. — Mit *Carbazol*. In Eg. — Gelbe, glänzende Nadeln, die bei 210° eine rote Schmelze geben. — *3,6-Dichlorphthalsäuremonoäthylester*. Aus CCl_4 gelbstichige Krystalldrusen, F. 128—129°. — *Anhydrid der 3,6-Dichlorsäure*. Durch Erhitzen ($\frac{1}{4}$ Stde.) des Esters auf 200—220°. Durch Sublimation gereinigt. Glänzende Nadeln, F. 184 bis 186°; einige Grade vorher Erweichung. — Additionsverb. mit *Acenaphten*. In Eg. — Citronengelbe Krystallnadeln, die nach dem Trocknen auf Ton neben Natron-

kalk bei 119—120° eine gelbe Schmelze geben. — Verb. von *Tetrachlorphthalimid* mit α -*Naphtholmethylläther*. Nadelförmige, citronengelbe Kryställchen. — Mit α -*Naphtholäthyläther*. Citronengelbe Nadelchen. — Schon beim schwachen Erwärmen verlieren sie ihren Naphtholäthergehalt. — *Additionsprodukt des Tetrabromphthalsäureanhydrids* — F. 272° — mit *Naphthalin*. In Eg. — Hellgrün gelbe Nadeln, die beim Erhitzen auf 100° ihren Naphthalin Gehalt quantitativ abgeben. — Mit *Acenaphthen*. In Eg. — Tiefgelbe Nadeln; beim Erhitzen auf 100—120° werden sie unter Abgabe des Acenaphthens farblos. — Mit α -*Naphtholäthyläther*. Tiefgelbe Nadelchen. — Verb. von *Chloranil* mit *Acenaphthen*. In Eg. — Tiefschwarze, glänzende Nadeln; sie geben beim Verreiben ein blauviolett Pulver. Werden die Nadeln längere Zeit auf 120° erhitzt, so werden sie unter Beibehaltung der ursprünglichen Krystallform schwefelgelb; es hinterbleibt reines Chloranil. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 413—29. 11/2. 1922. [26/11. 1921.] Karlsruhe, Techn. Hochschule.)

SONN.

Kurt Brass und Erwin Ferber, *Amino- und Anilinophenanthrenchinone*. (Vgl. BRASS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 452; C. 1920. I. 646.) Verss. zur Darst. von Bisphenanthrenchinonyldiaminen mißlingen, da sich Phenanthrenchinon oder Bromphenanthrenchinon mit p-Diaminen oder Aminophenanthrenchinon mit Dichlordiphenyl nicht verknüpfen ließen. Stets erfolgte B. dunkelgefärbter, schwer schmelzbarer Prodd., die nicht mehr verküppbar waren. Deshalb wurde zwecks Einführung des Anilinrestes in das Phenanthrenchinon die Einw. von Anilin auf 2-Bromphenanthrenchinon untersucht, da die von Anilin auf Phenanthrenchinon wenig glatt verläuft (ANSCHÜTZ und SCHULTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 21; ZINCKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1641). Bei Verss. mit Anilin, Anilinchlorhydrat und -sulfat nach ULLMANN, auch unter Druck oder in Nitrobenzol ergab sich aber, daß Rk. unter B. von HBr nicht eintritt, vielmehr das Chinon oxydierend wirkt unter B. dunkelblau bis schwarz gefärbter, dem Anilinschwarz nahestehender Prodd., die durch Oxydation mit Dichromat in Benzochinon übergehen. Gleichzeitig entstehendes 2-Bromphenanthrenhydrochinon gibt dabei jedenfalls Phenylaminooxyphenanthren (J. SCHMIDT und H. LUMPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 787; C. 1910. I. 1614). Ähnliche Ergebnisse zeitigten Verss. mit Acetanilid, dessen Na-Salz und Na- oder Al-Anilid anstatt Anilin. Die Einw. von Anilin auf 2-Bromphenanthrenchinonphenylhydrazon zwecks Ausschaltung der oxydativen Wrkg. gab nicht die gewünschte Rk., ebensowenig die auf 2-Brom-O,O'-dibenzoylphenanthrenhydrochinon (I.), Darst. besser als nach F. KNESCH (D. R. P. 151981; C. 1904. II. 167) durch Benzoylieren des Hydrochinons in alkal. Hydrosulfitküpe im H₂-Strom; aus Amylalkohol sternförmige Büschel, F. 202°. — Untersucht wurden dann das 2-Amino- u. das 4-Aminophenanthrenchinon, erhältlich aus den bei der Nitrierung von Phenanthrenchinon entstehenden entsprechenden Nitroverb. (J. SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3726; C. 1904. I. 34; J. SCHMIDT und SCHAIRER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 741; C. 1911. I. 1216). Beide Amine zeigen bedeutende Unterschiede im physikalischen Verh. Das 2-Deriv. setzte der Phenylierung, auch schon der Alkyllierung, ferner der Rk. mit Brombenzol großen Widerstand entgegen. Leichter erfolgte Rk. mit 2,4-Dinitrobrombenzol unter B. von II. und leicht mit Pikrylchlorid unter B. von III. Die Anilinophenanthrenchinone sind nicht ohne weiteres als Phenanthrenchinone erkennbar, da die Chinoxalinrk. versagt und die Darst. von Hydrazonen und Oximen infolge der geringen Löslichkeit der Anilinverb. nicht in Betracht kommt. Wegen der Löslichkeit waren Bestst. des Mol.-Gew. nicht möglich. II. und III. haben jedenfalls einfaches Mol.-Gew., dagegen ist das unsubstituierte Anilinophenanthrenchinon zweifellos als Polymerisationsprod. auf Grund seines physikalischen Verh. und seiner Indifferenz in chemischer Beziehung anzusprechen. Mit wss. KOH gehen die Anilinophenanthrenchinone, wie Phenanthrenchinon selbst

(J. SCHMIDT und BAUER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3737; C. 1906. I. 40) in die entsprechenden Fluorenderivv. über. Verb. II. und III. lieferten so Di-, bzw. Trinitro-2-anilindiphenylenglykolsäuren (vgl. IV.). Bei oxydativer Spaltung mit Chromsäure gaben die Nitroanilinophenanthrenchinone (II. und III.) keine Diphensäure oder Phthalsäure, wie Phenanthrenchinon und manche Derivv. (vgl. C. SCHULTZ, LIEBIG'S Ann. 203. 95; PSCHOBE, WOLFES, BUCKOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 162; C. 1900. I. 469), sondern nur 2,4-Dinitrophenol, bzw. Pikramid; der Phenanthrenchinonkern wurde dabei vollkommen verbrannt.



2-Aminophenanthrenchinon (R. ANSCHÜTZ und P. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 1942; A. WERNER, LIEBIG'S Ann. 321. 338; C. 1902. II. 56), durch Red. von 2-Nitroverb. statt mit Sn und HCl besser mit Natriumhydrosulfit, beim Eintragen in eine dünne Paste der Verb. mit NaOH (1,065) und kurzes Erwärmen auf ca. 50°. Lsg. mit grüner Schicht Aminophenanthrenchinhydrone überzogen, mit W. verd., filtriert u. Luft durchgeblasen, bis anfangs grüner Nd. völlig violett. Noch vorteilhafter ist Red. mit wss. NaSH-Lsg., $\frac{1}{2}$ Stde. Schütteln, Verd. mit W. und Durchblasen von Luft. Aus A. oder sd. W., aus letzterem dünne, schwarzviolette Nadeln, in der Durchsicht braun, sintern bei 205–210°, erweichen allmählich, schm. aber auch bei 300° noch nicht klar; l. in konz. H₂SO₄ rotbraun, in wenig verd. Säure (4 : 1) krebrot, in rauchender (20% SO₂) grün. — **2-(Acetylamino)phenanthrenchinon**, C₁₆H₁₁O₂N, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Eg. $\frac{1}{4}$ Stde., rotviolette Nadelchen, F. ca. 324° unter Zers. und Schwärzung, fast unl. in den üblichen Mitteln, wl. in k., ll. in h. Nitrobenzol. L. in konz. H₂SO₄ braun, in wenig verd. H₂SO₄ (4 : 1) rotbraun, in rauchender (20% SO₂) grün. Leicht verküppbar mit gelber Farbe, fällt bei Luftoxydation über Grün unverändert aus. Baumwolle wird schmutzig lachsrot gefärbt. Abspaltung des Acetyls bei längerem Kochen mit verd. H₂SO₄. — **Benzoylverb.** (nach Mitteilung von L. Kalb), in h. Pyridin mit Benzoylchlorid; aus der Lsg. mit A. gefällt, dann aus Nitrobenzol, flache, braunrote Spieße, F. 297–298°, in H₂SO₄ grünbraun l. Aus tiefgelber Küpe wird Baumwolle trübe hellrot gefärbt. — **2-(Acetylamino)-O,O-diacetylphenanthrenhydrochinon**, C₂₀H₁₇O₅N, durch acetylierende Red. von 2-Aminophenanthrenchinon; Aufschlänmen in Eg., kurzes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, Zugabe von Eisenfeile u. $\frac{1}{2}$ Stde. Kochen. Aus h. A. mit W. bis zur Trübung Nadeln, F. 228° (korr.), sublimiert in seidenglänzenden Nadeln, l. allmählich in konz. H₂SO₄ unter Grünfärbung. — **4-Aminophenanthrenchinon**, C₁₄H₉O₂N (vgl. J. SCHMIDT u. O. SCHAIRER, l. c.) durch Red. der 4-Nitroverb. mit NaSH, wie beim 2-Deriv. Vor dem Ausblasen mit Luft setzt man etwas Dicarbonat zu. Am besten aus 3%ig. A. oder W., aus letzterem violettbraunes Krystallmehl mit metallischem Schimmer, in der Durchsicht mkr. feine braune Nadelchen; aus 98%ig. A. warzige schwarze Aggregate. Lsg. in A. intensiv rot, in W. violettrot; meist ll., in konz. H₂SO₄ gelboliv, in verd. H₂SO₄ (4 : 1) rotbraun. Erweicht bei 207°, schm. bei 340° noch nicht. — **2-Äthylaminophenanthrenchinon**, C₁₆H₁₃O₂N, aus Acetylamino-phenanthrenchinon, Äthylbromid u. Pyridin $5\frac{1}{2}$ Stdn. im Rohr bei 180°. Tiefbraune Lsg. in viel verd. HCl gegossen,

Nd. mit verd. HCl gewaschen, dann mit verd. Phosphorsäure (1 : 1) $1\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht. Mit W. und A. gewaschen violettschwarzes Pulver, wl. in A., Bzl., Toluol, braun l. in Eg., Nitrobenzol und Pyridin. Aus Nitrobenzol rundliche Warzen ohne F. — *2-Anilinophenanthrenchinon*, $C_{20}H_{13}O_2N$, beim Erhitzen von 2-Aminophenanthrenchinon, Brombenzol, Pyridin und etwas Cu-Pulver im Rohr $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf 160–170°. Da noch viel Amin unverändert war, noch 4 Stdn. auf 200° erwärmt. Hauptteil des Pyridins abdest., in verd. HCl gegossen, unverändertes Amin durch Extraktion mit A. entfernt. Rückstand mit verd. HCl, W. und A. ausgekocht. Schwarzes, fast unl. Pulver, l. in k. konz. H_2SO_4 schmutzigbraun, in wss. Suspension sehr schwer, in verd. A. gut verküpfbar. In wss. oder alkoh. KOH fast unl. Rein durch Verküpfen in A., Ausblasen mit Luft und Extrahieren mit W., A. u. Ä. In konz. H_2SO_4 nicht zum entsprechenden Bisphenanthrenchinonylbenzidin oxydierbar. — *2,4'-Dinitro-2-anilinophenanthrenchinon*, $C_{20}H_{11}O_6N_3$ (II.), aus 2-Aminophenanthrenchinon, 2,4-Dinitrochlorbenzol, etwas $CaCO_3$ und Cu-Pulver $1\frac{1}{2}$ Stdn. in sd. Nitrobenzol. Nitrobenzol mit Wasserdampf entfernt, Rückstand mit etwas HCl versetzt, dann mit A. gelbbraune Krystalle vom Tetranitrobiphenyl, F. 143° (? Der Referent), extrahiert. Rückstand aus wenig Nitrobenzol braune, spießige u. tafelförmige, meist drusenförmig vereinigte Krystalle, F. 280° (korr.). Wl. in niedrig sd. Mitteln, auch Amylalkohol und Xylol; ll. in Nitrobenzol, braun l. in konz. H_2SO_4 . In alkal. Hydrosulfatlsg. verküpfbar. Mit k. alkoh. KOH intensiv rote Lsg. unter Salzbildung. — *2,4'-Dinitro-2-anilindiphenylglykolsäure*, aus II., fein verteilt, mit 10% ig. wss. KOH bei 80° in ca. 1 Stde. Mit W. tiefbraune Lsg. und geringer Rückstand. Mit HCl braunes amorphes Pulver, fast unl. in W., besser in A., gut l. in Nitrobenzol und Pyridin, in konz. H_2SO_4 rotbraun. Hat keinen F. Alkalisalze ll., Pb-, Cu- u. Ag-Salze ntl. Säure u. Salze bilden stets gelartige Ndd. — *Pb-Salz*, $(C_{20}H_{11}O_7N_3)_2Pb$. — *2,4',6'-Trinitro-2-anilinophenanthrenchinon*, $C_{20}H_{10}O_8N_4$ (III.), aus 2-Aminophenanthrenchinon und Pikrylchlorid in sd. A. in Ggw. von etwas Na-Acetat u. einer Spur GATTERMANN'schem Cu-Pulver in ca. 3 Stdn. Brauner krystallinischer Nd. mit W., A. und Ä., nach Entfernen von ca. $\frac{1}{4}$ des A. gewaschen. Mkr. rotbraune, tafelförmige Krystalle oder rotes bis rotbraunes Pulver, F. 304–305° (korr.), swl. in A. und Ä., leichter in Bzl., Toluol, Xylol, gut in Pyridin u. Nitrobenzol. Lsg. in konz. H_2SO_4 gelbgrün. Mit alkal. Hydrosulfit verküpfbar. Beim Erhitzen von 2-Aminophenanthrenchinon mit Pikrylchlorid in A. oder Pyridin in Ggw. von Pyridin und Cu-Acetat 2 Stdn. im Rohr auf 150° B. eines schwarzen amorphen Pulvers, unschmelzbar und fast unl. in allen üblichen Mitteln. — *2,4',6'-Trinitro-2-anilindiphenylglykolsäure*, $C_{22}H_{13}O_9N_4$ (IV.), bei der Spaltung von III. mit wss. KOH wie bei II., kaum verschieden im Verh. von der Dinitrosäure. Rein über das *Pb-Salz*, $(C_{22}H_{11}O_9N_4)_2Pb$. Die Säure besitzt keinen F., beim Erhitzen im Capillarrohr auf 300° Schwärzung u. Zers. Beim Erhitzen einer größeren Menge im offenen Reagenrohr auf 160° explosionsartige Verpuffung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 541–56. 11/2. [9/1.] München, Lab. d. techn. Hochschule.) BENARY.

Reginald Lindsay Grant und **Frank Lee Pyman**, *Nitro- und Aminoderivate des 4-Phenylglyoxalins*. Das 4-Phenylglyoxalin wurde aus ω -Aminoacetophenonchlorhydrat und KCNS über 2-Thiol-4-phenylglyoxalin dargestellt. — Bei dem Erwärmen des Nitrats des Phenylglyoxalins in H_2SO_4 entstand ein Gemisch von 4-o- und 4-p-Nitrophenylglyoxalin. — Bei weiterer Nitrierung nach derselben Methode bildete sich 5-Nitro-4-p-nitrophenylglyoxalin. Das Dichlorhydrat des 5-Amino-4-p-aminophenylglyoxalins ist beständig in wss. Lsg., zerfällt aber beim Erhitzen mit HCl auf 170° unter B. von NH_3 u. p-Aminophenylaminoessigsäure. — Partielle Red. mit alkoh. $(NH_4)_2S$ führte zu 5-Nitro-4-p-aminophenylglyoxalin.

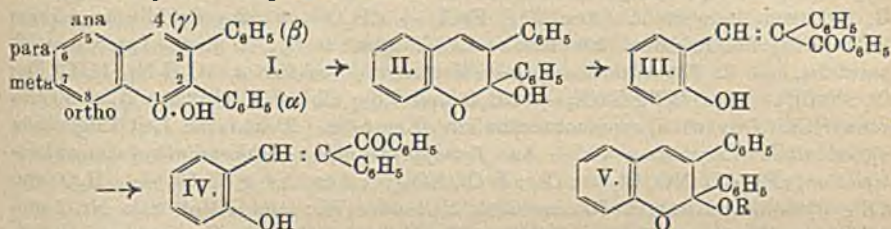
Experimentelles. 2-Thiol-4-phenylglyoxalin, $C_8H_7N_2S$. Durch Eindampfen der Lsg. der beiden Komponenten zur Trockne. Aus A. Tafeln, F. 261°. Swl.

in k. W., ll. in Aceton u. A., weniger in Ä., swl. in Chlf. u. Bzl. — *Chlorhydrat*. Prismen, F. 252°. — *Pikrat*. Hexagonale Tütelchen, F. 182° (korr.). Zerfällt in h. W. in die Komponenten. — ω *Aminoacetophenonthiocyanat*, $C_6H_5ON_2S$. Auch Einengen der Lsg. der beiden Bestandteile unter vermindertem Druck. Nadeln, F. 135°. — Ll. in W. — *4-Phenylglyoxalinnitrat*, $C_6H_5N_2, HNO_3$. Mit 10%ig. HNO_3 . Aus W. hellgelbe, prismatische Nadeln, F. 179° (korr.). L. in 8 Tln. sd. W., schwach sauer gegen Lackmus. — *Chlorhydrat*. Nadeln, F. 180°. — *Saures Oxalat*. Aus W. breite Nadeln, F. 199° (korr.). Mäßig l. in k. W. — *Pikrat*. Gelbe Nadeln, F. 216° (korr.), l. in etwa 140 Tln. h. W. — *Nitrierung von 4-Phenylglyoxalin*. Man fügt bei 30° 20 g Nitrat zu 40 cem H_2SO_4 und erwärmt dann 2 Stdn. auf dem Wasserbade. Nach dem Verd. mit 400 cem W. von 60° neutralisiert man zuerst mit NaOH, dann mit Na_2CO_3 . Aus der h. Lsg. krystallisiert zuerst die p-Verb. — Man reinigt die Nitroprod. durch Krystallisation der Nitrate oder des Chlorhydrats (p-Verb.). — *4-o-Nitrophenylglyoxalin*, $C_6H_4O_2N_2$. Aus A. hellgelbe Tafeln, F. 146° (korr.). In trockenem Zustand wird die Base an der Luft rasch grün. Unl. in k., wl. in h. W.; sl. in A. und Aceton, l. in Ä. und Chlf., wl. in Bzl. u. PAe. — L. in Ätzalkalien zu tieforange Lsgg. — *Chlorhydrat*. Grünlichgelbe Prismen, F. 203° (korr.). — *Nitrat*. Aus W. hellgelbe Nadeln, F. bei etwa 168° (korr.). — *4-p-Nitrophenylglyoxalin*. Aus A. kanariengelbe Nadeln, F. 225° (korr.). Unl. in h. W., ll. in A. und Aceton, wl. in Ä. und Chlf., swl. in Bzl. u. PAe. — *Chlorhydrat*. Aus A. bräunliche Nadeln, F. 292° (korr.). Ll. in h. A. — *Nitrat*. Hellgelbe Nadeln, F. 200° (korr.). L. in etwa 25 Tln. sd. W. — *5-Nitro-4-p-nitrophenylglyoxalin*, $C_6H_4O_4N_4$. Man erbitzt die Mischung von 20 g 4-p-Nitro-nitrat mit 40 cem H_2SO_4 2 Stdn. auf dem Wasserbad. — Aus A. Nadeln, F. 293° (korr.). Unl. in k. und swl. in sd. W., zll. in A. und Aceton, wl. in Ä., swl. in Chlf. — L. in starken Mineralsäuren; l. in wss. NH_3 , Na_2CO_3 - u. NaOH-Lsgg. mit gelber Farbe. — Die NH_4 -, Na- u. K-Salze bilden hellgelbe Nadeln, wl. in k. W. — Mit Diazobenzol-p-sulfonat in sodaalkal. Lsg. keine Färbung. — *Nitrat*. Aus 50%ig. HNO_3 flache Nadeln. — *1-Benzoyl-4 (oder 5)-phenylglyoxalin*, $C_{16}H_{13}ON_2$. Nach SCHOTTEN-BAUMANN. Nadeln, F. 132° (korr.). — *1-Benzoyl-4 (oder 5)-o-nitrophenylglyoxalin*, $C_{16}H_{11}O_3N_3$. Tafeln, F. 100–101°. — *1-Benzoyl-4 (oder 5)-p-nitrophenylglyoxalin*. Hellgelbe, flache Nadeln, F. 182° (korr.). — Die drei Benzoylderivv. sind unl. in W. und verd. NaOH, ll. in h. A., wl. in Ä. — *5-Amino-4-p-aminophenylglyoxalindichlorhydrat*, $C_6H_{10}N_4, 2HCl$. Mit $SnCl_2 + HCl$ bei 15°. Aus W. prismatische Nadeln, die sich bei 260° schwarz färben, aber bei 300° noch nicht schm. — Swl. in absol. A. — *Pikrat*. Grünlichgelbe Nadeln, die bei 300° noch nicht schm. — *p-Aminophenylaminoessigsäuredichlorhydrat*, $C_6H_9O_2N_3, 2HCl$. Aus verd. HCl prismatische Nadeln, die bei 280° nicht schm. — *Monochlorhydrat*. Mit Na-Acetat behandelt, bis die Lsg. gegen Methylorange nicht mehr sauer ist. Glänzende Tafeln, die bei etwa 200° braun werden und bei 250° vollständig zersind. — *5-Nitro-4-p-aminophenylglyoxalindichlorhydrat*, $C_6H_8O_2N_4, 2HCl$. Aus verd. HCl gelbe, prismatische Nadeln, die bei etwa 220° sich rot färben und bei etwa 250° sich zers. — Durch W. hydrolysiert zur *freien Base*, $C_6H_5O_2N_4$. Hellbrauner Nd., fast unl. in W. und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. In NaOH u. NH_4OH (nicht in Na_2CO_3) mit gelber bis roter Farbe l. — Na-Salz; aus W. rote Nadeln. — *5-Nitro-p-acetylaminophenylglyoxalin*, $C_{11}H_{10}O_3N_4$. Hellgelbes Pulver, das bei 280° nicht schm., fast unl. in W. u. den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — *5-Nitro-4-p-oxypheylglyoxalin*, $C_6H_7O_3N_3$. Aus etwa 1000 Tln. sd. W. goldgelbe Nadeln, die bei 300° nicht schm. — L. in mäßig konz. Säuren; in NaOH u. Na_2CO_3 l. mit roter Farbe. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1893 bis 1903. Dez. [20/10.] 1921. Manchester, Univ.)

SONN.

Herman Decker und Paul Becker, Über die Ringöffnung in der Phenol-

pyryliumreihe. Das aus dem gelben 2,3-Diphenylphenopyryliumhydroxyd (I.) — aus Desoxybenzoin und Salicylaldehyd — entstehende farblose Pyranol (II.) öffnet sich unter dem Einfluß von k. NaOH zu dem roten Salz des *cis-α-Phenyl-o-cumarphenons* (III.). Beim Erwärmen dieses Salzes in Lsg. lagert es sich in die isomere beständige *trans-Form* (IV.) um. Beim Erwärmen des freien Ketons mit neutralen Lösungsmitteln findet Ringschluß zum Pyranol statt. Die weitere Einw. von NaOH zerlegt das Chalkon in Salicylaldehyd und Desoxybenzoin. Sämtliche Zwischenprod. geben mit HCl das Phenopyryliumsalz zurück. Das Phenopyranol (II.) gibt *Alkoholate* (V.). Aus dem o-Cumarphenon (IV.) konnten die beiden *stereoisomeren Methyläther* dargestellt werden.



Experimentelles. 2,3-Diphenylphenopyryliumchlorid. Erwärmt man das Gemisch von Desoxybenzoin und Salicylaldehyd nach der Sättigung mit HCl etwa 10 Min. auf dem Wasserbade, so beträgt die Ausbeute an FeCl_3 -Doppelsalz 88,5%. 2,3-Diphenylphenopyrazol, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (II.). Man tropft eine Lsg. von 3 g des FeCl_3 -Doppelsalzes in 25 ccm Eg. nach und nach in die 60–70 fache Menge W. — Aus Eg. kaum merklich gelb gefärbte Tafeln, F. 123–124°. Ll. in Bzl., Ä. und Aceton, swl. in Lg.; 5%ig. HCl bewirkt in der Kälte nur geringe Lsg. In Alkalien ist das kristallinische Carbinol bei gewöhnlicher Temp. so gut wie unl. — Alkoholate des 2,3-Diphenylphenopyranols. — Äthyläther, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5 = \text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Das Carbinol wird mit der 20-fachen Menge absol. Ä. $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler gekocht. Aus absol. Ä. kristallisiert, F. 77–78°. Ll. in Ä., Bzl. und Aceton, mäßig l. in Lg. und PAe. — Methyläther. F. 75–76°. — *n*-Propyläther. Aus *n*-Propylalkohol derbe Prismen, F. 70–71°. — *i*-Butyläther, $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Durch Kochen des Carbinols oder des Äthyläthers mit *i*-Butylalkohol. Aus *i*-Butylalkohol Prismen, F. 68–69°. — *trans-α-Phenyl-o-cumarphenon*, (α -Salicylaldehydesoxybenzoin, 2-Oxy-8-phenylchalkon), Na-Salz, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$. Man erwärmt 1 g Carbinol mit 25 ccm 1%ig. NaOH 20 Min. auf dem Wasserbade, verd. mit 10 ccm W. und filtriert heiß. Aus schwach alkal. W. dunkelrote, glänzende Nadeln, die bei etwa 150° infolge Abgabe ihres Krystallwassers sich heller färben und dann bei 194–196° schm. — Freies Chalkon, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Durch Einleiten von CO_2 . Aus Bzl. + Lg. schwach lachsrot gefärbte Nadeln, F. 154–155°. In sehr verd. NaOH mit gelbroter Farbe l. Ll. in C-haltigen Lösungsmitteln. — *trans-2-Methoxy-8-phenylchalkon*, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Aus Na-Salz und Dimethylsulfat. Aus 90%ig. Ä. glänzende, schwach gelb gefärbte Nadeln, F. 141°. — *cis-Phenylcumarinphenon* ist nur als Alkalisalz beständig. — *cis-2-Methoxy-8-phenylchalkon*, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ -Täfelchen, F. 111–112°. — Bei einem Vers. der Synthese des Phenyl-o-cumarphenons durch alkal. Kondensation von Desoxybenzoin und Salicylaldehyd hatte sich nach $2\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen eine Verb. $(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2)_n$, wahrscheinlich ein Polymerisationsprod. des Salicylaldehyds gebildet. Aus W. Blättchen, F. 120–121°, sl. in Ä., wl. in sd. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 375–94. 11/2. 1922. [9/12. 1921.]) SONN.

R. F. Weinland und A. Kissling, Über die Konstitution einiger Ferrichlorid-(ρ -rhodanid, -nitrat)-Verbindungen mit Pyridin (Chinolin). Vff. haben durch Einw. von Pyridin, bezw. Chinolinsalzen auf FeCl_3 in wss. salzsaurer, äthyl- u. methyl-

alkoholischer Lsg. 15 teilweise seit 1912 bekannte (COSTĂCHESCU u. SPACU, Ann. scient. Univ. Jassy 7. 132; C. 1912. I. 1972), teilweise 1914 mit G. Pfänder (unveröffentlichte, im Tübinger Chem. Labor. ausgeführte Unters.) dargestellte u. zum größten Teil bisher ganz unbekannte, gut kristallisierte Komplexverbb. des Eisens erhalten, die sie der Farbe nach in drei Gruppen (gelbgrün, orange und braun) teilen u. für die sie folgende Konstitutionsformeln aufgestellt haben: 1. *Pyridinium-tetrachloroferriat*, $\text{Py} \cdot \text{H}[\text{FeCl}_4]$ (vgl. COSTĂCHESCU u. SPACU, l. c.). Aus 5,4 g $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ und 1,6 g Pyridin in 20 ccm konz. HCl. Hellgelbe Nadeln. Luftbeständig, zers. sich in W. — 2. *Tripyridinium- μ -trichloroheptachlorodisferriat*, $\text{Py}_3 \cdot \text{H}_3[\text{Cl}_3\text{Fe} : \text{Cl}_2 : \text{FeCl}_2]$, schon von COSTĂCHESCU und SPACU, l. c., und von G. PFÄNDER dargestellt. Aus 27 g $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ und 12 g Pyridin in 50 ccm HCl. Gelbgrüne Prismen. Elektrische Leitfähigkeit in $\frac{1}{100}$ -n. alkoh. Lsg.: $\mu = 52$, bzw. 54. — 3. *Tetracholinolium- μ -dichlorooctachlorodisferriat*, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_4 \cdot \text{H}_4[\text{Cl}_4\text{Fe} : \text{Cl}_2 : \text{FeCl}_2]$. Aus 2,7 g $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ und 2,6 g Chinolinhydrochlorid in 30 ccm konz. HCl. Olivgrüne, rhomboederähnliche Krystalle. Elektrische Leitfähigkeit in $\frac{1}{100}$ -n. alkoh. Lsg.: $\mu = 76$. — 4a. *Tetrapyridinium- μ -dichlorodinitratoheptachlorodisferriat*, $\text{Py}_4 \cdot \text{H}_4[(\text{NO}_3)\text{Cl}_2\text{Fe} : \text{Cl}_2 : \text{FeCl}_2(\text{NO}_3)]$. Aus 5,4 g $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ und 2,8 g Pyridinumnitrat in 30 ccm verd. HCl oder W.; aus 1 Mol. Salz Nr. 2 und 2 Mol. Py-Nitrat; aus 1 Mol. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ u. 4 Mol. Py-Hydrochlorid. Blaßgelbe Nadeln oder Prismen, umkristallisierbar aus W. — 4b. *Tetracholinolium- μ -dichlorodinitratoheptachlorodisferriat*, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_4 \cdot \text{H}_4[(\text{NO}_3)\text{Cl}_2\text{Fe} : \text{Cl}_2 : \text{FeCl}_2(\text{NO}_3)]$. Blaßgelbe Nadeln, luftbeständig. — 5. *Pentapyridinium- μ -chlorodekachlorodisferriat*, $\text{Py}_5 \cdot \text{H}_5[\text{Cl}_2\text{Fe} \cdot \text{Cl} \cdot \text{FeCl}_2]$. Aus 6,7 g Salz Nr. 2 und 12–24 g Py-Hydrochlorid in 30–40 ccm A. Lichtgrüne rautenförmige Blättchen; sehr hygroscopisch. Zers. sich in der Mutterlauge und in W. in Salz Nr. 2. — 6. *Tripyridiniumhexachloroferriat*, $\text{Py}_3 \cdot \text{H}_3[\text{FeCl}_6]$. Aus 6,7 g Salz Nr. 2 und 35–40 g Py-Hydrochlorid in 50 ccm A. Lichtgrüne Blättchen. Verhält sich wie Salz Nr. 5. — 7. *Tripyridinium- μ -dichloroheptachloropyridindisferriat*, $\text{Py}_3 \cdot \text{H}_3[\text{Cl}_4\text{Fe} : \text{Cl}_2 : \text{FeCl}_2\text{Py}]$. Durch Zerreiben von Salz Nr. 2 mit Pyridin unter Ä. Orangefarbiges Krystallpulver. — 8. *Dipyridinium- μ -dichloroheptachlorodipyridindisferriat*, $\text{Py}_2 \cdot \text{H}_2[\text{Cl}_4\text{Fe} : \text{Cl}_2 : \text{FeCl}_2\text{Py}]$. Aus 6,7 g Salz Nr. 2 und 1,6 g Pyridin in 20 ccm A. Orangefarbige Aggregate. Elektrische Leitfähigkeit in $\frac{1}{100}$ -n. alkoh. Lsg.: $\mu = 52$. Zers. sich in A. teilweise in Salz Nr. 11. — 9. *Dipyridinium- μ -dichlorotetrachlorodinitratodipyridindisferriat*, $\text{Py}_2 \cdot \text{H}_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_6(\text{NO}_3)_2\text{Py}_2]$. Von G. Pfänder aus einer alkoh. Lsg. von 1 Mol. FeCl_3 , 1 Mol. LiNO_3 u. 3 Mol. Pyridin, von den Vff. aus dem Filtrat einer h. Lsg. von 2,8 g Salz Nr. 11 in 30 ccm absol. A. nach Zusatz von 1,4 g Py-Nitrat dargestellt. Hellbraune Nadeln oder Prismen. Zers. sich in A. zum Salz Nr. 8. — 10. *Pyridinium- μ -dichloropentachlorotripyridindisferriat*, $\text{Py} \cdot \text{H}[\text{Cl}_4\text{Fe} : \text{Cl}_2 : \text{FeCl}_2\text{Py}_3]$. Aus einer Lsg. von $\frac{1}{100}$ Mol. Salz Nr. 8 in wenig A. nach Zusatz von $\frac{3}{100}$ Mol. Pyridin. Orangefarbige Aggregate. — 11. *Hexapyridin- μ -dichlorodichlorodisferriat(tetrachloroferriat)*, $[\text{Py}_6\text{Cl}_2\text{Fe} : \text{Cl}_2 : \text{FeCl}_2\text{Py}_6][\text{FeCl}_4]$. Aus 6,7 g Salz Nr. 2 und 2,4 g Pyridin in 50 ccm absol. A.; nach G. Pfänder aus 1,7 g FeCl_3 und 2,4 g Pyridin in ca. 30 ccm absol. A. Saitbraune Blättchen. Elektrische Leitfähigkeit in $\frac{1}{100}$ -n. alkoh. Lsg.: $\mu = 75$. Ziemlich luftbeständig. Zers. sich in W. Umkristallisierbar aus A., Essigsäure-Äthylester und Aceton; swl. in Ä. Zers. sich in CH_3OH in Salz Nr. 13. Aus der konz. alkoh. Lsg. entsteht nach Zusatz von 3–4 Mol. Py-Hydrochlorid Salz Nr. 8. — 12. *Dihydroxotetrapyridinferritetetrachloroferriat*, $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Py}_4][\text{FeCl}_4]$. Von G. Pfänder aus 1 Mol. FeCl_3 u. 10 Mol. Pyridin in alkoh. Lsg. dargestellt. Granatrote Krystalle. — 13. *Hydroxomethoxytetrapyridinferritetetrachloroferriat*, $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OCH}_3)\text{Py}_4][\text{FeCl}_4]$. Auch von G. Pfänder erhalten. Aus 1 Mol. FeCl_3 und 1–4 Mol. Pyridin in CH_3OH . Gelbes Krystallpulver, u. Mk. quadratische Blättchen oder fein aggregierte Häufchen. Elektrische Leitfähigkeit

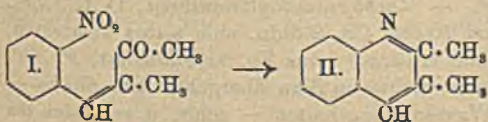
in $\frac{1}{100}$ -n. alkoh. Lsg.: $\mu = 34$. Wl. in CH_3OH . — 14. *Hydroxomethoxytetrapyridinferritetrahydrovanatoferriat*, $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OCH}_3)\text{Py}_4][\text{Fe}(\text{CNS})_4]$. Aus 1 Mol. FeCl_3 , 1–4 Mol. LiCNS und 2–3 Mol. Pyridin in Methylalkohol. Dunkelrotes Krystallpulver. Elektrische Leitfähigkeit in $\frac{1}{100}$ -n. alkoh. Lsg.: $\mu = 33$. Umkrystallisierbar aus CH_3OH . — 15. *Oktapyridin- μ -dichlorodisferri-chlorid*, $[\text{Py}_4\text{Fe} : \text{Cl}_2 : \text{FePy}_4]\text{Cl}_4$. Aus 1 Mol. FeCl_3 in 20 Mol. Pyridin (COSTACHESCU u. SPACU, l. c.; G. PFÄNDER). Tiefrote Krystalle. Zers. sich in A. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 209–31. 31/1. 1922. [8/11. 1921.] Tübingen, Chem. Lab. d. Univ. Würzburg, Lab. f. angew. Chem. d. Univ.)

DEHN.

Gustav Heller, Hilde Lauth und Arnold Buchwaldt, *Über die Reaktionsfähigkeit der Nitrobenzaldehyde*. Während die Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd u. Brenztraubensäure zur o-Nitrocinnamoylameisensäure führt (BAEYER u. DREWSEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2862), gelang die Darst. der isomeren m- und p-Säuren nicht. Dies kann nicht an der leichteren Kondensationsfähigkeit des o-Nitrobenzaldehyds liegen, da die 3 Isomeren durch Kondensation Nitrobenzalmalonsäuren, Nitrozimtsäuren, Nitrophenylmilchsäureketone und Nitrobenzalacetone, Nitrophenylmilchsäurealdehyde, Nitrodiaminotriphenylmethane und Alkylderivv., sowie Oxime geben. Einige Kondensationen sind neu ausgeführt worden, so mit Dichloraceton und Propionaldehyd (vgl. die o-Verb. G. HELLER u. TISCHNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1917; C. 1910. II. 453) ferner mit Acetaldehyd (vgl. die m-Verb. KNOEVE-NAGEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 731; C. 98. I. 1099), was ohne Schwierigkeit gelingt. Auffallend schwer vereinigen sich die Nitrobenzaldehyde mit Methyläthylketon. Die o-Verb. (I.) gibt bei Red. mit Zn-Staub und HCl bei Zimmertemp. α, β -Dimethylchinolin (II.), bei Eiskühlung dagegen die o-Aminoverb. Diese läßt sich nicht leicht zum Ringschluß bringen. Red. mit Zn und Eg. führt zu einem Gemisch beider Verbh.

α -Methyl-p-nitrozimtaldehyd, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CHO}$, aus p-Nitrobenzaldehyd und Propionaldehyd in A. unter Eiskühlung und Zutropfen von 5%ig. NaOH . Nach 24 Stdn. mit W. versetzt. Aus A. und Lg. schwach gelbe Nadeln, F. 112–113°, im allgemeinen ll., etwas schwerer in Ä., Chlf. und PAe. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. — α -Methyl-m-nitrozimtaldehyd, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$, Darst. analog. Erstarrt im Kältegemisch. Aus A., dann Lg. F. 83°, im allgemeinen ll. — o-Nitro- ω -dichlor(benzalacetone), $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}_2$, in gleicher Weise aus o-Nitrobenzaldehyd u. α, α -Dichloraceton in Ggw. von 5%ig. NaOH . Öl, nach einigen Tagen fest; auf Ton. Aus Lg., dann Bzl. Prismen, F. 106–107°. B. u. Überführbarkeit in Indigo-derivv. nicht beobachtet. — p-Nitro- ω -dichlor(benzalacetone), $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}_2$, aus Ä. oder Bzl. Prismen, F. 125°. — m-Nitro- ω -dichlor(benzalacetone), $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}_2$, aus A., dann Bzl., F. 116–117°. — α -p-Nitrobenzalacetessigester, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$, aus p-Nitrobenzaldehyd und Acetessigester in Ggw. von Piperidin, erst im Kältegemisch, dann $\frac{1}{2}$ Stde. auf 30–35° erhitzt. Mit Ä. verrieben. Ungel. aus Lg., dann A. Nadeln, F. 164°, meist ll. — B. der o-Verb. in der Kälte, aber nicht krystallisiert erhalten.

(α -Methyl-o-nitrocinnamethyl)methylketon, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (I.), aus o-Nitrobenzaldehyd in 80%ig. H_2SO_4 und Zugabe von Methyläthylketon unter Kühlung. Nach 12 Stdn. in 4-fache Menge W. gegossen. Aus Lg.,

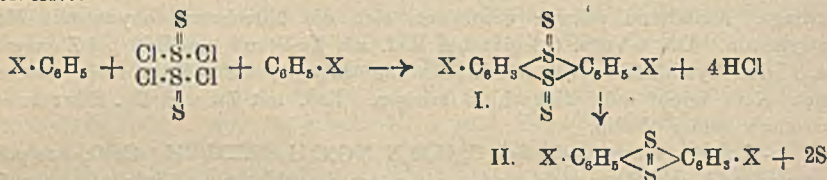


dann 66%ig. A. schwachgelbe Nadelbüschel, F. 62–63°, meist ll. — (α -Methyl-o-aminocinnamethyl)methylketon, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}$, aus I. in A. in Ggw. von konz. HCl u. langsamem Eintragen von Zinkstaub unter Eiskühlung. Rotbraune Fl. nach $\frac{1}{2}$ Stde. filtriert und zur Hälfte auf dem Wasserbade eingedampft. Nach 24 Stdn. Nd. eines Chlorzinkdoppelsalzes, aus verd. HCl F. 238° unter Braunfärbung und heftiger Gas-

entw. Dissoziiert beim Erhitzen mit W. Aus wenig W. seidenglänzende Nadeln. Wasserhaltig, F. 82°, wasserfrei über H₂SO₄ im Vakuum, F. 124° unter Zers., ll. in mäßig verd. HCl und organischen Mitteln. — *Benzoylderiv.*, C₁₈H₁₇O₂N, in Pyridinlsg. Nadeln, aus 50%_{ig}. A, ll., F. 86°. — *α,β-Dimethylchinolin* (II.), (vgl. RHODE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 269) bei Red. von I. unter Wasserkühlung. Nach 1 Stde. filtriert, dann 2 Tage Stehen im Vakuum. Nd. des Chlorzinkdoppelsalzes, ll. in W. u. A., aus verd. HCl, schm. bis 260° nicht. Daraus Base mit Na Acetat u. Ä. Kp. 270—280°, F. 68°. Pikrat, F. 226°, HgCl₂-Verb. aus A. oder W. F. 210° — (*α-Methyl-p-nitrocinnameryl*)methylketon, C₁₁H₁₁O₂N, Darst. wie bei der o-Verb. Aus Lg., dann Bzl. hellgelbe Nadelchen, F. 95—96°, meist ll. — (*α-Methyl-p-amino-cinnameryl*)methylketon, C₁₁H₁₃O₂N, aus dem Nitroketon in h. A. mit SnCl₂ in konz. HCl. Mit NaOH übersättigt, aus Chlf. und Lg., dann Bzl. hellgelbe Prismen, F. 120°, meist ll., auch in verd. Säuren. — (*α-Methyl-m-nitrocinnameryl*)methylketon, C₁₁H₁₁O₂N, Kondensation mit 80%_{ig}. H₂SO₄ wie vorher. Aus A. und Bzl. F. 78°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 483—89. 11/2. 1922. [31/12. 1921.] Leipzig, Lab. f. angew. Chem. u. Pharm. d. Univ.)

BENARY.

Jñanendra Nath Rāy, *Synthesen in der Thianthrenreihe*. Teil I. Vf. beschreibt *Thianthrenverbb.*, die Acetyl-amino-, Cl-, CH₃-, Nitro-, Nitroacetyl-amino-, Säurechlorid-, Keto- und Aldehydgruppen enthalten. Gewöhnlich reagieren unter der katalytischen Einw. von Al-Amalgam 2 Moleküle S₂Cl₂ mit 2 Molekülen des Benzolderiv.:

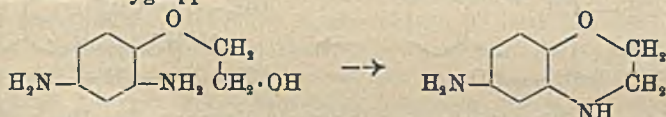


Das intermediäre Prod. konnte isoliert werden; es ist sehr unbeständig und zers. sich bei Ggw. von Feuchtigkeit unter Abgabe von S. Diese Verb. geben mit H₂SO₄ eine intensive Färbung. — Bei *Jodbenzol* wird bei Ggw. des Katalysators alles J frei; ohne Katalysator entsteht in kleiner Menge Thianthren. Mit Diphenylmethan entstand *Dibenzylthianthren*.

Experimentelles. Die Kondensation wurde in der Weise durchgeführt, daß man zu der Lsg. des Benzolderiv. in CS₂ durch den Kühler das S₂Cl₂ in CS₂-Lsg. tropfenweise hinzufügte, nachdem vorher der Katalysator (aus Blattaluminium) hinzugesetzt worden war. Wenn nötig, wurde zuerst durch Eintauchen in W. gekühlt. — *Dichlorthianthren*. 10 ccm Chlorbenzol, Katalysator aus 0,3 g Al, 8 ccm S₂Cl₂ und 10 ccm CS₂; zuerst bei Zimmertemp. 2 Stdn. aufbewahrt, dann 2 Stdn. auf 40° erwärmt. Aus Eg. Nadeln, F. 147°. Mit H₂SO₄ eine bläulichviolette Färbung. — *Sulfon*, C₁₂H₈O₄Cl₂S₂. Mit sd. Chromsäuregemisch oxydiert. Aus h. verd. CH₃COOH Nadeln, F. oberhalb 225°. — *Dichlordimethylthianthren*, C₁₄H₁₀Cl₂S₂. 5 ccm o-Chlortoluol, 3,5 ccm S₂Cl₂ und 10 ccm CS₂, 2 Stdn. sich selbst überlassen, dann noch 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Aus Eg. kristallisiert, F. 145°. Mit H₂SO₄ eine grüne Färbung, die beim Stehen in Blau übergeht. Das *Sulfon* — mit HNO₃ durch Erwärmen auf dem Wasserbade erhalten — schm. u. zers. sich bei hoher Temp. — *4,5-Dichlor-1,8-dimethylthianthren*, C₁₄H₁₀Cl₂S₂. 5 ccm p-Chlortoluol, 3,1 ccm S₂Cl₂ u. 10 ccm CS₂. Aus sd. Xylol kristallisiert, F. 195—197°. Wl. in Xylol, Chlf., Aceton u. Ä. Mit H₂SO₄ keine Färbung. — *Sulfon*. Schm. unter Zers. oberhalb 250°. — *Kondensationsprod.* aus *α-Chlornaphthalin* und S₂Cl₂, C₂₀H₁₀Cl₂S₂. Aus sd. Eg., der einige Tropfen W. enthält, kristallisiert, F. 64°. — *Diacetylaminothianthren*, C₁₆H₁₄O₂N₂S₂. Aus sd. A. und sd. verd. CH₃COOH kristallisiert, F. 198—200°.

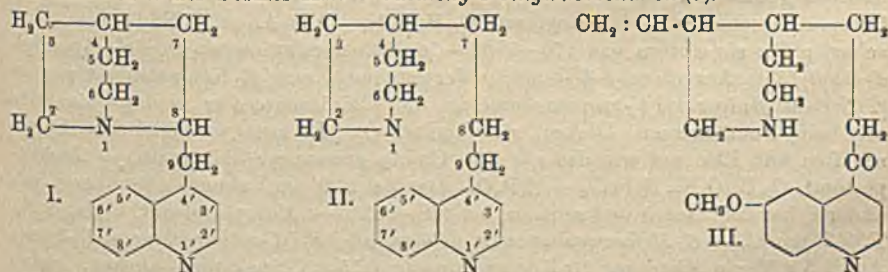
Mit H_2SO_4 Braunfärbung. — *Diamin*, $C_{12}H_{10}N_2S_2$. Durch Hydrolyse mit HCl und Übersättigen mit Alkali. Aus A. kanariengelbe Nadeln, F. 102–104°. — *Azoverb.* mit α -Naphthol, scharlachrot, F. 104°; mit H_2SO_4 Dunkelviolettfärbung. — *Dimethoxythianthren*. Viscoses, rotes Öl, das mit H_2SO_4 sich grün färbt. Zerfällt bei der Dest. unter etwas vermindertem Druck in ein Gemisch von *m*- und *p*-Methoxymercaptan. — *Diacetylthianthren*, $C_{16}H_{12}O_2S_2$. 5 ccm Acetophenon, 5 ccm S_2Cl_2 und 10 ccm CS_2 . Aus Chlf. + A. kristallisiert, F. 88–91°. Führt sich mit H_2SO_4 rot. — *Dibenzylthianthren*, $C_{26}H_{20}S_2$. Aus verd. A. kristallisiert, F. 196°. Mit H_2SO_4 grünrote Fluoreszenz, die durch Zusatz einer Spur KNO_3 zerstört wurde. — *Thianthrendicarbonsäure*, $C_{14}H_8O_4S_2$. 3 ccm S_2Cl_2 mit 2 ccm Benzoylchlorid 2 Stdn. auf 110° erhitzt. Aus W. + wenig A. hellgelbe Blättchen, F. 204°. Mit H_2SO_4 Rotfärbung. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1959–67. Dez. [23/8.] 1921. Calcutta, Univ.)
SONN.

Arthur Fairbourn und Harold Toms, *Eine neue Synthese von Oxazinen*. Vf. bewirken den Ringschluß zum Oxazin durch Abspaltung von W. aus einer Amino- und einer Oxygruppe:



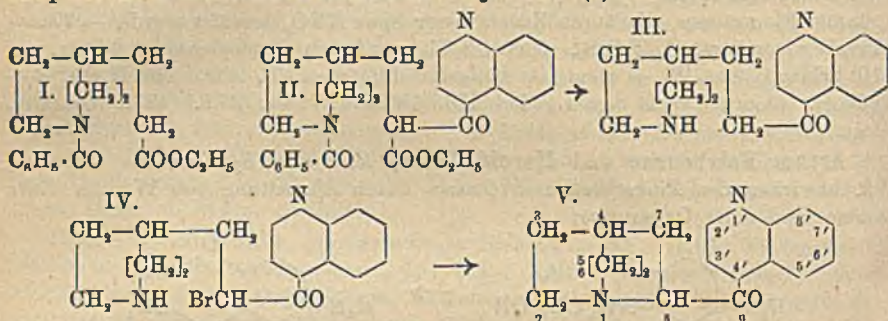
Experimentelles. *2,4-Dinitrophenyl- β -oxyäthyläther*. Aus 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol, Glykol und $NaOH$ in Glykol. — Aus 20%ig. CH_3COOH und aus W. spitzwinklige Krystalle, F. 109°. — *Glykolbisdinitrophenyläther* (?). F. 192–195°. — *Triacetylderiv. des Diamins*. Das durch Red. des Nitroäthers mit $Fe + HCl$ bei 74–76° erhaltene Diamin wurde in trockenem Zustand mit CH_3COCl erhitzt. Nadeln, F. 128–130°. — *6-Amino-2,3-dihydro-1,4-benzisoxazin (6-Aminobenzomorpholin)*. Mit 10 Tln. konz. H_2SO_4 langsam auf 150° erwärmt, einige Minuten bei dieser Temp. gehalten. Aus W. spitzwinklige Krystalle, F. 80°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 2076–78. Dez. [16/11.] 1921. London, Univ., Kings College.)
SONN.

Paul Rabe, *Zur Kenntnis der Chinaalkaloide. XXIII. Zur Nomenklatur und über Isomerieerscheinungen*. (XXII. vgl. RABE u. JANTZEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 925; C. 1921. III. 169.) Um eine rationelle Benennung in der *Chininreihe* einzuführen, schlägt Vf. vor, die Muttersubstanz, das [*Chinmekidyl-2*]-[*chinolyl-4*]-methan (Formel I.), kurz *Ruban* zu nennen. Für das den Chinatoxinen zugrunde liegende zweifach substituierte Propan der Formel II. bedient Vf. sich des Trivialnamens *Rubatozan*. — *Chinin* z. B. wäre darnach: *6'-Methoxy-3-vinylrubanol-(9)*, das *Chinotoxin* der Formel III.: *6'-Methoxy-3-vinylrubatozanon-(9)*.



In einer Erörterung über „Isomerieerscheinungen“ faßt Vf. als eine allgemeine Einleitung das Theoretische einer Reihe von Experimentaluntersuchungen zusammen, deren erste nachstehend referiert ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 522–32. 11/2. [7/1.] Hamburg, Univ.)
SONN.

Paul Rabe, Karl Kindler und Otto Wagner, *Zur Kenntnis der Chinalkaloide. XXIV. Über die Synthese vinylfreier Chinatoxine und Chinaketon.* (XXIII. vgl. RABE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 522; vorsteh. Ref.) *N-Benzoylpiperidylpropionsäureester* (I.) wurde mit Cinchoninsäureester durch Na-Äthylat (in Bzl. suspendiert) zum β -Ketonsäureester (II.) kondensiert, das daraus durch Entfernung des Carbäthoxyls und des Benzoyls erhaltene *Iminoketon* (III.) über die Bromverb. (IV.) in ein *Chinuclidinderiv.*, das *Rubanon* (9) (V.), verwandelt. — In entsprechender Weise stellten Vf. *6-Methoxyrubanon*-(9) dar.



Versuche. *4-Chloralpicolin* (vgl. RABE und KINDLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1846; C. 1919. III. 1013). Für das Ausfraktionieren eines rohen Gemisches von Pyridinbasen ist das vorherige sorgfältige Trocknen über KOH unbedingt notwendig. Aus 360 g Picolin (Kp. 140–148°) 60 g. — β -[*N-Benzoylpiperidyl-4*]-propionsäureester, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$ (I.). In Ä. bei Ggw. von K_2CO_3 . Dickes, gelbes Öl, Kp.₃ 240°; von bitterem Geschmack; unl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln. — *Rubatoxonan*-(9), (β -[*Piperidyl-4*]äthyl)-[*chinolyl-4'*]-keton (III.). 2 g β -Ketonsäureester (II.) (dickes, braunes, mit Krystallen durchsetztes Öl) wurden mit 20 g 17%ig. HCl 4 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dickes, gelbes Öl von bitterem Geschmack. Es zeigt die Rkk. der Cinchotoxine: 1. stark alkal. Rk.; 2. kirschrote Färbung mit Diazobenzolsulfonsäure; 3. Rotviolett-färbung mit nitrothiophenhaltigem Nitrobenzol. — *Dichloroplatinat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{ON}_3, \text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Aus W. dunkelgelbe Krystalle. Das bei 100° im Vakuum getrocknete Salz zeigte bei 245° Schwärzung und schmolz bei 240–245° zusammen. — *8-Bromrubatoxonan*-(9)-dibromhydrat (?). Mit Br_2 in 48%ig. HBr. Gelbe Krystalle, F. 184° (korr.). Spielend ll. in A., zerfließen beim Liegen an der Luft. — *Rubanon*-(9), (*Chinuclidyl-8*)-[*chinolyl-4'*]-keton. Das sirupöse Dibromhydrat wird mit verd. Na_2CO_3 -Lsg. versetzt und das gebildete *Rubanon* (9) sofort in Ä. aufgenommen. Dickes, gelbes Öl von bitterem Geschmack. — *Monopikrat*, $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_5$. Aus A. gelbe Nadelchen, ohne scharfen F.; sie sintern von 170–180°. — *6-Methoxyrubatoxonan*-(9), (β -[*Piperidyl-4*]äthyl)-[*6'-methoxychinolyl-4'*]-keton. Verwandlung des β -Ketonsäureesters aus β -[*N-Benzoylpiperidyl-4*]-propionsäureester und Chininsäureester in das Chinatoxin wie beim Rubatoxonan. Dickes, rötlichgelbes Öl. Es weist die nämlichen Eigenschaften und Rkk. auf wie das aus dem Chinin gewonnene Chinotoxin. — *Dichloroplatinat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3, \text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Das bei 100° im Vakuum getrocknete Salz sinterte bei 265° (korr.) und schmolz bei 278–285°. — *Monopikrolonat*, $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_5$. F. 152° (korr.). — *6'-Methoxyrubanon*-(9), (*Chinuclidyl-8*)-[*6'-methoxychinolyl-4'*]-keton. Aus 1,3 g Toxin über den Br-Körper hinweg 0,55 g Chinaketon. Dickes, gelbes Öl, aus dem sich allmählich geringe Mengen von Krystallen abschieden, deren Isolierung bisher nicht gelang. Schmeckt bitter; verfärbt sich am Tageslicht selbst beim Stehen im Vakuumexsiccator. Die Auflösungen in Mineralsäuren sind intensiv gelb gefärbt und die Auflösungen in A. vertiefen ihre gelbe Farbe auf Zusatz von

NaOH, stärker noch auf Zusatz von Na-Äthylat. — *Monopikrat*, $C_9H_{29}O_5N_5$. Bei 168° sintert es, F. $173-174^\circ$. — *Monopikrolonat*, $C_{23}H_{35}O_7N_6$. F. $148-150^\circ$ (korr.). bei 170° findet Aufschäumen statt. — *Dichloroplatinat*, $C_{18}H_{10}O_2N_9$, $H_2PtCl_6 + 2H_2O$; Derbe Nadeln; bei 260° Sintern, bis 300° geschmolzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 532-41. 11/2. [7/1.] Hamburg, Univ.)

SONN.

Hermann Leuchs, Fritz Osterburg und Hans Kährn, *Über die Umsetzungen des Kakothelins. (Über Strychnosalkaloide, XXX.)* (XXIX. vgl. LEUCHS, HELLRIGEL, HEERING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2177; C. 1921. III. 1470) Im Einklang mit der B. des Kakothelins (vgl. HERMANN und FRIEDRICH LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1042; C. 1910. I. 1977) aus Brucin über ein Chinon (LEUCHS, ANDERSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2136; C. 1911. II. 962); $C_{22}H_{26}O_4N_2 \rightarrow C_{21}H_{20}O_4N_2 \rightarrow C_{21}H_{21}O_7N_3$ läßt sich seine Formel ähnlich der des Methylkakothelins (LEUCHS, HINTZE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2206; C. 1920. I. 123) auflösen zu: $C_{16}H_{17}\{CO \cdot CO; C \cdot NO_2; NH \cdot NO_2 \cdot NH \cdot CO_2H; CH(OH)\}$. Die diesen typischen Gruppen entsprechenden Umwandlungsprodd. ließen sich tatsächlich erhalten. Das Carboxyl wurde durch Darst. eines Methyl- und Äthylesters als Chlorhydrate nachgewiesen. Salzsäures Semicarbacid gab unter Rk. eines Carbonyls ein Monosemicarbazonnitrat, ebenso salzsäures Hydroxylamin ein Monoximsalz, das beim Kochen mit Phenylhydrazinchlorhydrat den Oxim gegen den Phenylhydrazinrest austauschte. Die gut kristallisierenden Oximsalze dissoziieren beim Kochen mit W. leicht. Das Nitrat war daher nur k. herzustellen; w. verd. HNO_3 oxydiert schnell zum Kakothelin, nicht zu einer Dinitroverb., wie beim Oxim des Methylkakothelins. Red. des Oxims mit Sn und HCl gab unter Abspaltung von W. ein Diaminophenol, $C_{16}H_{17}\{C(OH) \cdot C \cdot NH_2; C \cdot NH_2; N; N \cdot CO; CH(OH)\}$, isoliert als Trihydrobromid. Auch im Oxim war das Carboxyl durch Darst. eines Methyl-esters als Chlorhydrat nachweisbar. Bei Einw. von NH_3 in CH_3OH bei 100° trat nicht Rk. mit der Estergruppe ein, sondern mit der Chinonoxim-, bezw. Nitroso-phenolgruppe unter B. eines Chinonoximamins, bezw. Nitrosoamins. Die Ggw. des tertiären N im freien Kakothelin ergab sich durch Addition von 1 Mol. $(CH_3)_2SO_4$. Außer der NH- und der sekundären Alkoholgruppe, die auch im Brucin selbst nicht nachweisbar ist, sind darnach alle typischen Gruppen charakterisiert.

Kakothelin, Darst. (HANSEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 452) durch Erhitzen der k. hergestellten roten Lsg. aus Brucin in 5-n. HNO_3 $\frac{1}{4}$ Stde. auf $50-60^\circ$. Nach mehrstg. Stehen im Eis wird abgesaugt, mit n. Säure, Aceton und Ä. gewaschen. Im Filtrat fällt SO_2 beim Stehen dunkelviolette Nadelbüschel des hydrochinonartigen Reduktionsprod. des Kakothelins. H_2SO_4 bewirkt Oxydation zum gelben Sulfat der Base durch die freie HNO_3 . *Methylesterhydrochlorid der Kakothelinbase*, $C_{23}H_{34}O_7N_3Cl + H_2O$, aus der freien Base (MONFAN und TAFEL, LIEBIGS Ann. 304. 45; C. 99. I. 361) in CH_3OH mit HCl-Gas unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Feine rotbraune Nadeln, mit Aceton und Ä. gewaschen, dann aus CH_3OH mit HCl wieder abgeschieden. Verlor bei 100° und 15 mm langsam W. LL. in W., wl. in absol. A., swl. in Aceton. Mit Bicarbonat in W. amorph, in mehr W. l. Nd. — *Äthylesterhydrochlorid*, $C_{23}H_{36}O_7N_3Cl + 3H_2O$, Darst. analog. Beim Abkühlen amorph, dann kristallisierender Nd., auch nach Übersichten mit Ä. Aus A.-HCl kleine Nadeln, fallen leicht gallertartig; bei 100° u. 15 mm W.-frei. — *Reduktionsprod.*, $C_{21}H_{26}O_5N_3$, 2 HCl, aus Kakothelin (vgl. HANSEN, l. c.) mit Sn und HCl, bis Lsg. farblos. Man verd. mit W., entzint, dampft im Vakuum ein und behandelt nochmals ebenso. Rückstand in HCl gel. Daraus Krystalle, auf Ton abgepreßt, dann aus W. (4 Tle.) und 12 n. HCl (2 Tle.) 3-, 4-, 5 seitige Tafeln ($\frac{2}{3}$ bei 0°), all. in W., fast unl. in A. und Aceton, ll. in CH_3OH und 12-n. HCl, schwerer in 5-n. HCl. Mit NH_3 wurde das gel. Salz erst gelb, dann braun; mit Alkali gelb, dann braun und braunviolett und endlich rotgelb, Beim Erwärmen

Übergang der rotgelben Farbe über violett, farblos, schwach oder tiefblau in gelb. Alle Färbungen sind nicht stets zu beobachten. — *Semicarbazon der Kakothelinbase*, $C_{23}H_{34}O_7N_6 + 4H_2O$, beim Kochen von Kakothelin mit salzsaurem Semicarbazid in W., nach 10 Min. Zugabe von 5-n. HNO_3 , beim Erkalten Nadeln des *Nitrats*, $C_{23}H_{34}O_7N_6, HNO_3$, aus h. W. und Zusatz von 5-n. Säure in der Wärme, enthält lufttrocken $3H_2O$, l. in weniger als 10 Tln. h. W. Gibt in W. mit n. Lauge freie Base, hellgelbe Nadeln oder kurze derbe Prismen, l. in NH_3 , Laugen und Dicarbonat mit rotgelber Farbe. — *Phenylhydrazon der Kakothelinbase, Hydrochlorid*, $C_{37}H_{38}O_6N_4Cl$, aus salzsaurem Oxim (s. u.) beim Aufkochen mit W. und Zugabe von Phenylhydrazinchlorhydrat in W. und 5-n. HCl. Erst amorpher Nd. wird zu 4- oder 6-seitigen Täfelchen; h. abgesaugt, mit Säure und Aceton gewaschen. Aus wss. Säure enthält es $3H_2O$; swl. in W., l. in verd. Alkali oder NH_3 weinrot, in Dicarbonatlg. gelb, in H_2SO_4 hellrot. Mit n. Lauge Nd. der *freien Base*, $C_{37}H_{37}O_6N_5 + 4H_2O$, braungelbe, prismatische Nadeln, aus W., l. in 7000—8000 Tln. bei 100° . — *Oxim der Kakothelinbase, Chlorhydrat*, $C_{21}H_{23}O_7N_4Cl + 3H_2O$, aus Kakothelin in sd. W. mit NH_4OH, HCl . Nd. feiner, gelber Nadeln. W.-frei bei 100° u. 15 mm. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. mit 5-n. HCl versetzt, dann bei 0° abgesaugt. Mit n. Säure, Aceton und Ä. gewaschen, dann aus h. verd. HCl. L. in h. W. mit Hydrolyse u. geringem Rückstand; l. in 400—440 Tln. 2-n. HCl. Swl. in w. A. u. Aceton, mehr in CH_3OH u. 12-n. HCl. In NH_3 u. verd. Alkali gelb l. Mit starkem Alkali gelbe Nadeln eines Salzes. Mit $SbCl_5$ rote Färbung, mit Zn u. Säure eine grünliche, schließlich farblos werdende. SO_2 färbt nicht violett. — *Freies Oxim*, $C_{21}H_{22}O_7N_4 + 4H_2O$, aus dem Salz in W. mit n. Lauge auf dem Wasserbade. Hellgelber Nd. wird braungelb. Nach 1 Stde. eisgekühlte Fl. abgesaugt, mit W. und Aceton gewaschen. Aus h. W. gelbe Nadelchen, kaum l. in Aceton u. h. A., wl. in CH_3OH ; bei 109° W.-frei. — *Sulfat*, $C_{21}H_{22}O_7N_4, H_2SO_4 + 4H_2O$ (bzw. 6), dünne, gelbe Nadeln, mit Säure und Aceton gewaschen, l. in ca. 100 Tln. n. H_2SO_4 . — *Acetat*, $C_{21}H_{22}O_7N_4, C_2H_3O_2 + 4H_2O$, gelbe Nadeln, l. in 36 Tln. sd. 3-n. Säure. — *Nitrat*, $C_{21}H_{22}O_7N_4, HNO_3 + H_2O$, mit Aceton und Ä. gewaschen, bei 109° und 12 mm W.-frei, dissoziiert leicht, l. in ca. 400 Tln. W. bei 100° . — *Bromhydrat*, $C_{21}H_{24}O_7N_4, HBr + 3H_2O$, lufttrocken; verliert das Krystallwasser bei 100° und 15 mm, l. in 125 Tln. sd. 2-n. Säure. Oxim und Chlorhydrat geben mit W. $2\frac{1}{2}$ -n. oder k. konz. HNO_3 Kakothelin. — *Diaminophenol*, $C_{21}H_{27}O_8N_4Br_3$, aus dem Oxim mit 12-n. HCl und Zinnpulver erst bei 0° , dann $\frac{1}{2}$ Stde. bei gewöhnlicher Temp., zuletzt nach Zugabe von W. bei 40 — 60° . Erst dunkelrote, dann fast farblose Lsg. Entzinnte Fl. im Vakuum eingedampft, Rückstand aus $CH_3OH + HBr$ beim Eindunsten, farblose bis schwach bräunliche Nadeln oder spitzige, dreiseitige Blättchen, auf Ton abgepreßt; bei 15 mm und 60° über P_2O_5 getrocknet. Ll. im k. W. und CH_3OH , auch in w. A. NH_3 färbt braun, ebenso NaOH, die h. NH_3 abspaltet und rotviolett färbt. — *Methylester des Oxims der Kakothelinbase*, $C_{22}H_{25}O_7N_4Cl + 4H_2O$, aus dem salzsauren Oxim in CH_3OH mit HCl-Gas, gelbe Prismen oder Nadeln, bei 100° und 15 mm W.-frei, ll. in W., kaum Aceton. *Hydrochlorid* des *Äthylesters* gallertig, ebenso der *freie Äthylester*. Aus dem Hydrochlorid in W. mit berechneter Menge Lauge *freier Methylester*, $C_{22}H_{24}O_7N_4$, über P_2O_5 bei 80 und 15 mm hellbraune Nadelchen; kaum l. in W., ll. in Säuren und NH_3 , wl. in h. CH_3OH , aus letzterem umkrystallisierbar. — *Nitrosoaminmethylester*, $C_{22}H_{25}O_6N_5$, aus dem Oxim-esterhydrochlorid, mit NH_3 in CH_3OH 2 Stdn. im Rohr bei 100° . Nitrosogrüne Prismen, wl. in NH_3 und W., ll. in Säuren. Laugen lösen ziemlich schnell, beim Kochen B. von NH_3 . Die mit k. methylalkoh. NH_3 ausfallenden gelbgrünen 6-seitigen Prismen sind ein leicht zers. Salz des Oximesters. In W. oder CH_3OH zunächst ll. geben sie bald unter Entw. von NH_3 Nd. des freien Esters. — *Dimethylsulfatverb. der Kakothelinbase*, $C_{21}H_{27}O_{11}N_4S_2$, beim Kochen in CH_3OH mit

$(\text{CH}_2)_2\text{SO}$, 2 Stdn. gelbbraune, 6-seitige Täfelchen. Aus Eg., zll. in W., wl. in Eg. swl. in CH_3OH . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 564—72. 11/2. [7/1.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

Einar Hammarsten und Erik Jorpes, Eine „gekoppelte“ Nucleinsäure aus Pankreas. II. Mitteilung. Die früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 109. 141; C. 1920. III. 93) beschriebene „gekoppelte“ Nucleinsäure erwies sich nicht als identisch mit der von FEULGEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 147; C. 1920. I. 222) beschriebenen Verb., indem sie bei der alkal. Spaltung einen guanylsäurefreien Nucleinsäurepaarling ergab, welcher im Gegensatz zur entsprechenden Komponente der FEULGENschen Säure beträchtliche Mengen Pentosen und außer Adenin keine Purinbasen enthält. Zur Spaltung wurden 30 g Ca- und Na-Salz der „gekoppelten“ Säure in 500 ccm 2%ig. NaOH gel., 20 Min. erhitzt, von einer geringen Menge dunkel gefärbter Substanz abfiltriert. Nach dem Erkalten mit Essigsäure bis zur schwach alkal. Rk. neutralisiert und auf 100 ccm eingedampft. Nach 24stdg. Stehen bei 0° wurde das Na-Salz der Guanylsäure abfiltriert, in k. 20%ig. Na-Acetatlg. in der Zentrifuge gewaschen, aus 20%ig. h. Na-Acetatlg. und aus W. + A. umkrystallisiert. Ausbeute 8 g. Die Filtrate des guanylsauren Na wurden vereinigt und mit dem mehrfachen Volumen A. gefällt. Der aus W. + A. zweimal umgefällte Nd. wog 7,26 g. Aus dem Filtrat lassen sich mit A. und CuCl_2 noch weitere Ndd. erhalten, die zum Teil ebenfalls aus Guanylsäure bestehen. Durch Darst. der Brucinsalze in alkoh. Lsg. läßt sich diese in Form ihres in A. wl. Salzes abtrennen. Die ll. Brucinsalze enthalten Pentosen, und die Spaltung ergab als einzige Purinbase wahrscheinlich nur Adenin. (Ztschr. f. physiol. Ch. 118. 224—32. 25/1. 1922. [29/10. 1921.] Stockholm, Karolin. Inst.)

GUGGENHEIM.

Alexander Kiesel, Beitrag zur Kenntnis des Glutencaseins des Buchweizens. Glutencasein, nach RITTHAUSEN aus Buchweizen dargestellt, wurde mit 33%ig. H_2SO_4 hydrolysiert und im Hydrolysat nach üblicher Methode Histidin, Arginin und Lysin bestimmt. Bei der Hydrolyse von 69 g des Glutencasein wurden isoliert: 0,76 g Histidindichlorhydrat = 0,84% Histidin, 6,32 g Arginnitrat = 6,71% Arginin, 2,84 g Lysinpicrat = 1,66% Lysin. In einem andern Hydrolysenvers. betrug die Ausbeute an Arginin 7,55%, an Lysin 1,29%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 118. 301—303. 25/1. 1922. [29/10. 1921.] Moskau, Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) GÜ.

Wilhelm Eller, Die Synthesen der Huminsäuren. Vf. wendet sich gegen die Ausführungen von MARCUSSON (Ztschr. f. angew. Ch. 32. 114; C. 1919. IV. 124; Chem.-Ztg. 44. 43; C. 1920. II. 508; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 542; C. 1921. I. 792; Ztschr. f. angew. Ch. 34. 437; C. 1921. IV. 1115) und JONAS (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 289. 373; C. 1921. III. 954; IV. 883). Die aus Furanen erhaltenen synthetischen Prodd. MARCUSSONS stehen im Widerspruch mit den Resultaten der Aufspaltung der Huminsäuren zu Benzolcarbonsäuren nach FISCHER und SCHRADER. Auch entspricht ihre Herst. nicht dem natürlichen Vorgang der Humusb. Dagegen stehen die Rkk. der aus Phenolen erhaltenen Huminsäuren im besten Einklang mit denen der Naturstoffe. Die Anschauung vom Furancharakter der Huminsäuren ist also fallen zu lassen. Das Verhältnis von H : O in natürlichen Huminsäuren mit dem in künstlichen Prodd. zu vergleichen, ist nicht angängig, da aus den Humusstoffen der Natur bisher noch nie reine Huminsäuren isoliert werden konnten, sondern nur Stoffe, die NH_3 enthalten, das von Huminsäuren begierig adsorbiert und unlösbar festgehalten wird. (Brennstoffchemie 3. 4f—52. 15/2. 1922. [19/9. 1921.] Jena.)

ROSENTHAL.

K. G. Jonas, Natürliche und künstliche Huminstoffe. Vf. sucht die Ausführungen ELLERS (vgl. Brennstoffchemie 3. 49; vorst. Ref. Vgl. auch folgendes Ref.) Punkt für Punkt zu widerlegen; der von ELLER aus der Ähnlichkeit der

physikalischen und chemischen Eigenschaften gezogene Schluß auf die Zusammengehörigkeit seiner künstlichen mit den natürlichen Huminsäuren scheint ihm zu weitgehend, ehe nicht weiteres experimentelles Material vorliegt. Wollte man aber trotz der Unzulänglichkeit der Beweise eine Übereinstimmung der ELLERSchen Huminsäuren mit den natürlichen als bewiesen annehmen, so müßte man folgerichtig auch für die aus Kohlenhydraten, also zweifellos aus nichtaromatischem Ausgangsmaterial, hergestellten Huminstoffe dasselbe gelten lassen. Jedenfalls scheint dem Vf. der Optimismus, mit dem ELLER die oxychinoide Natur der künstlichen und natürlichen Huminsäuren für beweisen, eine andere Auffassung aber für überwunden hält, wenig berechtigt. (Brennstoffchemie 3. 52—55. 15/2. 1922. [25/10. 1921.] Breslau.)

ROSENTHAL.

— Wilhelm Eller, *Die Synthesen der Huminsäuren*. Entgegnung auf vorstehende Ausführungen von JONAS. Vf. betont, daß er seine synthetischen Prodd. den natürlichen Huminsäuren erst dann an die Seite gestellt habe, als er in ausgedehnten Verss. festgestellt hatte, daß die künstlichen Verbb. in ihren einzelnen Eigenschaften den natürlichen nicht nur ähnlich, sondern gleich waren. Dagegen liege bei den Huminsäuren aus Kohlenhydraten zwar eine Ähnlichkeit, sicher aber keine Gleichheit mit den Naturprodd. vor. (Brennstoffchemie 3. 55—56. 15/2. 1922. [16/12. 1921.] Jena.)

ROSENTHAL.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

Alexander Kiesel, *Zur Kenntnis des Hefeeiweißes*. Bei der Hydrolyse von Hefeeiweiß, das nach dem Verf. von SCHROEDER durch Koagulation aus autolyzierter Hefe dargestellt wurde, ergab sich folgende N-Verteilung: Gesamt-N 15,7%, Humin-N I 2,39%, Humin-N II 0,09%, NH_3 -N 0,707%, N im Ag_2SO_4 -Nd. 0,60%, N im Ag-Baryt-Nd. 2,79%, Histidin-N 0,82%, Arginin-N 1,25%, Lysin-N 1,25%, Aminosäure-N 7,15%. Es berechnen sich daraus 2,97% Histidin, 3,15% Arginin, 3,63% Lysin. Diese Feststellungen unterscheiden sich wesentlich von den Werten, welche in den Analysen von THOMAS (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 2024, C. 1913. II. 707) erhalten wurden. Die Differenzen sind wahrscheinlich bedingt durch die Veränderungen, welche das Hefeeiweiß bei der Autolyse erleidet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 118. 304—306. 25/1. 1922. [29/10. 1921.] Moskau, Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Astrid Clove von Euler, *Über dem Lignin nahestehende Harze und Gerbsäuren der Fichtennadeln*. Vf. hält es für wahrscheinlich, daß das Lignin, dessen Elementarzus. nahezu der des Coniferylaldehyds entspricht, in der Hauptsache auch aus miteinander verbundenen Aldehydmolekülen besteht. In naher Verwandtschaft mit dem Lignin stehen einige in Ä. und A. 1. Bestandteile der *Fichtennadeln*. Der bei der Extraktion von Fichtennadeln mit CH_2OH , am besten mit etwas W. enthaltendem rohen Holzgeist erhaltene dunkelgrüne Auszug wurde zerlegt: 1. in einen in Ä. 1. Teil („Rohfett“), 2. in einen in W. 1. Teil („Melasse“), 3. in einen nur in A. 1. Teil („Rohharz“). Im Rohfett wurden einige Stoffe nachgewiesen, die mit Mineralsäuren sofort in Ä. unl. Flocken bilden, an Humusstoffe erinnern und *Abiephyllinsäuren* genannt wurden. Die Analysen ergaben die gleichen %-Zahlen wie bei partiell kondensierten und hydrierten Coniferylaldehyden. Außerdem enthält das Rohfett einige nach Verseifung und Neutralisation in W. 1. gerbstoffartige Körper, die durch Säuren langsam in ein unl., an „Gerberrot“ erinnerndes Prod. übergeführt werden. Das Rohharz (direkt ausgefällt ca. 10% der Nadeln) ist unl. in Ä.; seine Analyse ergibt Werte, die auf ein Hydrat eines zum Teil hydrierten Lignins hinweisen („Primärlignin“). Das Rohharz erstarrt nach einigen Tagen zu

einem festen, spröden Stoff, dessen Löslichkeit in A. geringer ist als die des zähflüssigen Ausgangsmaterials. Von Lauge, auch von verd., wird das Rohharz leicht gel., die Lsg. wird an der Luft braun. Fällt man die Lsg. mit verd. Säuren, so erhält man nicht mehr das ursprüngliche Rohharz zurück, sondern einen tabakbraunen Nd. von der Zus. des Lignins, der dem gewöhnlichen „Rindenrot“ sehr ähnlich sieht. Die nach Abscheidung von Rohharz und Rohfett aus dem Nadel-extrakt hinterbleibende Melasse ist eine wss. Lsg., welche u. a. Gerbstoffe enthält. Auch das Rohharz besitzt, trotz seiner Unlöslichkeit in W., in chemischer Hinsicht Gerbstoffcharakter. Zur Isolierung der 1. Nadelgerbstoffe kombinierte Vf. folgende Methoden: 1. Ausfällung mit Bleiesig und Entbleiung mit H_2S , 2. wiederholte Extraktion zuerst mit Ä., dann mit Essigester. Es konnten so verschiedene Gerbstoffe (wenn auch nicht in chemisch reiner Form) erhalten werden, die ihrer Zus. nach in dieselbe Klasse gehören wie die von BÖTTINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1127) aus Fichtenrinde hergestellte Säure. Vermutlich enthalten diese Säuren einen Kern von *p*-Cumarylferulasäure, $C_{19}H_{16}O_6$, bzw. deren Methoxyderivat, der Feruylferulasäure, $C_{20}H_{18}O_7$. In der folgenden Tabelle sind rechts einige Phenolaldehyde und Phenolsäuren angeführt, deren Zus. der von der Vf. gefundenen durchschnittlichen Zus. der Nadelgerbstoffe entspricht. Methoxybest. wurden noch nicht ausgeführt.

Nadelgerbstoffe A, II. in Essigäther

(Präparat II) . . . $C_{19}H_{16}O_6$. . . Octahydrocumarylferulasäure
(„ III) . . . $C_{19}H_{28}O_6$. . . Dodekahydrocumarylferulasäure

Nadelgerbstoffe B, weniger I. in Essigäther

(Präparat I) . . . $C_{19}H_{14}O_7$. . . Hexahydroferuylferulasäure
(„ II) . . . $C_{18}H_{10}O_7$. . . Tetrahydrokaffeylferulasäure
(„ III) . . . $C_{20}H_{24}O_8$. . . Tetrahydroxyferuylferulasäure

Nadelgerbstoffe C, unl. in Essigäther

(Präparat I) . . . $C_{19}H_{20}O_8$. . . Dihydroxydodekahydrocumarylferulasäure
(„ I) . . . $C_{19}H_{22}O_9$. . . Dihydroxydihydrokaffeylferulasäure
(„ I) . . . $C_{19}H_{24}O_9$. . . Dihydroxytetrahydrokaffeylferulasäure

Nadelgerbstoffe

„BÖTTINGER“ . . . $C_{20}H_{24}O_{10}$. . . Trihydroxyferuylferulasäure

Andere Nadelextraktstoffe:

„ β -Lignin“ . . . $C_{19}H_{18}O_8$. . . Hydroxykaffeylferulasäure

Rohharz (mit Säure aus Laugenlg. gefällt,

Fraktion I) . . . $C_{20}H_{24}O_6$. . . Tetrahydroferuylconiferylalkohol

Rohharz (ursprünglich,

Fraktion I) . . . $C_{20}H_{28}H_8$. . . Tetrahydrohydroxyferuylconiferylalkohol

Rohharz (aussalzbar

Gerbstoffe). . . $C_{18}H_{24}O_{10}$. . . Trihydroxytetrahydrokaffeylkaffeesäure

Für den ca. 11% des Holzes betragenden carboxylhaltigen Teil des Lignins („ β -Lignin“) berechnet KLASON eine Zus. entsprechend $C_{19}H_{18}O_9$. Hält man an der Coniferylhypothese fest, so findet sich unter Berücksichtigung des chemischen Verh. dieses Stoffes ein einigermaßen befriedigender Ausdruck in der Formel I. der Dihydroxykaffeylferulasäure. Die Analyse führt im β -Lignin zur Annahme von Ketonensäuren desselben allgemeinen Bautypus wie in den Coniferengerbstoffen, mit dem Unterschied, daß das Lignin verhältnismäßig ärmer an H zu sein scheint und rein aromatisch ist. Wenn das β -Lignin eine aus Oxyzimt-, bzw. Hydrozymt-säuren aufgebaute Gerbstoffe ist, liegt es nahe, im aldehydischen α -Lignin die entsprechenden Ketonaldehyde mit acylsubstituiertem Zimtsäuregerüst zu erwarten, etwa entsprechend der Formel II. Diese Ketonaldehydformel stimmt mit dem

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Alexander Kiesel, *Über die Wirkung der Arginase auf Agmatin und Tetramethyldiguandin. Ein Beitrag zur Kenntnis der Spezifität der Fermente.* Eine Reihe von Pflanzenpräparaten, in welchen die Anwesenheit von Arginase festgestellt war, vermochte aus Tetramethyldiguandin (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 118. 277; C. 1922. I. 807) und Agmatin keinen Harnstoff abzuspalten, nur das Ferment des *Aspergillus niger* vermochte Tetramethyldiguandin zu zerlegen. Es wird vermutet, daß diese Tatsachen weniger durch eine Spezifität der verschiedenen Arginasen als durch äußere Umstände zu erklären sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. 118. 284—300. 25/1. 1922. [29/10. 1921.] Moskau, Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Alexander Kiesel, *Über den fermentativen Abbau des Arginins in Pflanzen.* II. Abhandlung. (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 75. 169; C. 1912. I. 358.) Secale cornutum vermag zugesetztes Arginin in was. Lsg. bei Ggw. von Chlf. + Toluol mit Hilfe einer Arginase in Ornithin und Harnstoff zu zerlegen. Letzterer wird durch eine Urease teilweise in Ammoniumcarbonat umgelagert. Das gebildete Ornithin konnte zum Teil über das Phosphorwolframat isoliert und als Pikrolonat und Ornithursäure identifiziert werden, nur ein geringer Teil des zugesetzten Arginins blieb unverändert. Auch in den Samen und Keimpflanzen von *Vicia sativa*, in reifen Früchten von *Angelica silvestris* und in 22tägigen Keimpflanzen von *Trifolium pratense* ließ sich die Anwesenheit von Arginase und Urease feststellen. Außer Ornithin und NH_3 konnten keine anderen Substanzen nachgewiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 118. 267—76. 25/1. 1922. [29/10. 1921.] Moskau, Pflanzenphysiol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Eva Mameli Calvino, *Anatomische und physiologische Untersuchungen über das Zuckerrohr.* Eingehender Bericht über die Anatomie des Zuckerrohres auf Grund des Schrifttums u. eigener Unterss. Im Original zahlreiche makroskopische und mkr. Bilder. Die Verhältnisse der Keimung sind eingehend erforscht (siehe Original). Saatgut braucht zur Keimung mindestens 3, höchstens 8—10, im Mittel 5—6 Tage. (Staz. sperim. agrar. ital. 54. 345—95. [April.] 1921. Santiago de las Vegas [Cuba], Landwirtsch. Vers.-Stat.) GRIMME.

Hans Pringsheim und Karl O. Müller, *Zur Physiologie der „Polyamylosen“.* I. Durch Verdunklung stärkearm gemachte *Spyrogyra*fäden waren nicht imstande, in der Lsg. von Polyamylosen — Di-, Tri-, Tetra- und Hexaamylose — Stärke neu zu bilden. Auch reduzierende Zucker wurden aus den Polyamylosen nicht gebildet, während in Lsgg. von Monosacchariden und Maltose reichlich Stärkeb. stattfand. Das Verh. in Lsgg. von Ca-Acetat, -Butyrat, -Lactat, -Tartrat, -Citrat, -Dimalat, -Isosaccharinat, -Gluconat, -Succinat, von schleimsaurem und zuckersaurem Na, CH_3OH , A., Glycerin, Amylalkohol, Amylacetat, Mannit, Dulcitol entsprach den Angaben der Literatur. (Ztschr. f. physiol. Ch. 118. 236—40. 25/1. 1922. [5/11. 1921.] Berlin, Chem. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Jean Ripert, *Über die Biologie der Belladonna-Alkaloide.* Vf. hat den Einfluß des Lichtes auf die B. der Alkaloide in der Belladonnapflanze untersucht. Es ergibt sich, daß die unbelichtet gehaltenen Exemplare eine Zunahme von 0,212% Alkaloid in den Blättern und 0,198% in den Stengeln, ferner eine Zunahme von 2,59 Eiweiß-N gegenüber Kontrollpflanzen aufweisen. Belichtung der dunkel gehaltenen Exemplare ergab eine Verminderung des Alkaloidgehalts. Die Alkaloide sind nicht in die Wurzel gewandert. Es bleibt ungeklärt, durch welchen Prozeß sie wieder verschwinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 928—30. 14/11.* 1921.) BACHSTEZ.

A. Schnabel, *Über Metallwirkung auf Bakterien.* Referat über den augen-

blicklichen Stand der Forschungen auf dem Gebiete der oligodynamischen Wrkg. von Metallen. (Klin. Wchschr. 1. 389—91. 18/2. Berlin.) BORINSKI.

E. Hailer, *Versuche über die Beziehung zwischen Formaldehyd und der Bakterien- und Sporenzelle*. Um die Frage zu entscheiden, ob die desinfizierende Wrkg. des Formaldehyds auf einer chemischen Bindung desselben durch Zellbestandteile beruht oder als Adsorption oder Lösung aufzufassen ist, hat Vf. versucht, den mit 4%ig. Formaldehydlsg. behandelten Keimen durch Waschen mit W. oder einem Entgiftungsmittel den Aldehyd wieder zu entziehen. Verss. mit *Milzbrandsporen* ergaben, daß es gelingt, nach kurzer Behandlung mit Formaldehyd die Sporen mittels Na_2SO_3 -Lsg. zu entgiften. Wird die Formaldehydbehandlung längere Zeit fortgesetzt, so sind die Sporen durch Na_2SO_3 nicht mehr lebensfähig zu erhalten. Die entgiftende Wirkung der Sulfitlsgg. ist umso größer, je höher ihre Konz. Da W. allein die Formaldehydwirkung nicht aufhebt, schließt Vf., daß der Aldehyd mit den Eiweißkörpern der Zelle eine chemische Verb. eingeht, die im ersten Stadium leicht wieder aufspaltbar ist. Mit NH_3 gelang es nicht, eine Entgiftung der Sporen zu erzielen. — Bei *Paratyphusbacillen* und *Staphylokokken* werden die Versuchsergebnisse dadurch getrübt, daß diese Bakterien gegen Na_2SO_3 -Lsgg. höherer Konz. empfindlich sind. Doch konnte bei Verwendung von 1%ig. Sulfitlsgg. eine deutliche entgiftende Wrkg. beobachtet werden. — Die Desinfektionskraft von Formaldehydäeifenlsgg. ist derjenigen rein wss. Aldehydlsgg. überlegen. — Da Eiweißstoffe ein erhebliches Bindungsvermögen für Formaldehyd haben, also den mit Formaldehyd behandelten Keimen im ersten Stadium das Desinfizieren wieder entziehen können, rät Vf. von einer Verwendung des Formaldehyds zur *Händedesinfektion* ab. (Biochem. Ztschr. 125. 69—83. 8/12. [2/7.] 1921. Berlin-Dahlem, Reichsgesundheitsamt.) OHLE.

E. Hailer, *Die baktericide Nachwirkung von Formaldehydlösungen*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 125. 69; vorst. Ref.) *Milzbrandsporen*, die nach der Formaldehydbehandlung längere Zeit in reinem W. oder in trockenem Zustande aufbewahrt worden waren, bevor sie in eine Kulturfl. übertragen wurden, zeigen gegenüber den gleich nach der Desinfektion überimpften Sporen eine beträchtlich herabgesetzte Lebensfähigkeit. Diese Nachwrkg. des Formaldehyds dürfte darauf beruhen, daß die anfangs lockere Bindung desselben an die Proteine der Zelle in eine feste übergeht, aus der er durch geeignete Entgiftungsmittel nicht mehr abgelöst werden kann. Zu diesen entgiftenden Substanzen sind auch die in der Kulturfl. enthaltenen Eiweißabbauprod. zu zählen. Bei *Paratyphusbacillen* und *Staphylokokken* war die Nachwrkg. des Formaldehyds nicht so beträchtlich wie bei *Milzbrandsporen*. (Biochem. Ztschr. 125. 84—96. 8/12. [2/9.] 1921. Berlin-Dahlem, Reichsgesundheitsamt.) OHLE.

Lisbonne, Boulet und Carrère, *Die Gewinnung des bakteriophagen Prinzips mittels Leukocytenexsudaten in vitro*. Es gelang häufig, durch auf verschiedene Weise von n. Tieren gewonnene Leukocytenexsudate bei wiederholter Bebrütung mit SHIGASchen Bacillen in Nährbouillon lytische Filtrate zu gewinnen. Es muß sich daher nach Meinung der Vff. bei B. des lytischen Prinzips um eine Funktion n. Leukocyten im Sinne BOEDETS handeln. (C. r. soc. de biologie 86. 340—42. 18/2.* Montpellier, Lab. de microbiol. de la Fac. de méd.) SPIEGEL.

Th. Bokorny, *Über einige Gärungs- und Hefenforschungen der letzten Jahre*. Das Glycerin bei der Gärung. Sammelreferat über die Arbeiten von C. NEUBERG, FÄRBER, REINFURTH, CONNSTEIN u. LUEDECKE. — Hefenvermehrung in technischen Ablaugen. Vf. teilt eigene Verss. über das Hefewachstum in ursprünglicher und in entzuckerter Sulfitlauge mit. Die letztere enthält keine für die Hefenernährung taugliche C-Nahrung. Die Verss. mit nichtentzuckerter Sulfitlauge ohne Neutralisation ergaben eine Vermehrung der Hefetrockensubstanz auf

mehr als das Zehnfache, die mit nichtentzuckerter neutralisierter Ablauge eine Vermehrung bis zum 100-fachen und mehr. — Schließlich wird noch referiert über einige Arbeiten verschiedener Autoren, die sich mit dem Einfluß der Aussaatmenge der Hefe auf die Größe der Ernte beschäftigen. (Allg. Brauer- u. Hopfentz. 1922. 137—39. 4/2.)

RAMMSTEDT.

Carl Neuberg, und Marta Sandberg, *Von den Stimulatoren der alkoholischen Zuckerspaltung. VIII. Mitteilung über chemisch definierte Katalysatoren der Gärung.* (VII. Biochem. Ztschr. 121. 215; C. 1921. III. 1327.) Während in der vorigen Mitteilung die Einw. von *Purinderiv.* auf die Gärung mit Hefesäften behandelt wurde, berichten Vf. nunmehr über den Einfluß derselben auf den Zuckerabbau durch lebende Hefen. Die Verss. sind sämtlich mit obergärrigen Rassen ausgeführt worden, und zwar wurden verwendet: Reinzuchthefen M und XII, Verbandshefe, Sinnerhefe und Unionhefe. — *Adenin* und *Guanin* als solche und in Salzform, *Hypoxanthin*, *Xanthin*, *8-Methylxanthin*, *Tetramethylxanthin*, *Theobromin*, *Trichlortetramethylxanthin*, *Tetrachlortetramethylxanthin*, *Harnsäure* und ihr Natriumsalz wirken stark beschleunigend, während sich ihr K-Salz (Handelsware) als beträchtlich schwächer erweist. Beim *Heteroxanthin* trat der Stimulationseffekt weniger hervor. *Coffein* versagte im Gegensatz zu den Verss. mit Hefesaft völlig. — *Guanosin*, *Hefenucleinsäure*, *Milznuceinsäure*, *Nucleinsäure aus Fischsperma* und *Thymusnucleinsäure* riefen eine bedeutende Gärungsbeschleunigung hervor, während *Inosinsäure* hemmend wirkte. — *Alloxanthin*, *Mesoxalsäure*, *Allantoin*, *Barbitursäure* und *Parabansäure* erwiesen sich als wirksame Stimulatoren, *Alloxan* dagegen verursachte eine Verzögerung der Gärung. — Die Reaktionsfl. war in allen Verss. folgendermaßen zusammengesetzt: 10 ccm einer Suspension von 2,5 g Hefe in 100 ccm W., 5 ccm 5%ig. Glucoselsg. und 0,05 g Aktivator. (Biochem. Ztschr. 125. 202—19. 8/12. 1921. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exper. Therapie.)

G. P. Plaisance und B. W. Hammer, *Die Mannit erzeugenden Organismen im Sauerfutter.* Der als n. Bestandteil des aus Mais bereiteten Sauerfutters nachgewiesene Mannit entsteht durch Einw. von Bakterien, die aus dem nicht zu alten Prod. leicht isoliert werden können und sich auch im vergärenden Maissaft finden, ferner in einem Farmboden und in Milch aufgefunden wurden. Sie erzeugen Mannit, reichlicher bei Überschiechten der Fl. mit Öl, auch im Saft von Kohl und im Sauerfutter aus Sonnenblumen, Zuckerrohr oder Löwenzahn (nicht aber im Saft von Möhren, Runkelrüben oder Äpfeln), sowie aus Fructose, Saccharose, Honig oder Inulin, nicht aus Glycerin, Galaktose, Glucose, Maltose, Lactose und Stärke. Die Menge des in den verschiedenen Prodd. gebildeten Mannits variiert in weiten Grenzen. Ein Teil wird durch die gleichen Organismen zerstört. (Journ. of bacteriol. 6. 431—43. 1921. Ames, Iowa agric. exp. stat.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 167—68. Ref. GARTENSCHLAGER.)

SPIEGEL.

Peter K. Olitsky, *Experimentelle Studien über die Ätiologie des Flecktyphus. II. Überleben des Virus in aeroben und anaeroben Kulturmedien. III. Filtrationsversuche.* Der erste Teil (Journ. Exp. Med. 34. 525. 1921) über die sekundären Infektionen beim Flecktyphus hat hier kein Interesse. In Teil II wird gezeigt, daß Flecktyphuskulturen bei 37° unter Ausschluß von O₂ schnell absterben. Unter aeroben Bedingungen zeigen sie längere Lebensdauer. In Teil III wird über Verss. mit der Milz und dem Gehirn von Tieren auf der Höhe der Infektion berichtet. Das Virus behielt in solchem Gewebe seine Virulenz, auch wenn die Gewebszellen durch wiederholtes Gefrieren und Auftauen, durch Gefrieren und Trocknen, durch mechanische Einw. zerstört wurden. Flecktyphusvirus zeigt also extracelluläre Resistenz. Das Virus ließ sich aus den Gewebsemissionen nicht durch Berkefeldfilter V und N filtrieren. (Journ. Exp. Med. 35. 115—19. 121—26. 1/2. [9/10.] 1921. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.)

LEWIN.

Katzumi Kojima, *Über die Beziehungen des Saprophytismus zum Parasitismus bei Bakterien.* Züchtet man den Welch-Fränkelschen Bacillus in einem Nährboden, welcher mehr als $\frac{1}{2}\%$ Kohlenhydrate, am besten Traubenzucker, enthält, und filtriert man die so gewonnene Kultur durch das DE HAENSche Membranfilter, so erhält man ein steriles Filtrat, welches eine giftige Substanz enthält. Diese ist dialysabel, hält Erhitzung auf 100° aus und besitzt keinen Toxincharakter. Züchtet man aber den gleichen Erreger in der gleichen Bouillon unter Zusatz eines Muskelstückchens, nur mit dem Unterschied, daß die Traubenzuckermenge nur $0,1-0,2\%$ beträgt, und filtriert auf die gleiche Weise, so erhält man wiederum ein steriles Filtrat, welches für Mäuse und andere Versuchstiere giftig ist und alle Eigenschaften eines echten spezifischen Bakterientoxins besitzt. Es hängt demnach lediglich von der Zus. des Nährbodens ab, ob der WELCH-FRÄNKELSche Bacillus saprophytisch oder parasitisch auftritt. (Klin. Wchschr. 1. 221-22. 28/11. Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. experim. Therapie.)

BORINSKI.

Augusto Bonazzi, *Über Nitrifikation.* IV. Die Kohlenstoff- und Stickstoffbeziehungen des Nitritfermentes. N-Ernährung und C-Assimilation stehen bei den nitrifizierenden Bakterien in engem Zusammenhang. Die beiden Funktionen sind sogar voneinander abhängig insofern, als die Bakterienzelle nicht imstande ist, große Mengen von N zu assimilieren in einer Lsg., in der freie CO_2 fehlt, selbst wenn Carbonat als solches vorhanden ist. Von der Ggw. der freien CO_2 ist der Prozeß der N-Oxydation und die B. von salpetriger Säure und ihrer Salze, die der N-Bindung folgen, abhängig. An der Hand von Experimenten und schematischen Zeichnungen werden die Beziehungen zwischen freier CO_2 , NH_3 u. O_2 zur Chemosynthese, Respiration und Nitrifikation auseinandergesetzt. (Journ. of bacteriol. 6. 479-99 1921. Wooster [Ohio], Ohio agric. exp. stat.)

SELIGMANN.**

S. Kostytschew und P. Eliasberg, *Über Invertase von Mucor racemosus.* Bei den Mucoraceen (*Mucor racemosus*) kann man 2 morphologisch nicht differenzierbare Rassen unterscheiden, von denen die eine, *M. racemosus* — imstande ist, Rohrzucker zu invertieren, während die andere, *M. racemosus* — auf einer Rohrzuckerlsg. nicht gedeiht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 118. 233-35. 25/1. 1922. [1/11. 1921.] St. Petersburg, Pflanzenphysiol. Lab. der Univ.)

GUGGENHEIM.

Paul R. Cannon, *Einfluß der Kost auf die Darmflora.* Verss. an Albinoratten bestätigten das Überwiegen säurebildender Bakterien nach Körnernahrung, Lactose und Dextrin, gasbildender Proteolyten nach tierischem Eiweiß. Pflanzliche Eiweißstoffe haben diese Wrkg. nicht in gleichem Maße wie die tierischen, wirken sogar zuweilen antiputrid, indem sie die Entw. von *Bac. acidophilus* u. die Unterdrückung der H_2S bildenden Organismen u. der sporenbildenden Anaerobier behindern (?) Bei Menschen wurde ebenfalls bei einer Kost von Brot, Milch und Milchsucker Auftreten einer säurebildenden Flora u. bei einer an Pflanzeneiweiß reichen Kost Überwiegen dieser Flora mit völliger Unterdrückung anaerober Sporenträger in 10 Tagen erreicht. (Journ. of infect. dis. 29. 369-85. 1921. Chicago, Univ. of Chicago; Ber. ges. Physiol. 11. 245. Ref. SCHEUNERT.)

SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

Ferdinand Welzmüller, *Die Abbaufähigkeit der Kuhmilchdiastase gegen verschiedene Stärkearten.* Die in der Kuhmilch vorkommende Diastase ist nicht identisch mit der aus Malz u. Pankreas stammenden. Ihr Temperaturoptimum liegt bei ca. 37° ; oberhalb 42° wird ihre Wirksamkeit immer schwächer. Die untersuchten Stärkearten wurden vor ihrer Prüfung durch Behandlung mit $7\frac{1}{2}\%$ HCl (7 Tage lang bei $15-17^\circ$ stehen lassen) wasserlöslich gemacht. Die so vorbehandelten Proben wurden leichter angegriffen als nicht aufgeschlossene, doch blieben die Unterschiede in der Spaltbarkeit der verschiedenen Stärkearten dabei erhalten.

Die aus Bohnen u. Erbsen gewonnene Stärke wurde fast ebenso schnell abgebaut wie Kartoffelstärke, Gramineenstärke dagegen viel langsamer. Also auch in dieser Beziehung unterscheidet sich die Kuhmilchdiastase von derjenigen anderer Herkunft. (Biochem. Ztschr. 125. 179—86. 8/12. [25/9.] 1921. Wien, Inst. f. Milchhygiene u. Lebensmittelkunde d. Tierärztl. Hochschule.)

OHLE.

Robert N. Nye, Studien über Pneumonieexsudat. V. Beziehung der Aktivität pneumonischer Lungenprotease zur $[H^+]$ und Ursprung dieses Ferments. (IV. vgl. Journ. Exp. Med. 34. 211; C. 1911. III. 1177.) In gewaschenen Zellsuspensionen pneumonischer Lungen konnte Vf. eine Protease nachweisen, die hauptsächlich den Leukocyten des Exsudats entstammt. Die Protease vermag Pferde fibrin zu einer nicht gerinnbaren Substanz aufzuspalten. Bei einer p_H innerhalb 4,0—8,0 verläuft die Verdauung langsam. Mit Abnahme der Acidität steigt allmählich die Aktivität bis $p_H = 6,0$; dann erfolgt starker Anstieg bis zur maximalen Verdauung bei $p_H = 8,0$. Das Optimum der Spaltung erfolgt bei $p_H = 7,0$. Auch Zellsuspensionen n. Lunge enthalten eine Protease, die in mäßig saurem Medium ($p_H = 4,0$) wirksam ist, unwirksam in weniger saurem, neutralem und leicht alkal. Medium. (Journ. Exp. Med. 35. 153—60. 1/2. 1922. [26/8. 1921.] Boston, Mass. Gen.-Hospital.)

LEWIN.

E. Fauré-Fremiet, Periodische Veränderung der Empfindlichkeit des Eies von Sabellaria alveolata L. gegenüber von Fettlösungsmitteln. Die Mischungen von A. und Ä. oder A. und Chlf. geben die besten Resultate. Je nach dem Alter der Eier wird bei den einen Cytolyse bewirkt, während die anderen normal bleiben. 5 Minuten nach der Ablage zeigen die Eier eine mittlere Empfindlichkeit, die zunächst sich steigert, um dann auf Null zu sinken und dann wieder bis zum Maximum anzusteigen. (C. r. soc. de biologie 85. 1051—54. 10/12.* 1921. Nantes, Lab. für marine Biol. Coll. de France.)

RAWITZ.

Ubaldo Sammartino, Über Vitamine. VI. Mitt. (Vgl. FRÄNKEL u. SCHWARZ, Biochem. Ztschr. 112. 203; C. 1921. I. 376.) Während Vitamin die zellfreie Gärung stark beschleunigt, verändert es die Wirksamkeit von Diastase und Trypsin nur sehr wenig, die des Pepsins gar nicht. Die Wrkg. der Katalase wird fast vollständig gehemmt. (Biochem. Ztschr. 125. 25—41. 8/12. [6/10.] 1921. Wien, LUDWIG SPIEGLER-Stiftung.)

OHLE.

Sakae Oseki, Beriberiartige Erkrankung bei Säugetieren. Untersuchungen vom chemischen Gesichtspunkt. Die Wirksamkeit von Vitamin B gegen die anfängliche Gewichtsabnahme bei mit geschliffenem Reis gefütterten weißen Mäusen wird durch 12-stdg. Erhitzen mit 30%ig. H_2SO_4 nicht, mit 35%ig. etwas geschädigt. Aus einem solchen oder einem mittels der Protease von Monelia fitothila gewonnenen abiureten Hydrolysegemisch wurde durch Fällungen mit Gerbsäure, Hg-Acetat, $AgNO_3 + Ba(OH)_2$ usw. ein gelbliches Harz gewonnen, von dem 1 mg, intramuskulär injiziert, eine polyneuritische Taube heilt; die Substanz gibt mit $AuCl_3$ eine krystallinische Verb., die aber bei Umkrystallisieren ihre Wrkg. verliert. — Die Gewichtszunahme nach Zulage von Vitamin B beruht teils auf Zunahme des Gehaltes an W., teils auf Anlagerung von N, Fett oder Glykogen. — Bei ungenügender Vitaminszufuhr bleiben von den Erscheinungen nur die Lähmungen bestehen, die auch bei menschlicher Beriberi das Bild beherrschen. Im Körper vitaminfrei gefütterter Tauben ist der Gehalt an Vitamin B vermindert, aber nicht aufgehoben („Restvitamin“). — Bei den mit geschliffenem Reis gefütterten Mäusen folgt dem ersten, durch Vitamin B zu beseitigenden Stadium der Gewichtsabnahme ein zweites, das durch Zugabe von hochwertigem Eiweiß (Casein) behoben werden kann, ein drittes, durch Auftreten von Xerophthalmie gekennzeichnetes, durch Vitamin A zu beseitigendes, und ein viertes, das durch Zugabe von Vitamin C (frische Gemüse) beseitigt werden kann. (Japan med. world 1. 6—11. 1921. Osaka, Osaka med. coll.; Ber. ges. Physiol. 11. 203. Ref. WIELAND.)

SPIEGEL.

T. F. Zucker, *Die Beziehungen zwischen Säurebasengleichgewicht im Körper und der Ausscheidung von Phosphor und Calcium*. Durch Zugabe von 15 g NaHCO₃ bzw. 300 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl zu sonst gleichbleibender Kost konnte gezeigt werden, daß ohne wesentliche Störung der Gesamtausscheidung von Ca u. P diese durch Säuerung des Organismus mehr in den Harn, durch Alkalisierung in den Kot verschoben wird. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 272—75. 1921. New York, Columbia Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 199—200. Ref. HEURNER.) SPIEGEL.

Franz Kisch, *Beiträge zur Kenntnis über die Ausscheidung des Harneisens*. Vf. prüfte den Verlauf der Fe-Ausscheidung im Harn u. ihre Beeinflussung durch Injektion von Ferrum oxydatum saccharatum bei einer Reihe von Krankheitszuständen. Wo eine Vermehrung gefunden wurde, ist eine Schädigung der eisenspeichernden App. in Leber u. Milz wahrscheinlich. (Wien. Arch. f. inn. Med. 3. 283—96. 1921. Wien, I. med. Univ.-Klin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 227. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Paul Saxl und **D. Scherf**, *Über Ausscheidung von Farbstoffen durch den Magensaft und durch die Galle*. Parenteral einverleibtes Methylenblau wird nicht nur mit der Galle, sondern auch sehr reichlich durch den Magensaft ausgeschieden. Ulcera ventriculi et duodeni beschleunigen häufig diese Farbstoffsekretion im Magen, auch dann, wenn sie anacid sind. Anacide haben häufig eine Neigung, den Farbstoff sehr langsam auszuscheiden; doch kommen auch hier, nicht nur im Falle des anaciden Ulcus ventriculi, Ausnahmen vor. (Wien. klin. Wchschr. 35. 128—29. 9/2. Wien, I. Med. Klin.) BORINSKI.

Fromholdt und **Nersessoff**, *Untersuchungen über den Pigmentstoffwechsel*. I. Die Darst. von *Bilirubin* aus Schweinsgalle und ikterischem Harn wird beschrieben. Die so gewonnenen Präparate gaben Analysenzahlen, die alle der Formel C₁₈H₁₈N₂O₆ entsprachen. Aus den ikterischen Harnen wurde noch als Nebenprod. in großen Mengen ein grünes Pigment erhalten. Vf. halten es für sehr wahrscheinlich, daß die Farbe des ikterischen Harns nicht von Bilirubin, sondern von anderen Farbstoffen bedingt ist. (Biochem. Ztschr. 125. 149—52. 8/12. [21/9.] 1921. Moskau, Univ.) OHLE.

Fromholdt und **Nersessoff**, *Untersuchungen über den Pigmentstoffwechsel*. II. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 125. 149; vorst. Ref.) Gallenfarbstoff in Mengen über 0,1 g wirkt bei Kaninchen oft tödlich. Es kommt dabei zu Durchfällen und Eiweißausscheidung. — Bei intravenöser Injektion von *Bilirubin* ist Ikterus nicht scharf ausgesprochen, weder bei Kaninchen noch bei Hunden. Nur bei den letzteren dringt der Gallenfarbstoff in den Harn. Wird die Bilirubininjektion einige Tage hindurch wiederholt, so kommt es zu ausgesprochener *Urobilinurie*, aber nie tritt beim Kaninchen Bilirubin im Harn auf. (Biochem. Ztschr. 125. 153—57. 8/12. [21/9.] 1921. Moskau, Univ.) OHLE.

Fritz Laquer, *Über die Wirkungen des Hochgebirges auf das Blut und den Flüssigkeitsaustausch zwischen Blut und Geweben*. Vf. bespricht in einem Sammelreferat die Veränderungen der n. Blutzus., die Beschleunigung der Blutregeneration und den Flüssigkeitsaustausch zwischen Blut und Geweben im Hochgebirge. Die beobachteten Blutveränderungen haben ihre Ursache in einem spezifischen Reiz auf die Bluth., der sich beim Gesunden in einer relativen Blutvermehrung, beim Anämischen in einer Beschleunigung der Blutregeneration äußert. (Klin. Wchschr. 1. 163—66. 21/1. Frankfurt a. M.) BORINSKI.

Rosa Sacchi, *Einfluß der Temperatur auf die Aufzucht von Bombyx Mori der italienischen Rasse*. (Vgl. Staz. sperim. agrar. ital. 54. 316; C. 1921. I. 367.) Die Vers. bezweckten die Klärung des Einflusses der Außentemp. auf die Färbung des Seidencocons, die Feststellung der Jahreszeit, in welcher die Temp. den größten

derartigen Einfluß ausübt, und den Einfluß erhöhter Temp. im Bruthause auf die Farbe der Seide, die Eigenschaften der Raupen, das Gewicht der Cocons und die Eigenschaften der Rohseide. Es ergab sich, daß die Temp. der Luft, auch bei starker künstlicher Erhöhung, keinen Einfluß auf die Farbe der Seide ausübt, dagegen die Ausbildung des Cocons begünstigt. Auch wird dadurch die Entw. der späteren Generation vorteilhaft beeinflusst. (Staz. sperim. agrar. ital. 54. 396—412. 1921. [Dez. 1920.] Perugia, Höheres landw. Inst.) GRIMME.

Robert Fritzsche, *Versuche über die Lichtwirkung auf die Glykolyse des Blutes*. Intensive Sonnenbestrahlung hemmt die Glykolyse in bei 37—39° gehaltenem Blute. Ob dabei die B. des Fermentes, das n. als Proferment von den Leukocyten abgeschieden u. von einer Substanz des Pankreas aktiviert wird, gestört ist, bleibt unentschieden. (Schweiz. med. Wchschr. 51. 1018—22. 1921. Lausanne, Med. Klin.: ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 162—63. Ref. STRAUSS.) SPIEGEL.

M. M. Sturges und Isaac Levin, *Einfluß von Radium- und Röntgenstrahlen auf die Leukocyten des Frosches*. Durch beide Bestrahlungsarten sinken beim Frosche bei Gleichbleiben der Gesamtleukocyten die Lymphocyten stark ab und nehmen die polymorphkernigen Formen entsprechend zu. Nach Einspritzung von Hefe, die gleichsinnige Änderung im Gefolge hat, ruft die Bestrahlung keine weitere Änderung hervor. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 295—97. 1921. New York, MONTEFIORE Hosp.; Ber. ges. Physiol. 11. 216. Ref. HOLT-HUSEN.) SPIEGEL.

S. L. Warren und G. H. Whipple, *Über Röntgenstrahlenvergiftung*. I. *Einheitsdosis über Thorax negativ, über Abdomen letal. Epithel des Dünndarms sensibel gegen X-Strahlen*. II. *Studie über eine Reihe von klinischen, anatomischen und histologischen Veränderungen unter Einwirkung einer Einheitsdosis X-Strahlen*. III. *Geschwindigkeit der Autolyse verschiedener Körpergewebe nach einer letalen Röntgenbestrahlung. Bemerkenswerte Veränderungen im Epithel des Dünndarms*. I. Bestrahlungen über dem Thorax bei Hunden zeitigten selbst bei hohen Dosen (bis zu 512 Milliampere/Minuten) keine Vergiftungssymptome, abgesehen von vorübergehender Leukopenie und geringer Zunahme des Harn-N. Aber schon 350 Milliampere/Minuten Röntgenbestrahlung des Abdomens führt zu tödlicher Intoxikation. Bei Überleben nach kleineren Dosen bestehen Zeichen gastrointestinaler Intoxikation. Der Vergiftung geht eine Latenz von etwa 24—36 Stdn. voraus, dann setzen am 2. Tage Diarrhöe und Erbrechen ein. Tod meist am 4. Tage. Anatomisch finden sich nur Nekrosen in den Krypten und Zotten des Jejunums. II. Histologisch fanden Veiff. schon innerhalb der ersten 24 Stdn. Veränderungen im Knochenmark, in der Milz, den Lymphdrüsen und den Ovarien. Das Colon scheint resistenter zu sein als das Jejunum. Der stürmische Charakter der Intoxikation und der letale Ausgang sind lediglich durch die Zerstörung des Dünndarmepithels zu erklären. III. Autolyseverss. mit dem Dünndarmepithel von Röntgenvergifteten Hunden zeigten, daß das Epithel der Krypten schneller autolytisiert als das der Zotten, während das Dünndarmepithel n. Tiere sich umgekehrt verhält. Colon, Magen und Niere zeigten nach der Bestrahlung nur geringfügige Veränderungen in ihrem Verb. bei der Autolyse, dagegen zeigten die Milz, die Leber, die Lymphdrüsen und das Pankreas eine Verlangsamung der Autolyse. Die Ursache der gekennzeichneten Einw. auf die Zellfermente ist noch nicht klar. (Journ. Exp. Med. 35. 187—224. 1/2. 1922. [16/8. 1921.] San Francisco, Univ. of Calif. Med. School.) LEWIN.

Irvine Mc Quarrie und G. H. Whipple, *Eine Studie über die Nierenfunktion bei Röntgenstrahlenintoxikation. Resistenz des Nierenepithels gegenüber der direkten Bestrahlung*. (Vgl. WARREN u. WHIPPLE, Journ. Exp. Med. 35. 187; vorst. Ref.) Auch diese Verss. wurden an Hunden vorgenommen. Es ließ sich kein Beweis

dafür erbringen, daß man durch direkte oder indirekte Wrkg. harter Röntgenstrahlen eine Nephritis hervorrufen könne. Wiederholte Bestrahlungen der Niere mit mäßigen Dosen hatten keinen nennenswerten Einfluß auf die Nierenfunktion. Auch nach Röntgenstrahlenintoxikation durch Bestrahlung des Abdomens blieb die Funktionsprobe der Niere mit Phenolphthalein mit Harnstoff normal. Das Nierengewebe ist weit resistenter gegenüber den Strahlen als das Gewebe des Dünndarms. (Journ. Exp. Med. 35. 225—42. 1/2. 1922. [17/8. 1921.] San Francisco, Univ. of Calif. Med. School.)

LEWIN.

Ludwig Pinoussen, *Über die Beeinflussung des Stoffwechsels der Kohlenhydrate durch Strahlung*. Vf. hat früher nachgewiesen, daß der Purinstoffwechsel mit Farbstoffen sensibilisierter, belichteter Tiere zum Teil weitgehend verändert ist. Unterss. über das Verb. der Kohlenhydrate ergaben auch hier ein ähnliches Ergebnis: Der Blutzucker in entsprechender Weise sensibilisierter und bestrahlter Tiere nahm deutlich ab. Dieselbe Wrkg. wurde durch galvanischen oder Diathermiestrom erzielt. Ferner wurde beobachtet, daß im Tiervers. und auch beim Diabetiker durch Bestrahlung nach Sensibilisierung mit *Eosin* der Blutzucker und der Harnzucker erheblich herabgedrückt wurde. Auch die Acetonkörper wurden oxydiert und verschwanden aus dem Harn. Vollständig refraktär verhielten sich jedoch Fälle von hypophysärem Diabetes mit großen Harnmengen. (Klin. Wchschr. 1. 174. 21/1. Berlin, II. med. Univ.-Klinik.)

BORINSKI.

P. György, *Phosphate und Zellatmung*. Bericht über Verss. mit isolierten Kalbdarmzellen, führten zu dem Ergebnis, daß das Phosphation die Zellatmung, selbst in einer sehr geringen Konz. erhöht. (Klin. Wchschr. 1. 172—73. 21/1. Heidelberg, Univ.-Kinderklinik.)

BORINSKI.

G. Joachimoglu, *Über die Dosis letalis des Arsens*. Die tödliche Dosis eines Giftes ist beim Menschen sehr schwer festzustellen. In einer Tabelle werden 7 ältere Fälle von As-Vergiftung zusammengestellt, in denen die eingenommene Arsenikdosis bekannt war. Die Zahlen schwanken zwischen 0,4 u. 60 g As_2O_3 . An einem neuen Fall, in dem gleichzeitig ca. 1,4 g salzsaures Morphin und ca. 12 g As_2O_3 genommen wurden, wird gezeigt, daß auch eine große Menge Arsenik, auch wenn kein Erbrechen eintritt, nicht unbedingt zum Tode führen muß. (Klin. Wchschr. 1. 169—70. 21/1. Berlin, Pharmakol. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

Frederick S. Hammett, **Joseph E. Nowrey Jr.** und **John H. Müller**, *Die blutbildende Wirkung von Germaniumdioxyd*. Bei einer Gruppe von Albinoratten injizierten Vf. 6,6 mg Germaniumdioxyd pro kg Körpergewicht, u. zwar in 4 Dosen mit Intervallen von 4 Tagen. Eine zweite Gruppe dieser Tiere erhielt in 3 Dosen insgesamt 45 mg Germaniumdioxyd. Alle Tiere zeigten danach einen Anstieg der Erythrocyten um 1—5 Millionen. Die Stärke der Erythrocythaemie stand nicht in Zusammenhang mit der Dosis des injizierten Germaniumdioxyds. Neben der auffallend schnell einsetzenden Vermehrung der Erythrocyten zeigte sich eine Erhöhung der Gerinnbarkeit des Blutes. (Journ. Exp. Med. 35. 173—80. 1/2. 1922. [20,9. 1921.] Philadelphia, WISTAR Inst. of Anat. and Biol.; Lab. of Chem. of the Univ. of Pennsylvania.)

LEWIN.

John Auer, *Experimentelle generalisierte Analgesie nach Einwirkung einiger Kampfgase*. In Verss. an Katzen stellte Vf. fest, daß die Kampfgase Dimethylsulfat und Chloropikrin bei Einatmung von Dosen, die in 4 Tagen ad exitum führen, allgemeine oberflächliche wie tiefe Analgesie hervorrufen. An den gasvergifteten Katzen ließ sich leicht eine Laparotomie ausführen. Nach Dimethylsulfat kann die Herabsetzung der Sensibilität Monate anhalten, nach Trichlornitromethan tritt Schmerzempfindung schon nach 7 Tagen ein; Vf. erklärt die analgetische Wrkg. beider Gase durch Asphyxie wesentlich pulmonalen Ursprungs.

(Journ. Exp. Med. 35. 97—114. 1/2. 1922. [28/6. 1921.] ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.)

LEWIN.

Otto Fleischmann, *Zur Frage der Sero- und Chemotherapie der otogenen und rhinogenen Meningitis*. Verss. haben gezeigt, daß *Trypaflavin* ebenso wie *Anti-streptokokkenserum*, bei bestehender Meningitis in genügender Menge intravenös eingespritzt, in den Liquor übergeht. Die Möglichkeit, durch geeignete Desinfizientien die otogene und rhinogene Meningitis chemotherapeutisch zu beeinflussen, ist hiermit prinzipiell gegeben. (Klin. Wechschr. 1. 217—20. 28/1. Frankfurt a. M., Univ.-Klin. u. Poliklin. f. Ohrenkranke.)

BORINSKI.

F. Pentimalli, *Untersuchungen über die Eiweißvergiftung*. I. Nach Übersicht über die verschiedenen Erscheinungen, die durch artfremde Eiweißkörper und ihre Abbauprodukte ausgelöst oder auf sie zurückgeführt werden, berichtet Vf. kurz über langsame chronische Vergiftungen, die er durch parenterale Injektion kleiner Mengen solcher Stoffe bei Tieren auslösen konnte. (Rif. med. 37. 532—33. 1921. Napoli, Univ.; Ber. ges. Physiol. 11. 249. Ref. JASTROWITZ.)

SPIEGEL.

F. Pentimalli, *Untersuchungen über die Eiweißvergiftung*. II. *Giftigkeit von Eiereiweiß und seinen Derivaten*. III. *Giftigkeit von Pepton*. IV. *Giftigkeit von Milch und ihren Derivaten*. (I. vgl. Rif. med. 37. 532; vorst. Ref. V. u. VI. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 549. 10. 310; C. 1922. I. 510.) II. Bei intravenöser Injektion am Kaninchen waren durch Schlagen verflüssigtes Weißei und mit NaCl-Lsg. verd. Eidotter primär fast ungiftig, bei Wiederholung vom 7., bezw. 10. Tage an Anaphylaxie, bei unterschwelligen Dosen Eidotter aber Antianaphylaxie; schwach alkal. Lsg. des nach Hydrolyse von Weißei in Na_2CO_3 -Lsg. durch HCl gefällten Nd. war auch zunächst wenig giftig, doch stieg die Empfindlichkeit bei längerer Behandlung. Die Lsg. des Filtrats von obigem HCl-Nd., nach Eintrocknen in physiologischer NaCl-Lsg. ist von erheblicher primärer Giftigkeit, die Lsg. des durch A. nicht fällbaren, eingetrockneten Teiles dieses Filtrates von etwas geringerer. — III. Ein Fleischpeptonpräparat (Pepton „Berna“) bewirkte zuweilen bei der ersten Injektion Tod, konnte bei anderen Tieren längere Zeit täglich injiziert werden, ohne daß „Immunität“ gegen höhere Dosen eintrat, zuweilen aber unter Auftreten anaphylaxieähnlicher Erscheinungen. Bei längerer Behandlung ausgesprochene Kachexie. — IV. Rohe, gekochte und zentrifugierte Milch sowie Casein zeigten etwa gleiche, geringe und individuell wechselnde primäre Giftigkeit, bei längerer Fortsetzung der Behandlung tritt Kachexie ein, nach ca. 3 Wochen Anaphylaxie, meist tödlich. (Gazz. internaz. di med., chirurg., ig. 26. 81—84. 91—92. Rass. internaz. di clin. e terap. 2. 185—92. Pediatria 29. 481—94. 1921. Napoli, Univ.; Ber. ges. Physiol. 11. 250. Ref. FREUND.)

SPIEGEL.

Harry Koenigsfeld, *Über die Beeinflussung des menschlichen Stoffwechsels durch Chlorophyllpräparate*. Verss. mit *Chlorosan Bürgi* zeigten, daß es gelingt, durch Zufuhr von Chlorophyllpräparaten einen Einfluß auf den menschlichen Stoffwechsel im Sinne einer Steigerung auszuüben. (Klin. Wechschr. 1. 322. 11/2. Freiburg i. Br., Modiz. Univ.-Poliklinik.)

BOEINSKI.

Alexander Hellwig, *Klinische Narkoseversuche mit Solaesthin*. Solaesthin (Methylencblorid-Höchst), ein Inhalationsanästhetikum, erwies sich für kurzdauernde Eingriffe, Einleitung zur Vollnarkose, Halbnarkose in Kombination mit örtlicher Betäubung als gut geeignet. (Klin. Wechschr. 1. 215—17. 28/1. Frankfurt a. M., Chirurg. Univ.-Klin.)

BORINSKI.

Alexander Ellinger, *Die Angriffspunkte der Diuretica*. Vf. bespricht unter Bezugnahme auf die einschlägige Literatur das Wesen der Salz- u. Wasserdiurese, die diuretische Wirkung der Purinkörper, der Hormone (Schilddrüsen-, Hypophysenpräparate), der Digitalis- und Strophantuspräparate, des Harnstoffs, HgCl und des Novasurols. Von wesentlichster Bedeutung für die Diurese zeigt sich das Wasser-

bindungsvermögen der Kolloide im Plasma und im Gewebe (Zellen und Gewebss.) als einer treibenden Kraft für diese Vorgänge neben den rein osmotischen Wrkgg. der Krystalloide und den rein mechanischen Faktoren (Capillardruck, Gewebsspannung, Blutgeschwindigkeit). (Klin. Wechschr. 1. 249—53. 4/2. Frankfurt a. M.)

BOBINSKI.

B. Schelcher, *Zur Behandlung der Diphtheriebacillenträger mit Diphthosan*. Empfehlung des Verf. (Klin. Wechschr. 1. 264—65. 4/2. Dresden, Städt. Säuglingsheim.)

BOBINSKI.

L. Michaelis, *Die Abhängigkeit der Wirkung der Chininalkaloide auf Bakterien von der Alkalität*. Die Wrkg. der Chinaalkaloide ist weitgehend von der Alkalität des Mediums abhängig. Verss. zeigten, daß bei allen Chininderivv. das Desinfektionsvermögen einer gegebenen Menge des Alkaloids vom p_H abhängt, und zwar wird es um so stärker, je alkal. die Lsg. ist. Das Maximum der Wrkg. wird etwa bei $p_H = 8$ erreicht; bei $p_H = 7$ ist die Wrkg. deutlich etwas schwächer, und bei $p_H = 6$ ist sie stark herabgedrückt. Da die bisher bekannten Chinaalkaloide das Wirkungsoptimum bei $p_H = \text{ca. } 8$ haben, so ist ihre Wirksamkeit in Blut, dessen $p_H = 7,4$ ist, beeinträchtigt und noch mehr in sauren entzündlichen Fl. In vivo hochwirksame Desinfektionsmittel müssen ein Aktivitätsoptimum schon bei geringerer Alkalität, etwa bei $p_H = 7$ haben. Sie müßten noch schwächere Basen sein, als es die bisher bekannten Chinaalkaloide sind. (Klin. Wechschr. 1. 321—22. 11/2.)

BOBINSKI.

J. Morgenroth, *Ziele und Wege der chemotherapeutischen Antisepsis*. Vortrag über das Wesen, die Prüfungsmethodik u. die Aufgaben der Chemotherapie. (Klin. Wechschr. 1. 353—58. 18/2. Berlin.)

BOBINSKI.

S. Bergel, *Die natürlichen Abwehrmittel des Körpers gegen die syphilitische Infektion und ihre Beeinflussung besonders durch Quecksilber*. Hg wirkt primär auf die Krankheitsprodd., im wesentlichen auf die lymphocytären Infiltrate, und bringt die jeweilig vorhandenen Abwehrkräfte des Organismus zu einer einmaligen, meist unzureichenden Auswrkg. auf die Spirochäten. Die dauernden natürlichen Heilungsvorgänge werden jedoch durch Vernichtung der lebenden Produktionsquellen der Antistoffe zeitweise zurückgedrängt. Eine unmittelbare therapeutische Einw. auf die Krankheitserreger findet im Gegensatz zum *Salvarsan* nicht statt. (Klin. Wechschr. 1. 204—7. 28/1. Berlin.)

BOBINSKI.

Julius Klipstein, *Über einzeitige Salvarsanembarin- und Salvarsancyarsalbehandlung*. Die Ergebnisse von klinischen Unterss. werden dahin zusammengefaßt, daß die einzeitige Salvarsanembarin- und Salvarsancyarsalbehandlung die syphilitischen Symptome rasch beseitigt, die WASSERMANNsche Rk. günstig beeinflußt und ernstere Zwischenfälle nicht verursacht. Ein Hauptvorteil der einzeitigen Behandlung liegt in der absol. Schmerzlosigkeit. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Präparaten konnte nicht beobachtet werden. (Klin. Wechschr. 1. 262—4. 4/2. Mannheim, Städt. Krankenanstalten.)

BOBINSKI.

Ernst Edens, *Neues über Theorie und Praxis der Digitalisbehandlung*. Zusammenfassend werden behandelt: die Theorie der Digitaliswrkg., der Wirkungswert der Digitalispräparate, klinische Erfahrungen mit den verschiedenen Präparaten, die Nierenwrkg. digitalisartiger Körper, die Wrkg. der Digitalis auf die unregelmäßige Herzstätigkeit, die Indikation der Digitalisbehandlung und die Anwendungsformen der Digitalis. (Klin. Wechschr. 1. 375—81. 18/2.)

BOBINSKI.

Henry S. Forbes und Louise Hompe, *Kohlenoxyd, Leuchtgas und Benzol: Ihre Wirkung auf die Blutgerinnungszeit*. Bei experimenteller Vergiftung von Katzen mit CO, Leuchtgas oder Benzoldampf ließ sich weder ein meßbarer Einfluß auf die Gerinnungszeit des Blutes noch Hämolyse feststellen. (Journ. of industr.

hyg. 3. 213—16. 1921. Cambridge [U. S. A.], Harvard med. school; Ber. ges. Physiol. II. 218. Ref. GROLL.) SPIEGEL.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Otto Meyerhof, *Über die Energetik des Muskels*. Zusammenfassende Abhandlung unter Berücksichtigung der neueren Literatur. (Klin. Wchschr. I. 230 bis 233. 28/1. Kiel.) BORINSKI.

M. Aron, *Histochemische Beobachtungen über die Gallensekretion*. Untersucht wurden Pferd, Rind, Hammel, Kalb und Schwein. Gewisse Einschlüsse der Leberzelle, die sich mit Giemsa oder Toluidinblau intensiv färben, sind als die n. Bestandteile der Galle zu betrachten. Während der Verdauung sind bei Pferd, Hammel und Rind in der Leber feine, pigmentartige Körnungen zu beobachten, die sich in der gleichen Weise färben wie die vorher angeführten. Die Menge dieses Pigments wächst mit der Intensität der Darmverdauung. Es ist ferner ein Parallelismus vorhanden zwischen dem Gehalt der Leber an Glykogen und diesen Pigmentgraulationen. (C. r. soc. de biologie 85. 1154—56. 17/12. [9/12.*] 1921. Straßburg, Histolog. Inst. der medicin. Fakultät.) RAWITZ.

Philip D. Mc Master, *Haben Species ohne Gallenblase ein funktionelles Äquivalent für diese?* (Vgl. Journ. Exp. Med. 34. 47; C. 1921. III. 1513.) Das Fehlen der Gallenblase bei nahe verwandten Species, wie bei der Ratte im Gegensatz zur Maus, scheint einen Ausgleich in der erhöhten Konzentrationsfähigkeit der Gallengänge zu finden. Als Index für Schwankungen in der Konz. der Galle diente die Best. des Pigmentgehalts. Bei der Ratte führte Gallenstauung nicht mehr zu Pigmentanreicherung. Rattengalle ist an sich 8mal so reich an Pigment wie die unmittelbar den Gallengängen entstammende Galle der Maus. Diese Differenz in Pigmentkonz. wird bei der Maus durch die konzentrierende Funktion der Gallenblase ausgeglichen. (Journ. Exp. Med. 35. 127—40. 1/2. 1922. [1/10. 1921.] ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) LEWIN.

Br. Bloch, *Einiges über die Beziehungen der Haut zum Gesamtorganismus*. Die Zusammenhänge zwischen Haut und Allgemeinerkrankungen, wie Stoffwechsel, Infektionskrankheiten usw. werden auf Grund neuer Forschungsergebnisse zusammenfassend besprochen. (Klin. Wchschr. I. 153—56. 21/1. Zürich, Dermatol. Klin.) BO.

F. L. Seymour-Jones, *Die chemischen Bestandteile der tierischen Haut*. Sammelreferat über die wichtigsten Arbeiten über Gelatineschwellung, isoelektrisches Verh. der Proteine, die markantesten Hautbestandteile, wie Collagen, Elastin, Keratin, Mucin und Fett. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 130—32. Febr. 1922. [6/10. 1921.*] Leeds [England], Univ.) GRIMME.

Ernst Billigheimer, *Der Calciumspiegel im Blute und seine Beeinflussung durch verschiedene Gifte*. Die Höhe des Ca-Spiegels im Blute ist fast für jeden Menschen die gleiche. Sie beträgt normalerweise 9, 2—9, 4 mg %. 9,6 mg kann als oberste, 9,0 als unterste Grenze des n. Ca-Gehaltes angenommen werden. Bei Asthma, Ischias, Sexualneurose wurde 8,6 mg, bei einem Astheniker, einem Fall von Präsklerose ohne erhöhten Blutdruck und 1 Fall mit Hypertonus 0,8 mg % gefunden. 10,3 u. 10,6 mg % fanden sich bei 2 vegetativ Stigmatisierten. Nach Adrenalin sank der Ca-Gehalt, nach Pilocarpin zeigte sich eine Tendenz zum Anstieg, nach Atropin blieb er nahezu konstant. Nach Injektionen von NaH₂PO₄ sank der Blutkalkgehalt in einem Vers. von 9,2 auf 8 mg % innerhalb 1/2 Stde.; nach 1 Stde. war er bereits wieder auf 9,0, nach 2 Stdn. auf 9,4 mg % gestiegen. Bezgl. der Beziehung des Ca, K und Na zum Vagus- und Sympathicusreiz teilt Vf. die Ansichten von ZONDEK (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1520; C. 1922. I. 481.) (Klin. Wchschr. I. 256—58. 4/2. Frankfurt a. M.) BORINSKI.

Charles W. Duval und Rigney d'Aunoy, Studien über experimentelle Masern. I. Die Wirkung des Masernvirus auf das Meerschweinchen. Meerschweinchen zeigen spezifische Rkk. gegenüber intrakardialen Injektionen defibrinierten Blutes von menschlichen Masernfällen. Inkubation 9—12 Tage, Temperaturanstieg, Leukopenie. Nur das Masernblut aus dem Eruptionsstadium führt die Rk. herbei. Meerschweinchenpassage erhöht die Virulenz des Maserngiftes. (Journ. Exp. Med. 35. 257—70. 1/2. 1922. [15/8. 1921.] New Orleans, Tulane Univ.) LEWIN.

Edwin H. Hirsch, Änderungen der Alkalireserve, Zuckerkonzentration und Leukocytenzahl des Blutes bei experimentellen Infektionen. Durch intravenöse Injektion pathogener Bakterien (z. B. Typhus, Paratyphus, Pneumo-, Streptokokken, Coli) erfolgt bei Kaninchen ein Abfall der Alkalireserve im Blut, Leukopenie und gleichzeitig eine vorübergehende Hyperglykämie, deren Stärke von der Größe der Alkaliabnahme abhängt. Die Hyperglykämie geht 2—4 Stdn. nach der Injektion wieder zur Norm zurück, während die Abnahme der Alkalireserve noch bestehen bleiben kann. Subcutane Injektion von Carbonat und Dicarbonat verhindert die Acidose durch Bakterieninjektion nicht. Saure KH_2PO_4 -Lsgg. vermindern die Alkalireserve und bewirken in ähnlicher Weise wie Bakterieninjektionen Hyperglykämie u. Änderungen der Leukocytenzahlen. Die Zuckerkonz. im Blut scheint von der Zahl der Leukocyten unabhängig zu sein. (Journ. of infect. dis. 29. 40 bis 46. 1921. Chicago [Ill.], St. Lukes Hosp.) GROLL.**

Rudolf Nissen, Untersuchungen über die diagnostische Bedeutung des Katalaseindex der roten Blutkörperchen bei menschlichen und experimentellen Blutkrankheiten. Der Katalaseindex (katalytische Kraft der Erythrocyteneinheit) ist im allgemeinen bei Gesunden und Kranken, besonders auch bei sekundärer Anämie, gleich, bei Säuglingen u. bei perniziöser Anämie beträchtlich erhöht. Von den experimentellen Anämien hat die hyperchrome Phenylhydrazinämie vergrößerten, diejenige nach Toluylendiamin (niedriger Färbeindex) n. Katalaseindex. (Ztschr. f. klin. Med. 92. 1—18. 1921. Breslau, Med. Klin. der Univ.; Ber. ges. Physiol. 11. 217—18. Ref. OEHME.) SPIEGEL.

Roberto de Simone, Über den Cholesteringehalt des Bluteserums beim Neugeborenen. Vf. fand bei Kindern zwischen dem 2. und 17. Lebensstage im Serum 0,067—0,105% Cholesterin, im allgemeinen mit dem Lebensalter ansteigend, vielleicht auch mit dem Körpergewicht. (Pediatria 29. 1023—26. 1921. Napoli, Univ.; Ber. ges. Physiol. 11. 220. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Oswald H. Robertson und Peyton Rous, Ursprung der nach wiederholter Transfusion auftretenden Antikörper. Nach wiederholten Bluttransfusionen von einem ursprünglich passenden Spender beobachtet man im Empfänger starke Agglutination mit weitgehender Zerstörung von Erythrocyten. Transfusionsvers. an Kaninchen ergaben, daß es im Empfänger zur Bildung von Isoagglutininen kommt, deren Bildungsstätte in den Erythrocyten selbst liegt. In wss. Extrakten getrockneter Erythrocyten sind die Isoagglutinine leicht nachzuweisen. In den n. Erythrocyten des Menschen haben Vf. die Isoagglutinine noch nicht nachgewiesen. (Journ. Exp. Med. 35. 141—52. 1/2. 1922. [26/8. 1921.] ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) LEWIN.

Elliott C. Cutler, Über die Beziehung der Hypophyse zur Antikörperbildung. Meerschweinchen zeigten nach partieller Entfernung der Hypophyse, sowie nach oraler oder intraperitonealer Einverleibung von Hypophysenextrakt keine Veränderung im Vermögen, Agglutinine gegen Typhusbacillen zu bilden. Aus den Verss. ergibt sich keine Beziehung der Hypophyse zur B. von Agglutininen, Häm-agglutininen oder Hämolytinen. (Journ. Exp. Med. 35. 243—55. 1/2. 1922. [30/8. 1921.] ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) LEWIN.

Ralph B. Little und Marion L. Orcutt, *Übertragung von Agglutininen des Bacillus abortus von der Kuh auf das Kalb durch das Colostrum.* Es wird festgestellt, daß Kälber nach der Geburt vor dem Säugen keine Agglutinine aufweisen. Die Agglutinine gegen den Bac. abortus, die sich im Blutserum der Kälber finden, werden von der Kuh durch das Colostrum übertragen. (Journ. Exp. Med. 35. 161—71. 1/2. 1922. [2/9. 1921.] Princeton [N. J.], ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.) LEWIN.

Wallace O. Fenn, *Hämolyse von Erythrocyten bei Berührung mit Glas.* Gewaschene Erythrocyten in sauren oder alkal. Medien hämolysieren schneller auf einem Objektträger als in Suspension, auch wenn die Glasplatten mit Paraffin oder Vaseline bedeckt waren. Bei Ggw. von 0,1% Serum wird diese Kontakthämolyse verhindert. In sauren Lsgg. sind die Erythrocyten klebriger als in alkalischen. Die Kontakthämolyse steht in Zusammenhang mit dem Bestreben der Erythrocyten, sich wie Leukocyten auf der Glasplatte auszubreiten. (Journ. Exp. Med. 35. 271—86. 1/2. 1922. [24/9. 1921.] Boston, Harvard Med. School.) LEWIN.

Hallie M. Clark, Rhea H. Zinck und Frank A. Evans, *Untersuchungen über einige nichtlipide Bestandteile des Blutserums in Beziehung zu dessen antihämolytischer Eigenschaft.* (Vgl. CLARK u. EVANS, Bull. of JOHNS HOPKINS Hosp. 31. 354; C. 1921. I. 927.) Die Hämolyse von Meerschweincherythrocyten durch Na-Oleat oder Saponin wird durch Serum weniger stark als sonst gehemmt, wenn dessen Eiweißstoffe durch Kochen koaguliert, durch Trypsin oder Pepsin abgebaut oder durch Dialyse und anschließende Filtration teilweise entfernt wurden. Die Entfernung der Globuline hat nur geringen Einfluß, andererseits wirkt kristallisiertes Eieralbumin überhaupt nicht antihämolytisch. Ca-Salze wirken zwar hemmend auf die Oleathämolyse, aber wohl nur durch B. von unl. Ca-Oleat; der schützende Einfluß des Serums gegen Saponinhämolyse wird durch Zusatz von K-Oxalat nicht beseitigt. — Einw. von Diastase hebt die antihämolytische Kraft des Serums fast ganz auf. Dies kann nicht auf Zerstörung der Kohlenhydrate beruhen, da weder d-Glucose noch Stärke in vitro antihämolytisch wirken. — Trocknen der Seren zerstört die antihämolytische Kraft nicht, Zusatz von Borsäure beeinträchtigt sie bzgl. Oleat-, nicht aber Saponinhämolyse. — Die verschiedenen Beobachtungen lassen sich am besten durch die Annahme deuten, daß die Substanz, welche die antihämolytische Eigenschaft des Serums bedingt, weniger durch ihre chemische Zus. als durch ihren physikalischen Zustand wirkt. (Bull. of JOHNS HOPKINS Hosp. 32. 328—36. 1921. Baltimore; Ber. ges. Physiol. 11. 248—49. Ref. DOERR.) SP.

R. Bieling und S. Isaac, *Untersuchungen über intravitale Hämolyse.* Bei der Ausscheidung von artfremden, in die Blutbahn eingespritzten Blutkörperchen, sowie von arteigenen Blutkörperchen anderer Tiere der gleichen Art spielt die Milz eine wesentliche Rolle. Verss. zeigten, daß die Bedeutung der Milz für die intravitale Hämolyse nicht diesem Organ allein zukommt, sondern vielmehr einer Gewebsart, welche in der Milz zwar besonders reichlich, jedoch auch sonst im Körper verbreitet vorkommt. Auch für die Ausbildung des Icterus ist die Milz nicht notwendig. (Klin. Wchschr. 1. 373. 18/2. Höchst-Frankfurt a. M.) BORINSKI.

St. Weiss und E. Stern, *Über Hämolysinbildung nach Milzextirpation.* Verss. haben gezeigt, daß das Hämolysinbildungsvermögen der Tiere nach Extirpation der Milz bedeutend abnimmt. Hiernach spielt die Milz bei Entstehung des Hämolysins eine wesentliche Rolle. (Wien. klin. Wchschr. 35. 127—28. 9/2. Budapest. Hauptst. Fürsorgeanst. f. Lungenkranke.) BORINSKI.

Herbert Kahn und Paul Potthoff, *Die Hemmung der Natriumoleathämolyse durch das Serum bei verschiedenen Krankheiten, insbesondere bei malignen Tumoren.* Bei Hämolyseverss. mit Extrakten von Organen mit innerer Sekretion wurde beobachtet, daß Extrakte aus Milz, Thymus und Pankreas hämolysierend wirkten. Diese

Hämolyse wurde durch Serum gehemmt, und zwar hemmten Normalsera erheblich stärker als die Sera Krebskranker. Da es gelang, aus Pankreasextrakt einen Stoff zu isolieren, der wahrscheinlich mit Na-Oleat identisch war, wurden die Verss. mit diesem fortgesetzt. Sie ergaben im wesentlichen das gleiche wie die mit Organextrakten ausgeführten Unterss. Beim Hämolysevers. trat bei 0,40 ccm der 0,005%ig. Oleatlsg. völlige Hemmung auf. Diese Menge entspricht 0,02 mg Olsäure. (Klin. Wchschr. I. 372—73. 18/2. Altona/Elbe, Städt. Krankenh.) BORINSKI.

Hans Langer und Emil Mengert, Über Heilprinzipien der akuten Ernährungsstörungen im Säuglingsalter und die Möglichkeiten einer Coliserum-Therapie. Zur Bekämpfung von Ernährungsstörungen, die auf einer bakteriellen Infektion des Dünndarmes beruhen, wird subcutane oder intramuskuläre Anwendung eines Coli-Hammelserums (Herst.: Sächsische Serumwerke) empfohlen. (Klin. Wchschr. I. 270. 4/2. Charlottenburg, AUGUSTE-VICTORIA-Haus.) BORINSKI.

P. Mantoufel und H. Beger, Untersuchungen über unspezifische Reaktionen bei präzipitierenden Antisera. Da in letzter Zeit Zweifel an der Zuverlässigkeit der Präzipitink. zum Zwecke der Eiweißdifferenzierung aufgetaucht sind, wurde die Häufigkeit unspezifischer Rkk. bei möglichst zahlreichen für die Praxis hergestellten Antisera ermittelt. Geprüft wurden Menschen-, Pferde-, Schweine-, Hammel-, Ziegen- und Rinderantiserum. Bei allen untersuchten Antisera fanden sich in gleicher Weise solche, die Trübungen mit heterologen Eiweißarten aufwiesen. Eine auffällige Häufung (etwa bei Pferdeantiserum) oder ein völliges Fehlen von heterologen Trübungen bei einer Antiserumart (etwa beim Menschenantiserum) ließ sich aber nicht feststellen. Die von FRIEDBERGER (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 30. 351; C. 1921. I. 309.) angenommene B. von heterogenetischen Antikörpern, die das hochgradige Übergreifen der Antiserum bewirken soll, konnte nicht bestätigt werden. Um das Auftreten heterologer Trübungen zu vermeiden, ist es von Wichtigkeit, die Antigene frisch zu verarbeiten. Sera, die lange in fl. Form aufbewahrt sind, verlieren an antigenen Eigenschaften, auch wenn sie ohne Zusatz von Konservierungsmitteln steril gehalten sind. Antiserum, die mit alten oder konservierten Antigenen hergestellt sind, neigen mehr zu heterologen Trübungen als solche, die mit frisch gewonnenem Blutsrum gemacht werden. Ebenso ist zu beachten, daß die Hochtreibung der Antikörper rasch und ununterbrochen zustande kommt. Die heterologen Trübungen, die man zu gewissen Jahreszeiten häufig beobachtet, erklären sich dadurch, daß die Behandlungsdauer der Antiserumtiere sich zu sehr in die Länge gezogen hat. Dabei lassen sich zwar manchmal sehr hohe Titer erzielen, aber die Spezifität eines Antiserums nimmt mit der Immunisierungsdauer häufig ab. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 33. 348—74. 30/12. [15/8.] 1921. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) BORINSKI.

B. Bauer und W. Nyiri, Zur Theorie und klinischen Verwendbarkeit der Meinicke-Reaktion (III. Modifikation.) Ausführlichere Mitteilung über Verss., deren wesentlichste Ergebnisse bereits früher (Wien. klin. Wchschr. 34. 427. 548; C. 1921. III. 1215. 1922. I. 225) mitgeteilt wurden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 33. 325—47. 30/12. [15/8.] 1921. Wien, Krankenh. Wieden.) BORINSKI.

A. Chauffard, P. Brodin und A. Grigaut, Klinischer Vergleich der Diffundierbarkeit der Harnsäure und des Harnstoffs. Während in Ascites- und Pleurafl. Harnsäure und Harnstoff im gleichen Verhältnis eintreten, in dem sie sich im Blute finden, tritt in die Rückenmarksfl. Harnsäure nur in sehr geringen Mengen über, stets in sehr viel geringerem Verhältnis, als sie im Blute vorhanden ist. Ein erheblicher Gehalt, 0,033 gegenüber 0,095 des Serums, fand sich nur in einem Falle chronischer azotämischer Nephritis. (C. r. soc. de biologie 86. 355—56. 18/2.*) SP.