

Chemisches Zentralblatt.

1922 Band I.

Nr. 15.
(Wiss. Tell.)

12. April.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

L. Mascarelli, *Giacomo Ciamician*. Nachruf auf den am 2. Januar 1922 verstorbenen italienischen Chemiker. (*Giorn. Farm. Chim.* 71. 5—10. Jan.) OHLE.

Bohuslav Brauner, *Die neue internationale Kommission für die chemischen Elemente*. Vf. wendet sich als Mitglied der neugegründeten „Internationalen Kommission für die chemischen Elemente“ gegen die neuerdings mehrfach geäußerte Meinung, daß eine möglichst genaue Best. der At.-Geww. auf chemisch-analytischem Wege nach den neuesten Entdeckungen von ASTON u. a., nach denen die Elemente in der Mehrzahl Isotopengemenge zu sein scheinen, kein besonderes Interesse mehr habe. Schon aus der Tatsache, daß die At.-Geww. der meisten nach ASTON homogenen, also ungemischten Elemente (H 1,008, N 14,008, P 31,04, S 32,07, As 74,96, J 126,92, Cs 132,8) nach dem Ergebnis der genauesten Bestst. nicht völlig ganzzahlig sind, und daß die Isotopen stets in demselben Verhältnis gemischt vorzukommen scheinen, ergibt sich die Notwendigkeit, die Atomgewichtsbestst. auch weiterhin mit größtmöglicher Schärfe auszuführen. Der Vf. geht kurz auf die historische Entw. der Theorie der „Massendefekte“ ein und zeigt, daß bereits MARIIGNAC u. MENDELEJEFF diesen Gedanken ausgesprochen u. erörtert haben.

Er schlägt der Kommission vor, den Begriff „Atommasse“ für die ganzen Zahlen der Isotopen zu verwenden, dagegen den Ausdruck „Atomgewicht“ für die nach chemischer Methode ermittelten relativen MM. beizubehalten. (*Chem. News* 123. 230—32. 28/10. [1/10.] 1921. Prag, Böhm. Univ.) R. J. MEYER.

H. Kneebone Tompkins, *Über den Innendruck von Flüssigkeiten*. Dieser Bericht über osmotische Verss. mit Kautschukmembranen wurde 1896 geschrieben u. hat historisches Interesse. (*Trans. Faraday Soc.* 16. 163—90. Juli 1921.) LIESEGANG.

F. G. Donnan, *Emulsionen und Emulsionsbildung*. Allgemeiner Überblick und Bibliographie der Emulsion. — Die allein durch ihre elektrische Doppelschicht geschützten Emulsionen von reinen fl. KW-stoffen in reinem W. gleichen bzgl. ihrer Empfindlichkeit gegen Ionen und entgegengesetzt geladenen Kolloiden viel mehr Suspensionskolloiden als Emulsionen. (*Trans. Faraday Soc.* 16. 17—21. Juli 1921.) LIESEGANG.

R. S. Willows, *Theorie der Fällung disperser Systeme*. Die Stabilität, wenigstens von Emulsionen, ist allein bedingt durch die Potentialdifferenz um die elektrische Doppelschicht. Eine Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Koagulation von *Emulsionen* besteht nicht. — Bei SMOLUCHOWSKI findet man ausschließlich Statistisches hierüber. Über das Wesen der elektrischen Doppelschicht, die Adsorption der Elektrolyte und die vorausgesetzte Anziehung zwischen den dispersen Teilchen sagt er nichts aus. (*Trans. Faraday Soc.* 16. 101—2. Juli 1921.) LIESEGANG.

W. Harrison, *Elektrische Theorie der Adsorption*. Die elektrische Doppelschicht besteht aus einer Fläche von fest fixierten Atomen, welche einem dauernden Bombardement von positiv und negativ geladenen Ionen ausgesetzt ist. Jeder einzelne Punkt dieser Fläche kann nacheinander positiv, neutral oder negativ sein. Die beobachtete Kontaktdifferenz ist der Durchschnitt dieser Zustände. (*Trans. Faraday Soc.* 16. 116—18. Juli 1921.) LIESEGANG.

James Kendall, *Die Anwendung der Gleichungen für ideale Lösungen auf verdünnte wässrige Lösungen*. Die Unstimmigkeit der Fundamentalgleichung für ideale Lsgg. in ihrer Anwendung auf verd. wss. Lsgg. mit der Gleichung für die Erniedrigung des Sättigungsdruckes oberhalb verd. Lsgg. und mit den experimentellen Ergebnissen wird erörtert, und es wird gezeigt, daß die Unstimmigkeit verschwindet, wenn der Umstand genügend berücksichtigt wird, daß der Sättigungsdruck des W. bei gewöhnlichen Temp. praktisch gänzlich seinem monomolekularen Anteil zugeschrieben werden muß, weil die Verschiebung des Gleichgewichtes $(\text{H}_2\text{O})_v \rightleftharpoons q \text{H}_2\text{O}$, die beim Zusatz eines gel. Stoffes eintritt, dem Einfluß, den die Assoziation auf den Molenbruch ausübt, vollständig das Gleichgewicht hält. Vf. weist ferner auf einige Grundirrtümer hin, die in der Anwendung der Gleichungen für den idealen osmotischen Druck und für die Gefrierpunktniedrigung auf verd. wss. Lsgg. gemacht werden, und gibt die entsprechenden Verbesserungen an. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1391—96. 1/7. 1921. [27/4. 1920]. New York [N. Y.] BÖ.

H. B. Procter, *Die Struktur der elastischen Gallerten*. Die Schwammtheorie, nach welcher die Gallerten zweiphasig sind, vermag vieles nicht zu deuten. Deshalb wird die Theorie der festen Lsg. vorgezogen. Die verschiedenen Bestandteile der Gallerte nähern sich bis auf die Reichweite der Molekularkräfte, so daß die Gallerte sich einer äußeren Lsg. gegenüber als einphasiges Gebilde verhält. (Trans. Faraday Soc. 16. 40—43. Juli 1921. Leeds.) LIESEGANG.

Jnanendra Nath Mukherjee, *Der Ursprung der Ladung eines kolloiden Teilchens und deren Neutralisation durch Elektrolyte*. Vorausgesetzt, daß keine chemische Rk. zwischen Oberfläche u. Ion stattfindet, lassen sich Gleichungen ableiten, welche die Beziehungen zwischen der Adsorptionsänderung mit der Konz. und der Valenz und Beweglichkeit entgegengesetzt geladener Ionen darstellen. Theoretisch wurde folgende Reihe der Adsorptionsfähigkeit für Kationen durch eine negativ geladene Oberfläche abgeleitet: $\text{Th} > \text{Al} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{H} > \text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$. Es ist dies die Reihe für das Ausflockungsvermögen dieser Ionen für eine Anzahl von Suspensoiden von sehr verschiedenen chemischen Eigenschaften. Oft darf man die chemische Affinität der Oberflächenatome bei derartigen Studien nicht vernachlässigen. (Trans. Faraday Soc. 16. 103—15. Juli 1921.) LIESEGANG.

Charles R. Bury, *Langmuirs Theorie der Anordnung der Elektronen in den Atomen und Molekeln*. Vf. ersetzt das 4. Postulat von LANGMUIR, demzufolge die den Atomkern umschließenden Schalen in Zellen von gleichem Volumen geteilt sind, welche die Elektronen, und zwar unter Umständen deren zwei, enthalten, durch ein anderes. Nach ihm ist die größte Zahl von Elektronen in einer Schale proportional der Oberfläche der Schale, so daß die aufeinanderfolgenden Schalen 2, 8, 18 und 32 Elektronen enthalten können. Gruppen von 8 und 18 Elektronen in einer Schale sind beständig, auch wenn diese Schale eine größere Anzahl von Elektronen enthalten kann. Die größte Zahl von Elektronen in der äußeren Schale eines Atoms ist 8, und in einer Schale können mehr als 8 Elektronen nur dann vorhanden sein, wenn in der äußeren Schale eine Anhäufung von Elektronen stattfindet. Während des Übergangs einer Schale aus einer beständigen Gruppe von 8 zu einer von 18, oder von 18 zu 32, entsteht eine Übergangsreihe von Elementen, die mehr als eine Struktur haben können. Dies wird an den Gliedern der beiden kleinen und der beiden ersten großen Perioden, an den seltenen Erden und an der letzten großen Periode näher ausgeführt, und es wird betont, daß man auf diese Weise der Annahme von Zellen in der Struktur enthoben ist und bei den Elementen mit höherem At.-Gew. als dem des Ne zu verschiedenen Strukturen geführt wird. Ferner führt Vf. aus, daß die Anwendung von LEWIS und LANGMUIRS Oktetttheorie der Valenz auf diese Strukturen die chemischen Eigenschaften der Elemente mit höherem At.-Gew. besser erklärt als die Strukturen, die LANG-

MUIR für sie annimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1602—9. 1/7. [28/4] 1921. Aberystwyth [Wales], EDWARD DAVIES Chem. Lab.) BÖTTGER.

Richard C. Tolman, *Die Entropie des Elektronengases*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 866; C. 1921. III. 269.) Die vom Vf. (l. c.) aus dem Ähnlichkeitsprinzip abgeleitete allgemeine Entropiegleichung für ein-, zwei- und mehratomige Gase wird auf die Entropie des mit Drähten aus W, Ta und Mo bei 2000° (absol.) im Gleichgewicht befindlichen Elektronengases angewendet und mit den Werten verglichen, die sich aus der bei der Emission von Elektronen aus h. Drähten absorbierten Wärme unter einer Reihe von Voraussetzungen berechnen. Es ergibt sich Übereinstimmung mit den für einatomige Gase berechneten Werten der Entropie. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1592—1601. 1/7. [21/4.] 1921. Washington [D. C.], Fixed Nitrogen Research Lab.) BÖTTGER.

Alfred W. Porter, *Elektrische Endosmose und Kataphorese*. Allgemeine Übersicht. — In einigen Fällen ist die Ausbildung der elektrischen Doppelschicht nicht zurückzuführen auf Ionenadsorption, sondern auf den Durchtritt von Elektronen durch die Grenzfläche. (Trans. Faraday Soc. 18. 135—40. Juli 1921. London, Univ. College.) LIESEGANG.

P. H. Prausnitz, *Einige elektroosmotische Versuche mit de Haënschen Membranfiltern*. Durch diese Membranen aus Celluloseestern osmiert dest. W. stets zur Kathode. Die meisten Elektrolyte befördern diese kathodische Elektroosmose. Thoriumchlorid und Aluminiumsulfat, ferner H_2SO_4 , falls sie sich auf der Anodenseite befindet, setzen sie dagegen herab oder veranlassen sogar eine schwache anodische Elektroosmose. Daß der Elektrolyt als solcher durch die Membran hindurchgeht, ist keine Grundbedingung, wie sich dies z. B. zeigt, wenn man NH_3 zum Kathodenraum gibt. Die sehr erhebliche kathodische Elektroosmose von W. ist dann zurückzuführen auf das Gegenwandern des einen für die Aufladung der Membran wirksamen Ions. Für die Aufladung des Diaphragmas, d. h. für die Erhöhung seines Potentials gegen die in den Poren befindliche Lsg. scheint in erster Linie die Adsorption der OH-Ionen (oder anderer Anionen) verantwortlich zu sein. Alle Vorgänge, welche ein Zurückdrängen der Konz. dieser adsorbierten OH-Ionen bedingen, setzen die kathodische Elektroosmose herab. (Kolloid-Ztschr. 29. 293—309. Dez. [13/8.] 1921. Berlin, Elektro-Osmose-A. G.) LIESEGANG.

G. Foex, *Untersuchungen über den Paramagnetismus*. Die Unterss. betreffen ein genaues Studium der thermischen Veränderungen des Magnetisierungskoeffizienten bei paramagnetischen Substanzen. Diese Veränderungen bieten hauptsächlich deshalb ein Interesse, weil sie gestatten, das magnetische Moment der Atome und das Molekularfeld zu berechnen. In konz. Lsgg. hat man gegenseitige Beeinflussungen der Moleküle zu erwarten, und daher sollten sich hier die Molekularfelder bemerklich machen. Dann findet eine Abweichung vom CURIESchen magnetischen Gesetz statt, während die allgemeinere Beziehung besteht: $\chi(t - \theta) = C(1)$. Dabei bedeutet χ den Magnetisierungskoeffizienten, t die Körpertemp., θ eine feste, in einigen Lsgg. negative Temp., C eine Konstante. Positives θ deutet ein wirkliches Molekularfeld an, da eine quantenmäßige Abweichung vom Äquipartitionsgesetz der Energie zu negativen θ führen würde. Vf. ist daher geneigt anzunehmen, daß auch die negativen θ auf Molekularfelder zurückzuführen sind. Bei den festen Substanzen kommt man zur Erklärung des Paramagnetismus der Krystalle nicht allein mit den Molekularfeldern aus. Man hat vielmehr eine potentielle Energie der Richtung gegenüber den Krystallachsen hinzuzunehmen. Man muß dann Magnetisierungskoeffizienten nicht nur für Metalle und pulverisierte Krystalle bestimmen, wo sich der Unterschied der einzelnen Achsen verwischt, sondern für makroskopische, wohl ausgebildete Krystalle, bei denen man magnetisch zwischen

den Achsenrichtungen unterscheiden kann. Um Magnetisierungskoeffizienten in absol. Masse zu erhalten, wurde ein Magnetfeld in absol. Einheiten ausgemessen. In diesem wurde dann der Magnetisierungskoeffizient nach der U-Bohrmethode ermittelt. Außerdem wurde nach der Methode der Anziehung in einem nicht gleichmäßigen Feld der Magnetisierungskoeffizient einer als n. gewählten Substanz mit demjenigen der Lsg. verglichen. Man muß dann annehmen, daß die Normalsubstanz bei konstanter Temp. dauernd ihren Magnetisierungskoeffizienten beibehält. Zur Ausmessung des Feldes des Elektromagneten dienten die Methoden der Wage nach COTTON und die des ballistischen Galvanometers. Die gefundene Feldstärke von 21,447 Gauss wird vom Vf. als auf $\frac{1}{1000}$ genau angesehen. Der Rückstandsmagnetismus des Magneten spielt keine Rolle, da die Feldstärke in die Berechnung der eigentlichen Messungen nur mit dem Quadrate eingeht. Die Magnetisierungskoeffizienten zweier stark paramagnetischer Lsgg. wurden mittels der Ansteigemethode bestimmt. Hat man so einmal absol. Werte der Koeffizienten erhalten, so können auf sie andere Magnetisierungskoeffizienten nach der Methode der Anziehung in einem nichtgleichförmigen Feld zurückgeführt werden. Die erwähnten stark paramagnetischen Lsgg. waren eine solche von 0,3375 g anhydriertem $MnCl_2$, und eine solche von 0,1 g Kobaltnitrat auf 1 g Lsg. Der Koeffizient der $MnCl_2$ -Lsg. zeigt langsame und unregelmäßige zeitliche Veränderungen. Die Lsg. ist daher als Normallsg. unbrauchbar. Geeigneter erscheint *Manganpyrophosphat*, das eine geeignete Größenordnung des Magnetisierungskoeffizienten mit großer Reinheit der Substanz vereinigt. Es wurde im festen Zustand verwendet. Die Temp. stellt sich wegen des schlechten Wärmeleitvermögens hier langsamer ein als bei wss. Lsgg. Doch zeigen verschiedene Proben der Substanz merkliche, wenn auch kleine Abweichungen des Koeffizienten, die Vf. auf Verunreinigungen zurückführen will, die allerdings chemisch nicht nachweisbar wird. Als Vergleichsmaterial ist also nur ein bestimmtes, absol. ausgemessenes Präparat zu gebrauchen, und man kann sich nicht darauf verlassen, daß ein neues Präparat der Substanz wieder genau den gleichen Koeffizienten besitzt. Das benutzte Präparat hatte einen Koeffizienten $\chi = 102,15 \cdot 10^{-6}$. Dieser durch Vergleich mit dem Koeffizienten des W. gewonnene Wert stimmt auf 0,5 Promille mit den direkten Messungen überein. Das Pyrophosphat wurde bei nahezu 17° benutzt, und die kleinen noch gegenüber diesem Punkte verbleibenden Temp.-Differenzen mit Hilfe des CURIESchen Gesetzes korrigiert. Bei starken Temp.-Veränderungen läuft man Gefahr, daß das Salz eine magnetische Umwandlung erfährt, die bei Rückkehr zur Normaltemp. nicht wieder rückgängig wird. Bei der Vergleichsmethode des ungleichmäßigen Feldes ist bei den benutzten App. die durch die magnetischen Kräfte hervorgerufene Bewegung eine Translation. Nur bei sehr schwach paramagnetischen Körpern wie Pt bei hoher Temp. wurde eine Anordnung höherer Empfindlichkeit gebraucht, bei der die magnetischen Kräfte eine Rotation bewirkten. Die Messungen umfaßten einen Temp.-Bereich von -190° bis $+650^\circ$. Für tiefe Temp. dienten DEWAR-Gefäße mit fl. Luft, Kohlensäureschnee mit Aceton, Eis und $CaCl_2$ als Bäder. Für Temp. von -50° bis $+30^\circ$ benutzte Vf. Schlangenhöhren, in denen Kältemischungen, bezw. h. W. zirkulierten. Zugleich war hier eine Einrichtung zur Herst. einer H_2 - oder N_2 -Atmosphäre getroffen. Hohe Temp. wurden mit elektrisch geheizten zylindrischen Öfen mit metallischer Außenhülle hergestellt. Die Öfen halten die Temp. auf $0,1^\circ$ konstant. Bis zu 200° lassen sich innerhalb eines cem die örtlichen Temp.-Verschiedenheiten unter 2 bis 3 Zehntel Grad drücken. Von -190° bis $+450^\circ$ wurde die Temp. mittels eines Ag-Konstantan-Thermoelementes gemessen. An Korrekturen bei Best. des Magnetisierungskoeffizienten kommt zunächst eine solche für den Kompensationsstrom in Betracht, der den Fehlern der Graduierung des Ampèremeters Rechnung trägt. Da man nicht im Vakuum, sondern im allgemeinen in

Luft mißt, muß man für den Magnetisierungskoeffizienten der Luft korrigieren. Bei gewöhnlicher Temp. mit Substanzen von einem Magnetisierungskoeffizienten über $50 \cdot 10^{-6}$ ist die Messungsgenauigkeit 1 Promille. Bei schwächer magnetischen Substanzen ist mit Fehlern von $\frac{1}{2}\%$ zu rechnen.

Die Unters. des Magnetisierungskoeffizienten von Lsgg. wurden zur Entscheidung zwischen der Theorie des Molekularfeldes und der Quantentheorie des Magnetismus unternommen. Als gelöstes Salz wurde *Mohrsches Salz* gewählt, das ein hohes Molekularfeld im festen Zustand und eine hohe Löslichkeit besitzt. Die Temp. ϑ erwies sich hier bei Messungen an einer Lsg. mit 0,029 g Fe auf 1 g Lsg. gegen die Erwartung als negativ (-18°). Das gel. Salz ergab 27 Magnetonen, während das feste 26 besitzt. Stärkere Lsgg. des Salzes lieferten $\vartheta = -3^\circ$, bezw. -8° und eine Magnetonenzahl von etwa 26,5. Die Unübersichtlichkeit der erhaltenen Resultate veranlaßte den Übergang zu anderen Salzen, wie *Ferrosulfat*, *Ferrochlorid*, *Kobaltnitrat*. Doch waren die Ergebnisse hier nicht übersichtlicher, so daß Vf. auf das MOHRsche Salz zurückgriff. Das Salz wurde im CO_2 -Strom zur Vermeidung von Oxydation gel. Die Fällung und der Verschluß der Röhren, in denen die magnetische Unters. vorgenommen wurde, wird eingehend beschrieben. Bei der erforderlichen Best. des Schnittpunktes der WEISSschen Gradn mit der Temp.-Achse wird eine Interpolation von der Meßtemp. bis in die Nachbarschaft des absol. Nullpunkts nötig. Messungen können hier nur zwischen Zimmertemp. und $+130^\circ$ vorgenommen werden. Die Magnetisierungskoeffizienten müssen wegen des Diamagnetismus des W. und des Salzes korrigiert werden. Zum Vergleich der magnetischen Eigenschaften der verschiedenen Salze eines und desselben Metalles empfiehlt sich die Red. auf die Masseneinheit des Metalles. Stellt man die Werte $\frac{1}{\chi}$

als Temp.-Funktion dar, so erhält man einen ersten Näherungswert für den CURIE-Punkt. Der genaue Wert wird erhalten, indem man das ϑ aufsucht, das die mittlere Abweichung der Experimentaldaten von dem WEISSschen Gesetz zu einem Minimum macht. Für Kobaltnitrat wurde je nach der Konz. ϑ zwischen -2° und -17° gefunden. NiCl_2 folgt auch in konz. Lsg. dem CURIEschen Gesetz. FeCl_2 mit ϑ -Werten zwischen $+2^\circ$ und -11° und 27 Magnetonen scheint ein sehr schwaches Molekularfeld zu besitzen, das mit der Verd. zunimmt. Die ausführlichen Messungen an dem MOHRschen Salz bei verschiedenen Konz. ergeben dafür mehrere magnetische Zustände, dem jeweils ein bestimmtes Molekularfeld und eine bestimmte Anzahl Magnetonen entsprechen. Mit zunehmender Magnetonenzahl nimmt der absol. Wert von ϑ ab. Die magnetische Varietät mit 26,5 Magnetonen hat merklich kein Molekularfeld. Sie ist die bei gewöhnlicher Temp. in verd. Lsg. n. Sie scheint dem stabilen Gleichgewicht des gel. Moleküls zu entsprechen. Die Modifikation mit 26 Magnetonen hat ein positives Molekularfeld. Sie existiert im festen Salz mit $+20^\circ$. Die Magnetonenzahlen 27, 27,5 und 28,5 entsprechen negativen Feldern. Das Molekularfeld steht in Beziehung zum magnetischen Moment des Atoms. ϑ variiert nahezu linear mit der Zahl der Magnetonen.

Messungen von χ am Pt bei verschiedenen Temp. ergaben nach der dabei gefundenen CURIEschen Konstante eine Magnetonenzahl von 8, wodurch sich hier die Regel von der Ganzzahligkeit der Magnetonen bestätigt. Vf. diskutiert die in der Literatur vorliegenden Messungen über das χ des Pt, wobei sich zum Teil etwas abweichende Magnetonenzahlen ergeben, die auf andere magnetische Modifikationen als die in der von ihm untersuchten Substanz enthaltenen hinweisen. Ähnliches gilt von Messungen an Pd. Die Messungen an Pt und Pd sind zum Teil von KOPP an Stelle des Vf. ausgeführt worden.

Die Kurven, die $\frac{1}{\chi}$ als Temp.-Funktion darstellen, sind zwar im allgemeinen

geradlinig. Aber die Neigung dieser Geraden wechselt häufig in einem kleinen Temp.-Intervall so stark, daß man einen Knick erhält. Der Knick deutet einen Wechsel der Magnetonzahl und damit des magnetischen Molekularfeldes an. Die den beiden verschiedenen geneigten Geraden entsprechenden magnetischen Momente stehen empirisch stets in einem einfachen Verhältnis zueinander, was für die Theorie der ganzzahligen Magnetonen spricht. Bei Fe im sogenannten magnetischen β -Zustand existieren zwei Gerade mit charakteristisch verschiedener Neigung, die Vf. als β_1 - und β_2 -Zustände unterscheidet. Sie entsprechen 10 bzw. 12 Magnetonen. Fixiert ist durch den magnetischen Zustand nur die Neigung der Geraden, während ihre absol. Lage noch von schwer reproduzierbaren Nebenumständen abhängt. So wechselt denn die Temp. des Knickpunkts im Zusammenhang mit Verunreinigungen nach der Größe des äußeren Magnetfeldes. Bei Ni findet man zwischen etwa $+500^\circ$ und $+920^\circ$ eine Gerade mit einer Neigung, die 8 Magnetonen entspricht. Ein zweites Geradenstück bei höherer Temp. weist auf einen Zustand mit 9 Magnetonen hin. *Neodym* und *Praseodym* geben zwei Gerade mit einem Knick. Pt besitzt drei magnetische Zustände mit 8, 9 und 11 Magnetonen.

Zu Messungen an Krystallen diene zunächst *Eisencarbonat*, dem im natürlichen Zustand merkliche Mengen Carbonate alkal. Erden und von Mn beigemischt sind. Das Krystallsystem ist rhomboedrisch. Es wurde ein zylindrisches Stück mit der Erzeugenden parallel der ternären Krystallachse herausgeschnitten. Der Zylinder wurde einmal so orientiert, daß seine Erzeugende den Kraftlinien parallel, und das andere Mal so, daß sie dazu senkrecht war. Bei hohen Temp. erhält man für $\frac{1}{\chi} = F(T)$ bei beiden Orientierungen gerade Linien, die einander parallel sind.

Die Verss. zeigen, daß in diesem besonderen Falle der Magnetisierungskoeffizient schneller wachsen kann als nach dem verallgemeinerten CURIESchen Gesetz. Der *Dioptas* ($\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) krystallisiert hexagonal. Als Bezugsfläche für die Orientierung des Krystalls wurde eine Prismenfläche benutzt. Hier war die Orientierung des Krystalls keine einheitliche, und es gelangte daher nur der mittlere Magnetisierungskoeffizient zur Messung, der wegen Diamagnetismus korrigiert wurde. Von $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (orthorhombisch) konnte ein einheitlich krystallisiertes Stück erhalten werden, das in der Tat in den verschiedenen Richtungen verschiedenes χ zeigte. Der Mittelwert von χ folgt dem CURIESchen Gesetz. Messungen an fein gepulvertem klinorhombischen MOHRschen Salz konnten nur das mittlere χ liefern. Festes MOHRsches Salz folgt bis zu 200° dem verallgemeinerten CURIESchen Gesetz und hat 26 Magnetonen. Bei sehr tiefer Temp. wächst der Koeffizient weit schneller als nach dem WEISSschen Gesetz.

Die experimentelle Unters. der paramagnetischen Krystalle bei tiefer Temp. zeigt im allgemeinen große Abweichungen vom CURIESchen Gesetz. Dabei ergeben sich drei verschiedene Typen im paramagnetischen Verb. Die Körper der ersten Klasse fügen sich den Theorien von LANGEVIN und WEISS. Sie befolgen das WEISSsche oder das CURIESche Gesetz, je nachdem sie ein molekulares Magnetfeld besitzen oder nicht. Erst bei Auftreten der Sättigungsphänomene werden diese Gesetze ungültig. Bei abnehmender Temp. wird das WEISSsche Gesetz (1) erst ungültig, wenn der Magnetisierungskoeffizient Funktion des Feldes wird. Die Variation von χ mit der Feldstärke H ist dann die in der verallgemeinerten Theorie von LANGEVIN durch Einführung des Molekularfeldes sich ergebende. Dahin gehört der Eisenalaun, der bis zur unteren Temp.-Grenze der Verss. ($14,7^\circ$ absol.) dem CURIESchen Gesetz bis auf 1% folgt. Die CURIESche Konstante $882 \cdot 10^{-5}$ ergibt hier 29 Magnetonen. Nach fremden Verss. läßt sich das CURIESche Gesetz bis zu $1,9^\circ$ absol. mit der gleichen CURIE-Konstante wie bei gewöhnlicher Temp. für schwache Felder anwenden. Die zweite Klasse umfaßt die Substanzen, deren

Magnetisierungskoeffizienten bei abnehmender Temp. nicht so schnell wachsen, wie es das Gesetz von WEISS verlangen würde. Die $\frac{1}{\chi} = F(T)$ Kurve, die bis zu relativ tiefen Temp. geradlinig bleibt, wird dann bei tiefen Temp. gegen die Abscissenachse konvex. Dahin gehört etwa das anhydriche Mangansulfat. Die Theorie von LANGEVIN läßt zwar Abweichungen dieses Typus voraussehen, aber erst bei sehr viel tieferen Temp. Auch sind die Abweichungen im Gegensatz zu dieser Theorie von der Feldstärke unabhängig. Bei der dritten Klasse nimmt der Koeffizient mit abnehmender Temp. schneller zu, als er nach dem WEISS'schen Gesetz sollte. Der Fall ist seltener als der zweite. Dahin gehören das metallische Pd, FeSO₄, das MOHR'sche Salz, das Eisencarbonat mit der Hauptachse senkrecht zum Feld. In größeren Temp.-Bereichen kann die gleiche Substanz vom zweiten zum dritten Typus übergehen und umgekehrt. Beide Abweichungen dürften danach einen gemeinschaftlichen Grund haben. Die Quantentheorie vermag zwar von der zweiten Klasse von Substanzen Rechenschaft zu geben, nicht aber von der dritten. Man müßte dazu negative Molekularfelder in die Quantentheorie einführen. Die Theorie von LANGEVIN wie auch die bisherigen Anwendungen der Quantentheorie auf den Magnetismus sind eigentlich für Gase ausgearbeitet und tragen der Besonderheit der festen Körper nicht genügend Rechnung. Vf. führt deshalb außer der Feldwirkung der Nachbarmoleküle noch eine von der Richtung abhängige potentielle Energie ein, die auf den Umstand zurückzuführen ist, daß das Medium kristallisiert ist. Die Molekularfelder und die Richtungsenergie werden als unabhängig voneinander angenommen. Nach der Theorie von WEISS muß bei verschwindendem Molekularfeld der Mittelwert des Magnetisierungskoeffizienten für drei zueinander senkrechte Richtungen dem CURIE'schen Gesetz folgen. Das gleiche gilt dann auch für den sich von selbst einstellenden Mittelwert, wie man ihn an einem Metall oder Krystallpulver mißt. Für eine beliebige Richtung folgt nach der Theorie von WEISS der Koeffizient dem CURIE'schen Gesetz auch dann nicht, wenn kein Molekularfeld besteht. Vf. entwickelt an Hand seiner Vorstellung einige Typen theoretischer $\frac{1}{\chi} = F(T)$ -Kurven. Die empirisch gefundenen Kurven werden

mit den theoretischen verglichen und dadurch die einzelnen Substanzen verschiedenen Typen von Molekularfeldern und molekularen Richtungsenergien zugeordnet. Man kommt mit einer rein klassischen Molekulartheorie ohne Annahme von Quanteneffekten aus. (Ann. de Physique 16. 174—305. November-Dezember 1921, Zürich, Polytechnikum; Straßburg, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

J. Lifschitz, *Photochemie und Elektrochemie*. Zusammenfassende Darst. des Standes der Kenntnisse der photochemischen u. elektrochemischen Erscheinungen: Photoelektrischer Effekt, Fluorescenz usw. und Deutung der Vorgänge mit Hilfe der Vorstellungen der Quantentheorie. (Chem. Weekblad 19. 21—26. 21/1. 1922. [3/12.* 1921.] Groningen, Anorg. chemisches Inst. d. Reichs-Univ.) MARK.

Leonard B. Loeb und Lloyd Schmiedeskamp, *Die Zerstörung phosphoreszierender Zinksulfide durch ultraviolettes Licht*. (Vgl. PERRIN, Ann. de Physique [9] 10. 133; C. 1919. I. 687.) Vf. wenden die Erfahrungen, die PERRIN bei der Fluorescenz bzgl. Verfeinerung der Messung der umgesetzten Menge Substanz gemacht hat, auf die Phosphorescenz an. Man kann die sonst sehr lange Zeit, die erforderlich ist, um merkbare Umsetzungen zu erzielen, durch Verwendung sehr dünner Schichten abkürzen. In dem gleichen Sinne wirken auch sehr intensive Lichtquellen. Es wurden drei verschiedene Proben phosphoreszierender Zinksulfide benutzt. Sie wurden auf kreisförmigen Glasplatten von 7 mm Durchmesser ausgebreitet, die mit einer sehr verd. Lsg. von Kollodium in Amylacetat angefeuchtet waren. Mkr. Unters. zeigte, daß die Oberfläche zu 99% mit dem Sulfid gleich-

mäßig bedeckt war. Die Schicht wurde mit einer Quarzplatte bedeckt, die Rückseite des Glases geschwärzt. Eine Kontrollprobe wurde statt der Quarz- mit einer ultraviolettundurchlässigen Glasplatte abgedeckt. Die Proben wurden in das reelle Bild einer HERÄUSSchen Quarz-Hg-Lampe gebracht, das durch eine Quarzlinse entworfen wurde. Die Temperaturerhöhung am Orte des reellen Bildes betrug, wie ein geschwärztes Thermometer zeigte, nur $0,5^{\circ}$, spielt also neben dem Lichteffect keine Rolle. Die Phosphoreszenzintensitäten der quarz- u. der glasbedeckten Probe wurden durch photometrische Messungen in einem einfachen Phosphoroskop miteinander verglichen. Als Vergleichslichtquelle wurde eine kleine Automobillampe benutzt, die durch farbige Schirme auf die Nuance des Phosphoreszenzlichtes gebracht wurde. Während der Photometrie wurden die Proben durch den Brennpunkt einer 75-Wattlampe erregt. Die Absperrung des erregenden Lichtes von dem Messungstrahlengang geschah in üblicher Weise mit Hilfe einer rotierenden durchlöchernten Metallscheibe. Die Verss. zeigen in jedem Einzelfalle einen starken Abfall der Phosphoreszenzintensität mit der Dauer der ultravioletten Bestrahlung, die z. B. in 300 Stdn. $\frac{3}{4}$ des ursprünglichen Wertes betrug. Der Abfall der sehr schwach gewordenen Phosphoreszenzen läßt sich nicht mit der gleichen Genauigkeit verfolgen wie in den Anfangsstadien. Eine Störung wurde durch zufällig im Versuchsraum enthaltenes Cl_2 -Gas herbeigeführt. Dieses verlangsamte den Intensitätsabfall, ja bewirkte in einzelnen Fällen sogar eine Intensitätszunahme. Die Intensitätsabnahme war von einer Nachdunkelung des Sulfids begleitet. Die Schwärzung hat mit dem Kollodium nichts zu tun, da sie auch in kollodiumfreien Schichten auftritt und andererseits sulfidfreies Kollodium eine solche Schwärzung nicht zeigt. Im Chlorgas nehmen die Proben ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Vf. vermuten daher, daß die chemische Umwandlung, die sich in der Farbänderung und der Intensitätsverminderung zeigt, eine Reduktion ist, die durch Cl_2 als Oxydationsmittel rückgängig gemacht wird. Der Nachweis einer solchen chemischen Wrkg., die die Phosphoreszenz begleitet, rückt diese nach PERRIN in nahe Beziehung zur Fluorescenz. (Proc. National Acad. Sc. Washington 7. 202—7. Juli [12/6.] 1921. Physikal. Lab. d. Univ. Chicago.)

BYK.

C. V. Raman und Bidhubhusan Ray, *Über die Farben von Schwefelsuspensionen in der Durchsicht.* (Vgl. KEEN u. PORTER, Proc. Royal Soc. London. Serie A. 89. 370; C. 1914. I. 736 und Lord RAYLEIGH, Proc. Royal Soc. London. Serie A. 80. 219.) Lord RAYLEIGH hat eine Theorie der Verss. von KEEN und PORTER auf Grund der Zerstreuung des Lichts durch kleine transparente Kugeln gegeben. Wenn die Teilchen während des Verss. an Größe zunehmen, so läßt die Suspension zuerst die kürzeren, dann die längeren Wellen nicht mehr hindurch. Dagegen konnte Lord RAYLEIGH nicht das Wiedererscheinen der Durchlässigkeit in dem späteren Versuchsstadium erklären. Er hat deshalb Zweifel daran ausgesprochen, daß überhaupt der Effekt auf durchgelassenem Licht im gewöhnlichen Sinne beruht. Die Vf. haben in Rücksicht auf RAYLEIGHs Bemerkungen die Verss. von KEEN u. PORTER wiederholt und ihre Resultate bestätigt. Allerdings kommen sie zu etwas anderen Teilchengrößen. Sie finden beim Minimum der Durchlässigkeit Durchmesser von 0,7 bis 0,9 μ . Vf. geben nunmehr eine neue Theorie des Effektes, die auch das spätere Stadium der Erscheinung mit umfaßt. Es ist dazu nur eine genauere Betrachtung der Art der Lichtabschwächung in einem trüben Medium erforderlich. Die Lichtabschwächung läßt sich einmal auf eine Verminderung der Größe der ungestörten Wellenfläche zurückführen, zweitens auf die Interferenz der ungestörten Wellenfront mit der des Lichts, das in Richtung der Primärwelle durch die in der Wellenfront liegenden Teilchen zerstreut wird. Bei sehr kleinen Teilchen ist der erste Effekt klein, und die Phase der zerstreuten Wellen in Beziehung zu der der primären Wellen ist so beschaffen, daß der zweite Interferenzeffekt nicht die Amplitude, sondern nur die

Phase des resultierenden Effekts beeinflusst. Mit wachsender Teilchengröße wird der erste Effekt bedeutend und führt eine kontinuierliche Verminderung der Durchlässigkeit herbei. Die Amplitude des durch die einzelnen Teilchen zerstreuten Lichtes wächst kontinuierlich und die Bedeutung des zweiten Effektes damit auch. Aber ob das zu einer Vergrößerung oder Verkleinerung der Amplitude der hindurchgelassenen Welle führt, hängt offenbar von der Phasenbeziehung zwischen der primären und zerstreuten Welle in Richtung der regulären Fortpflanzung ab. Wenn die Phase der zerstreuten Welle genügend hinter der primären nachhinkt, so kann die Teilchenvergrößerung in der Suspension die resultierende Transmission von Licht sogar vergrößern. Das ist nun in Tat dasjenige, was wirklich eintritt. Bei Anwendung der entwickelten Formeln auf die Verss. ist zu beachten, daß bei allmählicher B. des Nd. sowohl die mittlere Größe der Teilchen wie ihre Anzahl in der Volumeinheit variieren. Deren Zahl würde den Durchlässigkeitskoeffizienten für alle Wellenlängen gleichmäßig beeinflussen, während die beobachtete charakteristische Erscheinung das Wiedererscheinen der kürzeren Wellenlängen vor den längeren ist. Die Zunahme des Durchmessers ist daher das wichtigere Moment. n hat nach direkter Auszählung die Größenordnung von $1,5 \cdot 10^9$ per ccm. Es erscheint paradox und zunächst dem Energieprinzip zu widersprechen, daß, trotzdem die durch ein einzelnes Teilchen zerstreute Energie dauernd mit seiner Größe wächst, dennoch unter Umständen ebenfalls die durchgelassene Energie als Bruchteil der einfallenden gleichzeitig wachsen kann. Aber die von n Teilchen zerstreute Energie ist nicht gleich dem n -fachen der von einem Teilchen zerstreuten, weil Interferenz eintritt. Das hat RAYLEIGH vernachlässigt und ist darum zu keiner vollständigen Theorie des Effektes gekommen. Die Intensität des zerstreuten Lichtes müßte von einer gewissen Teilchengröße an wieder abnehmen. Doch ist das nur ein kleiner Effekt und kann sich leicht der Beobachtung entziehen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 100. 102—109. 4/10. [8/6.] 1921. Univ. Calcutta.)

BYK.

Harold B. Dixon, Colin Campbell und A. Parker, *Über die Schallgeschwindigkeit in Gasen bei hohen Temperaturen und das Verhältnis der spezifischen Wärmen.* Das Temp.-Gebiet der Unters. umfaßte Zimmertemp. bis zu derjenigen der hellen Rotglut. Die Schallgeschwindigkeitsmethode wurde gewählt, weil man bei ihr eine wohl definierte Temp. für das Verhältnis der spezifischen Wärmen erhält, was bei der Mischungsmethode nicht der Fall ist. Es kommt den Vff. mehr auf den allgemeinen Verlauf der Temp.-Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit an als auf ihren genauen Verlauf. Bei ihren Verss. beobachteten Vff. mit Hilfe eines Pendelchronographen direkt die Zeit, die der Schall braucht, um durch das in einer Röhre von bekannter Länge enthaltene Gas hindurchzutreten. Die Röhren bestanden in drei Vers.-Reihen aus Pb, weichem Stahl u. Quarz. Vorverss. zeigten, daß die Schallgeschwindigkeit in gebogenen Röhren die gleiche war wie in geraden, wenn man die Geschwindigkeit längs der Achse mißt. An beiden Enden wurde jede Röhre mit Endstücken aus Al versehen, die abwechselnd als Tonüberträger u. Empfänger dienten. So konnte die Schallwelle unmittelbar nacheinander in der einen und der anderen Richtung durch die Röhre hindurchgeschickt werden. Durch eine einfache Umschaltung konnte jeder der beiden Magnetstäbe des Chronographen mit einem Stabe verbunden werden, so daß jeder Stab abwechselnd dazu dienen konnte, den Beginn und das Ende des Weges der Schallwelle zu markieren. Die für die Verss. benutzten Gase waren N_2 , CO_2 , NO , CH_4 , C_2H_6 , A . Die Darst. der einzelnen Gase wird beschrieben. A wurde aus Luft dargestellt, indem diese frei von W . u. CO_2 über h . Cu geleitet wurde. Dann ging die Luft in ein evakuiertes Fe-Gefäß mit einer Mischung aus 9 Tln. Calciumcarbid und einem Teil $CaCl_2$. Man erhitzte auf 800° in einem elektrischen Ofen. Das unabsorbierte Gas wurde abgepumpt u. über erhitztes Ca geleitet, um die letzten Spuren N_2 u. O_2 zu beseitigen.

Das resultierende Gas, praktisch reines A, wurde über Hg aufbewahrt. Eine Abtrennung der kleinen Mengen der übrigen Edelgase fand nicht statt. D.-Bestat. bestätigten die Abwesenheit leichter Gase. Für Verss. bis zu 100° aufwärts wurden gebogene Pb-Röhren in einem durch Gasringbrenner erhitzten W.-Bade benutzt. Es wurden Messungen in dem Pb-Rohr bei 50 u. 100°, sowie bei Zimmer-temp. für Luft, CO₂, Methan u. Äthan vorgenommen. Für höhere Temp. wurden Rohre aus weichem Stahl von 14,70 m Länge und 28 mm Durchmesser benutzt. Die Rohre wurden in Sand und feuerfesten Ton gepackt und mit Busenbrennern geheizt. Man kam bis zu Temp. von 1100°. Bei brennenden Gasflammen bleiben allerdings Temp.-Differenzen im Ofen von 10–15° bestehen. Doch konnte nach Abstellen der Flammen beim langsamen Abkühlen eine wesentlich gleichmäßigere Temp. im Ofen hergestellt werden. Man maß während des Abkühlens die Schallgeschwindigkeit einige Grade über sowie einige Grade unter dem gewünschten Punkt und nahm den Mittelwert. Für die Messungen waren drei Beobachter zugleich tätig. Es wurden solche bei 800, 900 und 1000° ausgeführt. Für die gekühlten Röhrenenden mußte eine Korrektur angebracht werden. Wegen der Wrkg. der Gase auf das Metall konnten für Luft u. CO₂ keine Messungen in Stahlrohren angestellt werden. Diese wurden daher durch Quarzrohre ersetzt. Erst das vierte, fabrikmäßig hergestellte Quarzrohr erwies sich als genügend spannungsfrei; es hatte ähnliche Dimensionen wie das Stahlrohr. Das Quarzrohr wurde mit Pt-Draht umwickelt und elektrisch geheizt. Die Drahtwicklung war untergeteilt und konnte abschnittsweise geheizt werden. Das war nötig, um die Enden des Rohres auf die gleiche Temp. zu bringen wie seine Mitte. Die schwierige Temp.-Best. des Rohres wurde nur bei N₂ vorgenommen u. die Schallgeschwindigkeit in diesem Gase nachher zur Temp.-Best. der übrigen Gase benutzt. Die in den Rohren erhaltenen Schallgeschwindigkeiten müssen noch auf freie, unendlich ausgedehnte Gase reduziert werden, wozu man die Viscosität braucht. Die Schallgeschwindigkeiten dienen dann zur Berechnung der spezifischen Wärmen, besonders ihres Verhältnisses. Die folgenden Formeln für die Molekularwärmen bei konstantem Volumen C_v als Funktion der absol. Temp. werden für die einzelnen Gase erhalten (T absol., t Celsius-temp.):

$$\text{N}_2 \dots \dots \dots C_v = 4,82 + 0,00024 \cdot T + 0,00000013 \cdot T^2$$

$$\text{CO}_2 \dots \dots \dots C_v = 6,30 + 0,00205 \cdot T + 0,0000007 \cdot T^2$$

$$\text{CH}_4 \dots \dots \dots C_v = 6,66 + 0,019 \cdot t$$

$$\text{Äthan} \dots \dots \dots C_v = 9,01 + 0,0183 \cdot t.$$

(Proc. Royal Soc. London. Serie A. 100. 1–26. 4/10. [20/5.] 1921.)

BYK.

J. R. Partington, *Das Verhältnis der spezifischen Wärmen von Luft und Kohlendioxyd.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 14. 969; C. 1913. II. 1914.) Gegen die Ausführungsweise der Methode der adiabatischen Ausdehnung durch LUMMER und PRINGSHEIM (Ann. der Physik [3] 64. 553 [1898]) erhebt Vf. eine Reihe von Bedenken, die er auch experimentell belegt. Dabei spielt die Trägheit des dünnen Teiles des Bolometers gegenüber Temperaturänderungen eine Rolle. Nach Kritik der früheren Verss. stellt er die folgenden Forderungen an eine brauchbare Ausführungsform der Methode: Das Expansionsgefäß muß groß genug sein, um die Wrkgg. von Leitung und Konvektion zu beseitigen. Das Bolometer muß eine möglichst kleine Wärmekapazität haben, frei von Trägheit sein u. so gebaut, daß alle Wrkgg. der Wärmeleitung an seinen metallischen Teilen ausgeschaltet sind. Das Galvanometer muß eine sehr schnelle Periode haben, damit man den Temperaturänderungen im Gase im einzelnen folgen kann. Man erhält so eine Kontrolle darüber, wie weit die vorigen Bedingungen erfüllt sind. Die Luft für die Verss. wurde aus einem 100-Atmosphären-Druckzylinder durch ein Reduzierventil entnommen und war während der Kompression von CO₂ u. H₂O befreit worden. Vor

dem Eintritt in das Expansionsgefäß passierte die Luft Natronkalk, körniges CaCl_2 und P_2O_5 . Die CO_2 wurde aus fl. CO_2 entnommen und über CaCl_2 und P_2O_5 passiert. Die Strahlungskorrektur wurde nach LUMMER und PRINGSHEIM vorgenommen. Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

	c_v	c_p	C_v	C_p	C_v°	C_p°	γ	γ_0
Luft bei 17°	0,1701	0,2387	4,931	6,920	4,929	6,914	1,4034	1,4027
CO_2 „ 17°	0,1531	0,1996	6,744	8,782	6,731	8,716	1,3022	1,2949

Dabei bedeutet c_v , bezw. c_p die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen, bezw. bei konstantem Druck, C_v und C_p die entsprechenden Molekularwärmen, C_v° und C_p° die gleichen Größen auf unendliche Verd. reduziert, γ das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei Atmosphärendruck, γ_0 das gleiche Verhältnis bei unendlicher Verd. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 100. 27–49. 4/10. [26/5.] 1921. Berlin, Physikal. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

B. Anorganische Chemie.

W. Dominik, *Natriumsulfat aus Ammoniumsulfat und Chlornatrium*. Auf Grund seiner Beobachtungen und theoretischen Betrachtungen gibt der Vf. als günstigste Bedingungen für die Überführung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in Na_2SO_4 an: Anwendung von 69 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 61 g NaCl in 100 g W., bei Ggw. von ca. 16 g NH_4Cl , bei einer Temp. von ca. 600°. (Przemysł Chemiczny 5. 257–63. Nov. 1921. Lab. d. Fabrik „Azot“.) LORIA.

Theodore W. Richards und W. Buell Meldrum, *Die Existenz des Tetrahydrats von Natriumsulfat in Mischkristallen mit Natriumchromat*. Das Salz $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vermag das für sich nicht existierende Salz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bis zu einem Betrag aufzulösen, der etwas weniger als die Hälfte der Menge beträgt, welche demselben Gewicht Na_2CrO_4 in der darüber befindlichen Mutterlauge entspricht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1543–45. 1/7. [11/3.] 1921. Cambridge [Mass.] WOLCOTT GIBBS Memorial Laboratory, HARVARD Univ.) BÖTTGER.

Mona Adolf und Wolfgang Pauli, *Die physikalisch-chemische Analyse der Aluminiumoxydsalze und Aluminiumoxydsolen. Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie IV*. (Vgl. W. PAULI, Kolloid-Ztschr. 28. 49; C. 1921. I. 702.) Al_2O_3 -Sole lassen sich entweder erhalten durch Hydrolyse von essigsaurer Tonerde oder andererseits durch Peptisation von $\text{Al}(\text{OH})_3$ mittels HCl oder AlCl_3 . Von den letzteren: den „Chloridsolen“ ist hier die Rede. Zur Peptisation ist $\frac{1}{3}$ der HCl -Menge nötig, welche man zur vollständigen Überführung in AlCl_3 brauchen müßte; also 8-mal mehr, als A. MÜLLER (1908) dazu angeben hatte. Bei dieser Peptisation bilden sich (ähnlich wie bei den Zirkonoxysolen) das Aluminiumhydroxychlorid $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ und das Aluminylmonochlorid $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}$ oder AlOCl . Beide zeigen in physikalisch-chemischer Hinsicht bemerkenswerte Unterschiede: Das letztere zeigt eine geringere Abspaltung freier Chlorionen bei wachsender Verd. und damit ein langsames Ansteigen des Dissoziationsgrades. Ferner ist die auf den Al-Anteil entfallende Äquivalentleitfähigkeit größer. — Die an den Solen beobachteten Komplexionisationen sind an die Anwesenheit einer Chlorhydroxyaluminiumverb. geknüpft; denn beim reinsten, durch Elektrodialyse bereiteten $\text{Al}(\text{OH})_3$ ist eine merkliche Komplexionisation nicht vorhanden. (Kolloid-Ztschr. 29. 281–87. Dez. [4/7.] 1921. Wien, Lab. phys.-chem. Biol.) LIESEGANG.

Paul H. M.-P. Brinton und C. James, *Die Geschwindigkeiten der Hydrolyse der Carbonate der seltenen Erden und die Serienordnung der seltenen Erdmetalle*. Während im allgemeinen sich die Eigenschaften der Metalle der seltenen Erden in der Reihenfolge ändern, die sich ergibt, wenn man sie nach steigendem Atomgewicht (in der Serienordnung) ordnet, gibt es doch eine Reihe von Abweichungen,

von denen Vf. namentlich die Stärke der basischen Eigenschaften hervorheben. Um weiteren Aufschluß über die relative Stärke dieser Eigenschaften zu erhalten, haben sie die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Carbonate von 12 dieser Metalle (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Te, Dy, Y, Tm, Yb) untersucht. Die vorstehende Reihe gibt zugleich die Aufeinanderfolge der Metalle nach abnehmender Stärke der basischen Eigenschaften. Dabei sind La und Ce^{III} auszunehmen, die ein bisher unerklärtes abnormes Verb. zeigen, insofern als bei ihnen die Hydrolyse in der ersten halben Stde. beendet ist, während sie bei den andern bei jedem neuen Zus. von Na₂CO₃ zu der Sulfatlg. dauernd, wenn auch in langsam abnehmender Stärke, stattfindet. Der dem Y auf Grund der neuen Messungen der basischen Eigenschaften zugewiesene Platz entspricht der Löslichkeit seiner Verbb., während dies nach früheren Bestst. dieser Eigenschaft (WÖHLER und GRÜNZWEIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1726; C. 1913. II. 339) nicht der Fall war. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1446—51. 1/7. [14/2.] 1921. Tucson [Arizona], Chem. Lab. der Univ. von Arizona; Durham [N. H.], New Hampshire College.) BÖTTGER.

Paul H. M.-P. Brinton und C. James, *Die Konzentration der Erbiumerden*. Von den vier untersuchten Methoden zur Konz. der weniger basischen seltenen Erden (B. basischer Nitrate; Krystallisation der Chloride aus HCl 1:1; B. basischer Chloride; B. basischer Thiosulfate) sind nach den gewonnenen Ergebnissen die beiden ersten die besten. Die Methode der basischen Nitrate, für die zwei Formen der Ausführung angegeben werden, eignet sich am besten zur Trennung des Y vom Er, Ho, Dy u. von den weniger basischen Erden; die Krystallisation aus HCl 1:1 zur Trennung des Y vom Ho und Dy. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1397—1401. 1/7. 1921. [16/9. 1920.] Tucson [Ariz.]; Durham [N. H.]) BÖTTGER.

A. Schulze, *Leitfähigkeit und Wärmeausdehnung von Aluminium-Zinklegierungen*. Kurze Zusammenfassung mehrerer Arbeiten. (Ztschr. für Metallkunde 14. 76—77. Februar.) ZAPPNER.

T. B. Merton, *Über die Spektren der Bleisotopen*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 96. 388; C. 1920. I. 768.) Die vom Vf. in der früheren Arbeit für die verschiedenen Pb-Isotopen gefundenen Wellenlängendifferenzen waren: Pb aus Pechblende — gewöhnliches Pb = 0,0050 ± 0,0007 Å., gewöhnliches Pb — Pb aus Thorit = 0,0022 ± 0,0008 Å. Vf. untersucht jetzt, ob diese Wellenlängendifferenz, bezw. die zugehörige Differenz der Schwingungszahlen sich bei allen entsprechenden Linien der verschiedenen Pb-Isotopen wiederfindet. Das frühere Material war wesentlich erschöpft, und die Unters. wurde deshalb mit einer Probe von australischem Carnotit aufgenommen, dessen Spektrum für eine Anzahl Linien mit dem des gewöhnlichen Pb verglichen wurde. Für die kurzwelligeren Linien eignet sich nicht mehr das Verf., die Wellenlängen mit denen einer Cd-Linie zu vergleichen. Hier wurden die Pb-Linien unmittelbar miteinander verglichen. Das Resultat der Verss. ist in folgender Tabelle enthalten:

λ	λ (Carnotit-Pb)	Wellenzahl (gewöhnliches Pb)
	— λ (gewöhnliches Pb)	— Wellenzahl (Carnotit-Pb)
4058	0,011 ± 0,0008 Å.	0,065 ± 0,005
3740	0,0074 ± 0,0011 Å.	0,053 ± 0,008
3640	0,0070 ± 0,0003 Å.	0,052 ± 0,002
3573	0,0048 ± 0,0005 Å.	0,037 ± 0,004

Die Wellenlängezahldifferenz ist nicht die gleiche für die verschiedenen Linien. Das ist überraschend, da man wenigstens für 3740 und 3573 dies hätte erwarten sollen. Die Differenz für die Linie 4058 ist ungefähr 200-mal größer, als man nach der BOHRschen Theorie erwarten sollte, wenn man die Differenz in der gleichen Weise berechnet wie für die Balmerlinien des H₂. Aber da bisher seine Theorie noch nicht mit rechtem Erfolg auf die Bogenlinien der schwereren Elemente

ausgedehnt worden ist, so hat diese Vergleichung nicht viel zu bedeuten. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 100. 84—88. 4/10. [12/7.] 1921.) BYK.

J. H. Reedy, *Notizen über Silberbromat*. AgBrO_3 ist dimorph; es bildet tetragonale, pyramidenförmige, bei gewöhnlicher Temp. beständige, und haarförmige, in der Nähe von 100° beständige Krystalle. Von der Ggw. der letzteren metastabilen Form, deren Löslichkeit größer ist als diejenige der tetragonalen Krystalle, rühren die Schwankungen der AgBrO_3 Elektrode her. Trocknes AgBrO_3 ist licht- und wärmebeständig, in Ggw. von W. schwärzt es sich, bei niederen Temp. langsam, bei hohen schnell. Es kann als Normale in der Jodimetrie benutzt werden. Die Krystalle von AgBrO_3 absorbieren eine ziemlich beträchtliche Menge Luft, die bei hohen Temp. langsam entweicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1440—45. 1/7. [13/1.] 1921. Urbana [Ill.]) BÖTTGER.

Thorfin R. Hogness, *Die Oberflächenspannungen und Dichten von flüssigem Quecksilber, Cadmium, Zink, Blei, Zinn und Wismut*. Die Best. der Oberflächenspannung wurde nach dem Verf. von CANTOR in der Weise ausgeführt, daß der Druck ermittelt wurde, der notwendig war, um einen kleinen Tropfen des fl. Metalls aus der Spitze einer aufwärts gerichteten Quarzcapillare herauszutreiben. In der nachstehenden Tabelle I sind aus dem mitgeteilten Zahlenmaterial die Werte der Oberflächenspannung γ der Metalle bei den daneben stehenden FF. in Dyn/cm, in Tabelle II die Interpolationsformeln für die Dichten der fl. Metalle angegeben:

Tabelle I.

Tabelle II.

	Temp.	γ	
Bi	269°	378	Zn: $d = 6,59 - 0,00097(t - 419)$
Pb	327	444	Pb: $d = 10,71 - 0,00139(t - 327)$
Sn	232	531	Cd: $d = 8,02 - 0,00110(t - 320)$
Cd	320	630	Bi: $d = 10,07 - 0,00125(t - 269)$
Zn	419	758	Sn: $d = 7,01 - 0,00074(t - 232)$

Für die Oberflächenspannung des Hg. werden die folgenden Zahlen angegeben:

Temp.	0	20	50	100	150	200	250	300	350°
γ	465	463	460	453	445	435	422	408	393

Sie ist in trockener Luft, in H_2 und im Vakuum nahezu gleich groß. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1621—28. 1/7. [6/5.] 1921. Berkeley [Calif.], Univ. of California.) BÖTTGER.

Raym. van Melckebeke, *Einige Abschnitte aus dem Leben eines Metalls*. Nach weitschweifigen Betrachtungen über Umwandlung von Elementen, die Geschichte des Sn seit dem Altertum und seine Modifikationen, berichtet Vf. über einige Umwandlungen von metallischem in graues Zinn, wobei als Zentrum des Angriffs Partikel von Fe_2O_3 beobachtet wurden. Die beschriebene Erscheinung wird vom Vf. als „maladie chimique“ bezeichnet. (Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 337—45. Dez. [9/11.] 1921.) ZAPPNER.

W. Rosenhain, S. L. Archbutt und D. Hanson. *Untersuchungen über Aluminiumlegierungen*. (Engineering 112. 644—45. 4/11. 1921. — C. 1922. I. 250.) RÜ.

D. Organische Chemie.

J. Doliński und D. Wandycz, *Pentakosan im Erdöl von West-Matopolska*. Bei der Dest. eines Erdöls aus der Umgebung von Krosno wurde die Ausscheidung eines kristallinischen Nd. aus der oberhalb 300° sd. Fraktion beobachtet. Der Nd. kristallisierte aus A. in seidenglänzenden Nadeln und Blättchen vom F. 54° (korr.) und hat die Zus. $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$. (Przemysł Chemiczny 5. 221. Sept. 1921. Krakau, Lab. d. städt. Gasanstalt.) LORIA.

V. Thomas, *Gemischte metallorganische Verbindungen des Aluminiums*. Al

reagiert mit CH_3J , ohne Gasentw. unter B. einer weißen, kristallinischen M., die äußerst reaktionsfähig ist. — Nitrobenzol veranlaßt schon bei relativ niedriger Temp. eine äußerst lebhafteste Zers. und Abspaltung von Jod. Verss., das Prod. in reiner Form darzustellen, scheiterten an seiner großen Empfindlichkeit. Läßt man die Rk. in äth. Lsg. vor sich gehen, so entweicht ein Gas, das von Br absorbiert und von Permanganat leicht angegriffen wird. Es ist kein Äthylen. Vf. erteilt ihm vorläufig die Formel $(CH_2)_n$. Die äth. Lsg. setzt sich sehr energisch mit Acetylchlorid um. — CH_3J wirkt auch auf Pb ein, doch beobachtet man in diesem Falle schon bei Vermeidung von Lösungsm. eine deutliche Gasentw. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 464—65. 13/2*)

OHLE.

Emil Heuser, Beiträge zur Kenntnis der Pentosane. I. Die Darstellung von Xylan. (Gemeinsam mit Maria Braden.) Nach der von SALKOWSKI (Ztschr. f. physiol. Ch. 34. 162; C. 1902. I. 301) angegebenen Methode erhält man kein reines Xylan, auch ist die Löslichkeit in verd. NaOH kein Kriterium für die Reinheit. Für letzteren Zweck bevorzugen Vf. die Best. der Furfurolausbeute bei der Dest. mit verd. HCl bei 130—140°. Vf. erhielten aus gebleichtem Strohzeilstoff nach einer Modifikation der SALKOWSKISCHEN Methode (Zerlegung des Kupferxylans mit HCl in alkoh. Lsg.) ein 96%ig. Xylan mit 0,35% Aschengehalt.

II. Die Hydrolyse des Xylans (gemeinsam mit E. Kürschner). Die Hydrolyse des Xylans sowohl mit 43%ig. HCl bei 0° als auch mit 4%ig. HCl durch Erhitzen liefert als Hauptprod. Xylose. Hexosen und andere Zuckerarten entstehen nicht in bestimmbarer Menge. Ob kleine Mengen Arabinose entstehen, ließ sich nicht entscheiden. Die Xylose wurde als Osazon und als Xylonsäurebromcadmiumdoppelsalz identifiziert. Die Ausbeute an kristallisierter Xylose betrug bei Hydrolyse mit konz. HCl 66,0%, mit verd. HCl 53,9% und mit verd. H_2SO_4 60,1%. Die genauere Unters. der Hydrolyse ergab, daß die Xylose während der zur Verzuckerung des Xylans nötigen Zeit durch die konz. HCl zum Teil schon wieder zerstört wird. Die Verfolgung der Hydrolyse durch Best. des Reduktionsvermögens und der Furfurolwerte nebeneinander ergab als Höchstwert (nach 12 Stdn.) 91—92% Xylose. Die Natur der im verwendeten Xylan vorhandenen 4% Verunreinigungen konnte noch nicht festgestellt werden, doch geben diese Stoffe bei der Hydrolyse keine Zucker und spalten kein Furfurol ab. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 69—102. Nov. [23/8.] 1921. Darmstadt, Techn. Hochschule, Inst. f. Cellulosechemie.) POSNER.

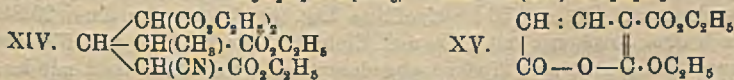
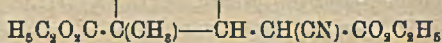
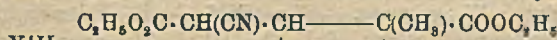
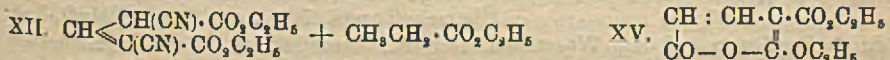
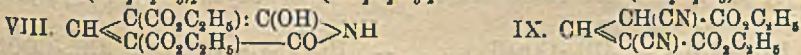
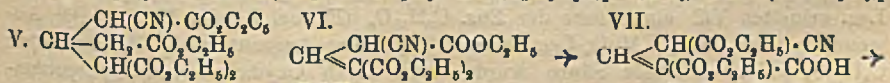
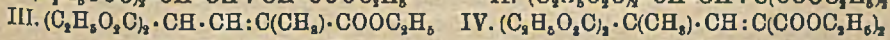
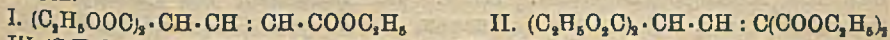
W. L. Barnett, Chlorcelluloseester und die Einwirkung von Chloracetylchloriden auf Cellulose. (Journ. Soc. Chem. Ind. 40. T. 253; C. 1922 I. 630.) Berichtigung eines Druckfehlers. (Journ. Soc. Chem. Ind. 40. T. 274. 30/11. 1921.) RÜHLE.

M. Samec und S. Ferjančić, Studien über Pflanzenkolloide XII. Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Cellulose. (XI. vgl. Kolloidchem. Beihefte 13. 272; C. 1921. III. 1000.) Noch nachzutragen ist das Auffinden der organischen Grundsubstanzen des Amylopektins, nämlich der Erythroamylosen. CH_2O reagiert mit der in emulsoiden Zustand übergeführten Cellulose und ihren Derivv. Das Jodfärbvermögen verliert sich dabei, tritt aber nach Wegwaschen des CH_2O wieder auf. In Ggw. von CH_2O verläuft [die Sulfolyse der Cellulose anders und führt bald zu niedrigmolekularen Derivv. Die Verkohlung der Cellulosederivv. durch konz. H_2SO_4 wird durch CH_2O stark behindert, ebenso deren Veresterung. Ähnlich reagiert CH_2O auch mit Cellulosedextrinen. Vermutlich wird CH_2O unter Sprengung von O-Ringen und B. von Oxymethylengruppen an Cellulose addiert, und es erfolgt im Cellulosemolekül die innere Anhydrierung unter Beteiligung von OH-Gruppen benachbarter Glucosereste. (Kolloidchem. Beihefte 14. 209—26. 1/12. [15/9. 1921. Laibach, Chem. Inst.])

LIESEGANG.

Christopher Kelk Ingold und Edward Arthur Perren, Versuche zur Synthese von Methanpolyessigsäuren. Teil III. Bedingungen für die Synthese nach der

*Cyanessigester*methode (Fortsetzung). (II. vgl. INGOLD und POWELL, Journ. Chem. Soc. London 119. 1222; C. 1922. I. 13.) Vff. prüften α -substituierte Glutaconsäuren, nämlich α -Carboxyglutaconsäureester (Isoaconitsäureester) (I), α,γ -Dicarboxyglutaconsäureester (II.), α -Carboxy- γ -methylglutaconsäureester (III.) und α,γ -Dicarboxy- α -methylglutaconsäureester (IV.) — in Hinsicht auf ihre Fähigkeit, sich mit Cyanessigester zu kondensieren. — Beim Ester I. zerfiel das Kondensationsprod. IV. sofort in α -Cyanoglutaconsäureester und Malonsäureester. — Die Hauptprodd. bei der Rk. zwischen Na-Cyanessigester und Na-Dicarboxyglutaconsäureester (vgl. II.) waren Malonsäureester und ein gelbes Öl, dessen Hauptbestandteil der erwartete Cyan-carboxyglutaconsäureester (VI.) war. Dieser Ester verwandelte sich bei der Hydrolyse durch HCl sehr leicht über den sauren Ester VII. in 6-Oxy-2-keio- $\Delta^{2,5}$ -dihydro-pyridin-3,5-carbonsäureester (VIII.). — Als Nebenprod. bei der Kondensation von Ester II. trat eine kleine Menge α,γ -Dicyanoglutaconsäureester (IX.) auf; ihre B. ist wahrscheinlich so zu deuten, daß Ester VI. sich mit Na-Cyanessigester kondensiert und das entstehende Methantriessigsäurederiv. in Verb. IX. und Malonsäureester zerfällt. — Bei der Kondensation mit Ester III. waren die Hauptprodd. unter den gewöhnlichen Bedingungen α -Cyan- γ -methylglutaconsäureester (X.) und Malonsäureester; bei längerer Dauer der Rk. bildete sich eine beträchtliche Menge von Dicyanoglutaconsäureester (XII.) durch Spaltung des aus X. und Na-Cyanessigester entstandenen Kondensationsprod. XI.; der daneben entstehende Propionsäureester ließ sich nachweisen. — Die Rk. mit Ester III. wurde dadurch verwickelter, daß der Cyanmethylglutaconsäureester die Neigung hatte, in ein kristallines Polymerisationsprod., dem vermutlich Formel XIII. zukommt, überzugehen. Diese Rk. ist stark begünstigt, wenn etwas Na-Äthylat zu wenig vorhanden ist. — Zum direkten Vergleich wurde die aus dem Kondensationsprod. XIV. von Na-Cyanessigester mit Ester (III.) durch Verseifen erhaltene ω -Methylmethantriessigsäure synthetisch durch Methylierung von Na- ω -Cyanmethantriessigsäureester und Verseifen dargestellt. — α,γ -Dicarboxy- α -methylglutaconsäureester (IV.) und Na-Cyanessigester reagierten bemerkenswert leicht miteinander bei gewöhnlicher Temp.; es bildeten sich in wenigen Stdn. fast theoretische Mengen von α -Cyan- γ -carboxyglutaconsäureester (VI.) und Methylmalonsäureester; erstere Verb. ließ sich leicht in das Esterimid (VIII.) überführen.



Experimentelles. α -Cyan- γ -carboxyglutaconsäureäthylester, $C_{12}H_{17}O_6N$ (VI.). Hellgelbes Öl; gibt mit alkoh. $FeCl_3$ Dunkelrotfärbung. — Na-Verb., $C_{13}H_{16}O_6NNa$.

Hellgelbe, krystallinische Substanz, wl. in W. u. A. — *Ca-Deriv.*, $C_{26}H_{33}O_{13}N_2Ca$. Gelbes, krystallinisches Pulver. — α -*Cyan- γ -methylglutaconsäureäthylester*, $C_{11}H_{16}O_4N$. Aus dem Gemisch mit α , γ -*Dicyanglutaconsäureester* durch Ausschütteln der äth. Lsg. mit Na_2CO_3 extrahiert. Farbloses Öl, Kp_{15} 160°. Gibt mit wss.-alkoh. $FeCl_3$ eine rötlichbraune Färbung. — ω -*Cyan- ω -methylmethantriessigsäureäthylester*, $C_{15}H_{20}O_6N$. Mit CH_3J und Na-Äthylat. Viscoses Öl, Kp_{12} 206—208°. — ω -*Methylmethantriessigsäure*, $C_8H_{12}O_6$. Mit H_2SO_4 . Aus Essigester Prismen, F. 137—138°. — *6-Äthoxy-2-pyron-5-carbonsäureäthylester*, $C_{10}H_{12}O_8$ (XV.). Durch Dest. von Isoaconitsäureester. Aus Essigester Nadeln, F. 132°. Mit wss.-alkoh. $FeCl_3$ Dunkelrotfärbung. *6-Äthoxy-3-methyl-2-pyron-5-carbonsäureester*. $C_{11}H_{14}O_8$. Bei der Dest. von größeren Mengen α -Carboxy- γ -methylglutaconsäureester. Aus Essigester durchsichtige Blättchen, F. 94°. Mit $FeCl_3$ keine bestimmte Färbung. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1582—1601. Okt. [13/8.] 1921. South Kensington, Imperial College of Science and Technology.)

SONN.

Christopher Kelk Ingold und Edward Arthur Perren, *Versuche zur Synthese von Methanpolyessigsäuren*. Teil IV. *Bedingungen für die Bildung von beständigen Methantriessigsäureestern nach der Cyanessigestermethode*. (III. vgl. INGOLD und PERREN, Journ. Soc. Chem. London 119. 1582; vorsteh. Ref.) Man erhält die besten Ergebnisse bei der Kondensation von *Glutaconsäureestern* mit Na-Cyanessigester, wenn das Gleichgewicht im Estergemisch („normaler“ u. ungesättigter Ester) so weit als möglich die ungesättigte Form begünstigt und ferner der Ester genügend schnell sich umlagert, um die ungesättigte Form ebenso schnell wieder zu bilden, wie sie bei der Kondensation verschwindet. — Diesen Bedingungen ent-

spricht der α -*Methylglutaconsäureester*; die Ausbeute an dem Kondensationsprod. (vgl. nebensteh. Formel) ist fast quantitativ. — ω -*Cyan- ω' -methylmethantriessigsäureester*, $C_{11}H_{23}O_6N$ (s. Formel). Farbloses Öl. Kp_{22} 218

bis 222°. Durch Hydrolyse mit H_2SO_4 (1 : 1) erhält man ω -*Methylmethantriessigsäure*. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1865—68. Nov. [23/9.] 1921. South Kensington, Imperial College of Science and Technology.)

SONN.

Christopher Kelk Ingold und Walter James Powell, *Versuche zur Synthese von Methanpolyessigsäuren*. Teil V. *Die Darstellung von Carboxymethantriessigsäure*. (IV. vgl. INGOLD u. PERREN, Journ. Chem. Soc. London 119. 1865; vorsteh. Ref.) Durch Oxydation von *Cyclohexan-1,1-diessigsäure* mit h. alkal. $KMnO_4$ -Lsg. erhielten Vf. eine Säure der Zus. $C_9H_{12}O_8$ (Formel I. oder II.). — Bei Anwendung von konz. $KMnO_4$ -Lsg. entstand in einer Ausbeute von 70% die Säure $C_9H_{10}O_8$ (III.). — Diese Säure wurde auch durch Oxydation von *Cyclopentan-1,1-diessigsäure* erhalten.

I.
$$\begin{array}{l} HO_2C \cdot CH_2 \\ HO_2C \cdot CH_2 \end{array} > C < \begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

II.
$$HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 > C < \begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

III.
$$\begin{array}{l} HO_2C \cdot CH_2 \\ HO_2C \end{array} > C < \begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

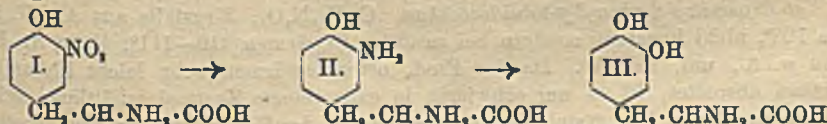
Experimentelles. Säure $C_9H_{12}O_8$ (I. oder II.). Die Oxydation wurde mit einem Überschuß von 50% an 3%ig. $KMnO_4$ -Lsg.

durch Erwärmen auf dem Wasserbad (15 Stdn.) durchgeführt. Von unverändertem Ausgangsmaterial durch W. getrennt. — Aus Chlf. + Ä. Prismen, F. 120° unter Zers. — *Carboxymethantriessigsäure*, $C_9H_{10}O_8$ (III.). Zu einer Lsg. von 1,5 kg $KMnO_4$ in 25 l W. von 80° gab man allmählich 106 g Na_2CO_3 und 200 g Cyclohexandiessigsäure. Die auf 30 l aufgefüllte Lsg. erwärmte man dann 20 Stdn. auf 80°. Nach dem Ansäuern mit HCl und Einleiten von SO_2 bis zum Verschwinden des Braunsteins wurde zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit h. Aceton ausgezogen. — Die Säure krystallisiert aus konz. wss. Lsg. in Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, F. 181° unter Zers. — Die wasserfreie Säure — aus dem

Hydrat bei 120° — läßt sich aus Aceton + Ohf. umkrystallisieren, F. 208—210° unter Zers. — *Ba-Salz*, $C_8H_8O_8Ba_2 \cdot 3H_2O$. Swl. in h. W. — *Monohydrat*. Bei 160°. — *Wasserfreies Salz*. Bei 220°. — *Äthylester*, $C_{16}H_{24}O_8$. Durch A. + konz. H_2SO_4 bei 120° unter Einleiten von Alkoholdampf. Kp_{15} 208°. — *Dianhydrid*, C_8O_8 . Mit Essigsäureanhydrid. Aus Aceton krystallisiert, F. 223°. (Jour. Chem. Soc. London 119. 1869—74. Nov. [23/9.] 1921. South Kensington.) SONN.

Christopher Kelk Ingold und Walter James Powell, *Die Umkehrung der Michaelischen Reaktion*. Durch Erhitzen von β -Phenylpropan- α, α, γ -tricarbonsäureester und β, β -Dimethylpropan- α, α, γ -tricarbonsäureester mit einer alkoh. Lsg. einer äquivalenten Menge Na-Äthylat auf 100—110° unter den gewöhnlichen Bedingungen der MICHAELschen Rk. trat bis zum Betrag von etwa 60% Spaltung in Malonester und β -Phenyl- bzw. β -Dimethylcrotonsäureester ein. Dieses Gleichgewicht stellt sich auch bei der MICHAELschen Rk. ein. Die β, β -Dimethylverb. wird leichter gespalten als die Monomethylverb.; das β -Phenylderiv. steht in dieser Beziehung zwischen ihnen. — Der α, β, β -Trimethylpropan- α, α, γ -tricarbonsäureester bildet sich bei 100° nach der MICHAELschen Rk. nur in Spuren. — Durch Erniedrigung der Temp. kann die Ausbeute bei der Synthese nach MICHAEL verbessert werden. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1976—82. Dez. [14/10.] 1921. South Kensington, Imperial College of Science and Technology.) SONN.

E. Waser und M. Löwadowski, *Untersuchungen in der Phenylalaninreihe. I. Synthese des l-3,4-Dioxyphenylalanins*. Nach Besprechung der bisher durchgeführten Synthesen des 3,4-Dioxyphenylalanins geben Vf. ein neues Verf. zur Darst. dieses Körpers an. Sie gelangten zum Dioxyphenylalanin durch Nitrierung des Tyrosins, Red. des Nitrotyrosins, Diazotieren des Aminotyrosins und Verkochen der entstandenen Diazoverb., was leicht gelingt, wenn man die Diazolsg. in stark sd. $CuSO_4$ - oder Na_2SO_4 -Lsgg. einträgt. Während die bisherigen Synthesen ein inaktives Prod. ergaben, da von synthetischem Phenylalanin ausgegangen wurde, kamen Vf. durch Verwendung von natürlichem l-Tyrosin zu dem ebenfalls linksdrehenden l-3,4-Dioxyphenylalanin. Auch die beiden Zwischenprodd. Nitro- und Aminotyrosin erwiesen sich als optisch akt. Das von den Vf. erhaltene l-3,4-Dioxyphenylalanin erwies sich in allen bisher untersuchten Eigenschaften identisch mit dem aus *Vicia faba* hergestellten Präparat, dessen Konst. von GUGGENHEIM (Ztschr. f. physiol. Ch. 88. 276; C. 1914. I. 681) festgestellt wurde. Damit ist auch ein neuer Konstitutionsbeweis für die beiden Zwischenprodd. Nitro- und Aminotyrosin gelungen.



Experimentelles. Durch Nitrierung des in W. suspendierten Tyrosins mit konz. HNO_3 (Temp. nicht über 25°) wird zunächst das Nitrotyrosinnitrat erhalten, das in h. W. gel. u. zur Abscheidung der freien Base mit NH_3 neutralisiert wird. Das aus sd. W. umkrystallisierte l-Nitrotyrosin, $C_9H_{10}O_3N_2$ (I.), schm. bei 222—224° (korr.) unter Zers. und nach vorhergehender Bräunung. $[\alpha]_D^{15} = +3,21^\circ$. Das l-Nitrotyrosinchlorhydrat wird beim Stehenlassen der schwach salzsauren Lsg. über H_2SO_4 in zentimeterlangen, häufig sternförmig gruppierten Nadeln von intensiv gelber Farbe erhalten, die bei 237° (korr.) unter Zers. schm. — l-3-Aminotyrosin (II.) wird erhalten durch Red. des l-3-Nitrotyrosins mit Sn und HCl. Vom unverbrauchten Sn wird abfiltriert, die überschüssige HCl durch Eindampfen im Vakuum verdampft und das noch in Lsg. befindliche Sn durch H_2S entfernt. Das Aminotyrosin wird darauf mit der berechneten Menge 2-n. KOH in Freiheit ge-

setzt und aus h. W. umkrystallisiert. Ausbeute 68% der Theorie. Feine, weiße, verfilzte Nadeln vom F. 287,5° (korr.) unter Zers. Fast unl. in A., in W. bedeutend leichter l. als Nitrotyrosin. $[\alpha]_D^{16} = -3,61^\circ$. Das *l*-Aminotyrosinchlorhydrat krystallisiert beim langsamen Eindunsten seiner schwach salzsauren Lsg. über H_2SO_4 in prachtvollen, glasglänzenden, farblosen, vierseitigen Prismen, die häufig schief abgeschnitten sind u. bei 175° (korr.) unter Zers. schm. — *l*-3,4-Dioxyphenylalanin, $C_9H_{11}O_4N$ (III.), entsteht durch Diazotierung des Aminoderiv. und Eintragen der Diazolsg. in stark sd. $CuSO_4$ -Lsg. Nach raschem Abkühlen wird vom ausgeschiedenen $CuSO_4$ abfiltriert, das Filtrat vom in Lsg. gegangenen Cu durch H_2S befreit und die freie und gebundene H_2SO_4 durch überschüssiges $BaCO_3$ entfernt. Die vereinigten Filtrate und Waschwässer werden im Vakuum unter Durchleiten von H_2 oder CO_2 zur Trockne gebracht. Ausbeute 85% der Theorie. Die freie Aminosäure wird mit Tierkohle aus h. W. umkrystallisiert (1 : 40). Schön ausgebildete Prismen oder Nadelchen vom F. 284,5° unter Zers. In feuchtem Zustand ist das Dioxyphenylalanin sehr empfindlich gegen den O der Luft, nicht dagegen in trockner Form. $[\alpha]_D^{16} = -12,74^\circ$. — *l*-3,4-Dioxyphenylalaninchlorhydrat durch Eindunsten seiner schwach salzsauren Lsg. über H_2SO_4 im Vakuum. Schöne, farblose, prismatische Krystalle, die meist rosettenförmig angeordnet sind und sich beim langen Stehen an der Luft allmählich dunkel färben. F. 209° (korr.). Das synthetische wie das natürliche *l*-3,4-Dioxyphenylalanin werden in bezug auf die Tyrosinase-, MILLONsche-, Chinon- und $FeCl_3$ -Rk. miteinander verglichen; sie verhalten sich vollkommen gleich. (Helv. chim. Acta 4. 657—66. 1/10. [25/6.] 1921. Zürich, Univ.)

WEGE.

David E. Worrall, *Die Addition von aromatischen Aminen an Bromnitrostyrol*. α, β ungesättigte Nitroverb. enthalten ein konjugiertes Doppelbindungssystem; ihr Additionsvermögen erscheint daher von Interesse. Als Repräsentant einer solchen Nitroverb. wurde das Bromnitrostyrol gewählt, für welches PRIEBIS (LIEBIGS ANN. 225 343 [1884]) die Formel $C_6H_5 \cdot CBr \cdot CHNO_2$ aufstellte, während THIELE (LIEBIGS ANN. 325. 2) für die α -Stellung des Broms zur Nitrogruppe eintrat. Letztere Formel wird vom Vf. bewiesen. Erwärmt man molekulare Mengen von *p*-Toluidin und Bromnitrostyrol in A., so tritt Addition der Aminogruppe an die Doppelbindung ein unter B. von Bromnitrophenyltoluidinoäthan, $C_8H_9 \cdot CH(NHC_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CHBrNO_2$. In der Hitze zers. es sich in Benzaltoluidin und Bromnitromethan, wodurch die Formel von THIELE mit α -ständigem Brom bewiesen ist.

α -Bromnitro- β -phenyl-*p*-toluidinoäthan, $C_{15}H_{15}N_2O_2$, Krystalle aus A., F. 107 bis 108°, nicht konstant, sondern bei raschem Erwärmen 110—111°; ll. in A., Bzl. und w. A., unl. in PAE. Da das Prod. beim Erwärmen sehr leicht Bromnitromethan abspaltet, ist es nur schwierig in ganz reinem Zustand erhaltlich; selbst bei mehrmaligem Umkrystallisieren verschwindet der Geruch von Bromnitromethan nicht vollständig. Beim Erwärmen mit W. tritt glatte Spaltung in Bromnitrostyrol und Toluidin, beim Erwärmen mit konz. HCl Spaltung in Benzaldehyd, Bromnitromethan und *p*-Toluidinchlorhydrat ein. Mit 20%¹/₂ NaOH bildet sich nach mehreren Stdn. eine Natriumverb. von der Formel $C_{15}H_{14}O_2N_2BrNa$, die in W. swl. ist und aus Bzn. in feinen Nadeln erhalten werden kann. Fügt man fein pulverisiertes Bromnitrophenyltoluidinoäthan in kleinen Portionen zu konz. HNO_3 , so tritt sofort Rk. ein. Durch Eingießen in W., Filtrieren und Waschen mit w. A. gewinnt man das Reaktionsprod. rein. Es ist ein im Toluidinkern zweifach nitrierter Körper, Bromnitrophenyldinitrotoluidinoäthan, $C_{15}H_{13}O_6N_4Br$, F. 154—155°; flache gelbe Nadeln aus w. A.

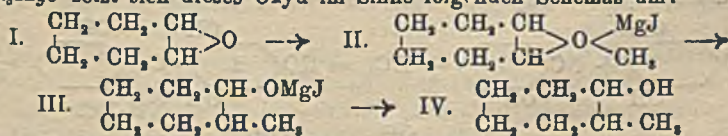
Phenylhydrazin wirkt auf Bromnitrostyrol bereits in der Kälte ein, wenn man beide Substanzen in alkoh. Lsg. vereinigt. Es bildet sich

das α -Bromnitro- β -phenylhydrasinophenyläthan, $C_{10}H_9 \cdot CH(NHHNC_6H_5) \cdot CHBrNO_2$. Es entfärbt Permanganat, reagiert mit Br und bildet mit HCl ein Chlorhydrat. Durch konz. Säuren wird es in Benzaldehydphenylhydrason und Bromnitromethan zers.

α -Bromnitro- β -phenylhydrasinophenyläthan, $C_{14}H_{14}N_2O_3$, goldgelbe Nadeln aus w. A., F. 83—83,5° unter Zers.; ein Additionsprod. von Anilin an Bromnitrostyrol konnte nicht erhalten werden, da es sich schon in der Kälte in Benzaldehyd, Anilin und Bromnitromethan zers. Ebenso verliefen Kondensationsverss. mit o- u. m-Toluidin, p-Phenylendiamin, Benzidin, β -Naphthylamin, Diphenylhydrasin und Diphenylamin ergebnislos. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 919—25. April [22/1.] 1921. Medford, Hillside Mass.) MARK.

A. W. K. de Jong, *Die Doppelsäure aus Normal- und Allozimtsäure*. Diese Säure kann dargestellt werden, wenn man eine Lsg., die in bezug auf beide Modifikationen der Zimtsäure gesättigt ist, langsam krystallisieren läßt. Sie läßt sich auch aus n. Zimtsäure auf folgendem Wege bereiten: Eine verd. wss. Lsg. von Natriumzimtat wird in offenen Gefäßen durch mehrere Monate dem Sonnenlicht ausgesetzt, bis sie zur Trockne eingedunstet ist. Die Säuren werden dann mit konz. HCl zur Abscheidung gebracht u. vom NaCl durch Lösen in Petroleum getrennt. Beim langsamen Abkühlen dieser Lsg. krystallisiert die Doppelsäure aus. Da es zwei Modifikationen n. Zimtsäure und drei Modifikationen der Allozimtsäure gibt, ist es wohl möglich, daß auch die Doppelsäure in mehreren Modifikationen auftritt. Um dies zu untersuchen, wurde n. Zimtsäure mit den drei verschiedenen Modifikationen der Allozimtsäure gel. und die gesätt. Lsgg. eingedunstet. Dabei krystallisiert die Doppelsäure gemeinsam mit der einen Modifikation der Allosäure aus. Die Eigenschaften der auf diesen verschiedenen Wegen erhaltenen Doppelsäuren waren identisch; sie zeigen auch das gleiche F. Intervall von 56—90°. Um diese Identität noch sicherzustellen, wurden zwei Lsgg. der Doppelsäure bereitet: Eine im Gleichgewicht mit Allozimtsäure F. 58 (oder 68°) und eine im Gleichgewicht mit Allozimtsäure F. 42°. Wenn die Doppelsäuren verschieden sind, so muß bei einer Vereinigung dieser Lsgg. eine Säure, welche in Anwesenheit von Allozimtsäure F. 58° entstanden ist, in einer Lsg. von Säure, welche in Anwesenheit von Allozimtsäure F. 42° entstanden ist, Krystallisation von Zimtsäure F. 58°, bzw. der entsprechenden Doppelsäure auslösen. Das ist aber nicht der Fall, also sind die Doppelsäuren identisch. Diese Identität der aus den verschiedenen Allozimtsäuren mit derselben n. Zimtsäure hergestellten Doppelsäuren spricht sehr dafür, daß die drei Allozimtsäuren nicht chemisch verschiedene Gebilde darstellen, sondern lediglich einen Fall von Trimorphie. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 1—4. 28/1. 1918. [11/10. 1917.] Buitenzorg. Sep. v. Vf.) MARK.

Marcel Godchot und Pierre Bédos, *Über das Oxyd des Cyclohexens und das o-Methylcyclohexanol*. Das Cyclohexenoxyd (I) wurde einerseits nach der Vorschrift von BRUNEL (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 131; C. 1903. I. 970) andererseits durch Oxydation von Cyclohexen mit Benzopersäure in Chlf.-Lsg. bei 0° dargestellt. Mit CH_3MgJ setzt sich dieses Oxyd im Sinne folgenden Schemas um:



Das anfangs in äth. Lsg. entstandene Additionsprod. II. lagert sich beim Abddestillieren des Ä. in Verb. III. um, die beim Zerlegen mit verd. Säure das Methylcyclohexanol (IV.) vom Kp. 163—164° liefert. Es ist nicht identisch mit dem von

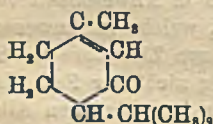
SABATIER und MAILHE durch Hydrierung von *o*-Kresol erhaltenen Alkohol. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 350; C. 1905. I. 742). — Das *Phenylurethan* des neuen *o*-Methylcyclohexanols schm. bei 81–82°, der saure *Phthalsäureester* bei 99–100°. Nach seiner Darst. wäre das neue *o*-Methylcyclohexanol als das *cis*-Isomere zu betrachten, während das von den zitierten Autoren beschriebene *Pro* als die *trans*-Form oder als eine Verb. beider Isomeren aufgefaßt werden muß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 461–64. 13.2.*)

OHLE.

Alphonse Mailhe, *Neue Darstellung von hydroaromatischen Aminen*. Durch Einw. von *Hydrazinhydrat* auf *Cyclohexanon* und die drei isomeren *Methylcyclohexanone* werden die *Hydrazone* u. *Ketazine* derselben dargestellt und ihr Gemisch mit *Ni-Katalysator* bei 180° hydriert. — Ein Gemisch von *Cyclohexanonhydrazon* (Kp. 195°) und dem entsprechenden *Ketazin* (Kp. 270°; F. 37°) liefert 6 Tle. *Cyclohexylamin* (Kp. 134°) und 2 Tle. *Dicyclohexylamin* (Kp. 250–52°), das bei 0° leicht kristallisiert. — Das Gemisch aus dem *Hydrazon* des *o*-Methylcyclohexanons (Kp. 205–210°) u. seines *Ketazins* (Kp. 276°) ergibt 10 Tle. des *o*-Methylcyclohexylamins (Kp. 150°) und 1 Tl. *Di-(o-methylcyclohexyl)amin* (Kp. 268–270°). Das primäre Amin (hat einen bitteren Geschmack; es zieht aus der Luft CO₂ begierig an; D.¹¹₄ 0,8836; *Chlorhydrat*, F. 280°. Das sekundäre Amin ist ebenfalls stark alkal. Aus Cu- und Ag-Salzen fällt es die Metalloxyde. *Chlorhydrat*, F. 228°. — Bei der Umsetzung von *m*-Methylcyclohexanon mit *Hydrazin* entsteht fast ausschließlich das *Hydrazon* vom Kp. 215–220°. — *m*-Methylcyclohexylamin, das sich als einziges faßbares Prod. bei der Hydrierung bildet, ist ebenfalls eine sehr starke Base vom Kp.₁₅₀ 152° und D.¹¹₄ 0,8956. — *m*-Methylcyclohexylphenylharnstoff, F. 145°. — Eine Mischung von *p*-Methylcyclohexanonhydrazon (Kp. 215°) und dem entsprechenden *Ketazin*, Kp. 280 bis 285°, liefert *p*-Methylcyclohexylamin, Kp.₁₅₀ 153°; D.⁸₄ 0,9057; *Chlorhydrat*, F. 245° und *Di-(p-methylcyclohexyl)amin*, Kp. 275–278°. Es scheidet ebenfalls Cu(OH)₂ u. Ag₂O aus den Lsgg. ihrer Salze ab. *Chlorhydrat*, F. 198°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 465–67. 13/2. [8/2.*])

OHLE.

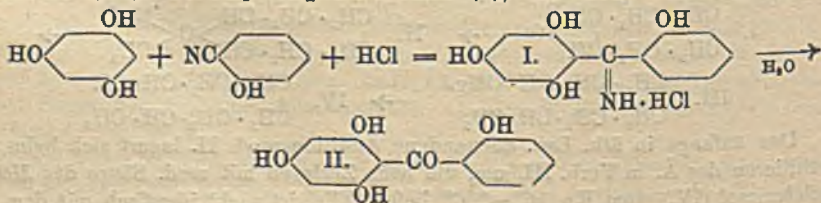
A. R. Penfold, *Stellung der Doppelbindung im Piperiton*. Teil I. (Vorl. Mitt.)



Durch Oxydation von 104 cem Piperiton (vgl. READ, SMITH, Journ. Chem. Soc. London 119. 779; C. 1921. III. 732) mit einer 2%_{ig} Lsg. von KMnO₄ bei 18° wurden 7 g *Diosphenol*, C₁₀H₁₆O₃, erhalten. Piperiton hat daher die nebenstehende Formel u. ist identisch mit dem *Δ*¹-Menthenon-3 von WALLACH (LIEBIGS Ann 362. 271; C. 1908. II. 1596),

dem im Öl von *Cymbopogon sennaarensis* (ROBERTS, Journ. Chem. Soc. London 107. 1465; C. 1916. L 103), im *Campheröl* und japanischen *Pfefferminzöl* gefundenen identischen Keton (vgl. SCHIMMEL & Co, C. 1922. II. 149). Dem Namen Piperiton gebührt die Priorität. (Perfumery Essent. Oil Record 13. 19–20. Jan.) HZ.

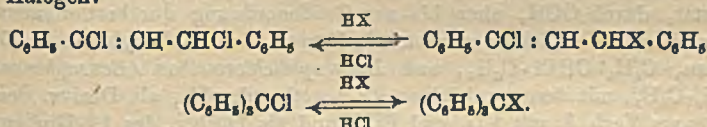
P. Karrer, *Über Oxycarbonylverbindungen*. *2,4,6,2'-Tetraoxybenzophenon*. Die Synthese des *2,4,6,2'-Tetraoxybenzophenons* (II.) gelingt leicht durch Einw. von *Salicylonitril* auf *Phloroglucin* in wasserfreier, äth. Leg. bei Ggw. von trockenem HCl und wasserfreiem, gepulvertem ZnCl₂. Hierbei bildet sich zunächst das *Chlorhydrat* des *2,4,6,2'-Tetraoxybenzophenonketimids* (I.), das relativ beständig ist, sich



aus rauchender HCl umkristallisieren und in Form von weißen Nadeln rein darstellen läßt. Die Verseifung dieser Verb. mit sd. W. führt zum 2,4,6,2'-Tetraoxybenzophenon, $C_{15}H_{10}O_6$. Goldgelbe Blättchen aus viel A. Fast unl. in W., swl. in A., unl. in den meisten anderen organischen Solventien. Es hat keinen F., sondern zers. sich beim Erhitzen allmählich unter Schwarzfärbung. Infolge seiner Verwandtschaft mit dem *Cotoin* wurde es in bezug auf seine Verwendung als Antidiarrhoicum untersucht. Es hat sich als brauchbares Präparat erwiesen. Per os genommen ist es auch in hohen Dosen ungiftig. Auf die glatte Muskulatur und auf das Herz wirkt es in sehr großen Dosen lähmend. (Helv. chim. Acta 4. 992 bis 993. 1/12. [29/10] 1921. Zürich, Univ.)

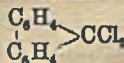
WEGE.

Fritz Straus und Amadäus Dützmann, *Zur Kenntnis ionogen gebundener Halogenatome*. 10. Mitteilung. *Über Dibenzalacetone und Triphenylmethan*. (9. Mitt. vgl. STRAUS u. BLANKENHORN, LIEBIGS Ann. 415. 232; C. 1918. II. 724) In den durch Einw. von PCl_5 auf Ketone vom Typus des Benzalacetons und Dibenzalacetons entstehenden ungesätt. Halogenverbb. verrät das sekundär gebundene Halogen bei seinen Umsetzungen eine stark ausgeprägte „ionogene“ Bindung u. zeigt qualitativ überraschende Übereinstimmung mit dem Verh. des Triphenylchloromethans. Die Parallele läßt sich in mehreren Gruppen verfolgen: Umkehrbarer Austausch des Halogens gegen OH, OCH_3 u. a., sowie, wie jetzt gefunden wurde, gegen anderes Halogen:



Ferner die Fähigkeit des Halogens, mit Komponenten mannigfacher Art zu tieffarbigem Komplexen zusammenzutreten. Unter diesen farbigen Komplexverbb. nehmen die Additionsprodd. mit SO_2 eine besondere Stellung ein, weil ihre gefärbten Lsgg. in fl. SO_2 den elektrischen Strom leiten. In der vorliegenden Arbeit sind an einem großen Material Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Zwischen Konst. und Leitfähigkeit haben sich leicht übersehbare Zusammenhänge herausgestellt, welche gleichartige Veränderungen im molekularen Bau der einzelnen ungesätt. Chloride sogar mit bestimmten Zahlenfaktoren für die μ -Werte zu verbinden scheinen. Darüber hinaus lassen sich Beziehungen zu den Halochromieerscheinungen der ungesätt. Ketone und zu den charakteristischen Rkt. der Triarylmethylhalogenide erkennen, welche die auf diesem Gebiet noch schwankenden Ansichten weiter klären.

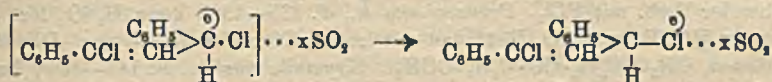
- I. $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot C_6H_5$ II. $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$
 III. $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CH \cdot CH : CCl \cdot C_6H_5$
 IV. $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CH \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$
 V. $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$
 VI. $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$
 VII. $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ VIII. $CH_2O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$
 IX. $CH_2O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$
 X. $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH : CCl \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ XI. $CH_2O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH : CBr \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$
 XII. XIII.
 $CH_2O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH : CCl \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$
 XIV. $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$
 XV. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$
 XVI. $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$
 XVII. $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH : CH \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$
 XVIII. $CH_2O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ XIX.



Die als Muttersubstanzen der ganzen Reihe anzusprechenden Verb. *Benzylchlorid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl$, und *Diphenylchlormethan*, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$, zeigen auch in konz. Lsg. keine meßbare Leitfähigkeit; diese stellt sich erst ein, wie in einem Diagramm gezeigt wird, wenn eine Äthylenbindung zwischen Methyl-C und den einen Kern eingefügt wird (I.), und steigert sich proportional der Zahl der eingefügten ungesätt. Bindungen (II.—IV.) bis zu recht erheblichen Werten für die molekulare Leitfähigkeit. Vff. sehen darin die von THIELE angenommene Anhäufung von Restaffinität an den Enden längerer konjugierter Systeme und die demgemäß gesteigerte Inanspruchnahme des Methyl-C. Verb. IV. mit vier konjugierten Doppelbindungen (aus Dicinnamalaceton) zeigt Besonderheiten. Die farbigen Lsgg. in fl. SO_2 verblassen unter dauernder Zunahme des Widerstands. Die chemischen Vorgänge bei dieser Veränderung, die außer bei dem zugehörigen Alkohol u. dessen Äther nur noch in einem einzigen Falle beobachtet wurde, sind noch nicht aufgeklärt. Der Vergleich der Verb. V. u. VI. zeigt, daß der Einfluß der ungesätt. Kette auf die Leitfähigkeit durch die Cl-Substitution stark gemindert wird. Während nun Verb. V. völlig beständig ist, zeigt VI. in fl. SO_2 wieder die schon erwähnte Abnahme der Leitfähigkeit bis zum völligen Verschwinden unter B. nichtleitender Zers.-Prodd. Es wurden zum Vergleich ferner solche Verb. herangezogen, deren beide Kerne in p-Stellung gleichartig durch Cl oder OCH_3 substituiert waren. In diesen Fällen wird die Leitfähigkeit durch Cl wiederum herabgesetzt, durch OCH_3 aber bis zur Größenordnung der bestleitenden echten Salze gesteigert. Verglichen werden als Derivv. des Diphenylmethans *Diphenylchlormethan*, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$, und *Diphenyldichlormethan* (*Benzophenonchlorid*), $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_5$, mit den zugehörigen *Di-p-methoxyverb.*, als Derivv. des 1,3-Diphenylpropens Verb. I. mit VII. und VIII. und als Derivv. des 1,5-Diphenylpentadiens-2,4 Verb. II. mit V. u. IX. Die Ergebnisse der Messungen an diesen Verb. u. einigen Vergleichssubstanzen sind in einem Diagramm wiedergegeben. Die molekulare Leitfähigkeiten der Verb. VIII. u. IX. erreichen die des Tetramethylammoniumchlorids und übertreffen die der Alkalijodide bei weitem. Das OCH_3 drängt alle anderen konstitutiven Einflüsse derart zurück, daß z. B. die verschiedene Länge der ungesätt. Kette nur noch ganz untergeordnet in Erscheinung tritt. Während die bisherigen Fälle Änderungen in der Struktur des Kations betrafen, zeigte in den folgenden Beispielen auch ein Wechsel des Anions erhebliche Wkg. Beim Vergleich der Verb. VII. mit der Br-Verb. X. ergibt die molekulare Leitfähigkeit des *Bromids* den 6 fachen Wert. Bei den im Kern p-methoxylierten Verb. VIII., XI. und XII. sind diese Unterschiede auch vorhanden, aber zahlenmäßig geringer, weil das Kation allein schon eine sehr hohe Leitfähigkeit bedingt. Die aus den Halogeniden mit W. entstehenden *Carbinole* lösen sich in fl. SO_2 ebenfalls zu farbigen Komplexen; ihre μ -Werte betragen aber in allen untersuchten Fällen (II. u. XIII., V. u. XIV., IV. u. XV.) stets rund $\frac{1}{10}$ von dem der Chloride. Wie beim Triphenylcarbinol ist die Lsg. des Carbinols zunächst kaum gefärbt u. zeigt sehr großen Widerstand: Intensität der Färbung und Leitfähigkeit nehmen, innerhalb 5—10 Minuten dauernd zu und erreichen einen für diese Verdünnung konstanten Wert. Die *Methyläther* der Carbinole geben nur dann gefärbte u. leitende Lsgg., wenn sie stark leitenden Chloriden entsprechen (XVII. u. XVIII.), u. erreichen nur die halben μ -Werte der zugehörigen Carbinole; hier nimmt der Widerstand der Lsgg. dauernd ab, ohne daß Konstanz erreicht wird.

Die Leitfähigkeiten der untersuchten Verb. sind einerseits sehr verschieden und stehen in gesetzmäßigem Zusammenhang mit der Konst., andererseits geht die Größe der Leitfähigkeit parallel mit der Farbintensität der Lsg. Man muß also in der Lsg. in fl. SO_2 ein Gleichgewicht annehmen zwischen einer farblosen, nicht leitenden Form, die man sich durch heterogene Assoziation zwischen Molekülen

des Chlorids u. des Lösungsm. gebildet denken muß, u. die den einfachen Lösungsvorgang darstellt, wie er sich analog auch mit organischen Lösungsm. abspielt, und einer zweiten gefärbten und leitenden Form, die durch Umwandlung dieser primär gebildeten Solvate entsteht. Die gefärbte u. ionisierbare Form muß ebenfalls, wie die Solvate, aus den Chloriden erst durch Aufnahme von SO_2 -Molekülen entstehen, da sich solche Komplexe in einzelnen Fällen auch außerhalb der Lsg. haben isolieren lassen. Die SO_2 -Moleküle sind in ihnen durch Betätigung anderer Valenzen gebunden, wie in den Solvaten, u. verändern dadurch das Molekül tiefgehend, machen es farbig u. fähig zur Ionenbildung. Vff. sehen mit WERNER in diesem zweiten Vorgang die Bindung der SO_2 -Moleküle durch Nebervalenz an das Halogen u., dadurch bedingt, Wanderung eines Elektrons vom C zum Cl, dessen Bindung dadurch ionogen wird:



Eine wirkliche Entscheidung zwischen dieser und der von KEHRMANN u. GOMBERG vertretenen Theorie ist auch hier nicht möglich, doch verstärken sich die Bedenken gegen die chinoide Formulierung als ausreichende Erklärung für Farbe und Leitfähigkeit.

Vorliegende Arbeit zeigt in Übereinstimmung mit den früheren, daß gleiche Veränderungen am Molekül der Halogenverb. u. oder, anders ausgedrückt, gleiche Änderungen in der Affinitätsbeanspruchung des Methyl-C, die Reaktionsgeschwindigkeit bei der chemischen Umsetzung u. die Leitfähigkeit qualitativ in gleicher Richtung beeinflussen. Für das nicht leitende *9,9-Dichlorfluoren* (XIX.) ist hier ergänzend nachgewiesen, daß seine Umsetzungsgeschwindigkeit mit W. nur $\frac{1}{5}$ von der des Benzophenonchlorids ist. Die Unterschiede in der Leitfähigkeit sind aber im allgemeinen viel schroffer wie bei der Rk. mit W. Man wird auch bei der chemischen Umsetzung zu der Auffassung geführt, daß die Hydrolyse mit einer zunächst lockeren Bindung des H_2O an das Cl beginnt, die der Komplexbildung entspricht, bei den verschiedenen Chloriden mehr oder weniger weitgehend erfolgt, u. sekundär, statt die Verschiebung eines Elektrons zu bewirken, den Affinitätsausgleich in der B. des Carbinols sucht. Ganz andere Gesetze beherrschen die Abhängigkeit der Halochromiefarbe. CH_3O vertieft zwar, aber die geringe Nüancierung der Farbe steht in keinem Verhältnis zu der sonstigen Wrkg. Dagegen wirkt Cl ausgesprochen farbvertiefend, obwohl es Leitfähigkeit, Reaktionsgeschwindigkeit und Komplexbildung ausgesprochen negativ beeinflußt. Der von den Vff. ausgeführte Vergleich der Halochromieerscheinungen läßt darauf schließen, daß die Beeinflussung der Farbe nicht auf dem gleichen Wege über die wechselnde Beanspruchung des Methyl C erfolgen kann, und daß die mit der Komplexbildung verbundene selektive Lichtabsorption an andere Atomgruppen als Chromophore gebunden ist, deren Entstehung wohl mit dem Ungesättigtwerden des Methyl-C zusammenhängt, die aber auf konstitutive Änderungen in einer anderen und ihnen eigentümlichen Weise reagieren. Die hier untersuchten Chloride beweisen, daß auch sekundäre Halogenverb. mit den Eigenschaften starker Elektrolyte aufgebaut werden können. Damit erhebt sich die Frage, ob die Existenzfähigkeit freier Methylradikale, die ja ebenfalls auf die besondere Beanspruchung des Methyl C zurückzuführen ist, in gesetzmäßiger Weise an bestimmte Mindestwerte für die meßbaren Rk. des ionogen gebundenen Halogens geknüpft ist, oder ob dafür nicht noch andere Faktoren, vielleicht räumlicher Art, in Frage kommen. Vff. haben in diesem Zusammenhang noch einige orientierende Messungen über die Änderung der Umsetzungsgeschwindigkeit und Leitfähigkeit beim Ersatz von Phenyl durch Biphenyl

gemacht. Es ergab sich, daß beim *Dibiphenyldichlormethan* Reaktionsfähigkeit und Leitfähigkeit herabgesetzt sind. Erst die Einführung des dritten Biphenylrestes (*Tribiphenylmethylchlorid*) bewirkt eine dann aber auch ganz überraschend große Steigerung. Auffallend ist in beiden Fällen die starke farbertiefende Wrkg. des Biphenylrestes auf die Halochromiefarbe.

Versuche. Die Ausführung der Messungen wird beschrieben. Der benutzte App. ist im Original abgebildet. — *Diphenylchlormethan*, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$, Kp_{17} 165°, nicht leitend. Konz. H_2SO_4 löst rotgelb unter HCl -Entw., $SnCl_4$ färbt die Bzl.-Lsg. schwach gelb. — *4,4'-Diphenylbenzophenon*, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. Aus $COCl_2$ und Diphenyl in CS_2 mit $AlCl_3$. Blättchen aus Tetrachloräthylen, F. 228° (nach Reinigung über das Chlorid 233–234°), konz. H_2SO_4 färbt gelb. — *4,4'-Diphenylbenzophenonchlorid*, $C_{12}H_{10}Cl_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. Aus vorstehender Verb. mit PCl_5 . Prismen aus Ä., F. 135–136°, konz. H_2SO_4 löst blaugrün unter HCl -Entw., SO_2 löst blau mit rotem Dichroismus. — *p,p'-Dimethoxybenzophenon*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. Krystalle aus A., F. 143–144°, Lsg. in SO_2 farblos, von geringer Leitfähigkeit. — *p,p'-Dimethoxybenzophenonchlorid*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. Aus vorstehender Verb. beim Erhitzen mit Oxalylchlorid. Krystalle aus $CS_2 + PAe.$, F. 98–100° bei langsamem Erhitzen, Lsg. in SO_2 dunkelrot, bei großer Verdünnung hellrot, mit gelbrottem Dichroismus, $K = 0,021$ im Mittel. — *p,p'-Dimethoxydiphenylmonochlormethan*, $C_{12}H_{10}O_2Cl = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. Aus Dimethoxybenzhydrol in Bzl. mit $CaCl_2$ u. HCl , Krystalle aus $PAe.$, F. 82–82,5°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, Lsg. in SO_2 gelbrot mit rotem Dichroismus, $K = 0,84 \cdot 10^{-4}$ im Mittel. — *Fluorenonchlorid* (XIX). Aus Fluorenon und PCl_5 , Krystalle aus $PAe.$, F. 102–102,5°. Lsg. in SO_2 farblos und ohne Leitfähigkeit. — *1,3-Diphenyl-1,3-dichlorpropylen* (I). Bräunliche Krystalle aus $PAe.$, F. 37,5–38,5°, Lsg. in SO_2 rosa mit orangegelbem Dichroismus. — *p,p'-Dichlor-1,3-diphenyl-1,3-dichlorpropylen* (VII), F. 55–55,5°, Lsg. in SO_2 schwach rosa. — *p,p'-Dichlor-1,3-diphenyl-1-brom-3-chlorpropylen-2,3* (X). F. 96,5–97°, Lsg. in SO_2 rostlich blau. — *p,p'-Dimethoxybenzalacetophenon*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. Krystalle aus A., F. 100,2–101°, Lsg. in SO_2 ziemlich intensiv gelb, leitet den Strom. — *p,p'-Dimethoxy-1,3-diphenyl-1,3-dichlorpropylen* (VIII), Krystalle aus $CS_2 + PAe.$, F. 77–78°, Lsg. in SO_2 tief violett, bei großer Verdünnung blau mit violettrottem Dichroismus, $K = 0,027$ im Mittel. — *p,p'-Dimethoxy-1,3-diphenyl-1-brom-3-chlorpropylen-2,3* (XII). Krystalle aus $CS_2 + PAe.$, F. 70–71°, Lsg. in SO_2 intensiv violett. $K = 0,045$ im Mittel. — *p,p'-Dimethoxy-1,3-diphenyl-1,3-dibrompropylen* (XI), F. 63–64°, Lsg. in SO_2 blauviolett, in starker Verdünnung indigoblau, $K = 0,025$.

Dibenzalacetone, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, Krystalle aus Essigester, F. 112–113°, Lsg. in SO_2 kaum gefärbt und von geringer Leitfähigkeit. — *1,5-Diphenyl-1,3-dichlorpentadien-2,4* (II). Aus vorstehendem Keton mit Oxalylchlorid, Krystalle aus Ä., F. 77–77,5°, Lsg. in SO_2 blauviolett mit rotvioletter Fluorescenz. — *β -Chlorcinnamalacetophenonalkohol* (XIII). Krystalle aus $CS_2 + PAe.$ oder Bzl. + $PAe.$, F. 56,5–57°, Lsg. in SO_2 zuerst farblos, färbt sich aber schnell über grünlichgelb immer intensiver violettrot. — *Methyläther des β -Chlorcinnamalacetophenonalkohols*, $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Krystalle aus CH_3OH , F. 54–55°, Lsg. in SO_2 farblos, von geringer Leitfähigkeit. — *p,p'-Dichlor-1,5-diphenyl-1,3-dichlorpentadien-2,4* (V). Schwach gelbliche Krystalle aus CS_2 , F. 101,5 bis 102,5°, Lsg. in SO_2 blau mit roter Fluorescenz. — *p,p'-Dichlor- β -chlorcinnamalacetophenonalkohol* (XIV), F. 101–102°, Lsg. in SO_2 schwach grünlich, färbt sich unter Zunahme der Leitfähigkeit immer intensiver blau mit roter Fluorescenz. — *Methyläther des p,p'-Dichlor- β -chlorcinnamalacetophenonalkohols* (XVI). Schwach gelbliche Blättchen aus CH_3OH , F. 95–96°, Lsg. in SO_2 ganz schwach gelblich,

ohne nachweisbare Leitfähigkeit. — *p,p'* Dichlor-1,5-diphenyl-1-chlorpentadien-2,4 (VI). Krystalle aus CS_2 + PAe., F. 88—89°, Lsg. in SO_2 violettblau mit roter Fluoreszenz, verbläut allmählich bis gelb unter Rückgang der Leitfähigkeit. — *Dianisalacetone*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$. Schwachgelbe Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 129,5—130°, Lsg. in SO_2 citronengelb, von geringer Leitfähigkeit. — *p,p'* Dimethoxy-1,5-diphenyl-1,3-dichlorpentadien-2,4 (IX.), gelblich, F. 91 bis 91,5°. Lsg. in SO_2 grünstichig blau, $K = 0,030$ im Mittel. — *Methyläther des p,p'* Dimethoxy- β -chlorcinnamalacetophenonalkohols (XVIII.). Schwach gelblich. F. 88—89°, Lsg. in SO_2 anfangs hellgrün, färbt sich schließlich intensiv blaugrün unter Zunahme der Leitfähigkeit. — 1,5-Diphenyl-1,5-dichlorpentadien-2,4 (III.). Krystalle aus PAe., F. 53—54°, Lsg. in SO_2 intensiv violettrot, von ziemlich hoher Leitfähigkeit.

Dicinnamalacetone, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH})_2\text{CO}$. Krystalle aus A., F. 144°, Lsg. in SO_2 tieforangefarben, von geringer Leitfähigkeit. — 1,9-Diphenyl-1,5-dichlor-nonatren (IV.). Aus vorstehendem Keton mit PCl_5 , Krystalle aus Ä., bei 112 bis 113° schwaches Sintern, F. 114° (Zers.). Die Lsg. in SO_2 blaugrün, die Leitfähigkeit nimmt schnell ab. — 1,9-Diphenyl-5-chlor-nonatrenol-1 (XV.). Schwach gelbliche Blättchen aus CS_2 , F. 117—118° (Blasenb.). Lsg. in SO_2 zuerst schwach, dann intensiv grün, die Leitfähigkeit nimmt unter allmählicher Mißfärbung ab. — *Methyläther des 1,9-Diphenyl-5-chlor-nonatrenols-1* (XVII.), Krystalle aus CH_3OH , F. 122°, Lsg. in SO_2 erst hell, dann unter Zunahme der Leitfähigkeit immer intensiver grün, schließlich Verfärbung. — *Tribiphenylchlormethan*, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CCl}$. Aus Tribiphenylcarbinol in Bzl. mit CaCl_2 und HCl . Krystalle aus Ä., F. 195—196°, Lsg. in SO_2 blauschichtig rot, $K = 0,0116$ im Mittel. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 1—68. November [13/8.] 1921. Straßburg i. E., Chem. Institut d. Univ.; Berlin, Handelshochschule.)

POSNER.

C. W. Colver und William A. Noyes, *Synthese des Anthracens aus Naphthalin*. Ziel der Arbeit ist es, die Synthese des Anthracens aus einem Naphthalinderiv. durchzuführen, und zwar so, daß der Naphthalinkern dabei intakt bleibt. Auf diese Weise wäre ein experimenteller Beweis gegen die „Brückenformel“ des Anthracens erbracht. Eine solche Synthese wurde zunächst über das *Dibromdihydronaphthalin* versucht. Zur Synthese dieses Körpers wurden zwei Wege eingeschlagen: Zuerst wurde nach BAMBERGER u. SCELTER (LIEBIGS Ann. 288. 80. [1885]) Dihydronaphthalin in Chlf. gel., die äquivalente Menge Naphthalin ebenfalls in Chlf. hinzugefügt und unter Kühlung geschüttelt. Die Methode gab gute Ausbeuten, wenn man mit geringen Mengen arbeitet. Besser war folgender Weg: Dihydronaphthalin wurde in Chlf. gel. und Bromdampf durch die Lsg. geleitet, wobei man bis zu 80% Dibromdihydronaphthalin erhielt. Dieses Prod. wurde mit Malonester kondensiert, wobei das eine Mal Na und A., das andere Mal Mg und A. als Kondensationsmittel verwendet wurden; beide Vers. mißlingen. Endlich gelang die Synthese eines Anthracenderiv. aus einem Naphthalinderiv. in folgender Weise: Der Äthylester der Δ^2 -Dihydro- β -naphthoesäure wurde mit Acetessigester kondensiert und der entstehende Ester verseift. Man erhielt hierbei unter CO_2 -Abspaltung das 2,4-Diketooktohydroanthracen, welches mit Zinkstaub dest. Anthracen ergab. — β -Naphthalinsulfosäure wurde durch direkte Sulfurierung bei 160° mit 70% Ausbeute erhalten. Die Krystalle konnten mit einer Zentrifuge gut von der Fl. getrennt werden. Aus ihnen wurde das β -Naphthonitril durch Dest. mit Kaliumferrocyanid bei 30—60 mm Druck mit 25—50% Ausbeute gewonnen. Diese Dest. nimmt man am besten in eisernen Gefäßen vor und dest. so bei möglichst niedriger Temp. durch ganz langsames Erhitzen. Aus dem Nitril erhält man β -Naphthoesäure ohne weitere Reinigung durch Verseifen mit 20—30%ig. KOH. Die Dihydro- β -Naphthoesäure wurde durch Red. mit Natriumamalgam nach BAEYER

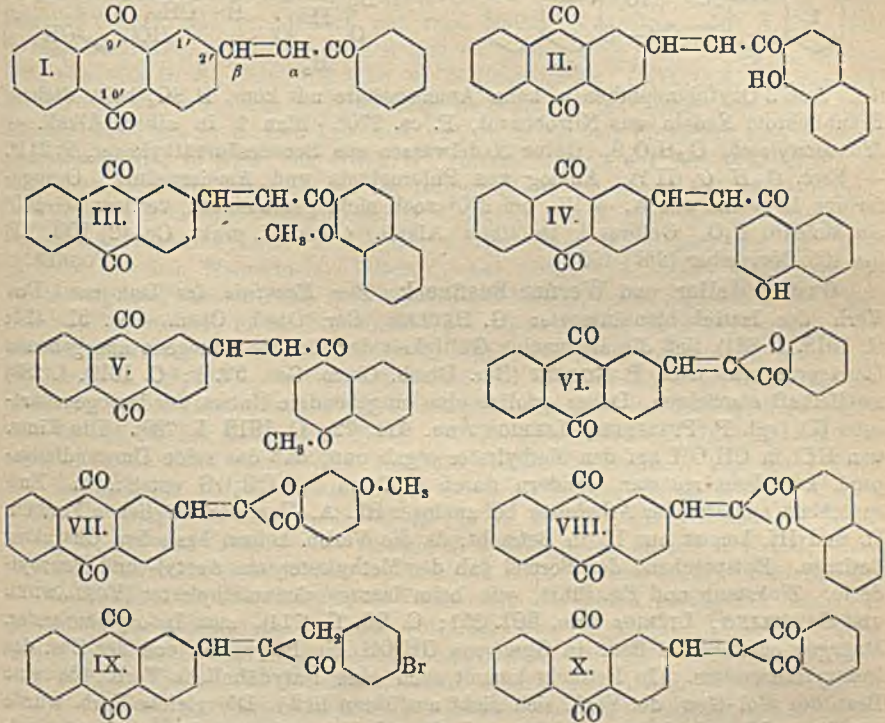
und BESENFELDER dargestellt. Der Fortgang dieser Red. wurde durch Entnahme kleiner Proben bestimmt, welche mit Permanganat versetzt wurden. Nach etwa $1\frac{1}{4}$ Stdn. ist die Rk. beendet. Wenn man in der Kälte arbeitet, erhält man ca. 75% der labilen Δ^8 -Dihydronaphthoesäure und nur 25% der stabilen Δ^1 -Dihydronaphthoesäure. Da die stabile Form gewünscht wird, wurde die labile durch mehrstündiges Erhitzen am Wasserbad in die stabile Form übergeführt. Ausbeute an reiner Δ^1 -Dihydro- β -naphthoesäure ca. 65%. Sie wurde in absol. A. gel. u. durch Einleiten von trockenem HCl nach 6-stdg. Kochen verestert. Der restliche A. wurde unter vermindertem Druck abdest. u. der Rückstand in W. gegossen. Nach Neutralisieren mit Soda wurde der Ester in Ä. aufgenommen und im Vakuum rektifiziert; Kp.₁₆ bei 172—173°. Die Ausbeute betrug ca. 25%. Der Ester läßt sich nur schwer verseifen u. liefert die Δ^1 -Dihydro- β -naphthoesäure erst bei 4-stdg. Kochen mit 30%ig. KOH.

Δ^1 -Dihydro- β -naphthoesäureäthylester: Gelbgrünes Öl, D.²⁰ 1,1155. $n_D^{20} = 1,5735$. Kp.₁₆ 172°. Der Ester ließ sich in bekannter Weise mit Na-Alkoholat und Acetessigester kondensieren, wobei man 2,4-Diketooktohydroanthracen-1-carbonsäureäthylester, C₁₇H₁₆O₄, erhält. Schweres, dunkelrotes Öl. Aus dem Ester läßt sich das Diketooktohydroanthracen nach zwei Methoden gewinnen: Der Ester wird mit KOH 2—3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht und dann mit W. und H₂SO₄ angesäuert; hierbei entweicht CO₂, welches durch Erwärmen noch ganz vertrieben wird; oder der Ester wird 9—10 Stdn. im Rohr mit HCl erhitzt, wobei ebenfalls CO₂ entweicht. Zinkstaubdest. des Diketooktohydroanthracens ergab Anthracen. (Journ. Americ. Chem. Soc 43. 898—905. April [10/1.] Univ. of Illinois.) MARK.

Erw. Schwenk, Darstellung von Oxyanthrachinonen aus Nitroanthrachinonen. Vf. hat gefunden, daß sich die Nitrogruppen der Nitroanthrachinone durch längeres Schmelzen mit saurem K-Acetat im Ölbad bei 170—180° glatt gegen OH-Gruppen austauschen. Das als Zwischenprod. entstehende Acetylderiv. läßt sich nicht fassen. In der Naphthalin- und Benzolreihe ließ sich eine analoge Umwandlung der Nitrogruppe nicht erzielen. Nach der beschriebenen Methode wurden aus den entsprechenden Nitro- oder Dinitroverb. dargestellt: 1-Oxyanthrachinon, C₁₄H₈O₂. Krystalle aus Chlorbenzol. — 1,5-Dioxyanthrachinon, C₁₄H₈O₄. Krystalle aus Chlorbenzol. — 1,8-Dioxyanthrachinon, C₁₄H₈O₄. Krystalle aus Chlorbenzol. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 106—8. November. [2/8.] 1921.) POSNER.

Werner Jacob, Zur Kenntnis des 2-Anthrachinaldehyds. Vf. stellt zunächst das noch unbekanntes *p*-Nitrophenylhydrason des 2-Anthrachinaldehyds, C₂₁H₁₃O₄N₂, dar aus den Komponenten in alkoh. Lsg. Mkr. rote Blättchen aus Nitrobenzol vom F. 305—306°, die sich in konz. H₂SO₄ mit roter Farbe lösen. Zur Untersuchung der Reaktionsfähigkeit des Anthrachinaldehyds mit solchen Verb., die neben Carbonyl eine Methylengruppe enthalten, wurde der Aldehyd mit Acetophenon, mit Acetonaphtholen u. deren Methyläthern, Cumaranon, 6-Methoxycumaranon, Naphthocumaranon, 5-Bromindanon und Indandion kondensiert. — α -Benzoyl- β -[9,10'-anthrachinonyl-2']-äthen, C₂₈H₁₄O₂ (I.), aus dem Aldehyd u. Acetophenon in alkoh. Lsg. mit einigen Tropfen methylalkoh. Kali. Gelbliche Nadelchen vom F. 241 bis 242° aus Eg., die sich in konz. H₂SO₄ mit gelber Farbe lösen. — α -[1-Oxy-2-naphthoyl]- β -[9,10'-anthrachinonyl-2']-äthen, C₂₇H₁₆O₄ (II.), aus Anthrachinaldehyd und 2-Aceto-1-naphthol in alkoh. Lsg. mit einigen Tropfen 33%ig. NaOH. Rotgelbe Nadelchen vom F. 296—297° aus Nitrobenzol, die sich in konz. H₂SO₄ mit roter Farbe lösen. — α -[1-Methoxy-2-naphthoyl]- β -[9,10'-anthrachinonyl-2']-äthen, C₂₈H₁₈O₄ (III.), aus dem Aldehyd und 2-Aceto-1-naphtholmethyläther mit einigen Tropfen methylalkoh. Kali. Gelbliche, mkr. Blättchen vom F. 214—215° aus Eg., die sich in konz. H₂SO₄ mit roter Farbe lösen. Durch Kochen dieses Kondensationsprod. mit AlCl₃ in tiophenfreiem Bzl. wird es entalkyliert; es resultiert ein

Prod., das mit II. identisch ist. — α -[1-Oxy-4-naphthoyl]- β [9',10'-anthrachinonyl-2']-äthen, $C_{27}H_{16}O_4$ (IV.), aus dem Aldehyd und 4 Aceto-1-naphthol in alkoh. Lsg. mit einigen Tropfen 33%ig. NaOH. Die Reaktionsmasse wird mit Eg. angesäuert und gekocht, worauf das Kondensationsprod. in mkr., gelblichen Nadelchen vom F. 226 bis 227° (unter Zers.), aus Nitrobenzol umkrystallisiert, erhalten wird. Die Nadelchen, lösen sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — α -[1-Methoxy-4-naphthoyl]- β [9',10'-anthrachinonyl-2']-äthen, $C_{28}H_{18}O_4$ (V.), aus dem Aldehyd und 4-Aceto-1-naphtholmethyläther in alkoh. Lsg. mit wenigen Tropfen 33%ig. NaOH. Gelbe,



winzige Nadelchen vom F. 228—229° aus Nitrobenzol, die in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe l. sind. — 2-[(9',10'-Anthrachinonyl-2')-methen]-cumaranon, $C_{28}H_{18}O_4$ (VI.), aus dem Aldehyd und Cumaranon mit konz. HCl. Gelbe Nadelchen vom F. 309—310° aus Nitrobenzol, die sich in konz. H_2SO_4 mit oranger Farbe lösen. — 2-[(9',10'-Anthrachinonyl-2')-methen]-6-methoxycumaranon, $C_{29}H_{20}O_5$ (VII.), aus dem Aldehyd und 6-Methoxycumaranon-2 mit einem Tropfen 33%ig. NaOH. Kleine, gelbliche Nadelchen aus Nitrobenzol vom F. 280—282°, die sich in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe lösen. — 2-[(9',10'-Anthrachinonyl-2')-methen]- α -naphthocumaranon, $C_{27}H_{14}O_4$ (VIII.), aus dem Aldehyd und α -Naphthocumaranon in alkoh. Lsg. mit konz. HCl. Gelbe, mkr. Nadelchen aus Nitrobenzol vom F. 223—225°, die sich in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe lösen. — 2-[(9',10'-Anthrachinonyl-2')-methen]-3-oxo-5-bromindendihydrid, $C_{24}H_{10}O_5Br$ (IX.), aus dem Aldehyd u. 5-Bromindanon in alkoh. Lsg. mit einigen Tropfen methylalkoh. Kali. Gelblichgrüne Blättchen aus Nitrobenzol vom F. 299—300°, die sich in konz. H_2SO_4 mit oranger Farbe lösen. — 2-[(9',10'-Anthrachinonyl-2')-methen]-dioxoindendihydrid, $C_{24}H_{10}O_6$ (X.), aus Anthrachinonaldehyd u. Indandion in alkoh. Lsg. ohne Zugabe eines Kondensationsmittels. Grünlichgelbe, feine, verfilzte Nadelchen aus Eg. vom F. 300—301°, die sich in

konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe lösen. (Helv. chim. Acta 4. 782—88. 1/10. [27/7.] 1921. Bern, Univ.)

WEGE.

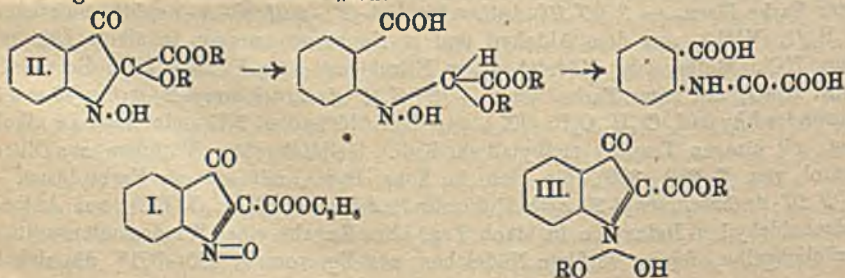
Erw. Schwenk, *Über eine Kondensationsreaktion der Ameisensäure*. Vf. hat gefunden, daß die von SCHOLTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2145; C. 1913. II. 688) angegebene Kondensation der Ameisensäure mit zwei Ringsystemen auf andere Fälle übertragen werden kann. — 3-Oxythionaphthen-1-aldehydthioindogen, $C_{17}H_{10}O_3S_2$,



(I.). Aus 3-Oxythionaphthen u. konz. Ameisensäure mit konz. H_2SO_4 beim Stehen. Bräunlichrote Nadeln aus Nitrobenzol, F. ca. 270° . Blau l. in alkoh. Alkali. — Monoacetylverb., $C_{19}H_{12}O_3S_2$. Gelbe Nadelwarzen aus Benzoesäureäthylester, F. 211° . — Verb. $C_{18}H_{14}O_3$ (II ?). Analog aus Phloroglucin und Ameisensäure. Orangefarbige Krystalle aus A. + W., bei 300° noch nicht geschmolzen, verliert bei 150° ein Molekül H_2O . Gelbrot l. in alkoh. Alkali. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 103 bis 105. November [2/8] 1921.)

POSNER.

Gustav Heller und Werner Boeßneck, *Zur Kenntnis der Isatogene*. Das Verh. der Isatinkohlensäureester (G. HELLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 424; C. 1918. I. 831) ließ die allgemeine Gültigkeit der für die Isatogene angegebenen Umlagerungsrk. nach P. RUGGLI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1; C. 1919. I. 289) zweifelhaft erscheinen. Daher erfolgte eine eingehendere Unters. der Isatogensäureester (I.) (vgl. P. PFEIFFER, LIEBIGS Ann. 411. 72; C. 1916. I. 789). Die Einw. von HCl in CH_3OH auf den Methylester ergab nun, daß das reine Umwandlungsprod. kein Isomeres war, sondern durch Addition von CH_3OH entstanden. Entsprechend addierte der Äthylester bei analoger Rk. A. Von den möglichen Formeln II. und III. kommt nur II. in Betracht, da die Verb. keinen basischen Charakter besitzen. Entsprechend der Formel gab der Methylester ein Acetyl- und Benzoylderiv. Zinkstaub und Eg. führt, wie beim Isatogensäuremethylester (VORLÄNDER und SCHILLING, LIEBIGS Ann. 301. 351; C. 98. II. 714), zum Indoxylsäureester. Dagegen entsteht bei Red. in Ggw. von CH_3OH ein Polymeres von der Zus. des Indoxylsäureesters. (In Betracht kommt auch eine isatydähnliche Verb., da eine Best. des Mol.-Gew. der Verb. sich nicht ausführen ließ.) Die gleiche Verb. wurde aus Indoxylsäuremethylester in A. mit $FeCl_2$ erhalten, während der Äthylester nach BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 776) damit zum Indoxanthinsäureester oxidiert wird. Beim Erhitzen der N-Oxyverb. in A. mit NH_2OH, HCl findet B. der Oxime der zugehörigen Isatogensäureester statt, unter Abspaltung des addierten A. Die Additionsprodd. sind, wie die meisten N-Oxyverb., unbeständig gegen Alkali. Davon, sowie auch von Na_2CO_3 , werden sie mit tiefvioletter Farbe aufgenommen. Binnen kurzem verblaßt aber die Lsg. unter B. von N-Oxalylanthranilsäure, die nach folgendem Schema erklärt wird:



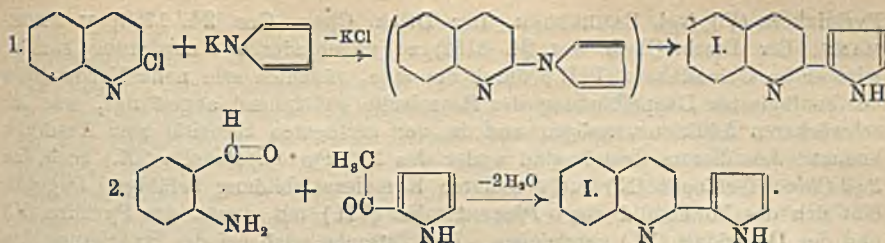
Dagegen wird bei der Umlagerung des N Oxyisatins in alkal. Lsg. zu Anthroxansäure (HELLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39 2345; C. 1906. II. 513) der Ring an anderer Stelle gel. — *N-Oxy- α -methoxy- α -carbomethoxy- β -ketodihydroindol*, $C_{11}H_{11}O_5N$ (II), beim Schütteln von fein gepulvertem Isatogensäuremethylester mit 12-facher Menge 1%ig. methylalkoh. HCl bis zur Lsg. Filtrierte Fl. mit PAe. versetzt. Krystalle, aus Aceton und PAe. schwach citronengelb, F. 171° unter Zers. (vorher Bräunung), ll. in A. u. Aceton, schwerer in Bzl. und Eg. — *N-Acetoxy- α -methoxy- α -carbomethoxy- β -ketodihydroindol*, $C_{13}H_{13}O_6N$, in Pyridin mit Acetylchlorid. Nach Zugabe von W. und verd. Säure mit verd. NaOH gewaschen. Aus Ä.-PAe. fast farblose Krystalle, F. 95–96°, färben sich am Licht rasch gelb. Ll. in A., Aceton, Bzl., schwerer in Ä., Chlf. und PAe. — *N-Benzoylderiv*, $C_{15}H_{15}O_6N$, mit Benzoylchlorid und Pyridin. Aus Ä.-PAe. filzige Krystalle, F. 141° unter Zers., ll. in Bzl., Aceton, Chlf., wl. in Ä. und Lg. Red. von II. in Eg. mit Zinkstaub zum Indoxylsäuremethylester in Ggw. von etwas W., zuletzt $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erfolgt wesentlich langsamer als die des Isatogensäuremethylesters zum gleichen Prod. — *Polymerer Indoxylsäuremethylester* (?), $C_{10}H_9O_5N$, beim Eintragen von Zinkstaub zu Isatogensäuremethylester in CH_3OH u. Eg. Beim Einlassen der Rk. noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade. Filtriert. Aus 90%ig. Eg., dann wiederholt aus Eg. meergrüne Prismen, kaum l. in organischen Mitteln, außer Eg., worin wl. Färbt sich ab 225° dunkel, F. ca. 245° unter Zers. Konz. H_2SO_4 färbt bei gelindem Erwärmen schwärzlich, mit h. NaOH B. von Indigo. Entsteht auch aus II. bei 1-stdg. Erwärmen in CH_3OH -Eg. mit Zinkstaub auf dem Wasserbade u. ist in der Mutterlange des zuerst auskristallisierenden enthalten. B. auch aus Indoxylsäuremethylester in CH_3OH auf Zusatz von $FeCl_3$. — *Isatogensäureoxim*, $C_9H_9O_4N_2$, aus dem entsprechenden Ester beim Stehen mit 6%ig. NaOH im Dunkeln, mit Eg. gefällt. Aus Eg. blaßgelb, F. 187° unter heftiger Zers., wl. in organischen Mitteln, leichter in Eg. B. auch beim Kochen des Esters mit A. + HCl. Mit Zinkstaub in Eg. u. wenig W. B. von Indigo. — *N-Oxalylanthranilsäure*, aus II. mit n. NaOH, schm. entgegen KRETSCHY (Monatshefte f. Chemie 5. 30) nach dem Umkristallisieren aus W. wie vorher, bei 199–200°. Die Veresterung der Säure gelang nur über das Ag-Salz, graue Gallerte aus h. Lsgg. von Säure und Ag-Acetat. Dieses gab beim Stehen mit CH_3OH und CH_3J den Monomethylester, aus Bzl. feine Nadelbüschel, F. 173° (vgl. BOBERT und GORTNER, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 120; C. 1910. I. 749). — *N-Oxy- α -äthoxy- α -carbäthoxy- β -ketodihydroindol*, $C_{11}H_{11}O_6N$, aus Isatogensäureäthylester mit HCl in A. Gelbe Prismen, aus Bzl., F. 158–159° unter nachfolgender Gasentw. (ab 150° Braunfärbung). Im allgemeinen ll., schwerer in Bzl. und PAe. Gibt N-Oxalylanthranilsäure unter den gleichen Farberscheinungen wie der Methylester. — *Isatogensäureäthylesteroxim*, $C_{11}H_{11}O_4N_2$, beim Kochen von Isatogensäureäthylester in CH_3OH mit NH_4OH , HCl in wenig W. $\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß. Gelbbraune, oktaederförmige Krystalle, durch Umkristallisieren grünlich. Dunkelbraun, l. in Alkali, wl. in verd. Säuren, mäßig l. in organischen Mitteln, aus CH_3OH , F. 187° unter Zers.; lichtempfindlich. B. auch aus dem A.-Additionsprod. in A. bei 1-stdg. Erhitzen mit NH_4OH , HCl. — *N-Oxy- α -methoxy- α -carbäthoxy- β -ketodihydroindol*, $C_{13}H_{13}O_6N$, beim Stehen von Isatogensäureäthylester mit HCl in CH_3OH . Aus Bzl. blaßgelbe Krystalle, F. 142–143°, im allgemeinen ll., außer in PAe. Gab in CH_3OH mit NH_4OH , HCl erhitzt Isatogensäureäthylesteroxim. — *N-Oxy- α -äthoxy- α -carbomethoxy- β -ketodihydroindol*, $C_{13}H_{13}O_6N$, aus Isatogensäuremethylester mit 2% alkoh. HCl 2 Stdn. auf dem Wasserbade. Citronengelb, aus Bzl., F. 176° mit nachfolgender Gasentw., wl. Gibt wie das Isomere unter dem gleichen Farbwechsel N-Oxalylanthranilsäure, in CH_3OH mit NH_4OH , HCl Isatogensäureäthylesteroxim. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 474–82. 11/2. 1922. [31/12. 1921.] Leipzig, Lab. f. angew. Chem. u. Pharm. d. Univ.

J. V. Dubsky, *Die Affinitätsabsättigung der Haupt- und Nebenvalenzen in den Verbindungen höherer Ordnung*. III. Mitteilung. (Mitbearbeitet von P. Aptekmann.) (II. vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 93. 142; C. 1916. II. 217.) Vff. haben die Frage, ob die Pyridinanlagerung der Metallsalze der Xanthogensäuren, $\text{RO} \cdot \text{CS}_2 \cdot \text{Me}$, von der Größe, d. h. von dem Volumen des Radikals R abhängig ist, an verschiedenen Ni-Salzen systematisch geprüft. Es ergab sich, daß eine solche Abhängigkeit nicht vorhanden ist, doch nimmt die Stabilität der Anlagerungsprodd. mit der Größe vom R ab. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Kobaltixanthogenaten addierten Amyl-, Benzyl- und Borneolkobaltixanthogenate 2 Mol. Pyridin, doch sind die Additionsprodd. unbeständiger als die der Ni Salze. Ohne Erfolg waren Vers., aus tertiären Alkoholen oder Phenolen Xanthogensäurederiv. zu erhalten, während sekundäre Alkohole wie Cyclohexanol oder Borneol glatt Xanthogenate liefern.

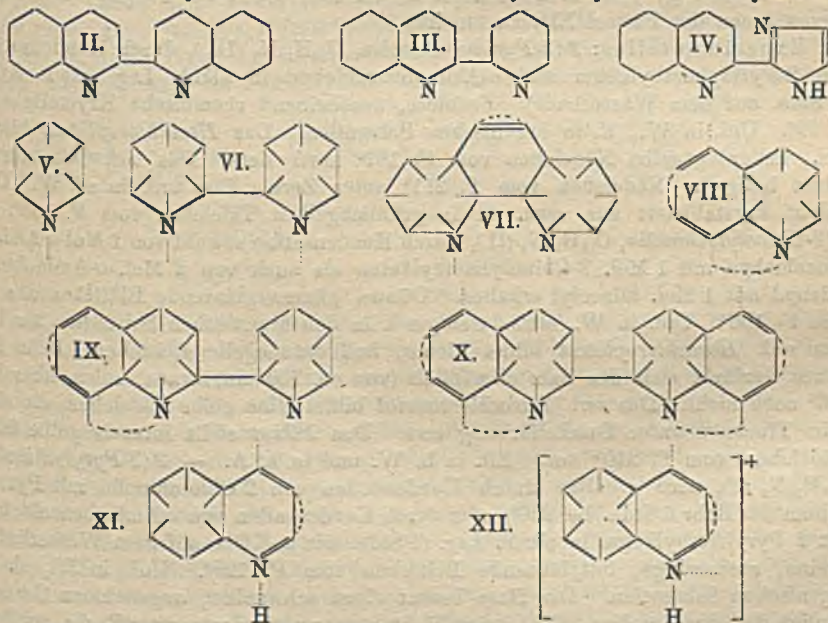
Experimentelles. *Propylxanthogensaures Ni*, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCS}_2)_2 \text{Ni}$, braune Blättchen aus Essigester, unl. in W., l. in A. u. CS_2 . — *Pyridinderiv.*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{S}_4\text{Ni}$, $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$. Blaßgrüne Krystalle, zerfällt an der Luft allmählich. — *Butylxanthogensaures Ni*, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCS}_2)_2 \text{Ni}$. Braune Krystalle aus Essigester. — *Pyridinderiv.*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_4\text{Ni}$, $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$. Blaßgrüne Krystalle. — *Amylxanthogensaures Ni*, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCS}_2)_2 \text{Ni}$. Braune, gelbgrün glänzende Blättchen aus Essigester, unl. in W., l. in A, Ä. u. CS_2 . — *Pyridinderiv.*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_4\text{Ni}$, $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$. Blaßgrüne Krystalle. — *Amylxanthogensaures Co*. Schwarze Krystalle aus Bzl., l. in Ä. u. CS_2 . — *Pyridinderiv.*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCS}_2)_2 \text{Co}$, $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$. Sehr unbeständige, braune Krystalle. — *Cetyl-xanthogensaures Ni*, $(\text{C}_{16}\text{H}_{31} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2)_2 \text{Ni}$. Orangegelbe Blättchen aus Essigester, l. in Ä. und CS_2 . — *Pyridinderiv.*, $\text{C}_{34}\text{H}_{66}\text{O}_2\text{S}_4\text{Ni}$, $4\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$. Grüner Nd. Sehr unbeständig, verliert an der Luft schnell 2 Mol. Pyridin. — *Cetyl-xanthogensaures Co*, $(\text{C}_{16}\text{H}_{31} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCS}_2)_2 \text{Co}$. Grünliche Krystalle aus Bzl., l. in A. und CS_2 . — *Benzylxanthogensäure, Na-Salz*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCS}_2 \text{Na}$. Weißer Nd. — *K-Salz*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{OS}_2\text{K}$. Gelbliche Krystalle aus A., l. in W., wl. in Ä. — *Co-Salz*, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{OS}_2)_2 \text{Co}$. Schwarze Krystalle aus Bzl., l. in Ä. und CS_2 , unl. in W. — *Pyridinderiv.*, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{OS}_2)_2 \text{Co}$, $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$. Braune Krystalle, unbeständig. — *Ni-Salz*, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{OS}_2)_2 \text{Ni}$. Schwarze Krystalle aus CS_2 . — *Pyridinderiv.*, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{OS}_2)_2 \text{Ni}$, $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$. Grüner kristallinischer Nd. — *Cyclohexanolxanthogensäure, K-Salz*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCS}_2\text{K}$. Gelbe Krystalle aus W. — *Ni-Salz*, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCS}_2)_2 \text{Ni}$. Braune Krystalle aus CS_2 . — *Borneolxanthogensäure, Na-Salz*, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OCS}_2\text{Na}$. Gelbe Krystalle aus W., l. in A., wl. in Ä. — *Ni-Salz*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OCS}_2)_2 \text{Ni}$. Braune Krystalle aus Essigester, l. in A., Ä. und CS_2 . — *Pyridinderiv. des Co-Salzes*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OCS}_2)_2 \text{Co}$, $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$. Braune, sehr unbeständige Krystalle. — *Amylenhydrat*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{OH}$ ergab kein n. Xanthogenat. Auch aus Phenol und Glykol wurden keine Xanthogenate erhalten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 109—28. Nov. [28/8.] 1921. Zürich und Groningen, Chem. Instst. d. Univ.)

POSNER.

Alexander P. Smirnof, *Über gepaarte Cyclamine. I. 2-(2-Chinoly)-cyclamine; Valenzformel des Chinolins*. Die vorliegende Mitteilung betrifft 4 einfache Zwillinge aus Chinolin als Hauptsystem mit Pyridin, Pyrrol, Imidazol und Chinolin als Nebensystem, und zwar ausschließlich mit gegenseitiger Bindung in (2- α) Stellung. Bei der Darst. von 2-Pyrryl- resp. 2-Imidazolylchinolin-2 konnte direkte Substitution durch Einw. der betreffenden sekundären Basen resp. ihrer Kalium- bezw. Silber-salze auf 2-Chlorchinolin und nachfolgende Umlagerung der primär gebildeten N-Deriv. durchgeführt werden, während das genannte Pyrrolderivat sowohl als namentlich das 2-(2-Pyridyl)chinolin und das 2-(2-Chinoly)chinolin durch Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit den entsprechenden Cyclamin-2-methylketonen unter Synthese eines Chinolinringes erhalten wurden. Die nachstehenden Formeln veranschaulichen z. B. die beiden Synthesen von 2-(2-Pyrryl)chinolin (I.):



Alle 4 Zwillingssysteme stellen sehr beständige, gut krystallisierende Körper dar, welche im allgemeinen die chemischen Eigenschaften der Komponenten zeigen. Die neuen Basen liefern mit Säuren mehr oder minder leicht hydrolysierbare Salze, welche in der Regel II. sind. In Übereinstimmung mit der Basizität der Komponenten bilden sie folgende (inbezug auf die Basizität ansteigende) Reihe: 2-(2-Pyrryl)-chinolin (I), 2-(2-Chinolyl)-chinolin (II.), 2-(2-Pyridyl)-chinolin (III.), 2-(2-Imidazolyl) chinolin (IV.) Zu Identifizierungszwecken wurden die swl. bezw. unl. Pikrate, Tetrachlorauriate und Hexachloroplateate dargestellt. Das Imidazolderiv. (IV.) vermag gleich dem Imidazol selbst ein Silbersalz zu bilden; die Base muß somit durch Umlagerung des primär gebildeten 2-(1-Imidazolyl)-chinolins entstanden sein. Die Konst. der drei anderen Basen (I., II., III.) ergibt sich ohne weiteres aus ihrer Synthese aus o-Aminobenzaldehyd u. Cyclamin-2-methylketonen.



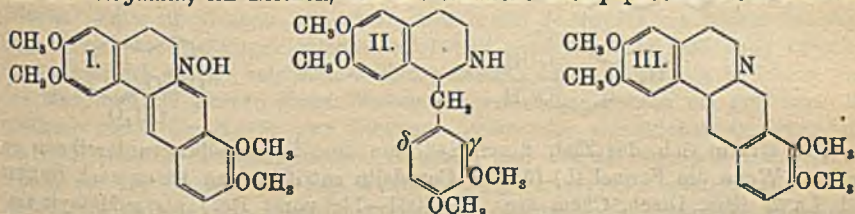
Während das 2,2'-Dipyridyl (VI.) und das o-Phenanthrolin (VII.) (BLAU, Monatshefte f. Chemie 19. 650; C. 99. I. 629) prächtig blutrote komplexe Ferrosalze bilden, geht diese Eigenschaft den dem erstgenannten Körper analogen 2-(2-Pyridyl)-chinolin (III.) und 2-(2-Chinolyl)-chinolin (II.) gänzlich ab. Vf. begründet diese Tatsache mit einer Verschiedenheit des Valenzzustandes des N-Atoms im Chinolin- bzw. Pyridinring. Das N-Atom besitzt sowohl im Pyridin- wie im Chinolinring einen noch nicht abgesättigten Valenzbetrag, der der Träger der Additionsfähigkeit ist. Während aber dieser im völlig symmetrisch gedachten

Pyridinkern (V.) (vgl. BAMBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1763; v. PECHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3152) zu ungehinderter Auswirkung kommt, wird er im Chinolinkern (VIII.) durch die eine, räumlich sehr nahe Nebervalenz der konjugierten Doppelbindung der Benzolseite weitgehend abgesättigt, was im schwächeren Additionsvermögen und in der geringeren Basizität zum Ausdruck kommt. Aus diesem Grunde sind weder das 2-(2-Pyridyl)chinolin (IX.) noch das 2-(2-Chinolyl)chinolin (X.) zur erwähnten Komplexsalzbildung befähigt. Dagegen läßt sich das Formelbild des *o*-Phenanthrolins (VII.) mit denen des Pyridins (V.) und des Dipyridyls (VI.) vergleichen. Die Tatsache, daß bei der Hydrierung des Chinolins zuerst die Pyridinseite, die hiernach aliphatisch sein müßte (vgl. WILLSTÄTTER und WASER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3430; C. 1912. I. 216), H anlagert, scheint die Formel (VIII.) des Vfs. zunächst umzustoßen. Berücksichtigt man aber, daß die Valenzzustände innerhalb der besprochenen Ringsysteme nichts Starres sein können, sondern sich in Abhängigkeit von den hinzutretenden Substituenten verändern, so wird die Annahme verständlich, daß eine lockere Anlagerung von H-Atomen an die Nebervalenzbrücke zwischen dem N-Atom 1 und dem C-Atom 8 des Chinolinkerns (VIII.) genügen kann, um eine Verschiebung des Valenzzustandes im Sinne der Formel (XI.) zu bewirken, in der die Pyridinreihe aliphatisch-ungesättigten Charakter hat. In Fällen, wo sich die Hydrierung in Anwesenheit von H-Ionen, z. B. in salzsaurer Lsg., vollzieht, ist auch diese Annahme überflüssig, weil man es unter diesen Umständen mit neugebildeten komplexen Ionen der Formel XII. zu tun hat.

Experimentelles: 2-(2-Pyridyl)chinolin, $C_{11}H_{10}N_2$ (III.), durch Kondensation von 2-Pyridylmethylketon und *o*-Aminobenzaldehyd in alkoh. Lsg. mit n. KOH (1 Stde. auf dem Wasserbade). Farblose, anscheinend rhombische Krystalle vom F. 99°. Unl. in W., ll. in organischen Solventien. Das Hexachloroplateat bildet swl., hellorange gelbe Nadelchen vom F. 197° unter Zers. Das Tetrachlorauriat bildet hellgelbe Nadelchen vom F. 211° unter Zers. Fast unl. in sd. W. Das Pikrat krystallisiert aus verd. A. in grünlichgelben Tafelchen vom F. 183°. — 2-(2-Chinolyl)chinolin, $C_{13}H_{12}N_2$ (II.), durch Kondensation sowohl von 1 Mol *o*-Aminobenzaldehyd mit 1 Mol. 2-Chinolylmethylketon als auch von 2 Mol. *o*-Aminobenzaldehyd mit 1 Mol. Diacetyl erhalten. Dünne, glimmerglänzende Blättchen aus A. vom F. 196°. Unl. in W., etwas weniger l. in den organischen Solventien als III. Das unl. Hexachloroplateat bildet kleine, hell orange gelbe Blättchen. Beim Erhitzen verfärbt sich das Salz allmählich (von ca. 200° an) braun, schm. aber bei 300° noch nicht. Das swl. Tetrachlorauriat bildet feine gelbe Nadelchen, die sich beim Trocknen unter Dunkelfärbung zers. Das Pikrat stellt intensiv gelbe feine Nadelchen vom F. 210° vor. Zll. in h. W. und in h. A. — 2-(2-Pyridyl)chinolin, $C_{11}H_{10}N_2$ (I.), wird erhalten durch Kondensation von 2 Chlorchinolin mit Pyrrolkalium (im Rohr 6 Stdn. bei 230°) oder durch Kondensation von *o*-Aminobenzaldehyd mit 2 Pyrylmethylketon in alkoh. Lsg. (1 Stde. mit n.-KOH auf dem Wasserbade). Kleine, sechseckige, fettglänzende Blättchen vom F. 129°. Unl. in W., ll. in organischen Solventien. Die Base besitzt einen schwachen, angenehmen Geruch, ähnlich dem des Nerolins. Gibt keine Fichtenspanreaktion von roter Farbe, sondern färbt das Holz intensiv gelb an; dieselbe Farbe besitzen ihre Lsgg. in konz. Säuren, aus denen beim Verd. mit W. die Base gelb (infolge Verharzung) wieder ausfällt. Von den Salzen der Base konnte nur das Hexachloroplateat krystallinisch gewonnen werden. Swl., gelbbraune Prismen, die sich bei 210° unter Schwarzfärbung zers. Das gelbe Goldsalz zers. sich in kurzer Zeit nach der B. unter Goldausscheidung. Pikrinsäure bildet mit der Base in wss. Lsg. kein Salz. — 2-(2-Imidazolyl)chinolin, $C_{11}H_8N_2$ (IV.), aus dem Ag-Salz des Imidazols mit 2-Chlorchinolin (2 Stdn. im Ölbad bei 180°). Nach Aufnehmen der Schmelze mit verd. HNO₃ und Filtrieren der Lsg. vom

gebildeten AgCl wird aus dem Filtrat durch NaOH die Base in Freiheit gesetzt. Schöne, glänzende Prismen aus verd. A. vom F. 119°, die an der Luft unter Abgabe von W. rasch mattweiß werden. Swl. in W., ll. in organischen Solventien. Gibt mit ammoniakalischer AgNO₃-Lsg. ein weißes Silbersalz, das viel löslicher als das Imidazolsilber ist. Das Hexachloroplateat bildet schöne orangefarbene Prismen, die swl. sind. F. über 330° unter Zers. Das Tetrachloroauriat stellt goldgelbe Blättchen vor vom F. 205° unter Zers. Das Pikrat kristallisiert in langen, dünnen, seidenglänzenden Nadeln vom F. 201°. (Helv. chim. Acta 4. 802—11. 20/8. [1/10.] 1921. Zürich, Techn. Hochschule.) WEGE.

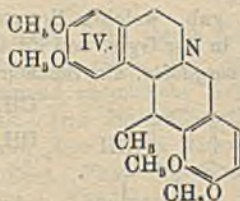
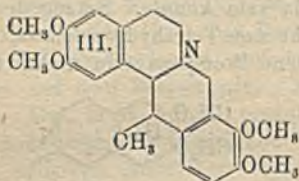
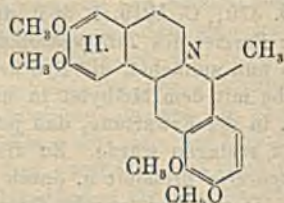
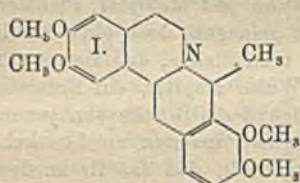
Ernst Späth und Norbert Lang, Über die Umwandlung des Berberins in das Palmatin. Nach einer historischen Einleitung schildern die Vff. ihre Verss., die Formel (I.) für das Palmatin durch Synthese zu beweisen. Ausgehend vom Papaverin (II.) versuchten bereits A. PICTET und TEAN QUO CHOU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 370; C. 1916. I. 563) durch Kondensation mit Methylal zu einer Verb. von der Formel des Tetrahydropalmatins (III.) zu gelangen, doch ohne Erfolg. Vff. suchten nun zunächst, die Synthese dadurch zu ermöglichen, daß sie an der Stelle δ , welche mit dem Methylal in ungewünschter Weise reagiert, ein Bromatom einführten, in der Erwartung, daß jetzt der Formaldehyd die Brücke von γ zum Imidstickstoff schlagen würde. Zu diesem Zweck wurde Papaverin zu dem bekannten Brompapaverin bromiert u. durch Oxydation festgestellt, daß das Br an der Stelle δ sitzt. Durch Red. wurde Tetrahydrobrompapaverin erhalten, was mit Methylal ein Prod. gab, welches Bromtetrahydropalmatin sein konnte. Entzug des Broms durch H₂ in der Ggw. von Pd führte indes nicht zum Tetrahydropalmatin, sondern zum Nor-corydalin, ein Zeichen, daß das erhaltene Brompapaverin nicht rein war.



Doch gelang die Synthese auch mit diesem Kunstgriff nicht. Nun wurde versucht, im Berberin die Oxymethylengruppe abzuspalten und durch 2 Methoxygruppen zu ersetzen. Hierzu wurden zunächst orientierende Verss. mit Piperonal angestellt, die ergaben, daß man 20% Protocatechualdehyd aus dem Piperonal erhält, wenn man es mit verd. HCl im Rohr auf 150° erhitzt. Diese Erfahrung wurde nun auf das Tetrahydroberberin übertragen, führte aber nicht zum gewünschten Ergebnis. Denn beim 2-stdg. Erhitzen von Tetrahydroberberin mit verd. HCl im evakuierten Rohr auf 175° enthielt das Prod. noch immer 12,52% Methoxyl, während bei 190° zwar die Methoxygruppen und somit sicher auch die Oxymethylengruppe entfernt waren, das erhaltene Prod. aber beim Methylieren mit Dimethylsulfat und Diazomethan nur amorphe Körper lieferte. Endlich gelang die Synthese auf folgendem Weg: Es wurde im Tetrahydroberberin die Oxymethylengruppe mit methylalkoh. KOH durch Erhitzen auf 180° im evakuierten Rohr abgespalten. Die beiden Methoxygruppen werden unter diesen Bedingungen nicht angegriffen. Die Methylierung des entstandenenamins wurde zunächst mit äth. Diazomethanlsg. versucht, doch war die Ausbeute schlecht; bessere Ergebnisse erhält man mit Dimethylsulfat. Durch KJ wird das vollständig methylierte quaternäre Jodid erhalten, welches mit dem Tetrahydropalmatinjodmethylat, C₂₃H₁₂NO₂J F. 245° identisch ist. Bei der Dest. im Vakuum zerfällt es in Jodmethyl und Tetrahydropalmatin. Da die Konstitution des Berberins aber durch Abbaurkk. feststeht, besteht kein Zweifel mehr darüber,

daß dem Palmatin die Formel I. zukommt. — *Tetrahydrobrompapaverin*, $C_{20}H_{21}O_4NBr$, welches sich nach den bisherigen Vorschriften von ANDERSON (LIEBIGS Ann. 94. 235. [1855]) nur in unbefriedigender Ausbeute erhalten ließ, wurde durch 7-stdg. Red. des *Brompapaverins* mit Zinn und HCl erhalten. Ausbeute 65—70%. Die Aufspaltung der Oxymethylengruppe des Tetrahydroberberins wurde durch 2-stdg. Erhitzen auf 180° erreicht; in die durch H_2O Zusatz erhaltene nach dem Filtrieren klare Lsg. wurde CO_2 eingeleitet und das Carbonat als beständiger gefunden als das Chlorhydrat. Die Methylierung des Prod. erfolgte am besten mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. Mit Jodkali scheidet sich quaternäres Jodid $C_{18}H_{16}(CCH_3)_2NJ$ aus; F. 228° nach Umlösen in W. 245° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3064—74. 10/12. [20/10.] 1921. Wien, I. Chem. Lab. d. Univ.) MARK.

Ernst Späth und Norbert Lang, *Zur Konstitution des Corydalins*. Für das Corydalin kommen nach den Abbaurkk. folgende Konstitutionsformeln in Betracht:



Vf. setzen sich das Ziel, durch Synthese eine Entscheidung unter ihnen zu treffen. Wenn die Formel (I.) für das Corydalin zutrifft, dann ist es nach SPÄTH und LANG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3064—74; vorst. Ref.) als α -Methyltetrahydropalmatin aufzufassen. Da die Konst. des Palmatins feststeht, so ist durch Methylierung ein Schluß auf die Richtigkeit der Formel I. möglich. Nach FREUND (LIEBIGS Ann. 277. 6) läßt sich Berberin durch Alkylmagnesiumhaloide in α -Alkyldihydroberberin überführen; es war also zu erwarten, daß beim verwandten Palmatin eine ähnliche Methylierung möglich ist. Methyliert man Palmatin mit Methylmagnesiumjodid, so erhält man ziemlich glatt α -Methyldihydropalmatin, welches durch Reduktion mit Zn und Schwefelsäure zwei gut kristallisierende Tetrahydroprod. gibt, von denen keines mit dem Corydalin identisch ist. Formel I. ist also unhaltbar; die Entscheidung unter den 3 anderen Formeln wird einer späteren Arbeit vorbehalten. Die Methylierung erfolgte durch 6 Stdn. langes Kochen einer äth. Palmatinjodidlsg. mit einer Lsg. von Methylmagnesiumjodid und vorsichtige Zers. mit W. u. HCl. Durch zweimaliges Umlösen aus A. erhält man das α -Methyldihydropalmatin rein. Es wurde durch $2\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit platinisiertem Zn und verd. H_2SO_4 zum Tetrahydroprod. reduziert. Die Trennung der beiden entstehenden isomeren Körper wird durch ihre verschiedene Löslichkeit in Ä. u. A. ausgeführt; sie sind nach F. und Analyse weder mit Corydalin noch mit Mesocorydalin identisch. — α -Methyldihydropalmatin, $C_{19}H_{21}NO_4$, gelbe Nadeln, F. 128 — 130° aus A. — α -Methyltetrahydropalmatin, $C_{19}H_{21}NO_4$, grüngelbe Blättchen aus A. F. 165° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3074—78. 10/12. [20/10.] 1921. Wien, I. Chem. Inst. d. Univ.) MARK.

Edmond Doumer, *Wirkung von Pepton auf die Oberflächenspannung des Wassers*. Unter dem Einfluß steigender Mengen von Pepton wird die Oberflächenspannung des W. herabgesetzt, wofür Vf. eine bestimmte Relation anführt, die mit den für Gallensalze geltenden Relationen übereinstimmen. Die Senkungskurve verhält sich so, als enthielte die Lsg. zwei die Oberflächenspannung herabsetzende Komponenten. Die Oberflächenspannung der Lsg. von Pepton schwankt bedeutend mit der Rk. des Mediums; bei leicht alkal. Rk. ist die Oberflächenspannung höher als bei saurer Rk. Wie bei Gallensalzen, wird die Oberflächenspannung des W. in Ggw. von NaCl stärker gesenkt als in dest. W. (C. r. soc. de biologie 86. 318 bis 319. 11/2.*)

LEWIN.

Clarke E. Davis, Earle T. Oakes und Harold H. Browne, *Viscosität von Gelatinelösungen*. Die Viscosität der Gelatinelsgg. nimmt mit dem Altern zu. Die Geschwindigkeit dieser Zunahme ist je nach der Konz. der Lsg., der Konz. des H⁺-Ions und der Gelatineart verschieden. Für eine gegebene Gelatine wird nach etwa 24 Stdn ein Maximum der Viscosität erreicht; eine darauffolgende Abnahme ist ein Zeichen dafür, daß eine Zers. durch Bakterien eintritt. Gelatinelsgg. mit $p_H = 3-3,5$ zeigen ein Maximum der Viscosität. Die Viscosität ist keine einfache Funktion der Konz. der Gelatine. Sowohl H⁺ als OH⁻-Ionen katalysieren die Hydrolyse der Gelatinelsgg., die letzteren mehr als die ersteren. Auch durch hohe oder tiefe Tempp. erfährt die Gelatine eine hydrolytische Spaltung; beim Kochen der Gelatinelsgg. geschieht dies sehr schnell. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1526-38. 1/7. [7/3.] 1921. New York [N. Y.] Research, Labor. of the National Biscuit Laborat.)

BÖTTGER.

Alfred Kuhn, *Die Quellung der Gelatine in wässrigen Lösungen organischer Säuren*. Falls sie nicht zu wl. waren, konnte bei 50 organischen Säuren bei mittlerer Konz. ein Quellungsmaximum festgestellt werden. Eine Beziehung zwischen diesen und der K. der betreffenden Säure besteht nicht. Bei starken Säuren liegt das Maximum bei kleinen Konz.-Werten, bei schwachen Säuren bei größeren. Bei mittleren macht die Kurve eine Biegung. Neben der eigentlichen Quellung (Hydratation), die bei niederen Konz. vorwiegt, und bei der es noch unentschieden bleibt, ob die Vermehrung des Wasserbindungsvermögens chemisch oder durch Adsorption bedingt sei, kommen bei höherer Konz. noch hinzu: die Solbildung (Peptisation) und chemische Spaltprozesse (Hydrolyse); ferner Dehydratation und Flockung, welche der eigentlichen Quellung entgegenarbeiten. (Kolloidchem. Beihefte 14. 147-208. Dez. [2/8.] 1921. Leipzig.)

LIESEGANG.

E. Biochemie.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Th. Merl und J. Daimer, *Studien über Mehlkatalase. I. Ermittlung der katalytischen Kraft*. Sie geschah in dem von TILLMANS und HEUBLEIN zur Feststellung der Triebkraft von Backpulvern angegebenen App.; gearbeitet wurde bei 20°. Zur Erzielung vergleichbarer Ergebnisse der Verss. ist die Herst. u. Erhaltung gleicher H⁺-Konz. erforderlich; um dies zu erreichen, wurden Puffergemische aus $\frac{1}{16}$ -molaren Lsgg. primären K-Phosphats und sekundären Na-Phosphats ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) derart hergestellt, daß H⁺-Konz. von $p_H = 4,5$ bis 8,3 erreicht wurden. Die Menge des bei den Verss. zugesetzten Puffergemisches betrug stets 10 ccm. Die Best. von p_H erfolgte elektrometrisch (Normal-Kalomelektrode) oder colorimetrisch. Als Indicatoren wurden benutzt Nitrophenol oder Neutralrot; ersteres ist besonders geeignet, da es durch genuine Proteinstoffe nicht beeinflusst wird. Beim Zusammenreiben von Getreidemehl mit W. tritt infolge von Enzymwrkg. eine Zunahme des Säuregehaltes ein, am stärksten innerhalb der ersten 3 Stdn. (vgl. LUERS und

60*

ADLER, *Ztschr. f. Unters. Nahrge.- u. Genußmittel* 29. 281; C. 1915. I. 1284; eine Änderung von P_H ist damit, wie Vf. zeigen, nicht verbunden, was beweist, daß durch Enzymwrkg. aus komplexen organischen Stoffen anorganische Phosphate entstehen, die selbst Regulatoren für die H^+ -Konz. sind und P_H konstant erhalten. Zur Ausföhrung der Katalasemeßverss. wurde das Mehl — meist 1 g — mit W., das die Pufferstoffe enthielt, angeröhrt und in den unteren Teil des App. gespölt; die Gesamtmenge des W. betrug 100 ccm. Dann wird das Schiffchen mit 2,5 ccm H_2O_2 -Lsg. (40 Raum-%) eingeföhrt, der Oberteil aufgesetzt, der obere Stopfen verschlossen u. der Hahn geöffnet; nach Eintreten des Gleichgewichts wird der Hahn geschlossen, das Schiffchen umgedreht und die Rk. durch langsam kreisende Bewegung des App. befördert. Von 10 zu 10 Minuten wird der Hahn geöffnet und die austretende NaCl-Lsg. aufgefangen. Die Versuchsdauer betrug meist 1 Stde.

II. *Die Einwirkung von Salzen und Säuren auf die Mehlkatalase.* Bei Beobachtung der Einw. der H^+ -Konz. auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Mehlkatalase ergab sich, daß die höchste Wirksamkeit bei $P_H = 6,2$ beginnt und noch auf die alkal. Seite des Neutralpunktes hinüberreicht; durch das Phosphation wird die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem Acetat- und Lactation vergrößert, das Optimum dagegen erst bei $P_H = 7$ erreicht. Die Milchsäure wirkt stärker hemmend als die Essigsäure, sowohl bei gleichen Gewichtsmengen als auch in äquivalenten Lsgg. beider Säuren. — Weitere Ergebnisse der Unterss. sind: Die für die Wrkg. der Mehlkatalase günstigste Temp. liegt zwischen 30 und 40°; der Temperaturkoeffizient der Zersetzungsgeschwindigkeit ist rund 1,5. Die Mehlkatalase besitzt eine verhältnismäßig große Widerstandsfähigkeit gegen trockne Wärme, dagegen eine wesentlich gesteigerte Empfindlichkeit gegen feuchte Wärme und eine geringe gegen erhöhte Temp. im wss. Auszuge. Bei der Prüfung der Widerstandsfähigkeit gegen A., Bzl., Chlf., HCN und Toluol erwies sich letzteres als der am wenigsten schädigende Stoff. Katalaseauszug aus Weizenkeimen widerstand 100 Stdn. der vollkommenen Verdauung durch Trypsin; danach erscheint die Eiweißnatur der Mehlkatalase zweifelhaft, da die Verss. lediglich deren Trypsinempfindlichkeit erweisen. Aus Getreidekeimen lassen sich Katalasetrockenpräparate darstellen, die bei einer Ausbeute von 14% die 5-fache katalytische Kraft des Ausgangsmaterials besitzen. Backverss. mit verschiedenen Mehlen verschieden hohen Katalasegehaltes ergaben, daß für den eigentlichen Backvorgang die Katalase nur nebensächliche Bedeutung hat. (*Ztschr. f. Unters. Nahrge.- u. Genußmittel* 42. 273—90. 15/12. [8/10] 1921. München. Rosenberg.) RÜHLE.

Hans Molisch, *Über die angebliche Entwicklung von Wasserstoffperoxyd bei der Kohlensäureassimilation.* Vf. kann die Ergebnisse KLEINSTÜCKS (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 51. 108; C. 1918. I. 1169) nicht bestätigen. Jedoch geben Blätter und Wurzeln von Wasserpflanzen, die Kolonien von *Eisenbakterien* tragen, eine deutlich Bläuung des Stärkekleisters beim Anfeuchten mit angesäuertes KJ-Lsg., was darauf zurückzuführen ist, daß das aus den Bakterien als $FeCl_2$ herausgelöste Fe die Bläuung verursacht. (*Biochem. Ztschr.* 125. 257—61. 18/12. [27/9] 1921. Linz, Biol. Anstalt und Wien, Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) OHLE.

E. C. C. Baly und I. M. Heilbron, *Die Bildung der Kohlenhydrate in den Pflanzen.* (*Wchschr. f. Brauerei* 38. 265—66. 19/11. 273—74. 26/11. 1921. — C. 1922. I. 417.) RÜHLE.

Pierre Dangeard, *Über die Bildung der Aleuronkörper im Ricinalbumin.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 995; C. 1921. III. 881.) Auch beim Ricinalbumin wird die B. der Aleuronkörper aus vacuolenartigen Gebilden durch Farbrkk. wahrscheinlich gemacht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 857—59. 7/11. [2/11.]* 1921.) ARON.

Eugène Bonnet, *Die Wirkung löslicher Bleisalze auf die Pflanzen.* Die ver-

wendeten Bleisalze, Nitrat und Acetat, werden von der Wurzelrinde aufgenommen. In den Stengeln und Blättern findet sich kein Blei. $\frac{1}{10}$ n. Lsgg. dieser Salze töten Weizen in 20 Tagen, Buchweizen in 7 Tagen, Lupinen in 4 Tagen und Balsamin in 2 Tagen. Mg-, K- und Ca-Salze wirken nicht antitoxisch. Je jünger die zu den Verss. verwendeten Pflanzen sind, desto größer ist ihre Empfindlichkeit dem Gifte gegenüber, was sich darin äußert, daß die Atmung deutlich herabgesetzt und das Wachstum der Wurzeln stark verzögert wird. Die Entw. der Stengel wird durch die Bleisalze fast völlig gehemmt. Je größer die Verd. der Salzlsgg., desto weniger Pb wird von den Wurzeln absorbiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174 488—90. 13/2.*) OHLE.

Gilbert Thomas Morgan und Evelyn Ashley Cooper, *Die baktericide Wirkung der Chinone und verwandter Verbindungen*. p-Benzochinon wird, durch ein Pergamentpapier g-trennt, mit Caseinogen, krystallisiertem Eialbumin u. Gelatine zusammengebracht. Während unter denselben Versuchsbedingungen bei Phenol schon nach 20 Stdn., 24 Stdn., bezw. 2 Minuten ein Gleichgewicht erreicht war, war dies beim Benzochinon erst nach Wochen der Fall. Ist alles Benzochinon verschwunden, so läßt sich im äth. Extrakt der was. Lsg. Chinol nachweisen, so daß anzunehmen ist, daß das Chinon mit den Proteinen reagiert. Es besteht die Möglichkeit, daß es als Peroxyd oder als Diketon auftritt. Wahrscheinlich beruht auf seiner Fähigkeit, sich mit Proteinen zu verbinden, sein starkes baktericides Vermögen, das gegen Bacillus typhosus 80—190 mal stärker ist als das von Phenol oder Chinol. Beim Aufstieg in der homologen Reihe vermindert sich das baktericide Vermögen der Chinone; Thymochinon wirkt schwächer als Thymol, bei den Phenolen, Alkoholen und Aminen steigt mit den Homologen die baktericide Kraft. Die aliphatischen Ketone, Aceton, Diacetyl, Acetylaceton wirken schwächer keimtötend als Benzochinon oder sogar Phenol oder Formaldehyd. (Biochemical Journ. 15. 587—94. [10.8.] 1921. Birmingham, Univ.) SCHMIDT.

F. d'Herelle, *Über die Antily sine bakteriellen Ursprungs*. Das Versuchsergebnis von BORDET und CIUCA (C. r. soc. de biologie 86 295; C. 1922. I. 701) wird bestätigt. Wenn man aber die dichte Ruhrbacillenkultur mit sehr wenig Bakteriophagenfl. nach 48 Stdn. unfiltriert auf eine Agarplatte bringt, entwickelt sich keine Kultur, ein Zeichen, daß der Bakteriophage sich in der Mischung entwickelt hat. Zugleich zeigt sich, daß die vorhandenen SHIGASchen Bacillen widerstandsfähig geworden sind. Im Zusammenhang mit anderen Erscheinungen, über die berichtet wird, zeigen diese Tatsachen, daß die Erklärung für den BORDET-CIUCASchen Vers. in der B. einer Substanz, welche die lytische Wrkg. des Bakteriophagen hindert, durch die angegriffenen Bakterien (vgl. D'HERELLE u. ELIAVA, C. r. soc. de biologie 85. 701; C. 1922. I. 54) zu suchen ist. (C. r. soc. de biologie 86. 360—61. 18/2.*) SPIEGEL.

Georg Wolff, *Hefegärung und Fermentforschung*. Zusammenfassende Betrachtung des gegenwärtigen Standes der Erkenntnis hierüber. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 50. 279—83. 1/12. 289—92. 15/12. 1921.) RÜHLE.

A. Urbain, *Antigenwert von Tuberkel- und Paratuberkelbacillen und einiger anderer in Eiermedium kultivierter Mikroben*. Unters an Eikulturen nach BESBEDKA von humanen, bovinen Tuberkelbacillen, Tuberkelbacillen von Vögeln und Fischen, Paratuberkelbacillen, Diphtheriebacillen und B. subtilis. Prüfung des Antigenwertes an antituberkulösem Pferdeserum und humanem Tuberkelserum. Den höchsten Antigenwert hatten humane Tuberkelbacillen. Diphtheriebacillen stehen den Vogel-tuberkulosebacillen und Paratuberkelbacillen nahe. B. subtilis hatte keinen Antigenwert. Viertägige Kulturen hatten den optimalen Antigenwert. (C. r. soc. de biologie 86. 303—9. 11/2.* Paris, Inst. PASTEUR.) LEWIN.

Besson und de Lavergne, *Über die Differenzierung von frisch aus dem Organismus isolierten Flexnerschen und Hisschen Bacillen mittels Pferdeserums, das B. Shiga agglutiniert.* Als einziges Unterscheidungsmerkmal war bisher bekannt, daß B. FLEXNER Maltose angreift, B. HISS nicht. Gegenüber Antishiga und Anti-FLEXNER-Serum verhalten sich ältere Kulturen beider Bacillen gleich. Frische Kulturen des HISSschen Bacillus nun greifen Maltose nicht an und werden von Anti-FLEXNER-Serum agglutiniert, nicht aber von Anti-Shiga-Serum. Unter gleichen Bedingungen greift B. FLEXNER Maltose lebhaft an, wird von Anti-FLEXNER- und Anti-Shiga-Serum agglutiniert. (C. r. soc. de biologie 86. 323—24. 11/2*. Val de Grâce.)
LEWIN.

3. Tierchemie.

Gabriel Bertrand und R. Vladesco, *Über die Variationen im Zinkgehalt des Organismus des Kaninchens während des Wachstums.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 54; C. 1921. III. 1038.) Unterss. an jungen Kaninchen eines Wurfs, die im Laboratorium groß gezogen wurden, bestätigt, daß der Zn-Gehalt des Körpers bei der Geburt hoch ist, dann während der Säugeperiode absinkt, genau wie der Fe-Gehalt, und nach dem Absetzen, vom 25. Lebenstage ab, steil ansteigt, so daß er bei Tieren im Alter von 6 Wochen erheblich höher ist als bei der Geburt. Vff. schließen hieraus auf eine physiologische Rolle des Zn, von dem, ebenso wie vom Fe, das junge Säugetier einen Vorrat mitbekommt. Dieser wird während der Säugeperiode z. T. aufgebraucht, weil die Milch keine genügenden Zn-Mengen liefert, und dann sofort ergänzt, sobald in der pflanzlichen Nahrung genügend Zn zur Verfügung steht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 915—17. 20/10. [22/7.] 1921.)
ARON.

Albert Corvin, *Befund von Bernsteinsäure im Cysteninhalte eines Glioms.* Im Inhalt eines cystisch degenerierten Glioms konnte mit Hilfe der NEUBERG'schen Pyrrolrk. Bernsteinsäure nachgewiesen werden. (Wien. klin. Wchschr. 35. 178—79. 23/2. Wien, III. Med. Univ.-Klin.)
BOBINSKI.

Mitsumaru Tsujimoto und Yoshiyuki Toyama, *Über die unverseifbaren Bestandteile (höheren Alkohole) der Haifisch- und Rochenleberöle. I.* Das Unverseifbare des Kagurazameöls aus der Leber von *Hexanchus corinus* JORDAN und GILBERT. Kennzahlen des Öls: D_{20}^{15} 0,9146; SZ. 0,49; VZ. 163,0; Jodzahl (WIJS) 124,5; Brechungszahl bei 20° 1,4740; Hehnerzahl 97,70; Unverseifbares 15,24%; Glycerin 5,43%; SZ. der Fettsäuren 192,5; Polybromidzahl der Fettsäuren 26,30%. Das Öl enthält kein Squalen. Das Unverseifbare wurde aus dem mit alkob. KOH verseiften Öl durch Extraktion mit Ä. gewonnen. Es ist dunkelgelb, bei gewöhnlicher Temp. butterartig, in der Hitze eine rötlichbraune Fl. F. 32,5—35°; Jodzahl 73,7; VZ. des Acetylprod. 258,8; Cholesterin 1,5%. Es wurde durch Aceton in einen kristallinischen und einen fl. Teil geteilt. Der erstere lieferte nach der Reinigung einen gesätt. Alkohol, $C_{20}H_{42}O_2$, der *Batylalkohol* genannt wurde. F. 69°. Rechteckige Blättchen. Die VZ. des Acetylierungsprod. stimmte mit 260° auf $C_{21}H_{42}O(OCH_2CO)_2$. — Der fl. Teil des Unverseifbaren wurde acetyliert, dann bei 234—256° und 5 mm destilliert. Durch Fraktionierung wurde schließlich eine Fraktion mit dem K_p 242°, der VZ. 263 u. der Jodzahl 64,8 erhalten, die einen Alkohol, $C_{20}H_{40}O_2$, lieferte, der *Selachylalkohol* genannt wurde. Jodzahl (gef.) 78,9; D_{20}^{15} 0,9206; n_D^{15} 1,4690. Nimmt bei der Hydrierung 2 H auf und liefert Batylalkohol. — Diese beiden neuen Alkohole sind allgemeine Bestandteile der verschiedenen Arten der Haifisch- und Rochenleberöle u. sind die Hauptbestandteile des Unverseifbaren des *Higezunozame-*, *Ondenzame-*, *Yamatoshibire ei-*, *Owstonginzame-* u. *Mitsukuriginzameöls*, neben Squalen finden sie sich im *Kimbeizame-* u. *Yonachizameöl*. Der Hauptbestandteil des *Rabukazameöls* ist anscheinend

ein anderer Alkohol, der des Unverseifbaren des *Doran eiöls* Cholesterin. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 29. 27—29. 24/1. 35—37. 31/1. 43—45. 7/2. 1922. [10/9. 1921.] Tokio, Kaiserl. Anst. für Chem. Technol.) FON.

M. Goldschmidt, *Die Lipotide der Linse*. Die früheren Unterss. über Lipoidgehalt der *Augenlinse* sind meist nicht maßgebend, da die benutzte Extraktion mit Ä. allein nicht alle Lipotide liefert. Vf. zog nacheinander mit A., PAe., Aceton u. Bzl. aus, u. es konnte die ursprünglich in k. A. l. Fraktion durch h. A. in eine jetzt in keinem der Lipoidlösungsmittel mehr l. Substanz und ein Gemenge von Cholesterin und einem Phosphatid zerlegt werden. Es wird die Verschiebung in den Mengenverhältnissen der Gesamtlipotide und der einzelnen Fraktionen in den verschiedenen Lebensaltern festgestellt. Sie erhellen aus folgender, auf vakuumtrockenes Material bezogener Tabelle:

Alter	In k. und h. A. nicht l.	Cholesterin	Phosphatid	Gesamt- cholesterin
0—1	—	—	0,41%	1,71%
1—10	1,25%	0,49%	3,13 "	0,83 "
10—20	1,51 "	0,32 "	4,77 "	0,52 "
20—30	1,86 "	0,64 "	4,13 "	0,74 "
40—50	1,54 "	0,59 "	3,6 "	0,89 "
60—70	1,47 "	0,43 "	3,01 "	1,06 "
70—75	1,88 "	0,74 "	4,43 "	1,3 "

(Biochem. Ztschr. 127. 210—13. 28/2. 1922. [1/11. 1921.] Leipzig, Univ.-Augen-
klinik.) SPIEGEL.

Winfred Mary Clifford, *Über das Vorkommen von Carnosin im Tierreiche*. Zum quantitativen Nachw. des Carnosins wird die colorimetrische Best. nach CLIFFORD (Biochemical Journ. 15. 400; C. 1921. IV. 1257) benutzt. Zur Kontrolle diente noch die vom Vf. beschriebene Präzipitierungsmethode, besonders, da es sich ergab, daß die Farbrk. durch Ggw. einer hemmenden Substanz ausblieb. Negative Carnosinrk. kann auch bedingt sein durch Fäulnis. Carnosin ist ein konstanter Bestandteil des Muskels, und zwar ist dieses Dipeptid in gleicher Weise in roten und weißen *Muskeln* vertreten. Nur in den Muskeln der Invertebraten findet sich kein Carnosin. Bei den Fischen zeigt sich das merkwürdige Verb., daß das V. von Carnosin in den Muskeln der Teleostier konform geht mit der morphologischen Klassifizierung, so zwar, daß bei den Anacanthinen (Gadus, Pretta, Pleuronectes, Solea) kein Carnosin vorhommt, während es zu finden ist bei den Acanthopteren (Seomber, Mugil, Mullus) und den Physostomen (Barbus, Anguilla, Clapea, Salmo usw.). Amphibien und Reptilien scheinen durchgehend Carnosin aufzuweisen. Die Vögel weisen wie die Fische eine Carnosin entbehrende Gruppe auf (Finken, Eulen). Bei den Mammaliern ist mit absol. Sicherheit das V. von Carnosin durchgängig nachzuweisen. Wegen seiner weiten Verbreitung und des zuweilen reichlichen V. des Carnosins ist diesem Dipeptid eine wichtige Funktion zuzuschreiben. Aus der Verteilung im Tierreiche gelangt Vf. allerdings in dieser Richtung nicht zu bestimmten Schlüssen. Mit der Muskelätigkeit selbst scheint es nicht zusammenzuhängen, da z. B. weiße und rote Muskeln keinen Unterschied im Carnosingehalt zeigen, das sehr tätige Herz im Gegensatz zur Skelettmuskulatur relativ arm an Carnosin ist. Mit den Oxydationsvorgängen im Muskel steht es also nicht in Zusammenhang. Auch eine Beziehung zum Stoffwechsel ließ sich aus der Verteilung im Tierreiche nicht herauslesen. Carnosin wird im Stoffwechsel weder durch Pepsin noch durch Trypsin gespalten, wohl aber durch Erepsin. Es ist ein Energiespender, und man kann im Gegensatz zur herkömmlichen Meinung annehmen, daß Fleischextrakt mit 7—11% Carnosin nicht ohne Nährwert ist.

(Biochemical Journ. 15. 725—35. [4/11.] 1921. Kensington, Kings College for Women.)
LEWIN.

Hans Przibram, *Die Ausfärbung der Puppencocone gewisser Schmetterlinge (Eriogaster, Saturnia) eine typische Dopareaktion.* (Vgl. PRZIBRAM, DEMBOWSKI u. BRECHER, Arch. f. Entwicklungsmech. d. Organismen 48. 140; C. 1922. I. 55.) Es wird unter Bestätigung der Beobachtungen von DEWITZ über das Verb. des Coconchromogens bei genannten Arten nachgewiesen, daß dieses Chromogen im Gegensatz zu dem des Puppenblutes nur wenig Tyrosin, sondern hauptsächlich 3,4-Dioxyphenylalanin (Dopa) enthält, wodurch jene Beobachtungen ihre Erklärung finden. (Biochem. Ztschr. 127. 286—92. 28/2. 1922. [12/11. 1921.] Wien, Biol. Versuchsanst. der Akad. d. Wiss.)
SPIEGEL.

Hans Eppinger, *Zur Chemie der amyloiden Entartung.* Die M., die in einem Falle in Form eines Tumors eingelagert war und histologisch die Eigenschaften des „Amyloids“ aufwies, ist wahrscheinlich ein Eiweißkörper, frei von P und S. Die durch hydrolytische Spaltung gewonnenen Aminosäurefraktionen (VAN SLYKE) lassen auffallend hohen Tyrosingehalt bei Fehlen von Cystin u. Histidin erkennen. Die Substanz ist reich an Diaminosäuren, daher von ziemlich basischem Charakter, scheint Purine, aber keine Kohlenhydrate zu enthalten. (Biochem. Ztschr. 127. 107 bis 111. 28/2. 1922. [3/10. 1921.] Wien.)
SPIEGEL.

E. F. Terroine und H. Barthélemy, *Zusammensetzung des Eis des braunen Frosches (Rana fusca) zur Legezeit.* Die aus den Ovarien kurz vor der spontanen Ausstoßung gesammelten Eier zeigen sehr konstant folgende Zus. W.: 59,3%; Proteine (berechnet aus dem Gesamt-N) 27,9%; Fette 8,57%; Cholesterin 0,62%; Unverseifbares 1,68%. Vergleicht man diese Zahlen mit denen der Eier der Seidenraupe und der Forelle, so findet man eine auffallende Ähnlichkeit der Zus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 611—13. 10/10.* 1921.)
SCHMIDT.

4. Tierphysiologie.

Charles Robert Harington, *Notiz über die Physiologie des Schiffbohrwurms (Teredo Norvegica).* Da vor allem die freischwimmenden Larven von Teredo dem Holz schädlich werden, untersuchte Vf., wie weit die Larven eine Chemotaxis dem Holz gegenüber haben. Es zeigte sich, daß äth. alkoh. Extrakte von Sägespänen deutlich chemotaktisch wirken. Von sonst geprüften Substanzen war Apfelsäure am meisten chemotaktisch. — Durch Verdauungsvers. mit der Lebersubstanz von Teredo wollte Vf. prüfen, wie weit das angebohrte Holz als Nahrung für dieses Tier in Frage kommt. Vers. in vitro mit Sägemehl ergaben das Auftreten von Glucose, das nur auf die enzymatische Spaltung vom Holz zu beziehen ist. Wahrscheinlich enthält Teredo ein Ferment, das in Ggw. von Cof fermenten im Holz Hemicellulosen hydrolysiert. (Biochemical Journ. 15. 736—41. [25/11.] 1921. Plymouth, Lab. of the Marine Biol. Association.)
LEWIN.

W. Biedermann, *Über die Wirkung von Pepsin und Trypsin auf Diastase.* Pepsin schwächt bei richtigem Säuregrade Speicheldiastase fortschreitend und zerstört schließlich ihre Wirksamkeit vollständig. Dagegen ist Trypsin ohne jeden Einfluß. Im letzten Falle geben die Lsgg. auch nach wie vor alle charakteristischen Fällungsreakt. der „Speichelalbumose“. (Biochem. Ztschr. 127. 38—46. 28/2. 1922. [3/9. 1921.] Jena, Physiol. Inst. der Univ.)
SPIEGEL.

E. Newton Harvey, *Untersuchungen über Bioluminescenz. XIV. Die Spezifität von Luciferin und Luciferase.* (Vgl. Journ. Franklin Inst. 192. 110; C 1921. III. 1134.) Unter 16 Gruppen von Leuchtorganismen konnte nur in vier (Feuerfliege, Pholas, Ostracoden und Odontosyllis) die Luciferin-Luciferasereak. nachgewiesen werden. Bei vielen mag dies in der geringen Menge Leuchtsubstanz begründet sein. Bei anderen, wo solche reichlich vorhanden ist und das Ausbleiben der Reak.

auch nicht durch V. von Luciferin und Luciferase in äquivalenten Mengen bedingt zu sein scheint, fehlen diese Substanzen vielleicht. Es kann aber auch das Ausbleiben durch den spezifischen Charakter beider Stoffe bedingt sein, denn Luciferin einer Form kann durch die Luciferase einer anderen oder umgekehrt nur zum Leuchten gebracht werden, wenn beide nahe verwandt sind. (Journ. Gen. Physiol. 4. 285—95. 20/1. 1922. [15/10. 1921.] Princeton, Princeton Univ. Washington [D. C.] CARNEGIE Inst.) SPIEGEL.

Fauré Frémiot und Du Vivier de Streel, *Chemische Zusammensetzung des Eies und der Kaulquappe von Rana temporaria*. Wie DRAGOIU und FRÉMIOT gezeigt haben, kann eine Kaulquappe besonders die ersten Tage nach dem Ausschlüpfen sich ohne Nahrungszufuhr weiter entwickeln. Bestimmt man nun quantitativ die chemische Zus. des Froscheies, wenn es im Ovarium gereift ist, und der Kaulquappe gleich nach dem Ausschlüpfen, so findet man eine Gewichtszunahme um 0,725 mg, während das Trockengewicht sich um 0,300 mg vermindert hat. Dieser Verlust wird zu 41% vom Glykogen, zu 27% von den Gesamtlipoiden getragen. Entwickelt sich die Kaulquappe ohne Nahrungszufuhr, so beträgt die Gewichtszunahme 14 mg, der Verlust an Trockensubstanz 0,425 mg, Glykogen ist fast ganz verschwunden, die Fette stark vermindert. Das Vitellin ist ebenfalls verschwunden. Vf. betrachten die Entw. der Kaulquappe als ein richtiges Wachstum und nennen es „autotroph“. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 613—17. 10/10.* 1921.) SCHMIDT.

Thorburn Brailsford Robertson, *Experimentaluntersuchungen über Zellvermehrung. I. Die Vermehrung abgesonderter Infusorien*. Isoliert man aus Kulturen verschiedenen Alters einzelne Infusorien von Euehlys farcimien Ehr., so vermindert sich mit zunehmendem Alter der Stammkultur die Geschwindigkeit der Fortpflanzung zuerst sehr schnell und dann langsamer. Diese Verlangsamung ist bedingt durch einen relativen Mangel an Nahrung. Impft man den Heuinfus, der als Nährlg. benutzt wird, mit Bakterien, so wird die Vermehrung der Infusorien von neuem angeregt und die Periode ihrer Verlangsamung hinausgeschoben, aber nicht aufgehoben. Filtriert man einen geimpften Heuinfus durch BERKEFELDSche Filter, so daß er bakterienfrei ist, wenn Infusorien in ihn ausgesetzt werden, so bleibt diese anreizende Wrkg. erhalten, auch wenn er bis zum Kochen oder 90 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Vf. glaubt daher, daß sich in dem Heuinfus eine l., nicht flüchtige, thermostabile Substanz befindet, die von dem Vorhandensein von Bakterien abhängig ist und die er vorläufig als „X-Substanz“ bezeichnet. — Erhitzt man Kulturen mit einzelnen Infusorien auf 30°, so findet keine Vermehrung statt, vielmehr sterben fast alle Tiere. Größere Kulturen dagegen ertragen auch beträchtlich höhere Tempp. längere Zeit, so daß die Tiere gegenseitig einen Schutz auszuüben scheinen. — Beobachtet man die Schnelligkeit der Vermehrung kurvenmäßig, so hat die Kurve den Charakter autokatalytischer Rkk., wie sie schon häufig für das Wachstum von Zellen ermittelt worden ist. (Biochemical Journ. 15. 595 bis 611. [11/8.] 1921. Adelaide [Südastralien], Dep. of Physiol. and Biochem. of the Univ.) SCHMIDT.

Thorburn Brailsford Robertson, *Experimentaluntersuchungen über Zellvermehrung. II. Der Einfluß gegenseitiger Nähe auf die Schnelligkeit der Vermehrung und die Bedeutung der „X-Substanz“ in mit Bakterien geimpften Infusen, die die Infusorien zur Vermehrung anreizt*. (L. vgl. Biochemical Journ. 15. 595; vorst. Ref.) Setzt man in einen Tropfen Nährlg. 2 Infusorien, so findet man nach 24 Stdn. darin nicht die doppelte, sondern die 4-, 6- oder 8-fache Zahl der Tierchen wie in der Kultur mit ursprünglich nur einem. Diese stärkere Vermehrung ist nicht durch die Menge der vorhandenen Nahrung, auch nicht durch die Konjugation der beiden Individuen bedingt. Dagegen müssen in dem Heuinfus Bakterien vor-

handen gewesen sein, sie können durch Filtration durch BERKEFELDSche Filter entfernt worden sein. 90 Minuten langes Erhitzen auf dem Wasserbad ist ohne Einw. Da aber ein Infusorium sich unter dem Einfluß der „X Substanz“ nicht so schnell vermehrt wie zwei, nimmt Vf. an, daß von den Tieren unter dem Einfluß der „X-Substanz“ eine das Wachstum fördernde Substanz gebildet wird. (Biochemical Journ. 15. 612—19. [11/8] 1921. Adelaide [Südastralien], Dep. of Physiol. and Biochem. of the Univ.) SCHMIDT.

Eduard Uhlenhuth, *Die Wirkung von Jod und Jodothyrim auf die Larven von Salamandern*. IV. *Die Bedeutung des Jods bei der Hemmung der Metamorphose von thymusgefütterten Salamandern*. In früheren Mitteilungen hat Vf. gezeigt, daß die Fütterung mit Thymusdrüse bei Salamanderlarven die Metamorphose und das Wachstum verzögert oder ganz verhindert, daß diese Hemmung aber nicht durch spezifisch hemmende Substanzen bedingt ist, sondern durch Mangel an gewissen notwendigen, vielleicht an Jod. Indessen fand sich neuerdings, daß anorganisches J, selbst in übergroßen Mengen, weder das Wachstum noch die Metamorphose der Larven zu beschleunigen vermag. Es werden Versuchsreihen angeführt, aus denen hervorgeht, daß jedenfalls Mangel an anorganischem J nicht mit der hemmenden Wrkg. der Thymus zusammenhängt. (Journ. Gen. Physiol. 4. 319—20. 20.1. 1922. [2/11. 1921.] ROCKEFELLER Inst. f. med. research.) SPIEGEL.

Eduard Uhlenhuth, *Einfluß der Verfütterung des Hypophysenvorderlappens auf die Größe von Ambystoma tigrinum*. (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 3. 347; C. 1921. I. 796.) Die früheren Ergebnisse wurden im Vergleiche mit Tieren, die mit Regenwürmern gefüttert wurden, bestätigt. Durch Fütterung mit Leber kann das Wachstum zwar ebenso beschleunigt werden; es hört aber dann früher auf als bei Vorderlappenfütterung. (Journ. Gen. Physiol. 4. 321—30. 20/1. 1922. [19/11. 1921.] ROCKEFELLER Inst. f. med. research.) SPIEGEL.

Thomas B. Osborne und Lafayette B. Mendel, *Fütterungsversuche mit Gemischen von Nahrungsmitteln in ungewöhnlichen Verhältnissen*. Vf. ist es schon früher gelungen, Ratten aufzuziehen bei einer Nahrung, die nur ganz geringe Mengen Fett, 0,3%, oder nur ganz geringe Mengen Kohlenhydrate enthält. Aber auch wenn sowohl Fette wie Kohlenhydrate fehlen, wenn die Nahrung zu 90% aus Proteinen, zu 5% aus anorganischen Salzen und aus Vitaminen in Form täglicher kleiner Dosen von getrocknetem Alfalfa und Brauereihefe besteht, haben sich die Tiere in n. Weise und Geschwindigkeit weiter entwickelt. (Proc. National Acad. Sc. Washington 7. 157—62. Juni. [26/4.] 1921. YALE-UNIV.) SCHMIDT.

Paul Grabley, *Über das Für und Wider der Mineralstoffütterung und ihren Einfluß auf Milch- und Fettproduktion*. Die landläufige physiologische Auffassung, daß der Oxydationsvorgang im tierischen Körper Anfang und Ende des Lebensvorganges darstelle, ist auf Grund der neueren elektrochemischen u. physikalischen Kenntnisse über alle Lebensabläufe unhaltbar geworden. Der Lebensvorgang ist mit der Wärmetheorie nicht erklärt (vgl. Ztschr. f. physik. diätet. Therapie 1921. Nr. 25). Jeder lebende Zellstaat ist als eine elektrische Zentrale aufzufassen, in der durch fortgesetzte Elektrolyse des Kreislaufs Energien entwickelt werden; Träger dieses Vorganges sind die verschiedenartigen Mineralsalze u. die Körperfl. Die Zus. und Konz. dieser Salzlg. ist für jede Tiergattung verschieden. Ihre günstige, d. h. die optimale Isotonie bedeutet für das Tier Leben und Gesundheit. Einige Fütterungsvers., die den Wert der Mineralsalzütterung erkennen lassen, werden erörtert. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 50. 293—95. 15/12. 1921. Rittergut Saarow [Mark], Vers.-Stat. Eibenhof.) RÜHE.

J. Leimdörfer, *Öle und Fette als Nahrungsmittel*. Der Calorienwert der Fette ist nicht ohne weiteres für die Beurteilung der Nahrungsmittel ausschlaggebend

Dabei spielen die *Vitamine* eine große Rolle. Es folgt eine Erläuterung der Wrkg. und des Nutzens der Vitamine und die Forderung, künstlichen Speisefetten die Vitamine zu erhalten. (Seifensieder-Ztg. 49. 97—99. 9/2. 1922. [31/12. 1921.]) FON.

Sylvester Solomon Zilva und Masataro Miura, *Die quantitative Bestimmung des fettlöslichen Faktors*. Um das fettlösliche Vitamin quantitativ zu bestimmen, gibt man Ratten, die durchschnittlich 50—69 g wiegen, 3—4 Wochen eine gut gereinigte Grundkost. Dabei hören die meisten Tiere schon nach 10—15 Tagen auf, zu wachsen. Man fügt nun zu dieser Nahrung genau abgewogene Menge des zu untersuchenden Prod. und bestimmt, bei welcher Menge die Tiere eben noch wachsen. Es zeigte sich, daß Lebertran besonders wirksam ist. (Biochemical Journ. 15. 654—59. [28.9.] 1921. LISTER-Inst) SCHMIDT.

Ubaldo Sammartino, *Über die Bedeutung des Milieus beim Studium der Katalase*. I. Mitteilung. Bei Verss., die den Einfluß von Vitaminen auf die Wirksamkeit der Katalase zeigen sollten, stellte sich heraus, daß dieselbe in hohem Maße von der [H] abhängig ist. Die Verss. wurden in SCHIFFSchen Azotometern unter Hg-Verschluß ausgeführt. Eine direkte Berührung der Reaktionsfl. mit dem Hg muß vermieden werden, da sich an der Grenzschicht gelbes *Quecksilberoxyd* bildet, das den Ablauf der Rk. stört. Durch Zwischenschalten einer Chloroformschicht läßt sich diese Fehlerquelle ausschalten. In sauren Lsgg. ist die O₂-Entw. sehr schwach, während bei großem p_H eine äußerst lebhaft Zers. des H₂O₂ stattfindet. (Biochem. Ztschr. 126. 179—88. 15/2. 1922. [22/10. 1921.] Wien, LUDWIG SPIEGLER-Stiftung.) OHLE.

Sigmund Fränkel und Joseph Hager, *Über Vitamine*. II. Mitteilung. *Über die Gärungsbeschleunigung durch Extrakte tierischer Organe*. (I. Biochem. Ztschr. 112. 203; C. 1921. I. 376.) Die Organe wurden nach Reinigung von Blut und anhaftendem Fett mit ca. 80%ig. A. erschöpfend extrahiert, der im Vakuum stark eingeeugte Extrakt zur Entfernung von Fett mit Ä. ausgeschüttelt und nach Verdunstung der Reste von A. und Ä. auf 50 ccm aufgefüllt. Die Verss. wurden mit 10%₀ig. Hefeaufschlemmung, 10%₀ig. Rohrzuckerlsg. und 1 ccm Extrakt ausgeführt. Die nach 3-stdg. Versuchsdauer entwickelten CO₂-Mengen, bezogen auf das in der gleichen Zeit in der Kontrolle entbundene CO₂-Vol. als Einbeit, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, und zwar 1. für 0,1 g Extraktstoff und 2. für 100 g Ausgangsmaterial berechnet.

Organsubstanz	I	II	Organsubstanz	I	II
Glandula pituitariae pars ant. (trocken)	1,87	92,18	Nebennierenmark	8,20	97,25
Glandula pituitariae pars post. (trocken)	1,94	106,4	Großhirn (weiß)	8,33	162,7
Schweinsmusk.	3,72	61,73	Thymusdrüse	9,07	70,67
Eiweiß (Hühner-)	3,83	30,09	Knorpel	9,20	54,69
Ovarien	5,42	42,25	Eidotter	9,28	40,14
Pankreas	6,03	53,57	Nebennierenrinde	9,62	85,31
Leber	6,54	119,2	Dickdarmschleimhaut	9,66	104,0
Kalbsbries	6,87	107,5	Lymphdrüse	9,68	174,5
Schilddrüse	7,02	55,28	Rindemuskel	9,87	139,0
Knochen	7,41	10,39	Labmagen	10,09	65,78
Nierenrinde	7,47	112,0	Großhirn (grau)	10,22	168,6
Hoden	7,56	90,33	Lunge	10,66	86,35
Herzmuskel	7,71	140,7	Kleinhirn (weiß)	10,62	186,5
Rückenmark	8,17	83,41	Nierenmark	14,36	211,5
Rindsbaut	8,17	52,49	Dünndarmschleimbaut	14,88	122,8
			Kleinhirn (grau)	22,39	408,9
			Knochenmark	—	—

(Biochem. Ztschr. 126. 189—226. 15/2. 1922. [19/7. 1921.] Wien, LUDWIG SPIEGLER-Stiftung.)

Sigmund Fränkel und Albert Scharf, Über Vitamine. III. Mitteilung. Über gärungsbeschleunigende Extrakte aus Pflanzen und über die Wirkung von Cholin und Aminoäthylalkohol auf die Gärung. (II. Biochem. Ztschr. 126. 189; vorst. Ref.) Vf. unterziehen die bekannten Gemüsearten einer systematischen Durchprüfung mit der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Methodik. *Hülsenfrüchte* u. *Wurzelgemüse* liefern im allgemeinen schwach wirksame Extrakte, *Blattgemüse* dagegen stark wirksame, die jedoch von den *Laucharten* noch beträchtlich übertroffen werden. Ihre auf 0,1 g Extraktstoff bezogene Leistung bleibt indessen hinter dem *Hefeextrakt* zurück. *Eidotter* gibt den gleichen Wert, der nur von *Sellerie*, und zwar bedeutend überholt wird. Am schwächsten sind die Extrakte aus weißem und dunklem *Mehl*. *Kohl*, *Kraut* und *Spinat* beschleunigen den Gärakt nahezu gleich und viel stärker als *gelbe Rüben*, woraus hervorgeht, daß der gelbe Farbstoff nichts mit der wirksamen Substanz zu tun hat. Auch *gebrannter Kaffee* besitzt eine deutliche Wirksamkeit, während *ungebrannter und Coffein* keine Veränderung der Gärungsgeschwindigkeit hervorrufen. — *Cholin* und *Cholamin* wirken hemmend. (Biochem. Ztschr. 126. 227—64. 15/2. 1922. [19/7. 1921.] Wien, LUDWIG SPIEGLER-Stiftung.)

Sigmund Fränkel und Albert Scharf, Über Vitamine. IV. Mitteilung. Versuche über die Adsorption der Vitamine. (III. Biochem. Ztschr. 126. 227; vorst. Ref.) Das nach der Mitteilung I. (vorvorst. Ref.) geschilderte Methode hergestellte *Vitamin aus Hefeextrakt* wird von *Fullererde* teilweise, von *Kaolin* völlig adsorbiert, nicht dagegen von $Al(OH)_3$, woraus Vf. den Schluß ziehen, daß das Vitamin basischer Natur ist. (Biochem. Ztschr. 126. 265—68. 15/2. 1922. [19/7. 1921.] Wien, LUDWIG SPIEGLER-Stiftung.)

Sigmund Fränkel und Albert Scharf, Über Vitamine. V. Mitteilung. Weitere Versuche über die Chemie der Vitamine. (IV. Biochem. Ztschr. 126. 265; vorst. Ref.) Eine wss. Lsg. von Reiskleieextrakt (*Oryza* der Gesellschaft für chemische Industrie, Basel) wurde nach Reinigung mit Bleiacetat mit alkoh. Sublimatlg. behandelt, wobei die wirksame Substanz ausfällt, während das Filtrat nach Entfernung des Hg eine starke Hemmung der Hefegärung bewirkt. Aus dem HgCl₂-Nd. ließ sich nach seiner Zerlegung mit H₂S u. sorgfältiger Reinigung außer *Cholin*, das als *Chloroplatinat* isoliert wurde, ein *Kohlhydrat* gewinnen, das erst nach Kochen mit verd. HCl FEHLINGSche Lsg. reduziert, mit α -Naphthol und konz. H₂SO₄ die Rk. von MOLISCH, aber nicht die Orcinrk. auf Pentosen zeigte und nach der Hydrolyse mit *p-Nitrophenylhydrazin* beim Erwärmen einen nicht krystallisierten Nd. gab. Vf. halten die Substanz für eine *Hexose*, die aber kein integrierender Bestandteil des Vitamins ist. — Auch aus Hefe, die bei 35° und 15 mm bis zum halben Gewicht getrocknet worden war, konnte *Cholin* gewonnen werden. Das Filtrat vom Cholinchloroplatinat wurde mit H₂S vom Pt und wie üblich von HCl befreit, in Vacuo und im H₂-Strom eingeengt, von unwirksamen Krystallen filtriert und mit A. versetzt, wobei sie eine geringe Menge einer ebenfalls unwirksamen Substanz ausschied. Der nach dem Verdunsten der Lösungsmittel zurückbleibende Syrup war stark akt. Aus seiner wss. Lsg. wurde die wirksame Substanz mit HgCl₂ abgeschieden. Der Nd. enthielt 4,75% N und gab keine Kohlenhydratk. Die Annahme einer glucosidischen Struktur des Vitamins ist daher fallen zu lassen. (Biochem. Ztschr. 126. 269—80. 15/2. 1922. [19/7. 1921.] Wien, LUDWIG SPIEGLER-Stiftung.)

A. D. Waller und G. de Decker, Vergleichende Betrachtung über den Verbrauch beim Marschieren A) nach dem respiratorischen Quotienten, B) nach der Kohlensäure allein. (Vgl. C. r. soc. de biologie 84. 910; C. 1921. III. 671.) In Fall B wird

CO₂ mit 5,333 multipliziert, um die Calorien zu berechnen. A nach Verss. von LANGLOIS am gleichen Objekt. Ruhewerte sind bei A und B gleich, Mittelwerte für Marschieren bei A 15,8-3,4 = 12,8, bei B 16,8-3,4 = 13,4 Calorien pro Sek. Auf Kgm berechnet bei horizontalem Weg A 0,1428, B 0,1543 ccm CO₂. (C. r. soc. de biologie 85. 853-54. 12/11.* 1921.)

MÜLLER.

James Argyll Campbell und Thomas Arthur Webster, *Tag- und Nachturin bei vollkommener Ruhe, Laboratoriumsbeschäftigung und leichter Muskularbeit und Sauerstoffverabreichung*. Nachdem bei einer gesunden männlichen Person 6 Monate hindurch der Stoffwechsel, besonders die N-Ausscheidung im Urin beobachtet worden war, wurde in fünftägigen Perioden bei vollkommener Ruhe, bei leichter Laboratoriumsbeschäftigung und bei 5-stdg. Muskularbeit, 13500 kgm pro Stde., die Ausscheidung im Urin für Tag u. Nacht bestimmt. W. und Chloride werden im gleichen Verhältnis während der Nacht weniger ausgeschieden als am Tage, Gesamt-N ebenfalls, und zwar Kreatinin, Harnstoff, Harnsäure und Aminosäuren, während NH₃ während der Nacht stieg. Die saure Rk. des Urins war unter allen Versuchsbedingungen am Tage schwächer, körperliche Arbeit verstärkte den Unterschied. Während S gleichmäßig verteilt ausgeschieden wurde, hatte P einen Höhepunkt in der Nacht. Ca wurde am Tage in größerer Menge ausgeschieden, Mg gleichmäßig Tag und Nacht. — Durch O₂-Gabe wurden diese Verhältnisse nicht beeinflußt. (Biochemical Journ. 15. 660-64. [26/10.] 1921. Hampstead, Nat. Inst. for Med. Research.)

SCHMIDT.

Katharine Blunt, Alta Nelson und Harriet Curry Oleson, *Der Grundumsatz untergewichtiger Kinder*. Der Grundumsatz untergewichtiger Kinder ist in der Regel höher als der n., unter Umständen beträgt die Stoffwechselsteigerung 40%. Zwischen dem Grad der Untergewichtigkeit und der Erhöhung des Umsatzes bestehen keine direkten Beziehungen. (Journ. Biol. Chem. 49. 247-63. November [12/9.] 1921. Chicago, Univ. of Chicago.)

ARON.

O. Rolly, *Der respiratorische Gaswechsel bei Gesunden und Kranken*. II. *Hat eine vorangegangene einseitige Ernährung eine Einwirkung auf den Stoffwechsel im Nüchtern- und Hungerzustand?* (I. vgl. Ztschr. f. d. ges. experim. Medizin 12. 143.) Hundeverss., 16 Tage Hunger, nur W., dann Fütterung mit einseitiger Kost: 500 g Fleisch 86 Tage, dann wieder 16 Tage Hunger, 66 Tage 750 g fettfreies Fleisch, 18 Tage Hunger, 13 Tage 200 g Reis mit 150 g Zucker. Nüchtern-Ruhevers. 24 Stdn. nach der letzten Mahlzeit (I.). Dasselbe nach 16 Hungertagen mit 400 g Reis, wieder Hunger (II.).

Hund Periode	Körpergewicht	Pro Min. und kg Respir.			
		O ₂ Verbrauch	CO ₂ -B.	Quotient	
I. (Mittelwerte)	Hunger nach gemischter Kost	19,7	5,873	4,207	0,716
	Fleisch	21,1	5,746	4,277	0,740
	Hunger Fleisch	18,35	5,972	4,446	0,744
	Fleisch	18,0	6,192	4,732	0,763
	Hunger	18,1	5,417	3,908	0,716
II.	Nüchtern bei gemischter Kost	18,8	7,543	5,564	0,737
	Hunger nach gemischter Kost	15,6	7,535	5,668	0,751
	Nüchtern bei Reis	14,45	5,935	5,845	0,975
	Hunger nach Reis	13,2	6,621	5,074	0,767

Im Nüchternzustand nähert sich der respiratorische Quotient bei einseitiger Eiweiß-, Kohlehydrat- oder Fettnahrung dem entsprechenden theoretischen Quo-

tienten. Im Hungerzustand ist er dagegen unbeeinflusst durch die vorhergegangene Kost. Einfluß der einseitigen Kost auf den Stoffwechsel und Abbau von Körpersubstanz ist nicht vorhanden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 26. 69—79. 20/1. 1922. [26/10. 1921.] Leipzig.)

MÜLLER.

N. R. Blatherwick, *Beobachtungen über Blutfett bei Diabetes*. Bei leichtem und mäßig starkem Diabetes werden genügend große Mengen von Fett ausgenutzt, da der Blutfettspiegel konstant bleibt und keine Acetonkörper im Urin auftreten. (Journ. Biol. Chem. 49. 193—98. November [30/8.] 1921. Santa Barbara, Cottage Hospital.)

ARON.

Gustav Embden, *Über die Wege des Kohlenhydratabbaus im Tierkörper*. Zusammenfassende Abhandlung über den intravitale Abbau der Kohlenhydrate. (Klin. Wchschr. 1. 401—03. 25/2. Frankfurt a. M.)

BORINSKI.

H. Elias und St. Weiß, *Über die Rolle der Säure im Kohlenhydratstoffwechsel*. V. Mitteil. *Säure und Alkali in ihrer Wirkung auf den Kohlenhydratstoffwechsel der Hefezelle*. (IV. vgl. ELIAS u. SAMMARTINO, Biochem. Ztschr. 117. 10; C. 1921. III. 367.) Nach den bisherigen Unterss. kann die Wrkg. von Säure auf den Kohlenhydratstoffwechsel entweder durch direkte Zellwrkg. bedingt sein oder durch Übererregbarkeit der Nervenendigungen oder durch Aktivierung von Adrenalinresten. Um die Zulässigkeit der ersten Erklärung zu prüfen, sollen Verss. an glykogenhaltigen Zellen dienen, die weder Nervenendigungen tragen noch mit Adrenalin in Berührung gekommen sind. Hierzu scheinen Froscheier und Hefezellen geeignet. Vorliegende Mitteilung berichtet über Verss. mit letzteren. Sie führten zu folgenden Ergebnissen: Hefezellen zeigen in sauren Medien keine regelmäßigen Veränderungen des Glykogengehaltes. In alkal. Lsgg. von geringen Konz. reichern sie sich mit Glykogen an, bei höheren Konz. entstehen hier noch größere Glykogenmengen, die dann aber teilweise von der Zelle an die umgebende Fl. abgegeben werden. Die Gesamtkohlenhydrate scheinen nach Alkaliwrkg. in der Hefe vermehrt, so daß die Glykogenvermehrung nicht lediglich auf Umwandlung von vorgebildetem Zucker beruhen kann; die Zunahme des Rest-N spricht dafür, daß jene zum Teil auf der Umwandlung von Eiweiß in Kohlenhydrate beruht. (Biochem. Ztschr. 127. 1—12. 28/2. 1922. [3/8. 1921.] Wien, I. med. Klinik.)

SPIEGEL.

J. K. Parnas und Richard Wagner, *Beobachtungen über Zuckerneubildung*. I. Mitteilung. *Nach Versuchen, die an einem Falle besonderer Kohlenhydratstoffwechselstörung angestellt wurden*. Der an anderer Stelle (Ztschr. f. d. ges. exper. Medizin 25. 361; C. 1922. I. 893) beschriebene Fall bot Gelegenheit, Fragen der Zuckerneubildung zu prüfen. *Milchsäure* und *Aminosäuren* (Alanin, Glutaminsäure) zeigten sich als kräftige Zuckerbildner, *Glykolsäure* nicht. Durch Darreichung von *Fett emulsionen* ließ sich der Blutzuckergehalt nicht in die Höhe treiben, obwohl das Fett reichlich abgebaut wurde. (Biochem. Ztschr. 127. 55—65. 28/2. 1922. [20/9. 1921.] Wien. Univ.-Kinderklinik.)

SPIEGEL.

F. Knoop, *Über Reduktionen und Oxydationen und eine gekoppelte Reaktion im intermediären Stoffwechsel des Tierkörpers*. Das Auftreten von acetylierter γ -Phenyl- α -aminobuttersäure im Harn nach Verfütterung der genannten acidylfreien Säure (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 489. 71. 252; C. 1910. II. 1074. 1911. I. 1524) ließ sich durch Zugabe von *Buttersäure* und besonders von *Brenztraubensäure*, nicht aber von *Essigsäure* zum Futter steigern. Es dürfte danach beim Füttern jener Aminosäure allein die Brenztraubensäure die Acetylierung hauptsächlich veranlassen, indem jene in die Imino- oder Oxyaminosäure übergeht und dann mit Brenztraubensäure eine Rk. eingeht, bei der diese zur Essigsäure oxydiert, jene wieder zur Aminosäure zurückreduziert wird. Das wäre eine gekoppelte Rk., bei der sich der Vorgang einer physiologischen *Reduktion im Tierkörper* übersehen

läßt, zugleich ein Beispiel für die Art, wie die Abfangung stark saurer intermediärer Stoffwechselprodd. durch den N der Eiweißkörper vor sich geht. Es wird noch besonders auf den Zusammenhang dieser Befunde mit den Anschauungen WIELANDS hingewiesen. (Biochem. Ztschr. 127. 200—9. 28/2. 1922. [31/10. 1921.] Freiburg, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Herbert Eldon Roaf, *Urochrom als Derivat des Chlorophylls*. Nach Ermittlung eines Standardwertes für den Urochromgehalt des Harns fand Vf. beim Menschen nach Herabsetzung der pflanzlichen Farbstoffe in der Nahrung eine Verringerung des *Harnurochroms* um $\frac{1}{5}$. Stoffwechselvers. an Meerschweinchen ergaben nach Zufuhr einer an pflanzlichen Farbstoffen armen Nahrung ein Sinken des Urochromgehalts im Harn. Fütterung mit Karotten ließ ihn nicht ansteigen, während die grünen Pflanzenteile einen deutlichen Einfluß auf das Harnpigment hatten. In Übereinstimmung mit den Forschungen von WILLSTÄTTER nimmt Vf. an, daß Urochrom ein Deriv. des Chlorophylls ist. (Biochemical Journ. 15. 637—88. [16/11.] 1921. London Hosp. Med. College.) LEWIN.

Edmond John Sheehy, *Über die Herkunft des Milchfettes und seine Beziehungen zum Phosphorstoffwechsel*. In Fütterungsvers. an Kühen bestimmte Vf. das Milchfett nach Anreicherung des Futters mit Fetten bzw. mit Melasse. Die zeitlichen Verhältnisse im Übergang des Fettes vom Darm zur Brustdrüse lassen darauf schließen, daß nicht Fett, sondern eine andere chemische Verb. die unmittelbare Quelle des Milchfettes darstellt. Bei der B. dieses Körpers können Zucker und Fett einander äquidynamisch vertreten. Die wechselseitige Vertretung von Fetten und Kohlenhydraten in der Produktion des Milchfettes kann, wie Vf. zeigen konnte, über lange Perioden hin erfolgen.

Von der Annahme ausgehend, daß der Fettstoffwechsel mit den Phosphatiden in Zusammenhang stehe, machte Vf. gleichzeitig mit den Fettbest. solche von Gesamt-P und anorganischem P in der Milch. Man könnte hier ein konstantes Verhältnis zwischen P und Milchfett erwarten, muß aber in Betracht ziehen, daß der anorganische P diffusibel ist, während dies Fett und einige N-Verbb. der Milch es nicht sind. Vf. fand demzufolge keine konstante Beziehung zwischen dem ausgeschiedenen P in der Milch und der Menge von Fett oder Caseinogen. Es wird angenommen, daß l. Phosphatide aus dem zirkulierenden Blute in die Brustdrüse diffundieren, woselbst eine Spaltung in P, Fett und andere Verbb. stattfindet. Die nicht diffusiblen Spaltprodd. gelangen zur Ausscheidung, auch ein Teil des l. P. Ein anderer Teil des letzteren diffundiert zurück in das Blut. (Biochemical Journ. 15. 703—9. [25/11.] 1921. Dublin, Biochem. Lab.) LEWIN.

H. Zwaardemaker, *Über Fehlermöglichkeiten beim Vornehmen radiophysio-logischer Untersuchungen*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 84. 704; C. 1921. III. 241.) Beim Froschherzen nehme man die KRONECKERSche Metallkanüle, die engen Zulauf und weiten Ablauf hat, nicht die Kanülen nach STRAUB, STMES u. a. Die Chemikalien müssen geprüft rein sein, die Vergiftungen nicht zu tiefgreifend, da sie sonst irreversibel sind. — Dasselbe gilt für das Kaninchenherz. — Darm u. Uterus müssen dauernd durchspült werden. — Nur mit α -Strahlen gelingen die Bestrahlungsvers. — Das Aufhören der Bewegungen durch K-Entziehung muß kurz zuvor stattgefunden haben. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 317—21. 9/2. 1922. [17/10. 1921.] Utrecht) MÜLLER.

E. Freudenberg und P. György, *Salmiakbehandlung der Kindertetanie*. Da bei manifester Tetanie eine Alkalosis besteht, hat Vf. versucht durch acidotische Umstimmung des Stoffwechsels diese zu beeinflussen. Hierzu wurde mit Erfolg NH_4Cl verwendet. Eine Verabreichung desselben zur Prophylaxe tetanischer Zustände bei latenter Spasmophilie wird nicht empfohlen. (Klin. Wchschr. 1. 410—12. 25/2. Heidelberg, Univ.-Kinderklin.) BORINSKI.

Hugues Clément, *Beitrag zum Studium der Wirkung des Quecksilbers auf das Zentralnervensystem*. Ein Hund bekam 2 Jahre lang oftmals Injektionen von grauem Öl, HgJ₂ per os; er zeigt Stomatitis, aber keinerlei zentrale Symptome. (C. r. soc. de biologie 85 855—56. 12/11. [7/11.*] 1921. Lyon.) MÜLLER.

Ernst Levy, *Die Goldbehandlung der Tuberkulose*. Bericht über gute Erfolge mit *Krysolgan*. Die Behandlung wird wirksam durch Tuberkulin ergänzt. Dieses wird nach vorausgegangener *Krysolgan*behandlung in größerer Menge vertragen. Unerwünscht heftige Tuberkulinreaktionen können durch *Krysolgan* jederzeit kupiert werden. Als Anfangsgabe sollte 0,01, als Höchstmenge 0,2 die Regel sein bei mindestens 10-tägigen Zwischenräumen. (Dtsch. med. Wchchr. 48. 223/25. 16/2. Essen.) BOBINERK.

Aksel O. Haneborg, *Die Wirkung des Alkohols auf die Magenverdauung*. A. wird außerordentlich leicht, sobald er in den Magen kommt, von seiten der Magenschleimhaut resorbiert. Ins Blut gelangt, unterliegt er sehr rasch der Verbrennung, nur sehr geringe Mengen werden durch die Nieren ausgeschieden. Die proteolytische Wrkg. des Magensaftes wird erst bei einem A.-Gehalt von über 10% verzögert und in höherer Konz., über 20%, durch Ausfällung des Pepsins aufgehoben. Der die Magensaftsekretion befördernde Einfluß des A. wird bestätigt und auf die hierdurch bewirkte raschere Verdauung eine gelegentlich beobachtete Motilitätssteigerung zurückgeführt. Auch Bier und Wein befördern die Sekretion, aber hier sind die Extraktstoffe safttreibend, da erst nach der Resorption die Sekretionssteigerung beobachtet wird. Bei Hyperacidität und Ulcus ventr. wurde nach A. freie u. totale HCl vermehrt gefunden, bei Krebskranken ergab sich kein Einfluß, in beiden Fällen wurden aber die subjektiven Beschwerden der Kranken vermehrt. Bei nervösen Dyspepsien war die Wrkg. nach Alter und Geschlecht verschieden. In Fällen von Achylia gastrica mit verminderter Sekretion wurde verschiedentlich Auftreten freier HCl infolge vermehrter Saftproduktion gefunden, während beim vollständigen Fehlen einer Sekretion A. keinen sekretorischen Effekt erzielte. Ausführliche Erörterungen mit Berücksichtigung der Literatur. (Acta med. Scandinav. Suppl. 1. 1—123. 1921. Christiania, Physiol. Lab. der Univ.; Ber. ges. Physiol. 11. 212. Ref. SCHEUNERT.) SPIEGEL.

Julius Pohl, *Zur Kenntnis des Methyl- und Isopropylalkoholschicksals*. Selbst so kleine Mengen Methylalkohol wie 3 g für Hunde bis zu ca. 14 kg Körpergewicht führen zu ansteigender Ausscheidung von Ameisensäure und zu einer Retention des Methylalkohols, so daß selbst solche und vielleicht noch kleinere Gaben bei wiederholter Aufnahme infolge der Speicherung schädigen können. Dies ist besonders mit Rücksicht auf die Einführung des bis 2% CH₃O enthaltenden *Sulfisprits* zu beachten. — Isopropylalkohol geht nach innerlicher Einführung bei Kaninchen und Hunden zu ca. 12,5% teils als solcher, teils als Aceton in die Ausatemluft. Im Harn treten keine gepaarten Glucuronsäuren auf. Bei weitem die Hauptmenge wird verbrannt. Tägliche Darreichung kleiner Mengen an wachsende Tiere erzeugte keine Minderung des Wachstums, überhaupt keine Änderung des Befindens. Nennenswerte Änderung des Eiweißstoffwechsels wird selbst durch große einmalige Gaben nicht hervorgerufen. Andererseits wurde auch keine Förderung der Oxydation des Alkohols durch stoffwechselfördernde Stoffe festgestellt. (Biochem. Ztschr. 127. 66—71. 28/2. 1922. [20/9. 1921.] Breslau, Pharmakol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

E. Grynfeldt und E. Lafont, *Experimentelle Porphyrinurie. Nierenschädigungen bei Sulfonalvergiftung des Kaninchens*. Ein Kaninchen wurde 8 Tage, ein anderes 4 Monate nach 8-tägigen Sulfonalgaben mit 8 Tagen Pause getötet. Im zweiten Fall wurden erhebliche epitheliale Schädigungen gefunden und zwar mehr am

Protoplasma als an den Zellkernen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 257—59. 25/7. 1921.) MÜLLER.

K. Arai, *Cholin als Hormon der Darmbewegung. VI. Experimentelle Therapie der Magendarmblähung nach Peritonitis und Laparotomie.* (V. vgl. von KÜHLEWEIN, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 191. 99; C. 1922. I. 103.) Bei Katzen, bei denen durch Injektion von 0,5 ccm LUGOLScher Lsg. intraperitoneal Peritonitis erzeugt ist, die besonders in den ersten 2—3 Tagen die Darmbewegungen verzögert, erzeugen 0,01 g Cholinchlorid pro kg völlige Beseitigung dieser Verzögerung. Die Magendarmbewegungen nehmen deutlich zu. Der Cholingehalt des Darms ist bei der Peritonitis n. und der Darm n. erregbar. — Auch die Verzögerung der Peristaltik durch Eröffnen des Bauches, Freilegen und Massieren des Darmes wird beseitigt. 0,015 g pro kg erzeugt starke Beschleunigung der Darmpassage. — Cholin erregt nicht nur den Dünndarm, sondern auch den isolierten n. Dickdarm von Katzen, Affen und Kanineben. — Die tödliche Dosis ist bei Mäusen subcutan 0,7 g, bei Katzen intravenös 0,035 g pro kg, 0,025 g sind unschädlich. Bei sehr langsamer Infusion schadet sogar 0,064—0,068 g nicht. Borsäures Cholin ist ebenso giftig. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 359—95. 9/2. 1922. [24/10. 1921.] Urecht, Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

C. Bachem, *Über Beeinflussung der Veronalausscheidung durch Lecithin.* Bei Kaninchen bewirkt intravenöse Injektion von Lecithin neben subcutaner von Veronalnatrium Verringerung der Veronalausscheidung durch die Nieren innerhalb 4 Tagen um $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$, dagegen ist subcutane gleichzeitige Injektion ohne Einfluß. Im ersten Fall scheint eine Lecithinvermehrung der lipoidhaltigen Gewebe, im zweiten eine schnelle Lecithinresorption vom Unterhautzellgewebe aus stattzufinden. (Biochem. Ztschr. 126. 117—19. 27/12. [30/10.] 1921. Bonn, Pharmakol. Inst.) MÜ.

Max Bürger und **Erich Hagemann**, *Über osmotische Wirkungen intravenöser Zuckereinjektionen unter wechselnden Bedingungen.* II. (I. vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 11. 239.) 1,0—2,0 g pro kg, dem Menschen intravenös injiziert, erzeugen durch osmotische Verschiebungen hydrämische Plethora, die durch Best. des Blutkörperchenvolumens (Hämatokrit), des Eiweißgehalts (Refraktometer), des Δ u. der elektrischen Leitfähigkeit sichergestellt wurde. Gleichzeitig steigt für 1—2 Stdn. der Blutdruck um 10—15 mm Hg. Diurese tritt kaum ein. Die Hydrämie ist im Capillarblut stärker als im Venenblut. — Osmotische Belastung des Blutes erzeugt Einstrom einer eiweiß- und ionenarmen Fl. Das NaCl nimmt eine besondere Stellung ein. — Die osmotische Störung wird in anhydropischen Fällen schnell ausgeglichen, in hydropischen nicht so schnell. Auch auf Aderlaß reagieren Hydropische träger als Gesunde. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 26. 1—33. 20/1. 1922. [2/9. 1921.] Kiel, Med. Klinik.) MÜLLER.

J. Jacobson und **H. Langler**, *Wirkung des Benzylalkohols auf den Blutdruck und die Atmung.* (Vgl. JACOBSON, C. r. soc. de biologie 85. 299; C. 1921. III. 1463.) 20 ccm 3%ig. Lsg. von Benzylalkohol intravenös injiziert, erniedrigen den Blutdruck des Hundes und verlangsamen die Atemfrequenz bis zum Stillstand. Die Drucksenkung tritt auch nach Vagotomie ein und ist in gleicher Weise an dem zentralen und peripheren Ende der Carotis zu registrieren. — Die Wrkg. ist im Prinzip bei A, Amylalkohol und anderen Alkoholen die gleiche. (C. r. soc. de biologie 86. 247—52. 4/2* Paris, Physiol. Inst. Sorbonne.) MÜLLER.

B. G. Hoskins, *Die Wirkung des Epinephrins, wenn es rektal gegeben wird.* Gibt man Hunden und Katzen rektal Epinephrin, so findet man in der Rk. der einzelnen Tiere große Schwankungen. Man erhält ähnliche Resultate wie bei intramuskulärer Anwendung, keine oder nur kurz dauernde Wrkg. Bei positiver Rk. wird die Darmpéristaltik aufgehoben und der Blutdruck entweder erhöht oder er-

niedrigt. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 207—11. Oktober [27/5.] 1921. JOHNS HOPKINS Med. School.) SCHMIDT.

W. Koskowski und Et. Maigre, *Lähmende Wirkung des Methylenblaus auf die Parasympathicusendigungen*. (Vgl. HEYMANS u. MAIGRE, C. r. soc. de biologie 85. 45; C. 1921. III. 674.) Auch beim Hund bewirkt 0,15—0,25 g Methylenblau Lähmung des Herzvagus, der Chorda tympani. 0,05—0,1 g rufen Blutdrucksteigerung auch nach Vagotomie und Rückenmarkdurchtrennung hervor. Nicotin beseitigt sie nicht. Die Histaminwrkg. wird nicht aufgehoben durch Methylenblau. Seine Blutdruckwrkg. ist zum Teil peripheren Ursprungs. — Methylenblau hat nach Ansicht der Vff. besondere Verwandtschaft zu den Endigungen des Parasympathicus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 397—98. 16/8.* 1921. Paris.) MÜLLER.

C. Heymans, *Unterdrückung der Vagushemmung auf das Schildkrötenherz durch Methylenblau*. (Vgl. KOSKOWSKI u. MAIGRE, C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 397; vorst. Ref.) 0,2—0,4 cem 1%ig. Lsg. von Methylenblau hebt die Vagusreizbarkeit auf. In kleinen Dosen setzt es die Herzhemmung beim isolierten Herzen herab, in mittleren Dosen hebt es sie für 20—30 Minuten ganz auf, in großen dauert die Wrkg. 3—4 Stdn. an. Somit lähmt Methylenblau bei Hund, Frosch u. Schildkröte die intrakardialen Vagusgebiete. (C. r. soc. de biologie 86. 282—83. 4/2. [28/1.*] Brüssel, Physiol. Lab. London, Univ. Coll.) MÜLLER.

E. Bardier, P. Duchein und A. Stillmunkès, *Bemerkungen über Glykosurie nach Kaffein*. (Vgl. BARDIER, LECLERC und STILLMUNKÈS, C. r. soc. de biologie 85. 281; C. 1921. III. 1482.) Bei Kaninchen ist Glykosurie nach intravenöser oder subcutaner Kaffeininjektion nicht konstant. Man muß 0,08 g intravenös oder 0,03 g subcutan pro kg von Kaffein, 0,2 g pro kg intravenös von *Diuretin* nehmen, um bei kohlenhydratreicher Kost meist Glykosurie zu erzeugen. (C. r. soc. de biologie 86. 4—6. 7/1.* Paris.) MÜLLER.

E. Bardier, P. Duchein und A. Stillmunkès, *Sympathicus und Kaffeinglykosurie*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 4; vorst. Ref.) Nach Kaffein oder *Diuretin* ist bei Hund und Kaninchen der Sympathicus nur untererregbar, nicht völlig gelähmt. Die Glykosurie tritt nur bei intaktem Splanchnicus ein. — Ursache der Glykosurie nach Kaffein ist eine starke zentrale Erregung, die wie die „Piquette“ über dem Splanchnicus wirkt. (C. r. soc. de biologie 86. 6—8. 7/1.* Paris.) MÜ.

S. de Boer, *Über die Wirkung von Chinin bei Vorhofflimmern. Ein therapeutisches Paradoxon*. *Chinidin* und *Chinin* beeinflussen wohl therapeutisch im günstigen Sinne die Fälle von Vorhofflimmern, in einem Teil der Fälle ist der Heileffekt aber nur scheinbar, bei Fällen nämlich, die einen schlechten metabolen Zustand des Herzmuskels aufweisen. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. 642—51. 18/2. Amsterdam.) LEWIN.

Ed. Duvillier, P. Combemale und H. Bulteau, *Experimentaluntersuchung über die Wirkung von Spartein auf den Kreislauf*. Bei Hunden in Chloralosenarkose und bei künstlicher Atmung findet man nach intravenös $\frac{1}{2}$ —1 cg Spartein pro kg einen kurzen Anstieg mit folgendem steilen Abfall des Blutdrucks, der sich allmählich wieder hebt, aber meist nach 10 Minuten noch nicht n. ist. Seltener erfolgt der Fall langsam. Die Pulsfrequenz sinkt, die Pulsgröße nimmt zu. — Ursache ist Herzmuskellähmung. Der Vagus wird unerregbar, der Accelerans bleibt erregbar. Die Wrkg. ist nach Atropin unverändert. — Therapeutisch ist Spartein höchstens bei bestimmten Formen von Tachycardie und vagalen Irregularitäten brauchbar. (C. r. soc. de biologie 86. 41—42. 7/1. 1922. [12/12.* 1921.] Lille.) MÜ.

D. Daniélopou und A. Carniol, *Cardiovaskuläre Wirkung des Eserins beim normalen Menschen*. (Vgl. DANIELOPOU u. DANULESCO, C. r. soc. de biologie 86. 538; C. 1922. I. 148.) 0,5 mg Eserin bewirken beim gesunden menschlichen Herzen leichte Abnahme, 0,75 mg leichte Zunahme der Pulsfrequenz. Der letzten folgt oft

Verlangsamung. Der Druck ist bei schnellerem Puls erhöht. Nach 1,25—1,5 mg sind diese Symptome deutlicher ausgeprägt und halten länger an. — Eserin wirkt in 2 Phasen: auf den Sympathicus schnell und flüchtig, auf den Vagus dann andauernder. — Die benutzten kleinen Dosen wirken sonst nicht. — Man kann Eserin auch bei Sympathicotonie therapeutisch benutzen. (C. r. soc. de biologie 86. 86 bis 87. 14/1. 1922. [3/11.* 1921.] Bukarest, II. med. Klinik.) MÜLLER.

D. Daniélopou und A. Carniol, *Wirkung von Eserin bei Vagotonikern und Sympathicotonikern.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 86; vorst. Ref.) Eserin wirkt bei Bradykardie wenig, bei Basedow mit Tachykardie beschleunigend auf die Pulsfrequenz. Vagotonie und Sympathicotonie sind nicht scharf zu trennen. Die Hypertonie kann bei einem Organ des vegetativen Systems mehr den vagalen, beim anderen den sympathischen App. betreffen. (C. r. soc. de biologie 86. 88—89. 14/1. 1922. [3/11.* 1921.] Bukarest, II. med. Klinik.) MÜLLER.

A. Bouveyron, *Heilende und „entsensibilisierende“ Wirkung von Tuberkulin bei sieben Asthmafällen.* Bei 7 Asthmatikern, von denen 6 tuberkulös waren, beseitigte CALMETTESches Tuberkulin in ganz kleinen Dosen die Asthmaanfalle, die Katarrhe, und die Eosinophilie im Sputum. (Anfangs $\frac{1}{1000}$ mg, jede Woche verdoppeln bis 0,1 mg; von da ab mit 1,5 multiplizieren bis 5 mg.) Die Dyspnoe hört allmählich auf. Auf der höchsten Dose bleibt man 2 Monate, dann 1—2 Wochen Pause. (C. r. soc. de biologie 86. 19—20. 7/1.*) MÜLLER.

Karl Loening und Ernst Vahlen, *Über Organotherapie bei Diabetes mellitus.* Es wurde in der Hefe ein dem Pankreasmetabolin sehr nahestehender, dieselben Wrkgg. wie dieses enthaltender Stoff gefunden und von ihm ein Deriv. hergestellt, das im Darm nicht angegriffen wird. Über günstige Ergebnisse bei einer Reihe mit diesem Präparat behandelter Diabetesfälle wird berichtet. Es handelt sich um eine Substitutionstherapie, die nur in den Fällen Erfolg hat, in denen die Glykourie auf eine Störung der endokrinen Pankreasfunktion zurückgeht. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 217—19. 16/2. Halle a. S.) HORINSKI.

J. Nicolas, J. Gaté und D. Dupasquier, *Klinische Ergebnisse mit der Autohämotherapie bei einigen Dermatosen.* Reinjektion von 10 ccm Venenblut in die Beiomuskulatur, bei Kindern 2 ccm. Besserungen bei Ekzemen, Prurigo, Lichen. Es tritt Leukopenie, Blutdrucksenkung, Plättchenzerfall ein. Gelegentlich sahen Vff. Fieber, Gelenkschmerzen. (C. r. soc. de biologie 85. 1036—38. 3/12. [28/11.*] 1921. Lyon.) MÜLLER.

R. H. Kahn, *Über Schilddrüsenfütterung an Wirbellosen.* Larven von *Corethra plumicornis*, *Ecdyurus forcipula* und *Tenebrio molitor* wurden mit dem Pulver menschlicher Schilddrüse und einem J-Eiweißpräparat gefüttert. Die zeitlichen u. außenformalen Verhältnisse der Epi-, bzw. Metamorphose blieben durch die Fütterung unbeeinflusst. Gewisse Wrkgg. der Fütterung zeigten sich in Verfärbung und verschiedener Helligkeit der Hautfarbe und in leichter Änderung der äußeren Form. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 192. 81—92. 29/10. [6/7.] 1921. Prag, Physiol. Inst. der Dtsch. Univ.) SCHMIDT.

Léon Blum, *Eine neue Gruppe von Diureticis: Die interstitiellen. Die Diurese durch Ionenerdrängung.* Bei Hydrops ist oft, wenn Herzmittel und Diuretica versagen, Einführung großer Dosen von K und Ca von diuretischer Wrkgg. bei Cl- armer Kost. Es ist dies eine alte therapeutische und auch theoretisch bekannte Erfahrung. Man muß allerdings 15—25 g geben. Blut und Organfl. nimmt an Na ab und an K und Ca zu. Es ist eine „interstitielle“ Diurese infolge Verschiebung von Fl. in den Gewebssäften. (C. r. de l'Acad. des sciences 173. 744—46. 24/10. 1921. Paris.) MÜLLER.

H. G. Barbour und A. M. Hjort, *Bemerkungen über die toxische Wirkung von chlorhaltigen Desinfektionsmitteln auf Hunde.* Geprüft wurden $HgCl_2$, DAKINSche

Lsg. und Chloramin-T. Gibt man sie intraperitoneal, so erweist sich das letztere $1\frac{1}{2}$ -mal so giftig wie DAKINsche Lsg., aber nur $\frac{1}{6}$ -mal so giftig wie $HgCl_2$. Sie erzeugen alle je nach der angewandten Menge mehr oder weniger schwere akute oder chronische Peritonitis, daneben Sinken des Gefäß- und Muskeltonus und der Körpertemp. Injiziert man toxische Dosen von Chloramin intraperitoneal, so erfolgt keine Resorption, vielmehr wird mindestens die gleiche Menge Körperfl. in die Bauchhöhle ausgeschieden. Per os vertragen Hunde größere Mengen $2\frac{2}{10}$ g. Chloraminlsg., nur erfolgt bald nach der Einnahme Erbrechen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 201—6. Oktober [24/5.] 1921. YALE Univ. School of Med.) SCHMIDT.

Otto Sachs, *Beitrag zur Sammelforschung über die Abortivbehandlung der Syphilis*. Bericht über die Ergebnisse der Abortivbehandlung der Syphilis mit Salvarsan, Hg, Salvarsan-Hg Präparaten auf Grund von Erhebungen, die mittels Fragebogen angestellt wurden. (Wien. med. Wchschr. 72. 393—99. 25/2.) Bo.

Erwin Pulay, *Eine modifizierte Salvarsantherapie der Lues der inneren Organe (Herz- und Gefäßsystem) und des Nervensystems (Tabes)*. Um die Schmerzen und gastrischen Erscheinungen herabzusetzen, hat Vf. Salvarsan mit Ca (Afenil) kombiniert und berichtet über gute Erfahrungen. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 223. 16/2. Wien.) BORINSKI.

Siegfried Reines, *Zur intravenösen Quecksilbersalvarsanbehandlung der Lues*. (Therapie d. Gegenwart 1921. 2 Seiten. Oktober. Wien. Sep. v. Vf. — C. 1921. I. 337.) SPIEGEL.

Hermann Wieland, *Über die Bedeutung des Calciums für die geringe Empfindlichkeit der Kröte gegen Herzgifte*. Wie das eigene Gift der Kröte, Bufotalin, zeigt sich auch, wiewohl in geringerem Grade, Digitoxin für sie weniger giftig als für den Grasfrosch. Es zeigte sich, daß das Krötenherz eine abnorme Rk. gegen Ca aufweist, indem bei dessen Vermehrung in der Speisef. nicht, wie sonst, Zunahme, sondern Abnahme des Tonus eintritt. Unter der Annahme, daß die Herzgifte mittelbar wirken, indem sie das Organ gegen die Ca-Wrkg. empfindlicher machen (vgl. LOEWI, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 82. 131; C. 1918. II. 966), wird das abweichende Verh. des Krötenherzens gegen Bufotalin und die Glykoside verständlich. $BaCl_2$ wirkt auf das Krötenherz und das Froschherz wesentlich gleich, scheint demnach unmittelbar auf das Herz zu wirken. (Biochem. Ztschr. 127. 94—102. 28/2. 1922. [27/9. 1921.] Freiburg i. Br., Pharmakol. Inst. der Univ.) SP.

Gérone, *Über Optarson*. Die unter diesem Namen gehende Verb. von Solarson mit Strychnin hat besonders bei Phthisikern in manchen Fällen noch besser als Solarson allein gewirkt. (Therapie d. Gegenwart 1922. 1 Seite. Januar. Potsdam. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

Alois Strasser, *Über Optarson*. Bericht über gute Erfahrungen bzgl. starker As-Wrkg. bei hohem Grade von Ungiftigkeit. (Wien. med. Wchschr. 72. 366. 18/2.) BORINSKI.

Hermann Zeller, *Erfahrungen mit Silistren*. Das von den Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co. hergestellte organische Si-Präparat Silistren ist eine stark süße, fast klare, gelbliche, visköse Fl. von eigenartigem, angenehmem Geruch, D. ca. 1,2, die nach Angabe der Fabrik 18% Kieselsäure enthält. Es ist mit W. klar mischbar, die Mischung erwärmt sich infolge Verseifung, doch bleibt die Kieselsäure längere Zeit in Lsg. und wird daher vom Organismus leicht aufgenommen. Das Präparat wurde an 16 an verschiedenen Formen von Tuberkulose leidenden Kindern ohne unangenehme Nebenwrkg. erprobt und schien in 11 Fällen die Heilung entschieden zu unterstützen. (Therapie d. Gegenwart 1922. 2 Seiten. Januar. Stuttgart, VIKTOR KÖCHEL-Heim f. tuberkul. Kinder. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

Aladár Földes und Eugen Stern, „Mirion“ in der Tuberkulose-therapie. Das Präparat scheint Lungentuberkulose günstig zu beeinflussen. Bei Drüsentuberkulose waren die Erfolge offensichtlich. (Wien. med. Wchschr. 72. 366—69. 18/2. Budapest, Hauptstädt. Fürsorgeanst. f. Lungenkranke.) BORINSKI.

A. Bornstein und Joh. Kerb, Chlor- und Wasserstoffwechsel bei der Sublimatvergiftung. Zugleich Bemerkung über die Technik der Veraschung tierischer Organe zur Chlorbestimmung. Bei $HgCl_2$ -Vergiftung von Ratten erfolgt Retention von W. und Cl, und zwar bei NaCl-Zufuhr Zunahme des Cl-Gehalts der Muskeln, weniger in der Haut. Dagegen wird W. in der Haut deponiert. Bei *Cantharidin*-vergiftung steigt der gesamte W. Gehalt des Körpers nicht merklich im NaCl-Vers. Die Haut wird aber wasserreicher, das Blut wasserärmer, ebenso Muskeln, Leber und Skelett, während die Cl-Retention gering ist. — Die Größe der Retention geht den mkr. Veränderungen in den Nieren nicht parallel (Biochem. Ztschr. 126. 120—29. 27/12. [30/10.] 1921. Hamburg, St. Georg, Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Richard Wagner und J. K. Parnas, Über eine eigenartige Störung des Kohlenhydratstoffwechsels und ihre Beziehungen zum Diabetes mellitus. Eine klinisch-experimentelle Studie. II. Mitteilung. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 127. 55; G 1922. I. 886.) Bei einem Kinde mit chronisch interstitieller Hepatitis waren folgende Erscheinungen aufgefallen: 1. Im Nüchternzustand, besonders morgens, intensiver Geruch nach Aceton, entsprechende Rkk. im Harn. — 2. Glykosurie nach Stärke und Rohrzucker. — 3. Das Blut ist morgens nüchtern (ca. 14 Stdn. nach der letzten Mahlzeit) praktisch zuckerfrei. — Adrenalin brachte den Blutzuckerspiegel nicht auf n. Höhe, anscheinend auch nicht Glykolsäure, wohl aber exogenes Eiweiß, Glycerin, Milchsäure, Aminosäuren, Kohlenhydrate auf erhöhten. Thyreoidin wirkte erst in Gaben von 0,75 g erhöhend unter erheblichem Rückgange der Acetonausscheidung, aber mit gleichzeitigem Auftreten von Lipämie, Lipurie und Steatorrhöe. Es ist also die Fähigkeit, Zucker aus Eiweiß und seinen Spaltprodd. zu bilden, erhalten, nur der regulierende Faktor, der Einschmelzung von Körpereiwweiß zur B. von Zucker bedingt und so den Blutzuckerspiegel aufrechterhält, mangelt; dieser Faktor dürfte, da er sich durch Schilddrüsenfütterung ersetzen läßt, eine Funktion der Schilddrüse sein. Diese wird offenbar durch das Pankreas dämpfend beeinflusst, ebenso wie die Mobilisierung der Reservekohlenhydrate in der Leber. So erklärt es sich, daß Entfernung des Pankreas zum vollen Diabetes führt. Andererseits scheint bei lokal bedingter Hyperfunktion der Schilddrüse eine hemmende Wrkg. auf das Pankreas geübt zu werden (Fettdiarrhöen bei Basedowkranken und hier unter Schilddrüsenfütterung). (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 25. 361—84. 15/12. [3/10.] 1921. Wien, Univ.-Kinderklin.) SPIEGEL.

Werner Teschendorf, Beiträge zur Physiologie und Pharmakologie der Blutegelmuskulatur. Von FÜHNER sind isolierte Stücke aus dem Hautmuskelschlauch des Blutegels (*Hirudo medicinalis*) zu pharmakologischen Unterss. eingeführt worden. Vf. hat ihre Rk. auf physiologische und pharmakologische Reize eingehend untersucht. Die Blutegelmuskulatur ist verhältnismäßig wenig erregbar durch den Induktionsstrom und durch gewisse Schwankungen des osmotischen Druckes. Sie ist besonders empfindlich gegenüber manchen Alkaloiden, z. B. Nicotin, gegenüber anorganischen Substanzen dagegen auffällig wenig; Cl, Br, PO_4 sind unwirksam, Na, K, Ca, Mg, Sr zeigen die bekannte Wrkg. Geringere Schwankungen der $[H^+]$ wirken auf den Tonus nicht deutlich, Ä. und Cblf. wirken tonussteigernd. Ein besonderer Vorteil gegenüber Froeschpräparaten ist, daß es sich recht lange konservieren läßt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 192. 135—62. 29/10. [1/7.] 1921. Königsberg, Pharmakol. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

E. S. Schmitz, *Über die Bedeutung der Phosphorsäure für die Muskelphysiologie*. Übersichtsreferat. (Klin. Wchschr. I. 432—35. 25/2. Breslau.) BORINSKI.

Dorothy Lillian Foster und Dorothy Mary Moyle, *Beitrag zum Studium der Umwandlung von Kohlenhydraten und Milchsäure ineinander im Muskel*. Entgegen der Annahme einer vollständigen Verbrennung der Milchsäure während der Erholungsperiode des Muskels konnte MEYERHOF (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 185. 11; C. 1921. I. 692) zeigen, daß nur $\frac{1}{8}$ der Milchsäure zu CO_2 und W. verbrannt wird, während $\frac{7}{8}$ zum Wiederaufbau von Glykogen dienen. Die älteren Versuchsergebnisse von PARNAS lassen sich sowohl im Sinne einer vollständigen Verbrennung der Milchsäure als auch im Sinne einer Rückverwandlung in ein Kohlenhydrat verwerten. In Verss. am Sartorius von RANA fanden Vff. in Übereinstimmung mit PARNAS den Endwert für Milchsäure minimal. In Übereinstimmung mit MEYERHOF zeigte sich während der Erholungsperiode in O₂ eine Zunahme von Kohlenhydrat. Nur im Verhältnis der verbrauchten Milchsäure zum wiedergewonnenen Kohlenhydrat zeigte sich eine geringe Abweichung, die Vff. auf individuelle Unterschiede in den Muskeln zurückführen. Auch die aus den zerkleinerten Muskeln gewonnenen Werte für Restkohlenhydrat u. Milchsäure zeigten in Übereinstimmung mit MEYERHOF vollständigen Parallelismus zwischen dem Verlust an Kohlenhydrat und der Zunahme der Milchsäure.

In einer anderen Versuchsreihe fanden Vff., daß die Muskelsubstanz nicht nur Hexosephosphat zu Milchsäure abzubauen vermag, sondern daß sie auch Hexosephosphat aus Glucose u. Phosphorsäure aufbaut. Die zerkleinerten Froschmuskeln wurden unter Zusatz von 200 ccm 2%ig. NaHCO_3 Lsg. und 35 ccm Glucoselsg. + 2 g NaH_2PO_4 bei 37° 3 Stdn. im Thermostaten gehalten. Die Synthese des Hexosephosphats ließ sich einwandfrei nachweisen. (Biochemical Journ. 15. 672—80. [21/10.] 1921. Cambridge, Biochem. Lab.) LEWIN.

E. Geiger und O. Loewi, *Über Änderung des Cholingehaltes der Froschmuskulatur durch elektrische Reizung*. LOEWI und GETTWERT (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 158. 29; C. 1914. II. 418) haben für die Beschleunigung der infolge Nebennierenexstirpation bei Fröschen auftretenden Vergiftungserscheinungen durch elektrische Reizung eine Cholinansammlung im Blute als mögliche Ursache vermutet. Vff. zeigen nun mit Hilfe einer Modifikation des Verf. von HUNT (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 7. 301; C. 1916. I. 79) zur Best. von Cholin, daß dieses in der Tat bei Reizung von Froschmuskeln vermehrt wird. (Biochem. Ztschr. 127. 174—80. 28/2. 1922. [26/9. 1921.] Graz, Pharmakol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

F. Arloing, Cade und Bocca, *Beitrag zur experimentellen Untersuchung der Magensekretion beim Hunde*. Beim Magenfundushund wechselt der Säuregehalt des Magensaftes mit der Menge der eingeführten Nahrung. Er ist hoch bei Milch und Fleisch, niedrig bei Brot. Das Maximum der Acidität ist nach 2 Stdn. erreicht. (C. r. soc. de biologie 86. 45—47. 7/1. 1922. [19/12* 1921.] Lyon.) MÜLLER.

F. Arloing, A. Cade und Bocca, *Experimentaluntersuchung über den Einfluß von Atropin (per os oder injiziert) auf die Magensekretion des Hundes*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 45; vorst. Ref.) Atropin bewirkt Abnahme der Gesamtsäure auf $\frac{1}{8}$ — $\frac{2}{8}$ der Norm, stärker per os als subcutan. Auf die freie HCl wirkt es wenig. — Die wirksamen Dosen liegen nahe der toxischen. Sie halten 5—6 Tage lang an. — Die Beseitigung der Ulcusschmerzen dürfte weniger durch Beseitigung der Hypersekretion, als durch allgemeine „neuromuskuläre“ Wrkg. zu erklären sein. (C. r. soc. de biologie 86. 47—48. 7/1. 1922. [19/12* 1921.] Lille.) MÜLLER.

P. Masson, *Die Nervenverletzungen der chronischen Appendicitis*. Vff. fand im Appendix Ganglienzellen mit verschiedenartigen Degenerationserscheinungen. Er hält das Auftreten Ag-fixierender Zellen in hyperplastischen Nerven der Schleim-

haut für besonders bedeutungsvoll. Sie sollen sich vom Epithel her neu bilden! (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 262—64. 25/7. 1921.) MÜLLER.

W. Langdon Brown, *Die Stellung der Schilddrüse im endocrinen System.* Die Schilddrüse ist ein Aktivator des Stoffwechsels. Sie arbeitet zusammen mit Nebenniere und Hypophyse gegen Pankreas und Beischilddrüsen. Sie unterstützt den Sympathicus. Sie mobilisiert den Blutzucker bei Muskeltätigkeit, im Fieber zur Bekämpfung der Bakterien. — Sie steht in Beziehung zu den Keimdrüsen, vor allem den Ovarien. (Brit. Medical Journal 1922 I. 85—88. 21/1. London.) MÜLLER.

Robert McCarrison, *Fette in Verbindung mit der Entstehung des Kropfes.* Bei Tauben und Kaulquappen erzeugt Fütterung mit einem Futter, dem Butter oder besonders Oleinsäure zugefügt wurde, Zunahme der Schilddrüse, Lebertran starke Abnahme. Es besteht eine Art Gleichgewicht zwischen Fett und J. Wenn zu wenig J in der Nahrung ist oder viel freie ungesätt. Fettsäuren oder zuviel Fettsäuren im Darmkanal sich bilden, kommt es zur Kropfb. (Brit. Medical Journal 1922. I. 178—80. 4/2. Oxford, Univ.) MÜLLER.

H. J. Hamburger, *Weitere Untersuchungen über die Permeabilität der Glomerulusemembran für stereoisomere Zucker, mit besonderer Berücksichtigung von Galaktose.* Es wird die Frage erörtert, weshalb Glucose durch die Glomerulusemembran zurückgehalten wird, während andere Krystalloide wie NaCl, Phosphate usw., das Glomerulusepithel passieren. Die Größe des Moleküls ist nicht ausschlaggebend, dagegen ist chemische Struktur von Bedeutung. Es ließ sich nachweisen, daß die der Glucose isomere Fructose vollständig durch die Nieren geht, ebenso wie Mannose, welche mit der Glucose stereoisomer ist; auch l-Glucose wird durchgelassen. Bei der Unters. einer Anzahl stereoisomerer Hexosen und Pentosen wurde beobachtet, daß einige die Glomerulusemembran der Froschniere völlig passierten, andere partiell zurückgehalten wurden. Eingehende Unterss. der d Galaktose zeigten, daß die Ursache der partiellen Retention darauf beruht, daß sie in wss. Lsgg. in 2 Modifikationen vorkommt, von der die eine Form zurückgehalten wird, die andere nicht. Daß die Glomerulusemembran in der Tat imstande ist, 2 Zuckerarten quantitativ von einander zu trennen, wurde auch in Gemischen von Glucose und Lävulose und von Glucose und Lactose festgestellt. In beiden Fällen wird die Glucose quantitativ zurückgehalten, während Lävulose und Lactose vollständig passieren. Ebenso wie Galaktose verhielt sich auch Xylose. Von der ersteren wurden ca. 50%, von der letzteren 25% zurückgehalten. (Klin. Wchschr. 1. 418. 25/2. Groningen, Physiol. Univ.-Inst.) BORINSKI.

Alfred Gottschalk, *Über die Funktion der Leber und Niere in der Schwangerschaft. Ein Beitrag zur Kenntnis des intermediären Kohlehydratstoffwechsels.* Bei 20 Schwangeren ergab sich nach Zufuhr von 100 g Lävulose nüchtern per os bei Verfolgung der Blutzuckerkurve: 6 mal physiologisches Ansteigen des Blutzuckers (bis 33 1/2%) ohne Glykosurie, 5 mal n. Blutzuckergehalt und Glykosurie in den ersten 5 Stdn., 7 mal in der 1. Stde. erheblicher Anstieg des Blutzuckers, übern. Wert noch in der 2. Stde., Glykosurie von der 2. Stde. ab. 2 mal fand sich bei n. Blutzucker ohne Glykosurie Urobilinurie. — Ein großer Teil der Schwangeren zeigt also eine Leberinsuffizienz. Ob renaler Diabetes außerdem mitspielt, ist unsicher. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 26. 34—58. 20/1. 1922. [10/10. 1921.] Frankfurt, Univ.-Poliklinik.) MÜLLER.

A. Tournade und M. Chabrol, *Über den zwiefachen, glyko- und adrenalinosekretorischen Mechanismus der Hyperglykämie nach Splanchnicusreizung. Experimentelle Dissoziation.* In Excitationsverss. an zwei Hunden, die durch Nebennierenjugularisanastomose verbunden waren, fanden Vff., daß der N. splanchnicus eine adrenalinosekretorische und eine glykosekretorische Funktion hat. Im Experiment

lassen sich die normaliter vereinigten Funktionen trennen. (C. r. soc. de biologie 86. 315—16. 11/2.* Algier, Lab. physiol.) LEWIN.

John William Pickering und James Arthur Hewitt, *Studien über Blutgerinnung. I. Einige physikalisch-chemische Fragen zum Gerinnungsproblem.* Nach kurzer Besprechung der herrschenden Theorien beschäftigen sich Vff. hauptsächlich mit der negativen Phase. Diese läßt sich mit typischen Kolloiden, wie Gelatine u. Stärke, nachahmen, indem man zeigt, daß A. u. Ammoniumsulfat einen größeren oder geringeren Nd. geben, je nachdem sie schnell oder langsam zugesetzt werden. Außer dem Zeitfaktor spielt die Temp. eine wichtige Rolle bei dieser negativen Phase. Wird das präzipitierende Agens langsam dem Kolloid zugesetzt, so zeigt der Nd. einen feineren Aggregatzustand als bei schnellem Zusatz. Wird in analoger Weise ein filtriertes Gewebsextrakt tropfenweise ungesalzenem Vogelblut zugesetzt, so erfolgt die Gerinnung erst nach einer negativen Phase, während das gleiche Vol. Gewebsextrakt bei schnellem Zusatz beschleunigte Gerinnung verursacht. Bei letzterer ist das Gerinnsel auch gröber als bei der verlangsamt Gerinnung. Die negative Phase bleibt aus bei verdoppelter Konz. des Gewebsextrakts. Vff. glauben, daß der hier in Rede stehende Zeitfaktor durchaus in Analogie steht zum bekannten DANYSZ-Phänomen zwischen Toxin und Antitoxin, und daß es sich um rein physikalisch-chemische Vorgänge handelt. Antithrombin, Antifibrinolytin, Antiprothrombin, Proantithrombin, Prothrombokinase u. Metathrombin müssen präformiert vorhanden sein, u. es muß nach einer rein physikalisch-chemischen Erklärung der Blutgerinnung gesucht werden. Verss. zur Erzeugung der negativen Phase waren bisher mißglückt, weil man unter Salzzusatz gearbeitet und die Temp. nicht berücksichtigt hatte. Auch muß man zur Erlangung der negativen Phase die rechte Konz. des thromboplastischen Materials herausfinden. Auf Grund dieser Betrachtungen erblicken Vff. weiterhin im Flüssigbleiben des n. Blutes innerhalb der Zirkulation ein Analogon zum Phänomen bei der langsamen Injektion von Gewebsextrakt oder dem langsamen Zusatz von A. bzw. Ammoniumsulfat zu einem Kolloid. Der langsame Zerfall der Blutplättchen in vivo ist gleichbedeutend mit der langsamen Injektion von Gewebsextrakt. Wird der Zerfall thromboplastischen Materials beschleunigt, so erfolgt Gerinnung. Bzgl. der Rolle der Leber in der Hemmung der Blutgerinnung schließen sich Vff. denen an, die eine Verb. von Pepton mit den Plasmakomponenten annehmen.

Der Vorgang der Gerinnungsverzögerung bei Auffangen des Blutes in Öl behauptet nach Vff. auf der B. eines reversiblen Gels vor der eigentlichen Gerinnung. Im Froschblut dauert diese Phase weit länger als im Säugetierblut. Wahrscheinlich wird nach dieser Phase Thrombin gebildet, es setzt eine Gelierung der Plasmakolloide ein, also eine physikalische Rk., die mit einer chemischen endigt, in welcher Fibrin und Thrombin gebildet werden. Das erste Stadium der Gerinnung scheint in der Adsorption von Hydroxylionen zu bestehen. Zum Schluß diskutieren Vff. noch die bisher vorliegenden Unterss. hinsichtlich der elektrischen Ladungen der die Blutgerinnung beschleunigenden oder hemmenden Agentien. (Biochemical Journ. 15. 710—24. 1/12. 1921. Univ. of London, Kings College.) LEWIN.

T. B. Parsons und Winifred Parsons, *Kritische Studie über den Zustand des Kohlendioxyds im Blute.* Man nimmt an, daß Hämoglobin sich als schwache Säure mit der CO₂ in das Alkali des Blutes teilt. Oxyhämoglobin ist saurer als Hämoglobin. Andere Autoren widersprechen der B. von, zumal nicht diffusiblen Eiweißsalzen. Bei der Befreiung des Blutes von CO₂ nimmt die CO₂-Bindungsfähigkeit infolge Ionenwanderung zwischen Körperchen und Plasma ab. Das Alkali der Zellen nimmt zu, das des Serums ab. Man darf auch nicht außer acht lassen, daß Hämoglobin ein amphoterer Elektrolyt ist, und zwar nicht ein monobasischer, sondern ein polybasischer mit wohl 5 verschieden stark sauren Gruppen.

Den Knick in der CO₂-Bindungskurve nach STRAUB u. MEIER erklären Vf. durch Abgabe eines Na-Atoms aus dem Hämoglobin. (Biochem. Ztschr. 126. 109—16. 27/12. [29/10.] 1921. Cambridge, Physiol. Lab.) MÜLLER.

Martha B. Jones, *Der Calciumgehalt des Blutplasmas und der Blutkörperchen beim Neugeborenen*. (Vgl. JONES u. NYE, Journ. Biol. Chem. 47. 321; C 1921 III. 1335.) Bei 68 nephelometrischen Bestst an 22 Neugeborenen im Alter von 4 Std. bis zu 12 Tagen wurden folgende Mittelwerte gefunden: Gesamtblut 8,8 mg, Blutkörperchen 5,0 mg, Plasma 12,3 mg Ca in 100 ccm. Die Werte für Blutplasma, für Gesamtblut und Blutkörperchen sind niedriger als bei älteren Kindern. Die Zahl der roten Blutkörperchen nimmt in den ersten 12 Lebenstagen ab, der Ca-Gehalt des Plasmas bleibt konstant, der des Gesamtblutes steigt etwas an, während der der Blutkörperchen ein wenig abnimmt. (Journ. Biol. Chem. 49. 187—92. November [28 8] 1921. San Francisco, Univ. of California.) ARON.

Arthur Compton, *Blutfermente. I. Über das Vorkommen von Maltose im Säugetierblut*. Nach dem V. von Maltose im Blut teilt Vf. die Säugetiere in zwei Gruppen. Im Blute von Hunden findet sich Maltose, im Blut von Kaninchen nicht. Menschenblut gehört in dieser Hinsicht zur Kaninchengruppe. Dem sollte bei Verss. mit Maltoseinjektion Rechnung getragen werden. (Biochemical Journ. 15. 681—86. [24/10.] 1921. Paris, Inst. PASTEUR; London, Labb. of the Imperial Cancer Research Fund.) LEWIN.

K. Dresel und F. H. Lewy, *Die Widalsche Leberfunktionsprüfung bei Paralysis agitans-Kranken*. Sämtliche 13 Kranke zeigten einen Lymphocytensturz nach Eingabe von 200 ccm Milch oder 50 g Rohrzucker, 12 auch Lenkocytenfall. Meist nehmen die neutrophilen Zellen an der Abnahme teil. Das Resultat entspricht der Auffassung der Paralysis agitans als Erkrankung des Corpus striatum. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 26. 87—94. 20/1. 1922. [3/11. 1921.] Berlin, II. med. Charitéklinik.) MÜLLER.

K. Dresel und F. H. Lewy, *Die Zuckerregulation bei Paralysis agitans-Kranken*. (Vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 26. 87; vorst. Ref.) Bei Paralysis agitans findet man regelmäßig schwere anatomische Veränderungen im Nucleus periventricularis des Zwischenhirns. Gibt man 25 g Rohrzucker und verfolgt den Blutzuckergehalt in 1/4-stdg. Intervallen 1 1/2 Stdn., so findet man bei Paralysis agitans keine andere Einstellung des Blutzuckerspiegels als n. Jedoch wird der Zucker langsamer assimiliert und der Blutzucker steigt höher als n. Bei Traubenzuckereinnahme hält der Blutzucker sich länger als n. auf der Höhe. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 26. 95—103. 20/1. 1922. [3/11. 1921.] Berlin, II. med. Charitéklinik.) MÜLLER.

Pierre Mauriac und L. Servantie, *Experimentaluntersuchungen über das glykolytische Vermögen des Blutes in vitro*. In Fortsetzung ihrer Unterss. (C. r. soc. de biologie 85. 1067; C. 1922. I. 661) haben Vf. bei Kaninchen durch intravenöse Elektrargolinjektionen eine Vermehrung der polynukleären Zellen von 50 auf 80% erreicht, die glykolytische Stärke des Blutes war nur unwesentlich vermehrt. — Einnahme von 20 g Glucose auf nüchternen Magen erhöht weder bei Gesunden, noch Diabetikern die glykolytische Stärke. — Auch Zufügen von CaCO₃ zu der Lsg. ist ohne Einfluß. — Die glykolytische Stärke des Blutes ist also in vitro auffallend konstant. (C. r. soc. de biologie 86. 145—46. 21/1. [17/1.*] Bordeaux, Lab. des services hospitaliers.) SCHMIDT.

E. Cohn, *Über das Verhalten des Reststickstoffs im Blute bei kruppöser Pneumonie, Scharlach, Masern und Diphtherie*. Es fanden sich bei kruppöser Pneumonie, Scharlach, Masern und Diphtherie eine gewisse Zahl von Fällen, die einen erhöhten Rest-N aufwiesen, der meist bald nach dem Abklingen der Erkrankung zur Norm zurückkehrte (Dtsch. med. Wchschr. 48. 226—27. 16/2. Hamburg, Allgem. Krankenh. Barmbeck.) BORINSKI.

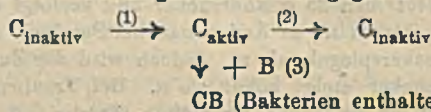
Erwin Pulay, *Die aus dem Studium über die chemische Blutbeschaffenheit bei Hautkrankheiten sich für dieselben ergebenden therapeutischen Richtlinien.* Die Mehrzahl der uratischen und vagotonischen Pruritusfälle zeigen eine vermehrte Uricämie und sind durch *Atophan* in Verb. mit *Atropin* zu beeinflussen. In den meisten Fällen von Ekzem konnte eine Uricämie des Blutes, oftmals Hyperglykämie nachgewiesen werden. Der Gehalt an Ca war in einem Teil der Fälle vermehrt, in einem andern herabgesetzt. Für die Therapie wird *Atophan* mit *Atropin* kombiniert empfohlen; Ca kommt nur bei stark nässenden Formen in Betracht. Fälle von Hyperglykämie werden mit Salicylpräparaten und Hefe behandelt, gegebenenfalls kommen Organopräparate in Frage. Bei *Urticaria* wurden bedeutend erhöhte Ca-Werte, ferner Uricämie, Hyperglykämie und Cholesterinämie beobachtet. Für die Therapie kommt *Atophan* und *NaHCO₃*, *Atropin* und *Ichthyol* in Betracht. (Klin. Wochschr. 1. 414—17. 25/2. Wien.)

BORINSKI.

Richard Ley, *Über die Sedimentierungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen.* Bei der Sedimentierung des Blutes nach FÄHRÄUS wirkt die Temp. beschleunigend, Optimum bei 37°, stärkster Anstieg von 17—27°. Die Erythrocytenzahl ist von Einfluß, hoher Erythrocytengehalt verlangsamt die Senkungsgeschwindigkeit. Je viscöser das Serum, desto schneller die Senkung. Das gleiche gilt für Plasma. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 26. 59—68. 20/1. 1922. [23/10. 1921.] Berlin, AUGUSTE VICTORIA-Krankenh.)

MÜLLEE.

Wallace O. Fenn, *Der Temperaturkoeffizient der Phagocytose.* Vf. gibt eine neue Deutung der experimentellen Befunde einer Arbeit von MADSEN u. WATABIKI (C. r. soc. de biologie 82. 199; C. 1919. III. 140) über die Kinetik der Phagocytose. Der Prozeß kann nicht als mono-, bezw. bimolekulare Rk. aufgefaßt werden, da er einen Komplex von drei nach- und nebeneinander verlaufenden verschiedenen Rkk. enthält: 1. eine vorbereitende Rk., durch die während der Inkubationsperiode die Leukocyten (C) aufnahmefähig für Bakterien (B) werden; — 2. eine Rk., welche die Leukocyten schädigt, so daß sie wieder inaktiv werden, d. h. keine Bakterien mehr aufnehmen; — 3. die eigentliche phagocytische Rk. Ihr Zusammenhang wird durch folgendes Schema gegeben:



Mangels geeigneter Methoden ist ein getrenntes Studium dieser drei Rkk. unmöglich. — Ihre Temperaturkoeffizienten lassen sich indessen in erster Annäherung berechnen; für die Rk. 1 ist der Temperaturkoeffizient $Q_{10} = 2,3-2,6$; für 2 $Q_{10} = 1,3-1,7$. Die letzten Werte wurden erhalten, indem die Logarithmen der reziproken Werte der Zeit, die zur Erreichung des Maximums der aufgenommenen Bakterien erforderlich ist, als Funktion der Temp. dargestellt werden. Für Temp. unterhalb 15° erhält man stark abweichende Werte. — Auch der Temperaturkoeffizient der 3. Rk. läßt sich sogar mit recht guter Genauigkeit ermitteln, wenn man als Vergleichswerte die Anzahl von Bakterien ansetzt, die von einem Leukocyten während der ersten Hälfte der Rk. in einer Minute aufgenommen wird. Trägt man die Logarithmen der bei verschiedenen Temp. erhaltenen Vergleichswerte als Ordinaten, die entsprechenden Temp. als Abszissen in ein Koordinatensystem ein, so liegen die Punkte mit geringen Abweichungen auf einer Geraden, deren Lage bei Berücksichtigung der Viscositätsverhältnisse etwas verschoben wird. In diesem Falle ergibt sich für $Q_{10} = 2,0$, der bemerkenswerterweise für das ganze untersuchte Temperaturgebiet von 5—35° Geltung hat. — Zum Vergleich mit diesen Ergebnissen berichtet Vf. über eigene Verss. betreffs der Phagocytose

von Koble-, bezw. Quarzteilchen. Er beobachtet eine starke Erhöhung des Temperaturkoeffizienten dieses Vorganges bei Tempp. unterhalb 30°, was eine Veränderung der Konsistenz des Protoplasmas zwischen 20 und 30° anzeigt. (Journ. Gen. Physiol. 4. 331—45. 20/1. 1922. [21/11. 1921.] Boston, HARVARD Med. School.)

OHLE.

E. Nicolas, *Über die Gelatinierung der Sera durch Formaldehyd.* (Vgl. GATÉ u. PAPACÓSTAS, C. r. soc. de biologie 83. 1432; O 1921. II. 892.) Man fügt zu 50 ccm Pferdeserum 2—20 Tropfen Formol; es entsteht bei 37° innerhalb 24 Stdn. eine Opaleszenz, deren Intensität mit der Formolmenge steigt, und die Viscosität nimmt zu. Die Fällung ist irreversibel. Alle Formaldehyd bindenden Stoffe hindern diese Gelatinierung. Sie ist nicht spezifisch für Syphilitikerserum. (C. r. soc. de biologie 86 11—13. 7/1.*)

MÜLLER.

E. Nicolas und L. Panisset, *Wirkung von Formol auf die Eigenschaften des hämolytischen Serums.* (Vgl. NICOLAS, C. r. soc. de biologie 86. 11; vorst. Ref.) Hammelblut hämolyisierendes Pferdeserum wird durch Formol nicht in seiner Wrkg. geschwächt. Auch die Blutkörperchen werden durch verd. Formalin nicht widerstandsfähiger. Nicht einmal eine gelatinierende Formalinmenge ändert etwas. (C. r. soc. de biologie 86. 66—67. 14/1.*)

MÜLLER.

Joseph Thomas und Binetti, *Studie über die Variation der Reduktionskraft von Seren, von normalen und Krebskranken, in Gegenwart der Tumorextrakte.* Maceration des Tumors nach Zerkleinerung entweder in 1%ig. SO₂ oder in A. Ä. Rückstand in dest. W. gel., mit Baryt neutralisiert, filtriert. Prüfung der Red. von Methylenblau (1:300 mit 1 ccm Glycerin). Wenn Serum mit diesem Extrakt in steigender Dosis und 1 Tropfen Methylenblau versetzt wird, tritt Entfärbung ein, nicht bei Serum oder Extrakt allein. Man findet viel schneller eintretende Rk. bei Krebsseren (39 Fälle) als bei n. (14) oder tuberkulösen oder syphilitischen (10). Es ist demnach im Krebsserum ein Katalysator spezifischer Art enthalten. (C. r. soc. de biologie 86. 29—30. 7/1.*)

MÜLLER.

Pierre Gonzalez und Manuel Armengué, I. *Über das hämolytische Vermögen des Jods.* II. *Über die antihämolytische Wirkung verschiedener Substanzen in Gegenwart von Jod.* I. Durch KJ allein werden Hammelerythrocyten nicht hämolytisiert. Freies J bewirkt bei höherer Konz. eine Konglutination der Blutkörperchen, bei niederer vollkommene *Hämolyse*. Die Vers. wurden angestellt mit einer Lsg. von J und KJ in physiologischer NaCl-Lsg. Die hämolytische Dosis minima für 1 ccm Blutkörperchensuspension liegt zwischen 0,2 und 0,3 ccm der Jodjodkalilsg. (0,00008—0,00012 g J). Bei Dosen jenseits 1,5 ccm und einer Temp. von 24° erscheint die konglutinierende Wrkg. Bei 33° tritt dieser Effekt schon mit niedrigerem J-Gehalt auf. Die Hämolyse erfolgt in isotonischem wie auch in stark hyper-tonischem Milieu. Fügt man J zu einer Suspension von Erythrocyten, so wird es fixiert, so zwar, daß nach Waschen und erneuter Suspension in physiologischer NaCl-Lsg. vollkommene Hämolyse eintritt, wenn die Dosis des zugefügten J groß genug war.

II. Serum behält seine antihämolytische Wrkg. in Ggw. von J, doch zeigten sich graduelle Unterschiede bei Seren verschiedener Herkunft, wie auch gegenüber verschiedenen Erythrocyten. Fügt man J zu einer Mischung von Blutkörperchen und Serum, so fixiert letzteres das J, und es erfolgt keine Hämolyse. Behandelt man aber vorher die Blutkörperchen mit J, so vermag das Serum nicht mehr, die Hämolyse zu hemmen. Lecithin und Cholesterin, Agar u. Gelatine hemmen nicht die Hämolyse durch J, wohl aber Eiereiweiß und Dotter. Stark antihämolytisch wirkt WITTE-Pepton. Letzteres verhält sich wie Serum, insofern es die Lysis vorher jodierter Blutkörperchen nicht hemmt. (C. r. soc. de biologie 86. 302—3. 304—5. 11/2.* Barcelona, Lab. bactériol. municipal.)

LEWIN.

L. Panisset und Jean Verge, *Einfluß des Natriumhyposulfit's auf die Eigenschaften des hämolytischen Serums*. Bringt man Kaniuchenserum, das gegen Hammelerythrocyten sensibilisiert ist, mit diesen zusammen und gibt dazu 1%ig. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg., so tritt prompt Hämolyse ein, auch wenn eine Mischung von Serum und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 24 Stdn bei Zimmertemp. oder im Brutschrank gestanden hat. Eben- sowenig wirkt unter denselben Versuchsbedingungen 2%ig oder 5%ig. Lsg. auf die Hämolyse. Nur werden die Hammelerythrocyten durch die $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. etwas agglutiniert, was mit steigender Konz. zunimmt. Damit bestätigen Vf. die Angabe von LUMIÈRE u. CHEVROTIER, daß $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ auf antitoxische Sera nicht einwirkt. (C. r. soc. de biologie 86. 100—1. 21/1.* Alfort, Ecole vétér.) SCHMIDT.

J. Cantauzène, *Über das Vorkommen einer die Hämolyse hindernden oder verzögernden Substanz im Serum von Maia squinado*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 84. 1007; C. 1921. III. 1145.) Im n. Serum von Maia läßt sich eine Substanz nachweisen, welche die Hämolyse sensibilisierter Hammelblutkörperchen hemmt, bzw. aufhebt. Die Wrkg. des Serums vaccinierter Maia ist erheblich stärker als die des n. Die Antikörper werden durch Erhitzen des Serums auf 57° ihrer Wrkg. beraubt. (C. r. soc. de biologie 85. 970—71. 26/11.* 1921) ARON.

A. de Brito Fontes, *Über die Reaktion der Komplementbindung mit Leprosarium und Besredkas Tuberkelantigen*. Mit dem BESREDKASchen Tuberkelantigen erhielt Vf. in 84,2% der untersuchten Leprafälle positive Komplementbindung. (C. r. soc. de biologie 86. 331—32. 11/2. [26/1.*] Lissabon, Inst. Bactériol. CAMARA PESTANA.) LEWIN.

H. Selter, *Die Wirkung abgetöteter Tuberkelbacillen*. (Klin. Wchschr. 1. 419. 25/2. Königsberg, Hyg. Inst. d. Univ. — C. 1922. I. 782.) BORINSKI.

L. Lannoy und A. Falque, *Normale antitryptische Stärke des Blutes und anaphylaktischer Shock*. In der Literatur bestehen widersprechende Angaben über die Stärke des antitryptischen Fermentes im Blut während des anaphylaktischen Shocks. Vf. haben vier Meerschweinchen subcutan mit 0,5 ccm Antidiphtherieserum sensibilisiert u. nach 3 Wochen durch intravenöse Injektion von 0,5—1 ccm den Shock ausgelöst. Ein Tier starb sofort. Bei den andern zeigte das Blut kurz vor dem Tode n. antitryptische Stärke, wie sie vorher an einer großen Anzahl Meerschweinchen festgestellt worden war. (C. r. soc. de biologie 86. 102—3. 21/1.*) SCHMIDT.

M. Kochmann und P. Schmidt, *Über die Frage der Anaphylaxie bei den isolierten Organen des Frosches*. (Klin. Wchschr. 1. 222—23. 28/1. Halle, Pharmakol. und Hyg. Inst. d. Univ. — C. 1922. I. 783.) BORINSKI.

G. Marañon, *Über Hypertonie und Zuckerkrankheit*. Veranlaßt durch die Mitteilung von KYLIN (Zentralblatt f. inn. Med. 42. 873; C. 1922. I. 226) führt Vf. verschiedene Beobachtungen an, die einen gewissen Zusammenhang zwischen Diabetes und Hypertonie in einer Anzahl von Fällen erkennen lassen. (Zentralblatt f. inn. Med. 43. 169—76. 11/3. Madrid, Hosp. Gen.) SPIEGEL.

Robert Fricke, *Über die Auffindung von Aldol im Diabetikerharn*. Mit Hilfe der früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 129; C. 1922. II. 65) angegebenen Methode gelang es, in einer größeren Menge sauren Diabetikerharns kleine Mengen Aldol nachzuweisen. Die Wasserdampfdestillate aus 54 l Harn wurden so lange redestilliert, bis schließlich die gesamten Destillationsprodd. in einem Volumen von 75 ccm vereinigt waren. Man fügt hierzu 0,3 g Dimecon, gel. in 3 ccm 80%ig. A., läßt 12 Stdn. stehen, verjagt die Hauptmenge des Acetons durch Konz. und filtriert von einer sich hierbei abscheidenden geringen Menge eines weißlichen Nd. ab. Dieser wurde zur Entfernung von Acetaldehyd mit Lg. extrahiert. Der Rückstand zeigte den F. des rohen Crotonmedons, 175°. Die wenige mg betragende Substanz

gibt im Gegensatz zu den meisten Aldomedonen keine FeCl_3 -Rk. Dieser Crotonaldehyd stammt voraussichtlich aus dem im Harn vorgebildeten Aldol. Ob diese geringen Mengen Aldol bei der B. der β -Oxybuttersäure eine Rolle spielen, wird unentschieden gelassen. (Ztchr. f. physik. Ch. 118. 218—23. 25/1. 1922. [20/10. 1921] Gißen, Med. Klinik der Univ.)

GUGGENHEIM.

Heinz Küstner, Schwangerschafts- und Menstruationsglykosurie. Es wurde festgestellt, daß auch nicht schwangere Frauen 2 Tage vor Eintritt der Periode einen renalen Diabetes haben. Die Verwertbarkeit der Methode als Frühdiagnostikum bei Gravidität wird dadurch nicht eingeschränkt. Ferner wurde beobachtet, daß ca. 2—3 Wochen vor einer rechtzeitigen Geburt der renale Diabetes aufhörte. Dieser scheint nicht in ursächlichem Zusammenhange mit dem Ei, bezw. der Placenta zu stehen, sondern durch die veränderte Funktion des Ovariums bedingt zu sein. (Klin. Wochschr. 1. 312. 11/2. Breslau, Univ. Frauenklinik.)

BOBINSKI.

Arthur Scheunert und Alfred Trautmann, Zum Studium der Speichelsekretion. I. Mitteilung. *Über die Sekretion der Parotis des Pferdes.* Im Gegensatz zu früheren Untersuchern haben Vf. an den Pferden Dauersisteln angelegt, indem sie die Papille des Ausführungsganges nach außen verlegten. Hierbei tritt der Speichel beim Kauen in Spritzern hervor, während er bei temporären Fisteln dauernd fließt. Die Tätigkeit der Ohrspeicheldrüse wird von der Kauseite entscheidend beeinflußt, der Speichel fließt hier reichlicher, ist stärker alkal., enthält mehr Asche, häufig dreimal mehr Chloride und ist fast um die Hälfte ärmer an Eiweiß. Die Zus. ändert sich während der Nahrungsaufnahme, Anpassung an die Nahrung besteht nicht, wenn sie auch Zus. und Menge des Sekrets beeinflußt. Diastase ist im Parotidinspeichel nicht nachweisbar. — Psychische Sekretion besteht beim Pferd nicht, Geruchsreize sind daher unwirksam, chemische Reize haben geringe Bedeutung, wichtig sind nur die mechanischen. — Die Pferde zeigten während des Bestehens der Fistel in klinischer Hinsicht und nach der Tötung bei der Sektion keine bemerkenswerten Unterschiede gegenüber der Norm. Nur in mehreren Fällen wiesen die Fisteldrüsen geringeres Gewicht und wesentlich blässere Farbe auf als die nichtoperierten, die durchaus n. Verh. zeigten. Bei der mkr. Unters. zeigten sich pathologische Veränderungen der Fisteldrüsen, die vom Ausführungsgang langsam gegen den Drüsenkörper fortgeschritten waren, dafür war bindgewebige Hypertrophie aufgetreten. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 192. 1—32. 29/10. [1/7.] 1921. Dresden, Physiol. und Histol. Inst. der Tierärztl. Hochschule. Berlin, Tierphysiol. Inst. der Landwirtsch. Hochschule.)

SCHMIDT.

Arthur Scheunert und Alfred Trautmann, Zum Studium der Speichelsekretion. II. Mitteilung. *Über die Sekretion der Parotis und Mandibularis des Schafes.* (I. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 192. 1; vorst. Ref.). Im Gegensatz zum Pferd setzt Anlegung einer Parotististel beim Schaf schwere Schädigung, die Tiere werden schnell kachektisch und gehen zu Grunde. Die Parotis des Schafes sezerniert dauernd und hat den Inhalt der 3 Vormägen zu durchfeuchten und durch Zufuhr von Alkali die Gärungssäuren zu neutralisieren. Das Sekret ist klar, stark alkal., hat einen relativ hohen Gehalt an Trockensubstanz und Asche. Während durch das Wiederkauen Menge u. Zus. des Parotidinspeichels nicht verändert wird, wird durch Nahrungsaufnahme die Sekretionsgeschwindigkeit geringfügig erhöht und die Rk. stärker alkal. — Bei der Glandula mandibularis wurde Sekretion nur nach Nahrungsaufnahme beobachtet. Der Speichel ist nahezu neutral oder schwach alkal., schleimig und fadenziehend, seine Menge richtet sich nach der physikalischen Beschaffenheit und Schlingbarkeit der Nahrung. — Weder im Mandibular- noch im Parotidinspeichel war eine Diastase nachweisbar, auch ihre Mischung zeigte keine diastatische Wrkg. — Durch Reizung mit vorgehaltener Nahrung kann man aus beiden Drüsen eine geringe psychische Sekretion erzeugen. — Auch beim Schaf

zeigten die operierten Drüsen pathologische Veränderungen, bei der Parotis sind sie wohl auf Sekretstauung zurückzuführen, bei der Mandibularis ist es eine bindegewebige Entartung. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 192. 33—69. 29/10. [1/7.] 1921. Dresden, Physiol. und Histol. Inst. der Tierärztl. Hochschule. Berlin, Tierphysiol. Inst. der Landwirtsch. Hochschule.) SCHMIDT.

Arthur Scheunert und Alfred Trautmann, *Zum Studium der Speichelsekretion*. II. Mitteilung. *Kritik und Schlußfolgerungen*. (II. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 192. 33; vorst. Ref.) Vf. fassen die in den beiden vorangehenden Arbeiten niedergelegten Resultate noch einmal zusammen. Leerkauen ist kein Sekretionsreiz, vielmehr ist es die Quantität der mechanischen Reize, die die rezeptorischen Organe in der Mundschleimhaut trifft. Man könnte deren Lokalisationen direkt als „Speichelstellen“ bezeichnen. Jedenfalls besteht keine charakteristische Anpassung des Speichels an die verschiedenen Nahrungsarten, wie man sie gemäß den Anschauungen der PAWLOWSchen Schule hätte erwarten sollen. — An einem Hund wurde eine Parotisfistel nach PAWLOW angelegt und 1½ Jahre bestehen gelassen. Die Obduktion zeigte, daß das Gewicht der operierten Drüse um nahezu die Hälfte reduziert war, und die mkr. Unters. ergab bindegewebige Entartung, pathologische Prozesse, wie sie auch bei Pferd und Schaf beobachtet wurden. Vf. warnen deshalb davor, aus kleinen Unterschieden in Menge und Zus. von Fistelsekreten Schlüsse zu ziehen und fordern, daß bei allen derartigen Verss. die histologische Kritik folgt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 192. 70—80. 29/10. [1/7.] 1921. Dresden. Berlin.) SCHMIDT.

6. Agrikulturchemie.

C. Felicioni, *Beitrag zur geoagronomischen Untersuchung der Ackerböden der Umgegend des Trasimenischen Sees*. Bericht über mechanische Bodenanalysen und Zusammenstellung der wichtigsten vorkommenden Kulturpflanzen. (Staz. sperim. agrar. ital. 54. 413—16. [April.] 1921. Perugia.) GRIMME.

Clausen, *Über die Nachwirkung der käuflichen Düngstoffe*. Auf Grund der Ernteergebnisse wurde ermittelt, wie stark und wie lange es auf die Ernteerträge nachwirkt, wenn vorher 8 Jahre lang ein Nährstoff, bezw. auch alle Nährstoffe in der Düngung ausgelassen waren (vgl. Ernährung d. Pflanze 17. 49; C. 1921. III. 502) und hierauf eine n. Volldüngung gegeben wird. Der Entzug von N zeigte nur eine geringe Nachwrkg., dagegen waren trotz nachfolgender Volldüngung die Mindererträge nach fehlender P₂O₅- u. K-Düngung sehr bedeutend. (Ernährung d. Pflanze 18. 33—36. 1/3. Heide.) BERJU.

E. Blanck, W. Geilmann, F. Giesecke und F. Alten, *Über Stickstoffkopfdüngung mit Jauchedrill*. Unters. über die Wrkg. der mit dem Plath-Patent-Jauchedrill untergebrachten Jauche im Vergleich zu der Wrkg. der durch einfaches Aufbringen u. durch Aufbringen und Unterhacken dem Boden zugeführten Jauche. Obgleich die Unterbringung der Jauche durch den Jauchedrill nur 5 cm betrug und der Vers. unter den denkbar ungünstigsten Bedingungen zur Durchführung gelangte, war eine erheblich bessere N-Wrkg. bei dem Jauchedrillverf. gegenüber der Wrkg. bei den anderen beiden Düngungsmethoden erkennbar. Ferner hat der Vers. ergeben, daß die mit dem PLATHSchen Jauchedrill verabreichte Jauche gleich günstig wie der als Kopfdünger gereichte Salpeter gewirkt hat. (Journ. f. Landw. 69. 215—35. Jan. 1922. [Nov. 1921.] Göttingen.) BERJU.

Siefert und Helbig, *Weitere Ergebnisse der Stickstoffdüngungsversuche mit zwei- und vierjährigen Fichten und Zusammenfassung der Gesamtergebnisse*. Nur bei Volldüngung ist die Düngung mit N-Düngungsmitteln lohnend. Die Farbe der Blattorgane ist kein sicheres Kennzeichen für die N-Ernährung der Pflanzen. (Forstwissenschaftl. Zentralblatt 1920. Heft 7. Sonderabdruck; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 51. 35—39. Febr. 1922. Karlsruhe i. B. Ref. RICHTER.) BERJU.

A. Jacob, Rentabilität und Risiko der Kalidüngung. Felddüngungsvers., besonders dadurch charakterisiert, daß an Stelle der sonst nicht bepflanzen und ungedüngten Schutzstreifen zwischen den einzelnen Versuchspartellen je zwei Reihen Kartoffeln, die als Schutzstreifen betrachtet wurden, vor der Aberntung des Vers. entfernt wurden. Hierdurch wird die Ausbildung der Randpflanzen, die unvermeidlich ist, wenn die Schutzstreifen frei gelassen werden, vermieden. Bei den günstigen Witterungsverhältnissen des Jahres 1920 ergab Volldüngung mit N P_2O_5 u. K_2O , von letzterem 150 kg pro ha, bzw. als schwefelsaures Kalium Magnesium, K_2SO_4 u. KCl gegeben, einen durchschnittlichen Mehrertrag von 61 dz. pro ha. Im folgenden Jahre wurde die K_2O -Gabe auf 200 kg pro ha erhöht. Trotz der großen Dürre, welche während der ganzen Vegetationsperiode herrschte, hatte die Volldüngung einen Mehrertrag von 25 dz. gegenüber der ungedüngten Parzelle ergeben. Vf. folgert daher, daß es falsch ist, auf die Vorteile der Kunstdüngeranwendung, aus Angst vor einer, nur ausnahmsweise zu erwartenden Mißernte, zu verzichten. (Kali 16. 10—13. 1/1. Berlin-Nikolassee.) BERJU.

B. Laubert, Wichtige Krankheiten der Riechstoffpflanzen. I. Die Krankheiten der Rose, wie Rosenmehltau, Rost, Sternrußtau, falscher Mehltau und Botrytisfäule der Knospen werden eingehend geschildert u. die Bekämpfung derselben angegeben. (Dtsch. Parfümerieztg. 8. 1—4. 10/1.) STEINHORST.

Alfonso Draghetti, Über einige Fälle spontaner Kreuzungsbefruchtung des Getreides in der Zeit von 1919—1921. Bericht über beobachtete Fälle spontaner Kreuzungsbefruchtung und Beschreibung des Bastardes *Triticum turgidum* × *Triticum sativum*. (Staz. sperim. agrar. ital. 54. 417—24. [Aug.] 1921. Forli.) GRIMME.

Antoine Némec und François Duchoň, Kann man auf biochemischem Wege den Wert der Samen bestimmen? Vf. haben die Beziehungen verfolgt, die zwischen der Vitalität von Samen und dem Wirkungswert der in ihnen enthaltenen Enzyme bestehen. Aus ihren Verss. ergibt sich, daß hydrolysierende Enzyme trotz Abnahme der Wachstumsfähigkeit bestehen bleiben können, Katalasen jedoch in ihrem Wirkungswert der Vitalität des Samens entsprechen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 933 bis 934. 14/11.* 1921.) BACHSTEZ.

Müller, Fütterungsversuche mit entbitterten Lupinen an Mastschweinen. 24 Schweine wurden in drei Gruppen eingeteilt, die mit folgenden drei Futtermischungen ernährt wurden. I. 16 kg Kartoffeln, 16 kg Futterrüben und 3 kg nasse, entbitterte Lupinen (entsprechend 1 kg trockener Lupinen). II. 16 kg Kartoffeln, 16 kg Futterrüben und $4\frac{1}{2}$ kg nasse entbitterte Lupinen. III. 16 kg Kartoffeln, 16 kg Futterrüben und 6 kg nasse entbitterte Lupinen. Die Lupinen wurden zunächst 12 Stdn. in h. W. eingeweicht, in frischem W. 1 Stde. gedämpft und mit k. W., welches mehrmals gewechselt wurde, 24 Stdn. ausgelaugt und hierauf gequetscht. Der Verlust an l. Nährstoffen war bei diesem Verf. nicht unbedeutend. Das in der ersten Gruppe dargereichte Eiweiß hatte nach den Versuchsergebnissen vollständig genügt, um den Eiweißbedarf zu decken. Die Futterwrg. der Lupinen ist bei Verfütterung von Kartoffeln und Rüben weniger günstig als bei alleiniger Beifütterung von Kartoffeln. Fütterungsverss. mit gekauftem entbittertem Lupinenschrot, das noch einen ziemlich bitteren Geschmack zeigte, ergaben, daß die Schweine gegen den Bitterstoff der Lupinen sehr empfindlich sind, es muß daher im Lupinenschrot die Entbitterung in möglichst weitgehendem Maße vorgenommen werden. (Mittel. d. Vereinig. dtsh. Schweinezüchter 1921. 73; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 51. 56—60. Februar. Ruhlsdorf. Ref. RICHTER.) BERJU.

F. Bibliographie.

Braun, Karl, Die Seifenfabrikation. 2., neubearbeitete Auflage. Berlin (Sammlung GÖSCHE) 1921. kl. 8. 127 SS. mit 23 Abbildungen. Pappband. Mark 9.

- Buchheister, A.**, Handbuch der Drogistenpraxis. Band 2: Vorschriftenbuch für Drogisten. Die Herstellung der gebräuchlichsten Verkaufsartikel. 9., neubearbeitete Auflage von G. Ottersbach. Berlin 1922. gr. 8. XII und 785 SS. Leinenband. Mark 92.
Band 1. 14. Auflage. 1921. Mark 100.
- Dannenberg, A.**, Geologie der Steinkohlenlager. Band 2. Teil 1. Berlin 1921. gr. 8. 123 SS. mit 34 Figuren und 3 Tafeln. Mark 51.
Band 1. Teil 1 und 2. 1908, 1912 erschienen. Preis Mark 300.
- Enzyklopädie der technischen Chemie.** Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben von F. Ullmann. Band 10: Saponine-Stereotypmetalle. Berlin-Wien 1922. Lex. 8. 726 SS. mit 241 Abbildungen. Gebunden Mark 350. Auslandspreis Mark 1200.
- Die Farbe.** Sammelschrift für alle Zweige der Farbkunde. Herausgeber: W. Ostwald. Leipzig. 8. — Jahrgang 1: 1921 (4 Mappen). Mappe 3. Nr. 15—21. Leipzig 1921. gr. 8. SS. 169—251 Mark 10,50.
- Fischer, Emil.** Sein Leben und sein Werk. Dargestellt von K. Hoesch. Berlin 1921. gr. 8. 480 SS. mit Bildnis.
- Foerster, Fr.**, Elektrochemie wässriger Lösungen. 3. vermehrte Auflage. Leipzig (Handb. angew.-phys. Chemie) 1922. 4. XX u. 900 SS. mit 185 Abbildungen. Mark 200.
- Gilg, E., und Brandt, W.**, Lehrbuch der Pharmakognosie. 3. vermehrte Auflage. Berlin 1922. 8. XXXIV u. 423 SS. mit 407 Abbildungen. Gebunden. Mark 70.
- Grünwald, J.**, Chemische Technologie der Emailrohmaterialien. Für den Fabrikanten, Emailchemiker usw. 2. erweiterte Auflage. Berlin 1921. 8. Gebunden. Mark 60.
- Hahne, H.**, Der Bergbau in der Vorzeit. I. Der Bergbau auf Feuerstein, Kupfer, Zinn und Salz in Europa. Mit Anhang: Bergmännische Gewinnung von Kalkspat, Ocker und Bergkrystall. Leipzig (Vorzeit) 1922. gr. 8. IV und 72 SS. mit 27 Abbildungen, 3 Tabellen und 13 Tafeln. Mark 30.
- Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden.** Unter Mitarbeit von über 400 Fachmännern herausgegeben von E. Abderhalden. (In 13 Abteilungen.) Lieferung 42—51. Berlin-Wien 1921. gr. 8. mit Figuren.
Lfg. 42 (Abt. I, Teil 10. Heft 2): **Freundenberg**, Nachweis, Isolierung, Abbau- und Aufbaustudien auf dem Gebiete der Gerbstoffe. — **Sieburg**, Isolierung, Nachweis u. Abbaustudien auf dem Gebiete der Saponine. Mark 33.
Lfg. 43 (Abt. IV, Teil 3. Heft 1): **Lampé**, Technik der Blutentnahme, Plasma- u. Serumgewinnung. — **Müller**, Die Blutkörperchenzählung und Bestimmung des Blutfarbstoffgehaltes. — Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, der Trockensubstanz u. der Viscosität des Blutes. — Die Bestimmung der Blutmenge. — **Schumm**, Spektrographische Methoden zur Bestimmung des Hämoglobins und verwandter Farbstoffe. — **Heubner**, Über Anwendung der photographischen Methode in der Spektrophotometrie des Blutes. — **Morawitz**, Die Blutgerinnung. Mark 60.
- Handbuch der Mineralchemie**, bearbeitet von G. D'ACHIARDI u. a., herausgegeben von C. Doelter. (4 Bände.) Band 2. Lieferung 15. Dresden 1921. gr. 8. SS. I—XII und 321—472. Mark 30.
- Hull, Th.**, Oil, fats and fuels. London 1922. 8. sh. 3,6.
- Wächter, Fr.**, Die Grundbegriffe der modernen Chemie mit Hinweis auf deren Bedeutung für die ausübende Technik. Wien (Chem. techn. Bibl.) 1921. 8. VIII und 160 SS. Mark 15.