

# Chemisches Zentralblatt.

1922 Band I.

Nr. 18.  
(Wiss. Teil.)

3. Mai.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Giacomo Ciamician. Nachruf auf den verstorbenen Gelehrten. (Staz. sperim. agrar. ital. 54. 499. 1921.) GRIMME.

M. Huybrechts, *Nekrolog für Louis Lucien de Koninck*. Nachruf. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 7—10. Jan.) GRIMME.

A. J. J. Vandavelde, *Fundamentale Arbeiten in der Chemie gegen Ende des 17. Jahrhunderts*. Würdigung der Arbeiten von N. LEFEBVRE, GLASER, NICOLAS LEMERY, C. LANCILOT und STEPHANUS BLANCKAARDT. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 32—38. Jan.) GRIMME.

A. Quartaroli, *Das Gesetz der konstanten Proportionen und die Arbeiten von Bragg*. (Vgl. PERUCCA, Gazz. chim. ital. 51. I. 255: C. 1921. III. 1149.) Vf. sieht das Gesetz der konstanten Proportionen nicht als Axiom, sondern als eine experimentelle Tatsache an. Die Arbeiten von BRAGG beweisen mehr als dieses Gesetz. Sie unterstützen z. B. die Theorie von WEIMARN, die die Änderungen der Zus. gewisser Kolloide mit dem Dispersionsgrad behandelt. (Gazz. chim. ital. 51. II. 211—12. September 1921.) BYK.

H. Geiger, *Die Kernstruktur der Atome und ihre experimentelle Begründung*. Einführende Abhandlung über die neuesten Forschungsergebnisse betreffend die Kernstruktur der Materie, Kerngröße, Kernladung, Kernmasse und Kernspaltung. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 66. 221—25. 11/3.) PFLÜCKE.

Robert Kremann, *Chemische Gleichgewichtslehre*. (Vgl. auch Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. 17. 1; C. 1921. I. 929.) Bericht über die Veröffentlichungen im Jahre 1920. (Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. 17. 65—80. 15/3.) PFLÜCKE.

Robert Kremann, *Chemische Geschwindigkeitslehre*. (Vgl. auch Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. 17. 23; C. 1921. I. 928.) Bericht über das Jahr 1920. (Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. 17. 81—83. 15/3.) PFLÜCKE.

Jacques Loeb, *Ursprung der Potentialdifferenzen, die eine anomale Osmose bewirken*. Kollodiumbeutel mit Gelatine überzogen, werden mit  $M/32$ -Lsg. eines Neutralsalzes, gelöst in  $HNO_3$ , von verschiedenen Konz., gefüllt und in  $HNO_3$ -Lsgg. derselben Konz. getaucht. Es diffundiert W. von der äußeren salzfreien Lsg. in die innere salzhaltige. Hierbei gilt: —1. W. diffundiert in die Salzlsg., als ob es negativ geladen sei und von dem Kation des Salzes angezogen und von dem Anion abgestoßen würde mit einer Kraft, die proportional den Ionenvalezen ist. — 2. Die anfängliche Diffusionsgeschwindigkeit hat ein Minimum bei  $p_H = 4,7$ ; sie steigt bis zu einem Maximum und fällt dann bei weiterem Steigen der  $H^+$ -Konz. — Die Potentialdifferenzen zwischen der inneren und der äußeren Lsg. wurden gemessen; sie sind proportional den osmotischen Drucken. Dies befestigt die von GIRARD, BERNSTEIN, BARTELL und FREUNDLICH vertretene Ansicht, daß anomale Osmose elektrische Endosmose ist, wobei die treibende Kraft die Potentialdifferenz zwischen den beiden durch die Membran getrennten Lsgg. ist. Die Potentialdifferenz kann eine Folge des DONNANSchen Äquilibriumns sein, nach welchem  $HNO_3$ , aus der salzbaltigen in die salzfreie Lsg. gedrängt wird. Die Differenz in den Konz. müßte nach NERNST zu einer Potentialdifferenz  $= 58 \times [p_H \text{ innen} - p_H \text{ außen}]$  Millivolt führen. Die Kurven der Werte von  $p_H$  innen—

$p_H$  außen] sind denen der Potentialdifferenzen ähnlich. Sie kann auch Folge eines Diffusionspotentials sein, das auch ohne Membran vorhanden ist. (Journ. Gen. Physiol. 4. 213—26. 20/11. [19/9.] 1921. ROCKEFELLER-Inst. f. med. Unterss.] GERL.

J. L. Glasson, *Eine Bemerkung über  $\beta$ -Strahlen und Atomnummer*. H. W. SCHMIDT (Physikal. Ztschr. 10. 929; C. 1910. I. 406) hat den Absorptionskoeffizienten der  $\beta$ -Strahlen in zwei Bestandteile zerlegt und seine Resultate theoretisch gedeutet. Vf. drückt nunmehr die Resultate von SCHMIDT mit Hilfe der Atomnummern aus, wobei die Gesetzmäßigkeiten deutlicher hervortreten. Die Atomabsorptionskoeffizienten gruppieren sich sehr eng um eine geringe Anzahl von Einzelwerten und sind mit der Auffassung vereinbar, daß sie eine periodische Funktion des At.-Gew. darstellen. Der atomare Zerstreuungskoeffizient ist innerhalb der Versuchsfehler mit dem Quadrate der Atomnummer proportional, was der RUTHERFORDschen Theorie der Zerstreuung durch den Kern entspricht. (Philos. Magazine [6] 43. 393—96. Februar 1922. [3/11. 1921.] Cambridge, CAVENDISH-Lab.) BYK.

P. W. Burrige, *Die Absorption von X-Strahlen in Gasen und Gasgemischen*. Die in der Literatur vorhandenen Resultate über die Ionisation von Gasgemischen weichen von denen ab, die man nach der Vorstellung erwarten sollte, daß die Ionisation auf Teilchen zurückzuführen ist, die durch die Röntgenstrahlen aus den Atomen des Gemisches freigemacht werden. Vf. prüft daher experimentell die hierbei gemachte Voraussetzung, daß die für dieses Freiwerden erforderliche Energieabsorption unabhängig von der Vermischung der Gase sei, d. h. daß die Ionisationsabsorption ein reines Atomphänomen ist und sich daher im Gasgemisch additiv verhalten sollte. Als Röntgenstrahlenquelle wurden sekundäre charakteristische K-Strahlen von Ag benutzt. Die zweckmäßige Anordnung für größtmögliche Homogenität der Strahlen wurde durch Aufnahme ihrer Absorptionskurven in Al bestimmt. Als solche ergab sich in einer Röhre mit Pt-Antikathode ein Wechselstromfunken von 2,7 cm und ein Ag-Filter von 0,026 mm. Zur Best. der Absorption innerhalb verschiedener Gase wurde eine relative Methode benutzt, bei der die Intensität des Hauptstrahles nach Durchsetzen des Absorptionsgefäßes mit der Intensität ähnlicher Strahlen verglichen wurde, die unverändert in das Ionisationsmeßgefäß traten. An Gasen wurden Luft,  $SO_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $O_2$  und  $CH_3J$  untersucht. Bei der Berechnung der Absorptionskoeffizienten ist eine Korrektur wegen Zerstreuung der Strahlen und wegen der nicht vollständigen Homogenität anzubringen. Die Absorption wurde in den folgenden Gemischen untersucht:  $SO_2$  + Luft,  $CO_2$  + Luft,  $CH_3J$  + Luft. In allen diesen Fällen erweist sich die Absorption als additiv u. damit als atomistisch. (Philos. Magazine [6] 43. 381—89. Februar. Cambridge, Trinity College.) BYK.

P. W. Burrige, *Bemerkung über die Absorption schmaler X-Strahlenbündel*. Vf. versucht festzustellen, ob bei sehr kleinen Winkeln ein stärkerer Zerstreuungseffekt vorhanden ist, der der Beobachtung bisher entgangen sein könnte. Das Prinzip der Messungsmethode ist, bei Best. der Zerstreuung von X-Strahlen die Absorption der Strahlen in einem geeigneten Medium einmal mit einem weitgeöffneten, das andere Mal mit einem sehr engen Bündel zu bestimmen. Die benutzten Strahlen waren Pd-K $_a$ -Strahlen. Die Absorption wurde in  $SO_2$  und in einem Gemisch von Methyljodid und Luft gemessen. Es ergibt sich für kleine Winkel jedenfalls keine bedeutende Zerstreuung. (Philos. Magazine [6] 43. 389—92. Februar. Cambridge, Trinity College.) BYK.

A. H. Davis, *Natürliche konvektive Abkühlung von Drähten*. Scheinbar besteht ein Widerspruch zwischen den in der Literatur enthaltenen Daten über konvektive Abkühlung von Drähten und der hydrodynamischen Theorie der Er-

scheinung. Vf. löst diesen Widerspruch durch Berücksichtigung der Temperaturveränderlichkeit der hydrodynamischen Eigenschaften der Fl. (Philos. Magazine [6] 43. 329—39. Februar 1922. [Mai 1921.] National Physic. Lab.) BYK.

F. Y. Edgeworth, *Über die Anwendbarkeit von Wahrscheinlichkeiten auf die Bewegung von Gasmolekülen.* (Vgl. Philos. Magazine [6.] 40. 249; C. 1920. III. 868.) Vf. verschärft die früher angewandten drei Behandlungsweisen in mathematischer Beziehung. Es wird auf ihr Verhältnis zueinander eingegangen. Das dritte Argument beweist in gewissem Sinne mehr, in gewissem Sinne weniger als das erste. Das dritte zeigt, daß vollständige Stabilität des Zustandes nicht bestehen kann, wenn nicht die Geschwindigkeiten der M.-Mittelpunkte gemäß der n. Form des Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes ohne Rücksicht auf Terme angewandt wird, die der Korrelation zwischen diesen Geschwindigkeiten Rechnung tragen. Das kann das erste Argument nicht leisten. Die zweite Methode zeichnete sich vor den anderen durch ihre leichte Anwendbarkeit auf den Fall äußerer Kräfte aus. Man hat dabei nur die Konstanz der Gesamtenergie als Bedingung zu setzen. Dabei darf die Beschleunigung allerdings nicht so groß sein, daß der Durchschnittscharakter der Molekularbewegung verschwindet. Die drei Argumente ergänzen einander. (Philos. Magazine [6.] 43. 241—58. Februar.) BYK.

## B. Anorganische Chemie.

I. Koppel, *Wissenschaftliche anorganische Experimentalchemie.* Bericht über wichtige Unters. aus den Jahren 1917—1920. (Ztschr. f. angew. Chem. 35. 49—54. 31/1. 57—60. 3/2. 94—95. 17/1. 99—103. 28/2. [11/1.] Berlin-Pankow.) JUNG.

Jean Piccard, *Nachtrag zu meinem Artikel: Die sterische Formel des Wassermoleküls.* (Helv. chim. Acta 5. 72; C. 1922. I. 731). Hinweis auf eine ähnliche Äußerung PINNERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1926; C. 98. II. 759.) (Helv. chim. Acta 5. 245. 15/3. [15/2.] Lausanne, Univ.) OHLE.

Paul Poetschke, *Wasserstoffsuperoxyd, seine Herstellung und Haltbarmachung.* Die wichtigsten Methoden zur Herst. von  $H_2O_2$ , werden eingehend beschrieben. Bei der Aufbewahrung ist darauf zu achten, daß schon geringe Spuren Alkali, wie sie z. B. aus dem Glase gel. werden, weitgehende Zers. auslösen. Von den empfohlenen Konservierungsmitteln erwies sich Acetanilid als gut wirksam, bedeutend besser wirkte ein Zusatz von Chininsulfat, doch empfiehlt es sich bei  $H_2O_2$ , welches zu Mundwässern benutzt werden soll, Saccharin als Geschmackskorrigens zuzusetzen. Chininsulfat ist 10-mal wirksamer als Acetanilid. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 181—85. März 1922. [6/9.\* 1921.] Milford [Delaware], L. D. CAULK Co.) GRI.

Laurence St. C. Broughall, *Die Frequenz der Elektronen im Neon-Atom.* Will man beim Ne-Atom von den 10 Elektronen 8 an den Ecken eines Würfels anordnen, die übrigen beiden im Inneren des Würfels, so sind Zentrifugalkräfte zur Kompensation der elektrischen Anziehungskräfte erforderlich. Vf. berechnet die Dimensionen und Geschwindigkeiten für eine derartige Anordnung. (Philos. Magazine [6.] 43. 339—44. Februar 1922. [15/10. 1921.]) BYK.

W. P. Jorissen, *Die oxydierende Wirkung des Phosphors auf die photographische Platte und sein Ionisierungsvermögen.* (Vgl. JORISSEN u. SIEWERTSZ VAN REESEMA, Chem. Weekblad 6. 931; C. 1910. I. 992.) Die Leitfähigkeit der Luft nimmt ab oder zu je nach der Geschwindigkeit und der Art und Weise, in der der Nebel beseitigt wird. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 39. 429—34. 15/6. 1920. [Dezember 1919.] Leyden, Univ.) BYK.

W. P. Jorissen, *Der Grenzdruck der Autoxydation III.* (Vgl. WEISER und Garrison, Journ. Physical Chem. 25. 61; C. 1921. III. 703.) Die genannten Autoren nehmen zur Erklärung des Ausbleibens einer Leuchterscheinung in einem ihrer

Verss. an, daß sich der P mit einer Oxydhaut überzieht. Die Verdampfung von P in Luft, die beobachtet ist, spricht gegen diese Auffassung. Das Ausbleiben der Leuchterscheinung erklärt Vf. dadurch, daß beim Herabsetzen des Druckes das Verhältnis zwischen den Mengen von P- und  $O_2$ -Dampf sich nicht geändert hat. Die Ggw. von P-Dampf in n. Menge in  $O_2$  von 1 Atmosphäre ist ein starkes Argument zugunsten der Auffassung des Vf., wonach der Grenzdruck der Autoxydation sich als Spezialfall der unteren Explosionsgrenze darstellt. Während WEISER und GARRISON die intermittierende Luminescenz nahe dem Grenzdruck der Autoxydation einer abwechselnden B. und Durchbrechung der von ihnen angenommenen Oxydschicht zuschreiben, nimmt Vf. an, daß nach jeder Explosion von P-Dampf mit  $O_2$  eine gewisse Zeit vergeht, bis sich genügend P-Dampf neu gebildet hat, um die Explosionsgrenze zu erreichen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 539—41. September-Oktober 1921. Leyden, Univ.) BYK.

**Luigi Rolla, Über Thalliumselenide.** Das Schrifttum über Verb. aus Tl und Se wird kritisch besprochen. Auf Grund elektromotorischer Messungen an Schmelzen aus Tl und Se in verschiedenen Konz. kann Vf. die Existenz der von PÉLABON und MURAKIMI beschriebenen Selenide  $Tl_2Se_2$ ,  $Tl_2Se$ ,  $TlSe$  und  $Tl_3Se_3$  nicht bestätigen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. I. 355—59. 1919. Genua, Univ. und Turin, Polytechnikum.) GRIMME.

**A. Sakoschansky, Beziehung zwischen Calcium und Strontium.** (Vgl. Chem. News 123. 20; C. 1921. III. 853.) Vf. setzt seine Ausführungen über logarithmische Beziehungen von Atomgewichten fort. (Chem. News 124. 41—44. 27/1.) JUNG.

### C. Mineralogische und geologische Chemie.

**Fritz Kerner-Marilaun, Beitrag zur Kenntnis der ostadriatischen Bauxite.** Vf. ergänzt seinen vor 5 Jahren (Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch 64. 1916) erstatteten Bericht über die geologischen Verhältnisse, an die sich das Auftreten der Bauxite auf der Ostseite der Adria knüpft. Als bisher beobachtete Schichtverbände der mitteleocänen Bauxite lassen sich anführen: Sedramic-Typus, Domanovic-Typus, Medrid-Typus, Imotski-Typus, Blizanzi-Typus, Grislic-Typus. Von O. HACKL ausgeführte Analysen von 7 Bauxitmustern aus einem Erzkörper am Westfuß des Monte Promina scheinen auf eine Zunahme des Tonerdegehalts und eine Abnahme des Eisengehalts mit wachsender Teufe hinzudeuten. Bei  $SiO_2$  läßt sich eine Anreicherung in der Mitte der untersuchten Teufe bei ziemlich symmetrischem Abklingen nach oben und unten hin wahrnehmen. (Montan. Rundsch. 14. 73—78. 16/2.) ROSENTHAL.

**Bentonit, ein neuer Ton,** ist nach einem Bulletin des U. S. Bureau of Mines ein in Wyoming, Californien, und Süd-Dakota, sowie anderen Staaten von Nordamerika vorkommendes, feinkörniges, stark absorbierendes tonähnliches Material, das 5—10% Alkalioxyde und Erdalkalien enthält, Bentonit absorbiert mehr als das dreifache Gewicht und das siebenfache Vol. W., wobei er auf das sechs- bis achtfache Vol. anschwillt. Er ist zum Unterschied von anderen Tonen bei verhältnismäßig niedriger Temp. schmelzbar. Verwendungsmöglichkeiten: als Füllstoff für Papier, Kautschuk etc., für die Herst. von Farben, Adhäsionsmassen, Drucker-schwärze, Massage-Cremes usw. (Chem. Trade Journ. 70. 228. 24/2.) BUGGE.

**Josef Jungwirth, Zusammenhang zwischen geologischem Alter und Zusammensetzung der Ostrauer Kohlen.** Nach den Unterss. GERSTENDÖRFERS (Mitt. d. Ges. für Wärmewirtsch. 1. 9. 17; C. 1921. IV. 1117. 1285) zeigte sich kein Einfluß des Alters der Kohlen auf ihre Zus., da alle Kohlen viel zu gleichaltrig sind. Die Nachprüfung dieser Ergebnisse durch Vf. ergab jedoch, daß die vermeintliche Flözfolge, wie sie GERSTENDÖRFER angibt, nicht den tatsächlichen Verhältnissen entspricht. Ordnet man sie in der richtigen Altersfolge, so zeigt sich ein deutlicher Zusammen-

hang zwischen geologischem Alter und Zus. der Kohlen, insofern als der W.-Gehalt und mithin auch die Ausbeute an flüchtigen Stoffen und nicht zuletzt auch an Teer gegen die jüngeren Bildungen zunimmt. Bezüglich der Gaszus. läßt sich schwer eine gewisse Tendenz herausfinden. Der CO-Gehalt weist noch am deutlichsten eine Zunahme mit abnehmendem Alter auf, weniger deutlich zeigt dies der Gehalt an  $\text{CO}_2$ ,  $+\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{N}_2$  schwankt ziemlich unregelmäßig. Dagegen hat schon GERSTEN-DÖRFER auf einen Zusammenhang zwischen  $\text{CH}_4$ - und  $\text{H}_2$ -Gehalt hingewiesen. Diese beiden Gase sind nämlich einander umgekehrt proportional, so daß einem Höchstwert an  $\text{CH}_4$  immer ein Mindestwert an  $\text{H}_2$  entspricht. (Montan. Rundsch. 14. 1—3. 1/1. Leoben.) ROSENTHAL.

Eduard Marckwald, *Die Asphaltlager von Lattakia*. (Vgl. KÖNIG, Petroleum 17. 1259; C. 1922. I. 254.) Vf. berichtet über seine Reise nach Syrien im Jahre 1908 und über die Unters. der entnommenen 55 Proben, die er in 6 Gruppen teilt: 1. Magere Asphalte (Bitumen unter 5%), 2. Stampfasphaltmaterial (Bitumen im Mittel mindestens 9%), 3. weiche Stampf- und Mastix-Asphalte (Bitumen über 10%, F. zwischen 7 und 15°, S über 4%), 4. Misch- und Mastix-Material, Erweichungspunkt 30—40° (Bitumen über 10%, S über 3%), 5. Mastix- und Bitumen-Material, Erweichungspunkt 40—82° (S 3—4%), 6. Lackasphalte, über 100° schmelzend (Bitumen 6—8,6%, S = 3,6—4,5%). Die im Hinterlande von Lattakia befindlichen Asphaltlager gehören zu den bedeutendsten und vielseitigsten der Erde. (Petroleum 18. 165—70. 10/2. Berlin.) ROSENTHAL.

Deutung der chemischen Analyse von Ölvorkommen. Es wird der Zusammenhang zwischen chemischer Zus. von Rohpetroleum und der Lagerstelle bezw. der wahrscheinlichen Art der B. des Rohpetroleums, wie ihn HACKFORD lehrt, besprochen. (Engineering 113. 205. 17/2.) RÜHLE.

Jaroslav J. Jahn und Eduard Schnabel, *Die Eröffnung von neuen Naphtha-gruben bei Göding in Mähren*. Von 2 in der Nähe von Göding bei dem Meierhofe Nimmersatt niedergebrachten Tiefbohrungen erreichte die eine das ölführende Lager in einer Tiefe von 328 m, doch war die Produktivität nur gering (anfangs 300 kg, später nur 50 kg Öl täglich). Die andere erbohrte den Gheler Horizont des schweren Öls mit Gas in einem makroklastischen Quarzsande in 147,30 m Tiefe. Das Öl hat einen beträchtlichen Gehalt an  $\text{CH}_4$ ; die anfängliche tägliche Ölproduktion betrug etwa 15000 kg. Vf. teilen dann die Bohrprofile früherer Bohrungen in und bei Göding mit. 4 in jüngster Zeit vorgenommene Sondierungsbohrungen haben die Annahme bestätigt, daß durch das imprägnierte Ölfeld eine Störungszone verläuft, und daß in dieser Zone Gas und Öl bis zu 14 m unter die Erdoberfläche hinaufsteigen. Vf. sind davon überzeugt, daß der südlich von Göding gelegene sarmatische Dom nicht das einzige produktive Terrain im südlichen Mähren ist. (Petroleum 18. 241—44. 1/3. Brünn. Göding.) ROSENTHAL.

C. E. Coates und B. Y. Tims, *Eine ungewöhnliche Art von Gasolin*. Den Gasfeldern von Terrebonne bei Houma im Staate Louisiana entweicht ein Gas, welches nach dem Kondensieren ein Mineralöl ganz ungewöhnlicher Zus. abgibt. Es ist von heller Farbe und nur schwacher Fluorescenz, mit einem Geruche ähnlich Kiefern- oder Zedernöl.  $n_D^{17} = 1,4590$ ,  $D_{25,4,5}^{24,5} = 0,84819$ , Flammpunkt 61°, Brennpunkt 63°, E. unter  $-7^\circ$ , Viscosität (25,5°) 1,22, S 1,09%. Heizwert 19,363. Beim Verbrennen entsteht unter Auftreten eines unangenehmen Geruches viel schwarzer Rauch. Das Material wurde fraktioniert destilliert und die einzelnen Fraktionen untersucht. Die Fraktion 207,5—209,5° war wasserhell, war Träger des spezifischen Geruches und schwefelfrei. Behandeln mit Br erwies sie als gesätt. Verb. Die eingehende Unters. ergab: Bruttoformel  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$ , Mol.-Gew. 167 (166), C 86,30% (86,74%), H 13,50% (13,26%),  $D_{25,4,5}^{24,5} = 0,84819$ ,  $K_{p_{760}} = 215-217^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4546$ ,

Mol.-Refr. 53,24 (53,13). Eingeclammerte Werte nach der Bruttoformel berechnet. Es handelt sich wahrscheinlich um *Dimethylidicyclopentyl*. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 219—20. März 1922. [6/9.\* 1921.] Baton Rouge [Louisiana], Univ.) GRI.

**Hans von Höfer**, *Das Wasser in den Erdölfeldern*. Das W. in einem Erdölgebiet ist süß, salzig oder gemischt. Das Süßw. ist ein Tiefenw.; es ist ein junges, sulfathaltiges Meteorw., frei oder sehr arm an Chloriden und Sulfiden. Es findet sich gewöhnlich im Hangendgebirge. Das Salzw. besitzt in der Öllagerstätte einen höheren Gehalt an Alkalien, Chloriden, Carbonaten und Sulfiden, bezw. auch  $H_2S$ , ist frei oder höchst arm an Sulfaten und führt oft auch J und Br. Es ist ein fossiles, mehr oder weniger verändertes Meerwasser, das in die Öllagerstätte mit dem animalischen Ursprungsmaterial des Öls eingeschlossen und wasserdicht mit Ton, Schlamm, woraus Schiefertone und Tonschiefer entstanden, überdeckt wurde. Dieses stete Zusammenvorkommen von Salzw. und Erdöl ist ebenfalls ein Beweis dafür, daß das Öl marinen Ursprungs ist. Das Mischw. ist eine Verd. des Salzw. mit Meteorw.; es ist Sulfatw. mit Chloriden, mit zunehmender Tiefe salziger. Das Öl w., das mit Öl und Erdgas vorkommt, ist salzreicher als das Meerw., sulfidführend und sulfatfrei, da letztere durch die Bitumina reduziert wurden. Vf. streift dann die Arbeiten von G. S. ROGERS, R. VAN A. MILLS und R. C. WELLS (Salzausscheidungen in Gasbrunnen), die Gravitationstheorie von SHERRY HUNT u. die Kapillaritätstheorie von dessen Gegnern sowie seine eigene Antiklinaltheorie. Allerdings gibt es auch wasserfreie Synklinen, wofür er 2 Beispiele anführt. Zum Schluß beschäftigt er sich mit dem „Drysand“ der amerikanischen Literatur. (Petroleum 18. 201—6. 20/2. Wien.) ROSENTHAL.

### [D. Organische Chemie.

**Herman Decker**, *Natürliches System der Kohlenstoffverbindungen. I. Allgemeine Fassung des Satzes von Mendelejew über die numerischen Beziehungen der primären, tertiären und quartären C-Atome*. In einem KW-stoff  $C_nH_m$  sei  $qu$  die Zahl seiner quartären C-Atome,  $te$  die der tertiären,  $se$  die der sekundären und  $pr$  die der primären. Dann ist  $n = qu + te + se + pr$  und  $m = t + 2se + 3pr$ , woraus der allgemeine Valenzsatz  $m - 2n = pr - 2qu - te = p$  folgt, worin  $p$  die *homologe Reihen* bedeutet. Da  $p$  nicht  $> 2$  sein kann, ergeben sich folgende Schlüsse: In der *Äthylenreihe* ( $p = 0$ ) kann kein primärer C bestehen, falls keine tertiären oder quartären vorhanden sind (vgl. Cycloparaffine). Der Satz von MENDELEJEV ist also der Spezialfall des allgemeinen Valenzsatzes für die Äthylenreihe. In der *Paraffinreihe* ( $p = +2$ ) ist der einzige Fall zu finden, wo primäre Gruppen und zwar nur 2, ohne tertiäre, bezw. quartäre bestehen. Für die *Benzolreihe* ( $p = -6$ ) gilt die Gleichung  $pr + 6 = 2qu + te$ . Bei den *kondensierten Ringsystemen*, die ja keine primären C-Atome enthalten, vereinfacht sich die Formel zu  $-p = 2qu + te$ . Ferner besteht ein einfaches Verhältnis zwischen der Anzahl der Ringe  $R_{ar}$  und der Zahl der quartären C-Atome:  $R_{ar} = \frac{qu}{2} + 1$ . Daraus folgt: 1. Die Anzahl der quartären C-Atome eines *Arens* (Arylwasserstoff) verhält sich zu der Zahl eines beliebigen zweiten, wie der Quotient aus der Zahl der Ringe  $+ 1$ .—2. Die Summe der Ringzahl 2 Arene ist gleich der halben Summe ihrer quartären C-Atome  $+ 2$ .—3. Die Differenz der Ringzahl 2 Arene ist gleich der halben Differenz der quartären C-Atome. (Helv. chim. Acta 5. 201—5. 15/3. [2/2.] Symferopol, Taurien; Lausanne.) ORLE.

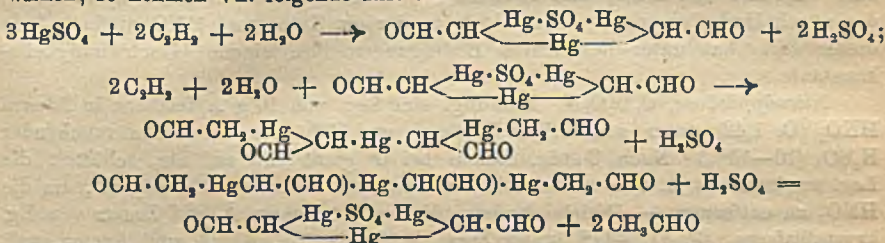
**Erich Müller**, *Die elektrochemische Oxydation organischer Verbindungen*. Nach FICHTER tritt hierbei an der Anode primär  $O_2$  auf, was auf eine Zwischenbildung von Peroxyden oder Persäuren hindeutet. Vf. nimmt die Zwischenbildung von Oxykörpern an, deren Entstehung bei der Entladung von Anionen und deren Zerfall

ein Bild von dem Reaktionsmechanismus bei der chemischen und bei der elektrochemischen Oxydation gibt, das mit den Tatsachen im Einklang steht. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 101—6. 1/2. 1922. [Dez. 1921.] Dresden.) GERLACH.

E. de Mahler, *Ein neuer Fortschritt zur Darstellung von Dimethylcadmium*. Die beiden Halogenkomponenten läßt Vf. nach GRIGNARD aufeinander einwirken. In ätherischer Lsg. findet die Reaktion  $CdJ_2 + 2CH_3MgJ = CdJ(CH_3)_2 + 2MgJ$  bei gewöhnlicher Temp. mit großer Geschwindigkeit statt. Es bilden sich 2 Schichten, von denen die untere das Dimethylcadmium enthält. Es wird durch Fraktionieren rein erhalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 125. Januar 1922. [19/10. 1921.]) GERLACH.

Henry Gilman und Charles H. Meyers,  *Haltbarkeit des Grignardschen Reagenses*. Vorläufige Mitteilung. Die Verss. der Vf. ergaben, daß Äthylmagnesiumbromid und Phenylmagnesiumbromid in äth. Lsg. ca. 2 Monate haltbar sind, wenn sie vor Luftzutritt geschützt werden. Hierbei ist es ohne Einfluß, ob sie am Lichte oder vor Licht geschützt aufbewahrt werden. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 243. März 1922. [23/12. 1921.] Ames [Jowa], State College.) GRIMME.

Richard B. Vogt und Julius A. Nieuwland, *Die Rolle von Quecksilbersalzen bei der katalytischen Umwandlung von Acetylen in Acetaldehyd und ein neuer technischer Prozeß für die Darstellung von Paraldehyd*. Vf. zeigen, daß  $HgSO_4$  in  $H_2SO_4$  der geeignetste Katalysator ist. Nachteilig ist, daß der Aldehyd sich aus konzentrierter Säure nicht abscheiden läßt, während in verd. Säure die Hg-Verbb. rasch reduziert werden. — Es bilden sich häufig organische Hg-Verbb., die katalytisch wirken; so nehmen Vf. folgende Rkk an:



Es findet keine Red. statt, wenn man feuchtes  $C_2H_2$  bei 70—120° über ein trockenes Gemisch von  $HgSO_4$ - $C_2H_2$ -Verb. und NaH-, KH- oder  $(NH_4)H \cdot SO_4$  leitet; die Rk. verläuft dann aber so langsam, daß sie praktisch ohne Bedeutung ist. — Vf. benutzen die Lsgg. des  $CH_3CHO$  direkt zur Synthese von Chinaldin und verwandten Prodd. Zu dem Zweck löst man Anilinsulfat und  $HgSO_4$  in  $H_2SO_4$  auf und leitet dann  $C_2H_2$  ein; eine Konz. der  $H_2SO_4$  von 40% und eine Temp. von 60° ist für den Prozeß am günstigsten. — Für die Darst. von Paraldehyd füllt man ein Gefäß mit trockenen Glasscherben, auf die man eine Paste von  $HgSO_4$  (10 g) und NaH- oder  $(NH_4)H \cdot SO_4$  (40 g) gestrichen hat, befeuchtet mit wenig W. (20 g) und leitet feuchtes  $C_2H_2$  ein. Der Paraldehyd scheidet sich am Boden des Gefäßes ab; er enthält nur 5% Verunreinigungen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2071—81. Sept. [28/4.] 1921. Notre Dame, Indiana, Univ.) SONN.

Ben H. Nicolet,  $C_{18}$ -Fettsäuren. II. *Die Beziehung der Öl- und Elaidinsäure zu ihren Halogenadditionsprodukten*. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 938; C. 1921. III. 532.) Vf. zeigt, daß bei Öl- u. Elaidinsäure keine cis-trans-Isomerisation stattfindet, wenn man an die doppelte Bindung Br anlagert und es darauf durch Zn + alkoh. HCl wieder entfernt. Zur Identifizierung benutzte Vf. die Anilide.

Ölsäureaniliddibromid. Ölsäuredibromid wird durch  $PCl_5$  in das Säurechlorid verwandelt und dieses nach dem Abdestillieren von  $POCl_3$  und Lg. im Vakuum mit Anilin umgesetzt. Aus Lg. umkrystallisiert, F. 67°, Erweichen bei 63°. —

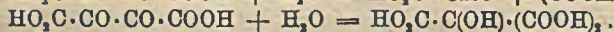
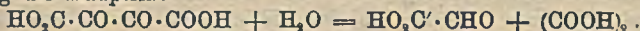
*Elaidinsäureanilid.* Durch Erhitzen von Elaidinsäure mit Anilin auf 200° im Rohr (3 Stdn.). — Aus A. viermal umkrystallisiert, F. 72°, ll. in h., mäßig l. in k. Bzl., sl. in k. Chlf., swl. in PAe. — *Dibromid.* Man bromiert das Säurechlorid u. setzt dann mit Anilin um. Aus h. A. krystallisiert, F. 88°. Sl. in Chlf. und h. Bzl. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2122—25. Sept. [20/6.] 1921. Chicago, Univ.) SONN.

Alfred Grabner, *Über die sogenannte Rapinsäure.* (Vgl. Öl- u. Fettind. 7. 167; C. 1921. III. 1273.) Die Säure ist mit der gewöhnlichen 9,10-Ölsäure als identisch anzusehen. Bei Extraktion des zur Reinigung benutzten, leicht aufwirbelnden Zinksalzes wurde ein aus der Abbildung ersichtlicher App. benutzt, der aus 2 konisch verjüngten Scheidetrichtern besteht, die in der Mitte durch einen möglichst weiten Hahn verbunden sind. (Monatshefte f. Chemie 42. 287—92. 3/1. 1922. [14/7. 1921.] Wien, Staatsgewerbeachule.) BENARY.

Arthur Lachmann, *Nitroäpfelsäure.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 577; C. 1921. III. 402.) Bei der Hydrolyse der *Nitroäpfelsäure* mit wss. NaOH entsteht ein Gemisch von HNO<sub>3</sub> u. HNO<sub>2</sub>, und zwar ist der %-Gehalt an HNO<sub>3</sub> unabhängig von Temp., Konz. oder der Ggw. von überschüssigem Alkali. — Ähnliche Ergebnisse werden bei der Hydrolyse in methyllkoh. Lsg. erhalten, abgesehen davon, daß sich die doppelte Menge HNO<sub>2</sub> bildet. — Schließt man Alkali ganz aus, läßt die Hydrolyse dagegen bei Ggw. von Sulfanilsäure vor sich gehen, so steigt die Menge der gebildeten HNO<sub>2</sub> sehr stark an; unter diesen Bedingungen ist die B. von HNO<sub>2</sub> eine monomolekulare Rk. — Bei der Hydrolyse von Nitroestern hat man zwei voneinander unabhängige Prozesse. Einmal die n. Verseifung zu Alkohol oder Oxyssäure und HNO<sub>3</sub> und zweitens die Isomerisation zum Salpetrigsäureester, der durch Hydrolyse dann einen Aldehyd oder ein Keton und HNO<sub>2</sub> liefert. Jede dieser Rkk. hat unter bestimmten Bedingungen ihre eigene Geschwindigkeitskonstante.

*Nitroäpfelsäure*, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>N. Man fügt eine Lsg. von 10 g Äpfelsäure in 20 cem HNO<sub>3</sub> (D. 1,42) unter sorgfältiger Kühlung und Schütteln zu 40 cem rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10—15%). Nach 2-stdg. Stehen bei 0° gießt man auf Eis, schüttelt die Lsg. zweimal mit Ä. aus und wäscht die äth. Lsg. dreimal mit wenig W., um die HNO<sub>3</sub> zu entfernen. — Weiche Nadeln, die aus trockenem Ä. auf Zusatz von Lg. krystallisieren. F. 110—112° unter Zers. — Sl. in W., A., Ä. und Aceton, unl. in Lg. und Bzl. — *Na-Salz*, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>NNa<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Harte Krystalle, sl., nicht zerfließlich. Das trockene Salz explodiert beim Erhitzen. — *Ag-Salz*, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>NAg<sub>2</sub>. Weiße Krystalle, mäßig l. in W. — Explodiert beim Erhitzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2084—91. Sept. [12/5.] 1921. Berkeley, California, Univ.) SONN.

Arthur Lachmann, *Dioxyweinsäure.* Bei der Behandlung von *Dioxyweinsäure* mit Alkali reagiert sie wie Benzil; je nach Stärke des Alkalis ist Spaltung oder Umlagerung die Hauptrk.:



Bei letzterer Rk. erhält man statt der Carboxytartronsäure die *Tartronsäure*. — Erhitzt man dioxyweinsaures Na auf 160° (1 Stde.), so entweicht CO<sub>2</sub> und als Zersetzungsprod. findet man Glyoxalsäure, Oxalsäure und Tartronsäure. *Dioxyweinsäure.* *Na-Salz*, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Na<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Man fügt zu einer dünnen Paste aus Nitroweinsäure (Rohprod.) und Eis festes Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bis zur neutralen Rk.; ein Überschuß von Alkali ist zu vermeiden, man macht eher mit Essigsäure schwachsaure. Beim Stehen (2 Tage) in der Kälte scheidet sich das Na-Salz langsam aus. — Bei der Best. von Na nach FENTON durch Fällen als Dioxytartrat und darauffolgende Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> muß man die Oxydation zuerst in alkal. u. dann in saurer Lsg. ausführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2091—97. Sept. [18/5.] 1921. Berkeley, California, Univ.) SONN.



O. Schmatolla, *Neue Theorie über die Bildung von Hydroxyden besonders der basischen Metalloxyde*. Vf. unterstützt die Vorschläge TIEMANN'S (Chem.-Ztg. 45. 1125; C. 1922. I. 629) und hält die *Hydroxylyhypothese* für verkünstelt. (Chem.-Ztg. 46. 280. 28/3.) JUNG.

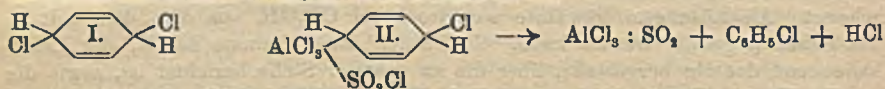
J. Arvid Hedvall. *Zur katalytischen Verbrennung des Rohrzuckers*. Gegen die Hypothese der Dochtwirkung BRANDT'S (Chem.-Ztg. 45. 714; C. 1921. III. 865) bei der *katalytischen Verbrennung des Rohrzuckers* sprechen die Tatsachen, daß geringe Mengen der Stoffe genügen und daß HCl, HBr, SO<sub>2</sub>, Br, J, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl die Erscheinung ebenfalls hervorrufen. (Chem.-Ztg. 46. 280. 28/3.) JUNG.

Lothar Wöhler und F. Martin, *Über neue Fulminate und Azide*. Vf. gibt die Herst. einiger neuer *Metallsalze der Knallsäure und Stickstoffwasserstoffsäure*, deren Kenntnis beitragen soll zur Erforschung des Einflusses der Affinitätsabstufungen der Metallbasen — aus der Spannungsreihe geschlossen — auf die explosiven Eigenschaften, auf die Empfindlichkeit gegen Schlag und Temperaturerhöhung, auf die Wärmeentw., die Detonationsgeschwindigkeit und das Initiiervermögen. — I. *Fulminate*. Es werden die neuen wasserfreien Fulminate durch Umsetzung von Knallquecksilber oder Knallsilber mit den Amalgamen unedlerer Metalle erhalten. Zur Vermeidung hydrolytischer Spaltung darf nicht in wss. Lsg gearbeitet werden, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß das edlere Metall sich oft in unangenehm feiner Verteilung abscheidet, die eine Abtrennung des neuen Fulminats sehr erschwert. Als Lösungsm. bewährte sich trockener CH<sub>3</sub>OH, aus dem dann mit Ä. das Fulminat gefällt werden kann. So wurden die Fulminate des K, der Erdalkalien und des Mn hergestellt, über die an späterer Stelle berichtet ist, sowie die des Cd, Tl und Cu, über deren explosivchemische Eigenschaften gemeinsam mit denen einiger Schwermetallazide gleichzeitig (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 33; C. 1918. II. 7. Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 12. 1. 18 ff.; C. 1919. I. 423) berichtet wird.

Experimentelles. Die Rk. mit den Amalgamen wird in trockener Wasserstoffatmosphäre auf der Schüttelmaschine mit nicht mehr als 1–2 g Quecksilber- bzw. Silberfulminat ausgeführt. Mit den hochexplosiven Stoffen ist größte Vorsicht anzuwenden, insbesondere dürfen sie nicht in Glasstöpselgläsern aufbewahrt werden. — *Cadmiumfulminat*, unter Eiskühlung bereitet; völlig weiß (aus Ae.); zl. in A.; ll. in CH<sub>3</sub>OH; sl. in W. Enthält getrocknet noch 1% CH<sub>3</sub>OH, ist trocken aufbewahrt beständig. Gegen Temperaturerhöhung und Schlag annähernd so empfindlich wie Knallquecksilber, die Detonationswärme beträgt für 1 g 470 cal., hat besonders große Brisanz. — *Thalliumfulminat*. Weißes krystallinisches Prod., das sich am Licht oberflächlich gelb färbt. Detonationswärme 223 cal./g, wird schon durch HNO<sub>3</sub> zur Explosion gebracht und hat die größte Temp.- und Schlagempfindlichkeit von den bisher bekannten Fulminaten. Geringe Arbeitsdichte und Brisanz; zur Detonation von Pikrinsäure ist die zehnfache Menge als von AgCNO und Cd(CNO)<sub>2</sub>, und die zwanzigfache als von Bleiazid erforderlich. — *Cuprofulminat*. Hellgrau, mit einem Stich ins Grüne; trocken aufbewahrt beständig, an feuchter Luft leicht oxydierbar. Detonationswärme 508 cal./g. — II. *Azide*. Leicht wurden das *Nickel-, Kobalt-, Zink- und Manganazid*, unvollkommen das n. *Ferri- und Chromiazid*, gewonnen aus den Carbonaten und einer ätherischen Lsg. von N<sub>2</sub>H. Letztere bildet sich gefahrlos, wenn man in das Gemenge von 100 ccm Ae. und 2 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> allmählich 5 g feingepulvertes NaN<sub>3</sub> einträgt, schüttelt und das Natriumsulfat abfiltriert. Sie muß aber vorsichtig gehandhabt werden, da sie beim Einatmen Schwindel und Kopfweh erzeugt. — *Nickelazid*, NiN<sub>4</sub>. Sandig grünes Pulver, stark hygroskopisch, besonders empfindlich gegen Reibung. — *Kobaltazid*, CoN<sub>4</sub>. Rötlichbraunes Krystallpulver, im Ae. verbleibt eine rotbraune Lsg. einer wohl komplexen Kobaltstickstoffwasserstoffsäure. Gegen Reibung äußerst empfind-

lich, sehr brisant. — *Zinkazid*,  $ZnN_6$ . Lange säulenförmige Krystalle, hygroskopisch und leicht hydrolysierbar. Entsteht auch aus äther. Azimid und Zn. — *Manganazid*,  $MnN_6$ . Sandiges, krystallinisches, weißes, hygroskopisches, leicht oxydierbares Prod., empfindlicher und brisanter als das Zinksalz. — *Ferriazid*,  $FeN_6$ . Aus  $Fe_2(SO_4)_3$  und  $NaN_3$  unter charakteristischer Rotfärbung der Lsg., die sehr an die des Ferrirhodanatkompleses erinnert. — *Chromiazid*. Aus  $Cr(OH)_3$  und  $N_3H$  entsteht eine grüne Fällung eines komplexen, mäßig explosiven Oxyds. Die spezifischen Detonationswärmen wurden bestimmt für  $NiN_6$  zu 656 cal./g, für  $ZnN_6$  zu 360 cal./g, für  $MnN_6$  zu 676 cal./g. (Ber. Dtach. Chem. Ges. 50. 586—596. [16/2. 1917.] Karlsruhe; Darmstadt, Techn. Hochsch.) BEHLE.

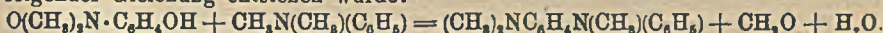
Oswald Silberrad, *Untersuchungen über Sulfurylchlorid. Teil I. Einfluß von Katalysatoren: eine geeignete Methode, Benzol zu chlorieren*. Vf. zeigt, daß bei Ggw. von gewissen Katalysatoren Bzl. bei gewöhnlicher Temp. durch  $SO_2Cl_2$  chloriert werden kann; bei der Rk. bilden sich stark gefärbte Zwischenprodd., die sich wahrscheinlich von Formel I. ableiten. — Von den Katalysatoren, die eine Dissoziation von  $SO_2Cl_2$  in  $SO_2$  und  $Cl_2$  beschleunigen, bewirkt J bei 8-stdg. Kochen Chlorierung bis 17%,  $SOCl_2$  in derselben Zeit bis 24%, S oder  $S_2Cl_2$  bis 37% u.  $FeCl_3$  bis 53% der Theorie. — Von den Katalysatoren, die bei der Rk. gefärbte Zwischenprodd. bilden, ist  $AlCl_3$  am geeignetsten; der schließlich violettbraunen Additionsverb. kommt wahrscheinlich Formel II. zu.



Experimentelles. Zum Gemisch von 156 g Bzl. und dem Katalysator läßt man 284 g  $SO_2Cl_2$  fließen, indem man das Wasserbad auf einer Temp. hält, daß eine kräftige Rk. vor sich geht, oder indem man auf den Kp. der Mischung erwärmt (8 Stdn.). Bei Anwendung von  $AlCl_3$  (5 g) als Katalysator (60—70°) betrug die Ausbeute an *Chlorbenzol* 90%, mit  $AlCl_3$  (5 g) +  $SOCl_2$  (1 g) als Kontaktsubstanz entstanden (bei 80°) 186 g Chlorbenzol + 14 g Dichlorbenzol, mit  $AlCl_3$  (5 g) + S (1 g) (bei 40°) 143 g Chlorbenzol + 44 g Dichlorbenzol u. mit  $AlCl_3$  (5 g) +  $S_2Cl_2$  (1 g) (bei 20—30°) 156 g Chlorbenzol + 27 g Dichlorbenzol. (Journ. Chem. Soc. London 119. 2029—36. Dez. [5/11.] 1921. Buckhurst Hill, Essex, The Silberrad Research Laboratories.) SONN.

Fr. Fichter und Emil Rothenberger, *Die elektrochemische Oxydation des Dimethylanilins*. A. Die Oxydation des *Dimethylanilins* an Bleidioxidanoden führt in einer Lsg. von etwas überschüssiger 2-n.  $H_2SO_4$  (Anodenstromdichte 0,007 bis 0,009 Amp./qcm) zu *Tetramethylbenzidin*. Der Elektrolyt färbt sich anfangs dunkelbraun, wird allmählich grün, schließlich blau. Bei noch längerer Elektrolyse wird er wieder dunkelgrün. Auf 1 Mol. Base wurden 2 Farad verbraucht. Neben  $CO_2$ , CO und N, deren B. auf eine tiefgreifende oxydative Zerstörung hinweist, konnte noch *Tetramethyldiaminodiphenylmethan* gefaßt werden. — Viel glatter und fast ohne B. von Nebenprodd. verläuft die Oxydation von *Diäthylanilin* zu *Tetraäthylbenzidin*. — B. Wesentlich anders verläuft die Oxydation an Pt-Anoden. Auch hier entsteht zwar als Hauptprod. *Tetramethylbenzidin*, daneben aber *Trimethylphenyl p-phenyldiamin*. Die Versuchsbedingungen sind folgende: Stromstärke 1,5 Amp. Stromdichte 0,02 Amp./qcm  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2SO_4$  auf 1 Mol. Base. Dauer 172 Min., Temp. 10°. Die Farbe des Elektrolyten ändert sich von gelb über braun, blau bis braun. Bei Verwendung von 3 Farad beträgt die Ausbeute an *Tetramethylbenzidin* 41,7% (Optimum), dagegen entsteht das Maximum an Gesamtprodd. (99,5%) bei einem Stromverbrauch von 1 Farad.  $CO_2$ -Entw. findet nicht statt; sie tritt erst auf bei Anwendung vom 10 Farad auf 1 Mol. Dimethylanilin. Dagegen

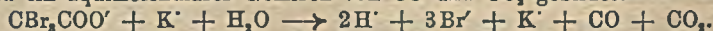
läßt sich  $HCOH$  am Geruch erkennen. — Die Isolierung des 2. Reaktionsprod. gelingt nur, wenn man auf die Gewinnung des Tetramethylbenzidins verzichtet. Die Elektrolytl. wird mit  $Ba(OH)_2$  gefällt. Der Überschuß desselben mit  $CO_2$  entfernt, das Filtrat im Vakuum im  $CO_2$ -Strom eingedampft. Der Rückstand ist in Ä. unl. Er geht bei der Dest. im Vakuum (11 mm) zwischen  $190-200^\circ$  über. Dabei tritt oft explosionsartige Zers. ein, die man jedoch vermeiden kann, wenn man das Prod. vor der Dest. 30 Tage in alkoh. Lsg. aufbewahrt. Das Destillat ist Trimethylphenyl-p-phenylendiamin vom F.  $57^\circ$  und  $Kp_{11}$   $195^\circ$ , das im Gegensatz zu dem ursprünglichen Rohprod. in W. unl., dagegen in Ä. ll. ist. Die Base krystallisiert aus A. in langen monoklinen Nadeln oder Tafeln (aus konz. Lsgg.), ist ll. in A., Ä., Chlf., Aceton und Bzl. und gibt mit  $FeCl_3$  oder anderen Oxydationsmitteln in Alkohol oder saurer wss. Lsg. eine intensive Blaufärbung. Das *Perchlorat* bildet hellblaue Blättchen vom F.  $186-87^\circ$ , die oberhalb des F. heftig verpuffen. — *Jodmethylat*,  $C_{14}H_{16}N_2 \cdot CH_3J$ , seidenglänzende Blättchen vom F.  $202^\circ$ ; spaltet bei der Dest. im Vakuum wieder  $CH_3J$  ab. — *Nitrosoderiv.* Aus Ä. grüne Nadelchen vom F.  $147-49^\circ$ . — Durch fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure konnten aus dem gereinigten Reaktionsgut (Fällung mit  $NH_3$  und erschöpfende Extraktion mit Ä.) 2 Pikrate gewonnen werden, ein amorphes vom F.  $56-60^\circ$  und als 2. Fraktion das *Pikrat des Dimethylanilinoxyds*. Das schwerer l. Pikrat enthält die Muttersubstanz des Trimethylphenyl-p-phenylendiamins. Vermutlich ist sie das *Aminoxyd des p-Dimethylaminophenols*,  $OH \cdot C_6H_4N(CH_3)_2O$ , aus dem das Phenylendiaminderiv. nach folgender Gleichung entstehen würde:



*Tetramethyl-diaminodiphenylmethan* entsteht bei der Oxydation des Dimethylanilins an Pt-Elektroden nur in Spuren. — Verss., das Trimethylphenyl-p-phenylendiamin durch Methylierung von *Dimethylphenyl-p-phenylendiamin*,  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH(C_6H_5)$  zu synthetisieren, waren selbst bei Anwendung eines 10-fachen Überschusses von  $(CH_3)_2SO_4$  erfolglos. Das *Jodmethylat* des letzteren vom F.  $198-199^\circ$  ergab bei der Dest. im Vakuum mit Natronkalk ein Basengemisch vom F.  $123$  bis  $124^\circ$ , aus dem eine winzige Menge *Trimethylphenyl-p-phenylendiamin* erhalten wurde. (Helv. chim. Acta 5. 166—81. 15/3. [28/1.] Basel, Anstalt f. anorgan. Chemie.) OHLE.

Ben H. Nicolet, *Das Vorkommen und die Reaktionen von positivem Halogen, das mit Kohlenstoff in aromatischen Verbindungen verbunden ist.* — *3-Jod-p-toluidin*, *4-Jodanilin*, *Aceto-3-brom-p-toluidin* u. *3-Jod-4-oxybenzoesäure* werden beim Kochen mit 10%ig.  $HCl$  hydrolysiert, in der Weise, daß H durch Halogen ersetzt wird u. andererseits Di- und Trihalogenderivv. entstehen. Die Leichtigkeit, mit der die Hydrolyse erfolgt, nimmt in der Reihenfolge dieser Verbb. ab. — Vf. sieht in dieser Rk. den besten Beweis für das V. von positivem Halogen, verbunden mit C im Bzl.-Kern. J ist stärker positiv als Br und in o-Verbb. positiver als in p-Verbb. Alkali ist weniger wirksam als Säure bei dieser Rk. Durch  $SnCl_2 + HCl$  wird das Halogen außerordentlich leicht durch H ersetzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2081—2084. Sept. [4/5.] 1921. Chicago, Univ.) SONN.

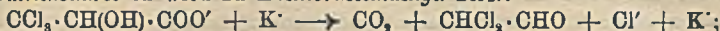
Frans Maurits Jaeger, *Die Einwirkung von kurzweiligem Licht auf einige organische Säuren und ihre Salze.* Bestrahlt man die verd. wss. Lsg. von  $CBr_3 \cdot COOK$  in einem Quarzgefäß mit Hg-Licht, so werden 2 Moleküle  $HBr$ , ein Molekül  $KBr$  und ein äquimolekulares Gemisch von  $CO$  und  $CO_2$  gebildet:



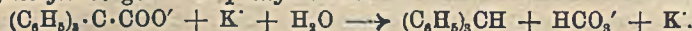
In konzentrierteren Lsgg. geht als Nebenrk. die Spaltung in  $CHBr_3$  und  $CO$  einher. Bei der Belichtung des *Fe-Salzes* bei Ggw. von überschüssiger freier Säure hat man folgende Rk.:  $2CBr_3 \cdot COO' + 2Fe''' \rightarrow C_2Br_6 + 2CO_2 + 2Fe''$ . Bei Ggw. von Ferriionen ist die Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen größer, als wenn  $[H']$  oder  $[K']$  zugegen sind. — Die Lichtzers. von  $CCl_3COOK$  ist viel kom-

pifizierter als bei  $\text{CBr}_3\text{COOK}$ . In sehr konz. Lsg. nimmt Vf. vorläufig folgende Rkk. an:  $\text{CCl}_3\cdot\text{COO}' + \text{K}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CCl}_3\cdot\text{CHO} + \text{K}' + \text{OH}' + \text{O}$ , ferner:  
 $\text{CCl}_3\cdot\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{O} \rightarrow 3\text{H}' + 3\text{Cl}' + 2\text{CO}_2$  und  
 $\text{CCl}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{O} = 3\text{H}' + 3\text{Cl}' + 2\text{CO}$ .

*Trichlormilchsäures K* wird zu *Dichloracetaldehyd* zers.:



aus dem Dichloracetaldehyd entsteht durch Hydrolyse *Glyoxal*. — Verd. Lsgg. von *Triphenyllessigsäure* geben *Triphenylmethan*:

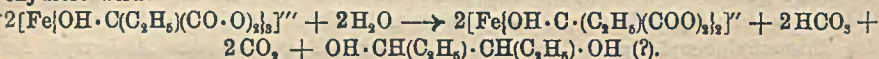


In konz. Lsg. hat man als sek. Prozeß die B. von *Triphenylcarbinol*:



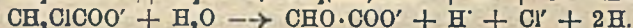
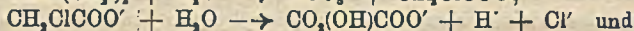
das entstandene Formiat wird z. T. zers. — Bei *phenylbromessigsäurem K* erfolgt die Zers. in folgender Weise:

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COO}' + \text{K}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COO}' + \text{Br}' + \text{H}' + \text{K}'$ ;  
 die Mandelsäure zerfällt in Benzaldehyd und  $\text{HCOOH}$ . Nach vorläufigen Verss. scheint das  $\text{Fe}^{++}$ -Komplexsalz des äthyltartronsäuren K durch das Licht zum farblosen  $\text{Fe}^{++}$ -Salz reduziert zu werden, das leicht durch O (beim Stehen schon) wieder oxydiert wird:



(Journ. Chem. Soc. London 119. 2070—76. Dezember. [8/10.] 1921. Groningen, Univ.)  
 SONN.

F. M. Jaeger und G. Berger, *Über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf die wässerigen Lösungen gewisser organischen Säuren und ihrer Salze*. Den Hauptinhalt hat JAEGER (Journ. Chem. Soc. London 119. 2070; vorst. Ref.) wiedergegeben. Hier beschreiben Vf. noch die Zers. von *chlormalonsäurem Na* bei 2-tägiger Bestrahlung. Es bildet sich zunächst *Monochloressigsäure*, die sich dann teilweise in *Glycolsäure* und *Glyoxylsäure* verwandelt:



(Rec. trav. chim. Pays-Bas. 41. 71—81. 15/2. 1922. [Dezember 1921.] Groningen, Univ.)  
 SONN.

W. Lee Lewis und H. C. Cheestham, *Benzophenonarsenverbindungen*. (Vgl. LEWIS, LOWRY u. BERGHEIM, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 891; C. 1921. III. 730.) *Dichlor-p-arsinobenzoylchlorid* kondensiert sich leicht mit aromatischen KW-stoffen und Phenoläthern in  $\text{As}_2$ -Lsg. bei Ggw. von  $\text{AlCl}_3$ . Die Benzonsäure stellt man am besten aus *p*-Aminobenzoesäure nach der Rk. von BART dar.

Experimentelles. *Benzophenon-p-arsenoxyd*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AsO} = \text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{As}$ . Man erhitzt das Gemisch 2 Stdn. auf  $50^\circ$ . Die harzartige M. (nach dem Aufgießen auf Eis und Verjagen von  $\text{CS}_2$  u. Bzl. durch Wasserdampf) wird mit verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - und  $\text{NaOH}$ -Lsg. bis zur Lösung erwärmt. Ausbeute  $60\%$ . Wl. in sd. W. absol. A., Bzl. u. Ä., ll. in warmen Alkalien. — *Benzophenon-p-arsensäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{As}(\text{OH})_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{As}$ . Durch Kochen des Oxyds mit viel W. — Die Krystalle sind unl. in Ä. u. Bzl., ll. in k. Alkalien, etwas l. in absol. A. — *Benzophenon-p-arsinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AsO}_3\text{H}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{As}$ . Durch Oxydation der alkal. Lsg. des Oxyds mit einem geringen Überschuß von  $3\%$ ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Aus viel W. durchsichtige lange Tafeln, die bei  $195^\circ$  weich werden, aber nicht unter  $260^\circ$  schm. Unl. in k. W., Bzl. u. Ä., l. in Alkalien, A. u. h. Eg. — *Oxim*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NAs}$ . Aus h. W. Nadeln, die nicht unter  $260^\circ$  schm. — *Mononitrobenzophenon-p-arsinsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{NAs}$ . Durch Erwärmen mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,5) auf dem Wasserbade (1 Stde.). — Aus h. W. hellgelbe Nadeln. — *4-Methylbenzophenon-4'*

*arsenoxyd*, amorph. — *Hydrat*,  $C_{14}H_{10}O_3As$ . Durch langes Kochen mit viel W. Nadeln, unl. in Ä. u. Bzl., etwas l. in A. — *4-Methylbenzophenon-4'-arsinsäure*,  $C_{14}H_{12}O_4As$ . Aus h. W. durchsichtige Tafeln, etwas l. in A., unl. in Ä. u. Bzl. — *4-Methoxybenzophenon-4'-arsinsäure*,  $C_{14}H_{12}O_5As$ . Das amorphe Oxyd wurde gleich oxydiert. — *4-Äthoxybenzophenon-4'-arsinsäure*,  $C_{16}H_{14}O_5As$ . Läßt sich aus Eg. oder 95%ig. A. besser umkristallisieren als aus W. — *4-Phenoxybenzophenon-4'-arsinsäure*,  $C_{16}H_{10}O_5As$ . Unl. in h. W. Aus h. Eg. oder 95%ig. A. Täfelchen, die nicht unter 260° schm. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2117—21. Sept. [11/6.] 1921. Evanston, Illinois, Univ.)

SONN.

Gilbert T. Morgan und Horace Samuel Rooke, *Methyl-β-naphthylamin-6-sulfonsäure*. — *Methyl-β-naphthylamin-6-sulfonsäure*,  $CH_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$ ,  $H_2O = C_{11}H_{11}O_3NS$ ,  $H_2O$ . Durch Erhitzen von SCHÄFFERSchem Salz mit  $CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl$  bei Ggw. von NaOH im Autoklaven auf 180—200° (6—7 Stdn.). Ausbeute 72—74%. Die Säure ist löslicher (1 : 220 h. W.) als die BRÖNNERSche. Färbt sich beim Erhitzen bei 280° und schm. scharf bei 292°. — *Na-Salz*,  $C_{11}H_{10}O_3NSNa$ ,  $3H_2O$ . L. in 37 Tln. k. W.; Tafeln. — *K-Salz*,  $C_{11}H_{10}O_3NSK$ ,  $3H_2O$ . Nadeln. Fluoresciert, ebenso wie die anderen j. Salze und die Säure selbst, in verd. wss. Lsg. blau. Durch Umsetzung aus dem Na-Salz dargestellt: *Ca-Salz*, mit  $6H_2O$ . Hellgelbe, prismatische Nadeln, l. in 55 Tln. k. W. — *Ba-Salz*, mit  $10H_2O$ . Hellgelbe prismatische Nadeln, l. in 190 Tln. k. W. — *Zn-Salz*, mit  $6H_2O$ . Hellgelbe Prismen; Löslichkeit 1 : 285. — *Mg-Salz*, mit  $6H_2O$ . Hellgelbe Tafeln und Blättchen; Löslichkeit 1 : 280. — *Cu-, Ag- u. Pb-Salze* bilden gelblichweiße, wl. Ndd.; das Ag-Salz zers. sich beim Erwärmen der wss. Lsg. unter Abscheidung von Ag. — *Benzolazomethyl-β-naphthylamin-6-sulfonsäure*,  $C_{17}H_{15}O_3N_2S$ . Über das hellrote Na-Salz gereinigt. Rötlichvioletter Nd., färbt Wolle bräunlichorange. Dargestellt wurden noch die Azofarbstoffe mit den Diazoniumsalzen aus *p-Nitranilin*, *Pikraminsäure*, *Diäminostilbendisulfonsäure*, *Tolidin*. — *β-Naphthylmethylnitrosamin-6-sulfonsäure*,  $C_{11}H_{10}O_4H_2S$ . Gelbe Nadeln. Zers. sich bei wiederholter Krystallisation. — *1-Nitrosomethyl-β-naphthylamino-6-sulfonsäure*,  $C_{11}H_{10}O_4N_2S$ . Orange Krystalle. — *α-β-Naphthalinimidazol-6-sulfonsäure*,  $C_{11}H_8O_3N_2S$ . Man dampft die salzsaure Lsg. der Nitrosoverb. zur Trockne oder erwärmt die essigsäure Lsg. mit  $ZnCl_2$  auf dem Wasserbad und kocht schließlich 15 Min. Aus W. hellgelbe Nadeln, fast unl. in k. W. — *Acetylmethyl-β-naphthylamin-6-sulfonsäurechlorid*,  $C_{13}H_{11}O_3NSCl$ . Aus Acetylderiv., sl. in W., und  $PCl_5$ . Aus Bzl. prismatische Nadeln, F. 142—143°. — *Äthylester*. Nadeln, F. 125—126°. — *Amid*,  $C_{12}H_{14}O_3N_2S$ . Aus W. prismatische Nadeln, F. 184—185°. — *Benzoylmethyl-β-naphthylamin-6-sulfonsäurechlorid*,  $C_{18}H_{14}O_3NSCl$ . Aus Pae. Prismen, F. 115—116°. — *Amid*,  $C_{18}H_{16}O_3N_2S$ . Zll. in A., weniger l. in W. Bräunliche Tafeln, F. 225—226°. Durch Methylierung der Methylaminsäure mit  $(CH_3)_2SO_4$  wurde  $C_{16}H_{16}N(CH_2)_2(CH_3) \cdot SO_4 \cdot SO_3Na$ ,  $4H_2O$  erhalten; daraus beim Erhitzen mit starker KOH (5 Stdn.) krystallinisches *K-Salz der Dimethyl-β-naphthylamin-6-sulfonsäure*,  $KO_3S \cdot C_{16}H_{16}N(CH_2)_2$ ,  $3H_2O$ . (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 1—3. 16/1. 1922. [3/11. 1921]. Edgbaston, Univ. of Birmingham.)

SONN.

E. Emmet Reid, Colin M. Mackall und George E. Miller, *Derivate des Anthrachinons*. *Aliphatische Thioäther, Dithioäther und Thioäthersulfonsäuren*. Beim Erhitzen des Na-Salzes von *Anthrachinon-α-sulfonsäure* mit einem Mercaptan in alkal. Lsg. bei 100° entsteht der *Anthrachinonalkylthioäther*. Bei den 1,5- und 1,8-*Anthrachinondisulfonsäuren* bilden sich zunächst *Alkylthioäthersulfonsäuren* und dann *Dithioäther*. Durch Oxydation mit rauchender  $HNO_3$  gehen die Thioäther in Sulfone über. — Die Anthrachinonthioäther und -dithioäther sind unl. in W., wl. in A. und l. in Bzl.; die Löslichkeit in Bzl. nimmt mit der Größe des Alkyls zu. Aus Bzl. krystallisieren sie in durchsichtigen Krystallen. Die entsprechenden

Sulfone sind hochschm., leicht gelb gefärbte, krystallinische Pulver. Die Na-Salze der Anthrachinonthioäthersulfonsäuren sind mäßig l. in W.; die Derivv. der 1,8-Salze sind beträchtlich löslicher als die der 1,5-Salze. Aus W. krystallisieren sie in orangen bis orangeroten Nadeln, die gewöhnlich 1 Mol. Krystallwasser enthalten; die Salze anderer Basen haben gelbe, orange oder rote Farbe.

Anthrachinon- $\alpha$ -alkylthioäther,  $C_{14}H_7O_2 \cdot SR$ . — *Methyläther*. Rötlich-orange Nadeln, F. 221°. — *Äthyläther*. Orange Nadeln, F. 184°. — *Propyläther*. Orange Nadeln, F. 151°. — *Butyläther*. Gelblichrote Nadeln, F. 112,5°. — *Isobutyläther*. Gelb, F. 144°. — *Isoamyläther*. Orange, F. 86°. — Anthrachinon- $\alpha$ -alkylsulfone,  $C_{14}H_7O_2 \cdot SO_2R$ . — *Methylsulfon*, F. 254°. — *Athylsulfon*, F. 211,5°. — *Propylsulfon*, F. 204,5°. — *Butylsulfon*, F. 150°. — *Isobutylsulfon*, F. 190°. — *Isoamylsulfon*, F. 133°. — Salze der Anthrachinon-1-alkylthioäther-5-sulfonsäuren. *Na- und Ba-Salze*. Anilin-, o- und p-Toluidinsalze durch Umsetzung der Na Salze mit den Chlorhydraten der Basen. Gelbe Nadeln. — *Methyläther*: *Anilinsalz*, F. 290—299°; *o-Toluidinsalz*, F. 285—290°; *p-Toluidinsalz*, F. 298 bis 304°. — *Äthyläther*: *Anilinsalz*, F. 276—285°; *o-Toluidinsalz*, F. 264—274°; *p-Toluidinsalz*, F. 276—285°. — *Propyläther*: *Anilinsalz*, F. 270—277°; *o-Toluidinsalz*, F. 255—257°. — *Butyläther*: *Anilinsalz*, F. 257—259°; *o-Toluidinsalz*, F. 234 bis 237°; *p-Toluidinsalz*, F. 256—260°. — *Isoamyläther*: *Anilinsalz*, F. 263—265°; *o-Toluidinsalz*, F. 250—254°; *p-Toluidinsalz*, F. 267—277°. — Das *Sr-Salz* der *Butyläthersäure* krystallisiert wasserfrei, während das *Ca-Salz* 4 Mol. Krystallwasser enthält. — 1,5-Anthrachinondialkyldithioäther. *Methylmethyläther*. Rote Nadeln. — *Methyläthyläther*. Gelbe Nadeln, F. 229°. — *Methylpropyläther*. Orange Nadeln, F. 209°. — *Methylpropyläther*. Gelbe Nadeln, F. 173,5°. — *Methylisoamyläther*. Orangegelbe Blättchen, F. 175°. — *Äthyläthyläther*. Orange körnige Krystalle, F. 226,5°. — *Äthylpropyläther*. Orange, körnige Krystalle, F. 188,5°. — *Äthylbutyläther*. Rote Krystalle, F. 156°. — *Äthylisoamyläther*. Goldgelbe Tafeln, F. 152°. — *Propylpropyläther*. Orangefarbenes, krystallinisches Pulver, F. 227°. — *Propylbutyläther*. Orange Prismen, F. 175°. — *Butylbutyläther*. Gelbe Nadeln, F. 159,5°. — *Butylisoamyläther*. Orange Nadeln, F. 134°. — *Diisoamyläther*. Gelbe Nadeln, F. 158,5°. — 1,5-Anthrachinondialkylsulfone. *Methylmethyldisulfon*. Pulver. — *Methyläthyl*. Nadeln, F. oberhalb 300°. — *Methylpropyl*. Krystallin. F. 291°. — *Methylbutyl*. Krystallin. F. 264°. — *Methylisoamyl*. Krystallin. F. 266°. — *Äthyläthyl*. Nadeln, F. 269,5°. — *Äthylpropyl*. Nadeln, F. 243,5°. — *Äthylbutyl*. Pulver, F. 194°. — *Äthylisoamyl*. Pulver, F. 198°. — *Propylpropyl*. Nadeln, F. 265°. — *Propylbutyl*. Krystallin. F. 220°. — *Butylbutyl*. Krystallin. Pulver, F. 184,5°. — *Butylisoamyl*. Krystallin. Pulver, F. 203,5°. — *Isoamylisoamyl*. Pulver, F. 202°. — Anthrachinon-1-alkylthioäther-8-sulfonsäuren. *Na- und Ba-Salze*. Vom *Butyläther* außerdem *Sr*, *Ca* (+ 4H<sub>2</sub>O), *Sb*, *Ni* (+ 4H<sub>2</sub>O), *Co* (+ 3H<sub>2</sub>O) und *Cu-Salz*. — *Methyläther*: *Anilinsalz*, orange, F. 260°; *o-Toluidinsalz*, gelb, F. 255°; *p-Toluidinsalz*, orange, F. 260°. — *Äthyläther*: *Anilinsalz*, orange, F. 250°; *o-Toluidinsalz*, gelb, F. 260°; *p-Toluidinsalz*, orange, F. 255°. — *Propyläther*: *Anilinsalz*, gelb, F. 242°; *o-Toluidinsalz*, gelb, F. 260°; *p-Toluidinsalz*, gelb, F. 260°. — *Butyläther*: *Anilinsalz*, orange, F. 260°; *o-Toluidinsalz*, orange, F. 260°; *p-Toluidinsalz*, orange, F. 255°. — 1,8-Anthrachinondialkyldithioäther. *Methylmethyläther*. Bräunlichgelbe Nadeln, F. 222°. — *Methyläthyläther*. Rote Krystalle, F. 210°. — *Methylpropyläther*. Orangerote Nadeln, F. 173,5°. — *Methylbutyläther*. Orange Nadeln, F. 134°. — *Methylisoamyläther*. Orange Nadeln, F. 114°. — *Äthyläthyläther*. Rote Krystalle, F. 167,5°. — *Äthylbutyläther*. Orangegelbe Nadeln, F. 95°. — *Propylpropyläther*. Ziegelrote Prismen, F. 142°. — *Propylbutyläther*. Orange Nadeln, F. 119,5°. — *Propylisoamyläther*. Oranges Pulver, F. 104°. — *Butylbutyläther*. Rote Nadeln, F. 131°. — *Butylisobutyläther*. Orange Prismen,

F. 103,5°. — *Butylisoamyläther*. Orange Krystalle, F. 116,5°. — *Diisoamyläther*. Orange Tafeln, F. 133°. — 1,8-Anthrachinondialkyldisulfone. *Methylmethylidisulfon*, F. 310°. — *Methyläthyl*, F. 220°. — *Methylpropyl*, F. 211°. — *Methylbutyl*, F. 169°. — *Methylisobutyl*, F. 172°. — *Äthyläthyl*, F. 228°. — *Äthylbutyl*, F. 128°. — *Propylpropyl*, F. 210°. — *Propylbutyl*, F. 200,5°. — *Propylisoamyl*, F. 147,5°. — *Butylbutyl*, F. 138°. — *Butylisobutyl*, F. 168,5°. — *Butylisoamyl*, F. 154°. — *Diisoamyl*, F. 176°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2104 bis 2117. Sept. [10/6.] 1921. Baltimore, Maryland, JOHNS HOPKINS Univ.) SONN.

Arthur W. Dox und Lester Yoder, *Spiropyrimidine. III. Kondensation von Cyclopropan-1,1-dicarbonensäureester mit Carbamiden*. (II. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1366; C. 1921. III. 1164.) — *Cyclopropan-1,1-dicarbonensäureester* gibt mit Harnstoff, Guanidin und Schwefelharnstoff amorphe Kondensationsprodd. Vff. nehmen an, daß aus der wohl zuerst gebildeten Cyclopropan-1,5-spirobarbitursäure — Kondensationsprod. aus Ester und Harnstoff — Vinylbarbitursäure sich bildet und diese sich dann zu *Cyclobutanäbarbitursäure* polymerisiert. Durch Hydrolyse dieser Säure durch Kochen mit 10%ig. NaOH und Abspaltung von CO<sub>2</sub> (bei 200°) aus der erhaltenen Säure wurde eine krystallinische Säure vom F. 152° (korr.) gewonnen; ll. in W. u. A., wl. in Ä. u. Chlf. Diese Säure hat wahrscheinlich die Zus. C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>; sie könnte die cis- oder trans-Form der Cyclobuten-1,2 oder -1,3-diessigsäure sein.

*Cyclopropan-1,1-dicarbonensäurediäthylester*. Ausbeute an reinem Prod. 40%. Kp.<sub>748</sub> 214—216° (korr.). — *Monamid der Säure*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N. Aus der Mutterlange von Polymeren, F. 195°. Ll. in W. u. in A. — *Diamid*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Aus dem Ester mit NH<sub>4</sub>OH. Prismen, F. 198°. Mäßig l. in W., ll. in A. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2097—2101. Sept. [19/5.] 1921. Detroit, PARKE, DAVIS AND COMPANY.) SO.

Jacques Loeb und Robert F. Loeb, *Der Einfluß von Elektrolyten auf die Lösung und Fällung von Casein und Gelatine*. Je nach der Leichtigkeit, mit der Kolloide durch Elektrolyte aus ihren Lsgg. oder ihren Suspensionen gefällt werden, unterscheidet man hydrophile (Gelatine-Lsgg. und krystallisiertes Eialbumin in W.) und hydrophobe Kolloide. Bei diesen hat das fallende Ion nach der HARDY'schen Regel eine dem Kolloid entgegengesetzte Ladung. Vff. haben den Einfluß von Elektrolyten auf hydrophiles *Na-Caseinat* und hydrophobes *Caseinchlorid* untersucht. Bei letzterem wirken die fallenden Kräfte nach dem DONNAN'schen Äquilibrium: ist ein Caseinpartikel genügend gequollen, so löst es sich auf. Bei *Na-Caseinat*lsgg. wirken Restvalenzen; Quellung spielt hier keine Rolle. Die Stabilität der *Caseinchloridlsgg.* hängt ab von dem osmotischen Druck und von der Potentialdifferenz zwischen der Oberfläche des Kolloidpartikels und dem Lösungsm. Die Fällung der hydrophoben Kolloide ist vom osmotischen Druck abhängig, der schon durch sehr geringe Elektrolytzusätze beeinflusst wird. — Beim Aussetzen von hydrophilen Kolloiden sind Sulfate wirkungsvoller als Chloride. CaCl<sub>2</sub> oder NaCl erhöhen die Löslichkeit isoelektrischer wss. Gelatinelsgg. um so mehr, je höher die Konz. des Salzes ist. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhöht die Löslichkeit nur bei niedriger Konz.; übersteigt sie M/32, so wird die Löslichkeit der isoelektrischen Gelatinelsg. um so mehr vermindert, je höher die Konz. steigt. Der Grund für dieses verschiedene Verhalten des Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist noch unbekannt. — Aus den Ergebnissen dieser Unterss. kann die Annahme, daß die Eiweißfällung von der Absorption des fallenden Salzionen an das Kolloid abhängig ist, nicht gestützt werden. (Journ. Gen. Physiol. 4. 187—211. 20/11. [12/9.] 1921. Lab. des ROCKEFELLER-Inst. f. med. Unterss.) GERLACH.

## E. Biochemie.

Hans H. Meyer, *Schmiedebergs Werk*. Biographisches mit spezieller Be-

rücksichtigung der wissenschaftlichen Tätigkeit. (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 92. I—XVII. 28/2.)

GUGGENHEIM.

**O. Warburg**, *Über Oberflächenspannung in lebenden Zellen. Zellatmung und Kohlensäureassimilation* führen auf Probleme der Kapillarchemie. Durch die lebende Zelle wird nicht die Affinität, sondern die Geschwindigkeit eines Vorganges geändert. Diese wird durch die Zellwände beeinflusst, wie jede chemische Rk. durch feste Körper, an denen die Gasmoleküle adsorbiert sind, beschleunigt wird. *Narkotika*, z. B. Alkohole, Äther, Ketone und andere Kohlenstoffverb., die leicht in die Zelle eindringen und von den Zellwänden adsorbiert werden, hindern die Atmung und die Assimilation. Je geringer die Konz. eines Narkotikums ist, die für Atmungshemmung nötig ist, desto größer ist seine Wirkungsstärke. Vers. ergeben, daß sie um das Hundert- bis Tausendfache beim Aufstieg in einer homologen Reihe wächst. Ähnlich wie die Wirkungsstärken wachsen die Adsorptionskonstanten der Narkotika, woraus ein Parallelismus zwischen beiden Größen folgt. Ein Modellvers. mit Blutkohle als Zellwand und Aminosäure und O<sub>2</sub> bestätigt die Annahme, daß die Atmung der Zellen eine Rk. an Oberflächen ist. Auch diese Oxydation kann durch Narkotika gehemmt werden. Die Wrkg. der Narkotika beruht auf Verdrängung der reagierenden Stoffe von der Zellwand; außerdem sind sie beständiger in der Adsorptionsschicht. Es werden Gleichungen abgeleitet, die eine quantitative Beziehung zwischen Adsorption und Wirkungsstärke angeben. Sie lassen sich auf alle Narkotika mit Ausnahme der Blausäure anwenden, die mit dem Fe der Zellwand katalytisch reagiert. Die Wrkg. der Blausäure beruht auf einer spezifischen Adsorption an den Fe-reichen Bezirken und auf Verdrängung. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 70—75. 1/2. Berlin.) GEBLACH.

**G. H. A. Clowes**, *Protoplasmatisches Gleichgewicht. I. Wirkung von antagonistischen Elektrolyten auf Emulsionen und lebende Zellen.* Ca-Salze scheinen eine Umkehrung oder eine Transposition der *Phasenbeziehungen in heterogenen Systemen* zu fördern, Alkalien und Na-Salze hindern sie, z. B. Transformation einer Emulsion von Öl in W. (Sahne) in eine Emulsion von W. in Öl (Butter), oder eines Proteinsols (Blutplasma) in eine Gallerte (Blutgerinnsel), oder ein Protoplasma in eine protoplasmatische Membran. Die Einw. der verschiedenen Salze auf die verschiedenen Systeme ist annähernd von derselben Stärke. Ein System, das eine nicht wss. Phase in W. suspendiert enthält, wird ziemlich vollständig umgewandelt in ein System mit W. in nicht wss. Phase. So erklärt sich der *elektrolytische Antagonismus* in biologischen Systemen: Ca-Salze fördern die B. einer protoplasmatischen Membran, die für normale vitale Funktionen zu undurchlässig ist; Alkalien und Na-Salze haben umgekehrte Wrkg. Ca, Mg, Fe und andere bi- und trivalente Kationen verwandeln ein System von Öl in W. und eins von W. in Öl. Alkalien reagieren in entgegengesetzter Richtung. Bei einem gewissen Gleichgewicht der antagonistischen Elektrolyte kommt die Umwandlung des einen Systems in ein anderes zum Stillstand, und es bilden sich zwei nicht miteinander mischbare Schichten der beiden Phasen. Salze aus di- und trivalenten Kationen bewirken Emulsionsbildung von W. in Öl; Alkalien und Salze mit monovalenten Kationen und di- und trivalenten Anionen bewirken Emulsionsbildung von Öl in W. Diese Einteilung der Salze nach ihren Emulsionswirkungen scheint mit der BANCROFTSchen Theorie über Na- und Ca-Seifen übereinzustimmen. Das Verhältnis der Anzahl der Emulsionströpfchen und die Konz. der angewandten Seife oder eines die Emulsion zerstörenden Salzes ist unveränderlich und logarithmisch. Eine relativ schützende Wrkg. haben mono-, di- und trivalente Kationen, eine zerstörende mono-, di- und trivalente Anionen. Mg-Salze haben eine abnorme Wrkg. Ein Vergleich der antagonistischen Wrkgg., die durch CaCl<sub>2</sub> und Na-Citrat auf verschiedene physiologische und biologische Systeme ausgeübt werden, wie Blut-



koagulation und Hämolyse von Blutkörperchen, zeigen, daß der kritische Punkt, bei welchem die Salze kompensatorisch wirken, in allen Fällen annähernd derselbe ist. (Journ. Physical Chem. 20. 407—56. Mai 1916. Buffalo, Biol. Chem. Lab. für Malignant Disease.)

GERLACH.

### I. Pflanzenchemie.

**A. Beychler**, *Über das Stärkekorn*. Kritische Sichtung des Schrifttums über die Krystallstruktur der Stärkekörner. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 18—22. Jan. 1922. [21/12. 1921].)

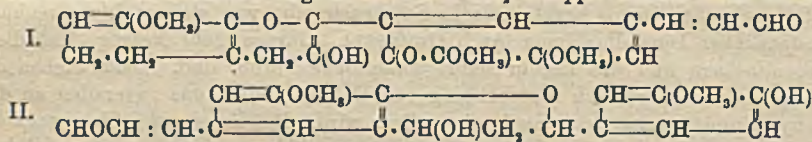
GRIMME.

**Peter Klason**, *Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Fichtenholzlignins*. (II.) (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1864; C. 1920. III. 891.) Zu der I. Mitteilung wird ergänzend bemerkt, daß das Ca- u.  $\beta$ -Naphthylaminsalz der  $\alpha$ -Lignosulfosäure sich völlig entsprechen. Wird die  $\alpha$ -Säure nach HÖNIG u. SPITZER (Monatshefte f. Chemie 39. 1; C. 1918. II. 374) mit einer Mineralsäure fraktioniert gefällt, so enthalten die meisten Fraktionen zwar eine wahrscheinlich mit der des Vfs. identische Säure, aber doch neben etwas anderem. Bei fraktionierter Fällung der Ablauge mit NaCl gab jede Fraktion mit  $\beta$ -Naphthylaminchlorhydrat ein Salz gleicher Zus.  $C_{80}H_{70}O_8SN$ . Beim Erwärmen mit der Lsg. schm. es unter  $100^\circ$  zu einer dickfl. M., die k. zu einem spröden Harz erstarrt. Friisch gefällt, scheidet es sich in  $CH_3OH$  beim Stehen als krystallinische Salzkruste ab, von starker Lichtbrechung und deutlicher Doppelbrechung (nach QUENSEL). Daraus geht hervor, daß diese Lignosulfosäure und das Lignin selbst einheitliche Verb. sind. Beim Stehen der Ablauge erfolgt allmählich Abscheidung von  $CaSO_4$ , indem das reversibel an den Aldehydkomplex gebundene Sulfit aboxydiert wird. Bei längerem Stehen geht die Rk. weiter, im Laufe einiger Jahre färbt sich die Ablauge dunkel u. der S-Gehalt bei Darst. des Naphthylaminsalzes sinkt. Es wird angenommen, daß beim Stehen derselbe Prozeß eintritt, wie bei der Sulfitkochung unter Wrkg. von CaO. Anderes Verh. zeigt die schwach alkal. Ablauge. Nach Entfernen des reversiblen Sulfits mit  $NH_3$  gibt Naphthylamin ein Salz gleicher Zus. wie vorher. Das  $\alpha$ -lignosulfosaure Salz ist sogar gegen konz.  $NH_3$  bei  $100^\circ$  sehr beständig. Das Salz aus einer durch Sulfitkochen bei  $100^\circ$  hergestellten Ablauge zeigte ferner die gleiche Zus. wie das aus technischer Lauge.

$\alpha$ -Naphthylaminsalz der  $\alpha$ -Lignosulfosäure,  $C_{80}H_{70}O_8SN$ , n.  $NH_4$ -Salz. Gelblichweißer Nd., heller wie das  $\beta$ -Naphthylaminsalz, fast so unl. wie dieses. —  $\beta$ -Naphthylaminsalz aus methylierter  $\alpha$ -Lignosulfosäure,  $C_{81}H_{71}O_8SN$ , aus  $\alpha$ -Lignosulfosäure mit  $(CH_3)_2SO_4$  (vgl. I. Mitt.), inneres  $NH_4$ -Salz, Verh. wie das des nicht methylierten. —  $\beta$ -Naphthylaminsalz aus Ammoniak- $\alpha$ -lignosulfosäure,  $C_{80}H_{74}O_8SN$ , gelbbraun, beim Erhitzen von  $\alpha$ -lignosulfosaurem Salz mehrere Tage auf  $100^\circ$ , Verdunsten von überschüssigem  $NH_3$  und Einw. von  $\beta$ -Naphthylamin auf den erstarrten Rückstand. —  $\beta$ -Naphthylaminsalz aus  $\alpha$ -Lignooximsulfosäure:

$C_{87}H_{76}O_{14}S_2N_2 = 2 C_{20}H_{20}O_8 + 2 H_2SO_4 + 2 C_{10}H_7NH_2 + H_2NOH + 5 H_2O$ , bei Zugabe von  $NH_3OH$ , HCl, dann  $\beta$ -Naphthylamin, HCl zur Lsg. von  $\alpha$ -lignosulfosaurem Salz. Luftbeständig, verliert bei  $100^\circ$  5,26% W., bei  $120^\circ$  8,46%, bei  $130^\circ$  noch etwa 1 Mol. W. Krystallinisches Aussehen bei starker Vergrößerung, regulär oder anisotrop mit sehr niedriger Doppelbrechung (nach QUENSEL). Schm. bei gelindem Erwärmen mit der Fl. bei der Darst. zu lichtgelber, dickfl. M., beim Erkalten sirupöses Harz. Bei Dest. mit Alkali B. von  $NH_3$  (40% des Betrages bei Annahme der B. einer CN- aus der Oximgruppe). Nach der Zus. haben die Salze der Säure das doppelte Mol.-Gew., wie früher angegeben, im Einklang mit einer ebullioskopischen Best. des Ca-Salzes (Svensk Kem. Tidskr. 1917. 49) und des K-Salzes, aus Ca-Salz mit K-Oxalat. Das Verb. der Säure entspricht also in ihren Salzen dem einer zweibasischen. Nach kryoskopischen Best. scheinen die Salze

Neigung zur Assoziation zu haben. — *Verb.* aus  $\alpha$ -Lignosulfosäure u. Semicarbazid,  $C_{61}H_{77}O_{18}S_2N_5$ , Darst. u. Zus. entsprechend der *Verb.* mit  $NH_2OH$ . Luftbeständig, verliert W. bei  $100^\circ$  nicht völlig, bei höherer Temp. etwas Zers. — *Verb.*  $C_{40}H_{38}O_{11}SN_2$ , aus  $\alpha$ -lignosulfosaurem Salz bei 45-tägigem Stehen mit 30%ig.  $H_2O_2$ , dann Fälln mit  $\beta$ -Naphthylaminhydrochlorid. Käsiges Nd., allmählich gelbliche Klumpen. Über  $P_2O_5$  bei ca.  $60^\circ$  getrocknet. — Die Zus. zeigt, daß der Aldehydkomplex zu einer Carboxyl- und außerdem eine  $CH_2$ - zu einer CO-Gruppe oxydiert ist. — *Acetylierung* des  $\beta$ -Naphthylaminsalzes führt besser, wie die des Ca-Salzes, zum Eintritt von 2 Acetylen. Mit Essigsäureanhydrid 12 Stdn. auf ca.  $50^\circ$ , dann einige Stdn. auf  $100^\circ$  erwärmt, bei  $50^\circ$  zur Trockne verdampft. Dunkelgefärbte, harte pechartige M. Das eine auch methylierte OH der Sulfosäure ist stärker negativ und haftet an einem Benzolkern, das andere, nicht methylierbare, ist mehr positiver, alkoh. Natur und muß an einer mehr aliphatischen Gruppe haften. — Die Säure enthält wahrscheinlich ein Oxyd-O-Atom, da das Ca-Salz beim Erwärmen mit Eg.-HCl auf ca.  $50^\circ$ , Verd. mit W. u. Zusatz von  $\beta$ -Naphthylaminchlorhydrat einen Nd. mit 2,2% Cl-Gehalt ergab, so daß teilweise Sprengung eines Oxydringes anzunehmen ist. — Mit Rücksicht auf die Ergebnisse der Oxydation mit  $H_2O_2$  und der Acetylierung der Sulfosäure wird die für das Lignin (in der I. Mitt.) aufgestellte Formel in Formel I. abgeändert. Die  $CH_2$ -Gruppe könnte auch statt im



Flavonring zwischen diesem und dem Coniferylkomplex liegen; der Ring würde dann ein Cumaron- oder Furanring sein. Denkbar wäre auch der Zusammenschluß von 2 Mol. Coniferylaldehyd zu 1 Mol. Lignin unter Verschiebung von 2 H-Atomen zu II., wobei wieder eine Verlegung der  $CH_2$ -Gruppe außerhalb des Ringes zwischen diesen und den Guajacolring möglich wäre. Ein solcher Ring ist in Naturstoffen, speziell dem Gambircatechin, nachgewiesen (KOSTANECKI und FREUDENBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1416; C. 1920. III. 714). Das Catechin ist jedoch opt.-akt. und farblos. Außerdem wäre eine Verdoppelung der Formel schwierig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 448—55. 11/2. 1922. [24/12. 1921].) BENARY.

Peter Klason, *Über das Lignin, wie es im Holz selbst vorkommt.* (Vgl. auch vorst. Ref.) Das beim Auskochen von Fichtenholz mit W. und A. in Ggw. von etwas Eg. erhaltene Harz (KLASON, FAGERLIND, Schriften des Vereins der Zellstoff- u. Papier-Chemiker 1911. Heft 2; Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. Nr. 6. 1—10; C. 1908. II. 1303) ließ sich nach Entfernen der Coniferenharze mit PAe. in einen in Chlf. und einen in A. u. Eg. l. Teil zerlegen. Letzterer erwies sich jetzt nach dem Trocknen bei  $130^\circ$  als Lignin von der Zus. des im Holz enthaltenen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1864; C. 1920. III. 891), vermutlich auch zu  $\frac{2}{3}$  aus  $\alpha$ -Lignin und  $\frac{1}{3}$  aus  $\beta$ -Lignin bestehend. Nach einem Verseifungsvers. war ein Teil des Acetylkomplexes bei der Darst. abgespalten.  $\alpha$ -Lignin ließ sich quantitativ mit  $\beta$ -Naphthylaminchlorhydrat nachweisen. Weniger gut gelang die Sulfitkochen. Beim Erwärmen auf  $100^\circ$  sinterte die M., was Lsg. verhinderte. Jedoch war stets in der Ablauge das gelbe  $\beta$ -Naphthylaminsalz fällbar. Demnach liegt hier  $\alpha$ -Lignin mit unverändertem Äroleinkomplex, wie im Holz, vor. Der Komplex ist vermutlich in Acetalform an die Hemicellulose gebunden und wird bei Lsg. der letzteren frei. Da das Mol.-Gew. dieses Lignins doppelt so groß ist wie das des Coniferylaldehyds, muß das Lignin bei B. der  $\alpha$ -Lignosulfosäure beim Sulfitkochen entweder zum doppelten Mol.-Gew. sich polymerisieren, oder es handelt sich bei der Säure

um Assoziation. Das Lignin war, soweit zu beobachten, opt. inakt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 455—56. 11/2. 1922. [24/12. 1921.] BENARY.

V. Massera, *Ätherisches Wacholderbeerenöl aus der Cirenaica*. Das auf der Hochebene von Cirene gewonnene Öl (Ausbeute: 1,76%) hatte  $D_{20}^{15}$  0,8715,  $\alpha_D = +6^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4732$ , l. in 5,5 Tln. 90%ig. A., SZ. 0,54, EZ. 4,91, AZ. 11,92 Nachgewiesen:  $\alpha$ -Pinen, Cadinen. — Die in der Gegend von Merg gewonnenen Beeren geben ein Öl mit  $D_{20}^{15}$  0,870,  $\alpha_D^{20} = +1^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4715$ , l. in 5,7 Tln. 90%ig. A., EZ. 5,58, AZ. 14,91. Nachgewiesen:  $\alpha$ -Pinen und Cadinen. (Riv. Ital. delle essenze e profumi 4. 23—24. Febr.) HESSE.

B. J. Anderson und W. L. Kulp, *Analyse und Zusammensetzung von Maispollen*. Analysiert wurden Pollen von drei Maisvarietäten. Im N-, Stärke-, Dextrose-, Pentosan-, Rohfasergehalt und in den Aschebestandteilen zeigten die Varietäten erhebliche Abweichungen. Es scheinen mindestens zwei Phosphatide vorzukommen, eines als amorphe Substanz, 1,94%, das andere als kristallinisches Phosphatid, 0,87%. Ferner waren vorhanden Inosit 0,83%, Cholin 0,34%, 1-Prolin 0,60%, Myricylalkohol in Spuren. (Journ. Biol. Chem. 50. 433—53. Febr. 1922. [2/12. 1921.] Geneva, New York Agr. Exp. Stat.) LEWIN.

### 3. Tierchemie.

G. Buglia, *Untersuchungen über die Natur des Aalgiftes*. I. *Das Fischgift ist wärmebeständig*. Vf. kommt, im Gegensatz zu anderen Autoren, welche die Wärmeunbeständigkeit des Aalgiftes behauptet hatten, zu dem Ergebnis, daß das Aalgift eine wärmebeständige Substanz ist. Erhitzung läßt die giftige Wrkg. des wss. Extraktes des Körpers der jungen Aale verschwinden und ebenso die des Blutserums der erwachsenen Aale. Aber dies geschieht nicht, weil das Gift zerstört wird, sondern weil durch die Erhitzung eine *Adsorption* von seiten albuminöser Substanzen hervorgerufen wird, die in diesen Fll. enthalten sind u. die durch den Wärmeeinfluß koagulieren. Tatsächlich gelingt es mit geeigneten Mitteln leicht, diese Koagulation aufzuheben und die n. Giftigkeit durch Wärme unschädlich zu machen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 54—59. 17/7. 1919. Pisa, Physiol. Inst. d. Univ.) RAWITZ.

G. Buglia, *Untersuchungen über die Natur des Aalgiftes*. II. *Über die Dialysierbarkeit des Fischgiftes*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Ergebnisse des Vf. sind die folgenden: 1. Das n. Blutserum des Aales verliert seine Giftigkeit nicht einmal nach einer Dialyse von 23 Tagen. 2. Das Dialysenwasser des Aalserums, im Mörser mit Quarzkrystallen gemahlen, u. jenes eines Serums, das der pankreatischen Verdauung unterworfen wurde, sind, in einen Frosch injiziert, giftig u. rufen Erscheinungen hervor, die man auch bei reinen Serumvergiftungen beobachtet. 3. Das Blutserum des Aales, auf beide Weisen vorbehandelt, verliert seine Giftigkeit, wenn es einige Tage dialysiert wird. — 4. Dialysenwasser des n. Aalserums bringt, bei Injektion in einen Frosch, keine Vergiftungserscheinungen hervor. Dem defibrinierten Rinderblute zugesetzt gibt es keine Hämolyse. 5. Das wie in 2 behandelte Dialysenwasser des Aalserums wirkt nicht hämolytisch auf das defibrinierte Blut des Rindes. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 97—101. 23/7. 1919. Pisa, Physiol. Inst. d. Univ.) RAWITZ.

G. Buglia, *Untersuchungen über die Natur des Aalgiftes*. III. *Neue Versuche über die Wärmebeständigkeit des Fischgiftes*. (II. vgl. vorst. Ref.) Es ergibt sich, daß die mechanische Aufslg. des Extraktes jugendlicher (blinder) Aale u. des Blutserums des erwachsenen Aals 15 Minuten auf 100° erwärmt in diesen Fll. die toxische Kraft zum Wiederaufleben bringt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 293—95. 12/9. 1919. Pisa, Physiol. Inst. d. Univ.) RAWITZ.

G. Buglia, *Untersuchungen über die Natur des Aalgiftes*. IV. *Neue Versuche über die Dialysierbarkeit des Fischgiftes*. (III. vgl. vorst. Ref.) Die Dialysenfl. des Aalserums u. die des Extraktes der Blinden (siehe III.) rufen, in das Abdomen des Frosches injiziert, den Tod unter Erscheinungen hervor, die man auch bei Vergiftungen mit Serum u. n. Extrakt beobachtet. Die Vergiftungen treten vorwiegend mit paralytischem Charakter auf. Auf Kaninchen angewendet, u. zwar mittels intravenöser Injektion, rufen die Gifte hypnotische Erscheinungen hervor. Dagegen haben die dialysierten Gifte keinerlei Wrkg., weder auf Kaltblüter noch Warmblüter. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 388—92. 12/9. 1919. Pisa, Physiol. Inst. d. Univ.) RAWITZ.

G. Buglia, *Untersuchungen über die Natur des Aalgiftes*. V. *Toxische Wirkung der Galle des Aals*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Vf. kommt zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Galle des Aals hat, in Kaltblüter (Frosch) gebracht, eine toxische — einschläfernde u. lähmende — Wrkg. Intravenös bei Warmblütern eingeführt hat sie keinen bemerkenswerten Einfluß. — 2. Wärme zerstört weder noch alteriert sie die toxische Wrkg. Fügt man zur Galle albuminöse Substanzen, so macht Erwärmung sie unschädlich, weil die albuminierten Substanzen die toxischen Substanzen immobilisieren. — 3. Die Wärmebeständigkeit der Aalgalle gleicht völlig der des Blutserums desselben Tieres. — 4. Die Galle hat, wie das Blutserum, eine hervorragende hämolytische Wrkg. auf defibriniertes Hundeblood. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 443—48. 12/9. 1919. Pisa, Physiol. Inst. d. Univ.) RAWITZ.

M. Polonovski und C. Auguste, *Verteilung des Stickstoffs in der Rückenmarksflüssigkeit*. Durch Mikroanalysen werden bestimmt: 1. Gesamt-N  $Az_t$ ; — 2. Urethan-N  $Az_U$ ; — 3. Albumin-N  $Az_A$ . Die Differenz  $Az_t - (Az_U + Az_A)$  ergibt den N aus  $NH_3$ , Aminosäuren, Pyridinbasen, Cholin usw. (C. r. soc. de biologie 86. 423—25. 25/2. Paris, Chem. biol. Lab. d. med. Fak.) GERLACH.

#### 4. Tierphysiologie.

Max Rubner, *Der Nährwert der Vogelwicken und Wicken*. Zusatz von gemahlener Leguminosen, wie Vicia, Lathyrus, Ervum, Medicago zum Mehl bis zu 10% der Mehlmenge ist nach Vf. nicht ungesund. Ein Stoffwechselper. mit Vogelwickenmehl beim Hunde ergab, daß dieses Mehl ein eiweißreiches Nahrungsmittel ist u. gut resorbiert wird. Rationell ist die Verwendung von Vogelwicken, weil der Gehalt an Zellmembran mäßig ist. Nicht so günstig fielen die Verss. mit Vicia sativa aus, doch führt Vf. die schlechtere Verdaulichkeit auf die mangelhafte Zubereitung zurück. Jedenfalls aber ist die Zellmembran der Wicke schlechter verdaulich als die der Vogelwicke. Vom N gingen 56,8% zu Verlust. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. 1917. 1—6.) LEWIN.

Max Rubner, *Über die Verwertung einiger Nebenprodukte der Stärkeindustrie für die Ernährung*. Ein Ausnutzungsvers. am Hunde mit *Kartoffelpülpe* ergab einen Calorienverlust von 47,43% bei Verabreichung roher Pülpe zusammen mit Fleisch. Letzteres konnte noch 396,6 Calorien der Kartoffelpülpe mit verarbeiten u. zur Resorption bringen. Die Verdaulichkeit der Zellmembran war eine mittlere. Die Resorption der Stärke war nicht viel größer als die der Zellmembran. Bei Verabreichung gekochter Pülpe gingen 38,9% der Calorien zu Verlust. Der Verlust an Stärke war von 37,83 auf 21,16% heruntergegangen. Die Verbesserung der Verdaulichkeit ist nicht erheblich, wohl weil die Stärke durch Einschluß in die Zellmembran den Verdauungssäften nicht gut zugänglich ist. Die Kartoffelzellmembran kommt hinsichtlich der Verdaulichkeit der Kleie nahe. Als Zusatz zu Brot eignet sich die Kartoffelpülpe nicht. Schon bei 10 Teilen Pülpe auf 90 Teile Mehl mit einer Ausmahlung von 80% würde der Membrangehalt so steigen, daß das Brot einem Vollkornbrot gleichkäme. Was die Resorption reiner Stärke betrifft, so ergaben die Verss. für rohe Stärke einen Verlust von 16,12%, für ge-

quollene Stärke nur 1,35%. Die früher gequollene und wieder getrocknete Stärke wird nicht so gut verdaut wie die rohe, aber schlechter als die gequollene.

Durch Eindampfen des Preßsaftes der Kartoffel erhält man das durch Oxydasen dunkel gefärbte *Kartoffelalbumin*. In den Preßsaft gehen vor allem die Amidsubstanzen über, weniger Eiweiß. Für den Menschen ist das Produkt zur Ernährung ungeeignet. Ein Vers. beim Hunde ergab keine ungünstige Verdaulichkeit; das Albumin wird ziemlich weitgehend verdaut. Gekochte Pülpe wie Kartoffelalbumin stören die gleichzeitige Verdauung des Fleisches nicht. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. 1917. 7—19.) LEWIN.

**Max Rubner, Weitere Untersuchungen zur Verdaulichkeit des mit Säuren aufgeschlossenen Holzmehles.** (Vgl. Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-RUBNER). Physiol. Abt. 1916, 49; C. 1916. II. 826; 1919. I. 42.) Im Anschluß an die früheren Verss. wurde hier das nach PAULY aufgeschlossene Material untersucht (Behandlung des Holzes mit dem  $1\frac{1}{2}$  fachen einer  $\frac{1}{10}$ -n. HCl 30 Stdn. bei 100°). Nach der Aufschließung bleibt die Menge der Cellulose unverändert; dagegen wird die M. der Zellmembran verändert, sie wird relativ reicher an Cellulose. Im Ausnutzungsverss. am Hunde gingen 78,2% Calorien zu Verlust. Pro Tag gingen 1,05 g Pentosan durch den Harn verloren. Durch den Verlust im Harn stieg der Gesamtverlust an Calorien auf 79,6%. Durch die B. l. Prodd. erzielt die Aufschließung eine leichtere Resorbierbarkeit. Die eigentliche Zellmembran ist aber beim ursprünglichen Holz leichter resorbierbar als beim aufgeschlossenen Präparat. Das unveränderte Holz ist im ganzen also leichter verdaulich als das aufgeschlossene, die Aufschließung also zwecklos. Die in W. l. Prodd. halten in alkal. Lsg. fast kein Kupferoxydhydrat in Lsg. Beim Kochen bildet sich wenig Kupferoxydul, mit Phloroglucin-HCl in der Kälte färbt sich die Lsg. und wird nach dem Ablassen in der Wärme wieder rot. Als Beimischung zum Brot erwies sich aufgeschlossenes Holzmehl völlig ungeeignet. Bei der Aufschließung werden die Pentosane zu mehr als zur Hälfte aus der Zellmembran herausgenommen, dazu vielleicht noch Hexosane und Ligninsubstanzen. So enthält Birkenholz 7,58 Teile Lösliches mit 4,13 g Pentosan (54,5%). Aufschließung durch HCl ergibt Lsg. von 28,56 Teilen, wozu noch 1,99 Teile Pentosan kommen, die zerstört wurden = 30,55 Teile. In diesen waren gelöst einschließlich des zerstörten Pentosans 17,28 g, ab 7,58 g ursprünglich Gelöstes und 4,13 g Pentosan, bleiben 22,97 g gelöst durch Säurwrkg. mit 13,15 g Pentosan = 57,1% Pentosan. Die Spaltungsprodd. reizen den Darm u. schädigen die Darmflora. Wahrscheinlich wird auch durch die Wrkg. der Säure auf die Pentosane Furfurol gebildet, das die Schleimhaut reizt. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. 1917. 20—29.) LEWIN.

**Max Rubner, Nährwert des durch Alkali aufgeschlossenen Strohes beim Hunde.** Die Frage eines Ersatzfutters für Hunde legte den Gedanken nahe, das für Rindvieh, Pferde usw. bereits erprobte mit Alkali aufgeschlossene Stroh auch hier hinsichtlich seines Nährwerts zu untersuchen. In einem Vorvers. wurde Stroh, das durch Kochen mit Natron aufgeschlossen war, verfüttert, und zwar pro Tag 70 g des lufttrockenen Stropulvers auf 1000 g Fleisch. Die Zellmembran des mit Natron aufgeschlossenen Strohes erwies sich als verdaulich für den Hundedarm, doch nicht in höherem Maße als unverändertes Birkenholzmehl. Die Pentosane der Zellmembran waren etwas schlechter resorbierbar als diese selbst im Ganzen. Die freien, nicht an Zellmembran gebundenen Pentosane scheinen schlecht resorbiert zu werden. Die freien Pentosane im Kot sind also wahrscheinlich Abkömmlinge der verdauten Zellmembran. Die Gesamtmenge der ausgenutzten Kalorien läßt das aufgeschlossene Stroh nicht als bedeutungsvolles Nahrungsmittel für den Hund erkennen. Vergleichende Verss. mit Aufschließungsprodd. nach verschiedenen Verfahren zeigten dann, daß die warme Aufschließung mittels NaOH bei hoher Temp. den

eigentlichen Cellulosegehalt nicht verändert. Ein Teil der Pentosane, Lignin und einige andere Bestandteile der Zellmembran werden beseitigt. Das aufgeschlossene Material hat weniger Brennwert als das Ausgangsmaterial. Aufschließung unter Druck macht nur wenig mehr Prodd. auflöslich, als die Methode ohne Druck. Für den Hund war es in jedem Falle gleichgültig, ob man fein gepulvertes Urstroh oder aufgeschlossenes Material zuführte. Nach Aufschließung unter Druck besteht die Zellmembran fast nur noch aus Cellulose und Pentosan; Lignine und Hemicellulosen sind beseitigt. Die in W. und A. l. Stoffe werden erst beim Kochen mit verd. Säuren in Zucker übergeführt. Die Aufschließung mit Alkali bei Zimmertemp. liefert ein Material des in seiner Resorptionsfähigkeit dem nach den anderen Methoden gewonnenen nicht nachsteht. (Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-RUBNER). Physiol. Abt. 1917. 50—73.) LEWIN.

Max Rubner, *Die Verwertung aufgeschlossenen Strohes für die Ernährung des Menschen*. Brot, hergestellt aus 90 Teilen feinsten Weizenmehls und 10 Teilen aufgeschlossenen Strohmehl, hat keinen ausgeprägten Geschmack, ist gut gebacken, feinblasig, aber übermäßig hart beim Trocknen. Sechstägige Stoffwechselvers. beim Menschen ließen ebensowenig wie beim Hunde einen Vorzug der Aufschließung feststellen. Die feine Vermahlung ist von gar keinem Einfluß auf die Verdaulichkeit. Vergleichende Vers. mit Brot aus feinstem Weizenmehl zeigten, daß Strohbrod den Verlust an Stoffwechselprodd. von 2,04 auf 4,14% der Gesamtzufuhr an Kalorien steigert. Kleiehaltiges Brot zeigt eine noch größere Steigerung. Das Strohbrod vermehrt bedeutend die Ausscheidungen im Darm. Die Zellmembranen des aufgeschlossenen Strohes werden im Darm des Menschen wenig angegriffen, weniger als Kleie und Spelzmehl. Die aus der Verdauung der Zellmembran freier werdenden Nahrungswerte betragen weniger als 0,5 bis 1,0% des gesamten Brennwertes der Nahrung. Der Zusatz von Strohmehl zum Brot muß als schädlich betrachtet werden. (Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-RUBNER). Physiol. Abt. 1917. 74—88.) LEWIN.

C. Eijkman, C. J. C. van Hoogenhujze und T. J. G. Derks, *Über den Vitamingehalt von Mikroorganismen im Verhältnis zur Zusammensetzung des Nährbodens*. Wurde Saccharomyces auf einem vitaminfreien Nährboden gezüchtet, so waren die hieraus gewonnenen Hefezellen von keinerlei antineuritischen Wrkg., woraus hervorgeht, daß die Hefezelle ihren Vitamingehalt dem Nährboden entnimmt. Vff. konnten zeigen, daß diese Aufnahme der Vitamine nicht lediglich als Adsorption erfolgt, sondern als biologischer Vorgang durch Resorption. Von einer eigentlichen Synthese der Vitamine in Hefezellen kann nicht die Rede sein. Die Zelle ist nur fähig, den antineuritischen Faktor nach seiner Denaturierung durch Hitze wieder zu regenerieren. B. coli nimmt auf vitaminhaltigem Nährboden keine Vitamine auf. Der antineuritische Faktor und die das Wachstum fördernde W. l. Substanz B der Vitamine sind nicht identisch. (Journ. Biol. Chem. 50. 311—14. Febr. 1922. [3/6. 1921.] Utrecht, Hyg. Inst. d. Univ.) LEWIN.

Fritz Hildebrandt, *Über Veränderungen des Stoffwechsels nach chronischer Morphinzufuhr*. Für den Stoffwechsel schilddrüsenloser u. chronisch mit Morphin vergifteter Ratten ergab sich eine Reihe von Analogien: Herabsetzung des Stoffwechsels, hoher respiratorischer Quotient, der in beiden Fällen wahrscheinlich auf eine gesteigerte Verbrennung der Kohlehydrate zurückzuführen ist. Es bleibt jedoch unentschieden, ob diese Ähnlichkeit eine äußerliche ist oder ob die Wrkg. des Morphiums auf den Stoffwechsel über die Schilddrüse geht. (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 92. 68—95. 28/2. 1922. Heidelberg, Pharmakol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Ludwig Pincussen, *Über die Beeinflussung des Stoffwechsels der Kohlenhydrate durch Strahlung*. Ausführlichere Darst. der früher (Klin. Wchschr. 1. 174; C. 1922.

I. 834) beschriebenen Unterss. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 26. 127—48. 6/3. Berlin, II. med. Klin. der Univ.) BORINSKI.

H. Zwaardemaker, *Kalium und physiologische Radioaktivität*. Zusammenfassendes Ref. (Klin. Wchschr. 1. 535—37. 11/3. 594—96. 18/3. Utrecht.) BORINSKI.

Paul Krause, *Vergiftungsfälle mit Bariumpräparaten bei Röntgenuntersuchungen*. AUST und KRON (Ärztl. Sachverständigen-Ztg. Nr. 12) haben anlässlich von Vergiftungen, die sie nach Verwendung von  $\text{BaSO}_4$  zu Röntgenzwecken beobachtet haben, vor der Verwendung desselben gewarnt und an dessen Stelle *Magneteisensteinpulver* vorgeschlagen. Vf. hat bei mehr als 20000 Fällen, in denen er chemisch reines  $\text{BaSO}_4$  (MERCK) angewendet hat, niemals Gesundheitsschädigungen auftreten sehen. In allen Fällen, in denen solche beobachtet wurden, ist unreines  $\text{BaSO}_4$ , das l. Ba-Salze enthielt, verwendet worden. Die Verordnung von  $\text{BaSO}_4$  sollte erfolgen unter dem Namen „chemisch reines Bariumsulfat für Röntgenzwecke MERCK“. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 319—20. 10/3. Bonn, Med. Univ. Poliklinik.) BORINSKI.

Hermann Wieland, *Über den Wirkungsmechanismus betäubender Gase, des Stickoxyduls und des Acetylens*.  $\text{N}_2\text{O}$  im Gemisch mit Luft oder O ist nicht deshalb unwirksam, weil sein Teildruck herabgesetzt ist, sondern weil die Ggw. einer erheblichen O-Menge die betäubende Wrkg. nicht aufkommen läßt. Lebensäußerungen, die nicht an das Vorhandensein von O gebunden sind, z. B. die Bewegung der Spulwürmer, die Kontraktion des Kaltblütermuskels, werden von  $\text{N}_2\text{O}$  so wenig beeinflußt, wie von einem indifferenten Gas. Daraus folgt, daß die betäubende Wrkg. des  $\text{N}_2\text{O}$  auf einer Störung der O-Aufnahme oder -Verwertung durch die Nervenzellen beruht, eine Annahme, für die unter anderem die Ähnlichkeit zwischen dem Bild des  $\text{N}_2\text{O}$ -Rausches und der anoxischen Erstickung (Bergkrankheit) spricht. Daß dem  $\text{N}_2\text{O}$  gegenüber anderen indifferenten Gasen eine solche Wrkg. zukommt, wird mit einer vorstehenden physikalischen Eigenschaft dieses Gases in Zusammenhang gebracht, seiner leichten Löslichkeit in W., die schnell zur Aufnahme einer großen Gasmenge ins Blut führt. Die Richtigkeit einer solchen Vermutung wird erwiesen durch Verss. mit einem anderen indifferenten, in W. ll. Gas, dem Acetylen. Acetylen zeigt in seinen Wrkgg. die größte Ähnlichkeit mit  $\text{N}_2\text{O}$ : anoxybiotische Vorgänge bleiben unbeeinflusst, höher entwickelte Tiere, auch der Mensch, werden rasch betäubt, entsprechend seiner höheren Wasserlöslichkeit ist Acetylen auch wirksamer, so daß noch bei Ggw. erheblicher O-Mengen Betäubung eintritt. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, Tiere für längere Zeit in tiefer Betäubung zu halten, ohne — wie bei  $\text{N}_2\text{O}$  — zur Anwendung von Überdruck genötigt zu sein; an der weißen Maus sind solche Verss. über 8 Stdn. lang fortgesetzt worden. Eine solche Dauer der Betäubung wird außer durch das Fehlen schädlicher Kreislaufwrkgg. dadurch ermöglicht, daß unter der Wrkg. des Acetylens die Verbrennungsprozesse im Organismus mächtig eingeschränkt werden, ein „Winterschlaf“ eintritt. Auf welche Weise die Störung der Oxydationen im zentralen Nervensystem nach der Einatmung von  $\text{N}_2\text{O}$  oder Acetylen zustande kommt, ist noch nicht klar. Bis jetzt konnte nur gezeigt werden, daß die Aufnahme von O durch das Blut bei Ggw. von Acetylen nicht vermindert ist. Die Verss. zwingen dazu, eine scharfe Trennung zu machen zwischen der Gruppe der echten „lipoidlöslichen“ Narkotika und der Gruppe der betäubenden Gase, des  $\text{N}_2\text{O}$  und des Acetylens. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 92. 96—152. 28/2. 1922. Freiburg i. B., Pharmokolog. Inst. der Univ. GUGGENHEIM.

K. F. Pelkan, *Die Physiologie der Phenole*. I. *Eine quantitative Methode für die Bestimmung der Phenole im Blut*. Es ist nach Vf. mit Sicherheit anzunehmen, daß vor der Ausscheidung aus dem Körper gepaarte Phenole im Blute zirkulieren. Die Hauptmasse dieser gepaarten Phenole besteht wahrscheinlich aus zwei flüchtigen Verbb., dem p-Kresol und dem Phenol. Daher erklärt sich der negative Be-

fund beim Arbeiten nach der Methode von BENEDICT und THEIS, nach der das Blutfiltrat gekocht wird (vgl. Journ. Biol. Chem. 36. 95; C. 1919. II. 397). Unter Ausschaltung der Erhitzung und Modifizierung der Methode von FOLIN und DENIS gelangte Vf. zu folgender Methode. In einem 100 ccm fassenden Erlenmeyerkolben werden 10 ccm Blut mit 50 ccm dest. W. versetzt; nach Zusatz von 10 ccm einer 10% Na-Wolframatlg. und 10 ccm  $\frac{3}{8}$ -n.  $H_2SO_4$  wird kräftig geschüttelt. Zur vollständigen Ausfällung der Proteine werden 10 ccm „Al-Cream“ zugesetzt. Nach dem Schütteln wird 45 Minuten lang zentrifugiert. Die überstehende Fl. wird in einem 50 ccm-Meßkolben bis zum Teilstrich 45 ccm filtriert, worauf nach Zusatz von 5 ccm 5% Lsg. von Ag-Lactat in 5% Milchsäure 1 Minute lang geschüttelt, zentrifugiert und filtriert wird. Zum Nachweis der freien Phenole setzt man in einem Röhrchen zu 15 ccm des Filtrats 1 ccm Phenolreagens nach der BELLSchen Modifikation. Nach Ausfällen des überschüssigen Silbers wird zu 10 ccm des Filtrats 5 ccm einer 20% Natriumcarbonatlg. zugesetzt. Die nun folgende Farbentw. erreicht in etwa 20 Minuten ihr Maximum. Inzwischen werden die beiden graduierten Röhrchen zur Best. der Gesamtphenole verwandt. Zur Röhre mit 15 ccm des Filtrats setzt man 5 Tropfen konz. HCl und erhitzt im Wasserbade bei 100° 10 Minuten lang. Nach Zusatz von 1 ccm Phenolreagens wird wie bei Best. der freien Phenole verfahren. Die Differenz zwischen der Menge der Gesamtphenole und den freien Phenolen stellt den Wert für die gepaarten Phenole dar. Im Gegensatz zur Anschauung von BENEDICT und THEIS fand Vf. gepaarte Phenole in Menschen- und Hundeblood. (Journ. Biol. Chem. 50. 491—97. Febr. 1922. [12/12. 1921.] San Francisco, HOOPER Foundation f. Med. Research, Univ. California.) LEWIN.

**K. F. Pelkan und G. H. Whipple, Die Physiologie der Phenole. II. Resorption, Paarung und Ausscheidung.** Unter Benutzung der in Teil I. dieser Arbeit (vgl. vorst. Ref.) angegebenen Methodik untersuchten Vf. den Stoffwechsel der Phenole in Vers. an Hunden. Auf intravenöse Injektion von Phenolen erfolgt gleichmäßige Verteilung derselben in den Körperfl. und in den Körpergeweben. Die freien Phenole verschwinden sehr schnell aus dem Blut; dafür zeigen die gepaarten Phenole rapide Zunahme mit einem Maximum innerhalb 1 Stde. Darauf erfolgt langsame Ausscheidung. Auch die gepaarten Phenole zeigen eine gleichmäßige Verteilung im Körper. Nach Zufuhr von Phenolen per os erscheinen etwa 30 Minuten lang geringe Mengen freier Phenole im Blut. Die gepaarten Phenole zeigen während der ersten 2 Stunden Anstieg bis zum Maximum, worauf die renale Ausscheidung erfolgt. Der Nachweis der flüchtigen Phenole galt hier nur dem p-Kresol und dem Phenol. Bezüglich des Stoffwechsels der Phenole gelangen Vf. zu der Anschauung, daß ein kleiner Teil des Tyrosins der Nahrungsproteine durch die Einw. von Bakterien zu Hydroxysäuren, wie p-Oxyphenylpropionsäure, p-Oxybenzoesäure und p-Oxyphenyllessigsäure, sowie in flüchtige Phenole aufgespalten wird (primär in p-Kresol und Phenol). Die Hydroxysäuren gelangen als solche in den Harn. Die sehr giftigen flüchtigen Phenole werden zur Hälfte in der Darmschleimhaut, in den Körperfl. und im Leberparenchym oxydiert, zur Hälfte in der Leber mit Schwefelsäure oder Glucuronsäuren gepaart. Innerhalb 12 Stunden werden die gepaarten Phenole ausgeschieden. Die Synthese der gepaarten Säuren erfolgt nur in der Leber. (Journ. Biol. Chem. 50. 499—511. Febr. 1922. [12/12. 1921.] San Francisco, HOOPER Foundation f. Med. Research, Univ. California.) LEWIN.

**K. F. Pelkan und G. H. Whipple, Studien über die Funktion der Leber. III. Über den Einfluß der Schädigung und der Insufficienz der Leber auf die Paarung der Phenole.** Wie im Teil II dieser Studie (vorst. Ref.) wurden Vers. an Hunden angestellt. Weder Blutungen, noch eine Gallenfistel oder tödliche Vergiftungen beeinflussen die Paarung der Phenole in der Leber, wohl aber die Ggw. einer ECKSchen Fistel. Die Paarung der Phenole kann bei Tieren mit ECKScher



Fistel auf  $\frac{1}{10}$  der Norm sinken. Die Paarung der Phenole ist somit ausschließlich Funktion des Leberparenchyms. Zwar wird durch geringfügige Chloroform- oder P-Vergiftung die Paarung kaum beeinflusst. Bei weitgehender Schädigung des Leberparenchyms durch diese Gifte wird die Paarung der Phenole erheblich reduziert. (Journ. Biol. Chem. 50. 513—26. Febr. 1922. [12/12. 1921.] San Francisco, HOOPER Foundation f. Med. Research. Univ. California.) LEWIN.

**B. Fornet**, *Studien über die Gefäßwirkung des Adrenalins beim Menschen*. Durch Best. der Dauer u. Intensität der Blutdruckwrkg. nach subcutaner u. intravenöser Verabreichung von Adrenalin am Menschen gelangte Vf. zu folgenden Feststellungen über die Resorption und Oxydation des Adrenalins. Das STRAUB-RITZMANNsche Gesetz, wonach 94% des subcutan verabreichten Adrenalins zerstört werden, ist für den Menschen nicht richtig. Das Adrenalin wird weder im Blute, noch im subcutanen Gewebe oxydiert. Wahrscheinlich wird aus dem subcutanen Gewebe das ganze Adrenalin resorbiert. Je nach dem raschen oder verzögerten Verlaufe der Resorption entsteht eine starke, mindere oder keine Rk. Das Tempo der Resorption ist leicht beeinflussbar, Wärme fördert, Kälte verhindert dieselbe, ist aber keinesfalls nur vom Gefäßkrampfe bedingt. Der subcutane Zuführungsweg ist zur Prüfung der Adrenalinempfindlichkeit nicht geeignet. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 92. 165—72. 28/2. Budapest, I. med. Klin. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**E. Knlecke**, *Novasurol als Diureticum*. Das hauptsächlichste Anwendungsgebiet des Novasurols ist die kardiale Wasserretention. Günstige Erfahrungen wurden ferner bei carcinomatöser Ascites gemacht. Pleurale Exsudationen wurden erfolglos behandelt. Es ist kontraindiziert bei ausschließlich renalen Wasserretentionen. Vorsicht ist bei Kachexie, Fieber und allgemein schwächerer Konstitution dringend geboten. (Klin. Wchschr. 1. 622—25. 25/3. Dresden-Johannstadt, Stadtkrankenhaus.) BORINSKI.

**Giovanni Gatti und B. Cayola**, *Therapeutische Wirkung der ätherischen Öle*. Auf Kulturen von Staphylococcus pyogenes aureus, Streptococcus pyogenes, Penicillium glaucum und Aspergillus albus ließen Vf. 26 verschiedene äth. Öle einwirken. Sie stellten fest, daß Nelkenöl, Wintergrünöl, Sassafrasöl, Santelholzöl, Pfefferminzöl, Thymianöl, Zimtöl u. Campheröl eine sehr gute antiseptische Wrkg. zeigten. Die von Eucalyptusöl, Lavendelöl, Salbeiöl und Veilchenöl waren auch noch gut, die anderen untersuchten Öle zeigten eine mäßige (Bergamottöl, Rosenöl, Patschouliöl, Verbenaöl) oder gar keine (Neroliöl, Geraniumöl, Vetiveröl, Jasminöl, Opoponaxöl, Origanumöl, Lemongrasöl) Wrkg. auf die Bakterien. — Durch klinische Verss. wurde die gute Wrkg. insbesondere bei Hautausschlägen etc. bestätigt. (Riv. Ital. delle essenze e profumi 4. 16—23. Febr.) HESSE.

**K. Krafft**, *Bariumverbindungen in Leichenteilen*. Es wird auf einen Fall aufmerksam gemacht, bei dem ein 79-jähriger Mann an den Folgen einer Vergiftung mit Ba-Salzen (ein Gemisch aus 64,7% BaCO<sub>3</sub> und 35,3% BaSO<sub>4</sub>), die mit Speisen aufgenommen worden waren, gestorben war. Im Magen waren noch 0,2478 g Ba vorhanden. Die kleinste tödliche Gabe von BaCl<sub>2</sub> soll bei innerer Darreichung 0,09 g auf 1 kg Körpergewicht sein. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 42. 890—91. 31/12. [18/11.] 1921. Württ. Chem. Landesunters.-Amt.) RÜHELE.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

**W. Kopaczewski**, *Die Oberflächenspannung und die Narkose*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 451; C. 1922. I. 74.) Die Anästhetica, die schmerzherabsetzenden und schlafbringenden Mittel setzen die Oberflächenspannung des W. herab und zwar um so stärker, je größer ihre narkotische Wrkg. ist. Mit Chlf., Ä, und Chloräthyl narkotisierte Kaninchen weisen eine deutliche Verminderung der

Oberflächenspannung des Serums auf, die bei allen drei Narkoticis etwa gleich groß ist. Morphium u. auch  $MgSO_4$  scheinen die Oberflächenspannung allerdings nicht herabzusetzen, sonst besteht aber ein Parallelismus zwischen narkotischer Wrkg. und Herabsetzung der Oberflächenspannung, so daß die Narkose vielleicht eine kolloidale Erklärung finden wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 321—24. [30/1.\*])

ARON.

**Kurt Magunna**, *Erfahrungen mit Trichloräthylen bei Trigemiusneuralgien*. Trichloräthylen (MERCK) hat sich in zahlreichen Fällen echter Trigemiusneuralgie gut bewährt. Es scheint, als ob der 3. Ast des Trigemius sich dem Mittel gegenüber refraktär verhält. (Klin. Wchschr. 1. 618—19. 25/3. Göttingen, Psychiatrische und Nervenlinik d. Univ.)

BORINSKI.

**M. Heitler**, *Beeinflussung des Pulses, respektive des Herzens durch die Nahrungs-, Genußmittel und Gewürze. Neue biologische Tatsachen*. Mitteilung einer Reihe von Verss., aus denen hervorgeht, daß alle Nahrungs-, Genußmittel und Gewürze, mit Ausnahme der stark sauren, von Kaffee, Tee, Kakao, auf das Herz erregend wirken; das Depressivwerden der erregenden Mittel durch Erwärmen wird durch W. verhindert; die depressiven Mittel werden durch Vermengung mit erregenden Mitteln, wobei dem Zucker eine wesentliche Rolle zukommt, erregend oder ihre Wrkg. wird verringert; durch Erwärmen werden die depressiven Mittel erregend, W. erhöht die erregende Wrkg. (Wien. klin. Wchschr. 35. 263—66. 23/3.)

BORINSKI.

**Robert Meyer-Bisch**, *Über die Behandlung chronisch deformierender Gelenkerkrankungen mit Schwefel*. Für die parenterale S-Behandlung eignen sich besonders die primäre chronische Polyarthrititis und die chronische Polyarthrititis rheumatica. 50—100 mg bewirken hohes Fieber, Steigerung der N-Ausfuhr mit absol. und prozentualer Abnahme des Neutral-S, Glykuronurie und Urobilinurie. Proteinkörper und ähnliche Stoffe (Milch, Sanarthrit) wirken analog. Die Wrkg. des parenteral verabreichten S ist daher als unspezifisch aufzufassen. Auf den n. Gelenkknorpel wirkte im Tierexperiment S-Injektion derart, daß er in meßbarem Maße an Gesamt-S, vor allem durch Verminderung der Chondroitinschwefelsäure, und an Quellbarkeit abnimmt. Es findet demnach eine Art Abbau in den spezifischen Materialien des Gelenkknorpels statt, der sich kolloidchemisch in einer verminderten Quellbarkeit des Knorpelgewebes äußert. Unterss. am Menschen bestätigten diese Befunde. Zur Behandlung, für welche Richtlinien angegeben werden, wurde ursprünglich eine 1%ige, später eine 1‰ige Lsg. von S in Olivenöl benutzt. (Klin. Wchschr. 1. 575—78. 18/3. Göttingen, Medizin. Klin.)

BORINSKI.

**Julius Schütz**, *Über Badener Schlamm und seine therapeutische Verwendung*. Durch die Schlamm-packungen wird eine Wärmestauung in dem durch die Schlamm-masse bedeckten Körperteil und eine reaktive Hyperämie bewirkt. Das Vert. wird besonders bei subakutem und chronischem Gelenkrheumatismus, ferner bei chronisch entzündlichen Erscheinungen im Abdomen, bei der chronischen Enteritis der Cholelithiasis, der nichteitrigen Cholangitis und in ähnlichen Fällen angewendet. (Wien. med. Wchschr. 72. 561—63. 25/3. Baden bei Wien, Staatl. Kranken- und Badeanstalt)

BORINSKI.

**Raphael Ed. Liesegang**, *Über Kalkablagerungen der Haut*. Bemerkungen zu den Ausführungen von DOESSEKKEK (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 129. 260; C. 1921. III. 246), die von chemischen Gesichtspunkten aus erörtert werden. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 139. 73—74. 4/3. Frankfurt a. M., Inst. für die physik. Grundl. der Med.)

BORINSKI.

**Herrmann Werner Siemens**, *Über die Wirkung des Salvarsans auf Warzen*. (Heilung durch intradermale Salvarsaninjektion). Einspritzungen verdd. Neosalvarsan-lsgg. in Warzen und Infiltration derselben bezw. des unter ihnen liegenden Gewebes

hat in zahlreichen Fällen zu ihrer Beseitigung geführt. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 139. 113—16. 4/3. Breslau, Univ.-Hautklin.) BORINSKI.

Lothar Tirala, *Die physiologischen Vorgänge in der Netzhaut und ihre Deutung auf Grund neuer Methoden*. Die mittels Saitengalvanometer registrierten Netzhautströme wurden auch auf ihre chemische Beeinflussung hin untersucht. Narkotika bringen die Netzhautströme zum Verschwinden. Nach Entfernung der Narkotika kehren die photoelektrischen Schwankungen wieder. A., HCN, Strychnin, Pilokarpin schädigen die Netzhaut nach kurzer Steigerung der Erregbarkeit, so daß die Aktionsströme nach einer kurzen Periode stärkerer Schwankungen verschwinden. Strychnin bewirkt für kurze Zeit elektive Vergrößerung der Verdunkelungsschwankung. Morphium und Atropin waren unwirksam. Atropin läßt den durch Pilokarpin beseitigten Netzhautstrom wieder hervor. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. 1917. 121—165.) LEWIN.

Francesco Pentimalli, *Über die Infektionsfähigkeit des Blutes künstlich mit Tumoren infizierter Hühner*. Das Blut von Hühnern, die mit Sarcoma fusocellulare infiziert sind und ausgedehnte Metastasen in den inneren Organen haben, ist, in andere Tiere gebracht, infektiös, u. zwar auch dann, wenn es beträchtlich verdünnt wird. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 401—3. 1919. Neapel, Inst. f. allgem. Pathol. d. Univ.) RAWITZ.

W. Trost, *Über den Einfluß des Salvarsans auf die Blutgerinnung*. Nachprüfung der Arbeiten von TZANCK führten zu dem Ergebnis, daß der n. Ablauf der Blutgerinnung durch ganz geringe Salvarsanmengen eine Verlangsamung erfährt. Diese Eigenschaft des Salvarsans ist für seine Anwendbarkeit zu intravenösen Injektionen von großer Bedeutung. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 139. 125—31. 4/3. Berlin, RUDOLF VIRCHOW-Krankenb.) BORINSKI.

A. L. Barach, J. H. Means und M. N. Woodwell, *Die Wasserstoffionenkonzentration und der Dicarbonsäure Spiegel des Blutes bei der Pneumonie*. (Vgl. Journ. Exp. Med. 33. 201; C. 1921. I. 1010.) Der Alkaligehalt des Blutes kommt zu dem Ausdruck durch die  $\text{CO}_2$ -Dissoziationskurve, also durch die  $\text{CO}_2$ -Kapazität bei einer bestimmten  $\text{CO}_2$ -Spannung (40 mm). Bei der Pneumonie hielt sich der Alkalispiegel annähernd innerhalb normaler Grenzen, im Durchschnitt 43,2 Volumprozent. Die arterielle  $\text{P}_H$  war 7,2—7,3. Es besteht keine Beziehung zwischen der  $\text{P}_H$  und der Dissoziationskurve. Arteriell und venös Blut zeigten, wie in der Norm keine Abweichung in der  $\text{P}_H$ . Nach Einverleibung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  steigt die Dissoziationskurve, entsprechend einer leichten Alkalosie. (Journ. Biol. Chem. 50. 413—31. Febr. 1922. [2/12. 1921.] Boston, Massachusetts General Hosp.) LEWIN.

S. Krongold-Vinaver, *Puerperalinfektion und das nach einem neuen Verfahren hergestellte Antistreptokokkenserum*. Besonderer Wert wird auf frühzeitige bakteriologische Unters. der Lochien nach der Geburt gelegt. Finden sich dabei Streptokokken, so erfolgt intravenöse Injektion von Serum, das durch einmalige Injektion der lebenden Kultur (80 ccm) eines vom Menschen stammenden Streptococcus in Ascitesbouillon beim Pferde nach etwa 14 Tagen gewonnen wird. Von 5 so behandelten Fällen wurden 4 geheilt. (Ann. Inst. Pasteur 35. 834—67. Dezember 1921. Paris, Inst. Pasteur; Clin. obstétric. BAUDELLOCQUE.) SPIEGEL.

M. Frhr. v. Falkenhausen, *Untersuchungen über die Beziehungen von Gallenabfluß in den Darm und Pankreassekretion*. Die Best. des tryptischen Verdauungsvermögens des mittels Schlundsonde entnommenen Duodenalsaftes ikterischer Patienten zeigte ein herabgesetztes tryptisches Verdauungsvermögen, welches auf eine auf reflektorischer Basis beruhende funktionelle Pankreasinsuffizienz zurückgeführt wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 92. 173—82. 28/2. Breslau, Medizin. Univ.-Poliklinik.) GUGGENHEIM.

## 6. Agrikulturchemie.

**G. d'Ippolito**, *Über die Ursachen, welche die Sterilität von Getreideähren hervorrufen*. Kritische Besprechung der von den verschiedensten Forschern aufgestellten Hypothesen. Sterilität tritt meistens bei Sommergetreide in ausgesprochen trockenen Jahren auf, während Wintergetreide infolge seines schon weiter fortgeschrittenen Wachstumsstadiums die Trockenheit leichter überwindet. (Staz. sperim. agrar. ital. 54. 458—65. [Dez.] 1921. Modena, Landw. Vers.-Station.) GRIMME.

**C. E. Coates und A. F. Kidder**, *Vorläufiger Bericht über Zuckerrüben in Louisiana*. Nach den Verss. der Vf. können Zuckerrüben mit Vorteil in Louisiana, vor allem im Süden, angebaut werden. Reifezeit Mai bis Juli. Die Saatgutauswahl ist von größter Wichtigkeit, beste amerikanische Saat gab höhere Ernten als deutsche. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 213—14. März 1922. [6/9.\* 1921.] Baton Rouge [Louisiana], Univ.) GRIMME.

**J. Graftiau, J. Giele und P. Hardy**, *Versuche über den Düngerwert des verwitterten Phosphats „Supra“*. Das Phosphat „Supra“ wird durch Glühen von Rohphosphat unter Zusatz aufschließender Mittel im rotierenden Ofen hergestellt und bildet nach dem Mahlen ein feines Pulver mit hoher Löslichkeit in Ammoniumcitratlösung und wird nach Prozent Citratlöslichkeit gehandelt. Es ist am ehesten dem VESTA-Phosphat zu vergleichen. Vergleichende Düngungsverss. mit anderen  $P_2O_5$ -Düngern ergab unter Beigabe von  $CaO$  und Einstellen auf gleichen Gehalt an  $P_2O_5$  und  $CaO$ , wenn die Wrkg. von Thomasmehl = 100 ist, für „Supra“ 128,3, für Vestaphosphat 128, für Superphosphat 134,1 und für Präzipitat 151,2. Versuchspflanzen waren Hafer und als Nachfrucht Kohl. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 22—32. Jan. [7/1.] Löwen, Staatl. Unters.-Amt.) GRIMME.

**Marco Montalto**, *Über den Bohnenwürger*. Bericht über die Wachstumsbedingungen des Bohnenwürgers, *Orobanche speciosa*, seine Schäden und Vorschläge zur intensiven Bekämpfung. (Staz. sperim. agrar. ital. 54. 466—68. 1921. Mussomeli, Landwirtschaftsschule.) GRIMME.

**W. Himmelbaur**, *Heterosporium gracile (Wallroth) Saccardo auf Irisblättern*. Beschreibung des Lebenslaufes des Pilzes und seiner Einw. auf die Wirtspflanzen, welche hauptsächlich Verkorkung des Zellinneren bei gleichzeitiger Fettsäureumsetzung bewirkt. Es ist bisher nicht gelungen, durch chemische Mittel die Ausbreitung der Pilzkrankheit zu bekämpfen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen [Deutschösterreich.] 23. 131—41. Sept.-Dez. 1920.) BERJU.

**J. Wilhelmi**, *Praktische Versuche zur Bekämpfung der Simuliidenbrut mittels gelöschten Kalkes*. Verss., die Brut der Kriebelmücke durch Zusatz von gelöschtem Kalk zum W. zu vernichten, führten zu negativen Ergebnissen. (Desinfektion 7. 37—41. Febr. Berlin-Dahlem, Preuss. Landesanst. für Wasserhyg.) BORINSKI.

**F. d'Hérelle und G. Le Louët**, *Über die Schutzimpfung gegen die Büffelseuche mit abgeschwächtem Virus*. Injiziert man jungen Stieren eine frische, einmal durch Kaninchen passierte Kultur der Büffelseuche in Rinderbouillon, so erfolgt keine Rk., vielmehr sind die Tiere nun gegen größere Dosen geschützt. Läßt man diese Kultur in Rinderbouillon 16 Monate stehen, so wirkt die gleiche Dosis tödlich. Wird sie dagegen in Kaninchenblut aufgehoben, so bewahrt sie ihre abgeschwächten Eigenschaften. — Züchtet man durch Kaninchenpassage abgeschwächte Bakterien auf Rinderbouillon und injiziert diese Kultur, so wirkt sie tödlich, während Kultur in Kaninchenblut die abgeschwächten Eigenschaften bewahrt. (Ann. Inst. Pasteur 35. 741—44. November 1921. Saigon, Inst. PASTEUR.) SCHMIDT.