Chemisches Zentralblatt.

1922 Band I.

Nr. 22. (Wiss. Teil.) 31. Mai.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Dauvillier und L. de Broglie, Über die Verteilung der Elektronen in den schweren Atomen. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 35; C. 1922. I. 311.) Auf Grund des früher aufgestellten Schemas der Energieniveaux u. der Messungen von Coster sowie Duane und Patterson haben die Vff. die Größe der Mehrzahl dieser Niveaux für W bis U berechnet und die der Moseleyschen Beziehung entsprechenden Geraden gezeichnet. Die fünf M-Niveaux sind wohldefiniert, M1, M2, Ms geben Gerade, die die Achse der Atomnummern bei N = 30 schneiden, Ms und M2 sowie M4 und M5 sind Parallele; die Grenzen N2, N4, N5, N6, N7, N8 bilden eine Gruppe, in der Na und Na gegen N = 42, Na und Na gegen N = 46, Na und Ns gegen N = 50 zusammenlaufen. Die Grenze Ns zeigt abweichendes Verh. und schneidet die Achse bei N = 68. Die O-Niveaux gestatten noch keine genauere Angabe der Schnittpunkte, nur müssen sie über N = 70 liegen. Die Vff. vergleichen noch ihr Schema mit dem von N. BOHR auf Grund von Quantenbetrachtungen aufgestellten, das sich durch seine verschiedene Auffassung der O- und N-Schalen unterscheidet, was auf BOHRS Zusammenfassung der gleichquantigen N'- und N"-Schichten beruht, während die Vff. aus physikochemischen Erwägungen die Schichten N" und O zusammenfassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 137-39. 18/7.* 1921.)

William D. Harkins und D. T. Ewing, Ein hoher Druck infolge Adsorption und die Dichte und Volumverhältnisse bei Holzkohle. (Mitteilung über Oberflächenenergie und Oberflächenkräfte.) (Vgl. Proc. National Acad. Washington 6, 49; C. 1920. IV. 55.) Vff. scheiden auf Grund von Mikrophotographien die Hohlräume der Holzkohle in Makroporen von ca. 1,2 μ und Mikroporen von $< 0,1 \mu$ Durchmesser. Nur in letzteren werden die adsorbierten Fll. merklich komprimiert. Der l. c. auf 20000 At. geschätzte Oberflächendruck würde sich demnach noch weiter erhöhen. Diese Größenordnung des Druckes wird bestätigt durch LAMB und COOLIDGE (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1146; C. 1920. II. 682), die für verschiedene Fll. Proportionalität zwischen Adsorptions- und Kompressionswärme finden und den Adsorptionsdruck von Holzkohle für alle Fll. zu ca. 37000 At. angeben. Außer den Adsorptionsverss. mit akt. Kokosgasmaskenkohle (charcool E 602), die bereits l. c. angegeben sind, werden noch solche mit 8 weiteren Kohlesorten diskutiert. Hg dringt weder in Makroporen noch in die Mikroporen ein. Die Verss, mit Hg liefern daher direkt das Gesamtvol. und die mittlere D. der porösen Kohle. Da die durch das Eindringen anderer Fll. sich ergebenden mittleren DD. der Kohle keine Parallelität mit den Quotienten aus Oberflächenspannung und Viscosität der Fll. aufweisen, und da die umgekehrte Proportionalität dieser DD. und der Viscositäten bei Propylalkohol völlig durchbrochen wird, wird definitiv als ausschlaggebender Faktor für die relativen Mengen adsorbierter Fll. deren Kompressibilität betrachtet. Die gute Parallelität zwischen den DD. der flüssigkeitsgetränkten Holzkohle und der Kompressibilität dieser Fll. bei 12000 At. nach BRIDGMAN zeigen übereinstimmend mit den Ergebnissen von LAMB und COOLIDGE, daß unabhängig von der Natur, insbesondere der Molekulargröße, der einzelnen Fil. ein etwa konstanter Adsorptionsdruck der Holzkohle anzunehmen ist. In gleicher Richtung unternommene

IV. 1.

Verss. von Cude u. Hulett (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 331; C. 1920. IV. 300) stimmen bis auf Bzl., wo eine unaufgeklärte Diskrepanz vorliegt, mit denen der Vff. gut überein. Bei den aktiveren der untersuchten Holzkohlen ist der Mehr-

betrag des adsorbierten Vol. A. über das von W. konstant gleich 10%.

Wegen der mit Molekulardimensionen schon kommensurablen Größe der Mikroporen ist die Größe der inneren Oberstäche der Holzkohle nicht eindeutig angebbar. Vff. definieren die "scheinbare Oberfläche" einer porösen Holzkohle als diejenige glatte, ebene Kohlenoberfläche, die beim Benetzen mit einer Fl. dieselbe Wärme entwickelt wie 1 g Holzkohle bei Durchtränkung mit der gleichen Fl. Aus den Angaben von LAMB und COOLIDGE läßt sich für 1 g in Holzkohle CS, auf eine "Immersionswärme" von 35 cal schließen. Da für glatte Kohleflächen keine Messungen vorliegen, wird die Adsorptionswärme von Hg, das statt eines glatten festen Körpers benutzt wird, mit Isobutylalkohol, sekundärem Octylalkohol und Octan zu 3,25, 2,60 und 3,13·10⁻⁶ cal/qcm bestimmt. Setzt man die Adsorptionswärme von glatter Kohle mit CS2 > die von Hg mit Octan, so folgt als Maximalwert der scheinbaren Oberfläche von 1 g Holzkohle 120 qm, eine kleinere Zahl als alle bisherigen Schätzungen. Aus Vergleichen der adsorbierten Flüssigkeitsmengen wird für 1 ccm einer akt. Holzkoble von der mittleren D. 0,868 das Vol. der Kohlensubstanz zu 0,54, das der Makroporen zu 0,18, der Mikroporen zu 0,28 ccm geschätzt. Daraus folgt als D. der kompakten Kohlensubstanz 1,6. Da die für Gasadsorption inaktiven Holzkohlen keine merkliche Kompressionswrkg. auf Fll. ausüben, ließ sich dieser Wert durch Dichtemessungen an zwei inaktiven Holzkohlen bestätigen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1787-1802. Aug. [2/5.] 1921. Chicago, Univ.)

Emile Cavazzani, Krystallisation und Proteine. Die Krystallisation von NH₄Cl aus gesätt. Lsg. wird durch Ggw. von Kolloiden, besonders Eiweißkörpern hindernd beeinflußt, durch Ovalbumin schon bei 0,05%, durch Gummi arabicum bei 0,2-0,5%. (Arch. internat. de physiol. 18. 446-50. 1921; Ber. ges. Physiol. 11. 461. Ref. Felix.)

Jean Timmermans, Die Theorie konzentrierter Lösungen, (historisch-kritischer Rückblick). (Vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 276; C. 1922. I. 310). Vf. gibt einen Überblick über die Theorien konz. Lsgg. und bespricht eingehender die Theorien von Dolezalek und Van der Waals. Erstere basiert auf dem Grundsatz: die Konz. eines gel. Nichtelektrolyten ist proportional seinem Partialdampfdruck. Es lassen sich gegen diese Theorie eine Reihe von Einwänden vorbringen, auch ist die Übereinstimmung mit den Messungen nicht immer gut. Die Theorie von Van der Waals erweitert sie auf Systeme, deren gegenseitige Löslichkeit begrenzt ist. Auch sie befriedigt in quantitativer Hinsicht nicht ganz. Es existieren 3 große Gruppen von Mischungen, welche man genau zu trennen hat: 1. Ideale Lsgg., in welchen die Komponenten nicht miteinander reagieren, 2. Quasi-ideale Lsgg., welche auch dem Gesetze der Additivität gehorchen, in Wirklichkeit aber einen dritten Bestandteil enthalten, und 3. Nicht-ideale Lsgg., welche dem Gesetze der Additivität nicht gehorchen (Elektrolyte usw.) (Journ. de Chim. physique 19. 169—178. 30/11. [29/10.] 1921. Brüssel, Univ.)

Robert Meyer, Über thermische Ausdehnung konzentrierter Salzlösungen. Die Messungen wurden an Lsgg. von NaNO₃, KNO₈, ZnSO₄ und K,CO₅, die bei Temppzwischen 20 und 70° gesätt. waren, in Tempp. bis 90° angestellt. Dabei ergab sich folgendes: Bei konz. Salzlsgg. wächst ebenfalls wie bei reinem W. das Volumen etwas schneller als proportional mit der Temp., d. h. der Ausdehnungskoeffizient wächst mit steigender Temp. Während bei reinem W. der Ausdehnungskoeffizient mit steigender Temp. in dem Beobachtungeintervall immer langsamer wächst, ohne irgendwelche Unregelmäßigkeiten zu zeigen, ist bei konz. Salzlsgg. das Anwachsen des Ausdehnungskoeffizienten mit der Temp. unregelmäßig. In den Kurven des

Ausdehnungskoeffizienten treten Knicke auf, deren Lage von der Konz. der betreffenden Lsg. abhängig ist. (Dissertation, Sep. v. Vf. 1921; Physikal. Ber. 3. 149. Referent Scherl.)

Pelticke.

E. D. Campbell, Eine Kraftfeld-Dissoziationstheorie der Lösung in Anwendung auf einige Eigenschaften des Stahls. Die vom Vf. in früheren Arbeiten (Iron Steel Inst. 1899. II. 231. 1908. III. 332. 1917. II. 251; Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2039; C. 1916. I. 354) aufgestellte Theorie wird zusammenfassend besprochen. Anschließend eine Diskussion, an der sich A. E. Oxley, A. W. Porter, T. M. Lowry, A. L. Norbury, Sir Roberd Hadfield, F. S. Spiers und der Vf. beteiligten. (Trans. Faraday Soc. 16. 554—69. Juli 1921.)

Emmanuel Dubois, Über das Minimumpotential der elektrischen Entladung in Wasserstoff bei niedrigen Drucken. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 224; C. 1921. III. 1493.) Vf. knüpft an den früheren Befund an, nach dem er nach Erhitzen des Elektrodendrahtes auf Rotglut im Vakuum niedrigere Potentialwerte erhalten hatte, als vor dem Erhitzen und welchen er der Entgasung der Elektrode zuschrieb. Nach Erreichen der niedrigsten Potentiale erhitzte Vf. den Draht einige Minuten lang auf Weißglut und erhielt hierauf Potentiale, die merklich gleich den höheren, vor dem Erhitzen auf Rotglut erreichten, waren. Nach abermaligem Erhitzen auf Rotglut erhielt Vf. wieder den niedrigen Wert usf. Die Erscheinung trat nicht nur im Vakuum, sondern auch bei merklichen Gasdrucken auf, so daß Vf. ihren Sitz im Draht vermutet und sie der B. einer H-Verb. bei Rotglut und ihrem Zerfall bei Weißglut zuschreiben möchte. Ni- und Pd-Elektroden zeigen dieselbe Erscheinung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 293—94. 1/8.* 1921.) Ky.

- A. L. Norbury, Der elektrische Widerstand von verdünnten metallischen festen Lösungen. An Hand der einschlägigen Literatur werden zunächst allgemein die Angaben über den elektrischen Widerstand erörtert, hierauf an Hand von Beispielen der Widerstand bei verschiedenen verd. metallischen, festen u. geschmolzenen Leggbesprochen und schließlich ein Vergleich mit anderen Eigenschaften der Elemente und Betrachtungen über den Dispersionsgrad und die elektrische Leitfähigkeit angestellt. An der anschließenden Diskussion beteiligten sich T. M. LOWRY, A. W. PORTER, H. BORNS, J. L. HAUGHTON und der Vf. Es folgen Bemerkungen von E. D. CAMPBELL u. eine Replik von NORBURY. (Trans. Faraday Soc. 16. 570—602. Juli 1921.)
- O. M. Corbino, Zur Theorie des Thomsoneffektes. Vf. gibt auf Grund der Elektronentheorie von LORENTZ, nach welcher die Elektronen in einem Metall wie ein Gas behandelt werden können, Formeln für die Abhängigkeit der Elektronenbewegung von einem Temperaturgradienten und berechnet so den beim Thomson-Effekt auftretenden Strom (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 33—37. 2/9. [28/7] 1921.)
- R. Whiddington, Notiz über die Geschwindigkeit von mit Röntgenstrahlen erzeugten Elektronen. Zur Ausmessung der von Röntgenstrahlen in einem Metall erzeugten Elektronen mittels magnetischer Ablenkung wird eine ähnliche Versuchsanordnung wie die von DE BROGLIE (Journ. de Physique et le Radium [6] 2 265; C. 1922. I. 240) angewandt, nur werden die Röntgenstrahlen anstatt von einer Coolidgeröhre von einer gewöhnlichen Röntgenröhre, die 5 Milliamp. durchläßt, erzeugt. Da die Antikathode sich näher an der bestrahlten Platte befindet in 1 cm Abstand —, als bei einer Coolidgeröhre möglich ist, ist die Intensität unter sonst gleichen Umständen erheblich größer als in der Anordnung von DE BROGLIE. An sicheren Ergebnissen wird vorläufig nur mitgeteilt, daß die dem K-Dublett des Cu entsprechenden Linien im Korpuskularspektrum eine Differenz der Elektronengeschwindigkeiten ergeben, die genau gleich dem nach der Quantenbeziehung um-

gerechneten Frequenzunterschiede der K-Dublettlinien des Cu im Röntgenspektrum ist. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 20. 442—44. 10/11. [5/8.] 1921.) WOHL.

Geoffrey Martin, Der Peltieressekt und seine Untersuchung bei tiefen Temperaturen. Vf. hält das Verschwinden des Peltieressektes in sehr tiesen Tempp. deshalb für unwahrscheinlich, weil die typische Abstufung der (chemischen) Elemente von solchen metallischen und solchen nichtmetallischen Charakters auch bei tiesen Tempp. nicht verschwindet. Es muß stets Paare von elektrothermisch gegensätzlichen Elementen geben und das periodische System muß voraussehen lassen, welche Elemente für den Zweck der Erreichung tieser Tempp. mit Hilse des Peltieressektes in Betracht kommen. (Nature 104. 141. 1921.)

- G. Szivessy, Zur magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeitsgemischen. Cotton und Mouton haben bei ihren Unterss. über magnetische Doppelbrechung von Flüssigkeitsgemischen eine gewisse empirische Mischungsformel geprüft und gefunden, daß diese mit den Beobachtungen nicht übereinstimmt. Vf. weist in der Notiz darauf hin, daß sich jene Formel als Folgerung aus der Langevinschen molekularen Orientierungstheorie ergibt, die also von den Cotton-Moutonschen Beobachtungen nicht bestätigt wird. (Ztschr. f. Physik 7. 285—86. 1921.) Szivessy.*
- W. C. M. Lewis und A. Mc Keown, Die Strahlungstheorie thermischer Reaktionen. Strahlung kann auf zweierlei Weise als Ursache physikochemischer Vorgänge angesehen werden. Ist die Temp. der Strahlung höher als die Temp. des Systems auf das sie wirkt, so handelt es sich um einen photochemischen Vorgang, sind die Temp. der Strahlung und des Systems gleich, so handelt es sich um einen thermischen Vorgang. Berechnet man die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation eines Gases auf Grund von Plancks Ausdruck für die Geschwindigkeit der kontinuierlichen Energieabsorption eines Oszillators, so ist die so gefundene Konstante etwa 107-mal kleiner, als die experimentell gewonnene. Auf Grund der Annahme diskontinuierlicher Absorption erhält man noch mehr abweichende Werte. Vf. versucht Theorie und Erfahrung durch Modifikation der Theorie in folgender Weise in Einklang zu bringen. Er leitet den Ausdruck für die Konstante der monomolekularen Rk. eines gasförmigen Systems aus Plancks Annahme der kontinuierlichen Absorption ab. Der in der Beziehung vorkommende Brechungsindex des Gases n ist gewöhnlich nabe gleich 1 und auch die Annahme des korrekten Wertes (z. B. für Na-Dampf von Wood zu 1,386 bestimmt) würde nur 1/200 des wirklich gefundenen Wertes der Konstanten ergeben. Vf. faßt als Ausweg die Möglichkeit ins Auge, daß sich n nicht auf die Gasmasse, sondern auf das einzelne Molekül nm beziehe. Dies entspricht der Annahme, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit proportional der Strahlungsdichte im Molekül und nicht der Durchschnittsdichte im System ist. Hierauf stellt Vf. die von LORENTZ entwickelte Beziehung für n eines gasförmigen Systems als Ganzem auf, aus der sich als Maximalwert für

n ergibt: $n^2-1=rac{N\cdot e^2}{g\cdot v}$, wo N die Anzahl der Gasmoleküle im ccm, e die

Ladung des Elektrons, v die Frequenz des einfallenden Lichts und g der "Viscositätskoeffizient" ist. In Übereinstimmung mit anderen Autoren sucht auch Vf. den Viscositätseffekt im Molekül und stellt demgemäß für n_m eine ganz entsprechend gebaute Beziehung auf, in der jedoch N durch N', die Anzahl der Moleküle, die 1 ccm bei dichtester Packung enthält, ersetzt ist. n_m stellt also den Brechungsindex des Stoffes bei dichtester Molekülpackung dar, unter der Voraussetzung, daß keine gegenseitige Breinflussung der Moleküle statthat. Aus den beiden Gleichungen berechnet der Vf. mit Benutzung der Messungsdaten von Na-Dampf für diesen $n_m = 411$, was der Größenordnung nach den Werten näher kommt, die Vf. für n annehmen muß, um Konstantenwerte zu erhalten, die in

einigem Einklang mit der Erfahrung stehen. Vf. zeigt weiter, daß n_m und g wenig mit der Temp. variieren, leitet für die Joddissoziation die Gleichgewichtskonstante ab und findet den Wert in guter Übereinstimmung mit dem experimentell von Bodenstein und Starck (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 961) erhaltenen. Es folgt eine ausführliche Auseinandersetzung mit Langmuirs Kritik der Strahlungshypothese (Langmuir, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2190; C. 1921. III. 6), die nach Ansicht des Vfs. im Grunde auf der ungenügenden Unterscheidung zwischen thermischen und photochemischen Vorgängen beruht, welche sich nach Art und Betrag der Umwandlung der Strahlungsenergie voneinander unterscheiden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1288—1306. Juni [24/4.] 1921. Liverpool, Univ.)

Louis de Broglie, Über die Entwertung des Energiequantums bei der schrittweisen Umwandlung hochfrequenter Strahlung. Ein Energiequantum einer hochfrequenten Röntgenstrahlung wandelt sich beim Eindringen in Materie durch Emittierung von Elektronen, die ihrerseits wieder unter Aussendung von Strahlen absorbiert werden, sukzessive in mehrere Quanten kleinerer Frequenz um. Vff. vergleicht diesen Prozeß mit dem Übergang der Wärme von Körpern hoher zu solchen tieferer Temp. Die Frequenz entspricht der Temp. Durch Betrachtung eines Kreisprozesses kommt Vf. zu Analoga der Carnotschen Gleichung und der Entropie Durch Annahme eines rückläufigen, frequenzerhöhenden Vorganges, der das Entropieprinzip nicht durchbrechen soll, sucht Vf. das kontinuierliche Spektrum der Röntgenröhren zu erklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1160–62. 5/12.* 1921.) Wohle.

Baerwald, Die physikalischen Grundlagen der Röntgen-, Radium- und Lichttherapie. Darst. der neueren Fortschritte der Physik auf dem Gebiete der Strahlung und des Atombaues. (Strahlentherapie 12. 921—78. 1921; ausführl. Referat vgl. Physikal. Ber. 3. 186. Referent GLOCKER.)

A. Debierne, Über die Beugung von Röntgenstrahlen durch Flüssigkeiten. Vf. hat Fll. in dünnen Schichten mit Röntgenstrahlen aus einer Coolidgeröhre durchstrahlt und auf einer dahinter aufgestellten photographischen Platte Beugungsringe erhalten, deren Entstehung sich qualitativ und quantitativ unter der Annahme erklären läßt, daß die Moleküle zwar regellos verteilt sind, sich aber in gleichem Abstande voneinander befinden. Ein heterogenes Röntgenstrahlenbüschel gibt unter dieser Voraussetzung eine Schar konzentrischer Ringe von mit der Wellenlänge wachsendem Durchmesser, was sich in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden des Vfs. befindet. Der Vf. läßt es dahingestellt, ob die Beugungszentren die Moleküle selbst oder besonders stark reflektierende Atome in ihnen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 140—42. 18/7.* 1921.)

H. P. Waran, Über den Einfluß eines Magnetfeldes auf die Intensität von Spektrallinien. (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 20. 45; C. 1921. III. 448.) Unterss. über die Wrkg. eines Magnetfeldes, das senkrecht zum Strom einer Entladungsröhre gerichtet ist, auf die Intensität des Spektrums haben bereits KENT und FRYE (Astrophys. Journ. 37. 183 [1913]) ausgeführt. Diese Autoren führen den Effekt auf eine Zerstörung der Glaswand der Entladungsrohre durch die vom Magnetfelde gegen die Wand getriebenen Ladungsträger und auf eine Verengung des faktischen Querschnitts des Entladungsstromes - der wie der Übergang zu einer engeren Capillare wirken müßte - durch eine Zusammendrängung gegen die Wände zurück. Vf. zeigt, daß bei geringerem Strom und Magnetfelde, als von KENT und FRYE angewandt, die vom Magnetfeld in Glas- und Quarzrohren erzeugten Änderungen des Spektrums identisch sind, das erstere Moment also für die Erscheinung nicht wesentlich ist. Eine Verengung der Capillare auf 1/10 des Querschnitts ändert das H₂-Spektrum in durchaus anderer Weise als die Anlegung eines Magnetfeldes. Ein parallel zur Stromrichtung laufendes Magnetfeld zeigt ähnliche Wrkgg, wie ein enkrecht zu ihr stehendes. Auch gegen das bei oszillierender Entladung auf-

KYROPOULOS.

175-95. März 1921.)

tretende Spektrum weist das im Magnetfelde hervorgerufene Unterschiede auf. Vf. vermutet als Ursache der Änderung des Spektrums im Magnetfelde, daß die verschiedene magnetische Ablenkbarkeit der Ladungsträger zu einer räumlichen Trennung der Ladungen führt, die nun besondere Anregungsbedingungen zur Folge hat. Im H_3 -Spektrum läßt das Magnetfeld bei niedrigem Druck das Sekundärspektrum hervortreten, während die Balmerlinien ein wenig an Intensität verlieren. Unter hohem Druck oder in Mischung mit anderen Gasen erhöht des Magnetfeld gerade die Intensität der Balmerlinien des H_3 . Bei N_3 steigert das Magnetfeld die Intensität des Bandenspektrums und bringt die im allgemeinen nicht sichtbare Linie 427,77 $\mu\mu$ stark heraus. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 20. 428—33. 10/11. [16/5.] 1921. Cambridge, Cavendish Lab.)

Maurice de Broglie, Über die Corpuscularspektren und ihre Verwendung zum Studium der Röntgenspektren. (Vgl. Journ. de Physique et le Radium [6] 2. 265; C. 1922. I. 240.) Als Beispiel für die Exaktheit der vom Vf. erhaltenen Aufnahmen der Corpuscularspektren wird angeführt, daß die Dublettlinien α_1 und α_2 der K-Serie des W mit einer Liniendicke von ca. 0,2 mm um 1 mm auf der Platte auseinanderliegen. Es sind die Elemente U, Th, Bi, Pb, Hg und Ba auf ihr L- und M-Niveau untersucht worden. Die ausgezeichnete Übereinstimmung der Corpuscularspektren mit den Röntgenspektren bildet eine Bestätigung der von Bragg angenommenen Krystallstrukturen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1157—60. 5/12.* 1921.) Wohl.

E. Henriot, Über die Änderung des Brechungsindex der Flüssigkeiten mit der Dichte. Vf. faßt unter den bekannten Formeln besonders die von EYKMAN ins Auge, welche die experimentellen Befunde mit am besten wiedergibt und die von LOBENTZ, welche sich theoretisch begründen läßt, und betrachtet im übrigen den Brechungsindex n als Funktion zweier Variabein, der D. o und der Temp. T. Er zeigt, daß die Annahme $\frac{\partial n}{\partial T}$ im Widerspruch mit der Erfahrung steht und betrachtet hierauf die verschiedenen Möglichkeiten des Einflusses der Koppelung der Eigenschwingung der Moleküle auf n, sowie den Einfluß der Verteilung der Moleküle. Vf. geht hierbei von Vorstellungen aus, analog den von DEBYE und SOMMERFELD in ihrer Dispersionstheorie angenommenen. Der Einfluß der Molekülverteilung äußert sich in einem Regelmäßigkeitsfaktor", der eine Funktion von N, der Anzahl Moleküle im cem ist. Aus den Annahmen des Vfs. ergeben sich zwei verschiedene Werte für N, zwischen denen der aus experimentellen Beobachtungen zu errechnende Wert liegt. Auf Grund der Überlegungen des Vfs. läßt sich die EYKMANsche Formel theoretisch deuten, Vf. betont indessen, daß eine folgerichtige Darst. des Brechungsindex der Fll. mit der Dichte sich auf die Annahme eines für jede Fl. verschiedenen "Umkehrindex" gründen muß, wobei unter diesem ni der Brechungsindex verstanden wird, der dem Schnittpunkt des Büschels der Dispersionsgeraden entspricht. n. läßt sich aus einer einfachen Beziehung berechnen. Die Bedeutung von ne für das Problem folgt aus dem Umstand, daß für n ≥ ne die Beziehung $\frac{dn}{dT} \ge 0$ gilt. Für Fll. ist n_i imaginär, und $\frac{dn}{dT} > 0$, solange die Wärmeausdehnung der Fl. n. ist. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 7.

E. Henriot und R. Crombez, Änderung des Brechungsindex der Flüssigkeiten mit der Temperatur. Numerischer Vergleich der verschiedenen vorgeschlagenen Formeln. (Vgl. Henriot, Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 7. 472; vorst. Ref.). Die Vff. prüfen in der vorliegenden Arbeit verschiedene Folgerungen der früheren theoretischen Darlegungen sowie einige der vorgeschlagenen und von anderen Autoren benutzten Refraktionsformeln mittels der experimentellen Daten,

besonders EYKMANS. Das umfangreiche Material ist in mehreren Tabellen wiedergegeben. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 7. 472—85. Juli 1921.)

KYROPOULOS.

J. Duclaux und P. Jeantet, Dispersion des Wassers im Ultraviolett. Zu den Messungen diente ein Wasserprisma, dessen Wände aus dünnen Quarzplatten bestanden und dessen Winkel 70° betrug. Als Lichtquelle wurde der Al-Funken benutzt, die Optik der Anordnung wurde durch zwei Spalte ersetzt, das Spektrum photographisch aufgenommen. Zur Auswertung der Linien wurde folgender Weg eingeschlagen: Beispielsweise zur Best. des Brechungsindex von W. für die Al-Linie, 1862 A.-E. wurde mit W.-gefülltem Prisma das Al-Spektrum aufgenommen. Hierauf wurde das W. durch eine Fl. ersetzt, die für die D-Linie denselben Brechungsindex hat, wie W. für 1862 A.-E. und das Na-Spektrum auf dieselbe Platte photographiert. Auch bei unvollkommener Deckung der beiden Bilder läßt sich so die Lage der Linie für W. leicht auswerten. Die Messung wurde so auf cine Messung der D-Linie zurückgeführt, deren Index mittels eines ABBEschen Refraktometers gemessen wurde. Die Fehler betragen etwa eine Einheit der vierten Dezimale des Brechungsindex. Vf. fand so für W. bei 20° und die Linien 2144; 1990 bezw. 1862 Å.-E. n == 1,40437; 1,42572 bezw. 1,45343. Die Dispersion des W. ist größer als die des Quarzes und seine Lichtdurchlässigkeit in diesem Spektralbereich übertrifft die des Quarzes gleichfalls. (Journ. de Physique et le Radium [6] 2. 346-50. Nov. [2/8.] 1921. Paris, Inst. PASTEUR.) KYROPOULOS.

Walter Hückel, Die Bedeutung der Atomkonstanten der Verbrennungswärme und der Molekularrefraktion. Bei der Berechnung der Werte additiver Eigenschaften benutzt man entweder die für jedes Atom aus bekannten Verbb. errechneten Atomkonstanten oder die kürzlich von STEIGER (Ber. Disch. Chem. Ges. 54. 1381; C. 1921. III. 316) angewandten Bindungskonstanten. Eine unmittelbare physikalische Bedeutung kommt von vornherein beiden Konstanten nicht zu, weil die Additivität einer Eigenschaft im allgemeinen sowohl auf atomarer wie konstitutiver Grundlage beruhen wird. Ganz allgemein findet man nun in den Atomkonstanten den konstitutiven Anteil einer additiven Eigenschaft, der auf der Additivität gleichartiger Bindungen beruht, und umgekehrt in den Bindungskonstanten den atomaren Anteil, der auf der Additivität gleichartiger Atome beruht, wieder, wenn man zahlenmäßige Zerlegung nach beiden Konstanten vornimmt und die rechnerischen Zusammenhänge vergleicht, die sich aus den Verhältnissen Atomzahlen: Bindungszahlen ergeben. Aus einer derartig durchgeführten Berechnung für die Verbrennungswärme im Original ergibt sich, daß die Bildungsenergie zweier C.H.Bindungen nahezu gleich ist der Bildungsenergie der H.H.Bindung im H. Molekül und der Bildungsenergie der C.C. Bindung in aliphatischen KWstoffen oder im Diamanten. Auch die Atomkonstanten der Molekularrefraktion ergeben ähnliche Zusammenhänge. Aus der theoretischen Ableitung des Ausdruckes für die Mol.-Refrr. folgt dann die Möglichkeit, daß die Frequenzen. die den Elektronen zukommen, die die Bindung zwischen 2 C-Atomen und die zwischen 2 H-Atomen bewerkstelligen, in der C-H-Bindung erhalten geblieben sind. Bei Cl und Br kann man nicht mehr von Bindungsrefraktionen in dem Sinne sprechen, daß diese gleichbedeutend mit den Refraktionswerten der Bindungselektronen sind. Trotzdem kann man aus der Tatsache, daß die aus Verbb. errechneten Atomrefraktionswerte nahe mit denen der Elemente übereinstimmen, entsprechende Schlüsse ziehen wie bei der C-H-Bindung. Das scheint darauf hinzudeuten, daß sich die C-Cl-Bindung ihrem Wesen nach wenig von der Cl-Cl-Bindung unterscheidet. Möglicherweise bestehen noch weitere zahlenmäßige Zusammenhänge. für die eine theoretische Begründung vorläufig noch nicht zu geben ist. So ist die Refraktion für die C-C-Bindung im Diamant genau 1/2 der Refraktion für die H-H- Bindung im H₂. Die Refraktion der C—C-Doppelbindung ergibt sich unter bestimmten Voraussetzungen gleich der Bindungsrefraktion der O—O-Doppelbindung im O₂. Wenn man voraussetzt, daß im O₂ nur die unmittelbar an der Bindung beteiligten Elektronen einen Einfluß auf die Lichtbrechung haben, könnten C—C-und O—O-Bindung als gleichartig angesehen werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 241—48. Januar 1922. [24/9. 1921.] Göttingen, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

- J. J. van Laar, Über die Zustandsgleichung für beliebige Temperaturen und Volumina. Analogie mit der Formel von Planck. III. Über die periodische Kraftwirkung zwischen den Atomen in einatomigen Stoffen. (II. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 302; C. 1921. III. 457). In den Arbeiten, welche sich die elektromagnetische Deutung der VAN DER WAALSschen Kohäsionskräfte zum Ziel setzen, wird immer über sämtliche möglichen Orientierungen gemittelt, welche die mit den Molekülen verbundenen Ladungen einnehmen können. Wenn man diese Ladungen aber durch einen Kern und herunkreisende Elektronen entstanden annimmt, so kommt man bei Mittelung zu einer periodisch wirkenden Kraft, welche bald anziehend, bald abstoßend wird. Mit Hilfe der auf Grund dieser Überlegung abgeleiteten Formel berechnet Vf. den (fiktiven) F. von H., welcher höher als der von H. (14° abs.) sein muß, da die Kräfte zwischen H-Atomen größer sind als die zwischen H-Molekulen; er erhält 36,4° abs. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 30. 369—370. 19/1.)
- N. R. Dhar und N. N. Mittra, Induzierte Reaktionen und negative Katalyse. An Beispielen wird die große Häufigkeit gekoppelter Rkk. gezeigt; die schnellere Rk. wird als primäre, die langsamere als sekundäre Rk. bezeichnet, der Stoff, welcher in beiden Rkk. vorkommt, heißt Aktor, der, welcher nur in der ersten bezw. zweiten auftritt, heißt Induktor bezw. Acceptor. Da über die Art der Wrkg. des Induktors nichts Näheres bekannt ist, muß man diese Erscheinungen zu den katalytischen rechnen. Setzt man nun irgendeinen Stoff zu, der den Induktor unwirksam macht (vergiftet), so tritt der Fall der negativen Katalyse dieser Rk. durch den zugesetzten Stoff ein. (Chem. News 123. 313—15. 16/12. 1921. Allahabad [Ind.].) MARK.

B. Anorganische Chemie.

H. Pélabon, Über den elektrischen Widerstand des Selens. Vf. hat den spezifischen Widerstand ϱ des geschmolzenen Se zwischen 390 u. 690° mit Benutzung von Goldelektroden bestimmt. Dieser fällt von 76650 Ω /cm bei 390° auf auf 88 Ω /cm bei 690°; der Verlauf läßt sich darstellen durch die Formel: $\log \varrho = 8,506 - 0,0095 \cdot t.$

Bei 300° nimmt der Widerstand plötzlich ab, erreicht einen Minimalwert, steigt bis zu einem Maximalwert bei 260° schwach an und nimmt langsam bis zur Zimmertemp. ab. Die Absolutwerte scheinen von der Abkühlungsgeschwindigkeit abzuhängen. Bei langsamer Abkühlung des zuvor geschmolzenen und bis zum Kp. erhitzten Se wurde eine graue Modifikation erhalten, deren spezifischer Widerstand bei wiederholtem Erhitzen und Abkühlen ständig wächst. Die starke Lichtempfindlichkeit maucher Se-Zellen schreibt Vf. der Benutzung von Cu-Elektroden zu, die von Se leicht angegriffen werden, da die Zellen des Vfs. mit Au-Elektroden sich sehr wenig lichtempfindlich zeigten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 295—97. 1/8.* 1921.)

A. Damiens, Über das Tellursubbromid. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 583 bis 586. 10/10. [3/10.*] 1921. — C. 1922. I. 914.)

BISTER.

William R. Smythe, Das Spektrum des Fluors. Vf. untersucht das Fluorspektrum. Das F wird durch Elektrolyse von geschmolzenem KF erzeugt. Die

gefundenen Linien liegen zwischen λ 6239 und λ 7034. (Astrophys. Journ. 54. 133-139. 1921; auführl. Ref. vgl. Physikal. Ber. 3. 195. Referent RADEL.) PFL.

Irving Langmuir, Die Struktur des Heliumatomes. Vf. gelangt auf folgende Weise zu einem Modell für das neutrale He im Normalzustande. Es wird erstens angenommen, daß die Bahnen der Elektronen in derselben Ebene liegen sollen; zweitens soll in dieser Ebene eine feste durch den Kern hindurchgehende Gerade vorhanden sein, zu der die Bahnkurven der Elektronen spiegelbildlich symmetrisch liegen, wobei die in der Bahnebene durch den Kern gelegte Normale zur Symmetriegeraden immer senkrecht geschnitten wird; drittens soll jedes Elektron auf ein und demselben Kurvenbogen hin und her pendeln, d.h. seine beiden Geschwindigkeitskomponenten sollen im gleichen Zeitmoment verschwinden. Diesen Forderungen genügt eine einparametrige Schar von möglichen mechanischen Bahnen. Das gesamte Impulsmoment ist bei ihnen stets Null. Nun fügt Vf. noch eine Quantenbedingung hinzu, welche besagt, daß der maximale Wert des zeitlich nicht konstanten Impulsmomentes des einzelnen Elektrons gleich h/2 π sein soll. Dadurch ist das Modell eindeutig bestimmt. Seine Dimensionen und seine Energie werden numerisch berechnet. Das Ionisierungspotential ergibt sieh zu 25,62 Volt in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die dynamische Stabilität des Modells (Methode der kleinen Schwingungen) wird nicht untersucht. (Physical. Review. [2.] 17. 339-53; Physikal. Ber. 3. 172. Referent W. PAULI jr.)

H. von Wartenberg und H. Schulz, Der Dampfdruck einiger Salze. II. (I. vgl. Zischr. f. Elektrochem. 27. 162; C. 1921. III. 705.) Es werden mit der in Abhandlung I beschriebenen Apparatur weiter folgende Dampfdrucke, Verdampfungswärmen und Kpp. bestimmt:

C₃J log
$$p_{\text{Atm.}} = -\frac{36600}{4,57} T + 5,165$$
. Kp. 1280°
RbJ , $= -\frac{37000}{4,57} T + 5,148$. , 1305

.) und ⁹) Die Kpp. sind extrapoliert. — ³) Die Zahlen für NaJ sind aus den l. c. wiedergegebenen Messungen neu berechnet worden. Es liegt nun λ, ebenso wie der Kp. und F., bei NaJ tiefer als bei KJ, im Unterschied zu dem Verh. der anderen Naund K-Salze. — ⁴) LiJ konnte wegen zu starker Dissoziation unter Ausscheidung von
schwer flüchtigem Li nicht gemessen werden. Die Formel ist aus den Verss. von RUFF
und Mugdan (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 147; C. 1921. III. 759) berechnet und
gibt nur angenäherte Werte. Die Zahl über dem Bruchstrich in der Formel für p ist
die gesamte molekulare Verdampfungswärme λ in cal.

Bis auf LiCl und LiBr stimmen die von Ruff und Mugdan bestimmten Kpp. innerhalb 10° mit denen der Vff. überein. — Aus den gemessenen Verdampfungswärmen, den meist nur geschätzten Schmelzwärmen der Salze, aus den auf Grund der Verss. von Ruff und Johannsen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3603; C. 1905. II. 1713) berechneten Verdampfungswärmen der Metalle, den de Forchand (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 27; C. 1911. I. 628) entnommenen Bildungswärmen der festen Salze aus festem Metall und gasförmigem Halogen und den Dissoziationswärmen der gasförmigen Halogene in die Atome, die bei Ci, und F, nur geschätzt sind, werden für alle Alkalihalogene die Wärmetönungen der homogenen Gasrk.: Metallatom + Halogenatom = Salz berechnet. Die Werte dieser Wärmetönungen liegen für K, Rb und Cs dicht zusammen, für Na niedriger, für Li infolge der größeren Verdampfungswärme höher. Die Dampfdruckkurven der Alkalifluoride liegen am weitesten auseinander und rücken mit steigendem At.-Gew. des Halogens immer dichter zusammen. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 568-73. 1/12. [21/8.] 1921. Danzig, Techn. Hochschule.)

W. Herz, Die Nullpunktsdichte des Caesiums. Die (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 105. 171; C. 1919. III. 5) berechnete Nullpunktsdichte D_o des Cs ist kleiner als die bei höherer Temp. gemessene D. des Cs, also unmöglich. D_o wird nun nach der Gleichung $D_o: D_e = 1,21$ zu 2,222 berechnet, wo für die Schmelzpunktsdichte D_o der bei 27° bestimmte Wert eingesetzt wird. Das Nullpunktsatomvolumen wird dann 59,77. Einsetzung des Wertes in die Arbeit von Lorenz und Herz (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 267; C. 1921. III. 751) ändert an den dort aus Vergleichen der Caesiumverbb. gezogenen Schlüssen nichts. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 159-60. 30/12. [31/10.] 1921. Breslau, Univ.)

H. Pélabon, Über den elektrischen Widerstand von Thalliumsulfür und -selenür. Tl₂S, bezw. Tl₂Se schmelzen bei 448, bezw. 398° und wurden in U-Röhrchen geschmolzen, rasch abgekühlt u. die Widerstände im elektrischen Ofen bei steigender Temp. gemessen. Der Widerstand ist zunächst um so größer, je rascher abgekühlt wurde. Der Gesamtverlauf der Widerstandsänderung mit der Temp. ist stets derselbe, aber die Einzelwerte variieren bei verschiedenen Verss. Mit steigender Temp. nimmt der Widerstand R erst rasch ab, z. B. (für Tl₂S) von 2878 Ω bei 20° auf 384 Ω bei 205°, nimmt dann wieder zu und passiert bei 220° mit 537 Ω ein Maximum, um sodann gleichmäßig abzunehmen u. bei 395° nur 37 Ω zu betragen. Bei langsamer Abkühlung (ohne vorhergehendes Schmelzen) fand Vf. nunmehr niedrigere R-Werte, die mit abnehmender Temp. langsam und gleichmäßig zunahmen bis zu 256 Ω für 20°. Bei nochmaligem Erhitzen derselben Probe zeigte sich regelmäßige R-Abnahme ohne Maximum. Beim Schmelzen nahm R diskontinuierlich ab. Der Widerstand der Schmelze fällt mit steigender Temp. kontinuier-

lich und hängt nur von der Temp. ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 142-44. 18/1.* 1921.)

KYROPOULOS.

A. Günther-Schulze, Das elektromotorische Verhalten des Aluminiums. Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn A. Smits. Die von SMITS (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 523; C. 1922. I. 919) mitgeteilten Verss. betrachtet Vf. als nicht beweiskräftig für die Abwesenheit von Oxydhäutchen auf Al. Die Annahme, daß Oxydhäutchen von molekularer Dicke zwischen 2 Metallschichten einen niedriggespannten Strom durchlassen können, ohne durchschlagen zu werden, bestreitet Vf. unter Hinweis auf die labile Strömung durch die Oxydschicht und die große Kapazität des um die Oxydschicht gebildeten Kondensators. Würde die Ventilwrkg. des Al durch "Verstörung" des Metalls in edler Richtung durch O, hervorgerufen, so müßte sie in HNO, und Nitratisgg. maximal sein, wo sie gerade ausbleibt. Auch bei Sb fehlt die Ventilwrkg. in Nitraten, ist dagegen in Chloriden sehr ausgeprägt, Ta zeigt sie in allen Elektrolyten. Die l. c. gegebene Modifikation der Theorie von SMITS, nach der bei Unterbrechung des Stromes die durch gel. O. bewirkte Verstörung des Al fast momentan zurückgeht, um sich bei Stromdurchgang ebenso schnell wiederherzustellen, verlangt das Verschwinden der kapazitiven Wrkg. und des hohen Widerstandes der Schicht nach Ausschaltung des Stromes. Vf. zeigt durch direkte Messungen, daß beides nicht der Fall ist. Der Widerstand einer 10 μ dicken Al-folie in geeigneten Elektrolyten ist, wenn sic an der vollen Formierungsspannung liegt und wenn sie abgeschaltet ist, falls überhaupt, um weniger als 0,01% verschieden. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 579-82. 1/12. 1921.)

Ernesto Drago, Über die innere Reibung von Kobalt im veränderlichen Magnetfeld. I. Vf. untersucht im Anschluß an seine Arbeiten über Fe und Ni (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 12; C. 1916. I. 1125) auch das Verh. von Co in veränderlichen Magnetfeldern, nachdem es ihm gelungen ist, Co-Drähte herzustellen. Ein Co-Draht wurde in der Achse eines Solenoides aufgehängt und die Abnahme der Amplitude der Torsionsschwingungen beobachtet. Ein konstantes Magnetfeld wurde zunächst nach Beendigung jeder einzelnen Schwingung umgekehrt, dann wurde ein gewöhnliches Wechselfeld eingeschaltet. Im letzteren Falle nehmen die Amplituden viel rascher ab, die innere Reibung ist also größer. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 351—354. 1919.)

Ernesto Drago, Über die innere Reibung von Kobalt im veränderlichen Magnetfeld II. (I. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5]. 28. II. 351; vorst. Referat). Es wurde der Einfluß des Anlassens der Co-Drähte auf ihr Verh. im veränderlichen Magnetfeld untersucht. Die Anordnung war dieselbe wie in den vorhergegangenen Verss. Ergebnis: Die Steigerung der inneren Reibung, welche in veränderlichen Magnetfeldern mit wachsender Variabilität des Feldes eintritt, wird durch das Anlassen noch erhöht: angelassene Drähte sind also äußeren Einflüssen zugänglicher als nicht angelassene. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 434—438. 1919.)

P. Chevenard, Beziehung zwischen der anormalen Ausdehnung und der Änderung der Magnetisierbarkeit ferromagnetischer Körper mit der Temperatur. (Vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1554. 172. 594; C. 1920. IV. 504. 1921. IV. 742.) Zur Deutung der Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften eines ferromagnetischen Körpers hat der Vf. angenommen, daß jeweils eine langsame, umkehrbare Umwandlung einer beim absol. Nullpunkt der Temp. stabilen Form α in eine bei höherer Temp. stabile isomorphe β -Form stattfindet und der Zustand des Körpers bei jeder Temp. Θ durch den Bruchteil α der α -Form gekennzeichnet sei. Vf. hat sodaun gefunden, daß für die Fe-Ni-Legierungen mit großer anormaler Ausdehnung, nahe α Mol. Ni, α merklich proportional dem Quadrat der Sättigungsmagnetisierung α ist, für alle Tempp. unterhalb des Curiepunktes. Vf. zeigt,

daß, unter Annahme einer linearen Beziehung (Mischungsregel) zwischen den spezifischen Vol. V, V_a u. V_β der Legierungen u. ihrer Komponenten die Kurven $x=f_{(\beta)}$, wobei $x=\frac{V-V_\beta}{V_a-V_\beta}=\left(\frac{J}{J_o}\right)^2$, nahe zusammenfallen mit den Kurven, die Hegg (Dissertation Zürich 1910) für die thermische Abhängigkeit von J^2 bei derselben Legierung, deren Ausdehnung Vf. untersuchte, erbalten hat. Für die Fe-Ni-Legierungen mit über $50^{\circ}/_{\circ}$ Ni zeigt Vf. die angenäherte Giltigkeit der Beziehung auf indirektem Wege und nimmt sie auch für das α -Fe, den Cementit, Magnetit, die Fe-Co-, Fe-Cr- u. Ni-Co-Legierungen an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1655-57. 27/6.* 1921.)

H. Lachs und H. Herszfinkel, Der Zustand der Emanationsprodukte des Radiums in Wasser im Zusammenhang mit den Erscheinungen der Adsorption und Isotopie betrachtet. Vff. fanden, daß beim Filtrieren einer wes. Lsg. der Prodd. der Ra-Emanation durch Filter verschiedener Herkunft Ra A das Filter passiert, während Ra B u. Ra C nahezu im radioaktiven Gleichgewicht zurückgehalten werden, im Gegensatz zum Befunde GODLEWSKIS (Kolloid-Ztschr. 14. 240; C. 1914. II. 387), der beträchtlichen Überschuß von RaB auf dem Filter fand. In Übereinstimmung mit früheren Autoren nehmen die Vff. Adsorption als Ursache der Trennung der Prodd. an u. studierten den Einfluß des Zusatzes verschiedener Salze auf die Zus. der vom Filter zurückgehaltenen Prodd. Unabhängig von der Art des Salzes zeigte sich Abnabme der Ra B-Menge auf dem Filter mit steigender Salzkonz., also stärkere Adsorption des Ra C seitens des Filters. Der Schwellenwert der die Ra B-Menge auf dem Filter beeinflussenden Salzkonz. war jedoch für jedes Salz verschieden u. z. B. für NaCl-Leg. 100·10-5 n, für AlCl, 0,01·10-5 n. Vff. schließen aus der Substituierbarkeit des Ra B auf dem Filter, daß die Prodd. der Ra-Emanation wahrscheinlich nicht kolloidal gel. sind. Sind die zugesetzten Salzlagg. Lagg. von Isotopen (PbNO₈), so ist der Schwellenwert der Einw. von derselben Größenordnung, aber bereits eine 5.10-5 n. Leg. verdrängt Ra B praktisch völlig vom Filter, wozu sonst 100-1000-fach konzentriertere Salzlagg. erforderlich sind. Dieser von Isotopen zu erwartende Einfluß zeigt sich auch in der Substituierbarkeit des Ra C auf dem Filter durch Bi-Salzlagg. (Journ. de Physique et le Radium [6] 2. 319-28. Okt. 1921. [1/3.] Warschau, Radiolog. Lab. der Ges. d. Wiss.) KYROPOULOS.

Maximilian Camillo Neuburger, Über die Existenz von Isotopen der Aktiniumzerfallsprodukte und das Meitnersche Kernmodell. Mängel an Analogie, die die Aktiniumfamilie gegenüber der Radium- und Thoriumfamilie aufweist, ließen sich durch Annahme von unbekannten Isotopen der Aktiniumderivy, beheben. St. MEYER (Ztschr. f. physik, Ch. 95, 407; C. 1920, III, 871) hat beim Suchen nach diesen Isotopen ausnahmslos negative Resultate erhalten. Vf. zeigt, daß in Übereinstimmung hiermit alle angenommenen Umwandlungsschemata, die die Unstimmigkeiten beseitigen würden, im Widerspruch zum MEITNEBschen Kernmodell (Naturwissenschaften 9, 423; C. 1921. III. 847) stehen. Diese Umwandlungen könnten nämlich nur durch Aufbrechen eines im Radioaktiniumkern als Baustein vorhandenen neutralen Heliumatoms vor sich gehen. Ein Überblick über die MEITNERschen Kernformeln der Radioelemente lehrt aber, daß das Destabilwerden eines (a + 2 B) Teilchens beim Rd Ac wegen der großen Zahl der freien a-Teilchen im Kern sehr unwahrscheinlich ist. Um zu erklären, daß RdAc α-Teilchen von zwei verschiedenen Reichweiten emittiert, gibt Vf. ein neues Umwandlungsschema für eine Verzweigung bei Rd Ac durch dualen α-Zerfall an, das 5 Isotope fordert. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 150-58. 30/12. [22/8.] 1921. Kristiania)

Pierre Lemay und Léon Jaloustre, Über die oxydierenden Eigenschaften gewisser radioaktiver Elemente. Verss. mit den Bromiden von Mesothorium (käuf-

liches Prod. mit Mesothor 1 u. den damit im Gleichgewicht befindlichen Zerfallsprodd., sowie etwas Ra), Radiothorium, Thorium X u. Radium ergaben, daß diese Radioelemente als starke Oxydationskatalysatoren wirken, vorausgesetzt, daß sie mit dem oxydablen Stoff innig gemischt sind. Diese oxydierende Wrkg. ist unabhängig von der B. von Ozon; wahrscheinlich beruht sie auf der Wrkg. der α-Strahlen. Sie ist bei den untersuchten 4 Elementen gleich stark. Die Oxydation wurde nachgewiesen bei Hydrochinon, Guojacharz, Ferrosalzen, Kaliumjodid (das nur in saurer, aber nicht in neutraler Lsg. oxydiert wird. Waren die radioaktiven Präparate in Glasröhrchen eingeschlossen, die in die zu oxydierenden Lsgg. eingetaucht wurden, so fand keine Oxydation statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 916—18. 14/11.*

1921.)

J. S. van der Lingen und R. W. Wood, Die Fluorescenz des Quecksilberdampfes. Hg Dampf zeigt eine Bandenfluorescenz, die aus einer Zahl von nicht auflösbaren im Ultravioletten und Sichtbaren liegenden Banden sowie einigen Hg-Linien besteht; dieselben Wellenlängenbereiche werden auch von Hg-Dampf absorbiert. Es werden nun eine Reihe von Experimenten beschrieben, die dafür zu sprechen scheinen, daß diese Fluorescenz (dagegen nicht die Resonanzlinienfluorescenz) nur in solchem Hg-Dampf auftritt, der von einer fl. Metallmenge frisch abdest. In stagnierendem Hg-Dampf läßt sie sich nicht nachweisen. Z. B. in einem ausgepumpten Quarzrohr, das aus zwei Kugeln mit einem engen Verbindungsrohr besteht, befindet sich ein Tropfen fl. Hg. Werden beide Rohre auf gleiche Temp., etwa 200°, gebracht und belichtet mit dem Licht eines Al- oder Zinkfunkens, so tritt keine Fluorescenz auf, wird eine der Kugeln um 5° abgekühlt, so dest das Hg dort aus der heißeren Kugel hinüber und diese letztere zeigt so lange starke Fluorescenz, als sich noch Hg als Bodenkörper in ihr findet. Vff. nehmen an, daß ein Teil des verdampfenden Hg zweiatomig verdampft und im Gaszustande erst zerfällt. (Das Absorptionsspektrum soll aber unverändert bleiben.) Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Variation des Fluoreszenzspektrums in Abhängigkeit von der Wellenlänge des anregenden Lichtes. Es wird gefunden, daß alle Frequenzen, die vom Hg-Dampf absorbiert werden, auch Fluoreszenz anregen können, daß aber eine deutlich nachweisbare Verschiedenheit des Emissionsspektrums bei Anregung mit verschiedenen Spektralbereichen auftritt. Die breiten Banden mit einem Maximum bei 3300 und 4850 Å.-E. werden angeregt durch Wellenlängen zwischen 1854 bis 1862 Å.-E. und durch 2536 bis 2540 A.-E. Die Bande von 2 2346 bis 2100 wird nur durch Licht zwischen 2150 bis 2000 A.-E. angeregt. (Astrophys. Journ. 54, 149-160, 1921; Physikal. Ber. 3, 196, Referent Franck.) PFLUCKE.

J. N. Brønsted und G. von Hevesy, Über die Trennung der Isotopen des Quecksilbers. (Philos. Magazine [6] 43. 31—49. Januar. — C. 1922. I. 444.) WOHL.

H. Weiss und P. Lafitte, Die Diffusion fester Körper. (Vgl. C. r. d. l'Acaddes sciences 171. 108; C. 1920. IV. 557.) In Fortsetzung der früheren Unterss. über die Diffusion zwischen Zn u. Cu haben die Vff. festgestellt, daß sich die Diffusionsgeschwindigkeit Zn —> Cu beim F. des Zn nicht diskontinuierlich ändert und dies auch bei Sn-Cu u. Hg-Cu bestätigt gefunden. Einmonatige Dauerverss. bei 100° zeigten sehr merkliche Diffusion von Zn u. Sn in Cu. Weiter wurde die Diffusion von Al, Sb, Ag, Au u. Ni in Cu untersucht. Sowohl bei Zn, als auch namentlich bei Al wurde Behinderung der Diffusion durch Oxydschichten beobachtet, bei Al sogar oberhalb seines F. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 146 bis 148. 18/7.* 1921.)

John T. Tate und Paul D. Foote, Resonans- und Ionisationspotentiale für Elektronen in Cadmiumdampf. Die Ergebnisse der Arbeit sind schon früher (vgl. Philos. Magazine [6]. 36. 64; C. 1918. II. 1011) mitgeteilt worden. Es ergibt sich für Cd die Resonanzspannung 3,88 Volt, entsprechend der Anregung der Linie

3262,09 Å. Der berechnete Wert des Resonanzpotentials ist 3,78 Volt. (Bull. Bureau of Stand. 14. 479-86; Physikal. Ber. 3. 174. Referent FRANCK.) PFLÜCKE.

Mary R. Andrews, X-Strahlenanalyse von drei Reihen von Legierungen. Ausführlichere Angaben über ein schon früher (vgl. Physical Review [2.] 17. 261; C. 1921. III. 709.) behandeltes Thema. (Physical Review [2.] 18. 245—254. 1921; ausführl. Referat vgl. Physikal. Ber. 3. 178—79. Referent SCHIEBOLD.) PFLÜCKE.

R. W. Woodward, Strukturelle Eigenschaften der Metalle und Legierungen. Zusammenfassende Erörterung der Wichtigkeit der mechanischen, thermischen, magnetischen und optischen Eigenschaften der Metalle und Legierungen, sowie ihren Widerstand gegen Korrosion. (American Machinist 55. 596—99. 636—638. 1921; ausführl. Ref. vgl. Physikal. Ber. 3. 158. Referent Berndt.) Pflücke.

D. Organische Chemie.

B. M. Margosches und Richard Baru, Über Kohlenwasserstoff- und Kohlenstoffchloride. II. Zur Kenntnis des Sättigungscharakters des Di-, Tri- und Perchloräthylens. (I. vgl. Margosches, Chem.-Ztg. 37. 509. 519; C. 1918. I. 2099.) Es wurde festgestellt, daß die ungesätt. Chlor-KW-stoffe s. Dichloräthylen CHCl: CHCl, a. Dichloräthylen CCl₂: CH₂, Trichloräthylen CCl₃: CHCl und Perchloräthylen CCl₄; CCl, beim Behandeln mit Hübl.-, WIJs- oder anderen "Jodlsgg.", die Jodmonochlorid als wirksames Agens enthalten, in der bei der Best. der Jodzahl üblichen Weise kein Halogenadditionsvermögen aufweisen. Die drei Lösungsmm. können also für den genannten Zweck praktisch verwendet werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 216—26. Januar 1922. [24/9. 1921.] Brünn, Dtsch. Techn. Hochsch.) POSNER.

René Dubrisay, Einwirkung von Borsäure auf Glycerin und die mehrwertigen Alkohole. Anwendung einer neuen Methode physikochemischer Volumetrie. Vf. wandte die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 167. 1036; C. 1919. I. 722) beschriebene, auf die Beobachtung der Mischungserscheinungen gründende Methode auf die Unters. von Lsgg. von Borsäure u. Glycerin, Mannit und Borsäure, sowie Borsäureglycerin mit Sodazusatz an um festzustellen, ob Borsäure mit Glycerin, bezw. Mannit Verbb. gibt, wie es die Erfahrungen bei der Titration von Borsäure mit Sodalsg. bei Zusatz von Glycerin nahelegen. Er mischte Lsgg. verschiedenen bekannten Borsäure- und Glyceringehalts mit Phenol und bestimmte die Temppeintretender Mischbarkeit. Vf. schließt aus seinen Beobachtungsergebnissen auf das Vorhandensein einer Mannit-Borsäure- und einer Glycerin-Borsäure-Na-Verb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1658-60. 27/6. 1921.)

Kyropoulos.

Yasuhiko Asahina und Mitizo Asano, Über Spilanthol, das scharfe Prinzip der Parakresse. II. In der I. Mitteilung (Journ. Pharm. Soc. Japan 1922, Nr. 460) haben Vff. mitgeteilt, daß Spilanthol, bisher in reinem Zustande nicht erhältlich, sich katalytisch zu Hydrospilanthol reduzieren läßt, das durch Vakuumdest. ziemlich rein gewonnen werden kann, Nadeln vom F. 28° mit 73,28°/0 C, 12,99°/0 H, 6,09°/0 N, das bei Erhitzen mit alkohol. HCl im Rohr eine Fettsäure vom F. 280 (Äquivalent 166) und Isobutylamin lieferte und daher als Gemisch von Decyl- und Nonylsäureisobutylamid aufgefallt wurde. - Das Präparat wurde durch scharfes Pressen auf Ton weiter gereinigt, hatte nun F. 36-37°, Kp. 171° und die Zus. C. H. ON. Die nun bei der Spaltung erhaltene Säure erwies sich durch Amid (F. 98°) und Avilid (F. 67-68°) als Caprinsäure. Zum Vergleiche wurden Caprin- und Pelargonsäureisobutylamid hergestellt und durch Best. des F. in Mischproben bestätigt, daß Hydrospilanthol wesentlich aus dem ersten besteht. Sein heuartiger Geruch und bitterer Geschmack sind auf eine Beimengung zurückzuführen, die durch Dest. allein nicht beseitigt werden kann. - Caprinsäureisobutylamid, sehr schwach eigentümlich riechende Nadeln, Kp., 1710, F. 37-380, im Gemisch mit Hydrospilanthol 36-37°. - Pelargonsäureisobutylamid, Nadeln, Kp., 162°, F. 37 bis

38°, im Gemisch mit Hydrospilanthol viel niedriger. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1922. Nr. 480. 1-2. Februar.)

Mitizo Asano, Über Amide und Anilide einiger gesättigter Fettsäuren. Da diese Verbb. bei Identifizierung der Fettsäuren eine große Rolle spielen, ihre FF. aber in der Literatur verschieden angegeben werden, hat Vf. die Säuren von Önantheäure bis Laurinsäure möglichst rein dargestellt und gibt folgende FF. für die daraus hergestellten Amide und Anilide sowie Daten für die Isobutylamide (vgl. vorst. Ref.) an:

		Amid	Anilid	Isobutylamid
Önanthsäure		. F. 94-95°	F. 64°	Carlo in the Carlo
Caprylsäure	19994	. F. 104°	F. 51,5°	Кр., 154—155°
Pelargonsäure .			F. 57,5	Kp. 162°; F. 37-38°
Caprinsäure			F. 67—68°	Kp., 1710; F. 37-380
Undecylsäure			F. 68°	F. 51°
Laurinsäure				F. 51°
(Journ. Pharm. Soc.	Japan	1922. Nr. 480.	2-4. Februar.)	SPIEGEL.

Marcel Duboux, Berechnung der zweiten Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren aus der H-Ionenkonzentration. Im Anschluß an die Methode der Best. der zweiten Dissoziationskonstauten von A. A. Noves (Ztschr. f. physik. Ch. 11. 495. [1893]) entwickelt Vf. einen neuen Weg zur Berechnung dieser Größe. Das Verf. von Noyes liefert in einigen Fällen gute Übereinstimmung mit anderen Methoden, in manchen Fällen aber versagt es u. es ergeben sich Diskrepanzen bis zu 50%; daher ist eine Modifizierung erwünscht. Vf. zeigt, daß man die zweite Dissoziationskonstante einer zweibasischen Säure in einer Leg. noch bestimmen kann, welche nur 0,01-0,001 Mole pro l enthält, wenn man darin nur noch eine [H']-Best. ausführen kann. Man erhält für die gesuchte 2. Konstante K, folgende Formel:

$$K_2 = \frac{[H']([H'] + K_1 - a)}{2a - K_1},$$

 $K_1 = \frac{[\mathrm{H}^{\cdot}] \, ([\mathrm{H}^{\cdot}] \, + \, K_1 \, - \, a)}{2 \, a \, - \, K_1} \, ,$ wo K_1 die Dissoziationskonstante der ersten Säuregruppe u. a folgender Ausdruck ist: $\alpha = \frac{K_1 \alpha C}{C(2\alpha - 1) + [H]}$ ($C = \text{molekulare Konz. der gesamten Säure}, \alpha =$ Dissoziationsgrad des zugefügten Alkalis). Diese Formel wird an der Hand von Messungen mit der Formel von Noyes $K_2 = \frac{[H']^2(C + K_1 + [H'])}{K_1(C - [H'])}$ Bei Weinsäure erhält man eine Reihe von Zahlen für K2, welche nach der Formel des Vfs. wesentlich mehr Konstanz zeigen als nach der Formel von NOYES; der Mittelwert ist $K_s=28.4\times10^{-6}$ bei 76° und $K_s=32.6\times10^{-8}$ bei n. Temp. Mit Hilfe anderer Methoden wurden für n. Temp. die Werte 29.5×10^{-6} und 45×10^{-6} gefunden. — Bei Malonsäure ist die Konstante $K_{\bullet} = 4.1 \times 10^{-6}$ bei 100°; bei Bernsteinsäure $K_1 = 1.5 \times 10^{-6}$; die Konstanz innerhalb einer Messungsreihe ist auch hier sehr gut. (Journ. de Chim. physique 19. 179-87. 30/11. [2/11.] 1921. Lausanne, Univ.) MARK.

R. Fosse, Synthese eines stickstoffhaltigen Prinzips der Pflanzen, der Cyanwasserstoffsäure, durch Oxydation des Ammoniaks und der Kohlenhydrate, des Glycerins oder des Formaldehyds. Vf. hat schon früher HCN als Vorläufer von HCNO bei der Oxydation von NH3 und N-freien Stoffen aufgefaßt. Durch Zusatz eines Ag- oder Hg-Salzes ist es ihm jetzt gelungen, dieses Zwischenprod. bei Oxydation von Glycerin, Saccharose, Glucose, Dextrin, Stärke, Cellulose (in Schweitzers Reagens gel.) und besonders Formaldehyd durch Permanganate in ammoniakalischer Lsg. in merklichen Mengen zu isolieren. (C. r. soc. de biologie. 86. 175-78. 21/1. SPIEGEL. [8/1.*] Lille.)

R. Fosse und A. Hieulle, Synthese der Cyanwasserstoffsäure durch Oxydation von Alkoholen, Phenolen und Aminen im ammoniakalischen Silbermedium. (Vgl. C. r. soc. de biologie. 86. 175; vorst. Ref.) Von Alkoholen lieferte CH₄O verhältnismäßig gute Ausbeute, A. schwächere, Butanol keine oder nur sehr geringe; Phenol, o- und p-Kresol und Resorcin gaben gute, die Naphthole geringere. Von Aminen lieferten Anilin, Methyl- und Trimethylamin reichlich HCN, Äthylamin nur sehr wenig. (C. r. soc. de biologie. 86. 179—81. 21/1. [9/1.*] Lille.) Spiegel.

Arthur Kötz, Gleichzeitige Reduktion und Oxydation. III. Überführungen von Halogenaldehyden über Ketene in Aldehyde und Säuren. (Mitbearbeitet von H. Rathert.) (II. vgl. Kötz, Diebel und Rathert, Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 297; C. 1914. II. 1388.) Beobachtungen über die B. von Dichlorbrenztraubensäurenitril bezw. -ester aus Trichlormilchsäurenitril bezw. -ester ließen bei Trichlormilchsäurederivv. mit veresterter oder verätberter OH-Gruppe das Auftreten halogenhaltiger Ketenabkömmlinge CCl.: C(OR). CN bezw. CCl.: C(OR). COOR erwarten, die näher untersucht werden sollten. Das Acetylcyanhydrin des Dichlorketens, CCl,: C(OCO·CH₃)·CN, und β-Dichlor-α-äthoxyacrylsäureester CCl₂: C(OC₂H₅)·COOC₂H₆, wurden dargestellt und damit der Weg zur Gewinnung der entsprechenden mono. halogenierten und halogenfreien Verbb. erschlossen. Die beiden genannten Stoffe konnten zu Dichlormethylcyanacetylcarbinol, CCl, H. CH(OCO · CH,) · CN, und Dichlormethylcarboxathylathylcarbinol, CCl, H. CH, OC, H, OC, H, reduziert werden, von denen aus durch HCl-Abspaltung und H.-Addition mittels Abbaus und Aufbaus der Weg bis zu halogenfreien Keten- und α-Ketocarbonsäurederivv. führt. Die Acetylcyanhydrine der Ketene lassen sich über α-Ketosäurenitrile in Säuren und HCN überführen:

 $CCl_2: C(OCO \cdot CH_3) \cdot CN \longrightarrow CCl_2: C(OH) \cdot CN \longrightarrow CCl_2H \cdot CO \cdot CN \longrightarrow CCl_2H \cdot COOH + HCN.$

Da sich ferner die Acetylcyanhydrine der Aldehyde über die α -Oxysäuren in Aldehyde und Ameisensäure zerlegen lassen:

 $CCl_2H \cdot CH(OCO \cdot CH_8) \cdot CN \longrightarrow CCl_2H \cdot CH(OH) \cdot COOH \longrightarrow CCl_2H \cdot CHO + HCOOH,$

ist es möglich, von höher halogenierten Aldehyden zu niedriger halogenierten oder halogenfreien Aldehyden und zu den diesen entsprechenden Säuren oder Säurederivv. zu gelangen. Freie Ketene wurden aus den Acetyleyanhydrinen nicht erhalten. Addition von HCl an das Acetyleyanhydrin des Dichlorketens CCl₂: C(OCO·CH₈)·CN führte nicht zu Acetyltrichloracetaldehydeyanhydrin, CCl₂·CH(OCO·CH₈)·CN, sondern zu dem isomeren Chloracetyleyanhydrin des Dichloracetaldehyds, CCl₂H·CCl(OCO·CH₈)·CN. Entsprechende Addition von HCN gelang nicht. Während die Abspaltung von HCl oder HBr aus Chloral oder Bromal nicht möglich ist, konnte aus Monobromacetaldehyd das Dimere des Ketens CH₂: CO, d. h. Diketocyclobutan erhalten werden.

Versuche. Dichlorketenacetylcyanhydrin (l. c.) liefert beim Stehen mit Eg. und konz. H_1SO_4 β -Dichlor- α -acetyloxyacrylsäureamid, $C_5H_6O_3NCl_2 = CCl_2 : C(OCO \cdot CH_6) \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln aus Å., F. 122–123°. Dasselbe Cyanhydrin liefert mit W. oder A. oder Anilin neben HCN Dichloressigsäure und Essigsäure bezw. deren Ester oder Anilid. β -Dichlor- α -äthoxyacrylsäureester, $CCl_2 : C(OC_2H_5) \cdot COOC_3H_5$ gibt beim Kochen mit W. CO_2 , A. und Dichloracetaldehyd, $CCl_2 \cdot CHO$, der durch Überführung in Glyoxim nachgewiesen wurde. — Dichloracetaldehydacetylcyanhydrin (Dichlormethylcyanacetylcarbinol), $C_5H_5O_3NCl_2 = CHCl_2 \cdot CH(OCO \cdot CH_3) \cdot CN$. Aus Dichlorketenacetylcyanhydrin in Ä. mit H_2 und Pt-Mohr. Leicht bewegliche, etwas stechend riechende Fl., $Kp_{\cdot 6}$ 42–43°. — Dichloracetaldehydchloracetylcyanhydrin (Dichlormethylchlorcyanacetylcarbinol), $C_5H_4O_2NCl_8 = CHCl_2 \cdot CCl(OCO \cdot CH_8) \cdot CN$. Aus Dichlorketenacetylcyanhydrin und HCl-Gas in CO_2 -Atmosphäre unter Kühlung.

Kp. ca. 202°. — α -Chloracetyl- β , β -Chlormilchsäureiminoäther. Das Hydrochlorid, $C_7H_{11}O_2NCl_4$ — $CHCl_2 \cdot CCl(OCO \cdot CH_3) \cdot C(OC_3H_5)$: NH, HCl, entsteht aus Dichlorketenacetylcyanhydrin mit absol. A. und HCl-Gas. Krystalle, bei 93—94° Aufblähen und Entw. von C_2H_5Cl . — Keten, CH_2 : CO, entsteht anscheinend aus Bromacetaldehyd und $1^{1}/_{2}$ Mol. Triäthylamin im Rohr bei $130-135^{\circ}$, konnte aber nicht isoliert werden; Fl., die unter unangenehm stechendem, Kopfschmerzen erregendem

Geruch verpufft. Mit etwas mehr als 1 Mol. Triäthylamin wurde in ähnlicher Weise durch Kochen des Rohrinhalts mit Ä. Diketocyclobutan (Formel nebenstehend) erhalten. Fl., Kp. 125—126°. Gibt mit Anilin Acetessigsäureanilid, C₁₀H₁₁O₂N = CH₃·CO·CH₁·CO·NH·C₆H₆. Krystalle aus Bzl., F. 84—85°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 227—240. Januar

1922. [September 1921.] Göttingen.)

P. Bruylants und A. Stassons, Beitrag zum Studium der Verbindungen mit einem Trimethylenring. Die Einw. von Chlor auf die Trimethylencarbonsäure wird untersucht; diese wird über das y-Chlorbutyronitril dargestellt. Dem hieraus mit KOH erhaltenen Nitril der Trimethylencarbonsäure ist in geringer Menge ein anderes acyclisches Nitril beigemengt, das als Nitril der Croton- oder der Vinylessigsäure angesehen wird. Der Kp. des cyclischen Nitrils und der daraus gewonnenen Säure wurde durch umfangreiche Siedeanalysen bestimmt. - Nitril der Trimethylencarbonsäure, C8H6 · CN. Kp 762.5 134-134,2°. - Trimethylencarbonsäure, C₈H₅·COOH. Kp.₇₈₈ 181,8—182°, F. 18,1°. — Die Einw. des Chlors wurde auf das Säurechlorid vorgenommen; sie dauerte bei 150 g Substanz etwa 50 Stdn. und konnte durch Sonnenlicht, S oder P nicht beschleunigt werden. Ist die Siedetemp. 128-130° erreicht, so wird unterbrochen und das über 135° Siedende sorgfältig fraktioniert. Neben 30 g höher sd. Nebenprod. (s. u.) wurden als Hauptprod. 175 g des Säurechlorids der Chlortrimethylencarbonsäure, C.H.OCl., gewonnen. Kp. 141 bis 143°. Farblose, leicht bewegliche Fl. Raucht an der Luft. D. 30, 1,336, np 30 = 1,4759, Mol.-Refr. 29,30. - Chlortrimethylencarbonsäure, C. H. Cl. COOH, lange, farblose Nadeln, nach Buttersäure riechend, von brennendem Geschmack. F. 70-71°, Kp. 206°, Mol.-Gew. 121,08. - Methylester, farblose, leicht bewegliche Fl. von angenehmen äth. Geruch, unl. in H₂O. Kp. 761 152-153°, D. 20, 1,179. - Äthylester, $Kp_{.18}$ 65-66°, $Kp_{.789,5}$ 162-163°, $D.^{20}$, 1,126, $n_{D}^{20} = 1,4417$, Mol.-Refr. 34,89, Mol.-Gew. 150,7. — Säureamid, C. H. Cl. CONH, F. 131-132°, weiß, krystallinisch. — Die Einw. von Methylmagnesiumbromid (2 Mol.) auf den Äthylester (1 Mol.) führt zum Chlorhydrin, CaH4Cl·C(OH)(CH3), farblose Fl. von campherartigem Geruch, swl. in H₂O, wird in Äther-Kohlensäuregemisch glasig. Kp 756 156-157°, D.2°, 1,065, Mol. Gew. 129. Sehr beständig, selbst gegen sd. KOH. — Da zur Reinigung des oben erwähnten Nebenprod. der Chlorierung (30 g) die Fraktionierung versagte, ebenso die Krystallisation der hieraus gewonnenen Säuren, wurden letztere in die Methylester überführt. Es gelang, eine bei 212-214° sd. Fraktion zu isolieren, in der Vff. den a,y-Dichlorbuttersäuremethylester, CH2Cl·CH2·CHCl·COOCH2, vermuten. - Viscositäts- u. Schmelzpunktskurven des Systems Trimethylencarbonsäure-Wasser ergeben die Existenz der Molekularverb. C₃H₅·COOH·H₂O. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 7. 702-19. 3/12.* 1921. Löwen, Univ.)

J. H. Gerver, Eine vorläufige Mitteilung über gechlorte Saccharine. Es wurden die 5- und 6-Monochlorsaccharine hergestellt. Ausgangsmaterial für die Darst. des 5-Monochlorsaccharins $C_7H_4SO_3Cl$ war m-Chlortoluol, welches mit Chlorsulfonsäure behandelt wurde. Die unter Wärmeentw. von selbst beginnende Rk. wurde durch halbstündiges Erhitzen am Wasserbad zu Ende geführt. Nach Abkühlen wird langsam die entsprechende Menge von PCl, hinzugefügt und wieder am Wasserbad die bald einsetzende Rk. zu Ende geführt. In der entstehenden chlorierten Säure stehen die Gruppen CCH, SO₂Cl, Cl an den Plätzen 1, 2, 5. Durch Oxydation

IV. 1. 85

mit Permanganat wird das aus dem Sulfochlorid in bekannter Weise erhaltene Sulfamid in das 5-Chlorsaccharin übergeführt. Der Geschmack dieses Präparates ist anfangs süß, dann aber bitter. Das 6-Monochlorsaccharin wurde durch Chlorieren von o-Toluolsulfochlorid mit Hilfe von SbCl₃ erhalten. — 6-Chlorsaccharin $C_7H_4SO_3Cl$, F. 175°. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 30. 236—37. 10/12. [Okt.] 1921. Amsterdam, Univ.)

H. Finger und Lina Eirich, Neue Synthese von hydroxylierten Benzoylameisensäuren. (Vorläufige Mitteilung.) Vff. haben schon vor Erscheinen der Arbeit von Karren (Helv. chim. Acta 4. 203; C. 1921. I. 902) die Einw. des Cyankohlensäureesters mit HCl auf Phenole untersucht. Dieselbe ergab eine bequeme Methode zur Darst. hydroxylierter Benzoyl- und Naphthoylameisensäuren. Zuerst entsteht wahrscheinlich das Imid des betreffenden Ketocarbonsäureesters, das aber nicht isoliert, sondern mit k. W. zum Ketocarbonsäureester hydrolysiert wird. — 2,3,4-Trioxybenzoylameisensäuremethylester, (HO), $^{2.8,4}$ Co $_{6}$ H_{$_{9}$}·(CO·COOCH_{$_{9}$}). Aus Pyrogallol, Cyankohlensäuremethylester und ZnCl $_{2}$ in Ä. beim Sättigen mit HCl-Gas und Stehenlassen des Prod. mit W. Gelbliche Nadeln aus Ä. $_{7}$ Lg. F. 115°. Gibt beim Kochen mit W. die freie Säure C_{$_{8}$}H_{$_{6}$}O_{$_{6}$}, rotgelbe Spieße mit 2H_{$_{2}$}O aus W. F. wasserfrei 171°, färbt ehromgebeizte Wolle. — $NaC_{8}H_{8}$ O_{$_{6}$}. Farblose Nadeln aus W. $_{7}$ A. — Anilinsalz. Farblose Krystalle, F. 138°. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht das bekannte Trioxybenzalanilin. — $_{7}$ -Nitrophenylhydrazon, (HO), $_{6}$ Co_{${6}$}H_{$_{4}$}·C(COOH): N·NH·Co $_{6}$ H_{${4}$}·NO_{${2}$}. Rotgelbe Nadeln aus A., F. 230—240° (Zers.).

— Semicarbazon. Farblose Nadeln aus A., F. 230° (Braunfärbung). — Verb. C₂₂H₁₆O₉S (Konst. nebenstehend). Aus der Trioxybenzoylameisensäure und Oxythionaphthen beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wenig HCl. Gelbrote Prismen aus Bzl., ohne scharfen F. (Journ.

f. prakt. Ch. [2] 103. 249-52. Januar 1922. [25/10. 1921.] Darmstadt, Techn. Hochsch.)

Posner.

V. Paolini, Über Reduktionsprodukte des Pulegons. I. Die Red. des Pulegons mit Al-Amalgam führt das Pulegon gänzlich in einen bimolekularen Körper C, H, O, über, welcher den Carbonyl-O noch zu enthalten scheint. Die Red. mit Hilfe von Na und abs. A. führte nach THIEMANN und SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 914) zu einem sekundären Alkohol, dem Pulegol. Es gelang den genannten Forschern aber nicht, das Pulegol völlig rein zu gewinnen, da es immer noch Spuren von Menthol enthielt. Vf. gelang die Reindarst. auf folgendem Weg: Aus dem Reaktionsprod. werden durch Wasserdampfdest. die alkoh. Prodd. Menthol und Pulegol abgetrennt. Diese alkoh, Fraktion wird in der Kälte mit Phthalsäureanhydrid verestert und das Gemisch der Ester wird aus PAe. fraktioniert krystallisiert. Hierbei erhält man zunächst reichliche Krystallisation des Mentholesters. Aus der zurückbleibenden Fl. läßt sich mit Hilfe von Strychnin das Pulegol ausfällen und nach neuerlichem Verestern mit Phthalsäureanhydrid u. Verseifen ganz rein gewinnen. l-Pulegol $C_{10}H_{18}O$. F. 46°, Kp. 209 – 210°; $[\alpha]_{\rm p} = -54^{\circ}$ 05′. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 190-92. 12/9.* 1919.) MARK.

V. Paolini, Über die Reduktionsprodukte des Pulegons: Das Pulegol (II. Mitteilung). (I. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 190; vorst. Ref.) Eingehende Darst. des Arbeitsverf.: Ausgangsmaterial: d-Pulegon, F. 221—222°; $[\alpha]_D \implies +22^\circ$, 85. Durchführung der Red.: mit Na und abs. A. in der Kälte. Man nimmt in W. auf und äthert aus. Nach Abdest. des Ä. werden die Alkohole durch Wasserdampfdest. von den anderen Reaktionsprodd. getrennt. Hierauf wird mit Phthalsäureanhydrid verestert. Im folgenden Teil der Arbeit wird eine genaue

Beschreibung gegeben, wie man die Ester durch fraktionierte Krystallisation aus PAe. trennt und das Pulegol rein gewinnt. (Atti R. Accad. dei Lincei [5] 28. II. 236-39. [22/9. 1919.].)

MARK.

Siegfried Skraup und Leo Freundlich, Zur Kenntnis der Halochromieerscheinungen bei Carbinolen. (Vorläufige Mitteilung.) Während früher zur Best der wechselnden Affinitätsbeanspruchung von Substituenten die Messung der Geschwindigkeit einer Rk. diente (SKRAUP, LIEBIGS Ann. 419. 1; C. 1919. III. 880; vgl. auch MEERWEIN, LIEBIGS Ann. 419. 121; C. 1920. I. 153), wurde jetzt zur Unters. der Einw. der verschiedenen Substituenten auf das Gleichgewicht einer umkehrbaren Rk, die Messung der Basizität verschiedener Carbinole entsprechend den Verss. von BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 3019; C. 1902. II. 1112) und KAUFFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3788; 58. 1422; C. 1914. I. 251; 1919. III. 953) vorgenommen, indem der basische Charakter als Folge einer starken Beanspruchung des Carbinol-C erscheint. Darnach müßte das OH des Carbinols um so leichter durch komplex. oder salzbildende Agenzien vom Carbinol-C entfernt werden, je stärker die Substituenten das Carbinol-C beanspruchen, das entstandene halochrome Salz also schwerer hydrolysiert werden. Darnach sollten sich eine oder zwei Aryle im Triphenylcarbinol gegen aliphatische Radikale ohne Verschwinden der Halochromie austauschen lassen (vgl. HESS u. WELTZIEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2511; C. 1922. I. 23; ZIEGLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3003; C. 1922. I. 348). Vff. sehen aber nicht in dem ungesättigten Charakter, sondern der hohen Valenzbeanspruchung der Aryle die Vorbedingung für die Halochromie. Darnach sollten auch aliphatische Carbinole, ja selbst sekundäre u. primäre Alkohole Halochromie zeigen können. Tatsächlich gab rohes Triisobutylcarbinol in Eg. mit konz. H₂SO₄ ausgesprochene Gelbfärbung, die auf Zusatz von wss. A. verschwand. Ein primärer A. mit Halochromie ist der 2,4-Dinitrobenzylalkohol (COHN und FRIED-LANDER, Ber. Disch. Chem. Ges. 35. 1266; C. 1902. I. 1101; Monatshefte f. Chemie 23. 553; C. 1902. II. 741), der in Eg. mit konz. H₂SO₄ intensive Gelbfärbung gibt und nach dem Verd. unverändert ausfällt. Die B. halochromer Legg. schließt, wie auch das Verh. des Tris-(phenyläthinyl)carbinols (HESS u. WELTZIEN, l. c.) chinolartige Formulierungen nach KEHRMANN (Ber. Disch. Chem. Ges. 55. 508; C. 1922. I. 686) aus. Die Anschauung des Vfs. über Halochromie setzt engste Beziehung zwischen Basizität u. Radikaldissoziation der zugehörigen Hexaalkyläthane voraus, höhere Basizität muß wachsender Dissoziationstendenz entsprechen, was mit den Tatsachen im Einklang ist. Die Messung der Basizität erfolgte gemäß der BAEYERschen Vorschrift nach MOTHWURF (Ber. Disch. Chem. Ges. 37. 3153; C. 1904. II. 1047) an folgenden Verbb.: Triphenyl-, p-Tolyldiphenyl-, Biphenylyldiphenyl-, p-Anisyldiphenyl-, a-Naphthyldiphenylcarbinol, Benzhydrol, Methyldiphenyl-, Äthyldiphenyl-, Propyldiphenyl-, p. Anisyldimethylcarbinol, Benzilsäure. Benzilsäuremethyl- u. äthylester. Benzhydrol u. Benzilsäure werden bei den Verss. unverändert nach der Messung zurückerhalten, während NEF (LIEBIGS Ann. 298. 255; C. 98. I. 186) den Vorgang anders auffaßt. Bei der Benzilsäure ist die Basizität der freien Säure größer als die ihrer Ester; bei der Halochromieerscheinung kommt offenbar nur die Wrkg. der konz. H.SO. auf die Hydroxylgruppe, nicht aber die erst in verd. wss. Lsg. stattfindende Abdissoziation des Carboxyl-H in Betracht. Die Basizität der Carbinole: R·C(OH)(C₈H₈), ergibt für R = H 0,330, Åthyl 0,341, Methyl 0,361, Phenyl 1,00, p-Tolyl 2,55, p-Anisyl 6,99, α -Naphthyl 8,83. Der für n-Propyldiphenylcarbinol gefundene Wert 0,368 ergibt annähernde Gleichheit von Methyl und Propyl in Übereinstimmung mit MEERWEIN (l. c.).

Propyldiphenylcarbinol, C₁₆H₁₈O, aus Buttersäureester und C₆H₅MgBr, nach beendeter Rk. 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade. Mit verd. H₂SO₄ zers. Ä. mit Sodalsg. gewaschen im Hochyakuum dest. (Badtemp. 125—130°). Aus wenig

Lg. F. 36°. Verschieden von der Verb. von Klages u. Heilmann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1451; C. 1904. I. 1351). — p-Anisyldimethylcarbinol, aus CH₁MgJ u. p-Anissäureäthylester u. mehrstdg. Erwärmen auf dem Wasserbade. Rötliche Fl. geht im Hochvakuum bei 130° Badtemp. farblos über. — Triisobutylcarbinol, aus Isobutylmagnesiumbromid u. Isovaleriansäureester. Bei Dest. im Hochvakuum Zers., da das Rohprod. ein p Nitrobenzoylderiv, F. 161°, das Destillat aber eines vom F. 120° (unscharf) ergab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1073—80. 8/4. [9/3] Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.)

Hans Rupe und Hans Müller, Die Reduktionsprodukte des Oxymethylenacetophenons und des 1-Oxymethylen-1-benzylacetons. Die Methode von BULOW u. SICHERER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3891; C. 1902. I. 121) zur Darst. des Oxymethylenacetophenons, die ein stets durch Na-Formiat verunreinigtes Na-Salz des Körpers liefert, kann dadurch verbessert werden, daß man bei der Synthese Feuchtigkeit ausschließt und reines, weißes, frisch dargestelltes Na-Äthylat anwendet. Ausbeute 95% der Theorie. Das Na-Salz eignet sich nicht zur Isolierung des freien Ketons, gut dagegen das Cu-Salz, das man durch Fällen der wss. Lsg. des Na-Salzes mit CuSO₄-Lsg. erhält. Ausbeute 75% vom Na-Salz. Dunkelolivgrüne Blättchen aus A., swl. in den meisten organischen Lösungsmm. Zur Red. des Oxymethylenacetophenons eignete sich besser das Na-Salz als das freie Keton. Die Red. wurde durchgeführt mit H bei Ggw. von Ni, mit Na-Amalgam, mit Al-Amalgam (hier wurde das Keton selbst reduziert) und mit Zn-Staub und NH4Cl. In allen Fällen mit Ausnahme der Red. mit Na-Amalgam, wo nur das niedrig sd. Reduktionsprod. erhalten wurde, wurden 2 Körper isoliert, von denen der eine unter 11 mm Druck bei 92°, der andere bei 175° sd. Die Hydrierung verläuft so, daß gleichzeitig die Doppelbindung und die Ketogruppe unter B. eines zweiwertigen Alkohols reduziert werden. Das Glykol verliert aber leicht 1 Mol. H2O und geht dann in den Phenylallylalkohol über:

 $\begin{array}{c} C_{6}H_{5}\cdot CO\cdot CH = CH\cdot OH + 2H_{2} \longrightarrow C_{6}H_{5}\cdot CH(OH)\cdot CH_{2}\cdot CH_{3}\cdot OH \xrightarrow{-H_{2}O} \\ C_{6}H_{5}\cdot CH(OH)\cdot CH = CH_{3}. \end{array}$

1-Phenyltrimethylenglykol-1,3, C₂H₁₂O₂ = C₆H₅·CH(OH)·CH₂·CH₂·OH, farb- u. geruchloses Öl vom Kp., 1750 (unter geringer Zersetzung). — Dibenzoylester des 1-Phenyltrimethylenglykol-1,3, $C_{23}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO$. CaH6, aus dem Glykol in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid. Farblose, seideglänzende Krystallnadeln aus Lg. vom F. 51°. Beim Erhitzen des Dibenzoylesters auf 150-160° unter vermindertem Druck im Ölbade wird 1 Mol. Benzoesäure abgespalten; es resultiert der Benzoylester des Zimtalkohols, C18H14O2 = C8H5. CH CH. CH₂·O·CO·C₆H₅. Angenehm aromatisch riechende, stark lichtbrechende Fl. vom Kp 18 2090. Der Ester hatte dieselben Eigenschaften wie das aus Zimtalkohol und CeH_s·COCl erhaltene Benzoat; beim Verseifen lieferte er Zimtalkohol. — α-Phenylallylalkohol, C, H₁₀O = C, H₅·CH(OH)·CH=CH₂, leicht bewegliches, farbloses, angenehm ketonartig ricchendes Öl vom Kp., 1920, Kp 780 2140. - Benzoylester des α-Phenylallylalkohols, C₁₆H₁₄O₂ = C₆H₅·CH(O·CO·C₆H₅)·CH—CH₂. Bewegliche, schwach aromatisch riechende, farblose Fl. vom Kp. 182°. Die Konst. des α-Phenylallylalkohols wurde durch Oxydation in CCl4-Leg. unter Eiskühlung mit Os (8 Stdn.) zur Mandelsäure bewiesen. - Die Darst. des 1-Oxymethylen-1-benzylacetons gelingt leicht unter Anwendung verschiedener Kondensationsmittel durch Einführung der Oxymethylengruppe in das Benzylaceton, das durch Hydrierung des Benzylacetons in alkoh. Lsg. mit H bei Ggw. von Ni in 98-100% ig. Ausbeute erhalten wird. 1. Darst, mit Na, in A. suspendiert. Dazu gibt man ein Gemisch von Benzylaceton und 11/4 Mol. Äthylformiat (Rückflußkühler). Ausbeute an Na-Salz 85% der Theorie. 2. Darst. mit Natriumamid unter Bzl. Hierzu läßt man eine

Mischung von Benzylaceton und Bzl. fließen, erwärmt nach Beendigung der Hauptrk. noch 3 Std. auf dem Wasserbad, gießt von überschüssigem Natriumamid ab und läßt unter Eiskühlung Amylformiat eintropfen. Ausbeute an Na-Salz 80%. 3. Darst. mit Na Athylat unter absol. A. Dazu gibt man unter Eiskühlung eine Mischung von Benzylaceton und Äthylformiat. Nach der letzten Methode (Ausbeute an Na-Salz 95%, entstehen gleichzeitig die Na-Salze der beiden strukturisomeren Oxymethylenbenzylacetone: das der 1-Verb. in einer Ausbeute von 80%, das der 3-Verb. zu 10-15%. Die beiden Isomeren werden über das Cu-Salz getrennt, von denen das Salz der 3-Oxymethylenverb. in k. Bzl. 1., das Cuprisalz der 1-Oxymethylenverb. dagegen in k. Bzl. so gut wie unl. ist. Durch Zers. des letzteren aus h. Bzl. umkrystallisierten Salzes mit k. verd. HCl unter Zugabe von Ä. erhält man das 1-Oxymethylenbensylaceton (I.) als ziemlich dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl von angenehmem Geruch. Es hat stark saure Eigenschaften, löst sich schon in gesätt. NaHCO8-Lsg. mit gelber Farbe auf. FeCl8 färbt intensiv dunkelrot. Das 1-Oxymethylenbenzylaceton ist ein sehr empfindlicher Körper, der, mit Spuren Säuren verunreinigt, sich sehr leicht zu β -Acetylinden kondensiert, das in kurzer Zeit in feinen farblosen Nädelchen aus dem Öl auskrystallisiert. Das bei der Synthese gewonnene Na-Salz des 1-Oxymethylenbenzylacetons eignet sich nicht zur Isolierung des freien Ketons, da es durch Natriumformiat, das zers. wirkt, verunreinigt ist. Auch im reinem Zustande ist das 1-Oxymethylenbenzylaceton nur kurze Zeit haltbar. Mit Metallsalzen bildet es zum Teil schön krystallisierende Salze, mit primären Aminen kondensiert es sich leicht. Na-Salz, schwach gelbliches, amorphes Pulver, das sich an der Luft färbt und das beim Kochen seiner wss. Lsg. in Benzylaceton und HCOOH gespalten wird. Cu-Salz, C₂₂H₂₂O₄Cu, schöne, stahlblaue Blättchen aus Bzl, ll. in Pyridin, swl. in k. Bzl., Lg. u. Aceton, F. 184°. Ni-Salz, swl. amorphes Pulver. Anilid, C17H17ON, citronengelbe Nädelchen aus A. vom F. 130-134°. Paratoluidid, C18H19ON, hellgelbe Nädelchen aus A. vom F. 103°. Amid, C11H18ON, aus dem Na-Salz und NH Cl oder aus dem Keton selbst und konz. alkoh. NH .. Ausbeute 58%. Ll. in A., A., Bzl., Aceton, swl. in k. Bzn., Gasolin, PAe., zll. in W. Farblose Nadeln vom F. 95°. - Benzoylester des 1-Oxymethylen-1-benzylacetons, C18H16O8; die Benzoylierung der freien Oxymethylenverb. in Ggw. von Pyridin gab sehr schlechte Ausbeuten wegen der großen Zersetzlichkeit jener Substanz. Gut gelingt die Benzoylierung des Cu-Salzes (Temp. -5°). Ausbeute 78°/0. Farblose Blättehen aus h. A. vom F. 73º. Ll. in A., Aceton, Bzl., Toluol, Eg., etwas schwerer in A., Bzn., PAe. Bleibt eine alkoh. Lsg. des Benzoylderiv., mit einigen Tropfen Pyridin versetzt, 24 Stdn. stehen, so wird es quantitativ in Benzoesäure und Oxymethylenketon, resp. Acetylinden gespalten. — 1-Oxymethylen-1-benzylaceton in freier Form läßt sich nicht hydrieren, gut dagegen das beständigere Benzoat. Bei der Red. mit H bei Ggw. von Ni in A. und Ä. (5:1) entsteht neben Benzoesäure 1-Methyl-1-benzylaceton, C8H5.CH2.CH(CH8).CO.CH2, vom Kp.14 118-1200, dessen Semicarbazon, C13H17ON3, farblose Nädelchen aus verd. A. vom F. 1120 bildet. Die Red. verläuft wahrscheinlich nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{c} C_{8}H_{5} \cdot CH_{3} - C \cdot CO \cdot CH_{8} \\ CH \cdot O \cdot CO \cdot C_{0}H_{5} \end{array} + H_{3} = \begin{array}{c} C_{8}H_{5} \cdot CH_{3} - CH \cdot CO \cdot CH_{8} \\ CH_{2} \cdot O \cdot CO \cdot C_{6}H_{6} \end{array} \longrightarrow \\ C_{8}H_{5} \cdot CH_{3} - C \cdot CO \cdot CH_{8} \\ CH_{4} \cdot COOH \end{array} + C_{6}H_{5} \cdot COOH \xrightarrow{+H_{5}} \begin{array}{c} C_{6}H_{5} \cdot CH_{3} - CH \cdot CO \cdot CH_{8} \\ CH_{4} \cdot CH_{5} - CH_$$

Die Zwischenprodd. waren nicht zu fassen. — Bei der Zers. des Cu-Salzes des 3-Oxymethylen-1-benzylacetons mit k. verd. HCl entsteht das 3-Oxymethylen-1 benzylaceton, C₁₁H₁₂O₂ = C₆H₅·CH₂·CH₂·CO·CH=CH·OH. Farblose, büschelig angeordnete Nadeln aus h. W. vom F. 99°. Ll. in Ä., Chlf., A. u. Aceton, schwerer in Bzn., Bzl., PAe. In reinem Zustande ist das Oxymethylenketon ziemlich be-

ständig, dagegen bewirken Spuren von Mineralsäuren in kurzer Zeit Spaltung in HCOOH und Benzylaceton. In Alkalien, auch in Bicarbonat, ist es mit citronengelber Farbe ll. FeCla erzeugt in alkoh. Leg. eine dunkelviolettrote Färbung. Kp., 139-140°. Cuprisals ist ll. in organischen Lösungsmm. - Benzoylverb. des 3-Oxymethylen-1-benzylaceton, C18H16Os. Farblose Nädelchen aus A. vom F. 99 bis 100°, ll. in A., Bzl. und Toluol, schwerer in A., Bzn. und Gasolin. Die Konst. dieser zweiten Oxymethylenverb. dürfte dadurch genügend festgelegt sein, daß sie nicht unter H.O. Abspaltung in ein Indenderiv. übergeht. - Das bei der Hydrierung von 1-Oxymethylen-1-benzylaceton erhaltene 1-Methyl-1-benzylaceton kann auch dargestellt werden aus Methylbenzylacetessigester in Eg. durch Erwärmen mit konz. HCl. Das auf diesem Wege gewonnene Keton erwies sich als identisch mit dem oben beschriebenen Körper. Mit Na-Äthylat und Athylformiat gibt das 1-Methyl-1-benzylaceton 3-Oxymethylen-1-benzyl-1-methylaceton, C12H14O2 = C6H5.CH2.CH (CH₃)-CO-CH=CH-OH. Ausbeute an Na-Salz 82%. Das freie Oxymethylenketon bildet farblose Nädelchen vom F. 62°; ll. in Alkali und in den gebräuchlichsten Lösungsmm. außer W. FeCl, gibt in alkoh. Lsg. eine dunkel kirschrote Färbung. Cu-Salz, blaßgrüne Krystalle, Ni(NOs), fällt aus der Lsg. des Na-Salzes ein grünlichweißes, amorphes Salz. — Das 1-Oxymethylen-1-benzylaceton (I.) hat, wie erwähnt, große Neigung, in ein Indenderiv., das β-Acetylinden, unter H,O-Abspaltung überzugehen. Am besten verläuft diese Kondensation bei Ggw. von HCOOH (85% ig.) oder trockner HCI, aber auch aus dem Cu-Salz kann man durch bloßes Erhitzen mit A. u. HCl erhebliche Mengen der neuen Verb. gewinnen. (Ausbeute ca. 60%). Der leicht verlaufende Ringschluß dürfte ein guter Beweis für die von den Vff. angenommene Konst. der Oxymethylenverb. sein:

$$\begin{array}{c|c} CH_s \\ \hline C \cdot CO \cdot CH_s \\ \hline CH \\ \hline \end{array} \xrightarrow{-H_sO} \begin{array}{c} CH_s \\ \hline C \cdot CO \cdot CH_s \\ \hline \end{array}$$

Das β-Acctylinden, C₁₁H₁₀O, bildet lange, büschelförmig angeordnete Spieße aus Bzn. + Bzl, asbestartige, seideglänzende Nädelchen aus sd. Aceton, F. 122°, swl. in A. und Ä. — Phenylhydrazon des β-Acctylindens, C₁₇H₁₆N₂, farblose Nädelchen vom F. 225°. Färbt sich an der Luft gelb bis braun. Swl. in Ä., A., Eg., sd. Bzl., sll. in sd. Tetralin. Die Konstitutionsformel des Indenderiv. konnte durch Aboxydation mit HNO₈ (D. 1,34) zu Phthalsäure bewiesen werden. (Helv. chim. Acta 4. 841—60. 1/12. [12/9.] 1921. Basel, Univ.)

Hans Th. Bucherer und Rudolf Wahl, Über die 2,5,1-Aminonaphtholsulfonsäure (A-Säure) und ihre Derivate. Vff. haben die nach Buchere (D.R.P. 233105; C. 1911. I. 1263) durch Verschmelzen der 2,1,5-Naphthylamindisulfosäure mit KOH entstehende neue Aminonaphtholsulfosäure näher untersucht, u. zwar die günstigsten Bedingungen und die Nebenrkk. der Darst, sowie das Verh. gegen Reagenzien. — 2,1,5-Naphthylamindisulfosäure. Aus 2,1-Naphthylaminsulfosäure mit H₂SO₄ von schwachem Anhydridgebalt unter 50°. Die Säure wird mit W.-haltigem KOH bei

2,5-Naphthylaminsulfosäure, höher-% ig. H,SO₄ scheint beide SO₃H-Gruppen gleichzeitig anzugreifen. Eine Umlagerung der 2,1,5-Naphthylamindisulfosäure mit Monohydrat in die 2,5,7-Säure gelang nicht. — A-Säure, C₁₀H₉O₄NS (nebenst. Formel),

Prismen oder Nadeln mit 1 Mol. H₂O aus W., 2,12 g l. in 11 k. W. Salze ll., Alkalisalze aussalzbar. — Dikaliumsalz, Krystalle mit 2H₂O, 94 g l. in 11 W. von 18°, liefert mit Nitrit orangefarbige Nadeln einer Diazoniumverb., mit verd. H₂SO₄ oder HCl im Rohr bei 145° glatt 2,5 Aminonaphthol, mit konz. H₂SO₄ je nach der Temp. wahrscheinlich zwei verschiedene Sulfonierungsprodd., anscheinend 2,5,1,6-Aminonaphtholdisulfosäure und 2,5,6,8-Aminonaphtholdisulfosäure.

2-Acetylamino-5-naphthol-1-sulfosäure. Aus der A-Säure mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat bei 40°. Nadeln, ll. in W. u. A., gibt mit Nitrit eine Nitrosoverb., mit diazotiertem p-Toluidin ein leuchtend gelbstichiges Rot. — 2,5-Dibenzoylamino-naphthol-1-sulfosäure, C₂₄H₁₇O₈NS. Rötlichweiße Nadeln. — Toluolsulfosäurester der 2,5,1-Aminonaphtholsulfosäure, C₁₇H₁₅O₈NS₂, mit Toluolsulfochlorid in sodaslkal. Lsg. bei 80°. Nadeln aus W. — Harnstoff der A-Säure (5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphthylharnstoff-1,1'-disulfosäure). Aus A-Säure u. COCl₃ in sodaslkal. Lsg. Rötliches Pulver aus A. Geht bei 105° allmählich in den Harnstoff des 2,5-Aminonaphthols über. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 129—62. Januar 1922. [1913.] Dresden, Techn. Hochsch., Lab. für Farbenchemie.)

Siegfried Skraup und Marie Moser, Über Benzoxazolderivate. In Fortführung der Unterss. von Skraup (Liebigs Ann. 419. 1; C. 1919. III. 880) fanden Vff. einige charakteristische Rkk. von Benzoxazolen und berichten über die Ringspaltung von Benzoxazolhomologen im Vergleich zu diesem selbst. — Durch Diazotieren von 2-Aminobenzoxazol (I.) sollte das Benzoxazol-2-carbonsäurenitril erhalten werden, es trat aber hierbei der größte Teil des Amins überhaupt nicht in Rk., so daß eine Gewinnung von Ketonen der Benzoxazolreihe aus dem Nitril durch Einw. von GRIGNARDschen Legg. aussichtslos wurde. - Einen endgültigen Beweis für den aromatischen Charakter der Benzoxazolderiyv. lieferte die Darst. der Benzoxazol-2-carbonsäure durch Oxydation sowohl des 2-Methyl-, als auch des 2-o-Oxyphenylbenzoxazols. Beim Erhitzen zerfällt die Säure in CO, u. Benzoxazol. — Das Chlorid der Benzoxazol-2-carbonsäure ergab mit CaH5 · MgBr offenbar nur intermediär und als Nebenprod. das gesuchte Phenylbenzoxazylketon (II.), das mit einem zweiten Mol. der GRIGNARD-Verb. in Benzoxazyldiphenylcarbinol (III.) übergeht. In der Hauptsache bildet sich hierbei der Benzoxazylmethylalkohol (IV.). Der aromatische Charakter des Benzoxazols erhellt auch aus der Tatsache, daß Benzoxazyldiphenylcarbinol (III.) in konz. H,SO4 tiefrote Halochromicerscheinung gibt entsprechend den tertiären aromatischen Carbinolen; die starke Farbvertiefung gegenüber dem Triphenylcarbinol dürfte mit dem stark ungesättigten Verh. des Benzoxazylrestes zusammenhängen. - Das Benzoxazol-2-carbonsäureanilid geht mit CH, MgJ über in das Anil des Benzoxazol-2-aldehyds (V.) - also auch hier wie schon beim Säurechlorid eine energische Reduktionswrkg, der GRIGNARDschen Lsg. Das Anil wird, im Gegensatz zu fast allen anderen bekannten Schiffschen Basen von Säuren kaum, von Alkalien dagegen leicht in Anilin und den Aldehyd gespalten. - 2-Benzylbenzoxazol (VI.) besitzt zwischen Phenyl- und Benzoxazylrest eine stark reaktionsfähige Methylengruppe, läßt sich mit Diazoniumverbb. kuppeln und kondensiert sich mit Nitrosodimethylanilin zu VII., mit Amylnitrit zu VIII. u. mit einer Diazoverb. zu IX. Es war schwierig, aus den Derivv. VII.—IX. das Phenylbenzoxazylketon (II.) zu gewinnen, da die durch Säuren zu erwartende Aufspaltung des Benzoxazolringes hierbei vermieden werden mußte. Das Erhitzen des Ketonoxims (VIII.) mit absolut wasserfreiem Eg. im Rohr auf 190° führte zum Ziele. Auffällig ist der sehr ungünstige Einfluß auch nur ganz kleiner Mengen von W. (Verwendung von nur einmal ausgefrorenem Eg.), besonders da bei der Oximspaltung ein Mol. H.O aufgenommen wird.

Im Anschluß an eine Mitteilung von Skraup u. Freundlich (vgl. Ber. Disch. Chem. Ges. 55. 1073; C. 1922. I. 1231) wurde eine weitere Anzahl in 2-Stellung

substituierter Benzoxazolhomologen vergleichend der Ringspaltung unterzogen, da die Spaltungsgeschwindigkeit einen Rückschluß auf die Valenzbeanspruchung des in zwei stehenden Substituenten zuläßt. Die Rk. ist scheinbar monomolekular, da das reagierende W. im Überschuß vorhanden ist, welcher Feststellung auch die Geschwindigkeitskonstante, von zwei Fällen abgesehen, entsprach. Auch hier ist der schon früher (LIEBIGS Ann. 419. 40; C. 1919. III. 880) gefundene große Unterschied zwischen aliphatischen u. aromatischen Radikalen deutlich erkennbar wie auch, daß den Alkylen mit ungerader C-Zahl eine größere Affinitätsbeanspruchung zukommt als denjenigen mit gerader. Nach aufsteigender Valenzbeanspruchung ordnen sich die Substituenten folgendermaßen: H, CeHs. CH, C₂H₆, CH₈, m-NO₂·C₆H₄, C₆H₅·CO, C₆H₅, p-CH₈·O·C₆H₄, β-Naphthyl, α-Naphthyl, o-HO · C. H., p-NO. · C. H.. Der Temperaturkoeffizient der Rk. wurde beim Methylbenzoxazol ermittelt zu 2,07 (Formel von BERTHELOT), bezw. 4015 (Formel von ARRHENIUS). Die Unters. sollte in der Reihe der substituierten Aryle vertieft werden, um im Hinblick auf die bekannten Ansichten von KAUFFMANN den Zusammenhang zu studieren, der zwischen der Valenzbeanspruchung des betreffenden Radikals u. seiner Wrkg. als Auxo-, bezw. Antiauxochrom auf den Zustand des Benzolkerns besteht, mußte aber wegen zu großer experimenteller Schwierigkeiten aufgegeben werden. Auffallend ist der Unterschied zwischen m- und p-Nitrophenyl wie auch der zwischen den isomeren Naphthylen, wobei die stärkere Beanspruchung in der α-Stellung durch die nach der THIELEschen Auffassung dort anzunehmenden Partialvalenzen erklärt werden kann.

Versuche. Die Diazotierung des 2-Aminobenzoxazols (I.) gab sowohl mit NaNO, + HCl, als auch mit Amylnitrit + Eg, als auch bei Verwendung von 100% ig. H2SO4 + CuSO4 höchstens eine Violettfärbung mit R-Salz; das Amin wurde größtenteils unverändert zurückerhalten. — 2 - o - Oxyphenylbenzoxazol, C₁₈H₉O₂N. Aus o-Aminophenol und Salicylsäuresmid (bezw. Salicylsäureäthylester). Aus der 20-fachen Menge A. schwach rosafarbene Nadeln, F. 123°. Ausbeute 53%. Ll. in organischen Lösungsmm., meist unter starker Fluorescenz, rotviolett l. in Eg. Wl. in NaOH mit prachtvoll violetter Fluorescenz. — Benzoxazol-2-carbonsäure, C₈H₅O₂N. Aus Methyl-2-benzoxazol, bezw. aus 2-o-Oxyphenyl-benzoxazol mit wss. KMnO₄-Lsg. über das K-Salz. Weißer Nd., F. 85°. Geht beim Erhitzen für sich, sowie mit Säuren, nicht dagegen mit Alkalien, in Benzoxazol über. Gibt Fällungen mit einigen Schwermetallen. — Benzoxazol 2 carbonsäure-chlorid, C₈H₄O₄NCl. Aus dem K-Salz der Säure mit Thionylchlorid. Weiße Krystallmasse, F. 85°. Ausbeute bis zu 33,7°/0. Unangenehmer stechender Geruch. Wl. in A., wenn einmal umkrystallisiert. - Aus dem Säurechlorid, in A. mit der berechneten Menge C. H. MgBr versetzt, entstand wenig Benzoxazyldiphenylcarbinol, C10H15O2N (III.). Weiße Krystalle, F. 157°. Halochromieerscheinung mit konz. H. SO4 (tiefrote Lsg., beim Verd. mit W. wieder farblos ausfallend). In der Hauptsache bildete sich, beim Arbeiten in der Wärme überhaupt als einziges Reaktionsprod, der Benzoxazylmethylalkohol, C. H.O.N (IV.). Das Robprod., Kp., 200-230° erstarrte zu einer halbfesten M., die mit PAe. und A. krystallinisch wurde, F. 125°.

- Benzoxazol-2-carbonsäureanilid, C,4H10O2N2. Aus dem Säurechlorid mit Anilin. F. 156-157°. Zl. in HCl, A. und CH3.OH, wl. in A. u. Essigester, swl. in PAe. und Bzl. - Zu 10 g Anilid in 250 ccm Ä. wurde die 11/2-fache Menge CH3 MgJ zugetropft. Jeder Tropfen bildete im Anfang einen gelben Nd., deutliche Gasentw. (Methan). Beim Erhitzen wandelte sich das Prod. in eine zähe M., die unter Kühlung schließlich mit wss. NH4Cl zers. wurde. Die Prüfung auf Anilin ohne Anwendung von schädigender Säure über Diszobenzolsulfonsäure ergab negatives Resultat. Es wurde das Anil des Benzoxazol-2-aldehyds, C14H10ON2, erhalten. Aus A.; F. 153°. Wurde, nicht mit Alkali, wohl aber mit HCl unter B. von Anilin aufgespalten. — 2-Benzylbenzoxazol (VI.), F. 28°, Kp. 14 185°, ergab mit p-Nitroso-N-dimethylanilin die Verb. C22H19ON3 (VII.). Aus A. glänzende Nädelchen, die, ohne zu schmelzen, sich ab 150° zers. - 2-Benzylbenzoxazol wurde mit 2,4-Dinitrophenyldiazoniumsulfat kondensiert zu Verb. C₂₀H₁₃O₅N₅ (IX.). Aus Toluol gelbe Krystalle, F. 140°. Wl. in A., zl. in Eg. - Phenylbenzoxazylketonoxim, C14H10O2N9 (VIII.). Aus 2 Benzylbenzoxazol mit Amylnitrit + NaOC2H5 über Nacht geschüttelt, über das Na-Salz. Aus 50% ig. A. umkrystallisierbar. F. 193%. Beim Erhitzen auf 240% plötzliche Gascntw., NH₈- und Bittermandelölgeruch. Spaltungsverss. mit SO, und Oxalsäure führten zu keinem günstigen Ergebnis; Erhitzen mit wasserfreiem Eg. im Bombenrohr auf 180-190° (2 Stdn.) lieferte in 75% Ausbeute das Phenylbenzoxazylketon, C14H2O2N (II.). Halocbromieerscheinung mit konz. HCl bezw. H2SO4 (goldgelbe Lsg., fällt mit W. wieder aus). Geht mit Hydroxylamin wieder in das Oxim über.

2-Äthylbenzoxazol, CoHoON. Aus o-Aminophenol und Propionitril im Bombenrohr auf 205-210° (24 Stdn), Kp. 210°, D.2° = 1,081. - 2-α-Naphthylbenzoxazol, C₁₇H₁₁ON. Aus o-Aminophenol und β-Naphthonitril bei 8-stdg. Kochen. Aus A. schwach rosafarbene Krystalle vom F. 115-116°. Die alkoh. Lsg. fluoresziert stark. - 2-p-Nitrophenylbenzoxazol, C13H8O3N2. Aquimolekulare Mengen von o-Aminophenol und p-Nitrobenzonitril werden im Ölbad 1 Stde. auf 135-140° erhitzt. bis die NH3-Entw. vorüber ist. Die Schmelze wird durch Filtrierpapier durchsublimiert. Aus Chlf. rosagefärbte Nadeln, F. 260°. Ausbeute 12°/o. Sll. in den meisten Lösungsmm. wl. in A., A. und PAc. sll. in KW-stoffen mit intensiv grüner Fluorescenz. Die entsprechende o- und m-Verb. lassen sich auf die Weise nicht gewinnen. — 2-m-Nitrophenylbenzoxazol. Aus o Aminophenol und m-Nitrobenzoylchlorid. Temp. darf 120° nicht übersteigen. F. 207°. Ausbeute 4,5°/0. - Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Benzoxazole mit den vorn mitgeteilten Substituenten in 2-Stellung wurde in bei 110° konstant sd. 20,2°/0 ig. HCl, bezw. in Chlf.-Dampf (61°) untersucht. Die genaue Innehaltung der Temperaturkonstanz ergab, daß gegenüber der ersten Mitteilung p-Anisyl und α-Naphthyl umgestellt werden müssen. Zahlenmäßige Angaben der Versuchsergebnisse sind im Original nachzusehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1080-1101. 8/4. [15/3.] Würzburg, Univ.) BEHRLE.

J. Tröger und Fr. Bolte, Synthese von Benzo-α-pyronderivaten und Aufspaltung des Pyronkerns in diesen Verbindungen. Im Anschluß an die Beobachtungen von TRÖGER und LUX (Arch. der Pharm. 247. 618; C. 1910. I. 631) haben

Vff. festgestellt, daß die freien Arylsulfonessigsäuren (gemischt mit ihren Na-Salzen) analog der Perkinsehen Synthese die gleichen Prodd. geben wie die früher untersuchten Arylsulfonessigester, bezw. Arylsulfonacetamide. Unter gewissen Bedingungen entstehen arylsulfonierte Benzo-α-pyrone (früher als Anhydride der β-Oxy-α arylsulfonzimt-

säure bezeichnet), also Cumarinderivv., die das Arylsulfonradikal in Stellung 3 (vgl. nebenst. Formel) enthalten. Die Spaltungsverss. an Cumarinderivv. zeigen, daß

Art u. Ort des Substituenten einen wesentlichen Einfluß auf die Spaltung ausüben. Wie zu erwarten war, ergibt vorliegende Arbeit, daß RSO₂, in Essigsäure eingetreten, die Perkinsche Synthese in auffallender Weise begünstigt, u. daß bei der Aufspaltung von Benzo-α-pyronen, die in Stellung 3 die Gruppe RSO₂ enthalten, weder die Isolierung einer arylsulfonierten Cumarinsäure, noch einer Cumarsäure gelingt. Die B. eines cumarinsauren Salzes ist als Zwischenprod. anzunehmen, doch zerfällt es sehr leicht in Alkalicarbonat und ein ungesätt. Phenol. Aus letzterem kann dann welterhin der Ausgangsaldehyd neben einem Sulfon erhalten werden.

Versuche. 3-Benzolsulfoncumarin, C15H10O4S. Aus Benzolsulfonessigsäure (davon 1/2 als Na-Salz), Salicylaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 100° (4 Stdn.). Stäbchen aus Eg., F. 217-217,5°, unl. in W., wl. in A. und Eg., goldgelb l. in h. 5% ig. NaOH, beim Ansäuern unverändert wieder gefällt. — 3-p Toluolsulfoncumarin, C18H12O2S. Analog aus Toluolsulfonessigsaure. Tafeln aus Eg., F. 221°, unl. in W., wl. in A. und Eg., gelb l. in h. verd. NaOH. - 3-p-Chlorbenzolsulfoncumarin, CisHeOaSCl. Aus Chlorbenzolsulfonessigsäure. Hellgelbe Stäbchen aus Eg., F. 242°. Gelb l. in verd. NaOH. Mit NaOC, H6 in absol. A. bei 100° entstehen folgende Oxy-Etyrylsulfone: o-Oxystyrylphenylsulfon, C14H12O2S = HO·C6H4·CH: CH·SO2·C6H5. Aus Benzolsulfoncumarin. Blättchen aus verd. A., F. 166°, l. in sd. W., ll. in A., Ä., Eg., gelb l. in Alkali. — Acetylverb., CH₈·CO·O·C₈H₄·CH: CH·SO₂·C₆H₅. Stäbchen aus verd. Essigsäure, F. 123°, durch h. verd. NaOH leicht wieder verseift. — Benzoylverb., C.H. CO.O.C.H. CH: CH.SO. C.H. Stäbchen aus verd. A., F. 135°. — o-Oxystyryl-p-tolylsulfon, HO·C, H4·CH: CH·SO, ·C, H4·CH8. Blättchen aus W., F. 154°. — Acetylverb., C₁₇H₁₆O₄S. Stäbchen, F. 109°. — Benzoylverb., C22H18O4S. Blättchen aus verd. A., F. 98°. - o-Oxystyryl-p-chlorphenylsulfon, HO C. H. CH : CH · SO. C. H. Cl. Stäbchen aus W., F. 168-169°. - Acetylverb., C18H18O4SCI. Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 126°. — Benzoylverb., C11H18O4SCI. Biättchen aus verd. A., F. 96°.

3-Benzolsulfon-7-acetoxycumarin (Acetylverb. des 3-Benzolsulfonumbelliferons). C17H12O6S. Aus Benzolsulfonessigsäure, deren Na-Salz, Resorcylaldehyd u. Essigsäureanhydrid. Nadeln aus Eg., F. 237°, wl. in A. u. Eg., unl. in W. Gibt beim Erwärmen mit 50% ig. H.SO. 3-Benzolsulfon-7-oxycumarin (3-Benzolsulfonumbelliferon), C, H, O,S. Mkr. Nadeln aus W. F. sehr hoch. Liefert beim Erwärmen mit 5% ig. NaOH 2,4-Dioxystyrylphenylsulfon, (HO)2C6H8.CH: CH·SO2·C6H8, Stäbchen, F. 209-210°. Zwl. in h. W., ll. in A., die farblose Lsg. fluoresciert blau. - Na-Salz, (NaO)₂C₆H₈·CH: CH·SO₂·C₆H₅. Gelbes amorphes Pulver. - Dimethyläther, (CH,O),C,H,CH: CH·SO, C,H,. Hellgelbes, amorphes Pulver, F. 1080, unl. in W. und NaOH, l. in A. und Eg. - Diacetylverb., (CH. CO.O), C. H. CH: CH. SO₂·C₆H₅. Blättchen aus A., F. 112°. — Dibenzoylverb., (C₆H₅·COO)₂C₆H₅·CH: CH·SO₂·C₆H₅. Nadeln aus A. + W., F. 77°, unl. in W. - 3-p-Toluolsulfon-7acetoxycumarin (Acetylverb. des 3-p-Toluolsulfonumbelliferons), C18H14O8S. Analog der Benzolsulfonverb. dargestellt. Mkr. Nadeln aus Eg., F. 234°, unl. in W., wl. in A. und Eg., l. in verd. NaOH unter Zers. Liefert mit 50% ig. H.SO4 bei 1000 3-p-Toluolsulfon-7-oxycumarin (3 p-Toluolsulfonumbelliferon), C16H1,O5S. aus W., F. 239°, zwl. in h. W. u. CH3OH. - 2,4-Dioxystyryl-p-tolylsulfon, (HO). CaHa · CH : CH · SO · CaH4 · CH2. Aus vorstehender Acetylverb. beim Erwärmen mit 5% ig. NaOH. Stäbchen, F. 184%. — Dinatriumsalz, (NaO), C6H3 · CH : CH · SO. C.H. CH. Gelber amorpher Nd. - Dimethyläther, (CH,O), C.H. CH: CH.SO, C₈H₄·CH₈. Gelber amorpher Nd., F. 108° (Zers.), unl. in W. und Alkali. — Diacetylverb., (CH_a·CO·O)₃C₆H_a·CH: CH·SO₂·C₆H₄·CH_a. Prismatische Nadeln, F. 108°. - Dibenzoylverb., (CaHa · CO · O) CaHa · CH : CH · SO · CaHa · CHa. Krystalle aus A., F. 132°. — 3-p-Chlorbenzolsulfon-7-acetoxycumarin (Acetylverb. des 3-p-Chlorbenzolsulfonumbelliferons), C17H11OaSCI. Analog aus p-Chlorbenzolsulfonessigsäure, Resorcylaldehyd und Essigsäureanhydrid. Rhombische Krystalle aus Eg., F. 224°, unl. in W., wl. in A. u. Eg. Liefert mit h. 50% ig. H, SO, 3-p-Chlorbenzolsulfon 7-oxycumarin (3-p-Chlorbenzolsulfonumbelliferon), C18H9O8SCl. Nadeln aus W., F. 226°. - 2,4-Dioxystyryl-p-chlorphenylsulfon, (HO), CaH3 · CH : CH · SO2 · CaH4 · Cl. Aus vorstehender Acetylverb. beim Erwärmen mit 5% ig. NaOH. Mkr. Stäbchen, F. 1930, l. in A. und NaOH, zwl. in h. W. - Dinatriumsalz, (NaO), C. H. CH : CH · SO. C6H4.Cl. Amorpher, gelber Nd. — Dimethylverb., (CH3O), C6H3.CH: CH.SO3. C. H. Cl. Gelblicher, amorpher Nd., F. 77°. - Diacetylverb., (CH. CO.O), C. H. CH: CH·SO, ·C, H, ·Cl. Gelbliche, mkr. Stäbchen, F. 112°. - Dibenzoylverb., (C₆H₅·CO·O), C₆H₃·CH: CH·SO₂·C₆H₄·Cl. Nadeln aus verd. A., F. 164°. — Na· Salz des 3-Benzolsulfon-7-oxycumarins. Aus 3-Benzolsulfon-7-acetoxy-, bezw. -7-oxycumarin mit 3, bezw. 2 Mol. NaOC, H, in absol. A. Intensiv gelb gefärbt, die gelbe wss. Lsg. fluoresciert prachtvoll blau. Analog verhalten sich Toluol- und Chlorbenzolsulfon-7-oxycumarin gegen NaOC₂H₅. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 163 bis 187. Januar 1922. [12/9. 1921.] Braunschweig, Techn. Hochsch.)

J. Troger und W. Menzel, Aufbau von B-arylsulfonierten Chinolinen mit ciner Seitenkette in α-Stellung. Die früher von TRÖGER u. BECK (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 289; C. 1913. II. 36) beschriebenen Arylsulfonketone sind, wie die hier mitgeteilten Chinolinsynthesen zeigen, ebenso wie die Arylsulfonacetonitrile, zu Kondensationerkk. befähigt. Arylsulfonaceton reagiert in wss. oder verd. alkoh. Lsg. bei Ggw. von NaOH leicht mit o. Aminobenzaldehyd unter B. von β-Arylsulfonchinaldinen (I.) Die später ausführlich zu beschreibende Kondensation von Arylsulfonacetophenon mit o-Aminobenzaldehyd zu a-Phenyl- \(\textit{\textit{\textit{A}}} \) arylsulfonchinolinen gelingt ohne Lösungsm. u. Katalysator im Rohr bei 200°. Die hier vorläufig beschriebenen Arylsulfonchinaldine sind schwache Basen und bilden gut krystallisierende, aber leicht spaltbare Salze und Doppelsalze. Die SO, R. Gruppe läßt sich weder durch Kalischmelze, noch durch Säuren eliminieren; die CH, Gruppe läßt sich mit Aldehyden kondensieren (II.), der basische Charakter wird durch diese Kondensation nicht aufgehoben; die Oxydation der Prodd. zu Carbonsäuren gelang nicht. Die mit Phthalsäureanhydrid und ZnCl, beim Schmelzen entstehenden Chinophthalone (III.) sind intensiv gelb. Die Jodmethylate der Chinaldine sind unl. in W., die Chlormethylate dagegen l. in wss. A. AgOH bewirkt bei den Jodmethylaten nicht HOFMANNschen Abbau, sondern Rückb. der Chinaldine.

Versuche. o-Aminobenzaldehyd. Darst. aus o-Nitrobenzaldehyd. Silberglänzende Schuppen, verliert beim Aufbewahren seine leichte Löslichkeit in W. und seine Reaktionsfähigkeit. — $\beta_{,p}$ -Toluolsulfonchinaldin, $C_{17}H_{15}O_{2}NS$ (I., $R=C_{8}H_{4}$ · CH_{3}). Aus o-Aminobenzaldehyd u. p-Toluolsulfonaceton in wenig h. A. mit 3 Tropfen $5^{\circ}/_{\circ}$ ig. NaOH (24 Stdn.). Nadeln aus verd. A., F. 152°, l. in A. u. Ä., unl. in W., liefert bei der Dest. mit Zn-Staub im H_{3} -Strom anscheinend Chinolin. — $C_{17}H_{15}O_{2}NS$, HCl. Nadeln, die bei 105° HCl verlieren und den F. der Base zeigen. — $C_{17}H_{15}O_{2}NS$, HNO_{3} . Nadeln, F. 138°, verliert bei 105° einen Teil, bei 140° den Rest der Säure. — $C_{17}H_{15}O_{3}NS$, $H_{2}SO_{4}$. Rhombische Kryställchen, beim Erhitzen Zers. — Oxalat, $C_{17}H_{15}O_{3}NS$, $C_{3}H_{2}O_{4}$. Prismen aus W., bei 145° Zers. — $(C_{17}H_{16}O_{2}NS)H_{4}PtCl_{6}$. Rötlichgelbe Krystalle, F. 216°. — $C_{17}H_{15}O_{2}NS$, $HAuCl_{4}$. Hellgelbe, mkr. Nadeln, F. 194° (Zers.), ll. in A., wl. in W. — $(C_{17}H_{15}O_{2}NS, HCl)_{2}HgCl_{3}$. Nadeln, F. 148°, ll. in konz. HCl. — $(C_{17}H_{16}O_{2}NS, HCl)_{3}SnCl_{2}$. Nadeln, bei 230° Dunkelfärbung, F. 235°. — Bensalverb. $C_{24}H_{19}O_{2}NS$ (II., $R=C_{6}H_{4} \cdot CH_{3}$, R'=

 C_6H_5). Aus den Komponenten mit ZnCl, bei 140—150°. Gelbliche Nadeln aus A., F. 204°. — $C_{24}H_{18}O_2NS$, HCl. Gelbe Nadeln, F. 202° unter HCl-Verlust. — $\ddot{A}thy-lidenverb$., $C_{19}H_{17}O_3NS$ (II., R = C_6H_4 ·CH₈, R' = CH₈). Gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 165°, unl. in W. u. verd. Säuren, l. in A. u. konz. Mineralsäuren. — $C_{19}H_{17}O_2NS$ ·HCl. Prismen, F. 160° unter Blasenb. — β ,p-Toluolsulfonchinophthalon, $C_{25}H_{17}O_4NS$ (III., R = C_6H_4 ·CH₈). Gelbe, mkr. Prismen aus A. + W., F. 147°. — Jodmethylat des β ,p-Toluolsulfonchinaldins, $C_{17}H_{18}O_4NS$, CH_3J . Hellgelbe, mkr. Prismen aus A., F. 146°. — Chlormethylat, $C_{17}H_{18}O_2NS$, CH_3Cl . Nadeln, F. 156°.

β-Benzolsulfonchinaldin, C₁₈H₁₈O₂NS (I., R = C₆H₅). Analog aus Benzolsulfonaceton. Gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 144°. - C16H13O2NS, HCl. Federförmige Krystalle, verliert bei 105° HCl. — $C_{18}H_{18}O_2NS$, HNO_3 . Nadeln, F. 126° (Bräunung), verliert bei 105° einen Teil, bei 130° den Rest der HNOs. - Cie His O_xNS , H_1SO_4 . Nädelchen ohne bestimmten F., bei 150° Zers., wl. in W., zll. in konz. HCl. - Oxalat, C16H18O,NS, C2H2O4. Abgestumpfte Würfel, bei höherer Temp. Zers. — $(C_{16}H_{13}O_{1}NS_{l_{3}}H_{1}PtCl_{6}$. Orangegelbe Nadeln aus W. + HCl. — C₁₆H₁₃O₂NS, HAuCl₄. Orangegelber, krystallinischer Nd., F. 186° (Zers). ll. in A., wl. in W. u. HCl. — $(C_{18}H_{13}O_2NS, HCl)_2HgCl_2$. Nadeln, F. 95°. — $(C_{18}H_{13}O_2NS, HCl)_2HgCl_2$. HClh SnCl2. Nadeln, bei 240° Dunkelfärbung, F. 245°. - Benzalverb., C23H17O2NS. Mkr. Nadeln aus A., F. 195°, unl. in W., in b. A. allmählich l. — $C_{28}H_{17}O_2NS$, HCl.Gelbe Nadeln, F. 198°, unl. in W., wl. in h. A. — Athylidenverb., C18H18O2NS. Würfel aus verd. A., F. 154°. — C₁₈ H₁₅ O₂ NS, HCl. Rotbraune Würfel. — β-Benzolsulfonchinophthalon, C14H15O4NS. Hellgelbe Nadeln aus verd. A., F. 140°. -Jodmethylat des β-Benzolsulfonchinaldins, C17H16O2NSJ. Gelbe, prismatische Nadeln aus verd. A., F. 135°. - Chlormethylat, C17H18O2NSCI. Nadeln, F. 149°. - \beta, p-Chlorbenzolsulfonchinaldin, C16H19O3NSCI (I., R = C6H4.Cl). Nadeln, F. 1550, unl. in W., Il. in A. - C18 H12 O2 NSCl, HCl. Nadeln, bei 185° Bräunung, F. 200° (Blasenb.). Verliert bei 105° kein HCl. — $C_{16}H_{12}O_2NSCl$, HNO_2 . Nadeln, F. 132° nach vorheriger Bräunung, verliert bei 105° fast alle HNOs. - C18H12O, NSCI, H_2SO_4 . Nadeln. — Oxalat, $C_{16}H_{12}O_2NSCl$, $C_2H_2O_4$. Nadeln. — $(C_{16}H_{12}NSCl)_2$ H₂PtCl₆. Gelbe Nadeln aus A. + HCl. - C₁₆H₁₂O₂NSCl, HAuCl₄. Gelbe Nadeln aus A. + HCl. — $(C_{18}H_{19}O_{2}NSCl, HCl)_{2}HgCl_{2}$. Nadeln, F. 195—198°. — $(C_{18}H_{19}O_{2}NSCl, HCl)_{2}HgCl_{2}$. HCl)₂SnCl₂. Nadeln, F. 235° (Dunkelfärbung, Zers.). — Benzalverb., C₂₃H₁₆O₂NSCl. Schmutzig gelbgrüne mkr. Nadeln aus A, F. 200°. — C23 H18 O2 NSCl, HCl. Gelbe Nadeln aus A. + HCl, swl. in W. - Athylidenverb., C18H14O2NSCl. Gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 185°. — C18 H14 O2 NSCl, HCl. Hellbraune Nadelwarzen. β,p-Chlorbenzolsulfonchinophthalon, C₁₄H₁₄O₄NSCl. Citronengelbe, rhombische Krystalle aus verd. A., F. 150°. — Jodmethylat des p-Chlorbenzolsulfonchinaldins, C₁₈H₁₉O₂NSCl, CH₈J. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 150°, wl. in A., unl. in W. — Chlormethylat, C16H19O, NSCl, CH3Cl. Nadeln aus verd. A., F. 160°. (\$\textit{B}\$-Naphthalinsulfinsäure. Darst. aus \(\beta\)-naphthalinthiosulfosaurem Na durch Entschwefelung mit KCN.) — β,β Naphthalinsulfonchinaldin, $C_{90}H_{18}O_{9}NS$ (I., $R = C_{10}H_{7},\beta$). Aus B-Naphthalinsulfonaceton u. o-Aminobenzaldehyd, grauweiße, prismatische Nadeln, F. 160°, unl. in W., l. in h. A., in h. konz. Säuren langsam l. $-(C_{20}H_{15}O_2NS)_2$ H₂PtCl₆. Orangefarbige, prismatische Nadeln, F. 228° (Dunkelfärbung, Zers.). (Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 188-215. Januar 1922. [12/9. 1921.] Braunschweig, Techn. Hochschule.) POSNER.

Robert H. Bogue, Die Viscosität von Gelatinesolen. Es wird die für konz. Gelatinesole abgeleitete Beziehung von HATSCHEK (Trans. Faraday Soc. 9. 80; C. 1913. II. 925) A = $\left(\frac{\eta}{(\eta-1)}\right)^{3}$, wo η den Viscositätskoeffizienten der kolloidalen Lsg. und A das Verhältnis des Gesamtvolumens des Systems zu dem der dispersen Phase

bedeutet, an Gelatinesolen experimentell geprüft. Bei Gültigkeit des Gesetzes müßte der Quotient aus A' (= Gesamtvolumen dividiert durch das Gewicht der gel. Menge Gelatine) und A konstant gleich K sein. K stellt das auf 1 g Gelatine entfallende Vol. der dispersen Phase dar und ist ein Maß für die Hydratation der Kolloidpartikel.

Es werden Verss. angestellt mit neutraler Gelatine und vier mit verschiedenen HCl-Konzz. behandelten Gelatineproben, die sämtlich zur gewünschten Konz. in W. gelöst werden. Die Gelatinekonzz. werden von 0,1 bis 30% variiert, die Versuchstemp. beträgt 35%. Die Viscosität wird mit dem OSTWALDschen Capillarviscosimeter bestimmt.

Vf. findet, daß in allen Fällen K mit steigender Gelatinekonz, bis zu einem Maximum ansteigt und darauf wieder fällt. Dasselbe Verh. von K. folgt aus den Verss. von Bottazzi und D'Errico (Pflügers Arch. d. Physiol. 115. 359; C. 1907. I. 101) über Glykogensole u. CHICK u. MARTIN (Kolloid-Zt;chr. 11. 102; C. 1912. II. 2113) über Caseinnatrium, wenngleich HATSCHEK aus diesen Arbeiten auf eine Konstanz von K geschlossen hat. K beginnt bereits bei Konzz. zu fallen, wo das Vol. des Lösungsm. nach der Formel von HATSCHEK noch einen beträchtlichen Teil des Gesamtvol. ausmacht. Vf. erklärt diese Abnahme von K mit steigender Konz. durch das Entgegenwirken von Oberflächenkräften, die von der Vergrößerung der inneren Oberfläche des Lösungsm. mit zunehmender Zahl der Kolloidteilchen herrühren, gegen die Hydratation. Den Einfluß dieses Kräftegleichgewichts auf K sucht Vf. durch Einführung einer empirischen Funktion des Vol. des Lösungsm. wiederzugeben. Bei gleichen Konzz. der verschiedenen Gelatineproben entspricht einer größeren Viscosität auch ein größeres K, also eine höhere Hydratation. Die Gelatineprobe, deren 1% ig. Lsg. die [H'] des isoelektrischen Punktes aufweist (2. 10⁻⁵), hat die geringste Viscosität, bei der Probe, deren 1⁰/₀ig. Lsg. die [H] = 3,1.10-4 hat, ist die Viscosität maximal, die Viscositätskoeffizienten der neutralen Gelatinelsg. und der stärker sauren Legg. liegen dazwischen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1764-73. August [3/1.] 1921. Pittsburgh, Mellon Institute of Industrial Research.)

E. Biochemie.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Torsten Thunberg, Uber das Vorkommen gewisser oxydierender Fermente in dem Samen von Phaseolus vulgaris. Sehr geeignet zur Demonstration des V. von "H-Transportasen" oder "Deshydrogenasen", ist Bohnenmehl, das allein Methylenblau nur sehr langsam entfärbt; die Entfärbung wird durch eine Reihe Substanzen beschleunigt, namentlich in abnehmender Wirkungsstärke durch α-Ketoglutarsäure, A., Äpfel-, Ameisen-, Glutamin- und Bernsteinsäure, die z. T. gleichzeitig kräftige Aktivatoren des Froschmuskels sind. Erhitzen auf 50° 30 Minuten lang schwächt das Ferment sehr ab, saure Rk. ist, besonders bei erhöhter Temp., schädlich. Gegen Ra (γ-Strahlen) ist das Ferment sehr empfindlich. (Arch. internat. de physiol. 18. 601—6. 1921. Lund [Schweden], Physiol. Lab. der Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 432. Ref. JACOBY.)

W. Benecke, Beiträge zum Problem der Kohlensäureassimilation. Vf. beobachtete an Elodea canadensis, daß Ammoniumsalze die Stärkeb. herabdrücken
und den Assimilationsvorgang hemmen. In einem zweiten Teil der Arbeit beschäftigt sich der Vf. mit dem schon von Treboux gefundenen stimulierenden
Einfluß freier Säure auf die Assimilation. (Ztschr. f. angew. Botanik 13. 471. 1921;
ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A.] 1. 40. Ref.
RIPPEL.)
BERJU.

K. Stern, Über die Fluorescenz des Chlorophylls und ihre Bedeutung beim Assimilationsprozeß. Während man bisher mit WILLSTÄTTER und STOLL annahm, daß das Chlorophyll in den Chloroplasten in kolloidaler wss. Lsg. vorhanden ist, zeigt Vf. an spektr. und ultramikroskopischen Unterss. über die Fluorescenz des Chlorophylls, daß es wahrscheinlich in echt molekulardisperser lipoider Lsg. vorhanden sein muß; in erster Linie käme hierfür Lecithin in Frage. Daß dieses seinerseits wieder als Emulsionskolloid in der protoplasmatischen Grundsubstanz verteilt ist, würde eine gewisse Annäherung an WILLSTÄTTERS Standpunkt bedeuten. Die außerordentliche Empfindlichkeit der Assimilation gegen oberflächenakt. Stoffe würde sich nach Vf. ebenfalls aus dieser Verteilung des Chlorophylls erklären. Wenn sich diese Unterss. als zutreffend erweisen, wird natürlich auch bei dem Bestreben, künstlich, außerhalb der Zelle, mit Hilfe von Chlorophyll CO, zu zerlegen, Rücksicht darauf zu nehmen sein. (Ztschr. f. Botanik 13. 193. 1921; Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A.] 1. 41. Ref. Rippell.)

Julius Matz, Die Wurzelkrankheit des Zuckerrohrs. Es handelt sich nicht um eine spezifische Krankheit, sondern um mangelhafte Entw. der Wurzeln, die durch verschiedene innere Ursachen, darunter auch Infektionen, oder durch äußere, Nährstoffmangel im Boden, aber auch durch dessen physikalische Beschaffenheit bedingt sein kann. Die Kennzeichen der Erkrankung werden besprochen, darunter auch das nachträgliche Auftreten eines Organismus, Phasmodiophora vascularum, in den Kanälen der Fasern, die Wurzel und Stengel verbinden, und von da aus bis in die Gefäße der Blätter, der den freien Durchtritt der Fl. durch die Kanäle behindert. Die Bekämpfung der Krankheit muß sich nach den Ursachen richten. (Sugar 24. 113—15. Februar. Puerto Rico, Dep. de Agric. y Trabajo.) Spiegel.

C. Levaditi, Die Beziehung der Keimblätter zu den pathogenen Mikroorganismen. Unterss. über die neurotropen Ultraviren (vgl. Levaditi, Harvier u. Nicolau, C. r. soc. de biologie 85. 345; C. 1921. III. 1438) führten zu der Vermutung, daß zwischen der Virulenz von pathogenen Mikroorganismen gegen bestimmte Gewebe und deren Herkunft von einem bestimmten Keimblatt enge Beziehungen bestehen. Es zeigt sich in der Tat, daß Infektionen des Mesoderms (Mesodermosen) im allgemeinen erzeugt werden durch Bakterien, Pilze, Spirillen oder Protozoen, solche des Ektoderms (Ektodermosen) durch Infektionserreger, die meist filtrierbar und unsichtbar sind. Einige, wie Treponema pallidum und anscheinend auch die Spirochäte des hämorrhagischen Ikterus vermögen beide Arten von Geweben zu befallen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 370—72. 8/8.*)

Eduard Boecker, Über das Wachstum von Tuberkelbacillen in eidotterhaltigen flüssigen Nährböden. Bericht über Beobachtungen mit einem nach dem Vorschlag von Besredka (Ann. Inst. Pasteur 35. 291; C. 1921. Ill. 354) hergestellten, aus einer 5% jeg. Auflösung von Hühnereidotter bestehenden und durch Zusatz von 1% jeg. Na₂CO₅-Lsg. geklärten Nährboden. Zur Vermeidung von Verunreinigungen empfiehlt es sich, die Eier nach Dorset vor der Eröffnung kurz mit Carbolsäure zu waschen, an den Polen abzuflammen und mit sterilen Instrumenten zu öffnen. Kulturverss. ergaben die gute Brauchbarkeit des Nährbodens. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 95. 344—46. 20/3. Berlin, Inst. für Infektionskrankh. "Robert Koch".)

J. J. Kligler und O. H. Robertson, Kultur und biologische Eigenschaften der Spirochaeta Obermeieri (Recurrentis). Zur Kultur der Recurrensspirochäte modifizierten Vff. die Methode Noguchis. Als Nährsubstrat diente Pferde- oder Kaninchenserum unter möglichst konstanter Rk. zwischen $p_H=6.8$ und 8.2. Das Optimum des p_H liegt zwischen 7.2 und 7.4. Durch Zusatz einer $1^0/0$ ig. Peptonbouillon oder von Eiereiweiß als Puffer und Bedecken der Kultur mit einer Schicht Öl läßt sich die Rk. stabilisieren. Da die Recurrensspirochäte ausgesprochen aerob

ist, darf die Ölschicht nicht mehr als eine Dicke von 1,5 cm haben. (Journ. Exp. Med. 35. 303—16. 1/3. 1922. [1/6. 1921.] ROCKEFELLER-Inst. f. Med. Research.) LEWIN.

Hideyo Noguchi, Über venerische Spirochätose bei amerikanischen Kaninchen. Aus genitalen Ulcerationen sonst n. männlicher und weiblicher Kaninchen isolierte Vf. eine dem Treponema pallidum ähnliche Spirochäte. In einer Läsion faud Vf. daneben noch eine etwas dickere Form, die dem im menschlichen Condylom gefundenen Treponema calligyrum entsprach. Das Ulcus ließ sich auf n. Kaninchen übertragen, mit einer Incubationsdauer von 20-88 Tagen. Affen verhielten sich negativ. Die Wassermannsche Rk. war stets negativ. Salvarsan wirkte wie bei der experimentellen Kaninchenlues. Vf. nennt den Organismus Treponema cuniculi. (Journ. Exp. Med. 35. 391-407. 1/3. 1922. [10/11. 1921.] Rockefeller-Inst. f. Med. Research.)

Paul H. de Kruif, Trennung von Bakterienarten. II. Mutation bei reinlinigen Stämmen des Bacillus der Kaninchenseptikämie. III. Unterscheidung der Typen D und G durch Säureagglutination. (I. vgl. Journ. Exp. Med. 33. 773; C. 1921. III. 1506.) Mittels der Einzellmethode gelang Reinzüchtung des Typus D in unverd. Kaninchenserum (sehr selten Umschlag in G), während in gewöhnlicher Bouillon schnell wieder G-Kolonien auftreten, die auch in Kaninchenserum nicht wieder nach D zurückschlagen. Filtrate älterer D-Kulturen beschleunigen die Verwandlung von D in G, die [H] der Bouillon scheint innerhalb der Grenzen pH = 6-7 keinen Einfluß darauf auszuüben, von den Bestandteilen der Bouillon ist Pepton besonders wirksam. — Das Optimum für die Säureagglutinabilität nach MICHAELIS liegt für D sehr konstant bei pH = 3,5-3,0, für G etwas weniger konstant bei 4,7-4,0. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 34-37. 37-38. 1921. New York City, Rockefeller Inst. f. med. res.; ausführl. Reff. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 544. Ref. von Gutfeld.)

Paul H. de Kruif, Trennung von Bakterienarten. IV. Faktoren, welche das Optimum der Säureagglutination der Typen D und G beinflussen. V. Weitere Betrachtungen über die Virulenz der Typen D und G. (II. u. III. vgl. Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 34 ff.; vorst. Ref.) Unter Anwendung verschiedener Puffergemische ergeben sich Flockungsoptima verschiedener [H]. — Die starke Virulenz des Typus D bleibt sehr lange konstant. Nach teilweiser Umwandlung von D in G in Bouillon sind die aus der Mischung isolierten D-Kolonien noch ebenso virulent wie der Ausgangsstamm. G kann durch Tierpassagen virulenter gemacht werden, ohne seine Wachstumseigentümlichkeiten zu ändern. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 38—40. 40—43. New York City, ROCKEFELLER Inst. f. med. res.; Ber. ges. Physiol. 11. 545. Ref. von Gutfeld.)

4. Tierphysiologie.

Richard Gralka und Hans Aron, Die akzessorischen Nährstoffaktoren. II. Mitteilung. Die Bedeutung des Gehaltes an wasserlöslichen Extraktstoffen. (I. vgl. Aron u. Gralka, Biochem. Ztschr. 115. 188; C. 1921. III. 361.) Zusatz wasserlöslicher Extraktstoffe in Form von Mohrräben- oder auch Kleicextrakt zu einer an sich nicht extraktstoffreien, aber extraktstoffarmen Nahrung aus Mehl, Casein, Salzen und Cellulose verbessert die Nährwrkg. bei wachsenden Ratten ganz wesentlich. Die Gewichtszunahmen sind bei Extraktstoffzusatz erheblich besser, und die Lebensdauer der mit reichlichen Mengen Extraktstoffen gefütterten Tiere übertrifft bei weitem die der gleichwertig, aber ohne besondere Zulagen gefütterten. (Biochem. Ztschr. 126. 147—52. 27/12. [5/11.] 1921. Breslau, Univ.-Kinderklinik.) Aron.

Samson Wright, Der Einsluß von Vitamin B auf die Freßlust. Zugabe einer "Spur" Vitamin B in Form eines Hefeextraktes steigerte die Freßlust vitaminfrei

gefütterter Ratten stark und plötzlich. Die geringe Futteraufnahme vitaminfrei ernährter Tiere könnte damit zusammenhängen, daß ihr Magen immer mit, meist in Gärung befindlicher Speise gefüllt ist. Die Aufnahme giftiger Stoffe aus dem gärenden Speisebrei wird zur Erklärung der Tatsache herangezogen, daß Tiere dem Mangel an Vitamin B in der Nahrung schneller erliegen als vollständigem Fasten. (Lancet 201. 1208—9. 1921; Ber. ges. Physiol. 11. 335. Ref. WIELAND.)

E. V. Mc Collum, Nina Simmonds, P. G. Shipley und E. A. Park, Untersuchungen über experimentelle Rachitis. IV. Lebertran im Vergleich zu Butterfett als Schutzmittel gegen die Wirkungen von zu geringem Kalk in der Kost. VI. Die Wirkung kalkarmer Kost auf wachsende Ratten. (V. fehlt!) (III. vgl. Journ. Biol. Chem. 45. 343; C. 1921. I. 743.) Bei einer Kost, die für sich kein Wachstum der jungen Ratten ermöglicht und sie rachitisch werden läßt, mit Lebertran aber gutes Wachstum und Fortpflanzungsfäbigkeit gewährt, wachsen die Tiere bei Ersatz des Lebertrans durch selbst viel größere Mengen Butterfett nicht weiter und sterben in einigen Monaten. Wird neben Butterfett noch mehr CaCO, zugegeben, so können die Tiere sich bis zur 5. Generation n. entwickeln und fortpflanzen. -Durch verschiedene Kostsätze wird wieder der Einfluß des Ca-Mangels auf Entw. rachitischer Erscheinungen dargetan. Sie treten dann auch bei genügendem, ja reichlichem Vorhandensein aller anderen Nahrungsfaktoren mit Einschluß der Vitamine auf. Die Epiphysenknorpel bleiben länger erhalten, Blutgefäße wachsen vom Knochenschaft aus hinein, die Kalkablagerung ist schlecht, zwischen Knorpel und Naht bildet sich eine Zone, die rachitische Metaphyse, osteoides Gewebe wird aber reichlich gebildet. Makroskopisch zeigen die Knochen oft genau das gleiche Aussehen wie rachitische. Im Gegensatz zur menschlichen Rachitis sind die Erscheinungen der Knochenresorption in der Diaphyse gesteigert und die Proliferationszone des Knorpels anders angeordnet. Bei Zulage von CaCOs treten alle diese Abnormitäten am Skelett nicht auf; sind sie bei kalkarmer Kost aufgetreten und wird jetzt Lebertran gegeben, so sieht man sofort ein lebhaftes Einsetzen der Kalkablagerung; hält man die Tiere genügend lange am Leben, so verschwinden die rachitischen Erscheinungen, um solchen einer Osteoporosis Platz zu machen. Diesc tritt gleich auf, wenn die Tiere von Anfang an bei kalkarmem Futter mit Lebertran gehalten werden. Butterfett vermag die Keratomalacie zu verhindern, aber nicht wie Lebertran gegen Rachitis zu schützen. - Die Rk. der Nahrung ist ohne (Proc. of the soc. f. exp. biol, and med. 18. 275-77. 1921. Amer. Journ. of Hyg. 1. 492-511. 1921. Baltimore, John Hopkins Univ.; ausführl. Reff. vgl. Bcr. ges. Physiol. 11. 488-90. Ref. THOMAS.)

P. G. Shipley, E. A. Park, E. V. Mc Collum und Nina Simmonds, Untersuchungen über experimentelle Rachitis. VII. Die verhältnismäßige Wirksamkeit von Lebertran im Gegensatz zu Rutterfett beim Schutze des Körpers gegen ungenügende Calcium- bei genügender Phosphorzufuhr. (VI. vgl. vorst. Ref.) Bei einem Kostmaß, das noch Xerophthalmie und Osteoporose, aber keine Rachitis auftreten ließ, bringt Lebertran besser als Butterfett die äußeren Erscheinungen zum Schwinden, doch zeigt die histologische Unters. durch Osteoporose die weiter bestehende Ca-Armut. Der Bedarf an einem antirachitischen Stoff, der offenbar in der Butter wenig, im Lebertran reichlich enthalten und von dem Ergänzungsfaktor verschieden zu sein scheint, steht bei genügendem P-Gehalt der Nahrung in direktem Verhältnis zum Grade der Kalkarmut, während bei n. P- und Ca-Gehalt schon sehr kleine Mengen diesen Bedarf decken und dann kein Unterschied zwischen Butterfett und Lebertran hervortritt. (VIII. vgl. Journ. Biol. Chem. 47. 507; C. 1921. III. 1040.) (Amer. Journ. of Hyg. 1. 512—25. 1921. Baltimore, John Hopkins Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 490. Ref. Thomas.)

P. G. Shipley, E. A. Park, G. F. Powers, E. V. Mc Collum und Nina Simmonds, Die Schutzwirkung des Sonnenlichtes gegen die Entwicklung von Rachitis bei Ratten. Die bisher nur bei menschlicher Rachitis festgestellte Schutzwrkg. des Sonnenlichtes zeigte sich auch bei jungen Ratten, die mit einer Kost von optimalem Ca-Gehalt, aber arm an P und Faktor A, bei der sonst typische Erscheinungen der Rachitis auftraten, ernährt wurden. Die Wrkg. des Lichtes ist der des Lebertraus (vgl. vorst. Reff.) zu vergleichen. Beide können den fehlenden Bestandteil der Kost nicht ersetzen, ermöglichen aber dem Tierkörper, mit einem Minimum von Abnutzungsverlust Maximales zu leisten u. alle Substanzen, die zur Verknöcherung und Ca-Ablagerung notwendig sind, restlos auszunutzen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 43—47. 1921. Baltimore, Johns Hopkins Univ. New Haven, Yale Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 491. Ref. Thomas.)

Viktor K. La Mer und H. L. Campbell, Änderungen im Organgewicht, veranlaßt durch antiskorbutischen Vitamins ermangelnde Kost. In Bestätigung von Befunden Mc Carrisons wird angegeben, daß bei Meerschweinehen unter Fütterung mit von Vitamin C freier Kost das Gewicht der Nebennieren erheblich gesteigert ist, um so ausgesprochener, je länger die Tiere bei der Versuchskost lebten (partieller Skorbutschutz durch Zugabe kleiner Mengen Vitamin). Das Gewicht der Leber scheint nicht beeinflußt zu sein, Herz und Nieren vielleicht vergrößert. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 32. 1920. New York City, Columbia Univ.; Ber. ges. Physiol. 11. 385. Ref. WIELAND.)

Maurice H. Givens, H. B. Mc Clugage und E. G. van Horne, Die antiskorbutische Eigenschaft roher, getrockneter und gekochter Äpfel und Bananen. Die
Tagesgabe von 10 g roher Äpfel oder Bananen schützt Meerschweinchen, die bei
einer skorbuterzeugenden Kost gehalten werden, 3 Monate vor dem Ausbruch dieser
Krankheit. Die gleiche Menge dieser Früchte, 15 Minuten bei 100° gekocht oder
bei 55-60° getrocknet, oder getrocknet und dann gekocht, erwies sich als unwirksam; nur getrocknete Äpfel scheinen eine geringe antiskorbutische Wrkg. behalten zu haben. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 140-41. 1921.
Rochester [N. Y.], Univ.)

Maurice H. Givens und Harry B. Mc Clugage, Der Einstüß von Hitze und Alter auf das antiskorbutische Vitamin in Tomaten. In Fortsetzung früherer Verss. fanden Vff. die folgenden Mengen verschieden behandelter Tomaten eben geeignet, bei täglicher Zusuhr neben skorbuterzeugender Kost Meerschweinchen vor dem Auftreten der Krankheit zu schützen: Frische, rohe Tomaten 2,5 g, dieselben, 1 Stde. auf 100° erhitzt, 10 g, trockene Tomaten, 15 Min. auf 100° erhitzt, 2 g, Büchsentomaten, bei 15 Pfund Druck 30 Minuten erhitzt, 10 g, Büchsentomaten, 3 Jahre alt, 3 ccm, dsgl., 15 Minuten auf 100° erhitzt, 10 g. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 164. 1921. Rochester, Univ. Pittsburgh, Western Pennsylvania Hosp.; Ber. ges. Physiol. 11. 386. Ref. WIELAND.)

Max Rubner und Karl Thomas, Die Ernährung mit Kartoffeln. In einem Ausnützungsvers. mit Kartoffeln konnte die Versuchsperson 2618 g Kartoffeln täglich bewältigen. Es ergab sich ein Calorienverlust von 5,53%, ein N-Verlust von 20,4%. Die Zellmembran ist ungemein leicht verdaulich. Ziemlich hoch war der Verlust an Protein mit 10,28%. Ein Gleichgewicht wurde im Vers. nicht erzielt; dazu hätten viel größere Mengen Kartoffeln eingeführt werden müssen. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. 1918. 1—15.)

Max Rubner, Hindhedes Untersuchungen über die Verdaulichkeit der Kartoffeln. In der kritischen Auseinandersetzung mit Hindhede betont Vf., daß die Kartoffel so wenig wie irgend ein anderes zellmembranführendes Nahrungsmittel voll ver-

IV. 1. 86

daulich sei. Im Kartoffelkot findet man Pentosaue, Zellmembranen, Stärke als unverdauliches Material. Selbst die geringe Menge von Kartoffeleiweiß ist nicht absolverdaulich, weil es in der Natur der Zellmembran liegt, daß sie sich vom Eiweiß nicht ganz trennt. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. 1918. 16-24.)

Karl Thomas und Hans Pringsheim, Die Verdaulichkeit der Cellulose. Vergleichende Untersuchungen (unter Mitarbeit von W. Fritze, K. Kindermann und H. Schotte). In Ausnützungsverss. an Kaninchen und Hunden mit Filtrierpapier (Sulfitzellstoff), das nach dem Lehmannschen Verf. unter Druck aufgeschlossen war. fanden Vff., daß der Hund vom vermahlenen Sulfitzellstoff nichts verdaute, während Kaninchen etwa 25%, Hammel 50% verdauten. Durch Behandlung des Sulfitzellstoffs mit sd. NaOH wurde die Verdaulichkeit nicht erhöht. (Arch. f. Anat. u. Phys. [Waldeyer-Rubner]. Physiol. Abt. 1918. 25–52.)

Max Rubner, Über die Verdaulichkeit von Nahrungsgemischen. Vorveres. beim Hunde stellten die Ausnutzung von Fleisch, Brot und Kartoffeln fest. Dann wurde die Ausnützung von Kombinationen dieser Nahrungsmittel berechnet. Bei Kombination von Fettgrieben mit Kartoffeln zeigten die Werte für organische Substanz, Calorien, N und Zellmembran im Kot weitgehende Übereinstimmung mit den theoretisch errechneten, nur waren die Werte für N und Zellmembran ein wenig gesteigert. Bei Verabfolgung von Fettgrieben mit Brot war die Zellmembranverdauung wesentlich besser, als erwartet werden konnte. Dies bedingte eine Abnahme der Stoffwechselprodd. überhaupt. Bei Aufnahme von Fettgrieben mit Fleisch bestand völlige Übereinstimmung zwischen theoretischer Berechnung und der Beobachtung. Bei Kombination von Brot, Kartoffeln und Fleisch war die Resorption besser als zu erwarten war, was zunächst mit der besseren Verdauung der Zellmembran zusammenhängt. Ähnlich günstig verlief die Kombination von Brot, Kartoffeln und Fettgrieben. Die Kombination von Kartoffeln, Fettgrieben, Fleisch und Brot war hinsichtlich der organischen Kotsubstanz und der Calorien ctwas günstiger als die theoretische Ableitung; die N-Ausscheidung war nur ein wenig höher als die theoretische Berechnung. Bei Mischung animalischer Nahrungsmittel läßt sich die Verdaulichkeit des Gemisches annähernd aus der Verdaulichkeit der Bestandteile ermitteln. Weniger genau ist die Berechnung bei Mischung von animalischen und vegetabilischen Nabrungsmitteln; sie ergibt sich annähernd aus den additiven Größen der Komponenten. Bei Gemengen vegetabilischer Herkunft sind die gefundenen Werte günstiger, als aus den Komponenten selbst errechnet wurde. Wir besitzen kein einwandfreies Verf., rein rechnerisch für Mischungen die Verdauungsgrößen anzugeben. Freie Nahrungsstoffe wie Fett oder Zucker sind in Nahrungsgemischen manchmal völlig resorbierbar, ohne die übrigen Bestandteile der Mischung zu beeinflussen. Halbverdauliche Zusätze, wie Zellmembran, bedingen fast stets Zunahme der Stoffwechselprodd. im Darm. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. 1918. 135-182.)

Max Rubner, Die Verdaulichkeit der Vegetabilien. Bei der Beurteilung der Verdaulichkeit der Vegetabilien stellt Vf. die gesonderte Best. des Zellmembrangehalts in den Vordergrund. Unter den Wurzelgewächsen bildet die Kartoffel mit 5,59% Zellmembran in der Trockensubstanz eine Ausnahme. Schwarzwurzel hat 12,52%, Kohlrübe 22,19%, Meerretisch 26,37%, Mohrrübe 26,51%. In 100 Teilen Zellmembran findet sich bei den Wurzelgewächsen für Cellulose der Mittelwert 47,72%, für Pentosan 23,32%, für Restsubstanz 28,96%. Blattgemüse enthalten zum Teil mehr Zellmembran als Wurzelgewächse, etwa Wirsing 29,01%, Kopfsalat 29,73%, Blumenkohl 32,61%. Als Mittelwert bei Blattgemüsen steht für Cellulose 43,58%, für Pentosan 20,71%, für Restsubstanz 35,71%. Unter den

Obstarten steht Haselnußkern mit dem niedrigsten Zellmembrangehalt von 6,38%,; es folgen Apfel feinster Sorte mit 7,91%, mittlerer Sorte mit 11,75% bis zu den Birnen mit 24,35%. Mittelwerte sind für Cellulose 32,47, für Pentosan 33,77%, für Restsubstanz 33,76%. Der Zellmembrangebalt von Weizen und Roggen im ganzen beträgt 8,110/0, von Kleie allein 67,140/0, vom feinstem Mehl 2,660/0, von Roggenkeimling 7,98%. Die drei Komponenten der Zellmembran, Cellulose, Pentosane und Restsubstanz stehen in keinem bestimmten Verhältnis zueinander und zur Zellmembran selbst. Daher ist die bisher übliche Rohfaserbest, kein Maß für die Menge der Zellmembran, weil ja die Rohfaserbest. fast ausschließlich Cellulose berücksichtigt. Da aber die Zellmembran nach Vfs. Unterss. ein integrierender Bestandteil der pflanzlichen Kost ist, gebietet sich von selbst eine Errechnung der Komponenten der Zellmembran im Ausnützungsvers. Am Hunde mit der konstanten Tagesration von 1000 g Fleisch wurde gezeigt, daß bei einem Nahrungsbedarf von ca. 1000 Calorien pro Tag 336 Calorien in Zellmembran verzehrt werden konnten. Die größte Menge resorbierten Materials pro Tag betrug 29,1 g == 128 Calorien oder 11-13% vom Gesamtumsatz des Tieres. Der Resorption nach stellt die Zellmembran somit ein minderwertiges Prod. dar. Sichergestellt hat übrigens Vf. die sonst bestrittene Verdauung der Cellulose durch den Hund. Sie ist aber der weniger gut verdauliche Teil der Zellmembran. Als Mittelwerte der Verdaulichkeit nennt Vf. für Zellmembran 44,32%, für Cellulose 33,99%, für Pentosan 48,11%, für Restsubstanz 54,69%. Im Stoffwechsel des Fleischessers macht sich die Zufuhr von Zellmembran bemerkbar durch Steigerung der Stoffwechselprodd. Dadurch kann also der Nährwert einer an sich schwer verdaulichen Zellmembran eingeschränkt werden. Keine Zellmembranart kommt beim Hunde voll als Nahrungsmittel zur Wirksamkeit. In Verss. am Menschen fand Vf. bei ausschließlich vegetabilischer Kost und einem Verbrauch von 2800 Calorien als maximalen Wert der Zellmembranzufuhr 415 Calorien, ca. 14,8% aller Calorien. Diese Aufnahme bleibt wesentlich hinter dem zurück, was der Hund bei stärkster Inanspruchnahme vertragen konnte. Die Resorption der Cellulose war beim Menschen gering, höchstens 5,3% der Gesamtnahrung. Dem Hunde gegenüber aber zeigt der Mensch eine günstigere Celluloseresorption. Bzgl. der Ausnutzung der Pentosane findet Vf. die beste Resorption bei Gemüse und Obst, eine weniger gute bei Brot, im verfälschten Brot eine noch geringere. Die Restsubstanz enthält als wesentlichen Bestandteil Lignin, das zu etwa 60% verdaut wird. Gemessen an den Verdauungsprodd. baben die Vegetabilien eine sehr ungleiche Wrkg. auf den Darm. Unter den günstigsten Verhältnissen hat man bei feinem Weizenmehl mit 3,8% Calorien in den Stoffwechselprodd. zu rechnen. Bei Obst und Gemüse steigen diese Werte bis zu 42,6% (Wirsing). Relativ sehr hoch ist bei der vegetabilischen Kost der N. Verlust im Kot. Am günstigsten verhält sich feinstes Weizenmehl mit 6,10% N-Verlust, Wirsing hat 25,30, Weizen 95% ig. Ausmahlung 30,47, Roggen 94% ig. Ausmahlung 39,30, Mohrrüben 38,90, Kohlrüben 65,10, Apfel 131,60% N-Verlust. Bei Apfeln findet man also im Kot weit mehr N, als überhaupt in der Zufuhr vorhanden war. Berechnet man die Resorption des Proteins in % der Zufuhr, so steht die Verdaulichkeit des Wirsings obenan. Aber der hohe Nutzen des gut resorbierbaren Proteins wird hier wieder durch den starken Verlust an Stoffwechsel-N ausgeglichen. Ähplich verhält es sich mit Mohrrüben. Zu den best resorbierten Cerealien gebört Weizen; Gerste steht zwischen ihm und Roggen. (Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-RUBNER). Physiol. Abt. 1918. 53-134.) LEWIN.

Tullio Gayda, Calorimetrische Untersuchungen. III. Mitteilung. Die Wärmetönung bei der Blutgerinnung. Unterss. mittels des Differentialcalorimeters (vgl. Arch. di fisiol. 19. 1; C. 1922. II. 63) zeigen, daß weder die Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin noch der Gerinnungsprozeß selbst mit meßbarer Wärmetönung

verbunden ist. (Arch. di fisiol. 19. 255—59. 1921. Turin, Physiol. Lab. der Univ.; Ber. ges. Physiol. 11. 503. Ref. Laquer.)

SPIEGEL.

Tullio Gayda, Calorimetrische Untersuchungen. V. Mitteilung. Die Wärmeproduktion bei mit Thyreoidea und Thymus gefütterten Kaulquappen. (Vgl. vorst. Ref.)
Thyreoideafütterung bedingte Steigerung der Wärmeproduktion, bei 15° um ca. 15°/0,
bei 22,5° um ca. 45°/0, Thymusfütterung nur ganz unbedeutende. Jene kann durch
die stoffwechselsteigernde Wrkg. der Schilddrüse ausreichend begründet werden,
ohne spezifischen Einfluß auf Metamorphose und Wachstum annehmen zu müssen.
(Arch. di fisiol. 19. 267—85. 1921. Turin, Physiol. Lab. der Univ.; Ber. ges. Physiol.
11. 496—97. Ref. LAQUER.)

H. Staub, Phosphatwirkung am Herzen. Es wurde die Wrkg. von Phosphaten auf das gesunde, das insuffiziente und das vergiftete Herz untersucht und hierbei festgestellt, daß in ihrer Tätigkeit geschädigte Herzen durch Phosphat-Ionen wieder suffizient werden. Bei Herzkranken zeigten intravenöse Injektionen von 2% ig. Na₁HPO₄-Lsg. sowie einer Phosphatmischung von 3,8 g NaH₂PO₄(H₂O), 27 g Na₂HPO₄(12H₂O) ad 1000 g W. günstige Wrkg. Die Wrkg. anderer Herzmittel (Chinidin, Digitalis, Scilla) wurde durch Kombinationen mit Phosphat verstärkt. (Biochem. Ztschr. 127. 255—74. 28/2. Basel, Physiol.-chem. Anst. und Med. Klin. d. Univ.)

Emil Starkenstein, Die Bedeutung des Kalks für den Organismus. Zusammenfassende Darst. der hauptsächlichsten Aufgaben des Ca im Organismus. Eine besondere Bedeutung kommt bei den Fällen, in denen eine Ca-Darreichung zweckmäßig erscheint, dem CaCl₂ zu, weil es auch im Organismus ionisiert bleibt. (Umschau 26. 209—11. 2/4.)

K. Dresel und M. Jakobovits, Untersuchungen über die theoretischen Grundlagen und die Indikationen der Calciumtherapie. Vff. berichten über Unterss., die Aufschluß über die Änderungen in der Erregbarkeit des vegetativen Nervensystems unter dem Einfluß von Ca-Injektionen geben sollten. Die Verss., die mittels der von Dresel angegebenen Adrenalinblutdruckkurven ausgeführt wurden, ergaben, daß die akute Wrkg. der Ca-Injektionen in einer vermutlich peripher bedingten verstärkten Rk. auf sympathische Reize besteht. Dagegen ist die Dauerwrkg. der Ca-Injektionen durch eine zentral bedingte bessere Regulierung der vegetativen Funktionen gekennzeichnet, die sich darin ausdrückt, daß das Gleichgewicht zwischen sympathischen und parasympathischen Funktionen leichter aufrecht erhalten werden kann. (Klin. Wehschr. 1. 721—22. 8/4. Berlin, II. Med. Univ.-Klin. d. Charité.) Bo.

Francesco Spirito, Wirkung der Chininsalze auf den überlebenden menschlichen Uterus. An Streifenpräparaten aus frisch exstirpierten menschlichen Uteri wird festgestellt, daß Chininum muriaticum in einer Konzentration von 1:40000 bis 1:50000 den Tonus steigert, in stärkerer Konz., 1:5000 bis 1:10000, den Tonus vermindert. Die Tonussteigerung tritt auch beim nicht graviden Uterus ein, die Tonusverminderung läßt sich weder durch Pilocarpin noch durch BaCl, beheben. (Rass. internas. di clin. e terap. 2. 395—411. 1921. Napoli, Univ.)

H. de Jong, Über Bulbocapnin-Katalepsic. Nach Einspritzung von Bulbocapnin, einem Alkaloid aus Corydalis cava, entsteht eine starke Bewegungshemmung, wobei das Tier in der Stellung verharrt, die man seinem Körper gibt. Vf. ist im Gegensatz zu anderen Autoren der Ansicht, daß es sich nicht um einen typischen kataleptischen Zustand handelt. Der durch Bulbocapnin erzeugte Zustand erinnert zwar an Katalepsie, stimmt aber in seinen Eigenschaften nicht mit psychotischer und hypnotischer Katalepsie überein. Er schlägt vor, von einem kataleptoiden Zustand zu sprechen. (Klin. Wchschr. 1. 684—85. 1/4. Amsterdam, Pharmakol. Lab. und neurolog. Klin. d. Univ.)

W.-H. Howell, Über die photodynamische Wirkung des Hämatoporphyrins auf das Fibrinogen. Fibrinogen, in Mischung mit Hämatoporphyrin belichtet, verliert seine Gerinnbarkeit durch Thrombin oder durch Erhitzen wie auch durch Dialyse. Eosin wirkt ähnlich. Pseudoglobulin wird nicht verändert. Unreines Fibrinogen wird weniger beeinflußt (Schutzwrkg. der anderen Proteine). Am stärksten wirkt Licht von 4870—5700 μμ. Ultraviolettes Licht wirkt erst von über 3000 μμ an. (Arch. internat. de physiol. 18. 269—76. 1921. Baltimore, Johns Hopkins Univ.; Ber. ges. Physiol. 11. 402. Ref. JACOBY.)

Benjamin Masurovsky, Eine Untersuchung über die Einwirkung von Kürbissamen auf die Nitrenausscheidung. Da das analytische Material der früheren Unters. (vgl. Journ. Agricult. Research 21. 523; C. 1921. III. 1142) dem Vf. nicht ausreichend erschien, wurden diese Unterss. in erweitertem Umfang wieder aufgenommen. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse bestätigen die der früheren Unters. (Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 39—43. März [4/2.*] Columbia Univ.) Berju.

W.-D. Halliburton und D.-H. de Souza, Die Wirkung des Sekretins. Bei 100° aus Darmschleimhaut hergestellte Extrakte wirken stärker safttreibend als bei Körpertemp. gewonnene, wohl wegen geringerer Verunreinigung mit Eiweißresten. — Die Wirksamkeit von HCl-Extrakten aus Spinat war unbedeutend, Haupteffekt war deutliche Blutdrucksenkung. — Auch bei Injektion von Sekretinlsg. in die Pfortader wird Pankreassekretion ausgelöst, aber geringer als bei Einspritzung in die Jugularis. (Arch. internat. de physiol. 18. 231—41. 1921. London, Kings coll.; Ber. ges. Physiol. 11. 390. Ref. SCHEUNERT.)

Giulio Bellini, Therapeutische Wirkungen des Bromcoleols bei Epilepsie und epileptischen Psychosen. Das Seronosche Präparat, Doppeloleat von Br und Cholesterin, wird stets gut vertragen und ohne Erzeugung von Haut- oder Nierenaffektionen ausgeschieden. Mit sicherer Br-Wrkg. vereinigt es regenerierende auf das Blut, die dem Cholesterin zugeschrieben wird. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 21. 16—27. Januar-Februar 1922. [30/10. 1921.] Collegno-Torino, Regio Manicomio.)

Giulio Chiavarelli, Die Cuprojodase in der Behandlung der chirurgischen Tuberkulose. Vf. hat das von Serono hergestellte Mittel in intramuskulären Injektionen zur Unterstützung der Sonnen- und Nährkur verwendet und berichtet unter Anführung der Einzelbeobachtungen über recht befriedigende Erfolge. Hervorgehoben wird a. a. die mikrobicide Wrkg., auf Eitererreger. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 21. 1—15. Januar—Februar. Anzio, Sanat. Marittimo.) Spiegel.

Paolo Vitali, Die endotrachealen Injektionen von Cuprojodase Serono bei der Lungentuberkulose. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat in einigen Fällen recht ermutigende Ergebnisse erreicht. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 21. 28—30. Januar—Februar, Parma, Univ.)

Francesco Bergolli, Die "Peptopankreasi Serono" bei der Behandlung der Verdauungsstörungen. Das Präparat ist besonders nützlich bei allen Störungen mit Hypofunktion, Hypo- und Apepsien, ferner günstig bei Avitaminosen und Disavitaminosen und bei der Schwächedyspepsie der Lungentuberkulose. Auch bei der subakuten Gastroenteritis nährender Frauen gibt es verlockende Erfolge. (Avvenire sanitario 15. Nr. 38. 29/9. 1921; Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 21. 31—36. Januar—Februar.)

Hans Friedenthal, Über neuere Mittel zur Förderung des Haarwuchses auf der Grundlage der physiologischen Betrachtung des Wachstums. Vf. erkennt zwar die Wirksamkeit stomachaler Zufuhr von Humagsolan auf die Stärke des Haarwachstums an, fürchtet aber dadurch Hypertrichosis an unerwünschten Stellen, außerdem Schädigung durch die vermehrte Cystinzufuhr, befürwortet deshalb lokale

Anwendung fermentativ aufgeschlossener Hornsubstanz nach WEIDNER. Das Mittel ist eine Lsg., alkal. und baktericid, seine Wrkg. besteht vor allem in der Erzeugung vermehrter Durchblutung der haarverdünnten Stellen und dadurch vermehrten Zellwachstums sowie suggestiver Wrkg. durch das dauernde Gefühl, daß an der behandelten Stelle etwas vor sich geht. (Dermatol. Wchschr. 73. 1281-85. 1921; Ber. ges. Physiol. 11. 560. Ref. PINKUS.) SPIEGEL.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Gustav Embden und Heinz Lawaczeck, Über die Bildung anorganischer Phosphorsäure bei der Kontraktion des Froschmuskels. Ausführlichere Darst. von Unterss, über deren wesentlichste Ergebnisse bereits früher (Klin. Wchschr. 1. 23.; C. 1922. I. 775) berichtet wurde. (Biochem. Ztschr. 127. 181-99. 28/2. Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiol. d. Univ.) BORINSKI.

Leonard Findlay, D. Noël Paton und J. S. Sharpe, Untersuchungen über den Stoffwechsel bei Rachitis. Die Veränderungen der Knochen bei Verfütterung Ca-armer Nahrung sind von der Art der Osteoporose, nicht der wahren Rachitis. Die Ausnutzung des Ca geht bei n. Kindern im allgemeinen der Größe der Ca-Zufuhr parallel, bei rachitischen nicht ganz so scharf. Hier finden sich Fälle, bei denen Ausnutzung und Retention des Ca geringer ist als in der Norm (progrediente), aber auch solche, vor allem bei längerer Dauer der Krankheit, wo sie größer ist (Reparation?). (Quart. journ. of med. 14. 352-97. 1921. Glasgow, Univ., Inst. of Physiol; Roy. Hosp. f. sick children; Ber. ges. Physiol. 11. 388-89. Ref. ARON.) SPIEGEL.

Hans Mautner und Ernst P. Pick, Über die durch Shockgifte erzeugten Zirkulationsstörungen. II. Das Verhalten der überlebenden Leber. Vff. haben bereits früher (Münch. med. Wchschr. 62. 1141; C. 1915. II. 856) festgestellt, daß die Wrkg. der Shockgifte im wesentlichen durch das Verh. der Leber bedingt wird. Die vorliegenden Unterss. ergaben, daß die Carnivorenleber bei Durchströmung mit Shockgiften, wie Wittepepton und Histamin, oder in der anaphylaktischen Rk. mit einer Sperrung der Abflußwege in den Lebervenen antwortet, während der Zufluß von den Portalvenen aus unverändert bleibt; infolgedessen schwillt die Leber stark an. Die überlebende Leber des Pflanzenfressers ist gegen diese Einww. unempfindlich, der Zufluß und der Abfluß bleiben in gleicher Weise wie das Lebervol. unverändert. Auch bei anderen Giften, wie Adrenalin und BaCl, zeigt sich zwischen der überlebenden Leber, der Fleischfresser und der Pflanzenfresser ein wichtiger Unterschied, indem die erstere infolge der Kontraktion des ganzen Gefäßgebietes kleiner wird, wobei Zu- und Abfluß gleichsinnig gehemmt werden, während die letztere keine wesentlichen Größenveränderungen oder Störungen im Zu- und Abfluß aufweist. Die Fähigkeit der Leber, auf Pharmaca mit einem Gefäßkrampf zu reagieren. scheint in der Reihe Hund, Katze, Affe, Kaninchen, Meerschweinchen abzunehmen. (Biochem. Ztschr. 127. 72-93. 28/2. Wien, Pharmakol. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

M. B. Schmidt, Über die Stoffwechselvorgänge bei akuter, gelber Leberatrophie. Aus der Literatur u. eigenen Befunden schließt Vf., daß in der atrophierten Leber die an der B. von Harnsäure beteiligten Enyme trotz des Zelltodes erhalten geblieben sind. Von den einzelnen Beobachtungen ist die B. von Leucin, nicht von Tyrosin in der Leber nach der Sektion und das V. von Cholesterin in der aus einer Nierenpapille austretenden öligen Fl. hervorzuheben. Dieses fand sich auch im Harn und in übernormalem Grade im Blute. (Beitr. z. pathol. Anat. u. z. allg. Pathol. 69. 222-23. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 389. Ref. LEPEHNE.)

Margaret Reed Lewis, Über die Bedeutung der Dextrose für den Nährboden der Gewebskulturen. Bei Fehlen von Dextrose im Nährboden von Gewebskulturen beobachtete Vf. eine abnorme Vacuolisierung der Zellen und schließlichen Tod derselben, selbst bei Vorhaudensein reichlichen Proteinmaterials. Zusatz von 0,5 bis 1% Dextrose verzögert die B. der Vacuolen und verlängert das Leben der Kultur. Mit Zusatz von 2—5% Dextrose läßt sich die Vacuolisierung vollständig verhindern. Bei so hoher Dextrosekonz. wird die Kultur aber durch eine zu hohe [H] geschädigt. (Journ. Exp. Med. 35. 317—22. 1/3. 1922. [11/10. 1921.] Washington, Carnegue-Inst., Baltimore, Johns Hopkins Med. School.)

Robert Gesell, Charles S. Capp und Frederick S. Foote, Über die Beziehung der Blutmenge zur Ernährung der Gewebe. I. Die Wirkungen der Blutentziehung und intravenösen Injektionen von Gummisalzlösungen auf die Wirkung der Anwendung einer Mischung von Kohlendioxyd und Zimmerluft und von Zimmerluft allein. Aderlässe veranlassen verminderte Fähigkeit zur Atmung einer abgeschlossenen, aus O. und CO. bestehenden Atmosphäre, indem sich CO. dauernd ansammelt, wie auch von Luft mit 5% CO., Injektion von Gummisalzlsg. beseitigt die Erscheinung fast völlig. Bei Atmung O.-armer Luft konnte eine Wrkg. der Blutentziehung nicht festgestellt werden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 54—55. 1921. Berkeley, Univ. of California; Ber. ges. Physiol. 11. 398. Ref. Loewy.)

Robert Gesell, Über die Beziehung der Blutmenge sur Ernährung der Gewebe. II. Die Wirkungen der Blutentziehung und folgender Injektionen von Gummisalzlösung auf die Blutstrommenge, die den Skelettmuskel des Hundes passiert. III. Die Wirkung der Hämorrhagie und folgender Injektionen von Gummisalzlösung auf die Reaktion des Hundesartorius auf schnellen elektrischen Anreiz. (I. vgl. GESELL, CAPP u. FOOTE, Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 54; vorst. Ref.) Die den Sartorius des Hundes durchströmende Blutmenge nahm bei einzelnen Tieren deutlich ab, wenn der Blutverlust 1% des Körpergewichtes ausmachte. Folgende Injektion von Gummisalzlsg. steigerte sie wieder, entsprechend der injizierten Menge. Dasselbe gilt für bei solcher Blutentziehung beobachtete Verminderung der Kontraktionsdauer auf elektrische Reizung. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 56. 1921. Berkeley, Univ. of California; Ber. ges. Physiol. 11. 398—99. Ref. LOEWY.)

Robert Gesell, Charles S. Capp und Frederick S. Foote, Über die Beziehung der Blutmenge zur Ernährung der Gewebe. IV. Die Wirkung der Blutentziehung und folgender Injektion von Gummisalzlösung auf den Gesamtsauerstoffverbrauch. (II. und III. vgl. GESELL, Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 56; vorst. Ref.) Die Blutentziehungen beschränken den O₃-Verbrauch um so mehr, je beträchtlicher sie sind. Einspritzung von Gummisalzlag, unmittelbar nach der Blutentziehung, so daß das ursprüngliche Blutvol. wieder hergestellt wird, steigert den O₃-Verbrauch für kurze Zeit (O₃-Hunger während der Entziehungsperiode). (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 7. 1921. Berkeley, Univ. of California; Ber. ges. Physiol. 11. 399. Ref. LOEWY.)

P. Nolf, Die Gerinnungswirkung des Chloroforms auf das Vogelplasma. (Vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 7. 71; C. 1921. III. 1177.) Ähnlich wie Chlf. wirken auch Ä., primärer Butylalkohol, Amylalkohol, Diäthylaceton u. a. — Im Phosphatplasma läßt sich Fibrinogen durch Chlf. nur unter besonderen Bedingungen in Fibrin umwandeln. Die Erscheinungen werden sehr durch die gerinnungshemmenden Substanzen beeinflußt, die zunächst allmählich verschwinden, dann allmählich wieder auftreten. Wirksames Prinzip des durch Chlf. beeinflußten Phosphatplasmas ist jedenfalls das Thrombin. — Die Gerinnsel des Chloroformplasmas unterliegen sehr energisch der Autolyse. Diese Fibrinolyse, eine proteolytische Wrkg. des Thrombins auf Fibrinogen, wird gehemmt durch eine aus der

Leber stammende eiweißartige Substanz, "Antithrombolysin", die Vf. für identisch mit dem Antitrypsin des Blutes hält. Von der Zerstörung dieser Substanz hängt der Verlauf der Fibrinolyse sehr ab. In Oxalatplasma löst sich das Chloroformgerinnsel schneller als in Normalplasma. Das Serum aus Chloroformplasma mit Oxalatzusatz unterscheidet sich von dem entsprechenden Serum ohne diesen Zusatz durch geringeren Thrombingehalt, durch einen größeren Gehalt an Antithrombolysin und vielleicht auch durch eine Thrombozymreserve. Auch die Autolyse des Chloroformphosphatplasmas ist durch das Eingreifen der gerinnungshemmenden Faktoren und des Thrombins zu erklären und wird zeitlich verfolgt. Die Chloroformwrkg. auf die Gerinnung ist nur durch energische Einw. auf die Thrombinbildung zu erklären. (Arch. internat. de physiol. 16. 374—447. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 503—4. Ref. Jacoby.)

J. Arthur Buchanan und Edith T. Higley, Die Beziehungen von Blutgruppen zu Krankheiten. Weder maligne Tumoren noch sonst irgendwelche Krankheiten des Blutes oder der Organe üben einen deutlichen Einfluß auf die (durch Isoagglutination differenzierbaren) Blutgruppen, von denen nach der Einteilung von Moss unter Berücksichtigung der Nationalität gefunden wurden: I. 3,33%, II. 40,45%, III. 9,09%, IV. 46,85%. (Brit. journ. of exp. pathol. 2. 247—55. 1921. Rochester [Minnesota], Mayo found.; Ber. ges Physiol. 11. 547. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Brösamlen, Die Adrenalinhyperglykämie. 1 mg subcutan injiziertes Adrenalin ruft beim gesunden Menschen eine Erhöhung des Blutzuckerspiegels um durchschnittlich 0.058°/₀ hervor. Die Hyperglykämie beginnt schon nach 10 Minuten, ist am deutlichsten nach 20 Minuten, erreicht den Höhepunkt in, etwa 1 Stde. und geht nach 2—3 Stdn. in eine leichte Hypoglykämie über, um dann die n. Werte wieder zu erreichen. Sie geht weder dem Blutdruck noch den subjektiven Erscheinungen parallel. Die Adrenalinglykosurie tritt gegenüber der Hyperglykämie stark zurück, war in 35 Fällen nur 4 mal zu beobachten. Das Ansteigen der Blutzuckerwerte ist bei Basedow höher (0,073°/₀); jedoch zeigen leichte Thyreotoxikosen dies nicht. Beim Myxödem ist die Erhöhung wesentlich geringer. Beim Diabetes mellitus zeigt die Adrenalinhyperglykämie kein einheitliches Verh. Vielleicht gestattet die Adrenalinblutzuckerkurve eine Trennung in pankreatogene und vorwiegend neurogene Form. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 137. 299—310. 1921. Tübingen, Med. Klin.; Nervenklin.; Ber. ges. Physiol. 11. 510. Bef. Hesz.)

Bechhold, Eine neuentdeckte Eigenschaft dts Blutes. Von Fahraeus ist beobachtet worden, daß rote Blutkörperchen von Schwangeren, sowie gewissen Kranken
gegenüber den roten Blutkörperchen von Gesunden eine beschleunigte Senkungsgeschwindigkeit besitzen. Das Phänomen ist identisch mit der schon den Ärzten
des Altertums unter dem Namen Crusta sanguinis bekannten Erscheinung. Die
Sekungsgeschwindigkeit geht parallel mit der Agglutinierbarkeit und ist durch diese
bedingt. Die wesentlichste Rolle spielt hierbei das Fibrin, während das Globulin
einen weniger wichtigen Faktor darstellt. BECHHOLD u. REINER haben gefunden,
daß die im Harn von Gesunden und Kranken vorkommenden Stalagmone gleichfalls
die Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen stark beeinflussen. (Umschau 26. 177-82. 19/3.)

Rudolf Mayer, Calciumbestimmungen im Serum Gesunder, Rachitischer und Spasmophiler, sowie nach Adrenalinvorbehandlung. Der Gebalt des Serums an Ca zeigte sich bei gesunden Säuglingen und Kindern von 4—10 Jahren recht konstant und annähernd gleich dem des Erwachsenen; von der Nahrungsaufnahme wurde er nicht beeinflußt. Bei akuten Fällen von Rachitis fanden sich n. bis wesentlich erhöhte Werte (Stauung im Blute, vielleicht auch Ausschwemmung aus bereits verkalktem Knochengewebe), bei täglicher Bestrahlung mit Höhensonne sehr schnell

auf subn. Werte sinkend (gesteigerter Ca-Ansatz), um sich weiterhin den n. Werten zu nähern und diese schließlich zu erreichen. Ca-Therapie ist daher auch neben Höhensonnenbehandlung angebracht. — Ein Zusammenhang zwischen Gesamtserum-Ca und positivem Facialisphänomen besteht nicht. (Arch. f. Kinderheilk. 70. 170-84. 1921. Freiburg i. B., Univ.-Kinderklin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 404. Ref. Aron.)

B. Kramer, F. F. Tisdall und J. Howland, Beobachtungen über Kindertetanie. Im Serum tetanischer Kinder fanden Vff. in 10 Fällen Na n., K um 25%, erhöht, Ca in einer noch größeren Zahl von Fällen um rund 50%, erniedrigt, anorganische Phosphate mit leichter Tendenz zur Erhöhung. (Amer. Journ. of dis. of childr. 22. 431—37. 1921. Baltimore, Johns Hopkins Univ.; Ber. ges. Physiol. 11. 404. Ref. FREUDENBERG.)

Frank Maltaner und Elisabeth Johnston, Beobachtungen über die agglutinierende und hämolytische Wirkung von Kalbsserum auf Hammelsellen. Die von Vff. zufällig gefundene agglutinierende und zuweilen auch lösende Wrkg. von Kalbsserum auf Hammelerythrocyten hat sich als Wrkg. der Blutplättchen (Cytozym) auf die anderen im Kalbsserum nach Hoppe vorhandenen Elemente der Gerinnung erwiesen, wodurch ein sekundäres Cosgulum erzeugt wird. (Journ. of immunol. 6. 271—79. 1921. Albany, New York State Dep. of Health; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 439. Ref. DOERE.)

- S. Masaki, Über den Mechanismus der Cholerainfektion und der Choleraschutzimpfung auf oralem Wege. Verss. mit Choleravibrionen am Meerschweinchen ergaben, daß sowohl bei intraperitonealer wie bei intracutaner Einführung der Vibrionen diese vorzugsweise ihren Weg zur Darmschleimhaut nehmen. Es besteht also im Sinne von Besbedka ein elektives Verb. der Darmschleimhaut zu Choleravibrionen. Nach oraler-Verabfolgung von Vibrionen reagieren die Tiere in keiner Weise, wohl aber nach voraufgegangener Sensibilisierung durch Galle. Ein so behandeltes Kaninchen bildet nach Zufuhr von Choleravibrionen per os Antikörper, vor allem Agglutinine, und zwar sowohl nach Zufuhr lebender wie abgetöteter Vibrionen. Das Serum solcher Tiere enthält aber keine Schutzstoffe. Trotzdem besteht wahre Choleraimmunität, die aber, wie bei Dysenterie und Typhus, als lokale intestinale Immunität zu bezeichnen ist. (C. r. soc. de biologie 86. 532 bis 534. 11/3. Paris, Inst. Pasteur.)
- T. Addis und D. R. Drury, Die Bedingungen, unter denen das Verhältnis zwischen dem Harnstoffgehalt des Harns und dem des Blutes konstant bleibt. Nach der Verabreichung von Harnstoff und größeren Wassermengen tritt ein gleichmäßiger Zustand ein, sobald das Maximum der Harnstoffkonz. im Blut überschritten ist. Nahrungsaufnahme, Erregung und andere Faktoren bringen indessen deutliche Veränderungen hervor. Der Schluß von van Slyke, Austin und Stillman, daß sich bei gleicher Harnstoffkonz. im Blut die Ausscheidung proportional der Quadratwurzel des Harnvolums ändert, konnte nicht bestätigt werden. Unter den oben genannten Bedingungen ändert sich der Betrag der Ausscheidung proportional dem Gehalt des Blutes, wenn dieser von 180 auf 20 mg herabgeht. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 38. 1921. San Francisco, Stanford Univ. med. school.)

Frederick M. Allen und Mary B. Wishart, Experimentelle Untersuchungen über Diabetes: II. Serie. Die innere Pankreasfunktion in Beziehung zu Körpermasse und Stoffwechsel. III. Die Wirkungen von Muskelarbeit. (II. und IV. vgl. ALLEN, Amer. Journ. of the med. seiences 161. 16. 350; C. 1921. III. 743. 1178.) Läßt man n. Hunde in der Trabbahn laufen, so steigt der Blutzucker und die Assimilationsgrenze für Traubenzucker. Beim leichten Diabetes erniedrigt Muskel-

tätigkeit Blutzucker und Glykosurie. Mit zunehmender Schwere des Diabetes geht diese Wrkg. der Muskeltätigkeit verloren, bei Tieren mit totalem Pankreasdiabetes kommt es sogar zum Ansteigen der Glykosurie. (Amer. Journ. of the med. sciences 161. 165—93. 1921. New York, Hosp. of the ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) LESSER.**

F. Bottazzi, Untersuchungen über die "hintere Speicheldrüse" von Octopus macropus. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. I. 32; C. 1921. I. 1012.) Der Saft der Drüse ist im Vergleich zum Tierblut oder zum Seewasser kaum hypotonisch; unter Toluol treten in ihm nach einiger Zeit Tyrosinkrystalle auf. Außer dem von Henze gefundenen p-Oxyphenyläthylamin ist wahrscheinlich noch eine andere Base (β-Imidazolyläthylamin?) darin vorhanden. Das Gift ist wohl ein Gemisch von Tyramin und Histamin. — Die Drüsenzellen lassen sich nicht vital färben, nehmen auch keinen Zucker auf, wohl aber Ferrocyanide und NaCNS. — An das Seewasser sind die Drüsen am besten angepaßt, doch bleiben sie auch lange reizbar, wenn jenem die gleiche Menge 35% Saccharoselsg. zugefügt wird. HCl schädigt stärker als NaOH, hypertonisches Seewasser mehr als hypotonisches. (Arch. internat. de physiol. 18. 313—31. 1921. Neapel, Zool. Stat.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 466—67. Ref. MAYER.)

Georges Blanc, J. Caminopetros und C. Melanidi, Experimentelle Untersuchungen über Speichelvirus. Im Anschluß an die Unterss. Levaditis und seiner Mitarbeiter (vgl. C. r. soc. de biologie 85. 287. 345; C. 1921. III. 1438) haben Vff. aus dem Speichel gesunder Individuen ein Virus isoliert, das ausschließlich keratogen, zuweilen aber auch ein Virus, das keratogen und encephalitogen wirkte. Das Gift findet sich auch im Speichel von Hunden, Pferden und Ratten. Das streng keratogen wirkende Virus erzeugt auf der Hornhaut des Kaninchens eine Keratitis, führt aber zu keiner Allgemeininfektion und zu keiner Encephalitis. Durch Hornhautpassagen verschwindet es bald. Eine Immunität gegen Encephalitisvirus oder gegen Herpes erzeugt es nicht. (C. r. soc. de biologie 86. 557—9. 11/3· [20/1.*] Athen, Inst. PASTEUR.)

6. Agrikulturchemie.

Densch, Zur Kohlensäurefrage. Im Gegensatz zu Bornemann (vgl. Dtsch. landw. Presse 47. 1.; C. 1921. I. 194) ist Vf. der Ansicht, daß die geringere oder stärkere Kohlensäureaufnahme, bei sonst günstig gestalteten Faktoren, lediglich von der Lichtintensität abbängig ist. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A.] 1. 32—39. Landsberg a. W. Inst. f. Bodenkunde und Pflanzenernährung.) Berju.

Arnd, Über die bakteriologischen Vorgänge im Moorboden mit Rücksicht auf die Stickstoffdüngung und Kalkwirkung. Vf. gibt einen Überblick über die von ihm bisher zur Erklärung der schädlichen Wrkg. zu starker Kalkungen auf Hochmoor ausgeführten Arbeiten. (Mitt. d. Ver. zur Ford. d. Moork. 49. 315. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ztechr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A.] 1. 47. Ref. DENSCH.) BERJU.

Deutsche Hanfbau-Gesellschaft m. b. H., Anbau und Düngung von Hanf. Angaben über Bodenarten, welche sich für den Hanfbau eignen oder hierfür ungeeignet sind, und über sachgemäße Düngung des Hanfes. (Deutsche Hanfbau-Gesellschaft. Landsberg (Warthe); ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 47. Ref. LEMMERMANN.)

BERJU.

H. v. Feilitzen, Über den Einsluß der Kalkung auf kalkarmem Torfboden auf den Verlust der Pslanzennährstoffe durch Auswaschen durch die Drainwässer. Sowohl bei Acker- als auch Wiesenmoorland hatte eine n. Kalkdüngung von 3000 kg Ca(OH), je ha im Verein mit einer n. Düngung mit Kunstdünger im Verlauf von 5 Jahren keinen nennenswerten Verlust an Pflanzennährstoffen zur Folge. Die Verluste an K₂O und an N. waren im Gegenteil bei den ungekalkten Parzellen größer

als bei den gekalkten. (Svenska Moßkulturföreningens Tidskrift 1921. 189; Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A.] 1. 46. Ref. HUNNIUS.)

BERJU.

F. Tschirikow und O. Sokolowa, Die Zugänglichkeit der in Wasser unlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate für die Zerealien. Bericht über Unters. über die Assimilierbarkeit der zurückgegangenen P₂O₅ der aus Phosphoriten hergestellten Superphosphate. ("Bericht über Verss. mit chemischer Verarbeitung von Phosphoriten und Vegetationsverss. mit ihnen." VI. Bericht. Moskau 1921. Agriculturchem. Laborat.; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A.] 1. 45. Ref. Lemmermann.)

J. Jakaschkin, Das Präzipitat und das Superphosphat in den Bodenkulturen. Vf. studierte den Einfluß der verschiedenen Dosen des Superphosphates und Präzipitates auf die Entw. der Zuckerrübe und der Getreide. ("Bericht über Verss. mit chemischer Verarbeitung von Phosphoriten und Vegetationsverss. mit ihnen." VI. Bericht. Moskau 1921. Agriculturchem. Laborat.; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A.] 1. 45. Ref. LEMMERMANN.)

Weiske, Das Rhenaniaphosphat und seine Düngewirkung. Nach Gefäß- und Kübelverss. unter Benutzung verschiedener Bodenarten und Versuchspflanzen von Remy leistet die eitronensäurel. P₂O₅ des Rhenaniaphosphates mindestens dasselbe wie die des Thomasphosphates. Die Verwertung der P₂O₅ in den verschiedenen geprüften Rhenaniaphosphaten entsprach ihrer Löslichkeit in 2°/_oig. Citronensäure, daher dürfte die Best. der eitronensäurel. P₂O₅ einen brauchbaren Anhalt für die Bewertung des Rhenaniaphosphates bieten. In kalkreichen Böden scheint das Rhenaniaphosphat besser zu wirken als das Thomasmehl. Die Verss. sind mit den älteren, durchschnittlich nur 12°/_o Gesamt-P₂O₅ enthaltenden Rhenaniaphosphaten ausgeführt worden. Neuerdings wird ein hochwertigeres Prod. mit 15—20°/_o Gesamt-P₂O₅, von welchen 90—95°/_o eitronensäurel. sind, gewonnen. (Mitt. d. Deutschen Landwirtschafts-Gesellsch. 1921. Stück 47; Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 43. Ref. Vogel.)

Erdmann, Künstliche Düngung im Walde. Kalkdüngungen mit 400 kg Ätzkalk für Buchen zeigten erst nach 5 Jahren einen Erfolg; doch beut hat der fast 23 jährige Jungwuchs einen erheblichen Vorsprung. Obgleich die Buche selbst mit erstaunlich geringen Mengen Kalk auszukommen vermag und gerade auf den geringsten Böden ihre bodenbessernde Wrkg. geltend macht, zeigten doch die gekalkten Parzellen einen noch besseren Wuchs. (Ztschr. f. Forst und Jagdwesen 53. 155. 1921. Neubruchhausen; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B.] 1. 48. Ref. Busse.)

M. Popp, Die sog. Thomasmehlseuche und ihre Bekämpfung. Ausführliche Veröffentlichung des bereits in einem Vortrage (vgl. Landw. Vers.-Stat. 99. 146; C. 1922. I. 786) behandelten Themas. (Landw. Jahrbb. 56. 647-70. 1921. Oldenburg.)

BERJU.

F. Bibliographie.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Unter Mitarbeit von über 400 Fachmännern herausgegeben von E. Abderhalden. (In 13 Abteilungen.) Lieferung 52-60. Berlin-Wien 1922. gr. 8. Mit Figuren.

Lfg. 52 (Abt. I, Teil 5): Géza Zemplén, Kohlenhydrate, Allgemeine und spezielle Methoden zu ihrem Nachweis in qualitativer und quantitativer Beziehung. — Ihre Isolierung. — Aufbau- u. Abbauversuche. I. Teil (S. 1—400). Mark 120.

Lfg. 53 (Abt. I, Teil 6): Phosphatide, Fette, Sterine: Frankel, Allgemeine Methoden zum Nachweis, zur Darstellung und zur Bestimmung der Lipoide, einschließlich des Cholesterins des tierischen Organismus. — Winterstein,

Darstellung von Phosphatiden aus Pflanzen. — Tierfelder, Cerebroside. — Windaus, Abbau- u. Aufbauversuche im Gebiete der Sterine. — Hammarsten, Darstellung der Gallensäuren u. ihrer wichtigsten Abhauprodukte u. ihr Nachweis. — Borsche, Methoden der Abbau- u. Aufbaustudien auf dem Gebiete der Gallensäuren. Mark 84.

Lfg 54 (Abt. I, Teil 7): Eiweißabbauprodukte u. verwandte Verbindungen: Abderhalden, Allgemeine Technik und Isolierung der Monoaminosäuren. — Weil, Besondere Methoden zum Nachweis der einzelnen Aminosäuren. — van Slyke, Die Analyse von Eiweißkörpern durch Bestimmung der chemischcharakteristischen Gruppen der verschiedenen Aminosäuren. — Winterstein, Isolierung von Aminosäuren, Asparagin, Glutamin usw. aus Pflanzen. — Fodor, Nachweis, Bestimmung und Synthese der Monoaminosäuren. — Ehrlich, Methoden zur biologischen Spaltung racemischer Aminosäuren durch lebende Organismen. — Steudel, Isolierung, Bestimmung, Nachweis von Histidin, Lysin und Arginin (Ornithin und Guanidin), Synthese u. Abbau der Hexonbasen. — Zimmermann, Darstellung der Carbaminosäuren. — Jessen-Hansen, Die Formaltitration. Mark 78.

Lfg. 60 (Abt. I, Teil 8, Schluß): Steudel, Histone u. Protamine. — Pohl, Das Arbeiten mit Organeiweiß. — Jessen - Hansen, Darstellung und Untersuchung eines wohldesnierten Eiweißstoffes. — Strauss, Umwandlungsprodukte der Proteine. — Rona und Strauss, Methoden zur Enteiweißung von eiweißhaltigen Flüssigkeiten. — Samuely-Strauss, Tierische Pigmente u. Farbstoffe. — Sachregister. Mark 75.

Klockmann, Fr., Lehrbuch der Mineralogie. 7. u. 8. vermehrte Auflage. Stuttgart 1922. Lex. 8. XII u. 667 SS. mit 580 Abbildungen u. 2 Anhängen: Bestimmungstafeln u. Übersicht über die nutzbaren Mineralien. Mark 144.

- Kolthoff, M., Der Gebrauch von Farbenindicatoren. Ihre Anwendung in der Neutralisationsanalyse und bei der colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration. Berlin 1921. 8. IV u. 144 SS. mit 7 Abbildungen und 1 Tafel. Mark 45.
 - Lehner, S., Die Tintenfabrikation. Darstellung der Anfertigung aller Tinten, der Tusche, Tintenstifte usw. 7. erweiterte Auflage. Wien 1922. 8. XII und 224 SS. mit 6 Abbildungen. Mark 36.
 - Die Kitte u. Klebemittel. Anleitung zur Darstellung sämtlicher Kitte u. Klebemittel für alle Zwecke. 9. verbesserte Auflage, bearbeitet von F. Wächter. Wien 1922. 8. VIII u. 176 SS. Mark 20.
 - Lehrbuch der physiologischen Chemie, herausgegeben von O. Hammarsten, H. Hedin u. a. 9. umgearbeitete Auflage. München 1922. Lex. 8. VIII u. 830 SS. mit 1 Spektraltafel. Mark 144.
 - Liesegang, R. E., Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens. (Biologische Diffusionen.) 2. umgearbeitete Auflage. Dresden 1922. gr. 8. 39 SS. mit Figuren. Mark 10.
 - Literatur-Register der Organischen Chemie, geordnet nach M. RICHTERS Formelsystem. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, redigiert von R. Stelzner. Band 3, umfassend die Literaturjahre 1914 u. 1915. Berlin 1921. 4. XI u. 1461 SS. Mark 480. Auslandpreis Doll. 28. (Vorzugspreis für Mitglieder der Dtsch. Chem. Ges. Mark 315, bezw. Doll. 20.)

Früher erschienen: Band 1 (Jahre 1910-1911) 1913. — Band 2., Abteilung 1 u. 2 (Jahre 1912-1913) 1919.