

A. Allgemeine u. physikalische Chemie.

E. P. Häussler, *Die Entwicklung der organischen Chemie bis 1800*. Übersicht über die Entw. der organischen Chemie bis zum Jahre 1800 unter besonderer Berücksichtigung der durch die alchemistische Forschung gewonnenen Erkenntnis (Schw. Apoth.-Ztg. 60. 102—8. 23/2. 157—62. 23/3. 221—26. 27/4.) MANZ.

Cecil H. Cribb, *Charles Edward Cassal* †. Nachruf. Würdigung seiner Tätigkeit als öffentlicher Chemiker. (Analyst 47. 102—4. März.) RÜHLE.

Ferdinand Ulzer, *Wilhelm Fahrion zum Gedächtnis*. Nachruf. (Seife 7. 615 bis 616. 12/4.) FONROBERT.

A. Desgrez, *Armand Gautier (1837—1920)*. Nachruf. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 193—219. März.) SIELISCH.

William Duane, *Über die Berechnung der X-Strahlenabsorptionsfrequenzen der chemischen Elemente*. Die vorliegende Mitteilung stellt eine Ergänzung der früheren Veröffentlichung (Physical Review [2] 17. 431; C. 1921. III. 1221) des Vf. dar. Die Grundlagen der Berechnung der kritischen K-Absorptionsfrequenzen: das Beschleunigungsgesetz, die Gesetze für Angularmoment, Frequenz und Verteilung werden dargelegt, sowie die Annahmen, die der Vf. über die Anzahl der Elektronen auf den verschiedenen Ringen macht, und die sich auf die Abstände der Edelgase voneinander im periodischen System gründen. So erhält die innere Bahn zwei Elektronen. Die nächste Gruppe besteht aus einem Paar paralleler Bahnen, welche insgesamt 8 Elektronen enthalten, je 4 auf jeder Bahn. Die dritte Gruppe enthält 8 Elektronen, je 4 auf den beiden parallelen Bahnen. Die 4. und 5. Gruppe bestehen aus je 18 Elektronen, paarweise zu 9 gruppiert. Das äußerste Paar paralleler Bahnen enthält je 16 Elektronen. Bei Atomen mit weniger als 92 Elektronen fehlen die äußeren Gruppen oder sind unvollständig. Jedem Bahnenpaar ist eine bestimmte Quantenzahl τ zugeordnet. Für die innerste Bahn ist $\tau = 1$, für die 2. Gruppe ist $\tau = 2$, für die 3. Gruppe $\tau = 2$, für die 4. u. 5. Gruppe ist $\tau = 3$ und für die 6. ist $\tau = 4$. Mit Ausnahme des innersten Ringes ist also die Elektronenzahl eines Ringes gleich τ^2 . Aus der Geschwindigkeit der Elektronen errechnet sich die Gesamtenergie sämtlicher Elektronen mittels des Beschleunigungs- und Angularmomentgesetzes. Aus der Frequenzbeziehung, in die die Energie eingeht, errechnet Vf. die kritische K-Absorptionsfrequenz. Vf. gibt den Gang der Rechnung ausführlich wieder. Die Ergebnisse werden für die Elemente von $N = 12$ bis $N = 92$ wiedergegeben und sind im allgemeinen in sehr befriedigender Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Vf. zeigt indessen, daß sich auch bei anderer Elektronenverteilung brauchbare Werte für die Frequenzen ergeben, so daß die Berechnung der Absorptionsfrequenzen überhaupt zu unempfindlich ist zur Best. der Elektronenverteilung. Die berechneten Werte zeigen eine systematische Abweichung von den beobachteten, besonders für die Elemente kleiner Atomzahl. Sie liegt in derselben Richtung, wie die bekannte Abweichung zwischen beobachtetem und berechnetem Ionisationspotential von He. Unter der Annahme, daß die beiden innersten Elektronen sich auf zwei Ringen in entgegengesetzter Richtung bewegen, ergibt sich ebenfalls eine systematische Abweichung und im allgemeinen kein besserer Anschluß an die Beobachtung. (Proc. National Acad. Sc. Washington 7. 260—67. Sept. [23/7.] 1921. Harvard Univ.) KYROPOULOS.

William Duane, *Über die Berechnung der X Strahlenabsorptionsfrequenzen der chemischen Elemente*. (2. Mitteilung.) (I. vgl. Proc. National Acad. Sc. Washington 7. 260; vorst. Ref.) Die Berechnungen in dieser Mitteilung unterscheiden sich von denen der vorigen vornehmlich durch andere Annahmen über die gegenseitige Beeinflussung der inneren Elektronen des Atoms. Jenen lag die Annahme zugrunde, daß ein Elektron A eines Kreises von den Elektronen des korrespondierenden Kreises BC (gleicher Quantenzahl) so beeinflußt wurde, als seien die Ladungen dieses Kreises zur Hälfte an dessen entferntesten, zur Hälfte an dessen nächstem Punkte, auf A bezogen, konzentriert. Es ist hier angenommen, daß jene Ladungen gleichmäßig über die Kreisbahn BC verteilt sind. Der Rechnungsgang wird ausführlich für das in der 1. Mitt. benutzte Elektronenschema wiedergegeben und die Berechnung für dieselben Elemente wie dort durchgeführt. Die Werte für die Absorptionsfrequenzen sind etwas niedriger als die früheren. Beide Wertereihen könnten den beobachteten näherkommen bei Berücksichtigung der Einw. der Elektronen äußerer Kreise auf das betrachtete Elektron A, die Vf. zunächst vernachlässigt hat. Der Vf. berechnet weiter die Absorptionsfrequenzen für die den Edelgasen vorangehenden Elemente auf Grund der von BOHR (Nature 107. 104; C. 1922. I. 78) gegebenen Elektronenanordnung in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. — Die benutzten Formeln enthalten keine aus Röntgenstrahlenmessungen stammenden Größen. (Proc. National Acad. Sc. Washington 7. 267—73. Sept. [25/7.] 1921. Harvard Univ.) KYROPOULOS.

Theodore W. Richards, *Die Größe der Atome*. Im Anschluß an frühere Betrachtungen über das Atomvolumen (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2417; C. 1914. I. 819), in denen Vf. ausgeführt hat, daß es möglich ist, aus der bei der Vereinigung von zwei Elementen stattfindenden Kontraktion in Verb. mit den Werten für die Kompressibilität dieser Elemente einen Schluß auf das Volumen zu ziehen, welches die Elemente in der Verb. einnehmen, berechnet Vf. die Durchmesser der Atome der Halogene und der Alkalimetalle und erhält dabei Werte, die annähernd in der Mitte zwischen den von W. L. BRAGG (Philos. Magazine [6] 40. 169; C. 1920. III. 805) und von A. LANDÉ ermittelten Werten liegen. Es wird hervorgehoben, daß beim Vergleich der Atomvolumina die komprimierende Wrkg. der in Betracht kommenden Affinitäten berücksichtigt werden muß. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1584—91. 1/7. [12/4.] 1921. Cambridge [Mass.] WOLCOTT GIBBS Memorial Laborat., Harvard Univ.) BÖTTGER.

Marcel Brillouin, *Bohrsches Atom. Lagrangesche Funktion für die Bewegung um den Kern*. Die (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 30; C. 1922. I. 162) Bewegungsgleichungen ergeben zwei erste Integrale, unter denen sich als Bahnkurven außer den BOHR-SOMMERFELDSchen Ellipsen andere nicht stabil ausgezeichnete Bahnformen befinden. Vf. deutet das rechnerische Verf. zur vollständigen Ermittlung der Bewegung an, die der von ihm gewählten LAGRANGESchen Funktion entspricht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 639—641. 17/10. 1921*.) BYK.

Ernst Jänecke, *Über Le Chateliers „neue“ geometrische Darstellung*. Die von LE CHATELIERS (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 345; C. 1921. I. 973) veröffentlichte angeblich neue geometrische Darstellungsart der Lsgg. reziproker Salzpaare ist bereits vom Vf. im Jahre 1906 veröffentlicht und später vielfach (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 51. 132. 52. 358. 53. 319; Ztschr. f. physik. Ch. 64. 305; C. 1907. J. 82. 1087. II. 119. 1908. II. 1663) benutzt worden. (Chem.-Ztg. 46. 361. 22/4.) JUNG.

Richard Lorenz und W. Herz, *Übereinstimmende Zustände der Oberflächenspannung*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 103; C. 1921. III. 578.) Wird die EÖTVÖSSche Gleichung $\gamma \cdot V^{2/3} = k(T_k - T)$, in der γ die Oberflächenspannung,

V das Molvolumen, k die Konstante der Oberflächenspannung und T die absol. Temp. bedeuten, auf die FF. und Kpp. bezogen, so ergibt sich die Gleichung:

$$\frac{\gamma_s}{\gamma_e} \left(\frac{V_s}{V_e} \right)^{2/3} = \frac{T_k - T_s}{T_k - T_e} \quad \text{oder:} \quad \frac{\gamma_s}{\gamma_e} = \frac{1 - \frac{T_s}{T_k}}{1 - \frac{T_e}{T_k}} \left(\frac{V_s}{V_e} \right)^{2/3},$$

in welcher sich s auf die Kpp. u. e auf die FF. bezieht. Setzt man $\frac{T_s}{T_k} = 0,64$, $\frac{T_e}{T_k} = 0,44$ und $\frac{V_s}{V_e} = 0,855$ (vgl. R. LORENZ, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 94. 245; C. 1916. I. 1109), so erhält man $\frac{\gamma_s}{\gamma_e} = 0,578$. — Aus 89 organischen Verbb. der verschiedensten Stoffklassen, deren Atomanzahl im Molekül zwischen 5 und 40 schwankte, haben die Vf. γ_s , γ_e und $\frac{\gamma_s}{\gamma_e}$ tabellarisch zusammengestellt und für $\frac{\gamma_s}{\gamma_e}$ den Durchschnittswert 0,53 errechnet. 21 ebenso zusammengestellte, anorganische Verbb. ergaben den Durchschnittswert 0,58, während 24 andere anorganische Verbb., deren Kpp. errechnet waren (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 103; C. 1921. III. 578), den Wert 0,77 lieferten. Für diese Verbb. wurden aus der theoretischen Gleichung: $\frac{\gamma_s}{\gamma_e} = 0,578$ die Kpp. berechnet, die jetzt höhere u. wahrscheinlichere Werte ergaben. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 320–26. 10/3. 1922. [15/11. 1921.] Frankfurt a. M., Univ.; Breslau, Univ.)

DEHN.

A. A. Pollitt, *Das Zusammenhaften von festen Substanzen*. Allgemeinverständliche Übersicht über Oberflächen- und verwandte Erscheinungen bei festen Körpern. (Chem. Age 6. 545–47. 29/4.)

SIMON.

H. von Euler, *Über Ionengleichgewicht an Metalloberflächen*. (Vgl. H. von EULER und A. H. J. HEDELIUS, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 7. 1; C. 1921. I. 801.) Die l. c. mit AgNO_3 ausgeführten Verss. wurden gemeinsam mit Zimmerlund unter Anwendung von Au-Pulver fortgesetzt. Auch hier nimmt die Menge des adsorbierten Ag mit steigender Konz. der AgNO_3 -Lsgg. bis zu einer bestimmten Grenze zu. Genauere Ergebnisse wurden erzielt, als an Stello des Au-Pulvers Blattgold, dessen Oberfläche sich bis auf 2% genau bestimmen ließ, verwendet wurde. Die adsorbierte Ag-Menge ist der Größe der Oberfläche proportional, und bei gegebener Größe der sorbierenden Oberfläche ist die totale Adsorption in gewissen Grenzen von der angewandten Flüssigkeitsmenge unabhängig. Die Zunahme mit steigender Konz. und ihre Annäherung an einen Grenzwert wurde auch hier nachgewiesen. Das Anion wird in Mengen sorbiert, die denjenigen des Kations äquivalent sind. Verss. über die Adsorption von KCl an Blattgold ergaben ebenfalls eine Zunahme der sorbierten Salzmenge mit wachsender Konz. der KCl -Lsg. Verss. mit Hg , bei denen eine Tropfelektrode zur Verwendung gelangte, ergaben, daß aus einer zu $\frac{3}{4}$ gesätt. Lsg. von HgCl 0,004 mg Ionen Hg für 1 qm Hg -Oberfläche sorbiert wurden.

Geht man von der Vorstellung aus, daß die Ag^+ -Ionen in die Metalloberfläche aufgenommen werden und die eine Belegung der aus zwei einatomigen Schichten bestehenden Doppelschicht bilden, so können, wenn man als unteren Grenzwert des Durchmessers der Ag -Ionen $2 \cdot 10^{-8}$ cm annimmt, auf 1 qcm der Au-Oberfläche höchstens $2,4 \times 10^{15}$ Atome Platz finden, während die beobachtete maximale Adsorption 6×10^{15} Atome für 1 qcm beträgt, falls die gesamte adsorbierte Ag-Menge in einer Schicht untergebracht werden soll. Die Annahme einer einzigen Schicht von Ladungen auf der vollkommen leitend gedachten Metalloberfläche ist daher

jedenfalls nicht zwingend. Bei den Anionen wird man überhaupt von der Annahme einer einzigen Schicht abgehen müssen; sie verteilen sich vielmehr nach den Arbeiten von D. L. CHAPMAN (Philos. Magazine 25. 475; C. 1913. II. 6) und von HERZFELD (Physikal. Ztschr. 21. 28 und 61; C. 1920. I. 545) in einer Flüssigkeitsschicht, welche an der Metalloberfläche mit der der Lösungstension des Ag entsprechenden Ag^- -Konz. von rund 10^{-14} beginnt und sich mit wachsender Konz. in die Fl. erstreckt. Auch die elektrokinetischen Erscheinungen machen die Annahme einer kontinuierlichen Änderung der Konz. der Ag^- -Ionen vom Innern der AgNO_3 -Lsg. bis zur Grenzschicht nötig. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 2—6. 1/1. 1922. [14/9.* 1921.] Jena.) BÖTTGER.

J. J. Graham, *Die Adsorption von Methan und anderen Gasen durch Kohle, Holzkohle und sonstige Materialien*. Vf. ermittelte die Aufnahmefähigkeit von Kohlenstaub gegen CH_4 , CO_2 und N_2 , sowie gegen Gemische derselben bei den verschiedensten Drucken, ferner den Einfluß von Feuchtigkeit und Korngröße der Kohle. Die Ergebnisse sind in Kurventafeln zusammengestellt. Zum Schluß werden noch einige Versuchswerte des Vfs. für andere gepulverte Materialien wiedergegeben (Sand, Glas, Schiefer); die Adsorption war dabei annähernd proportional dem Gasdruck. (Coll. Guard 122. 809. 1921; Brennstoffchemie 3. 122—23. 15/4.) Ro.

Georges Moreau, *Die Stohärte eines Körpers*. (Journ. de Physique et le Radium [6] 2. 329—336. November 1921. — C. 1921. III. 507.) BYK.

Karl Schaum, *Zur Kenntnis der Aggregatzustandsänderungen und des Polymorphismus*. Vf. steht auf dem Standpunkt (Ztschr. f. physik. Ch. 25. 722; C. 98. I. 1177), daß bei jeder Temp. unterhalb des F. sich Krystallisationskeime bilden können, die von OSTWALD eingeführte „metastabile Grenze“ also bedeutungslos ist. Da auch frische, anisotrope Moleküle (TAMMANN, Lehrbuch der Metallographie) enthaltende Schmelzen unterkühlt werden können, schreibt Vf. nicht den einzelnen anisotropen Molekülen bereits keimbildende Kratt zu, sondern nimmt an, daß erst eine Häufung von Raumbitterbruchstücken, die aus orientierten anisotropen Molekülen bestehen, zur Keimbildung führt. Die gewöhnliche Molekularassoziation begünstigt die Keimbildung, ist aber nicht ausschlaggebend.

1. *Über Krystallisation aus unterkühlten Schmelzen*. Bearbeitet von Elli Riffert. 1.) *Die räumliche Verteilung der Kerne bei spontaner Krystallisation*. Es wird vor allem der Einfluß der Grenzflächen der Schmelze und der „kritischen Stellen“ (SCHAUM und SCHOENBECK, Ann. der Physik 8. 652; C. 1902. II. 339) auf die Kernbildung geprüft. Im Ganzen kommen 200 organische Stoffe zur Unters. Die Hauptresultate werden an *m-Dinitrotoluol* erhalten, das die erwünschten Eigenschaften, Einsetzen der Kernbildung in angemessener Zeit nach der Schmelzung, nicht zu große Kernzahl, mittlere Krystallisationsgeschwindigkeit, gute Sichtbarkeit der Kernzentren, am besten vereint. Es werden mkr. Schmelzpräparate zwischen Objektträger und Deckglas der freiwilligen Abkühlung an der Luft oder einer ganz langsamen Abkühlung in einem Luftthermostaten unterworfen u. auf eine Zeichenebene projiziert, wo die auftretenden Kerne markiert werden. Beide Methoden zeigen in den Resultaten keine Unterschiede. Die Kernzählungen werden gesondert für eine Innenzone, Außenzone und Randpartie der Schmelzfläche vorgenommen. Es zeigt sich, daß die Kernbildung vornehmlich an den Grenzflächen beginnt, vor allem wird sie durch den Rand des Deckglases begünstigt, wo die Dreiphasengrenze einen Sprung in der Oberflächenspannung der Schmelze hervorruft. Spezifische chemische und physikalische Eigenschaften des angrenzenden Mediums und die Gestalt der Grenzfläche scheine dagegen ohne Einfluß zu sein. Die gegenüber der Innenzone gesteigerte Krystallisation der Außenzone wird auf eine durch elastische Nachwirkung des Deckglases hervorgerufene Scherung der unterkühlten Schmelze zurückgeführt. Bei fast allen Präparaten treten kritische Stellen auf, an denen die

Krystallbildung bei Wiederholung der Schmelzung mehr oder weniger oft einsetzt. Bei *Phenyl- β -naphthylamin* wurde nach einer größeren Reihe von Schmelzungen das Deckglas verschoben. Es zeigt sich, daß die kritischen Stellen zum Teil an den Glaswänden haften, doch ließen sich auch alle anderen Möglichkeiten beobachten. Vf. vermuten eine besonders starke Adsorption der Raumgitterbruchstücke an den kritischen Stellen der Gefäßoberfläche. Die Gesamtzahl der auftretenden Kerne nimmt bei letztgenanntem Körper im Unterschied zum Dinitrotoluol mit der Häufigkeit der Schmelzungen ab.

2. *Die absolute Kernzahl.* Für Stoffe mit großer Kernbildungsgeschwindigkeit läßt sich die relative Kernzahl, d. h. die Zahl der bei einer bestimmten Temp. in der Zeiteinheit innerhalb der Volumeinheit entstandenen Kerne nicht ermitteln, wohl aber, durch sehr schnelles Abschrecken der Schmelze auf die Beobachtungstemp., die absol., während der ganzen Erstarrungszeit bei gegebener Temp. auftretende Kernzahl, die Rückschlüsse auf die relative Kernzahl erlaubt. Es werden ähnliche mkr. Präparate wie unter 1.) auf Quarzglasobjektivträgern keimfrei gemacht und in Hg bzw. ein CO_2 -Ä.-Gemisch von bestimmter Temp. getaucht. Nach Erstarrung der Schmelze wird die Kernzahl ausgezählt. Bei *m-Dinitrotoluol*, *p-Toluidin* und *Reten* wächst die absol. Kernzahl mit sinkender Erstarrungstemp. erst langsam, dann sehr rasch, um bei noch tieferer Temp. einen konstanten Wert anzunehmen, der wahrscheinlich durch das Einsetzen der Krystallisation bei Durchschreitung der Temp. beginnender Konstanz zu erklären ist. Die Krystallisation erfolgt noch bei der tiefsten angewandten Temp. von -65° rasch und vollständig, wohl infolge nur geringer Zunahme der inneren Reibung mit fallender Temp. Es ist daher wohl kaum möglich, bei diesen Körpern durch Abschrecken zum glasig-amorphen Zustande zu gelangen. Für ein nach TAMMAN vorhandenes Maximum in der Temperaturkurve der relativen Kernzahl liegen keine Anzeichen vor. Ebenso wie die 3 genannten Stoffe verhalten sich ca. 185 der insgesamt untersuchten Substanzen. *Mannit*-, *m-Dimethylanthranol* und andere Stoffe, deren Viscosität mit sinkender Temp. relativ schnell wächst, weisen ähnliche Kurven der absol. Kernzahl auf; nur bleibt bei Mannit mit sinkender Temp. von ca. 48° an ein immer größerer Teil der Präparatenfläche glasig.

3. *Versuche über erzwungene Krystallisation.* Druck, besonders Scherung, ferner Erschütterung, letztere wohl infolge Vergrößerung der Benetzungsfäche, begünstigen die Kernbildung.

4. *Die Aggregatbildung in Schmelzpräparaten.* In Anlehnung an O. LEHMANN (Molekularphysik, Bd. I [1888]) wird eine Nomenklatur für Aggregatbildungen vorgeschlagen. Vf. unterscheidet I. Strahlige Aggregate, darunter 1. Radiale Anordnung, 2. Büschelförmige, 3. Sternförmige Anordnung, II. Flächenhafte Aggregate, darunter 4. Großtafelige, 5. Mosaikartige Ausbildung. Es wird angegeben, wie viele von den untersuchten Stoffen jeder Klasse angehören, wie sich die einzelnen Klassen gegen polarisiertes Licht verhalten, und in welcher Weise die Aggregatbildung durch die Krystallisationstemp. beeinflußt wird. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 241—60. 31/1. 1922. [28/10. 1921.] Gießen, Phys.-chem. Institut.) WOHL.

F. E. Bartell und L. B. Sims, *Die Beziehung der anomalen Osmose zum Aufquellen kolloidaler Stoffe.* Die Ergebnisse von Verss. über die Osmose von verschiedenen konz. Lsgg. von Elektrolyten (HCl , HNO_3 , NaOH) an Membranen aus Kalbblase, Goldschlägerhaut, Pergamentpapier und Porzellan werden mitgeteilt. Die Kurven: osmotische Wrkkg. als Ordinate, Logarithmen der Konz. als Abszissen sind N-förmig, d. h. mit steigender Konz. der Elektrolytlsg. nimmt die osmotische Wrkg. erst zu, dann ab und endlich wieder zu. Wie bereits früher (BARTELL und MADISON, Journ. Physical Chem. 24. 593; C. 1921. III. 844) ausgeführt worden ist, sind für die Osmose zwei Faktoren maßgebend, einmal die elektrische Ladung

der capillaren Porenwände in bezug auf die elektrische Ladung der sie benetzenden Fl. (Capillarsystem) und sodann die Richtung des Potentials zwischen den beiden Seiten der Membran (Membransystem). Der Einfluß der beiden Faktoren hängt von der Diffusion des Elektrolyten durch die Membran, von der relativen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen und von der selektiven Adsorption der Ionen ab. Die unter der Übereinanderlagerung dieser beiden Wrkgg. stattfindende Osmose wird durch den Durchtritt der elektrisch geladenen Fl. längs der Wände der capillaren Poren bewirkt, wobei als Triebkraft die Potentialdifferenz an den beiden Wänden der Membran wirkt.

Um einen Zusammenhang zwischen der Osmose und dem Quellen eines Gels herzustellen, wird angenommen, daß ein Gel aus einem Netzwerk von Zellen aufgebaut ist, von dem eine Einheit als nahezu durchlässige Membran wirksam ist, die es für diese Einheit des Systems unmöglich macht, den Einflüssen zu unterliegen, die den Vorgang der anomalen Osmose hervorrufen. Ist nun eine Zelle oder eine Zellgruppe so angeordnet, daß innerhalb dieser Einheit von der so entstandenen Membran eine Fl. eingeschlossen ist, während sich gleichzeitig an der Außenseite dieser Membran Fl. von derselben oder von einer andern Konz. befindet, so läßt sich unter Benutzung des früher (l. c.) entworfenen Bildes des osmotischen Systems und der in Betracht kommenden elektrischen Faktoren das Verh. des Systems vorhersagen. Dabei ist es dann naheliegend anzunehmen, daß alle Faktoren, welche die anomale Osmose hervorrufen, auch bei dem Quellen der aus Zellen bestehenden Gele wirksam sind. Dies wird unter Zugrundelegung der früher (l. c.) unterschiedenen 4 Fälle der Elektrisierung der beiden Seiten der Membran und der Wandungen der capillaren Poren näher ausgeführt und an Verss. über das Quellen von *Laminaria* in Lsgg. verschiedener Elektrolyte, zusammen mit osmotischen Verss. an Membranen aus demselben Material, nachdem es aufgequollen war, sowie an Membranen aus Pergamentpapier näher geprüft. Die graphische Darst. der Versuchsergebnisse (Konz. der Elektrolytlsgg. als Abzissen, Betrag der Osmose bzw. des Aufquellens als Ordinaten) läßt, wiewohl die Kurven aus mehreren Gründen quantitativ nicht vergleichbar sind, deutlich erkennen, daß die osmotischen Kurven entgegengesetzt wie die Quellungskurven verlaufen, d. h. die Neigung zur anomalen Osmose entspricht dem Aufquellen und die Neigung zur positiven Osmose dem Schrumpfen der Membran. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44 289—99. Febr. 1922. [25/11. 1921.] Ann Arbor [Michigan], Univ.) BÖTTGER.

Edgar J. Witzemann, *Der Übergang von kristalloiden zu kolloiden Eigenschaften innerhalb homologer Reihen*. In der Frage nach der Entstehung der Systeme, welche den Körper der lebenden Organismen zusammensetzen, der sog. Biokolloide (Lipoide, Kohlehydrate und Proteine), spielt der Übergang von dem kristalloiden in den kolloiden Zustand eine wichtige Rolle. Vf. führt aus, daß dieser Übergang ein stetiger ist, und zeigt am Beispiel der Essigsäurelsgg., wie eine anscheinend gleichteilige Fl. heterogen sein kann, da sich in diesen Lsgg. assoziierte und einfache Molekeln, sowie Ionen befinden. Durch die kumulative Wrkg. gewisser Gruppen (COOH , OH , NH_2) in der Molekel entstehen dann die besonderen Eigenschaften der Biokolloide. Diese Wrkg. der chemischen Konst. läßt sich besonders leicht an den Seifen, weniger leicht an den Kohlehydraten u. Proteinen dartun. Mit dieser stofflichen Heterogenität ist eine Heterogenität der Energie verbunden. In der Erörterung wird gezeigt, daß die Erscheinungen der Oberflächenenergie Energiedifferenzierungen sind, die mit stofflichen, in der chemischen Konst. begründeten Änderungen in Verb. stehen, so daß Änderungen der letzteren notwendigerweise die ganze Reihe von Wrkgg. herbeiführen müssen. (Journ. Physical. Chem. 26. 201—16. März. Chicago, Otho S. S. Sprague Memorial Inst.)

BÖTTGER.

William Hughes, *Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf starke Elektrolyte und die Ableitung der allgemeinen Gleichung der Ionisationsisotherme.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 42. 134; C. 1921. III. 1263.) Auf Grund seiner Annahmen über die Natur der dissoziierenden und anziehenden Kräfte, die zwischen den Ionen in wss. Lsg. wirken, hat Vf. für das Dissoziationsgleichgewicht die Beziehungen formelmäßig festgelegt. Vf. zeigt weiter, wie sich für verd. Lsgg. aus seiner Gleichung auch die Gleichung von PARTINGTON ableiten läßt. Die ausführlichen mathematischen Rechnungen siehe Original. (Philos. Magazine [6] 42. 428—31. Sept. [16/5.] 1921. Bedford Modern School.) KYROPOULOS.

William Hughes, *Bemerkung über die Abkantung von Partingtons Gleichung aus der allgemeinen Gleichung der Ionisationsisotherme.* (Vgl. vorat. Ref.) Berichtigung und Ergänzung des Ganges der Rechnung, die von der vom Vf. aufgestellten Beziehung zur Gleichung von PARTINGTON führt. (Philos. Magazine [6] 42. 776. Nov. 1921.) KYROPOULOS.

A. J. Rabinowitsch, *Über die anomale Dissoziation in wässrigen Lösungen.* I. Abhandlung (vgl. SACHANOW und RABINOWITSCH, Journ. Russ. Chem. Ges. 47. 859. [1915]). Die anomale Dissoziation, die sich darin kundgibt, daß die molare Leitfähigkeit λ mit steigender Konz. ein Minimum bildet, um darauf wieder anzusteigen, tritt in wässrigen Lsgg. nur in die Erscheinung, wenn der jeweilige Wert von λ mit η_a , der Viscosität der Lsg. bezogen auf die von reinem W., multipliziert wird. Vf. versucht zu entscheiden, ob diese Korrektur mit η_a zulässig ist, d. h. ob tatsächlich umgekehrte Proportionalität zwischen λ und η_a bei konstantem Dissoziationsgrade besteht (vgl. WASHBURN, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1461; C. 1911. II. 1672). Am CsCl, NaJ und dem Cd- und Zn-Halogeniden wird bei verschiedenen Tempp. gezeigt, daß die Form der Viscositätskurven die $\lambda \cdot \eta_a$ -Kurve stark beeinflußt (vgl. DENNHARDT, Ann. der Physik 67. 325; C. 99. I. 722.). Die Anomalität letzterer muß offenbar, wenigstens z. T., auf eine Überkorrektur der λ -Werte durch besonders hohe η_a -Werte zurückgeführt werden. Demnach besteht die umgekehrte Proportionalität nur angenähert. Die Überkorrektur wird durch eine Verkleinerung der Ionen mit wachsender Konz. infolge Dehydratation u. daraus folgende zunehmende Beweglichkeit der Ionen erklärt. Die Tatsache, daß mit steigender Temp. das Minimum der $\lambda \cdot \eta_a$ -Kurven sich zu kleineren Konz. und (bis auf CsCl) kleineren Viscositätswerten verschiebt, läßt sich aber nur erklären, wenn man für die Anomalität außer der Überkorrektur durch η_a noch eine andere Ursache annimmt, dieselbe, bisher unbekannt, nämlich, die die Anomalität in nicht wässrigen Lsgg. bewirkt. Denn diese Verschiebung des Minimums zu kleinerer Konz. geht parallel mit einer Abnahme der DE. des W., und derselbe Zusammenhang ist von WALDEN (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1913. 1075; C. 1914. I. 602) an der Lsg. eines Elektrolyten in verschiedenen nicht wässrigen Lösungsm. gefunden worden. (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 333—60. 9/12. [5/9.] 1921. Odessa, Univ.) WOHL.

A. J. Rabinowitsch, *Die elektrolytische Dissoziation der Salze in konzentrierten Lösungen, in Schmelzflüssen und im festen Zustande.* II. Abhandlung. (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 99. 338; vorstehendes Referat.) Es wird mit noch höheren Konz. gearbeitet. Die Leitfähigkeitsmessungen werden bei 100° in einem in Anlehnung an REGNAULTS App. konstruierten Dampfthermostaten vorgenommen. Die Dampfdruckschwankungen und die Verdampfung von W. während des Vers. werden berücksichtigt, der größtmögliche Fehler wird auf 1% geschätzt. Zur Unters. kommen NaJ, CsCl, AgNO₃, NH₄NO₃, TiNO₃ und AgTi(NO₃)₃. Die Resultate der ersten Mitteilung werden bestätigt. AgTi(NO₃)₃ schm. unter 100° und ist mit W. unbegrenzt mischbar, so daß an diesem Salz gezeigt werden kann, daß die graphische Extrapolation der Leitfähigkeitswerte konz. Lsgg. auf den Wassergehalt 0 zur richtigen Leitfähigkeit des reinen fl. Salzes bei 100° führt. Die gleiche Extrapolation

gibt für alle Salze bis auf NaJ positive Werte der molaren Leitfähigkeit μ des reinen Salzes; die durch Korrigierung mit dem Werte der relativen Viscosität erhaltenen $\eta_r \cdot \mu$ -Kurven (vgl. vorst. Ref.) führen durchweg für das reine Salz zu hohen positiven Werten. Demnach sind also reine fl. Salze merklich dissoziiert. Der Dissoziationsgrad der reinen Salze liegt zwischen dem aus μ und $\eta_r \cdot \mu$ berechenbaren Werte. Zum Schluß werden Literaturangaben zusammengestellt, die die Ionisation fl. und fester Salze erweisen. (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 417—33. 22/12. [5/9.] 1921. Odessa, Universität.) WOHL.

A. J. Rabinowitsch, *Die Umkehrung der Molarleitfähigkeitskurven und die anomale Dissoziation*. III. Abhandlung. (II. vg). Ztschr. f. physik. Ch. 99. 417; vorsteh. Referat.) Es wird eine Literaturübersicht über die zur Erklärung der anomalen Dissoziation aufgestellten Theorien gegeben. Vf. versucht, der Erscheinung näher zu kommen, indem er die Unterscheidung zwischen Lösungsm. und gel. Stoff fallen läßt u. die Leitfähigkeit einer Lsg. einmal mit der Verdünnung V_1 der ersten, ein andermal mit der Verdünnung V_2 der zweiten Komponente der Lsg. multipliziert und die so erhaltenen molekularen Leitfähigkeiten μ_1 und μ_2 gegen V_1 bezw. V_2 graphisch aufträgt. Dieses Verf., angewandt auf die Lsg. eines Elektrolyten in einem Nichtelektrolyten, nennt Vf. die „Umkehrung der Molarleitfähigkeitskurve“. Essigsäure (1.) in W. (2.) gibt für μ_1 eine n., für μ_2 dagegen eine anormale Kurve mit einem Maximum und bei stärkerer Verdünnung des W. mit Essigsäure einem Minimum. Letzteres wird durch die Viscositätskorrektur beseitigt. Die Anomalität der μ_2 -Kurve rührt in diesem Falle also daher, daß nicht Stoff (2.), sondern das Lösungsm. (1.) den Strom leitet. Doch gibt im allgemeinen die Umkehrung einer anomalen Kurve keine n., sondern gleichfalls eine anomale, z. B. bei Essigsäure in Anilin oder Pyridin, wo beide Kurvenarten Maxima besitzen, die daher rühren, daß die Leitfähigkeit hauptsächlich von der Konz. eines aus beiden Komponenten gebildeten Solvats abhängt. Bei AgNO_3 (1.) in Anilin (2.) hat die μ_1 -Kurve ein Minimum und bei höherer Konz. von (1.) ein Maximum. Der Anstieg von μ_1 mit steigender Konz. rührt von einer Selbstionisation des Salzes durch B. polymerisierter Ionen her entsprechend der Ionisation des reinen geschmolzenen Salzes, der Abfall von μ_1 von der sehr hohen Viscosität der konz. Lsg. Auch die umgekehrte Kurve hat ein Maximum von μ_2 bei sehr geringer Konz. des in W., herrührend von der starken Viscosität. Anorganische Salze (1.) in W. (2.) ergeben sämtlich n. umgekehrte Molarleitfähigkeitskurven, bei $\text{AgCl}(\text{NO}_3)_2$ sogar bis zur Konz. 0 des W. (vgl. vorst. Ref.). Daß μ_2 nicht wie beim Essigsäure-Wassergemisch sinkt, liegt an der bei Säuren nicht vorhandenen Selbstionisation der Salze. Das Hauptergebnis der Arbeit ist also folgendes: Die wahre anomale Dissoziation, die nicht durch Viscositätsänderungen vorgetäuscht ist, ist möglich, wenn an der Ionisation Polymere und Solvate des Elektrolyten oder das Lösungsm. selbst beteiligt sind, oder, anders gesagt: „Die Molarleitfähigkeit sinkt mit wachsender Verdünnung, wenn für das Elektrolyt nicht derjenige Stoff angenommen wird, welcher in der Tat in Ionen gespalten wird.“ (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 434—53. 22/12. [5/9.] 1921. Odessa.) WOHL.

P. W. Bridgman, *Messungen der Abweichungen von Ohms Gesetz in Metallen bei hohen Stromdichten*. Vorstellungen von der Elektrizitätsleitung in Metallen, die sich auf Elektronenbewegung gründen, führen zur Erwartung von Abweichungen vom OHMSchen Gesetz bei hohen Stromdichten. Die Schwierigkeit der Trennung thermischer Effekte bei hohen Stromdichten von den zu erwartenden Abweichungen von OHMS Gesetz hat Vf. überwunden, indem er in einer WHEATSTONESchen Brückenordnung dem Gleichstrom von hoher D., der den zu messenden Widerstand durchfloß, einen schwachen Wechselstrom von hoher Frequenz überlagerte. Abweichungen in der linearen Beziehung zwischen Stromstärke und Spannungsabfall müssen sich in einer Verschiedenheit des gleichzeitig mit Gleich- u. Wechsel-

strom gemessenen Widerstands äußern, da man gleichzeitig an verschiedenen Stellen der Spannungsstromkurve mißt, die, wenn das OHMSche Gesetz gilt, eine Gerade ist. Die Messungen wurden an Gold- u. Silberfolien von 8×10^{-6} u. $1,67 \times 10^{-5}$ bzw. 2×10^{-5} cm Dicke vorgenommen; die Stromdichten betragen bis zu 5×10^6 amp./qcm. Die Blättchen waren auf Glas gekittet und wurden mit W. gekühlt. Einzelheiten sollen später veröffentlicht werden. Die Messungsergebnisse sind graphisch wiedergegeben und zeigen eine mit der Stromdichte steigende Abweichung, die bei 5×10^6 amp./qcm von der Größenordnung von 1% ist. Für die Theorie des Vorgangs im Sinne von J. J. THOMSON würde dies bedeuten, daß die freie Weglänge der Elektronen viel größer und die Anzahl der freien Elektronen entsprechend viel geringer ist, als man bisher annahm. (Proc. National Acad. Sc. Washington 7. 299—303. Okt. [10/8.] 1921. Harvard Univ.) KYROPOULOS.

Pauthenier, *Über die Kerr-Konstante der leitenden Flüssigkeiten*. (Vgl. Ann. de Physique [9.] 14. 239; C. 1921. III. 581.) Vf. gibt eine neue Anwendung seiner Methode der aperiodischen Ladungen und der Momentanbelichtungen, die ihm gestattet, die Kerr-Konstante ziemlich gut leitender Fl. zu messen. Die zwischen den Armaturen eines Plattenkondensators enthaltene Fl. wird durch Anlegen eines elektrischen Feldes doppelbrechend gemacht. Sobald die Doppelbrechung sich hergestellt hat, mißt man sie, indem man durch das elektrisierte Medium ein Lichtbündel sehr kurzer Dauer hindurchtreten läßt. Dann wird der Kondensator sogleich entladen, um eine Erwärmung der Fl. zu vermeiden. Die Ladungen und Entladungen verlaufen aperiodisch. Die Operationen werden mehrere Male pro Sekunde wiederholt. Die Messung der Kerr-Konstante selbst erfolgt nach einer Kompensationsmethode, wobei CS₂ als Bezugsflüssigkeit dient. Messungen wurden an A., W., Essigsäure ausgeführt. Der Vorteil der Methode über ältere liegt darin, daß das Feld nur während der durchaus für die Herst. der Doppelbrechung und ihrer Beobachtung nötigen Zeit auf die Fl. wirkt. (Journ. de Physique et le Radium [6.] 2. 334—389. Dezember [15/6.] 1921.) BYK.

J. N. Brønsted, *Das Prinzip der spezifischen Wechselwirkung von Ionen*. Der Aktivitätskoeffizient eines Ions ist einerseits durch den Aussalzungseffekt derjenigen Salzlsg. bestimmt, die als Lösungsm. dient, und andererseits durch die elektrische Wrkg. zwischen diesem Ion u. den Ionen des Lösungsm. Ionen werden von Ionen ihres eigenen Vorzeichens gleichmäßig beeinflußt, so daß ihre Aktivitätskoeffizienten nur von der Wrkg. entgegengesetzt geladener Ionen u. dem Aussalzungseffekt abhängen. Letzterer kann als Prod. der Aussalzungseffekte der einzelnen Ionen des im Lösungsm. enthaltenen Salzes dargestellt werden. Der Vf. zeigt Beziehungen betreffs der Löslichkeit in Salzlsgg. und Methoden zur Best. der Verhältnisse der Aussalzungskoeffizienten, der Wechselwirkungskoeffizienten und der Aktivitätskoeffizienten. Zwischen dem Aktivitätskoeffizienten und dem osmotischen Koeffizienten in Lsgg. von konstanter Gesamtkonz., und zwischen Löslichkeit und Gefrierpunkt wird eine thermodynamische Beziehung abgeleitet. Die theoretischen Folgerungen werden durch Verss. mit einfachen Elektrolyten bestätigt. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser 4. Nr. 4. 36 Seiten. 1921. Kopenhagen, Polytechn. Lehranstalt.) GÜNTHER.

Charles A. Kraus, *Die Theorie der Elektrolytlösungen von Ghosh*. Es werden einige Unstimmigkeiten der Theorie von GHOSH (Ztschr. f. physik. Ch. 38. 211; C. 1921. III. 1052) mit der Erfahrung und gewisse Mängel in den theoretischen Voraussetzungen nachgewiesen. Nach GHOSH gilt für die Lsg. eines Elektrolyten $\log A = \log A_0 - \beta C^{1/2}/D T$ (A = Leitfähigkeit, C = Konz. des Elektrolyten, D = DE. des Lösungsm.), wo β nur von der Ionenzahl des gel. Moleküls, der Ionenladung und dem von den Ionen gebildeten Raumgitter abhängt. $\log A$ muß

also, gegen $C^{1/2}$ aufgetragen, eine Gerade ergeben. Sämtliche behandelten Lsgg. liefern aber Kurven, die bei kleinen Konz. konkav, bei großen konvex gegen die $C^{1/2}$ -Achse gekrümmt sind, bezw. einen Ast dieses Kurvenzuges. Für eine wss. Lsg. von KCl stimmt die theoretische Gerade mit der Tangente im Wendepunkte der Kurve überein, bei nicht wss. Lsgg. trifft das jedoch in keinem Falle zu, wie an Tetraäthylammoniumjodid in Epichlorhydrin und an Tetrapropylammoniumjodid, KJ, KNO_3 u. AgJ in wasserfreiem NH_3 gezeigt wird. Während GHOSH für gleichgebauete Elektrolyte den gleichen Neigungswinkel der $\log A - C^{1/2}$ -Linie fordert, findet sich bei den erwähnten Lsgg. in NH_3 nach Richtung und Form eine starke Abhängigkeit der Kurven vom Elektrolyten. Die Temperaturabhängigkeit von A wird für KJ in wasserfreiem SO_2 zwischen -33° u. $+10^\circ$ von der Theorie nicht richtig wiedergegeben, natürlich auch nicht das in Lösungsm. mit relativ kleiner DE. wie SO_2 auftretende Minimum der Leitfähigkeit. Die Gefrierpunktniedrigung von W. durch KCl wird bis herauf zu einer 0,1-n. Lsg. von der alten Ionentheorie richtig dargestellt; die von GHOSH aufgestellte Formel gibt Abweichungen bis über 1%. Ferner gibt die Theorie von GHOSH keine Rechenschaft von den erheblichen Unterschieden in den osmotischen Drucken von 0,1-n. wss. Lsgg. einwertiger binärer Elektrolyte.

Vf. schließt aus diesen Unstimmigkeiten, daß β eine Funktion der individuellen Eigenschaften von Elektrolyt und Lösungsm., der Konz. und der Temp. ist, und nimmt demgemäß an, daß die Ionen in Lsg. sich nicht zu einem bestimmten Raumgitter anordnen, sondern in einer von den genannten 4 Faktoren abhängigen Weise verteilt sind, die nur durch eine kinetische Theorie erfaßt werden kann. Die Annahme abgesättigter Ionenpaare hält Vf. für unvereinbar mit der Annahme konstanter Ionenabstände. Schließlich beanstandet er die Anwendung des MAXWELLSchen Verteilungssatzes und des CLAUDIUSschen Virialtheorems auf das vorliegende Problem. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2514—23. Dez. [10.9.] 1921. Worcester, Massachusetts.)

WOHL.

Hans Kost, *Beitrag zu der Arbeit von H. Schüler über Potentialgefälle an Elektroden in Gasentladungsröhren*. (Vgl. SCHÜLER, Physikal. Ztschr. 22. 264; C. 1921. III. 925.) Vf. gibt drei Photogramme aus seiner Göttinger Dissertation (1913) wieder, die die von SCHÜLER angegebenen Entladungsformen einer Hohlkathode darstellen. Diese befand sich in einer großen Glaskugel, an die das eigentliche Entladungsrohr, mit H_2 gefüllt, angeschlossen war. Durch Druckverminderung von 3 mm Hg abwärts konnte man bei einer Röhrenspannung von etwa 2000 Volt und zunehmenden Stromstärken (etwa 13 Milliamp.) die Glimmlichtschichten aus der Hohlkathode herauswandern und beim umgekehrten Vorgang wieder in sie zurücktreten lassen. (Physikal. Ztschr. 22. 495. 1/9. [28/7.] 1921. Bergen b. Traunstein.)

KYROPOULOS.

H. J. van Leeuwen, *Probleme der Elektronentheorie des Magnetismus*. Vf. hat einfachste Fälle mit Hilfe einer allgemein anerkannten Methode, nämlich der des BOLTZMANNschen H-Theorems, untersucht. Damit ist man auf Gase beschränkt, bei denen eine gegenseitige Beeinflussung der Moleküle nur im Augenblick des Stoßes eintritt, sowie auf Temp., die so hoch sind, daß die Gesetze der klassischen Mechanik anwendbar bleiben. Es wird die Strahlung infolge Bewegung elektrischer Ladungen vernachlässigt. Die Bewegungen sind dann quasistationär. Die Methode ist nur für bestimmte Annahmen über die Konst. des Moleküls und die Natur der Stöße durchführbar. Bezüglich der Moleküle, deren Gesamtladung in allen Fällen verschwindet, werden nacheinander die folgenden drei Annahmen gemacht. 1. Moleküle mit Strom, d. h. Rotationsellipsoide, die am Äquator einen Ring mit festgelegter positiver Ladung tragen, während die negative Ladung frei zirkulieren

kann. 2. Moleküle mit Ladungen, d. h. solche, die innerhalb eines Rotationsellipsoides konstante M. und Ladungs-D. besitzen. Zur Neutralisation des Gesamt-moleküles wird in einer kleinen Kugel nahe dem Zentrum eine Ladung entgegengesetzten Vorzeichens angenommen, deren magnetischer Effekt bei hinreichend großer M. und Trägheitsmoment der Kugel vernachlässigt werden kann. 3. Dubletts oder Moleküle aus zwei entgegengesetzt geladenen Kugeln, die sich nach einer willkürlichen Funktion ihrer Entfernung anziehen. Weiterhin wird die magnetische Wrkg. freier Elektronen in den Metallen studiert. Wenn sie sich auch nicht vollständig behandeln lassen, so lassen sich doch im Fall beliebig gestalteter Moleküle gewisse Schlüsse auf die magnetische Wrkg. ziehen. Vf. findet Diamagnetismus, wenn alle Moleküle das Moment 0, Paramagnetismus, wenn alle das gleiche, nicht zu kleine Moment besitzen, keinen Magnetismus, wenn das Moment im Augenblick des Stoßes variieren kann. Im Falle der freien Elektronen ist die Verteilungsfunktion, die für diese angenommen zu werden pflegt, auch bei der Art von Stößen, die Vf. betrachtet, stationär. (Journ. de Physique et le Radium [6.] 2. 361—377. Dezember [1./1.] 1921.) BYK.

J. Alfred Ewing, *Der Atomprozeß bei der ferromagnetischen Induktion.* (Proc. Royal Soc. London Serie A 100. 449—460, 1/2. — C. 1922. I. 1261.) BYK.

M. Padoa, *Über photochemische Wirkungen in Krystallen mit Hilfe polarisierten Lichtes.* Im Anschluß an die Arbeiten von WEIGERT (Ztschr. f. Elektrochem. 24. 222; C. 1918. II. 534) wird der Verlauf reversibler Photopolymerisationen in polarisiertem Licht untersucht. Die Zahl der brauchbaren phototropen Substanzen wird durch die Bedingung eingeschränkt, daß möglichst gut ausgebildete Krystalle vorhanden sein müssen. Es werden untersucht: Zimtsäure, o-Nitrobenzaldehyd u. Cinnamylidenmalonsäure. *Zimtsäure* wurde mit polarisiertem Lichte bestrahlt, dessen Schwingungsebene einmal parallel den Kanten der Blättchen u. einmal senkrecht hierzu war. Ein Unterschied gegen das Verh. im natürlichen Licht wurde hier nicht beobachtet. Wenn man dagegen die phototrope Umwandlung von *o-Nitrobenzaldehyd* in o-Nitrosobenzoessäure verfolgt, so zeigt sich, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit von dem Winkel abhängt, den die Achse dieser nadelförmig prismatischen Krystalle mit der Schwingungsebene des polarisierten Lichtes einschließt. Denselben Effekt kann man bei der Polymerisation der *Cinnamylidenmalonsäure* beobachten, doch tritt hier die Umwandlung erst längere Zeit nach dem Aussetzen der Belichtung ein. Diese Ergebnisse, sowie die von WEIGERT werden diskutiert. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 372—77.) MARK.

W. W. Paddon, *Die Wirkung des Lichtes auf Fasern, die mit einem Gemisch von Chrysanilin und Fuchsin gefärbt sind.* Die Unters. wurde durch die Angabe von STOBBE (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 481; C. 1908. II. 1032) veranlaßt, daß ein Gemisch von Chrysanilin und Fuchsin schneller ausbleicht als jeder Farbstoff für sich. Wollproben wurden mit den beiden Farbstoffen, sodann in getrennten Bädern zuerst mit Chrysanilin und dann mit Fuchsin (oder in umgekehrter Reihenfolge) u. endlich in demselben Bad mit Gemischen beider Farbstoffe gefärbt und dann dem violetten Bogenlicht des „Fade-ometers“ (Ausbleichungsmessers) ausgesetzt. Es zeigte sich, daß Chrysanilin allein weit schneller ausbleicht als irgend ein Gemisch der beiden Farbstoffe. Von den Gemischen bleichen diejenigen zuerst aus, in denen die geringste Menge Fuchsin enthalten ist. Die mit Fuchsin allein oder mit Chrysanilin und Fuchsin gefärbten Proben waren, wenn das Fuchsin zuletzt angewandt wurde, noch nach 205 Stdn. nicht ausgebleicht. Das Fuchsin übt sonach in den Fuchsin-Chrysanilingemischen eine Schutzwirkg. gegen das Licht aus. Dies wird durch die Absorptionsspektren der beiden Farbstoffe bestätigt, von denen dasjenige des Fuchsins in Lsgg. gleicher Konz. (außer in sehr stark verd. Lsgg.) eine breitere Bande zeigt als das Chrysanilin. Das Fuchsin, welches relativ licht-

beständig ist, absorbiert daher, wenn es zuletzt angewandt wurde, die Lichtstrahlen, welche das Chrysanilin ausbleichen würden. Lsgg. von Fuchsin wurden im Fadenometer im Verlauf von 30 Stdn. nicht ausgebleicht, während dies mit Lsgg. von Chrysanilin schon nach 10 Stdn. vollständig geschah. Bei Zusatz von 5 ccm 3%ig H_2O_2 zu 10 ccm der Fuchsinlsg. wird diese in 5 Stdn. jedoch vollständig ausgebleicht, während das Chrysanilin nicht erheblich verändert wird. Gemische beider Farbstoffe nehmen bei Zusatz von H_2O_2 unter der Wrkg. des Lichtes eine gelbe Farbe an, die allmählich immer weniger ausgeprägt wird, weil das Licht zunächst das Fuchsin zerstört und nunmehr, da die Schutzwrg. auf das Chrysanilin fehlt, auch dieses ausbleicht. (Journ. Physical Chem. 26. 288—91. März. COBNELL Univ.)

BÖTTGER.

Walter Mund, *Versuche über die Verteilung der aktiven Niederschläge der Radiumemanation unter Wirkung eines elektrischen Feldes.* (Vgl. H. W. SCHMIDT, Physikal. Ztschr. 9. 184; C. 1908. I. 1359). Vf. untersucht die Abscheidung des aktiven Nd. nach einer von SCHMIDT abweichenden Methode, wobei er eine bekannte Menge Emanation zwischen zwei Parallelplatten durchströmen läßt, zwischen denen ein bestimmtes Potential hergestellt wird. (Journ. de Physique et le Radium [6.] 2. 378—383. Dezember [3/10.] 1921. Gif, Lab. f. Verss. mit radioaktiven Substanzen.)

BYK.

J. A. Crowther und B. F. J. Schonland, *Über die Zerstreuung von β -Strahlen.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. 84. 226; C. 1910. II. 1184.) Die Unters. unterscheidet sich von der früheren des Vf. wesentlich durch die größere Intensität der β -Strahlenquelle. Die β -Strahlenquelle war diesmal Ra-Emanation. Die Strahlen wurden magnetisch zerlegt. Doch war die Differenz der Geschwindigkeiten zwischen den einzelnen Strahlen nicht größer als 1% der mittleren Geschwindigkeit. Zur Vermeidung von Zerstreuung der Strahlen auf dem Wege zu der zerstreuenden Schicht wurde der ganze App. evakuiert. Die Zerstreuung der Strahlung unter verschiedenen Winkeln wurde nach einer Ionisationsmethode gemessen. Für die γ -Strahlung wurde korrigiert. Die Kurve, die die Beziehung zwischen der durchgelassenen Strahlung und der Dicke des absorbierenden Materials angibt, ist eine gerade Linie, so lange, bis die Strahlung auf etwa die Hälfte ihres Anfangswertes heruntergegangen ist. Die Zerstreuung der β -Teilchen beruht danach theoretisch auf der Wrkg. eines einzelnen Kerns und nicht einer Mehrheit von solchen. Die scheinbare Abweichung von der Geraden, die bei den früheren Verss. aufgetreten war und die damals zugunsten einer mehrfachen Ablenkung der Elektronen gedeutet worden war, erweist sich als durch Versuchsfehler bedingt, die mit der relativ schwachen, früher benutzten Strahlenquelle zusammenhängen. Es war damals nämlich ein nicht genau lineares Strahlenbündel benutzt worden. Als zerstreues Material wurden *Al, Cu, Ag, Au, Celluloid, C, Reispapier* untersucht. Die Geschwindigkeit der benützten Elektronen betrug $2,552 \cdot 10^{10}$ cm/sek, ihre Energie 4,59 Volt. Für jedes einzelne Material wird die Schichtdicke angegeben, welche erforderlich ist, um die Strahlung auf die Hälfte zu reduzieren. Die Theorie der Ablenkung durch Atomkerne wird unter Berücksichtigung der veränderlichen M. der Elektronen modifiziert. Trotzdem vermag sie nicht die beobachtete Zerstreuung und ihre Abhängigkeit vom Winkel richtig darzustellen. Die Zerstreuung ist größer, als die Theorie erwarten läßt. Der Unterschied ist am größten für die leichtesten Elemente. Eine Berücksichtigung der magnetischen Kräfte der Elektronen vermag den Widerspruch zwischen Verss. und Theorie nicht zu erklären. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 100. 526—50. 1/2. 1922. [24/11. 1921.] Cambridge.)

BYK.

William Duane, H. H. Palmer und Chi-Sun Yeh, *Eine Neumessung der Strahlungskonstante h mittels Röntgerstrahlen.* Vf. haben die früher von BLAKE

und DUANE (Physical Review Dez. 1917. 624) auf Grund der Quantenbeziehung $V_e = h\nu$ angestellten Messungen von h in der gleichen Anordnung mit verfeinerten Hilfsmitteln wiederholt. Als Antikathode diente W , als Kathode eine Coolidgekathode. Die Potentialdifferenz V in der Röhre wurde, genauer als früher, direkt mittels einer Kompensationsschaltung gegen ein Normalelement gemessen, so daß V ungefähr mit derselben Sicherheit wie die Spannung des Vergleichselements bestimmt war. Infolge erhöhter Strahlungsintensität der Röntgenröhre konnte der Spalt verengt werden. Der Wert von h ergab sich zu $(6,556 \pm 0,009) \cdot 10^{-27}$ in Übereinstimmung mit den früheren Messungen, aber etwas größer als ihn E. WAGNER (Physikal. Ztschr. 21. 621; C. 1921. I. 712) gefunden. Die Gronze des kontinuierlichen Röntgenspektrums erwies sich innerhalb der Meßgenauigkeit als unabhängig vom Winkel, den die austretende Strahlung mit der Bahn der Kathodenstrahlen bildet. (Proc. National Acad. Sc. Washington 7. 237—42. Aug. [6/7.] 1921. Harvard Univ.)

KYROPOULOS.

F. Holweck, *Experimentaluntersuchungen über die X-Strahlen großer Wellenlänge*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 849; C. 1921. III. 265.) Die Vers. des Vf. ergeben eine ganze Tonleiter von Wellenlängen zwischen 10 und 493 Å, die das Ultraviolett mit dem Röntgengebiet verbindet. Die Gase H_2 , N_2 und O_2 und wahrscheinlich alle Körper absorbieren die Strahlen bis zu Wellenlängen von 100 Å herauf nach dem gleichen Gesetz wie die gewöhnlichen X-Strahlen von etwa 1 Å. Dabei tritt die Individualität des Moleküls noch vollständig zurück. Die weichen Strahlen von 100 Å haben danach noch ganz den physikalischen Charakter der Röntgenstrahlen. Vf. hat den Absorptionskoeffizienten des *Celluloids* im ganzen Gebiet zwischen dem Ultraviolett und den X-Strahlen bestimmt. Bei 80 Å tritt ein plötzlicher Wechsel im Charakter der Absorption auf, was auf ein Eingreifen von molekularen Vorgängen deutet. Anhangsweise berichtet Vf. über Fortsetzung seiner Vers. Er hat Absorptionsmessungen zur Best. ausgezeichneter Eigenwellenlängen benutzt. (Ann. de Physique [9] 17. 5—53. Januar/Februar.)

BYK.

Léon Brillouin, *Diffusion des Lichts und der X-Strahlen durch einen homogenen durchsichtigen Körper. Einfluß der Wärmebewegung*. Ein homogener Körper erleidet infolge der Wärmebewegung fortdauernd D.-Änderungen. Eine der hauptsächlichsten Methoden zu deren Nachweis ist die Diffusion des Lichtes. Durch die D.-Schwankungen wird nämlich eine allseitige Zerstreuung des Lichtes hervorgerufen. Diese im allgemeinen kaum wahrnehmbare Erscheinung verstärkt sich weitgehend, wenn der Körper sich in der Nähe des kritischen Punktes befindet, wobei dann eine deutliche Opalescenz aus diesem Grunde auftritt. Verstärkt wird die Erscheinung auch durch Benutzung einer sehr dicken Schicht des Körpers, wie z. B. der Atmosphäre. Das Himmelsblau ist in diesem Sinn eine Folge der Wärmebewegung. Vf. gibt im Anschluß an EINSTEIN (Ann. der Physik [4] 33. 1275. 1910.) eine Theorie der Luftdiffusion, die sich auf das Prinzip der Gleichverteilung der Energie gründet. Die thermische Molekularbewegung läßt sich für Fl. und feste Körper in einfache elastische Wellen zerlegen. Vf. stellt sich deshalb den Körper in allen Richtungen von vollständig diffusen Wellen durchsetzt vor. In der Fl. können nur Kompressions- (Longitudinal-) Wellen, in dem festen Körper auch Transversalwellen existieren. Die genauere Behandlung der Frage durch den Vf. weicht etwas von der eben skizzierten ab. Doch wird auch hier der Einfluß einer elastischen Welle auf den Lichtstrahl betrachtet. Nach den von ihm entwickelten Formeln gestattet die Messung der Lichtdiffusion die Intensität von Schallwellen gegebener Richtung und Frequenz zu berechnen, und man erhält so ein Mittel zur Analyse der thermischen Bewegung des elastischen Mediums und ein Maß für die Verteilung der Energie auf die verschiedenen elastischen Frequenzen bei gegebener Temp. Die Formeln werden auf die Opalescenz eines isotropen

Mediums angewandt. Die Diskussion des Falles ist eine etwas verschiedene, je nachdem es sich um natürliches oder polarisiertes Licht handelt. Es wird dann weiter der Einfluß der Wellenlänge des auffallenden Lichtes und der Temp. theoretisch studiert. Bei tiefen Temp. und für kurze Wellen d. b. Röntgenstrahlen werden die Abweichungen zwischen den Formeln des Vf. und den von EINSTEIN angegebenen beträchtlich. Doch liegen Verss., die zwischen beiden entscheiden könnten, noch nicht vor. Eine qualitative Bestätigung seiner Theorie findet der Vf. in Verss. von FRIEDRICH über Röntgenstrahlen (Physikal. Ztschr. 14. 317; C. 1913. I. 1948.). Die Formeln des Vf. gestatten die Berechnung des Absorptionskoeffizienten des Lichts, soweit er auf die Lichtdiffusion zurückzuführen ist. Für Röntgenstrahlen gelten zwar die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für gewöhnliches Licht, doch bedingt die absolute Größe der Wellenlänge das Hervortreten gewisser Glieder in den allgemeinen Formeln. Zum Schluß wird vom Standpunkt des Vf. die Ausbreitung von X-Strahlen in krystallinen Medien behandelt. (Ann. de Physique [9] 17. 88—122. Januar-Februar 1922 [15/2. 1921.]) BYK.

A. Landé, *Anomaler Zeemaneffekt und Seriensysteme bei Ne und Hg*. Die früheren Ergebnisse der quantentheoretischen Zeemanteranalyse werden unabhängig von jeder theoretischen Deutung als spektr. Tatsachenmaterial dargestellt und die sich ergebenden spektr. Kombinations-, Polarisations- und Intensitätsregeln aufgestellt. Hierauf wird das vollständige Seriensystem des Ne- und Hg-Spektrums betrachtet, durch ein Auswahlprinzip geordnet und auf Grund der vorher aufgestellten Regeln für jede Serie der Zeemantyp erhalten. (Physikal. Ztschr. 22. 417—22. 1/8. [27/6] 1921. Frankfurt a. M., Univ.) KYROPOULOS.

R. A. Millikan, *Die weitere Ausdehnung des ultravioletten Spektrums und das Fortschreiten der Spektre leichter Elemente mit der Atomnummer*. (Vgl. Astrophys. Journ. 52. 47; C. 1921. I. 978). Hauptzweck der Unters. war die Erforschung des den langwelligen Röntgenstrahlen (*L*-Serie) nahekommenden Ultraviolett, welches von der zweiten Elektronenschale der Elemente mit Atomnummer 2—13 (He bis Al) emittiert werden kann. Die Publikation ist eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse, von denen hier nur die hauptsächlichsten wiedergegeben werden können. Das Spektrum wurde für Al bis herab zu $\lambda = 136,6$ Å.-E., für Cu bis zu $\lambda = 149,5$ Å.-E. ausgemessen, die längsten mit dem Krystalspektrometer gemessenen X-Strahlen-Wellenlängen liegen bei 13,3 Å.-E. Das erschlossene Ultraviolettgebiet enthält jedoch bereits Linien der *L*-Serie einiger Elemente. So wurden die *L_α*-Linien von Al, Mg und Na bei 144,3; 232,2; bzw. 372,2 Å.-E. aufgenommen und ausgewertet. Sie liegen ziemlich genau auf der MOSELEYschen Linie der *L_α*-Frequenzen, ein Beweis, daß die *L*-Serie das ganze Gebiet der Atomnummern von Ur (92) bis Ne (10) mit ihren charakteristischen Eigenschaften umfaßt. Al emittiert bei der kondensierten Entladung im Vakuum zwischen 144,3 und etwa 1200 Å.-E., wo das *M*-Spektrum, bis ins sichtbare Gebiet reichend, beginnt, überhaupt keine Strahlung. Optische Spektre zeigen also dasselbe Verh. wie Hochfrequenzspektre, indem sie Lücken aufweisen. Mg zeigt ähnliches Verh. wie Al, und auch für Na wurde eine Lücke zwischen seinen *L*-Linien gefunden. Ausföhrlich wurde auch das O-Spektrum untersucht, da O als Verunreinigung bei allen leicht oxydierbaren Metallen auftritt. Den Schlüssel zum O-Spektrum lieferte der Befund, daß Al und Mg zwischen 1000 und 235 Å.-E. völlig identische Spektre lieferten, während diese zwischen 1700 und 6000 Å.-E. ganz charakteristisch verschiedene Spektre zeigen, was auf eine Lücke im vorgenannten Gebiet und eine gemeinsame Verunreinigung hinweist. Für C, N, F, B, Be und Li konnte gleichfalls der Anschluß an die Röntgenspektre gefunden werden. Die Ergebnisse sind graphisch nach der Darst. von MOSELEY wiedergegeben. Die Spektre der Elemente von H bis Ne weisen darauf hin, daß Atomen mit ungerader Ordnungszahl einfache Spektre

mit wenig Linien, solchen mit gerader Ordnungszahl kompliziertere Spektren zukommen. (Proc. National Acad. Sc. Washington 7. 289—94. Okt. 1921. [26/4. 1920]. Chicago, Univ.)

KYROPOULOS.

Harold S. King, *Beziehung zwischen Atombau und Spektrum*. Die von C. R. BURY (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1602; C. 1922. I. 842) gegebene Modifikation der LANGMUIRSchen Theorie ist, wie gezeigt wird, mit den Tatsachen, wie sie sich aus der Linienzahl in den Bogen- und Funkenspektren nach den Tabellen von EXNER u. HASCHEK ergeben, zum mindesten vereinbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 323—28. Febr. 1922. [22/11. 1921.] Cambridge [Massachusetts], Harvard Univ.)

BÖTTGER.

H. M. Hansen und J. C. Jacobsen, *Über die magnetische Zerlegung der Feinstrukturkomponenten der Linien des Heliumfunkenspektrums*. Bei der magnetischen Zerlegung der Linien des He-Spektrums waren die Resultate für kleine Feldstärken sowohl in bezug auf die Polarisierung, als auch auf die Lage der beobachteten Komponenten innerhalb der erreichbaren Genauigkeit mit der Erwartung der Theorie im Einklang, wonach jede Komponente der betreffenden Linien eine von den anderen Komponenten ungestörte n. ZEEMAN-Zerlegung geben soll. Bei größeren Feldstärken trafen Abweichungen hervor, die aber voraussichtlich auf die beim Anwachsen des Magnetfeldes unvermeidbaren Störungen durch elektrische Felder zurückgeführt werden können. Jedenfalls ist der Zerlegungstypus der betreffenden Linien wesentlich von dem Typus des Alkalidubletts verschieden. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser 3. Nr. 11. 1921. 26 Seiten. [19/11. 1920.] Kopenhagen.) GÜ.

H. Pealing, *Die Reflexion des X-Strahlenspektrums des Palladium auf Flußspat*. Eine Unters. der Spektren ungerader Ordnung, die an der Würfelebene (100) des Flußspats bei Benutzung von Palladium-K-Strahlung reflektiert werden, in der Absicht, die LEWIS-LANGMUIRSche Theorie der Bewegung der Valenzelektronen in chemischen Verbb. zu prüfen, ergab eine teilweise Bestätigung der Theorie. (Nature 107. 477.)

SCHIEBOLD.*

G. Bakker, *Die thermodynamische Theorie der Capillarität von van der Waal*, die Theorie der Capillarschicht von G. Bakker und die theoretische Isotherme von James Thomson*. Vf. setzt sich mit der mißverständlichen Auffassung der VAN DER WAALSschen und BAKKERSchen Theorien der Capillarschicht als Deutung der theoretischen Isotherme von J. THOMSON auseinander und zeigt, wie unter Betrachtung der Zustände aller kugelförmigen Capillarschichten, die bei der betreffenden Temp. möglich sind, die Zustände der Capillarschicht mit denen des labilen Teiles der theoretischen Isotherme verknüpft werden können. (Ann. der Physik [4] 65. 507—19. 30/8. [11/5.] 1921.)

KYROPOULOS.

S. Lees, *Bemerkungen über Explosionsversuche bei konstantem Volumen*. Die Ergebnisse der Bestst. der spezifischen Wärmen C_v der Gase aus Explosionsverss. weichen von denen, die aus C_p -Messungen stammen, insofern systematisch ab, als die innere Energie aus Verss., bei konstantem Druck gewonnen, etwas geringer ausfällt, als aus Verss. bei konstantem Vol. Vf. sucht die Ursache hiervon zum Teil in der Ungleichförmigkeit der Temp. im Explosionsgefäß während der Explosion. Um sie in Betracht zu ziehen, wird unter der vereinfachenden Annahme der Gültigkeit der einfachen Gasgesetze der Inhalt des Explosionsgefäßes eingeteilt gedacht

in N_1 Mole der Mischung bei T_1° , N_2 bei T_2° usw. $N = N_1 + N_2 + \dots = \sum_1 N_i$ ist dann gleich der Gesamtzahl der Grammköle, $V = V_1 + V_2 + \dots$ das Gesamtvoll. gleich der Summe der Partialvoll., woraus sich, gleichen Druck überall vorausgesetzt, ergibt: $p V_1 = R N_1 T_1$; $p \cdot V_2 = R N_2 T_2$ usw., und hieraus:

$$p \cdot V = p \cdot (V_1 + V_2 + \dots + V_n) = \\ R \cdot N_1 T_1 + N_2 T_2 + \dots + N_n T_n = R \cdot \sum_1^v N_x T_x.$$

Die für gewöhnlich in Rechnung gezogene mittlere Temp. ist dann definiert

als: $T_m = \frac{\sum_1^v N_x T_x}{N}$, u. die innere Energie der Mischung ergibt sich auf Grund der Potenzreihenentw. von einer bekannten Temp. an:

$$C \cdot \sum_1^v N_x + A_0 \sum_1^v N_x T_x + \frac{1}{2} B \cdot \sum_1^v N_x T_x^2 = CN + A_0 NT_m + \frac{1}{2} B \cdot \sum_1^v N_x T_x^2,$$

wo A_0 , B und C Konstante sind. Vf. zeigt nun, daß $\frac{1}{2} B \cdot \sum_1^v N_x T_x^2$ nicht gleich

$\frac{1}{2} B \cdot N \cdot T_m^2$ gesetzt werden darf, da $\sum_1^v N_x T_x \neq NT_m^2$. Denn setzt man $T_1 = T_m + t_1$, $T_2 = T_m + t_2$ usw., so ergibt sich aus der Definition von T_m : $NT_m = \sum_1^v N_x T_x = \sum_1^v N_x (T_m + t_x) = N \cdot T_m + \sum_1^v N_x t_x$, und $\sum_1^v N_x t_x = 0$.

Weiter wird:

$$\sum_1^v N_x T_x^2 = \sum_1^v N (T_m + t_x)^2 = T_m^2 \cdot \sum_1^v N_x + 2 T_m \cdot \sum_1^v N_x t_x + \sum_1^v N_x t_x^2$$

u. mithin $\sum_1^v N_x T_x^2 = NT_m^2 + \sum_1^v N_x t_x^2$. Der wahre Wert der inneren Energie

ergibt sich also, indem man $\frac{1}{2} B \cdot \sum_1^v N_x t_x^2$ vom gemessenen Wert abzieht. Die Ermittlung der Größe dieses Zusatzgliedes ist ein Problem der Temp.-Verteilung in der Gasmasse und erfordert die Kenntnis der Anzahl Grammole dN , deren Temp. zwischen T und $T + dT$ liegt. Unter Zuhilfenahme der graphischen Darst. berechnet Vf. für ein experimentelles Beispiel, bei dem mittlere, höchste u. niedrigste Temp. bekannt sind, die Molekül-Temp.-Verteilung. Daraus geht hervor, daß die Korrektur der inneren Energie bei 1600° bis zu 1% betragen kann, also gegenwärtig innerhalb der Fehlergrenzen des Experiments zu liegen kommt. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 20. 285–90. Mai [24/1.*] 1921.) KYROPOULOS.

Emil Piron, *Die Theorie der Destillation von Gemischen*. Vf. leitet die wichtigsten, zum Verständnis des Vorganges erforderlichen Formeln ab und zeigt deren Wichtigkeit sowohl für den, der mit Destillationsapp. arbeiten muß, sowie für den, der sie entwirft. (Sugar 24. 131–33. März.) RÜHLE.

Eric Keightley Bideal, *Über die latenten Verdampfungswärmen*. Unter der Voraussetzung, daß ein Metallraumgitter abwechselnd aus Valenzelektronen und positiven Kernen aufgebaut ist, so daß die Aktivierung der Atome, die zur Verdampfung führt, in zwei Stufen erfolgt, der Aktivierung des positiven Kernes und seines Valenzelektrons, berechnet Vf. die Verdampfungswärmen einiger Metalle aus Strahlungsdaten. Die Aktivierungsfrequenzen des positiven Kernes, des Valenzelektrons, bezw. des ganzen Atomkomplexes entsprechen den ν_{Infrarot} , $\nu_{\text{Ultraviolett}}$, bezw. dem sogen. Strahlungspotential des Elements. Die Infrarotfrequenz errechnet sich aus LINDEMANN'S F-Formel, die Ultraviolettfrequenz aus HABER'S Frequenzbeziehung, die Strahlungspotentiale wurden, soweit sie nicht experimentell bestimmt sind, aus einer Näherungsformel berechnet. Die Ergebnisse der Berechnung sind mit den beobachteten Verdampfungswärmen und den aus der einfachen Quantenbeziehung $L = N \cdot h (\nu_D - \nu_M)$ berechneten tabelliert. ν_D , bezw. ν_M bedeuten die Schwingungsfrequenzen von Dampf, bezw. festem Metall. Der Auswahl von ν_M

haftet eine gewisse Willkürlichkeit an; in Anbetracht dieses Umstandes und der benutzten Näherungsformeln ist die Übereinstimmung der L -Werte gut und hinreichend, die Gültigkeit der Quantenbeziehung zu erweisen. Vf. wandte die Beziehung auch mit gutem Erfolg auf die Berechnung von Verdampfungswärmen, bezw. umgekehrt von Absorptionsbanden einiger Nichtleiter an. Weiter wendet Vf. den früher (Philos. Magazine [6] 40. 461; C. 1921. I. 1) entwickelten Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit auf den Verdampfungsvorgang an, indem er diesen als monomolekulare Rk. betrachtet. In Verb. mit der von HERZ, KNUDSEN und LANGMUIR entwickelten Effusionsbeziehung gelangt Vf. zu einer Dampfdruckformel und einem Ausdruck für die chemische Konstante, aus dem sich diese aus dem Werte für L und für den Moleküldurchmesser d berechnen läßt, wie für CO_2 , H_2O und J gezeigt wird. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 20. 291—98. Mai [28/2.*] 1921.)

KYROPOULOS.

Sophus Weber, *Die Verdampfungsgeschwindigkeit eines Metalles in einem Gase*. Vf. diskutiert die Frage nach dem Verdampfungsverlust eines glühenden Metallkörpers, der sich in einem strömenden Gase befindet. In Anlehnung an eine Betrachtung von L. LOBENZ (Ann. der Physik 13. 582) über den Wärmeverlust einer vertikal stehenden Platte, die sich in Luft abkühlt, kommt der Vf. durch mathematisch-physikalische Überlegungen für die Strömungsgeschwindigkeit in der Nähe einer unendlich breiten senkrecht stehenden h. Platte zu der Formel:

$$w = \sqrt{\frac{H \cdot g^3 \cdot \Theta_0^3}{\psi \cdot T^3}} \cdot \sqrt{\frac{\rho}{\eta}} (0,59x - 0,50x^2 \dots),$$

wo w die Gasgeschwindigkeit im Abstände x von der Platte, H die Höhe der Platte, Θ_0 die Temp.-Differenz zwischen der Platte und dem Gase in unendlicher Entfernung, T die Temp. des Gases in unendlicher Entfernung, ρ die Dichte des Gases und η den Koeffizienten der inneren Reibung bedeutet und $\psi = \frac{k}{c_p \cdot \eta}$ gesetzt ist (k = Koeffizient der Wärmeleitung). Daraus ergibt sich unter Anwendung der Diffusionstheorie die fortgeführte Metallmenge (Q) zu:

$$Q = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{3}\right)} \cdot \sigma_0 \cdot m^{1/3} \cdot D^{2/3} \cdot H^{2/3},$$

wo σ_0 die aus dem Dampfdruck des Metalles zu berechnende Konz. des Metaldampfes in unmittelbarer Nähe des h. Bleches, D der Diffusionskoeffizient und

$$m = 0,59 \sqrt{\frac{H \cdot g^3 \cdot \Theta_0^3}{\psi \cdot T^3}} \cdot \sqrt{\frac{\rho_1}{\eta}} \sqrt{p}$$

gesetzt ist (ρ_1 Dichte des Gases beim Drucke 1 $\frac{\text{Dyne}}{\text{cm}^2}$ und p der herrschende Druck). Diese Formel steht im Einklang mit früheren Messungen von OSTERHUIS über die Verdampfung eines W.-Drahtes in einer Stickstoff- oder Argonatmosphäre. (Danske Vid. Selsk. Math.-phys. Medd. 3. Nr. 3. 16 Seiten. 1920. [1919.] Leiden.) GÜ.

B. Anorganische Chemie.

Osc. Knoblauch und Erwin Ralsch, *Die spezifische Wärme des überhitzten Wasserdampfes für Drucke von 20 bis 30 at und von Sättigungstemperatur bis 350°*. Vf. haben die spezifische Wärme c_p des Dampfes durch Verss. für höhere Drucke und Tempp. gemessen; es wird die Versuchseinrichtung beschrieben und das Ergebnis der Messungen in Zahlentafeln und Schaubildern dargestellt. Die durch die neuen Verss. gefundenen c_p Werte schließen sich an die früher beobachteten sehr gut an und bestätigen die Gesetzmäßigkeit, daß c_p mit dem Druck zunimmt und



mit wachsender Temp. von der Sättigungstemp. an zunächst abnimmt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 66. 418—23. 29/4. 1/3. München, Lab. für Techn. Physik der Techn. Hochschule.)
NEIDHARDT.

G. Brunì und C. Pelizzola, *Thermische Analyse des Systems Schwefel-p-Dichlorbenzol*. Das Ergebnis wird in Tabellen u. Kurven mitgeteilt. Die eutektische Temp. liegt bei 51° für eine Konz. von etwas mehr als 5% S. Bis etwa 40% S (97,1°) scheidet sich krystallinischer S ab. Zwischen 40 und 78% S (97,1—98,4°) tritt zunächst bei höherer Temp. Trübung auf (für 60% S 104°) und dann erst bei ca. 97° Krystallisation. Zwischen 78 und 100% S (ca. 99—113°) scheidet sich monokliner S ab. Ferner wurden die Mischbarkeitskurven für S mit *Benzol*, *Monochlorbenzol* und *p-Dichlorbenzol* bestimmt. Es ergab sich, für das S-Molekül in *p-Dichlorbenzol* wie in allen n. Lösungsm. Ss. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 158—62. [24/8. 1921.] Mailand, Società Italiana PIRELLI.) POSNER.

H. Harle, *Über die Viscositäten der Halogenwasserstoffe*. Die chemische Aktivität dieser Gase erschwert die experimentelle Best. der Viscosität. Sie wurde mittels der Transpiration der Gase durch eine Capillarröhre gemessen, deren Dimensionen durch eine Viscositätsbest. der Luft ermittelt wurden. Die Viscosität der Luft ist für diesen Zweck hinreichend genau bekannt. Die gereinigten Gase wurden verflüssigt, und man ließ sie dann verdampfen. Der Verdampfungsprozeß konnte so geleitet werden, daß sich ein geeigneter treibender Druck herstellte. Die Druckdifferenz an den Enden der Capillare wurde mittels eines Flüssigkeitsmanometers gemessen. Es war auf die Anwendung von Fl. zu achten, welche durch den betreffenden Halogenwasserstoff nicht angegriffen werden. Die MM. der Gase wurden durch Absorption in W. und Titration mit Normalalkali gemessen. Die entsprechenden Voll. wurden aus D.-Messungen entnommen. Die DD. von HBr und HJ wurden zu diesem Zwecke neu bestimmt. Die folgenden Werte der Konstanten der inneren Reibung wurden bei 0° gefunden. HCl 1,332, HBr 1,710, HJ 1,731; sowie für 100° HCl 1,837, HBr 2,365, HJ 2,403. Die SUTHERLANDsche Temp.-Konstante der inneren Reibung wird für die drei Gase bezw. 357, 375, 390. (Proc. Royal Soc. London Serie A 100. 429—40. 2/1. 1922. [11/10. 1921.] Imperial College of Science and Technology.)
BYK.

Winthrop M. Burke, *Die Ionisation wässriger Lösungen von Ammoniak in Gegenwart von Harnstoff*. Ergänzende Schlußbemerkung zur gleichbetitelten Arbeit. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2500; C. 1921. III. 15.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1632. Juli [21/4.] 1921. Washington, Fixed Nitrogen Res. Lab.) BUGGE.

F. Zwicky, *Der zweite Virialkoeffizient von Edelgasen*. Auf Grund der DEBYE'schen Theorie der VAN DER WAALS'schen Kohäsionskräfte (Physikal. Ztschr. 21. 178; C. 1920. III. 29) leitet Vf. die Zustandsgleichung für He und Ar ab, was infolge ihrer Edelgasnatur (rein translatorische Energie) besondere Vorteile bietet und die Benutzung eines Kraftgesetzes zwischen den Molekülen gestattet, das nur von ihrer Entfernung, nicht aber von ihrer sonstigen Orientierung abhängt. Der von KEESOM (Physikal. Ztschr. 22. 129; C. 1921. III. 1496) auf den zweiten Virialkoeffizienten als hauptbestimmend angesehene Orientierungseffekt fällt also ganz fort, woraus sich die Möglichkeit ergibt, experimentell zwischen den Auffassungen von DEBYE (Physikal. Ztschr. 22. 302; C. 1922. I. 441) und KEESOM zu unterscheiden. Vf. zeigt, daß sich die Orientierungskräfte bei mehratomigen Gasen nicht vernachlässigen lassen, und stellt zwecks Berechnung der Virialkoeffizienten von Ar u. He deren Zustandsgleichungen nach einem allgemeinen Satze der statistischen Mechanik von GIBBS durch Differentiation der Beziehung für die freie Energie auf. Aus dem Vergleich dieser Zustandsgleichung mit der von KAMERLINGH ONNES ergibt sich die Formel für den zweiten Virialkoeffizienten B. Da für Ar weder der Boyle-, noch der Inversionspunkt bestimmt sind, ist eine unmittelbare experimen-

telle Prüfung des theoretischen Ergebnisses nicht möglich u. die Übereinstimmung mit dem Experiment nicht gut. Vf. erörtert die möglichen Gründe dieser Unstimmigkeit und diskutiert namentlich die Möglichkeit der Darst. des Atoms als elektrisches System als Oktupol. Unter dieser Annahme ergibt sich indessen noch mangelhaftere Übereinstimmung mit der Erfahrung. Für erstere Hypothese (Quadrupol) ergibt sich der Boylepunkt etwa bei 437° , für letztere bei etwa 426° K. — Für He weist der Temp.-Koeffizient von B oberhalb des Boylepunktes ein Maximum auf. Zur Erreichung des Anschlusses an die Erfahrung muß an Stelle der Starrheit der Atome ein abstoßendes Kraftfeld eingeführt werden. Für die potentielle Energie der Abstoßung muß ein Ansatz gemacht werden, der zwei aus Messungen zu ermittelnde Konstanten enthält; die Ableitung der Zustandsgleichung u. Virialkoeffizienten B erfolgt wie bei Ar, führt indessen zu einer guten Übereinstimmung mit der Erfahrung. Für den Atomdurchmesser des He beim absol. Nullpunkt errechnet Vf. $d_0 = 2,78 \cdot 10^{-8}$ cm und bei $T = 293^\circ$ K. $d_{293} = 0,81 \cdot d_0$. (Physikal. Ztschr. 22. 449—57. 15/8. [5/7.] 1921. Zürich, Techn. Hochschule.) KYROPOULOS.

W. A. Patrick und F. V. Grimm, *Benetzungswärme von Kieselsäuregel*. (Vgl. LAMB u. COOLIDGE, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1146; C. 1920. III. 682.) Vf. haben die *Benetzungswärme* von *Kieselsäuregel* mit *W.*, *Bzn.*, *CCl₄*, *A.* und *Anilin* bestimmt. Zur Best. diente ein *Calorimeter* (vgl. Fig. 1) aus einem DEWARschen Gefäß, das in eine Holzbüchse mit Rührer und elektrischen Lampen zur Heizung eingesetzt war. Das Glasgefäß, das das Gel enthielt, war mit einem eingeschliffenen Stöpsel verschlossen. Durch Heben und Drehen des am Boden des Gefäßes angeschmolzenen Glasstabes wurde das Gel in die Fl. befördert. Ein an den Glasstopfen angeschmolzener Haken ermöglichte es, die Substanz vollständig aus dem Gefäß zu entfernen. Die Wärmekapazität des Calorimeters wurde bestimmt mit einer Einheit, ähnlich der von TUCKER (Trans. Proc. Roy. Soc. Canada 215. 319) benutzten, bestehend aus einem Nickelchromdraht, der um einen dünnen Streifen Glimmer gewunden und in ein dünnwandiges Glasrohr mit Öl getaucht war. Je ein BECKMANN-Thermometer diente zur Best. der Temp. im Calorimeter und im Luftbad. — Die *Benetzungswärme* für *W.* wurde zwischen 0 und 4° positiv gefunden. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. Aus den Ergebnissen ziehen die Vf. folgende *Schlußfolgerungen*: Das *Kieselsäuregel* besteht aus einer *Anhäufung* von *Kieselsäurekernen*, die von einer *Hülle* von *W.* umgeben sind. Das *Gel* besitzt eine *große Oberfläche* von *W.* mit *großer Oberflächenspannung*. Beim *Eintauchen* in *W.* *verschwindet* diese *Wasser*oberfläche. Beim *Eintauchen* dagegen in eine *Fl.* wie *Bzn.* *bleibt* die *Gesamtoberfläche* bestehen, die *Oberflächenspannung* nimmt *erheblich* ab infolge der *Verminderung* der *Zwischenflächenspannung*; dementsprechend wird *Wärme* frei. Die *experimentellen* Werte sind *etwas niedriger* als die *berechneten*. Das ist auf den *Gehalt* des *Gels* an *Säure* zurückzuführen. Beim *A.* war eine *Benetzungswärme* gleich der des *W.* zu erwarten wegen der *Mischbarkeit* des *A.* mit *W.* Sie wurde aber $3,41$ cal. pro g *höher* gefunden. Man kann zeigen, daß in *Capillaren* *A.* eine *Oberfläche* gegen *W.* bildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2144—50. Oktober [25/6.] 1921. Baltimore [Maryland], JOHNS HOPKINS Univ.) JUNG.

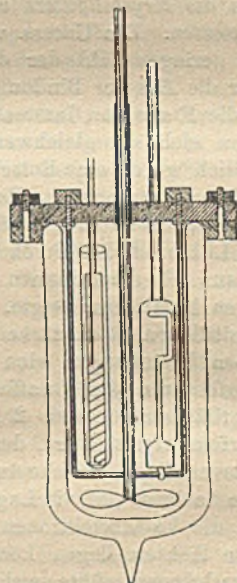
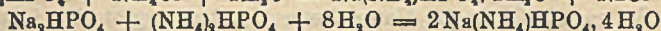
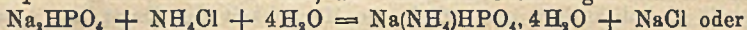


Fig. 1.

R. M. Corelli, *Darstellung und Zusammensetzung eines Kalium-Ammonium-orthophosphats*. Auf dieselbe Weise, wie nach den Gleichungen:



dargestellt wird, versuchte Vf., das entsprechende K-Salz zu erhalten. Doch schon die Darst. von K_2HPO_4 machte Schwierigkeiten, da beim Versetzen der H_3PO_4 mit KOH oder K_2CO_3 selbst unter Zuhilfenahme von Phenolphthalein der Endpunkt der Neutralisation schwer zu erkennen war. Wurde dann K_2HPO_4 mit NH_4Cl oder $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ eingedampft, so entwich infolge hydrolytischer Spaltung alles NH_3 und es krystallisierte nur KH_2PO_4 aus. Durch Zusatz von wenig konz. NH_3 entstanden dagegen beim Abkühlen zahlreiche weiße, mkr. Krystallnadeln, die nur in der NH_3 -Atmosphäre unverändert blieben. — Zur Darst. leitete Vf. NH_3 -Gas ca. 20 Min. durch eine stark gekühlte Lsg. von 3 g KH_2PO_4 in 10 ccm W., filtrierte den krystallinischen Nd. in einer NH_3 -Atmosphäre u. trocknete ihn durch Pressen zwischen Fließpapier. Die Verb. roch stark nach NH_3 und war sehr zerfließlich. Ihre Analyse führte zur Formel des *Monokaliumdiammoniumorthophosphats*, $\text{K}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. (Gazz. chim. ital. 51. II. 380—85. Dez. [August] 1921. Rom, Vers.-Inst. f. Luftschiffahrt.)

DEHN.

J. M. Bijvoet und A. Karssen, *Untersuchungen mit Röntgenstrahlen über den Bau des Krystallgitters von Lithium und einigen seiner Verbindungen mit leichten Elementen*. Die Unters. von Li u. Li-Verbb. verspricht vor allen anderen infolge der geringen Zahl der den Kern des Li umgebenden Elektronen, Anhaltspunkte über die Art der Bindung zwischen den einzelnen Ionen (Atomen) zu geben; auch ist die Frage von Interesse, ob im Raumgitter dieser Körper Elektronen neben den Ionen sich als gleichwertige Bestandteile in den Gitterpunkten befinden können. Erdlich wurde eine Entscheidung darüber angestrebt, ob im LiH negative Wasserstoffionen vorkommen. Benutzt wurde eine Röhre nach RAUSCH VON TRAUENBERG mit auswechselbarer Antikathode, welche mit Gleichspannung betrieben wurde. Ein Lithiumstickstoff von 1—2 mm Dicke wurde sorgfältig unter Paraffinöl gereinigt u. dann mit einer dünnen Paraffinschicht eingehüllt, so daß er noch nach mehreren Tagen Metallglanz zeigte. Mit Chrom-K-Strahlung wurde 12 Stdn. bei einer durchschnittlichen Stromstärke von 12 Milliampere belichtet. Dann wurde unter denselben Bedingungen eine Aufnahme eines leeren Paraffinstiftes gemacht, um die Interferenzen des Paraffins eliminieren zu können. Es wurde gefunden, daß im Identitätsbereich sich 2 Lithiumatome befinden, daß also Li in raumzentrierten Würfeln krystallisiert, deren Gitterkonstante $3,50 \times 10^{-8}$ cm ist. Aus der Intensitätsverteilung, welche durch Ausphotometrieren festgestellt werden konnte, wurden dann Schlüsse auf die Lage der Valenzelektronen gezogen. Es zeigte sich zunächst, daß die Valenzelektronen nicht in der Mitte zwischen den Ionen auf den trigonalen Achsen liegen können, weil diese Gruppierung eine Intensitätsverteilung hervorbringen müßte, welche der gefundenen keineswegs entspricht. Hingegen besteht die Möglichkeit, daß die Valenzelektronen um die trigonalen Achsen in der Mitte zwischen den Li-Ionen kreisen. In diesem Falle läßt sich ein Radius für diese Bahn finden, mit welchem sich Intensitäten berechnen lassen, die mit den beobachteten in gutem Einklang stehen: Aus der gefundenen Struktur folgt für den Durchmesser der atomaren Wirkungssphäre $3,04 \times 10^{-8}$ cm in guter Übereinstimmung mit dem Wert von BRAGG ($3,00 \times 10^{-8}$). (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 1205—13. 26/3. [14/3.] 1921. Amsterdam.)

MARK.

Nobuji Sasaki, *Über die Bildungsgeschwindigkeit von Bariumsuperoxyd*. Vf. mißt die Gewichtszunahme m von BaO bei 4—600° infolge Einw. eines Luftstromes von bekanntem Feuchtigkeitsgehalt und meßbarer Geschwindigkeit. Wegen Ver-

änderlichkeit an der Luft muß das Prod. innerhalb des benutzten elektrischen Ofens und während der Rk. gewogen werden. Zu diesem Zwecke wird das BaO an einer Wage aufgehängt, deren Gehäuse mit dem Reaktionsraum luftdicht verbunden ist. Die Gewichtsauflegung erfolgt magnetisch von außen her. Die durch regelmäßig während der Rk. ausgeführte Wägungen aufgenommenen m-t-Kurven ($t = \text{Zeit}$) zeigen, daß nicht die sehr schnell verlaufende Rk. $2 \text{BaO} + \text{O}_2 = 2 \text{BaO}_2$ gemessen wird, sondern die übergelagerte Erscheinung des Transportes von O_2 innerhalb der festen Phase. Vf. nimmt nun an, daß das BaO aus kugelförmigen kleinen Teilchen zusammengesetzt ist, und errechnet zunächst unter Anwendung der Diffusionsgleichungen auf diese die Differentialgleichung der Reaktionsgeschwindigkeit für eine einzelne Kugel. Weiter wird die Annahme gemacht, daß die Kugeln sukzessive in einer dem schon gebildeten BaO_2 proportionalen Menge in die Rk. eintreten. So läßt sich der charakteristische Verlauf der m-t- bzw. $\frac{dm}{dt}$ -t-Kurven theoretisch deuten, insbesondere läßt sich das Auftreten eines Wendepunktes für den Moment voraussagen, wo die Aktivierung beendet ist, d. h. wo alle Einzelteilchen in die Rk. eingetreten sind. In diesem Punkte schneidet sich die Kurve der Aktivierung mit der Kurve einer idealen Substanz, die schon zu Beginn der Rk. nur aus aktivierten Teilchen besteht. Im zweiten Teil der Arbeit werden für die Gleichungen beider Kurven die Werte der Konstanten aus den Versuchsdaten graphisch ermittelt. (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto 5. Nr. 1. 1921.) WOHL.

George L. Clark und Henry K. Buckner, *Die Eigenschaften von Nebenvolumengruppen. III. Darstellung, Eigenschaften und Verwandtschaftsbeziehungen der Molekularvolumina der Hydrate und Ammine vom Kobaltfluorid, -bromid, -jodid, -nitrat, -carbonat und -citrat.* (Vgl. CLARK, QUICK und HARKINS, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2483; C. 1921. III. 18.) Die Verss. wurden in der Absicht ausgeführt, neues Material zur Stütze der von dem ersten der Vf. aufgestellten Theorie der „Höhlungen“ in den Raumgittern der Kristalle beizubringen. Dabei wurden die folgenden Verb. neu dargestellt: $\text{CoF}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, rosebrun, durch Einw. von H_2F_2 auf CoCO_3 und rasches Eindampfen. D. 2,583. $\text{CoF}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$, bei 25° eine dunkelrotbraune Fl., die in einer Eis-Kochsalzmischung erstarrt. In W. ohne Hydrolyse ll. Entsteht bei nahezu 24-stdg. Überleiten von trockenem NH_3 über CoF_2 . $\text{CoF}_2 \cdot 3 \text{NH}_3$ entsteht beim Stehen der Lsg. des Hexammins in k. trockner Luft. Hellrotbraun. Ihm entspricht das rein stahlgraue $\text{NiF}_2 \cdot 3 \text{NH}_3$. Im Vakuum-exsiccator wandelt sich das Triamminkobaltfluorid in CoF_2 um. Ein Di- und Monoammin bildet abweichend von den anderen Halogeniden CoF_2 nicht. $\text{CoBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, durch Einw. von HBr auf CoCO_3 und Eindampfen auf dem Wasserbad bis zur B. einer tiefblauen Lsg., aus der sich die Verb. im Eiswasser in Form purpurotter Krystalle abscheidet. Beim sorgfältigen Erhitzen auf 150° und beim Stehen über konz. H_2SO_4 geht es in das grüne CoBr_2 über. Monoamminkobaltchlorid u. -bromid wurden durch Erhitzen der berechneten Mengen von den Hexammin- und den wasserfreien Salzen im zugeschmolzenen Rohr auf 230° in reinem Zustand erhalten. Im Fall des CoJ_2 erhält man dagegen ein Gemenge des Diammins mit dem wasserfreien Salz. $\text{CoJ}_2 \cdot \text{NH}_3$ scheint nicht zu existieren. $\text{CoJ}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, durch Erwärmen von fein verteiltem Co mit W. und J_2 , Eindampfen und starkes Abkühlen der Lsg. in Form dunkelroter, hexagonaler Prismen gewonnen. Weitere Konz. liefert $\text{CoJ}_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, welches rote rhombische Tafeln bildet. Di- und Tetrahydrat sind grün. $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bildet sich beim Aufbewahren des hygroskopischen Salzes in einem Exsiccator über dem teilweise entwässerten Salz bis zum Eintritt des Gleichgewichts. Hellrötlichbraun. D. in Toluol 1,8800, in Kerosin 1,8854. Durchschnitt 1,883. $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, entsteht beim 3 Monate langen Stehen des Hexahydrats in einem Exsiccator über konz. H_2SO_4 . $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6 \text{NH}_3$, bildet sich beim Überleiten eines raschen Stromes von trockenem NH_3 über das in einer Röhre im elek-

trischen Ofen erhitze Hexahydrat. Von der Farbe des Hexahydrats. Im vollständig wasserfreien Zustand beständig, bei Ggw. einer Spur W. sich schwärzend. D. in Kerosin 1,473. $3\text{CoCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, beim Schütteln der gesättigten Lsg. von CoCl_2 mit der konz. Lsg. von NaHCO_3 in einer Druckflasche und mehrtägiges Stehenlassen sich ausscheidend. Wird die Rk. bei tiefen Temp. ausgeführt, so entsteht das Hexahydrat in Form kleiner Krystalle, bei 140° das wasserfreie Salz als hellrotes Pulver. $\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Auflösen von CoCO_3 in starkem wss. NH_3 und Verdunsten der Lsg. dunkelrote Krystalle, die NH_3 verlieren u. sich heller färben. Die D. des sauren Citrats $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)_2$ in Kerosin ist 1,851. Beim Auflösen des Salzes in starkem wss. NH_3 und Verdunsten im luftleeren Raum entstehen nelkenrote, sehr beständige Krystalle des Salzes $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{NH}_3$, deren D. in Kerosin 1,686 ist. Die Ergebnisse der Dichtebest. der wasserfreien Halogenide des Co sowie ihrer Hexammine und Hexahydrate, ferner vom $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, seinem Hexahydrat u. Tetrammin enthält nebst den daraus hergeleiteten Werten der Molekularvolumina und der Kontraktionen der Nebervalenzgruppen die nachstehende Tabelle:

	D.	Molekularvolumen	Scheinbares Vol. der Nebengruppe	Kontraktion %
CoF_2	4,43	23,6	—	27,5
CoCl_2	3,356	38,70	—	25,86
CoBr_2	4,91	44,79	—	26,3
CoJ_2	5,68	55,04	—	27,3
$\text{CoF}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	1,744	114,2	NH_3 : 15,4	40,8
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	1,497	154,01	19,33	26,3
$\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	1,955	164,07	19,89	23,7
$\text{CoJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	2,36	174,6	20,10	22,1
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,924	123,69	H_2O : 14,165	15,9
$\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,46	132,69	14,65	18,58
$\text{CoJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,90	145,06	15,01	11,2
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,833	154,61	—	—
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$	1,473	193,49	—	—
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	2,49 (ber.)	73,5 (ber.)	—	—

Trägt man die Molekularvolumina der 4 Halogenide des K als Abszissen, diejenigen der entsprechenden Halogenide vom Co als Ordinaten auf, so liegen die Endpunkte der letzteren auf einer geraden Linie. Aus der graphischen Darst. der entsprechenden Verhältnisse bei den Hexamin- und -hydratkobalthalogeniden (Molekularvolumen der wasserfreien Salze als Abszissen, diejenigen der Hexamin- und -hydratsalze als Ordinaten) geht jedoch hervor, daß die „Höhlungen“ in den Raumgittern um so größer, die Nebervalenzverbb. um so beständiger und die Kontraktionen, welche die in den Höhlungen enthaltenen Molekulargruppen erfahren, um so kleiner sind, je größer die Volumdifferenz zwischen dem Kationenmetall und dem Anionen-Nichtmetall ist. Die Tabelle zeigt ferner, daß die Kontraktion der NH_3 -Gruppen in den Hexaminen im Durchschnitt größer ist als diejenige der H_2O -Gruppen in den Hexahydraten.

Die Stärke der Sekundärvalenzkräfte geht den folgenden Eigenschaften parallel:

1. bei derselben Molekulargruppe u. demselben Anion der Abnahme des Atomvol., des Ionenradius und des Bruchteils des Gesamtvol., den das Kation einnimmt;
2. bei derselben Molekulargruppe und demselben Anion und Kation der höheren Valenz und mithin dem größeren Streufeld;
3. bei derselben Molekulargruppe und demselben Kation der Zunahme des Atom- oder Radikalvol., des Innenradius und dem Bruchteil des Gesamtvol., den das Anion einnimmt; somit 4. der Zunahme der Volumdifferenz zwischen Anion und Kation;
5. bei demselben Anion und

Kation der Abnahme des Vol. der Amminmolekel u. der Zunahme des der Entropie gleichen Verhältnisses des kritischen Druckes zur kritischen Temp.

Werden die %ig. Kontraktion, welche ein wasserfreies Salz und eine Nebenvalenzgruppe bei der Komplexbildung erfahren, als Abszissen, die Beständigkeit der entstandenen komplexen Verb. (durch die absol. Temp., bei der ihr Dampfdruck einen bestimmten Wert erreicht, dargestellt) als Ordinaten abgetragen, so erhält man eine gerade Linie. Die große Bedeutung dieser Tatsache wird erörtert. Am Schluß wird kurz gezeigt, wie man annähernd Molekularvol. und D. von schwierig darzustellenden Komplexverb. berechnen kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 230—44. Febr. 1922. [16/9. 1921.] Chicago [Illinois], Univ. Nashville [Tennessee], VANDERBILT Univ.) BÖTTGER.

C. A. Lobry de Bruyn, *Beitrag zur Kenntnis der Passivität. Untersuchungen über Eisen und Nickel*. Vt. unterscheidet sieben verschiedene Theorien der Passivität. Besondere Aufmerksamkeit wendet er derjenigen zu, die sich auf die Theorie der Allotropie von Smits stützt und die die Erscheinungen der Polarisierung und der Passivität auf eine Verzögerung des inneren Gleichgewichtes zwischen Atomen, Ionen und Elektronen in der Metallphase zurückführt. Dabei bespricht er in Rücksicht auf seine experimentellen Unterss. vom Standpunkt dieser Theorie aus den Einfluß der Ferri-Ionen auf das Potential des Fe und den Einfluß des H_2 auf das Potential eines polarisationsfähigen Metalles. Bei Bewegung der Fl. hängt im ersten Falle die Größe der Störung des inneren Gleichgewichtes im Fe von der Konz. der Fe^{+++} -Ionen in Lsg., und zwar sowohl der absol. wie der relativen im Verhältnis zu der Konz. der Fe^{++} -Ionen, ab, weiterhin von der Stärke der Bewegung der Fl. und endlich von der Temp. Auch die Natur der Oberfläche hat einen großen Einfluß. Bei Ungleichmäßigkeiten der Oberfläche wird in den Höhlungen die Fl. nicht oder kaum erneuert. Diese Stellen bleiben trotz starker Bewegung der Fl. dauernd von Fe^{++} -Ionen umgeben und werden deshalb nicht angegriffen. Die entstehenden Lokalströme arbeiten der Störung des inneren Gleichgewichtes entgegen. Dagegen kann man durch Fe^{+++} -Ionen das innere Gleichgewicht soweit stören, daß das Fe in den passiven Zustand übergeht. Es nimmt dann nahezu das gleiche Potential wie eine unangreifbare Elektrode in dem gleichen Lösungsm. an. Der kleine verbleibende Unterschied gegenüber einer Pt-Elektrode rührt von der kontinuierlichen Umwandlung von passivem in akt. Fe her, die durch die Fe^{+++} -Ionen wieder rückgängig gemacht wird. Man hat es somit bei der Elektrode mit einem stationären Zustand zu tun. Theoretische Betrachtungen über den Einfluß des H_2 auf das Potential eines polarisierbaren Metalles geben die folgenden Bedingungen für eine genaue Messung des Gleichgewichtspotentials. Die Lsg. um die Elektrode darf keinen O_2 oder H_2 enthalten. Insbesondere darf die $[H^+]$ Konz. in Lsg. nicht so hoch sein, daß H_2 entweichen kann. Die Theorie von SMITS gestattet in gleicher Weise die Gleichgewichtsstörungen nach der edlen und der unedlen Seite hin zu erklären. Es besteht stets ein heterogenes Gleichgewicht zwischen Metall und Elektrolyt.

Das Gleichgewichtspotential des Fe wurde in einer luftfreien 0,1 n. $FeSO_4$ -Lsg. zu $-0,720$ Volt gegenüber einer Normal-Kalomel-Elektrode gefunden, was $-0,434$ Volt gegenüber einer n. H_2 -Elektrode entspricht. Der Einfluß von H_2 auf das Potential ist nur geringfügig. Der Einfluß des O_2 ließ sich nicht genau wegen der störenden Wrkg. der Fe^{+++} -Ionen bestimmen. Der Einfluß einer Temp.-Erhöhung auf das Potential läuft im entgegengesetzten Sinn wie der infolge Oxydation des Ferrosalzes zu erwartende. Er ist also nicht etwa durch diese vorgetäuscht. Beim Studium des Einflusses der Ferriionen auf das Fe-Potential wurde nicht von akt. Fe ausgegangen, weil sich dabei leicht aktivierende Zentren auf der Elektrode bilden, sondern von einem sich bereits edler verhaltenden Fe. Dazu wurde eine

Fe-Elektrode in HNO_3 passiviert und nach Abspülen mit dest. W. in eine Ferro-Ferri-Salzlsg. getaucht. Die Passivität ist in dieser Fl. beständig. Auch akt. Fe läßt sich leicht in einer konz. Ferrinitratlsg. passivieren. Hier bilden sich nämlich wegen der Schnelligkeit des Angriffs der Oberfläche nicht Unregelmäßigkeiten der Oberfläche, die zu aktivierenden Zentren werden. Dabei muß auch auf tiefe Temp. gesehen werden. Die Passivierung rührt nicht etwa von der freien HNO_3 , die durch Hydrolyse entsteht, her. Denn eine mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ versetzte HNO_3 -Lsg. mit dem gleichen H-Ionengehalt, der aus der Zers.-Geschwindigkeit von Marmor bestimmt wurde, wirkte nicht passivierend. Zumischung von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zum $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ zeigte, daß nicht etwa dieses Salz die Passivierung verhinderte. FeCl_3 auch in konz. Lsg. vermag nicht zu passivieren, da die Cl-Ionen den Fe^{+++} -Ionen entgegenarbeiten. Es wurden Potentiale einer passivierten Fe-Elektrode gegen Ferro-Ferri-Sulfat-Lsgg. gemessen; das Potential unterschied sich nur wenig von dem des Pt, das des Fe_2O_3 lag zwischen beiden. Konz. HNO_3 vermag ebenfalls das Fe zu passivieren. Dies liegt daran, daß in der Lsg. die Elektronenkonzentration sehr klein ist und daß die Reaktivierung hier ruht. Auch hier wirken hohe Konz. und niedrige Temp. günstig. Große Elektroden werden schwieriger passiv. Das in HNO_3 einmal passiv gewordene Fe behält die Passivität in einer Lsg. bei, die an sich noch nicht passivieren kann, z. B. eine solche von der D. 1,2 bei Zimmer-temperatur. Aus akt. und passivem Fe lassen sich galvanische Elemente mit EKK. von 1,2 bis 1,4 Volt aufbauen, die stundenlang einen Strom von 0,2 Amp. liefern. Eine praktische Bedeutung kommt diesen Elementen nicht zu.

Vf. hat bei anodischer Polarisation des Fe die Kurven-Strom-Spannung in FeSO_4 und FeCl_2 nach der Kompensationsmethode mit einem Capillarelektrometer als Nullinstrument bestimmt. Bei schwacher Stromstärke bleibt in FeSO_4 die Elektrode noch akt., während bei einer bestimmten Stromstärke ziemlich plötzlich Passivierung eintritt. Weitere Erhöhung der Stromstärke bedingt nur noch eine geringe Potentialzunahme. Der beobachtete Anfangswert des Potentials ist nicht das Gleichgewichts- sondern das Luftpotential. Eine aktive Fe-Anode in FeCl_2 behält bis zu einer Stromstärke von 4 Amp. per qcm ihre Aktivität bei und verhält sich etwa wie Ag in einer AgNO_3 -Lsg. Den Unterschied zwischen Chlorid und Sulfat sieht Vf. in der katalytischen Wrkg. der Cl Ionen auf die Auflösung. Die Stromspannungskurve wurde außer mittels eines Capillarhebers auch mittels eines rotierenden Unterbrechers bestimmt. Die Stromausbeute d. h. die Überführung von Fe auf die Pt-Kathode, wurde für akt. und passives Fe als Anode bestimmt. Das Fe löst sich im passiven Zustand etwa 100 mal langsamer als im akt. auf. Dies erklärt sich durch die Anwesenheit von O_2 auf der passiven Elektrode. Die Temp. dieses Überganges in den passiven Zustand ist um so niedriger, je schwächer die Intensität des polarisierenden Stromes ist. Die Kurve, die das Potential des passivierten Fe nach Stromunterbrechung als Funktion der Zeit angibt und die den Übergang in den akt. Zustand darstellt, nennt Vf. Aktivierungskurve. Er hat den Einfluß der folgenden Umstände auf die Form dieser Aktivierungskurve untersucht: Konz.-Änderungen in der FeSO_4 -Lsg. Arbeiten bei verschiedenen H_2 und O_2 -Drucken, Zusatz von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ zur $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ -Lsg., Konz.-Änderung der H-Ionen in der Lsg., Benutzung einer teilweise mit Fe_2O_3 bedeckten Elektrode, Temp.-Änderung der Lsg., Zusatz von FeCl_2 zu der FeSO_4 -Lsg. Charakteristisch für die Kurven ist ein mittleres Stück schwacher Neigung, daß zwischen zwei Stücken starker Neigung eingeschlossen ist. Bei Ggw. von Ferriionen geht die Kurve durch ein Minimum und ein Maximum. (Rec. trav. chim. Pays Bas. 40. 30—64. 15/1. 1921. [11/11. 1920.] Amsterdam, Physikalisch-chem. Lab.)

BYK.

J. Aloy und E. Rodier, *Einwirkung des Lichtes auf die Uransalze*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 101; C. 1920. I. 557.) Wss., zum Teil auch alkoh.

1—5%ig. Uranylsalzlsgg. werden bei wechselndem Säuregehalt unter Zusatz eines Sauerstoffacceptors (A., Ä., Aldehyd, Glucose) einer intensiven Sonnenbestrahlung ausgesetzt. Die Lsgg. sind auf Probierröhrchen oder flache Flaschen verteilt und werden zur Ausschaltung der Sonnenwärme durch fließendes W. auf konstante Temp. gehalten. Je nach dem Säuregehalt entstehen neutrale oder basische grüngefärbte *Uranosalze*. Bezeichnet R ein einwertiges Säureradikal u. A₀ den Sauerstoffacceptor, so zieht sich die Rk.:



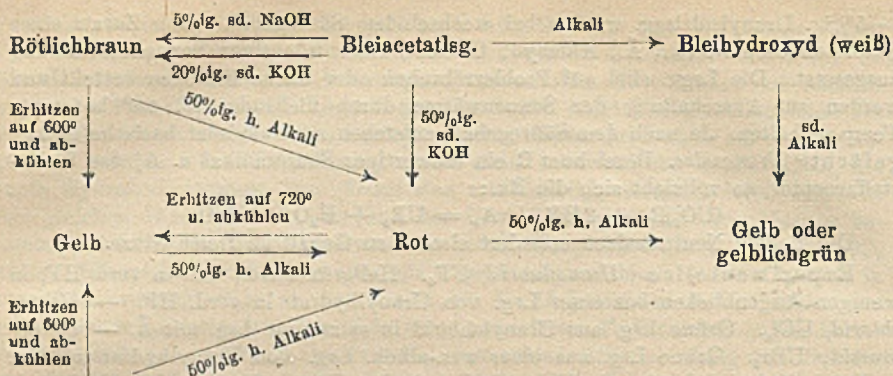
Die B. von Neutralsalzen erfordert also einen Gehalt an freier Säure.

Experimentelles. *Uranofluorid*, UF₄. Hellgrüner Nd., unl. in verd. HF, in wenigen Augenblicken aus einer Lsg. von Uranylhydrat in verd. HF. — *Uranochlorid*, UCl₄. Grüne Lsg. aus Uranylchlorid in salzsaurer Lsg. mit Ä. — *Uranobromid*, UBr₄. Grüne Lsg. aus einer wss.-alkoh. Lsg. von Uranylhydrat in HBr. — Beim *Uranojodid* stört die Unbeständigkeit der HJ. — *Uranosulfat*, U(SO₄)₂ + 4H₂O. Grüne Krystalle in alkoh.-schwefelsaurer Lsg. — *Uranonitrat*. Grüne Lsg. aus Uranyl nitrat in wss.-alkoh. Lsg. unter Zusatz der theoretischen Menge verd. HNO₃. Bei 60° zers. sich die Lsg. unter B. eines schwarzen basischen Salzes. — *Uranoacetat*, grüne Lsg. aus Uranylacetatlsg. unter Zusatz von Ä. und Eg. nach längerer Bestrahlung. Grüne basische Uranosalze. Bei geringem Säuregehalt bilden sich grüne, unl. basische Salze. — *Basisches Uranochlorid*. Grüner Nd. aus einer Lsg. von Uranylhydrat in verd. HCl unter Zusatz von viel A. Nicht analysenrein. Schwarze Färbungen und Niederschläge. Die tiefbraunen Ndd. oder Lsgg. anderer Forscher beruhen auf einer weitergehenden Zers. der Uranosalze durch Sonnenlicht und Sonnenwärme. — Auch alle dargestellten neutralen Uranosalze zeigen bei geringem Säuregehalt und sehr langer Bestrahlung dieses Verh., desgleichen auch beim Kochen, und geben schwarze Ndd., mitunter auch schwarze kolloidale Lsgg. Behandlung mit h. H₂O führt schließlich zum schwarzen von BERZELIUS beschriebenen *Uranohydrat*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 246—49. März. [27/1.])

SIELISCH.

Pierre Lemay und Léon Jaloustre, *Über einige oxydaseartige Eigenschaften des Thorium X*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 916; C. 1922. I. 1224.) *Thorium X* zeigt gegenüber *Adrenalin* und *Morphin* die Wrkg. eines starken Oxydationskatalysators. Eine Adrenalinlsg (1 : 1000) wird bei Zusatz von 50 Mikro-g *Thorium X-Bromid* sofort rosa, dann braun gefärbt. Bei Zusatz von 200 Mikro-g ist die Bräunung bei Zimmertemp. nach 24 Stdn. vollständig. In Parallelverss. erwiesen sich *Manganchlorid* und *-lactat* als bedeutend schwächere Oxydationskatalysatoren. Die Zerstörung des Adrenalins scheint auch im Organismus bei Einführung von Th X-Bromid durch Injektion vor sich zu gehen. — Gibt man zu einer Lsg. von 0,1 g *Morphinchlorhydrat* in 10 cem dest. W. 50 Mikro-g Th X-Bromid, so erhält man schon nach 24 Stdn. eine Fällung von *Oxymorphinkrystallen*; bei Zugabe der 8-fachen Dosis Th-Bromid ist die Umwandlung fast vollständig. — Verss. mit primären *Alkoholen* der Fettreihe (CH₃OH bis Amylalkohol), bei denen pro cem bis zu 500 Mikro-g ThX-Bromid zugesetzt wurden, ließen keine merkliche Oxydationswrkg. erkennen. Ebenso negativ verliefen Verss. mit anderen radioaktiven Substanzen (*Bromide* des *Radiums*, *Mesothors* und *Radiothors*), die in Mengen von einigen Mikro-g pro cem auch nach mehreren Tagen die primären Alkohole nicht oxydierten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 171—72. 16/1.)* BGG.

Samuel Glasstone, *Physikalische Chemie der Oxyde des Bleies. Teil I. Die Löslichkeit des Bleimonoxyds*. Vf. gibt die folgende Übersicht über die verschiedenen Formen des Bleioxyds, PbO, und ihre Entstehung:



Rötlichbraune Handelsform

Die mkr. Unters. ergab, daß die rote Form aus den größten Teilchen (3–5 μ) besteht. Diese ballen sich bei dem Erhitzen auf 700° und nachherigen Abkühlen zu größeren gelben Aggregaten vom Durchmesser 10–20 μ zusammen; diese zerfallen leicht unter gelindem Druck in Teilchen von 0,7–1,5 μ Durchmesser, die also kleiner sind als die Teilchen der ursprünglichen roten Form. Diesen an Größe gleich sind die Teilchen der rötlichbraunen Form, in die wahrscheinlich auch die gelbe Form zerfällt, da sie beim Zerdrücken zwischen Papier oder im Mörser ein braunes Pulver gibt. Jede der oben angegebenen Formen liefert beim Zerreiben ein braunes Pulver, dessen Teilchendurchmesser ziemlich gleichförmig 0,7 μ ist. Verss. über die Löslichkeit der einzelnen Formen in n. NaOH bestätigen die Ansicht, daß es sich bei der gelben Form lediglich um Aggregate kleiner Teilchen handelt, die nahezu identisch mit der fein verteilten roten Form sind. Für die Energie an der Trennungsfäche des PbO u. der n. NaOH findet Vf. 1860 Erg./qcm bei 20°. Wird die NaOH durch W. ersetzt, so tritt keine beträchtliche Änderung dieses Wertes ein. Die Dissoziationskonstante der beim Auflösen von PbO in W. entstehenden Säure $\text{H}\cdot\text{HPbO}_2$ ist $1,32 \times 10^{-19}$ bei 25°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1689–97. Oktober [9/5.] 1921. King's College. Univ. of London.) BÖTTGER.

Samuel Glasstone, *Physikalische Chemie der Oxyde des Bleies. Teil II. Die vermutete Enantiotropie des Bleimonoxyds.* (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1689; vorst. Ref.) Um zu untersuchen, ob das rote und das gelbe PbO enantiotrope Formen sind oder nicht, wurden mit den beiden Formen Halbelemente von der Zus. $\text{Pb} | \text{PbO}$ n.-NaOH hergestellt, die mit dem Halbelement $\text{Hg} | \text{HgO}$ n.-NaOH verbunden wurden. Die bei 20° ausgeführten Messungen der EK. ergaben bei Anwendung des roten und des gelben Oxyds sowie der übrigen in T. I genannten Oxydformen nahezu identische Werte, so daß die freie Energie der Rk. $2\text{PbO} = 2\text{Pb} + \text{O}_2$ von der Form des benutzten PbO nahezu unabhängig ist. Nach der hochliegenden Umwandlungstemp., die GERMS (Diss. Gröningen 1917) zu 587° angibt, hätte man, falls Enantiotropie vorliegt, erhebliche Unterschiede in der freien Energie erwarten sollen. Aus den Messungen der D. der verschiedenen Bleioxyde läßt sich kein bindender Schluß auf das Vorliegen oder das Fehlen der Enantiotropie ziehen, und die Angaben über die Krystallformen beider sind so widersprechend, daß sie keine sichere Entscheidung zu treffen gestatten. Vf. ist jedoch im Hinblick auf das gesamte Verh. der Ansicht, daß keine Enantiotropie vorliegt, sondern daß sich die Unterschiede in den Eigenschaften der verschiedenen Formen des PbO durch Verschiedenheiten in der Teilchengröße oder durch die B. größerer Aggregate erklären lassen. Eine Umwandlungstemp. der roten in die gelbe Form existiert nicht; vielmehr hängt die Temp., auf welche die rote Form erhitzt werden muß,

um beim Abkühlen die gelbe zu geben, von dem Zustand der Verteilung der ersteren ab.

Das Löslichkeitsprod. des roten PbO bei 25° ist $L = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1,17 \times 10^{-15}$; seine elektrochemisch (mittels der HELMHOLTZ-GIBBS'schen Gleichung) bestimmte Bildungswärme 49610 cal. Die nach verschiedenen Methoden berechneten Dissoziationsdrucke des aus dem PbO abgespaltenen O_2 sind in guter Übereinstimmung untereinander. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1914—27. Dez. [2/7.] 1921. London, Univ.) BÖTTGER.

Sophus Weber, *Notiz über die kritischen Konstanten des Quecksilbers*. Vf. kommt auf Grund rein theoretischer Erwägungen zu dem Resultat, daß die kritische Temp. des Hg 1450° , die kritische D. 5,0 und der kritische Druck 1042 at beträgt. Dieselbe Zahl für den kritischen Druck ergibt sich, wenn man die von KNUDSEN aufgestellte Dampfdruckformel für Hg auf $t = 1450^\circ$ extrapoliert. Auch der von CEDERBERG festgestellte Zusammenhang zwischen der TROUTON'schen Konstanten und den kritischen Daten ist mit den angenommenen Werten gut vereinbar. Die reduzierte Dampfdruckkurve des Hg fällt nahezu mit der von H_2 zusammen. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser 3. Nr. 4. 1920. 12 Seiten. 1920. [1919]. Leiden.) GÜNTHER.

Frederick H. Getman, *Spektrophotometrische Untersuchung von Cuprichlorid-lösungen*. In dem zwischen $460 \mu\mu$ und $560 \mu\mu$ gelegenen Teil des Spektrums wurden die Extinktionskoeffizienten einer Anzahl von CuCl_2 -Lsgg. sowie einer Reihe von Gemischen der Lsg. dieses Salzes mit 6 verschiedenen farblosen Chlorid-lsgg. (HCl , KCl , LiCl , CaCl_2 , AlCl_3 , ZnCl_2) gemessen, wobei die Konz. des Cu-Salzes konstant gehalten, diejenige des zweiten Chlorids stufenweise erhöht wurde. Dabei ergab sich, daß das BEEER'sche Gesetz bei den CuCl_2 -Lsgg. nur im Bereich der größeren Wellenlängen gültig ist, und daß in diesem Bereich den Ionen sowohl als den nicht dissoziierten Molekeln anscheinend dasselbe Absorptionsvermögen zukommt. Zwischen Absorption und Dissoziation scheint keine Beziehung zu bestehen, und es scheint keine befriedigende Erklärung des Mechanismus der Lichtabsorption möglich zu sein, wenn man nicht die HANTZ'sche Ansicht annimmt, daß die Absorption unabhängig von der Dissoziation ist. Nach Ansicht des Vf. wird die Lichtabsorption in CuCl_2 -Lsgg. durch das Vorhandensein komplexer Ionen hervorgerufen, deren Zus. in erster Linie durch die Konz. der Lsg. bedingt wird. In stark verd. Lsgg. rührt die Absorption der Annahme nach von dem Vorhandensein von Cu-Atomen her, die so viele Molekeln des Lösungsm. binden, als der Koordinationszahl des Metalles (4) entsprechen. In stark konz. Lsgg. ist die Anwesenheit von Cu enthaltenden Anionen, denen die Formel CuCl_4 beigelegt wird, nachgewiesen worden. Andere komplexe Ionen, in denen 1, 2 oder 3 Molekeln W. des vierfach gewässerten Cu-Ions durch Cl-Atome ersetzt sind, werden für Lsgg. von dazwischen liegender Konz. angenommen. Die Unters. der Absorptionsspektren der Metallamine hat gezeigt, daß die Substitution einer Molekel W. durch ein Cl-Atom in einem Komplex das Minimum der Absorptionskurve nach dem roten Ende des Spektrums verschiebt. Das Gleiche geschieht durch die Zunahme der Konz. oder durch den Zusatz der Lsgg. farbloser Chloride zu der 0,8443-molaren Lsg. von CuCl_2 . Es wird angenommen, daß die beobachtete Verschiebung des Absorptionsminimums in CuCl_2 -Lsgg. dieselbe ist wie im Fall der Metallamine, nämlich die successive Ersetzung der W.-Molekeln durch Cl-Atome in komplexen Ionen. (Journ. Physical. Chem. 26. 217—76. März 1922. [22/9. 1921.] Stanford [Conn.].) BÖ.

Roscoe G. Dickinson, *Die Krystalstruktur des Kalium- und des Ammoniumstannichlorids*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2045; C. 1922. II. 620.) Mittels der spektrometrischen und der unsymmetrischen LAUE'schen photographischen Methode wurde die Krystalstruktur von K_2SnCl_6 und $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ untersucht, und es wurde gefunden, daß diese Strukturen einander weitgehend ähnlich sind. Die

Versuchsergebnisse konnten ohne eine besondere Annahme über den n. Abfall der Intensität u. mit nur angenäherten Annahmen über das relative Reflexionsvermögen der Atome gewonnen werden. Sie führen zu dem Schluß, daß sich beim K_2SnCl_6 in gleichem Abstand von jedem K-Atom 4 Sn-Atome und in gleichem Abstand von jedem Sn-Atom 4 K-Atome befinden. Ferner liegen in gleichem Abstand von jedem K-Atom 12 Cl-Atome, aber jedes Cl-Atom ist von einem Sn-Atom in einem kleineren Abstand als von jedem andern, und in diesem Abstand von jedem Sn-Atom befinden sich 6 Cl-Atome. Man kann daher als die Elemente des Aufbaues die K-Atome und die $SnCl_6$ -Gruppen ansehen. Betrachtet man ihn als aus K^+ - und $SnCl_6^{--}$ -Ionen bestehend, so ist die Struktur derjenigen des CaF_2 ähnlich, wenn man an Stelle der F^- -Ionen die K^+ -Ionen und an Stelle der Ca^{++} die Ionen $SnCl_6^{--}$ setzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 276—88. Febr. 1922. [9/11. 1921.] Pasadena [Californien], California Inst. f. Technologie.) BÖTTGER.

George Ernest Collins und John Kerfoot Wood, *Der amphotere Charakter von Stannihydroxyd und seine Bedeutung für die Isomerie der Zinnsäuren*. Im Anschluß an die Unterss. der Basizität bzw. Acidität verschiedener Metalloxyde (Journ. Chem. Soc. London 109. 164; C. 1916. II. 170) haben Vff. auch bei Stannihydroxyd diese Frage studiert. Es wurde zunächst die Hydrolyse einer wss. Stannichloridlg. nach der Methylacetatmethode gemessen. Zu einer Stannichloridlg. von sehr genau bekannter Konz. wurden in einem Thermostaten 4 ccm frisch dest. Methylacetat gefügt, geschüttelt und eine entnommene Probe mit $Ba(OH)_2$ titriert; diese Titration wurde nach bestimmten Zeiten wiederholt u. so die Geschwindigkeitskonstante gemessen; es ergab sich, daß bei 25° Stannichlorid zu 94% hydrolysiert ist, wenn die ursprüngliche Lsg. 0,197 n. war; bei Anwendung von 0,286 n. Lsg. war die Hydrolyse 72%ig. Im Anschluß daran untersuchten Vff. die Hydrolyse von Kaliumstannat, welches sie nach MABIGNAC (Ann. des mines [V] 15. 277. 1859) hergestellt hatten u. welches vollkommen rein war. Die Hydrolyse der wss. Lsg. dieses Prod. wurde nach FRANCIS u. GEAKE (Journ. Chem. Soc. London 103. 1722; C. 1913. II. 1842) durch die Zers. von Nitrosotriacetamin bei 25° mit Hilfe des in Freiheit gesetzten Stickstoffs gemessen. Es ergab sich, daß eine 0,128-n. Lsg. von Kaliumstannat in W. bei 25° 13% freies Alkali enthält. Wenn man dieses Ergebnis mit dem obigen vergleicht, so findet man, daß Stannihydroxyd viel mehr eine Säure ist als eine Base. Diese Feststellung benutzen Vff., um in der Frage der Isomerie der Zinnsäuren eine Klärung herbeizuführen. Die Existenz von α - u. β -Zinnsäure ist nach verschiedenen Forschern auf die verschiedene Größe der vorhandenen Teilchen zurückzuführen. Die wechselnde Größe erklären nun Vff. durch die Möglichkeit, welche die Zinnsäuremoleküle haben, untereinander infolge ihres amphoteren Charakters zu reagieren u. sich so zu größeren Komplexen zusammenzuschließen. Ähnlich wie beim Zinn liegen die Verhältnisse auch beim Ti, Zr u. Wo. (Journ. Chem. Soc. London 121. 441—49. März 1922. [29/12. 1921.] Manchester, College of Technology.) MARK.

C. J. Smithells, *Die Wirkung von Verunreinigungen auf das Wiederkrystallisieren und das Krystallwachstum*. Vf. erörtert zunächst Verss. über diese Wrkg. in bearbeitetem Wolframmetall, erklärt dann die beobachteten Erscheinungen durch eine neue Hypothese u. gibt schließlich eine kritische Übersicht über das Schmelzen über das Wiederkrystallisieren und das Krystallwachstum bearbeiteter Metalle im Lichte seiner Ergebnisse. Das zu den Verss. gebrauchte W wurde aus dem chemisch reinen WO_3 durch Behandeln mit H in SiO_2 -Röhren und durch Pressen des Metallpulvers, Sintern und Ausziehen zu Draht in der üblichen Weise dargestellt. Das allgemeine Ergebnis der Verss. ist, daß die Keimtemp. jedes einzelnen Metalles, d. i. die Temp. bei der die Krystalle der Gefügebestandteile eines Metalles zu wachsen beginnen durch Vereinigung einzelner Krystalle miteinander, da bei dieser

Temp. der Unterschied des Dampfdruckes zwischen beiden Krystallen groß genug wird, um den Widerstand gegen die Vereinigung (Wachstum) zu überwinden, durch Verunreinigungen beeinflusst wird. (Engineering 113. 342—46. 17/3. [8/3.*]) RÜHLE.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Das wunderbarste Mineral der Natur. Es werden V., Zus., Eigenschaften und Prüfung der beiden Asbestsorten *Chrysotil*- u. *Amphibolasbest* kurz besprochen und auf die merkwürdigen Eigenschaften dieses mineralischen Prod. hingewiesen. (India Rubber Journ. 63. 700a—701a. 6/5.) FONROBERT.

Alfred Schoep, *Über den Kasolit, ein neues radioaktives Mineral*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1186; C. 1922. I. 532.) Fundort: Kasolo, Katanga (Belg. Kongo). In ockergelben und bräunlichgelben, zuckerkörnigen, krystallinen Aggregaten, die von ockergelben, undurchsichtigen, nur bisweilen durchscheinenden prismatischen Krystallen bedeckt sind. Strich ockergelb. D.¹⁷ 5,962. Härte zwischen 4 und 5. Begleiter Curit und Torbernit, bisweilen auch andere, noch unbestimmte Mineralien. Anscheinend monoklin, optische Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene; hoher Brechungsindex. Analysen von durchscheinenden Krystallen einerseits, von dichtem frischen und dichtem weniger frischen Material andererseits haben im wesentlichen das gleiche Ergebnis; z. B. für dichten frischen Kasolit %: SiO₂ 9,42, PbO 36,20, UO₃ 49,28, H₂O 3,59, Fe₂O₃ 0,41, CaO 0,06, MgO 0,03, CO₂ 0,85. Mkr. sichtbarer Calcit und Dolomit hat sich im Analysenmaterial nicht entfernen lassen. Es ergibt sich als einfachste Formel: 3PbO·3UO₃·3SiO₂·4H₂O. Mit gelber Farbe in HNO₃, auch HCl oder H₂SO₄ l., in letzteren unter B. der entsprechenden unl. Bleisalze. Im geschlossenen Rohr wird W. abgegeben; im Luftstrom erhitzt entwickeln sich bei ca. 800° Bleioxyddämpfe. Die Radioaktivität ist nicht so hoch wie bei Curit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1476 bis 77. 27/12. 1921.) SPANGENBERG.

Ch. Manguin, *Mögliche Verwendung von Beugungsdiagrammen von Röntgenstrahlen zur vollkommenen Bestimmung der Struktur des Quarzes*. Zur vollkommenen Best. des bereits der Art nach bekannten Strukturschemas des Quarzes fehlt noch die Kenntnis einer Größe x für die Lage der Si-Atome, sowie der Größen u , v , w und z für die Lage der O-Atome. Vf. hat Daten zur Best. dieser Unbekannten aus Lauediagrammen zu erhalten versucht. Diagramme nach {0001} zeichnen sich u. a. aus durch fehlende Interferenzflecken, die {5052} und {2351} entsprechen; in senkrecht zu einer zweizähligen Achse aufgenommenen Diagrammen fehlen ebenfalls Reflexe von {2351}; in Röntgenogrammen nach dem positiven Rhomboeder sind intensive Interferenzflecke von {3031}, {2352}, {1451}, {3254} vorhanden, während wieder {2351} und {5052} völlig fehlen; dagegen sind in Röntgenogrammen nach dem negativen Rhomboeder die den intensiven Flecken beim positiven entsprechenden außerordentlich schwach, während die den dort fehlenden entsprechenden {3251} u. {0552} hier intensiv auftreten. Aus diesen Beziehungen hofft Vf. die noch unbekannt Parameter x , u , v , w , z berechnen zu können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 719—21. 24/10. [17/10.*] 1921.) SPANGENBERG.

Georg Berg, *Über die Struktur und Entstehung der Lothringischen Minetteerze*. Mitgeteilt wird zunächst der mkr. Befund, wie er sich bei Unters. der während des Krieges im Gebiet der Lothringischen Jura-Eisenerze gesammelten Proben an reichen, armen und vertaubenden Minetteerzen darstellt. Beschrieben wird die Struktur der Oolithkörner nebst ihrem verschiedenartigen Kernmaterial, wobei besonders die gleiche Größe aller Oolithe einer Erzprobe auffällt; ferner treten, in die gleiche Kalkgrundmasse eingebettet, fremde sedimentäre Gerölle auf, die größer als die umgebenden Oolithkörner und meist organogenen Ursprungs sind; anorganische Geröllchen bestehen meist aus Quarz, Tonfasern und Tongallen treten ebenfalls

auf. Außer dem Limonit enthalten die Eisenerze auch noch ein dunkelgrünes, amorphes oder kryptokrystallines, dem Glaukonit nahestehendes Eisensilicat, dessen mkr. Auftreten ausführlich beschrieben wird. Es kommt nicht nur als die Oolithe verkittendes Gel, sondern auch in den Oolithen selbst vor. — Der beobachtete Siderit wird als ausschließlich sekundär bezeichnet; ob in den Oolithen gelegentlich in dünnen Lagen auch primär Siderit vorkommt, ist nicht sicher erweisbar. — Weitere Beobachtungen betreffen die Kalkgrundmasse, ferner geringe lokale Wanderungen des Eisensilicats, das Auftreten von Magnetit und Schwefelkies. Magnetit findet sich nur in den die Oolithe umkleidenden Silicatrinden, anscheinend auf Kosten dieses Eisenoxydulsilicats gebildet, wobei offenbar die Gelform bei dem engen Zusammenkommen mit Eisenoxyd diese außergewöhnliche B. von Fe_3O_4 ermöglicht hat. — Diese mkr. Unters. führt Vf. zu folgendem Bild der Entstehung der Minetteerze: Sie sind sedimentär-syngenetische Prodd. seichter Meeresbuchten oder Lagunen, in die vom Lande her infolge Zers. älterer, eisenreicher Gesteine an gel. Eisencarbonat, -hydroxyd und kolloidalem Eisenoxydulsilicat reiches W. einströmte. Ein im wesentlichen aus zerriebenen Muscheln und Echinodermen bestehender Sand am Untergrund der Lagune wurde durch ruhige, leichte Dünung gleichmäßig auf- und niedergewirbelt. Während der Zeit, wo diese einzelnen Körnchen noch von der Kraft der Dünung getragen wurden, konnten sie sich mit Eisenerzkrusten umkleiden, bis sie infolge ihrer Schwere bei nahezu gleichmäßiger Korngröße zu Boden sanken. Die Erzkrusten bestanden je nach der augenblicklichen Zus. des umgehenden W. zumeist aus Eisenoxydhydrat, wechselweise auch aus Eisenoxydulsilicat. Das Silicatgel koagulierte außerdem im W. und sammelte sich ebenfalls am Boden der Lagunen. Das Auftreten von kalkigen Linsen, Tonfasern, Schwefelkies, Siderit wird unter Zugrundelegung dieser Ansicht erläutert. (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. 73. A. 113—36. 3/7. Okt. 1921. [März* 1920].) SPANGENBERG.

A. Cobenzl, *Über ein bedeutendes Kaolinvorkommen bei Neckarsteinach*. Der Vf. berichtet über seine Unterss. eines Tones aus den sogenannten „Tongruben“ bei Neckarsteinach. Während die unmittelbar unter dem Ackerboden liegenden Schichten noch von Eisenoxyd gelblich gefärbt sind, werden die tieferen Schichten heller. Die Verwertung des Fundes auf *Kaolin* zeigten sich als äußerst vorteilhaft. Das erhaltene Kaolin erweist sich als den deutschen Kaolinen und auch den bekannten reinsten der Margarethen-Hütte bei Karlsbad überlegen. Der Eisengehalt ist unwesentlich, daher ist das Material für die feinsten Zwecke geeignet. Das ganze V. deutet auf einen in Zers. übergegangenen Porphyrdurchbruch hin. (Chem.-Ztg. 46. 334—35. 13/4. Nußloch b. Heidelberg.) JUNG.

Pereira de Sousa, *Über einige bemerkenswerte Gesteine von Angola*. Ergänzung früherer Beschreibungen von Alkaligesteinen aus den Distrikten Congo und Loanda (Angola) des gleichen Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1450 u. 170. 238), besonders hinsichtlich der chemischen Zus. der genannten Gesteine. Analysen von RAOULT. Es werden neu aufgeführt die Analysen eines a) Riebeckit-Aegiringerneises, b) eines Nephelinsyenites, c) eines Phonolithes, d) eines Basanites. — Außerdem werden noch einige Analysen nachgeholt von Gesteinen aus dem mittleren u. südlichen Angola (C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 692 und 170. 238). Diese Gesteine finden sich inmitten von gabbroiden Gesteinen, die als quarzführender Glimmerporit und als Hypersthen-gabbro bezeichnet und deren Analysen ebenfalls angegeben werden. Analysiert wurden von hierzu gehörigen Gesteinen ein Nephelinsyenit, ein Alkalisyenit und ein Limburgit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 777—80. 2/11.* 1921.) SPANGENBERG.

Richard Werkner, *Die Entstehung der Kohlenschichten und das Auffinden ihrer Lagerstätten*. Vf. erblickt in den Kohlenlagern keine autochthone, sondern allochthone BB., doch ist das Zusammenschwimmen der Baumstämme nicht durch

W., sondern durch die Kraft des Gletschereises erfolgt. Von diesem Gesichtspunkt aus behandelt er die Kohlenb. in der Diluvialzeit, die Torfb., die Eiszeiten in früheren geologischen Zeitaltern, die Gebirgsformen in den Eiszeiten, die Ablagerungen in den Eiszeiten, die Ablagerungen von Tierresten, die Kohlenablagerungen, die Sedimenth., die Entstehung der Eiszeiten und das Meeresniveau. — Zur Best. der Fundstellen von Kohlenlagern in einem Gebirge müßte eine Analyse der Formen des Grundgebirges vorgenommen werden, um festzustellen, welche Gebirgsformen durch die Vergletscherung in den aufeinanderfolgenden Eiszeiten des betrachteten Zeitalters geschaffen wurden, und wo die einstigen Zungenbecken sich befinden, in denen die Kohlenschichten abgelagert werden konnten. Bei dieser Unters. kann auch die über den Kohlenschichten befindliche Schichtenfolge als Anhaltspunkt dienen. (Montan. Rundsch. II. 664—68. 1/11. 701—4. 16/11. 738—43. 1/12. 772—75. 16/12. 1919. Budapest)

ROSENTHAL.

Jaroslav J. Jahn und Eduard Schnabel, *Über das naphthaführende Terrain von Turzovka in den Weißen Karpathen*. In den weißen Karpathen im Flußgebiete der Kysuca bei Turzovka ließ L. HOLCZMANN in den Jahren 1899—1902 zwei Tiefbohrungen niederbringen. Die Bohrungen waren wenig ergiebig und wurden deshalb eingestellt. Erst 1920 wurde eine dritte Bohrung vorgenommen, mit der zuerst ein 14 m mächtiger Schichtenkomplex der Magurasandsteinstufe (Oberoligozän) durefteuft wurde. Es folgte sodann ein 113 m mächtiger Menilithorizont (Unteroligozän), worauf die bunten Mergelschiefer und Tone des Obereozäns angefahren wurden. In den letzteren wurde die Bohrung vorläufig in der Tiefe von 214,7 m unterbrochen. Die ersten Ölsuren zeigten sich im Unteroligozän. Weiter unten vermehrte sich der Ölzufuß, doch ist der eigentliche primäre Ölhorizont erst in dem noch nicht erreichten Untereozän zu erwarten. Die Öle aus dem Oligozän und dem 2. Ölhorizonte wurden untersucht. Sie gehören dem Typus der pennsylvanischen Rohöle mit Paraffinbasis an, enthalten fast keinen Asphalt und nur wenig S und gleichen infolge ihres großen Benzin- und Leuchtölgehalts den besten pennsylvanischen Marken. — Das Gebiet von Turzovka ist ein Teil einer aussichtsreichen, naphthaführenden Antiklinalzone, die sich im Miloniovatale bei Groß-Karlovic über Makov, Turzovka bis östlich Caca hinzieht. (Petroleum 18. 441—47. 20/4. Brünn-Göding.)

ROSENTHAL.

J. T. Saunders, *Bemerkung über die Wasserstoffionenkonzentration einiger natürlicher Wässer*. Vf. bestimmte auf colorimetrischem Wege die $[H^+]$ mehrerer fließender und stehender Gewässer aus kalkhaltigem Boden. Für Quellwässer nahe der Quelle variierte P_H zwischen 7,1 und 7,2. Mit der Entfernung von der Quelle steigt P_H allmählich bis zu 8,25—8,5 an durch Beimischung saurer Zersetzungsprodd. vom Grunde. P_H ist dann nicht mehr konstant, sondern abhängig von Geschwindigkeit und Grundbeschaffenheit des Flusses. Unter Einw. der Assimilation der W.-Pflanzen wurden Steigerungen von P_H in einem Teiche bis zu 9,0 gefunden. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 20. 350—51. Mai [7/3.*] 1921.) KYROPOULOS.

Sherman Shaffer, *In Regen und Schnee gelöste Stoffe*. Vf. hat während 9,5 Monaten in Mount Vernon (Jowa), das 17 Meilen abseits des Industriegebietes liegt, den Durchschnitts- und Maximalgehalt der Ndd. an gel. Stoffen bestimmt. Zwischen Regen und Schnee wurde kein wesentlicher Unterschied gefunden. In niederschlagsarmer Zeit sind die in den Ndd. gel. Mengen größer als zu Zeiten starker Ndd. Der Gehalt an HNO_3 und der erheblich kleinere an HNO_2 bleiben das Jahr über gleich; die weit überwiegenden NH_3 -Mengen sind im Frühling am geringsten, die Menge des freien NH_3 ist größer als die des albuminoiden. Die gefundenen Cl-Mengen schwanken sehr und sind im Herbst am geringsten; da das Verhältnis K:Na sehr wechselt, wird angenommen, daß der Chloridgehalt der Ndd. nur zum kleinen Teil dem Ozom entstammt. Die großen Mengen von SO_2 werden

der Beschaffenheit der 1920/21 verbrannten Koble zugeschrieben; SO₂ findet sich nur wenig. (Chem. News 124. 35–36. 10/1.) WOHL.

D. Organische Chemie.

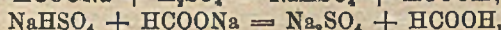
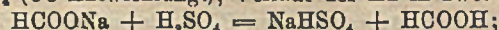
Ugo Pratolongo, *Die Siedepunkte von Wasser-Alkoholgemischen bei verschiedenen Drucken*. Die mit verschiedenen Vorsichtsmaßregeln ausgeführten Messungen werden in Tabellen und einem Diagramm mitgeteilt:

Alkoholgehalt		Kpp.			Alkoholgehalt		Kpp.		
Vol.-%	Gew.-%	760 mm	700 mm	640 mm	Vol.-%	Gew.-%	760 mm	700 mm	640 mm
—	—	100°	97,71°	95,26°	50	42,52	82,8°	80,73°	78,48°
5	4	95,9°	93,64°	91,22°	60	52,20	81,7°	79,67°	77,46°
10	8,04	92,6°	90,37°	87,97°	70	62,50	80,8°	78,80°	76,62°
15	12,15	90,2°	88,00°	85,62°	80	73,59	79,0°	77,92°	75,76°
20	16,28	88,3°	86,12°	83,76°	90	85,75	79,1°	77,14°	74,99°
25	20,41	86,9°	84,74°	82,40°	95	92,46	78,24°	76,29°	74,14°
30	24,69	85,7°	83,56°	81,24°	100	100	78,30°	76,40°	74,30°
40	33,39	84,1°	81,99°	79,70°					

(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 419–23. 20/11. [5/6.] 1921. Mailand, Landwirtschaftl. Hochsch.) POSNER.

Victor Daudel, *Freiwillige Kondensation des Äthoxyacetons; Bildung des entsprechenden Aldols, des Diäthyl-1,5-methyl-2-pentanol-2-on-4*. 100 g sorgfältig gereinigtes Äthoxyaceton, das durch Einw. von Methylmagnesiumbromid auf Äthoxyacetonitril gewonnen war: C₂H₅O·CH₂·CN → C₂H₅O·CH₂·CO·CH₃ hatte sich nach 2-jährigem Stehen in 2 Schichten geschieden. Die untere, hellgelbe (20 cem) bestand fast ausschließlich aus H₂O und etwas A. Die obere tiefbraune Schicht wurde im Vakuum (16 mm) fraktioniert. Aus der Fraktion 105–125° konnte das Aldol, C₁₀H₂₀O₄ = C₂H₅O·CH₂·CO·C(OH)(CH₃)·CH₂·OC₂H₅, isoliert werden. Kp.₁₁ 126–128°. D.^o 1,011. — *Oxim* und *Semicarbazon* ölig. Die Kondensation, deren Grund Vf. in Spuren NH₃ sieht, die in der wss. Schicht nachweisbar waren und von der Darst. her anhaften, scheint unter Austritt von A. zum Teil komplizierter verlaufen zu sein, doch konnten andere Prodd. nicht gefaßt werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 265–68. März. [1/2.] Hôpital Boucicaud.) SIELISCH.

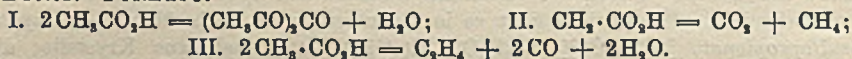
M. C. Boswell und H. E. Corman, *Wasserfreie Ameisensäure*. Läßt man 100%ig. H₂SO₄ auf trockenes Natriumformiat unter Wasserkühlung und Schütteln einwirken, so erhält man durch Dest. (Ölbad, Temp. 180°) unter den günstigsten Versuchsbedingungen eine Ausbeute von 30% der theoretischen an ca. 90%ig. Ameisensäure. Gründe für diese schlechte Ausbeute sind: die Zers. der Ameisensäure durch H₂SO₄ (CO-Entwicklung!); Verlauf der Rk in zwei Stadien:



wobei die beiden festen Substanzen — saures Sulfat u. Formiat — sich nur schwer innig mischen; Zurückhaltung von HCOOH durch die feste M. Bei der Nachprüfung des D. R. P. 209418 (C. 1909. I. 1915), das an Stelle von H₂SO₄ Natriumbisulfat benutzt, wurde im günstigsten Falle eine Ausbeute von 56% der theoretischen an 82,7%ig. HCOOH erhalten; der Verlust an HCOOH durch Zers. belief sich auf 5–25% der theoretischen Ausbeute. Mischt man trockenes Na-Formiat mit 100%ig. H₂SO₄ in molekularen Verhältnissen unter Kühlung und Vermeidung von Feuchtigkeitsaufnahme, läßt 17 Stdn. stehen und dest. dann auf dem Wasserbad bei einem Druck von 16–20 mm Hg in eine mit Eis gekühlte Vorlage, so erhält man in guter Ausbeute (71–85% der Theorie) eine hochprozentige (94–97,8 %) HCOOH. Die besten Resultate liefert eine 103%ig. H₂SO₄. Eine H₂SO₄ mit einem

SO₂-Gehalt von mehr als 3% freiem SO₂ gibt eine HCOOH von gleichhoher Konz., aber in schlechterer Ausbeute; bei 20% freiem SO₂ sinkt die Ausbeute um 15% der Theorie. Ohne vorhergehendes Stehenlassen des Reaktionsgemisches beträgt die Ausbeute nur 38% der Theorie, während die Konz. (95,5%) hoch bleibt. Anwendung von Bisulfat an Stelle von H₂SO₄ gibt bei der Dest. unter vermindertem Druck erst bei hoher Temp. HCOOH in niedriger Ausbeute. Durch wiederholtes Ausfrierenlassen u. Schmelzen kann man aus 95%ig. HCOOH eine 99,6%ig. HCOOH gewinnen. Zur Herst. von absol. HCOOH dest. man das 99,6%ig. Prod. nach dem Verf. von SCHLESINGER u. MARTIN einmal mit Borsäureanhydrid. (Canad. Chemistry and Metallurgy 1922. März; Chem. Trade Journ. 70. 359—60. 24/3.) BUGGE.

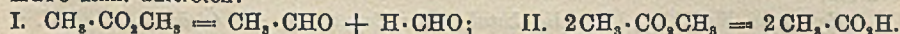
Églantine Peytral, *Über die Art der plötzlichen (brusque) pyrogenen Zersetzung der Essigsäure bei hoher Temperatur.* Essigsäure liefert nach dem früher (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 39; C. 1921. I. 829) angegebenen Verf. zers., an gasförmigen Prodd. vornehmlich CO₂, CO, H₂, Äthylen, Acetylen, CH₄ und an fl. Anteilen W. und Anhydrid. Durch Variation der Versuchsdauer, mit der sich die Mengen der Prodd. ändern, wurde festgestellt, daß 3 primäre u. 2 sekundäre Rkk. eintreten. Primäre:



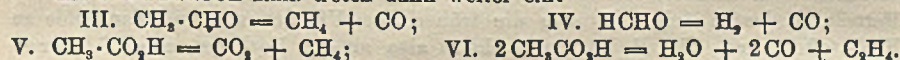
Sekundäre:

IV. $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 = \text{CO} + (1-x)\text{H}^2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{x}$; V. $\text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$.
Rk. I. überwiegt um so mehr, je schneller die Dämpfe das Heizrohr passieren. Bezüglich der Errechnung der aufgestellten Gleichungen siehe das Original. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 113—18. Jan. 1922. [5/12. 1921.]) SIELISCH.

Églantine Peytral, *Über die Art der pyrogenen Zersetzung des Essigsäuremethylesters bei hoher Temperatur.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 113; vorstehendes Referat.) Als Zersetzungsprodd. wurden aufgefunden an Gasen: CO, CO₂, H₂, CH₄, Äthylen, Acetylen, ferner Essigsäure oder Essigsäureanhydrid, Acetaldehyd und HCHO. Durch Vergleich der relativen Mengen dieser Prodd. bei den variierten Versuchszeiten errechnet (vgl. das Original) Vf., daß zunächst 2 primäre Rkk. auftreten:



An sekundären Rkk. treten dann weiter ein:

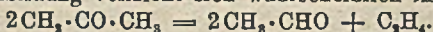


Rk. I. ist die vorwiegende. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 118—22. Jan. 1922. [5/12. 1921.]) SIELISCH.

Églantine Peytral, *Über die Art der pyrogenen Zersetzung des Acetons bei hoher Temperatur.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 118; vorstehendes Ref.) Das bei der Zers. des Acetons entstehende Gasgemenge hat neben CO, H₂, CH₄, Äthylen und Acetylen einen stechend riechenden Anteil, der langsam in H₂O zu Essigsäure l. ist. Er wurde als Keten, CH₂:CO, festgestellt. Das fl. Reaktionsprod. ist sauer u. enthält neben viel unverändertem Aceton geringe Mengen Aldehyd. Die rechnerische Auswertung der Verss. zeigt, daß die Zers. ganz überwiegend auf den Gleichungen:



beruht. Die Aldehydbildung vollzieht sich wahrscheinlich im Sinne:



(Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 122—24. Januar 1922. [5/12. 1921.]) SIELISCH.

H. J. Backer und J. V. Dubský, *Über die Salzbildung der Sulfopropionsäuren.*

I. Die Kobalt- und Kupfersalze der Sulfoessigsäure und der α -Sulfopropionsäure. Kobaltsulfoacetat, $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}] \cdot \text{SO}_3(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot$. Aus Ba-Sulfoacetat und CaSO₄.

Violettrote Krystalle, die bei 160° nur teilweise ihr Krystallwasser unter Blaufärbung verlieren. — *Pyridinkobaltsulfoacetat*, $[\text{Py}_2\text{Co}][\cdot\text{SO}_2(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot]$. Violettrotes Krystallpulver, das an der Luft leicht einen Teil des Pyridins verliert, aber in einer Pyridinatmosphäre stabil ist. — *Saures Kobaltsulfoacetat*, $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6][\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}]_2$, entsteht durch Addition von 1 Mol. Sulfoessigsäure an Kobaltsulfoacetat und bildet kleine orangerote Krystalle. Mit CoCO_3 bildet es nicht das Salz $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6][\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot]_2\text{Co}$, sondern liefert Kobaltsulfoacetat. — *Pyridinkobalt- α -sulfofropionat*, $[\text{Co}(\text{Py})_2][\cdot\text{SO}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot]$, entsteht aus dem nur als Sirup erhaltenen *Kobalt- α -sulfofropionat* auf Zusatz von Pyridin und bildet violette Krystalle, swl. in k. W. — *Saures Kobaltsulfofropionat*, $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6][\cdot\text{SO}_2(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{CH}(\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}]_2$, entsteht bei der Lag. von CoCO_3 in CO_2 in 2 Mol. Sulfofropionsäure. Hygroskopische, orangerote Krystalle, die bei 105° 4 Mol. W. verlieren, den Rest erst bei 180°. — *Kupfersulfoacetat*, $\text{Cu}[\cdot\text{SO}_2(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot]$, bildet kleine blaugrüne Krystalle, die ihr Wasser erst bei völliger Zers. verlieren. — *Pyridinkupfersulfoacetat*, $[\text{CuPy}_2][\cdot\text{SO}_2(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot]$; tiefblaue Krystalle. — *Saures Kupfersulfoacetat*, $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4][\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}][\text{SO}_2(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}]_2$, blaugrüne Krystalle, die bei 95° 4 Mol. W. verlieren, während das 5. Mol. erst unter völliger Zers. entweicht. Mit Pyridin geht es in die vorstehende Verb. über. — *Kupfer- α -sulfofropionat*, $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cu}][\cdot\text{SO}_2(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{CH}(\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot]$; hellblaue Krystalle, die bei 105° 2 Mol. W. abgeben. — *Pyridinkupfer- α -sulfofropionat*, $[\text{Py}_2\text{Cu}][\cdot\text{SO}_2(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{CH}(\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot]$; tiefblaue Krystalle. — *Saures Kupfer- α -sulfofropionat*, $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cu}][\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}(\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}][\cdot\text{SO}_2(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{CH}(\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}]_2$, hygroskopische, hellblaue Krystalle, die bei ca. 100° 4 Mol. W. verlieren, während das 5. Mol. bei 190° noch nicht vollständig entweicht. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 145—51. 15/3. [14/1.] Groningen, Univ.)

OHLE.

P. A. Levene und H. S. Simms, *Über die ungesättigten Fettsäuren des Lecithins*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 48. 185; C. 1921. III. 1328). Es stellte sich nun heraus, daß zwei ungesätt. Fettsäuren vorkommen, nämlich in größerer Menge Ölsäure, in geringerer Menge eine *Arachidinsäure* (*Arachidonsäure* nach LEWKOWITSCH). (Journ. Biol. Chem. 51. 285—94. März. [3/1.] ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.)

LEWIN.

Alphonse Mailhe, *Über die katalytische Zersetzung der Ölsäure*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 358; C. 1921. IV. 1190.) Die Glyceride der niederen Fettsäuren lassen sich nicht wie die früher vom Vf. behandelten Pflanzenöle zu KW-stoffen zers. Die B. letzterer scheint also an das Vorliegen einer höheren Fettsäure gebunden zu sein. Es wird die Zers. der Ölsäure studiert; dieselbe liefert, wenn ihre Dämpfe bei 600—650° über Kupfer-Aluminiumkugeln geleitet werden, neben H_2O u. Gasen (H , Kohlenoxyde und KW-stoffe) eine saure Fl., die nach Behandlung mit Sodalg. ein bernsteingelbes KW-stoffgemisch ergibt, das bei 40° zu dest. beginnt. H_2SO_4 absorbiert mehr als 50% der Fl. Die Fraktion 40—50° liefert mit Br *Amylenbromid*, Kp. 190—200°. — Statt die gesamte neutrale Fl. mit H_2SO_4 zu behandeln, wird sie bei 180—200° mit Ni hydriert. Man erhält eine farblose, angenehm riechende Fl., die Br nicht mehr entfärbt. Sie wird in 2 Fraktionen von 40—150° und von 150—250° (D_{10}^{20} 0,8450) zerlegt. Die erste Fraktion wird weiter untersucht und von 5 zu 5° in Fraktionen zerlegt. Der Anteil 60—75° wird von Nitriersäure kaum angegriffen und besteht hauptsächlich aus *Hexan*. — Im Anteil 85—90° ist *Benzol* durch Nitrierung nachzuweisen, im Anteil 105—110° (D_{10}^{20} 0,7440) *Toluol* durch sein Dinitroprod. Nach Entfernung der aromatischen Anteile hat die Fraktion 105—110° die Dichte D_{10}^{20} 0,7090, nahe der des *Heptans*. Analog wird im Anteil 130—135° (D_{10}^{20} 0,7601) *Metaxylol* nachgewiesen; der Rest hat D_{10}^{20} 0,7310, nahe der des *Nonans*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 873 bis 874. 20/3.*)

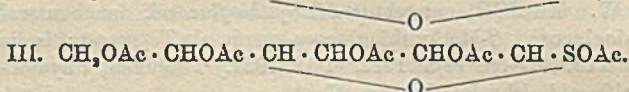
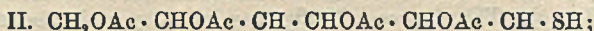
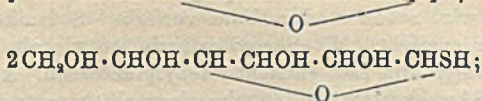
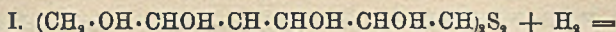
SIELISCH.

Hans Murschhauser, *Die gesetzmäßige Beziehung zwischen der Konstante der Mutarotation der Dextrose und der Säurekonzentration. Die Berechnung der Mutarotationskonstante aus einer gegebenen Salzsäurekonzentration und die Ermittlung des Salzsäuregehaltes einer Lösung aus der Mutarotationskonstante.* Die Ergebnisse OSAKAS (Ztschr. f. physik. Ch. 35. 661; C. 1901. I. 252) bestehen zu Recht, wenn man lediglich die Geschwindigkeit der Mutarotation in Verhältnis zu der HCl-Konz. bringt. Die Unterss. des Vfs. (vgl. vorst. Ref.) haben aber die Notwendigkeit gezeigt, die Wrkg. jedes einzelnen Katalysators für sich in Betracht zu ziehen, also die Wrkg. der HCl von derjenigen des W. getrennt, demnach die Beschleunigung des Vorganges durch den jeweiligen HCl-Zusatz in Rechnung zu setzen. Dann aber ergibt sich gemäß den Feststellungen von HUDSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1571; C. 1908. I. 2146) und Vf. Steigen der Mutarotationsgeschwindigkeit direkt proportional der Lsg. an HCl, bzw. H-Ionen. Die Mutarotationskonstante (C) errechnet sich nach der Gleichung $C = 48,5 \cdot K + x$, worin K die HCl-Konz., x den Wert der Mutarotationskonstante in rein wss. Lsg. bedeutet. Nach dieser Gleichung kann man für jede HCl-Konz. (bis zu 2%) die Mutarotationskonstante, bzw. aus der experimentell bestimmten Mutarotationsgeschwindigkeit den %ig. Gehalt einer Lsg. an HCl berechnen. (Biochem. Ztschr. 128. 245—50. 7/3. 1922. [22/11. 1921.] Düsseldorf, Akad. Kinderklin.) SPIEGEL.

Arthur Harden und Francis Robert Henley, *Die Funktion der Phosphate bei der Oxydation von Glucose durch Wasserstoffsuperoxyd.* In Nachprüfung der Angaben von LOEB und von WITZEMAN (Journ. Biol. Chem. 45. 1; C. 1921. I. 489) konnte Vf. zeigen, daß die Ggw. von Phosphat nicht notwendig ist, um die Oxydation der Glucose durch H_2O_2 herbeizuführen, daß diese vielmehr, falls nur p_H nicht wesentlich über 7,3 steigt, auch in Ggw. folgender Puffer vor sich geht: $NaHCO_3 + CO_2$; $Na_2HAsO_4 + NaH_2AsO_4$; $NaC_2H_3O_2$; $K_2HPO_4 + KH_2PO_4$. Die Ggw. von Phosphaten erhöht die Beständigkeit des H_2O_2 in wss. Lsg. (Biochemical Journ. 16. 143—47. [25/1.] LISTER Inst.) SPIEGEL.

R. H. Clark, *Eine weitere Untersuchung über die Geschwindigkeit der Zuckerhydrolyse.* (Vgl. ROSANOFF, CLARK und SIBLEY, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1911; C. 1912. I. 1102). Es wird versucht, ob die Proportionalität zwischen $[H^+]$ und Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker eine exaktere wird, wenn die Konz. von W. und Zucker für alle $[H^+]$ genau gleich gemacht wird, indem die Differenz zwischen dem jeweils und dem maximal angewandten Säurevolumen durch einen indifferenten Stoff, Glucose, ersetzt wird. Verss. mit HCl, HNO_3 , HBr und H_2SO_4 in 0,5 n, 0,1 und 0,01 n-Lsg. zeigen, daß der Glucosezusatz die Proportionalität nicht verbessert. Inversionsverss. mit HNO_3 , $HNO_3 + KNO_3$ und $HNO_3 +$ Glucose ergaben, daß die Beschleunigung der Inversion durch den Zusatz eines Neutral-salzes nur zum kleinsten Teil durch den Glucoseeffekt, die Verkleinerung des Reaktionsvolumens, erklärt werden kann. Schließlich wird nach dem Vorgange von MARSHALL (Amer. Chem. Journ. 49) die katalytische Wrkg. Km der undissoziierten Säure und die der gleichen Konz. an H-Ionen (K_i) auf die Zuckerinversion einzeln bestimmt. Für HCl, HNO_3 und HBr ist $K_i = 0,234$, für H_2SO_4 gleich 0,144. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1759—64. August 1921. [22/11. 1920.] Columbia, Univ.) WOHL.

Fritz Wrede, *Zur Kenntnis der Thioglucose.* Durch Red. des Diglucosyl-disulfids und seines Octoacetats (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1756; C. 1919. III. 779) in alkal., neutraler oder saurer Lsg. gelangt man zur Thioglucose (I.) bzw. Tetraacetylthioglucose (II.). Die Reduktionsprodd. wurden in Form der gut kristallisierenden Pentaacetylthioglucose (III.) isoliert, welche auch direkt erhalten wird, wenn das Disulfidooctoacetat in sd. Essigsäureanhydrid bei Ggw. von Na-Acetat u. Zn-Staub reduziert wird. Die Thioglucose selbst gewinnt man am besten durch Verseifung des Pentaacetats mit methylalkob. NH_3 .



Diglucoxyldisulfidoctaacetat. Man kocht eine alkoh. Lsg. von K_2S_2 , bereitet durch Auflsg. von präcipitiertem S in einer alkoh. K_2S -Lsg. mit der berechneten Menge Acetobromglucose. Dann wird 12 Stdn. bei 0° stehen gelassen, wobei ein Teil des Disulfids auskristallisiert. Das Filtrat wird im Vakuum zum Sirup eingedampft und mit Na-Acetat + Essigsäureanhydrid reacyliert. Das Acetylprod. wird durch Zugabe von W. abgeschieden, aus Benzol umkristallisiert und mit der ersten Fraktion vereinigt. Ausbeute 6 g aus 20 g Acetobromglucose. — *Pentaacetylthioglucose*, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{S}$ (III). 1 g Diglucoxyldisulfid in 1 ccm W. wird mit 1 ccm Eg. und 18 ccm A. versetzt und 20 Min. mit 2 g Al-Amalgam geschüttelt. Der Fortgang der Red. gibt sich durch einen starken Rückgang der Linksdrehung zu erkennen. Die im Vakuum konz. Lsg. wird mit der 8-fachen Menge Essigsäureanhydrid u. etwas Na-Acetat acetyliert. Das Acetylprod. krystallisiert aus Methylalkohol. F. 121° . Dasselbe Prod. wird erhalten, wenn man 5 g Diglucoxyldisulfidacetat mit 15 ccm Essigsäureanhydrid und 1 g Na-Acetat aufkocht und innert 15 Min. mit ca. 10 g Zn-Staub versetzt. Die h. filtrierte Lsg. wird nach dem Abkühlen in 50 ccm W. gegossen, wobei das Pentaacetat auskristallisiert. Ausbeute 4,7 g. $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = +1,64^\circ$ (0,1827 g in Essigester zu 5 ccm). Weiße, derbe Nadeln, F. 121° . Ll. in h. A., Bzl., Essigester und Chlf. Wl. in k. A. und CH_3OH , fast unl. in W. FEHLINGsche Lsg. wird erst beim Kochen reduziert, namentlich bei Ggw. von Säure. Mit alkal. Pb-Lsg. entsteht in der Hitze PbS. Bei Einw. von HBr + Eg. entsteht keine Acetobromglucose. — *Tetraacetylthioglucose*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}$. B. aus dem Octaacetat des Diglucoxyldisulfids durch Red. mit Al-Amalgam in essigsaurer Lsg. Dicke, derbe MM. aus der konz. Reduktionsfl. Krystalle aus Methylalkohol, F. 75° . Ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Acetylentetrachlorid, wl. in verd. A. und h. W. In A. und in Essigester zeigt die Substanz Mutarotation, $[\alpha]_{\text{D}}^\circ = -13,57$ bis $-6,78^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +0,5^\circ$ (0,4073 g in Acetylentetrachlorid zu 5 ccm gel.). FEHLINGsche Lsg. wird in der Kälte reduziert, ebenso sodaalkal. Indigolsg. Mit ammoniakalischer AgNO_3 -Lsg. entsteht kein unl. Ag-Salz. Oxydiert sich allmählich an der Luft, sehr rasch bei Ggw. von H_2O_2 . Mit Phenylhydrazin entwickelt sich in wss-alkoh. Lsg. H_2S . Mit Diazomethan in äth. Lsg. entsteht *Tetraacetyl-β-methylthioglucosid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{S}$, Krystalle aus CH_3OH , F. 95° , $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -16,18^\circ$ (0,1638 g in Acetylentetrachlorid zu 5 ccm gel.). Mit Acetobromglucose und Tetraacetylthioglucose entsteht bei Ggw. von Ag_2CO_3 das *Octaacetat* der *Thioisotrehalose* vom F. 174° . — *Thioglucose*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}$. B. durch Red. des Diglucoxyldisulfids in essigsaurer, alkoh. Lsg. mit Al- oder mit Na-Amalgam. Aus der mit NH_3 schwach alkalinierten und von $\text{Al}(\text{OH})_3$ filtrierten Reduktionsfl. fällt man die Thioglucose mit Ä. Die Red. geht auch bei längerer Einw. von Na-Amalgam nicht bis zum Thiohexit. Vollständig aschefreie Thioglucose erhält man durch Verseifen von Pentaacetylglucose mit 30 ccm gesättigtem methylalkoh. NH_3 . Nach 12 Stdn. wird die Lsg. eingengt, mit absol. A. bis zur Trübung und mit dem gleichen Vol. Ä. versetzt. Weißes, hygroskopisches Pulver von ähnlichen Löslichkeitseigenschaften wie Glucose. Sintert bei 70° und schäumt bei 150° . Die Lsg. in 50%ig. A. zeigt

Mutarotation. Enddrehung nach 20 Tagen $[\alpha]_D^{15} = +23^\circ$. Geschmack unangenehm. FEHLINGSche Lsg. wird schon in der Kälte verfärbt. Sodaalkal. Indigocarminlg. wird in der Hitze entfärbt. Mit Phenylhydrazin entwickelt sich langsam H_2S . Beim Erhitzen in essigsaurer Lsg. entsteht Phenylglucosazon. Ag-Salz der Thioglucose, $C_6H_{11}O_6SAg$, entsteht bei Zugabe einer alkoh., ammoniakalischen Ag_2O -Lsg. zur alkoh. Lsg. der Thioglucose. Weißgelbes, nicht hygroskopisches, amorphes Pulver, ll. in W. Mit JCH_3 entsteht β -Methylthioglucosid, daneben wahrscheinlich Monomethylthioglucose. β -Methylthioglucose wurde als Tetracetat isoliert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 46—59. 14/3. 1922. [1/12. 1921.] Tübingen, Physiol.-chem. Inst. d. Univ. Greifswald, Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

J. J. Willaman, *Über die Darstellung von Inulin, besonders aus den Knollen der Artischocke*. Ein kg der gemahlene Knollen wird mit 1300 ccm W. und 30 g $CaCO_3$ 15—20 Min. lang gekocht, der Saft wird ausgepreßt, dann wird wieder mit 1000 ccm W. und 10 g $CaCO_3$ gekocht. Das gesamte Extrakt wird mit Bleiacetat behandelt und Pb nach Zentrifugieren und Filtrieren durch NH_4 -Oxalat entfernt. Dann wird im Vakuum bis zum Rückstand von 40—60% verdampft, der Sirup abgekühlt und bei 0—5° mehrere Stdn. stehen gelassen, mit dem gleichen Vol. Eisw. verrührt und zentrifugiert. Die Krystalle werden in etwa 3 Vol. W. gelöst, h. filtriert, auf 2 Vol. eingedampft und in der Kälte zum Auskrystallisieren gebracht. Die Krystalle werden mit kaltem W., mit 20, 50, 80 u. 95%ig. A. u. Ä. gewaschen und getrocknet. Die Rotation beträgt jetzt -33° . Vf. tritt für DEANS Annahme ein, daß Inulin einen Komplex von Substanzen mit großen, locker gebundenen Molekülen darstellt. (Journ. Biol. Chem. 51. 275—83. März 1922. [6/12. 1921.] St. Paul, Minnesota Agric. Exp. Stat.) LEWIN.

B. Fosse und A. Hieulle, *Synthese der Cyanwasserstoffsäure durch Oxydation von Alkoholen, Phenolen und Aminen in ammoniakalischer, silberhaltiger Lösung*. Der Inhalt dieser Abhandlung ist auch an anderer Stelle (C. r. soc. de biologie 86. 175. 179; C. 1922. I. 1227. 1228) wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 39—41. 3/1.*) RICHTER.

B. Fosse und A. Hieulle, *Die Fähigkeit des Formaldehyds zur Bildung von Cyanwasserstoffsäure durch Oxydation im Silber-Ammoniak-Medium*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 39; vorst. Ref.). HCN kann mit noch viel erheblicheren Ausbeuten (bis 30—37%) isoliert werden, wenn man sehr geringe Mengen CH_2O in konz. NH_3 -Lsg. und in Ggw. von Ag-Salz und NH_4Cl mit großen Mengen $KMnO_4$ behandelt. Dessen O dient dabei zum weitaus größten Teile der Oxydation von NH_3 zu N_2O_3 und N_2O_5 , nur zum allergeringsten zur Rk. nach der Gleichung $CH_2O + NH_3 + O = 2H_2O + HCN$. Andererseits vermag das Ag-Salz die Oxydation des HCN zu HCNO nicht völlig zu verhindern, wie die B. von Harnstoff bei Erhitzen des Reaktionsgemisches erweist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1021—23. 10/4.*) SPIEGEL.

Richard M. Bozorth, *Die Krystallstruktur des Kaliumcyanids*. Sie wurde mittels der LAUESchen photographischen, der spektrometrischen und der Pulvermethode untersucht. Es wurde gefunden, daß die Struktur der KCN-Krystalle derjenigen des NaCl ähnlich ist; an Stelle der Na-Atome befinden sich die K-Atome, und in der Nähe der von den Cl-Atomen eingenommenen Stellen liegen die C- und N-Atome. Die beste Übereinstimmung mit den Versuchsdaten erhält man, wenn man die C- und N-Atome als um $1,15 \times 10^{-8}$ cm seitwärts von dem Ort der Cl-Atome liegend annimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 317—23. 1922. [22/12. 1921.] Pasadena [Californien], California Inst. f. Technologie.) BÖTTGER.

Heinrich Pincaß, *Versuche, chemisch reines Calciumcyanid darzustellen*. Die Darst. reinen $Ca(CN)_2$ scheint auf große Schwierigkeiten zu stoßen, wenn nicht ganz unmöglich zu sein. Nach den Angaben von C. SCHULZ (Journ. f. prakt. Ch. 68)

erhielt der Vf. weder hochprozentiges, noch reines Cyanid. Bei der direkten Synthese aus Kalk und Blausäure nach JOANNIS (Ann. de Chimie 26. 496) gelangt man ebenfalls nur zu Gemischen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. $\text{Ca}(\text{CN})_2$. (Chem.-Ztg. 46. 347. 18/4.) JUNG.

Emma Fabris, *Wasserlöslichkeit des Kaliumferrocyanids. Eskurve und kryohydratischer Punkt.* Vf. hat die Löslichkeit von $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O}$ zwischen 0° und 100° eingehend untersucht und in Tabellen und Diagrammen dargestellt. Danach vermögen 100 g W. bei 0° 14,25 g, bei 10° 21,25 g, bei 23° 30,48 g, bei 50° 43,45 g, bei 80° 67,47 g und bei 100° 85,50 g wasserfreies Salz zu lösen. Das zugehörige Diagramm stellt eine gerade Linie mit einer leichten Biegung bei 80° dar, ohne daß hier durch Unters. des Grundkörpers oder auf dilatometrischem Wege eine Umwandlung des 3-Hydrats in ein x-Hydrat einwandfrei nachgewiesen werden konnte. Messungen unter 0° lieferten $-1,58^\circ$ als kryohydratischen Punkt bei einer Konz. von 12,8 g, während das Diagramm die Werte $-1,6^\circ$ und $13,1$ g gab. — Die Best. des $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in den Lsgg. wurde nach DE HAËN durch Oxydation mit KMnO_4 maßanalytisch ausgeführt. (Gazz. chim. ital. 51. II. 374—80. Dez. [August] 1921. Pisa, Lab. d. allem. Chem. d. Kgl. Univ.) DEHN.

J. R. Partington und H. J. Cant, *Die spezifischen Wärmen von Ammoniak, Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd.* Die Best. geschah nach dem von BEHN und GEIGER abgeänderten KUNDTschen Verf., das Füllen der Gasrohre nach PARTINGTON (Physikal. Ztschr. 15. 601; C. 1914 II. 295). Wegen der Versuchsanstellung und der Ergebnisse im einzelnen ist das Original einzusehen. Die gefundenen Werte sind für die 3 Gase bezogen auf einen Druck von 1 Atmosphäre:

	NH_3 bei $14,5^\circ$	SO_2 bei $13,2^\circ$	CO_2 bei 20°
c_p/c_v	1,308	1,290	1,303
C_p g/cal.	8,77	9,47	8,76
C_v g/cal.	6,70	7,34	6,72.

(Philos. Magazine [6] 43. 369—80. Februar. Univ. of London.)

RÜHLE.

N. Schoorl und A. Regenbogen, *Das System Wasser-Alkohol-Schwefelkohlenstoff. Die Mischbarkeit der drei Komponenten in verschiedenen Verhältnissen und die praktischen Anwendungen, die sich daraus ableiten.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas. 41. 1; C. 1922. II. 708.) In der früher beschriebenen Weise bestimmen Vff. die Grenzen des Entmischungsgebietes des ternären Systems W.-A.- CS_2 . Sie geben die Isothermen von 0 , 10 , 20 , 40 , 60 und 80° an, die mit steigender Temp. flacher werden. — Bei genügend tiefer Temp. sind CS_2 und A. nicht mehr in allen Verhältnissen mischbar. Die kritische Temp. liegt bei -24° und ist für Gemische mit 25—45% A. fast konstant. Für wasserhaltigen A. ergeben sich folgende kritische Temp.:

99%ig. A. $-2,5^\circ$		97%ig. A. $+24^\circ$
98%ig. A. $+12,5^\circ$		96%ig. A. $+34,5^\circ$

Der Entmischungspunkt von A.- CS_2 -Mischungen im Verhältnis 2:5 kann also zur Best. des Wassergehaltes hochprozentigen A. dienen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 125—34. 15/3. [21/1.] Utrecht, Univ.) OHLE.

J. P. Wibaut, *Das Verhalten von amorphem Kohlenstoff und Schwefel beim Erhitzen. Über Kohlenstoffsulfide.* (Kurzes Ref. nach Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 30. 86; C. 1921. III. 947.) Nachzutragen ist, daß nicht der ganze absorbierte S in chemischer Bindung vorliegt, da er zum Teil durch Erhitzen im Vakuum wieder entfernt werden kann. — Holzkohle lieferte ein Präparat, aus dem mittels Toluol etwas S extrahiert werden konnte. — Zuckerkohle adsorbiert aus Toluollsg. keine nennenswerte Menge S. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 153—71. 15/3. [13/2.] Amsterdam, Univ.) OHLE.

André Detoef, *Monochlorharnstoff. Darstellung von Chlorhydrinen durch Einwirkung auf Äthylenverbindungen.* Monochlorharnstoff (BÉHAL u. DETOEUF, C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 681—83; C. 1911. II. 1521) reagiert mit H_2O im Sinne: $CO(NH_2)_2 + H_2O = NH_2 \cdot CO \cdot NHCl + ClOH$. Die unterchlorige Säure addiert sich an ungesättigte Verb. unter B. von Chlorhydrinen. Je nach Darst. des Chlorharnstoffes werden 2 Arbeitsverf. angegeben. Wird er nach BÉHAL und DETOEUF dargestellt, so ist ihm Harnstoffhydrochlorid beigemischt. Die wss. Lsg. wird auf den genauen Gehalt an Chlorharnstoff (BÉHAL u. DETOEUF, $CO(NH_2)_2NHCl + 2KJ + CH_3 \cdot CO_2H = CO(NH_2)_2 + KCl + CH_3COOK + J_2$) und auf Harnstoffhydrochlorid direkt mit $\frac{1}{10}$ -n. Sodalslg. titriert und entsprechend der Harnstoffhydrochloridgehalt durch Zusatz, bezw. durch Abstumpfung mit bekannter Sodalslg. auf $\frac{1}{10}$ des Chlorharnstoffgehaltes gebracht. Dieser Gehalt verleiht der Lsg. den sauren Charakter, der für die HOCl-Entw. wesentlich ist. Vf. gestaltet die Darst. der Chlorharnstofflg. für den vorliegenden Zweck — ohne Isolierung des festen Chlorharnstoffes — vorteilhafter, indem er die Harnstoffchlorierung in Ggw. von Marmor vornimmt. Man leitet unter Eiskühlung Cl_2 in ein Gemenge von 120 g Harnstoff, 60 g Marmor und 60 g H_2O ein, bis zu 65 g Gewichtszunahme, verd. mit 300 cem H_2O und filtriert vom Marmor ab. Der Chlorharnstoffgehalt wird titrimetrisch ermittelt. Die Lsg. ist etwa 20%ig., wie die nach dem 1. Verf. erhaltene, jedoch nicht sauer. Ebenso leicht läßt sich auch eine 40%ig. Lsg. darstellen, die einer 30%ig. unterchlorigen Säure entspricht, die in dieser Stärke sonst nicht darstellbar ist. — Darstellung der Chlorhydrine. Bei Verwendung einer nach der 1. Methode hergestellten Chlorharnstofflg. wird dieselbe mit $\frac{11}{10}$ der äquimolekularen Menge der ungesättigten Verb. gerührt, bis die jodometrisch verfolgte Chlorharnstoffabnahme nur noch Spuren anzeigt oder stationär geworden ist. — Die nach der 2. Methode dargestellte Lsg. reagiert zunächst überhaupt nicht. Die Rk. kommt nur sehr langsam in Gang, in dem Maße wie die Lsg. durch Hydrolyse des Chlorharnstoffes etwas sauer wird, bleibt aber unvollständig. Die Chlorhydrinbildung wird jedoch, wie am Beispiel des *Caprylens* gezeigt wird, durch graduellen Säurezusatz begünstigt, so lange bis die Säure 10% des Chlorharnstoffgehaltes beträgt; ist die Lsg. sauer, so wird Chlor frei und es bilden sich Dichlorprodd. Statt salzsauer kann die Lsg. auch essigsauer sein, wobei ein Überschuß nicht schadet, sondern im Gegenteil die Essigsäure als gleichzeitig lösendes Agens die Geschwindigkeit begünstigt. — Isolierung der Chlorhydrine. Der spezifisch schwerere Anteil wird abgehoben, die wss. Lsg. ausgeäthert, die äth. Lsg. mit der Hauptmenge vereinigt, mit Soda und H_2O gewaschen, sorgfältigst getrocknet und im Vakuum destilliert. Ausbeute gegen 80%. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 102 bis 108. Januar. 1922. [18/11. 1921] Paris, Faculté de Pharmacie.) SIELISCH.

A. Angeli, *Über das Verhalten und die Eigenschaften einiger aromatischer Verbindungen.* Vf. hat früher (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. I. 375; C. 1921. I. 811) darauf aufmerksam gemacht, daß in einigen aromatischen o- und p-Verb. die beiden Substituenten sich ebenso verhalten, als ob sie direkt miteinander verbunden wären. Vf. zeigt jetzt, daß dasselbe der Fall ist, wenn die beiden Substituenten in zwei verschiedenen Benzolkernen stehen, die entweder direkt oder durch Vermittlung von $-CH:CH-$ oder $-N=N-$ miteinander verkettet sind, so bei der Oxydation von *p-Azoxydiphenyl* zu *p-Diphenochinon* oder bei der Oxydation von *p-Dioxydstilben* und von *p-Dioxyazobenzol*, während das *p-Dioxydiphenylmethan* dies Verh. nicht zeigt. Ebenso findet sich das Verh. des Diimids $NH:NH$, das man bei der Oxydation des Hydrazins als Zwischenprod. annehmen muß, beim *o-Chinondiimin* und beim *Benzidin* wieder. Ebenso gleichen die Farbstoffderiv. des *Benzidins* denen des *p-Diaminostilbens*, nicht aber denen des *p-Diaminodiphenyläthans*. Ferner ähneln die *Indogene* u. *Thioindogene* des

Glyoxals u. des *Fumaraldehyds* dem Indigo u. Thioindigo. Diese Tatsachen stehen in Übereinstimmung mit der Hypothese von CIAMICIAN und CIUSA (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. I. 72; C. 1921. III. 1272). Man könnte auch annehmen, daß in denjenigen Fällen, wo die reagierenden Substituenten durch eine Kette von konjugierten Doppelbindungen miteinander verbunden sind; diese Kette eine Art von „Leitfähigkeit“ zeigt, während andere Ketten gewissermaßen als „Isolatoren“ wirken. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 341—44. 6/11.* [20/10] 1921.) POSNER.

G. Bruhat und A. Delaygue, *Bestimmung des oberen Umkehrpunktes der spezifischen Wärmen des gesättigten Benzoldampfes*. Die spezifischen Wärmen des gesätt. Dampfes einiger Substanzen sind bei tiefen Temp. und in der Nähe des kritischen Punktes negativ, dazwischen positiv. CAZIN (Ann. de Chimie 4. Serie 14. 374) hatte den unteren Umkehrpunkt beim Bzl. und Chlf. bestimmt, indem er beobachtete, bis zu welchen Temp. durch adiabatische Kompression, bezw. Expansion Kondensation auftritt (spezifische Wärmen positiv, bezw. negativ). Vf. bestimmen nach dieser Methode den oberen Umkehrpunkt des *Benzols* unter Benutzung eines CAILLETETSchen App. Sie grenzen ihn zwischen 252 und 267° ein und schätzen ihn auf 258°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 937. 3/4.*) SIMON.

Antonio Pieroni, *Azoxyamide und Diazoverbindungen*. Vf. hat die von ANGELI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 26. I. 207; C. 1917. II. 222) angegebene Oxydation des *Phenylazocarbonamids*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$, mit H_2O , und Eg. zu *Phenylazoxycarbonamid*, $C_6H_5 \cdot NO : N \cdot CO \cdot NH_2$, in einigen analogen Fällen untersucht. Mit Ausnahme des *Dibromphenylazocarbonamids* ließen sich alle untersuchten Azoverbb. in die entsprechenden Azoxycarbonamide überführen. Beim *Phenylazoxycarbonamid* wurde durch Best. des Mol.-Gew. die einfache Formel bestätigt. *p*-*Bromphenylazoxycarbonamid* ließ sich mit Zn-Staub u. Eg. zu *p*-*Bromphenylazocarbonamid* reduzieren. Ersteres reagiert mit K-Hypobromit ohne Gasentw. und liefert dann mit β -Naphthol eine Braunfärbung und schließlich unter leichter Gasentw. Bromphenylazo- β -naphthol. *p*-*Nitrophenylazoxycarbonamid* ist weniger beständig als die *p*-Bromverb. *p*-*Nitro*- und *p*-*Bromphenylazonitril* liefern mit H_2O , und Eg. die entsprechenden Azoxycarbonamide. Die von BAMBERGER u. BAUDISCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2054; C. 1912. II. 912) beobachtete B. von *Nitroso-p-chlorphenylhydroxylamin* bei der Einw. von H_2O_2 auf *p*-*Chlordiazobenzocyanid* ist offenbar auf Zwischenbildung u. Hydrolyse von *p*-Chlorphenylazoxycyanid zurückzuführen: $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NO : N \cdot CN \rightarrow Cl \cdot C_6H_4 \cdot NO : N \cdot OH$. *2,4-Dibromphenylazoxycarbonamid* gibt unter den üblichen Bedingungen kein Azoxyderivat. Aus dem *p*-*Bromphenylazoxycarbonamid* läßt sich mit KOH das Salz $Br \cdot C_6H_4 \cdot NO : N \cdot COOK$ gewinnen, das mit Säuren CO_2 abspaltet u. intensiv die Rkk. der Diazoverbb. zeigt. Vermutlich existieren die beiden Isomeren von $C_6H_5 : NO : NH$ u. $C_6H_5 \cdot N : NH : O$, und man kann nach ANGELI diese beiden Formeln für die *Diazotate* u. *Isodiazotate* annehmen, die die Verschiedenheit im Verh. besser erklären als die üblichen Syn- und Antiformeln. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 374—78. 6/11.* [5/9.] 1921.) POSNER.

Mario Passerini, *Die Oxydation des Acetyl-p-aminoazobenzols*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 137—40. [6/3.*] 1921. — C. 1921. III. 780.) POSNER.

Emilien Le Brazidec, *Über einige Derivate des Anisacetons (Methoxyphenylpropanons)*. Die Unters. galt der Feststellung, ob das *p*-Methoxyphenyl-1-methyl-2-phenyl-3-propanol-2 (Anisylmethylpropanol), $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, bei der Wasserabspaltung zu den Verb. I. $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ oder II. $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot C_6H_5$ oder III. $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C : (CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ führt. Vf. spricht die entstandene ungesättigte Verb. als *p*-*Meth*-

oxyphenyl-1-methyl-2-phenyl-3-propen-1,2 (I) an, da sie bei der Oxydation nur Anisäure liefert. Es wird versucht, diese Verb. sowie die nicht methoxylierte Muttersubstanz mit Hilfe von J in Ggw. von H_2O und W. in die Jodhydrine, z. B. $C_6H_5CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ zu überführen. Durch Behandlung mit Silbernitrat sollte dann molekulare Umwandlung eintreten und festgestellt werden, welches der beiden Radikale Methyl- oder Benzyl wandert. Die Frage konnte nicht entschieden werden, da bei beiden Verb. die Anlagerung von HOJ in keiner Weise gelang.

Experimentelles. *p-Oxyphenylacetone*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, wurde durch Entmethylierung nach STÖRMER aus Anisacetone mit HBr in essigsaurer Lsg. erhalten und durch Dest. im Vakuum gereinigt. Farblose Nadeln, F. 35,5°. Ll. in A., Ä., Chlf., Essigester; unl. in PAe. Kann aus dem Destillat nur durch Abkühlung gewonnen werden u. neigt stark zur Unterkühlung. D.²⁰ 1,1159 der unterkühlten Fl. Gibt mit $FeCl_3$ violette Färbung. — *Semicarbazone*, $C_{10}H_{13}O_3N_3$. F. 213°. — *p-Methoxyphenyl-1-methyl-2-propanol-2-säurenitril*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot (OH)(CH_3) \cdot CN$. Man läßt die Bisulfatverb. des Anisaldehyds 12 Stdn. mit Kaliumcyanidlg. stehen u. äthert aus. Öl, das nicht rein zu erhalten war, da selbst im Vakuum Zers. eintrat. — *p-Methoxyphenyl-1-methyl-2-propanol-2-säureamid*, $C_{11}H_{15}O_3N$. Aus dem Nitril mit der theoretischen Menge W. u. gasförmiger HCl. Aus A. seidenglänzende Nadeln, F. 179°. Unl. in W., swl. in Ä., l. in A. und CS_2 . — *p-Methoxyphenyl-1-methyl-2-propanol-2-säure*, $C_{11}H_{14}O_4$. Aus dem Nitril durch 4-stdg. Erhitzen mit überschüssiger HCl auf dem Wasserbade. Kp.₁₃ 185°. Aus A. farblose, seidenglänzende Nadeln, ll. in A. u. CS_2 . — *p-Methoxyphenyl-1-methyl-2-propen-2* (*Isobutenylanisol*), $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3)_2$ (I). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Anisacetone. Der entstandene tertiäre Alkohol geht bei der Dest. im Vakuum zum Teil völlig bei einer zweiten Dest. unter gewöhnlichem Druck unter W.-Abspaltung in das Propenderiv. über. Um das etwa daneben entstandene Isomere $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot (CH_3) : CH_2$ (II) in das als (I) formulierte umzuwandeln, wird noch 24 Stdn. mit alkoh. Pottasche erhitzt. Es konnte gleichfalls aus Isobutylaldehyd mit Anisylmagnesiumbromid u. Dest. des Rohprod. im Vakuum hergestellt werden. Farblose Nadeln, schwach nach Anis schmeckend. Kp.₂₀ 118°, D. 1,0089. Das von KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4000; C. 1904. II. 1639) als *p-Isobutenylanisol* der gleichen Formel (I) beschriebene Prod. ist möglicherweise das Isomere (II). Wird durch k. Permanganatlg. sofort zu Anissäure oxydiert. — *p-Methoxyphenyl-1-methyl-2-propanol*, $C_{11}H_{16}O$. Aus dem Isobutenylanisol mit Na und absol. A. Farblose Fl., Kp.₁₅ 123–125°. D.⁰ 0,9887. — *p-Methoxyphenyl-1-methyl-2-phenyl-3-propanol-2*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus Anisaldehyd und Benzylmagnesiumchlorid. Kp.₁₅ 225 bis 230°. Gibt bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck W. ab, besser durch 2-stdg. Erhitzen in Essigsäureanhydrid und wenig H_2SO_4 und geht über in *p-Methoxyphenyl-1-methyl-2-phenyl-3-propen-1,2*, $C_{17}H_{18}O = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Farblose Fl., Kp.₁₃ 206°, D.⁰ 1,0551. Oxydation mit Chromsäure liefert Anisäure. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 255–65. März. [1/2.] Hôpital Boucicaut.)

SIELISCH.

Carl Speckan, *Untersuchungen über Geschmacksveränderungen des Süßstoffs Dulcin (p-Phenetolcarbamid) infolge chemischer Eingriffe bzw. über die Süßkraft von Derivaten des p-Oxyphenylharnstoffs*. Von Substitutionsprodd. mit Substituenten am β -C der OC_2H_5 -Gruppe zeigte nur das Br-Deriv. noch stark süßen, dem des Dulcins aber nachstehenden Geschmack (das Cl-Deriv. konnte nicht erhalten werden). Auch Ersatz der OC_2H_5 -Gruppe durch andere Substituenten ließ den süßen Geschmack verschwinden.

β -Brom-p-phenetolcarbamid, $C_9H_{11}O_2N_2Br$, aus p-Oxyphenylharnstoff (30,4 g) und Äthylenbromid (37,6 g) in konz. alkoh. Lsg. in Ggw. von Na-Alkoholat (aus 4,6 g Na) unter Rückfluß. Nadeln aus W. bei langsamem Erkalten, seidenglänzende

Krystalle aus Chlf., F. 162—164°, ll. in A., CH₄O, Aceton u. Eg., in h. Essigester, wl. in Chlf. — *Diureidophenylglycoläther*, C₁₆H₁₈O₄N₄ = NH₂·CO·NH·C₆H₄·OCH₂·CH₂·O·C₆H₄·NH·CO·NH₂, Nebenprod. bei Darst. des vorigen, quantitativ bei Verwendung von 2 Mol. Oxyphenylharnstoff, 1 Mol. C₂H₄Br₂ und 2 Mol. Na-Alkoholat, feinste seidenglänzende Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, F. 342°, swl. in W., fast unl. in A. und anderen organischen Lösungsm. außer Essigsäure. — *β-Anilido-p-phenetolcarbamid*, *p-Ureidophenylloxäthylanilid*, C₁₅H₁₇O₂N₃ = C₆H₅·NH·(CH₂)₂·O·C₆H₄·NH·CO·NH₂, aus Bromdulcin u. 2 Mol. Anilin bei 140° im Einschlußrohr, feine weiße Nadelchen aus A. durch wenig W., F. 230°, l. in A., A. + Ä., Essigester, Chlf., unl. in W. und Ä. — *β-p-Phenetidino-p-phenetolcarbamid*, *p-Ureidophenoxäthyl-p-phenetid*, C₁₇H₂₁O₃N₃ = C₂H₅O·C₆H₄·NH·(CH₂)₂·O·C₆H₄·NH·CO·NH₂, aus Bromdulcin u. 2 Mol. p-Phenetidin bei 140°, Blättchen aus A., F. 215°, h. l. in Aceton, Essigester, Eg. u. CH₄O, unl. in W. u. Ä. — *β-p-Toluidinophenetolcarbamid*, C₁₆H₁₉O₂N₃, mikrokristallinisch aus Aceton, F. 180°, l. in A., ll. in Eg., unl. in Ä. — *o-Toluidino-p-phenetolcarbamid*, mikrokristallinisch aus verd. Essigsäure, F. 228—230°, ll. in A., CH₄O, Aceton, Eg., Essigester, fällt durch W. gallertig. Färbt sich an Luft in feuchtem Zustande schnell grau. — *β-m-Toluidino-p-phenetolcarbamid*, kleine Krystalle aus Toluol, kleine gelbliche, an Luft bald grau werdende Nadeln aus Eg., F. 215°, ll. in A. und Ä., unl. in W. — *β-m-Xylidino-p-phenetolcarbamid*, C₁₇H₂₁O₂N₃, kleine Krystalle aus Amylalkohol und Eg., F. 255°, wl. in A., CH₄O, Aceton, unl. in W., Ä., Essigester. — *p-Ureidokohlensäureäthylester*, C₁₀H₁₁O₄N₂ = C₂H₅O₂CO·C₆H₄·NH·CO·NH₂, aus Oxyphenylharnstoff und Chlorkohlensäureester in A. bei Ggw. von Na-Äthylat, lange Nadeln aus A. oder W., F. 158°, ll. in Eg., CH₄O, Essigester u. Aceton, h. A. und W., fast unl. in k. W. — *p-Ureidophenyldiphenylcarbaminsäureester*, C₂₀H₁₇O₂N₃ = (C₆H₅)₂N·O·CO·C₆H₄·NH·CO·NH₂, aus Oxyphenylharnstoff und Diphenylharnstoffchlorid in A. bei Ggw. von Na-Äthylat, kleine Krystalle aus Aceton, F. 240°, ll. in Eg., wl. in h. A. und Aceton. — *p-Ureidophenyl-α-oxybuttersaures Äthyl*, C₁₈H₁₉O₄N₂ = (C₂H₅)₂(CO₂C₂H₅)CH·O·C₆H₄·NH·CO·NH₂, aus Oxyphenylharnstoff, in wenig Aceton gel., und α-Brombuttersäureester in Ggw. von KHCO₃, Krystalle aus W., F. 90°. ll. in den gebräuchlichen Lösungsm., schwerer in W. — *p-Ureidophenylglycidäther*,

O

C₁₀H₁₃O₂N₂ = $\text{CH}_2-\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, aus Oxyphenylharnstoff und Epichlorhydrin in A. mit Na-Äthylat, Krystalle aus verd. A., F. 235°, ll. in Eg., in W. k. swl., h. leichter l., in A. auch h. wl. — *Benzoyl-p-oxyphenylcarbamid*, C₁₄H₁₃O₂N₂, aus Oxyphenylharnstoff u. C₆H₅·COCl in W. mit NaOH bei gelindem Erwärmen, feine, gelblichbraune Nadeln aus W., F. 148°. — *Dibenzoyl-p-oxyphenylcarbamid*, C₂₁H₁₅O₄N₂ (?), neben dem vorigen entstehend, in h. W. ungel., kristallisiert aus A., F. 226—228°. — *p-Ureidophenoxyacetophenon*, *Benzoyl-p-anisolcarbamid*, C₁₅H₁₄O₃N₂ = C₆H₅·CO·CH₂·O·C₆H₄·NH·CO·NH₂, aus Oxyphenylharnstoff und ω-Bromacetophenon mit Na-Äthylat bei 120°, Krystalle aus Eg., Sintern bei 135°, F. 140°, ll. in den meisten Lösungsm., bildet in W. kolloide Lsgg. Oxim, Semicarbazon oder NaHSO₃-Verb. konnte nicht erhalten werden. — *p-Nitrophenoxyacetone*, C₉H₉O₄N = NO₂·C₆H₄·O·CH₂·CO·CH₃, aus p-Nitrophenol in mindestens dem zweifachen der zur Lsg. ausreichenden Menge h. Amylalkohol mit Lsg. von Na in Amylalkohol und Chloracetone bei 170—190°, F. 82°, ll. in Aceton, CH₄O, Amylalkohol u. Essigester, in h. A., wl. in k. A., Ä. u. W. *Semicarbazid*, C₁₀H₁₃O₄N₄, F. 225°. *Phenylhydrazon*, C₁₅H₁₅O₂N₃, goldglänzende Nadeln, F. 155°. *Oxim*, C₉H₉O₄N₂, F. 105°. Versuche, die Nitroverb. mit Phenylhydrazin zu reduzieren, führten unter Verseifung zum Aminophenol, alkoh. Schwefelammonium zu Einlagerung von S in die CO-Gruppe. Dagegen führte das letzte Mittel beim Phenylhydrazon zum Ziele; das Reduktionsprod. konnte aber mit 10%ig. HCl nicht ge-

spalten werden. — *p*-Aminophenoxyaceton, $C_8H_{11}O_2N$, aus der Nitroverb. durch katalytische Red. (mit an $BaSO_4$ gebundenem Pd als Katalysator in h. alkoh. Lsg.). F. 236°. — *p*-Ureidophenoxyaceton, $C_{10}H_{13}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, aus dem HCl-Salz des vorigen mit $KCNO$, F. 172°, h. l. in W., A. u. Essigester. Semicarbazon, $C_{11}H_{15}O_4N_3$, F. 190°. Phenylhydrazon, $C_{16}H_{19}O_2N_4$, feinste Nadeln aus A. mit wenig W., F. 145°, l. in h. A., CH_2O , Aceton, wl. in W. — β -Oxypropyl-*p*-oxyphenylcarbamid, *p*-Ureidophenoxy- β -oxypropyläther, $C_{16}H_{19}O_4N_2$, aus Nitrophenoxyaceton mit Sn u. HCl in A., kleine Krystalle aus A., F. 176°, l. in h. W., wl. in A., noch schwerer l. in Ä., Chlf., Aceton u. Essigester. Hat schwach süßlichen Nachgeschmack. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 32. 83—107. März. [23/3.] Berlin, Pharm. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

R. F. Weinland und Georg Fischer, *Über Manganiacetate und -benzoate*. Es wird geprüft, ob Mn ähnlich wie Fe und Cr (vgl. WEINLAND u. Mitarbeiter, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 80. 402; C. 1913. I. 2102; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2662; C. 1912. II. 1548; Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 67. 167; C. 1910. II. 630) befähigt ist, in 3-wertigem Zustande mehrkernige, Essigsäure- oder Benzoesäurereste einschließende Kationen mit und ohne Pyridingehalt zu bilden. Die Darst. u. Unters. dieser Manganverbb. mußte wegen ihrer leichten Hydrolysierbarkeit im Unterschied zu den beiden anderen Metallen durchweg in nicht wss. Lsgg. erfolgen.

A) *Manganiacetate*. Ausgangsmaterial war das rötliche, nach CHRISTENSEN Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 27. 322; C. 1901. II. 171) dargestellte Manganiacetat (Körper Nr. 14 der Arbeit) $[Mn_3(CH_3COO)_6(H_2O)_2](CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$; l. in A. mit dunkelbrauner Farbe, bei langem Kochen und beim Erkalten scheidet sich $Mn(OH)_3$ ab. Wegen der den Ferriacetaten ähnlichen Farbe ist dem Körper auch die analoge 3-kernige Struktur zugeschrieben worden. Wird das Salz mit zu wenig Eg. dargestellt, so erfolgt Hydrolyse gleich bis zum $Mn(OH)_3$, während Fe und Cr vorwiegend basische Salze bilden. Doch wurde aus der Mutterlauge von (12) (siehe später) durch tagelanges Stehen an der Luft die dunkelrötliche schwach-basische Doppelverb. (15) $[Mn_3(CH_3COO)_6(OH)H_2O](CH_3COO)_2 + [Mn_2(CH_3COO)_6(H_2O)_2] \cdot (CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O$ erhalten. An Salzen mit *Pyridinmanganiacetat*kationen wurden isoliert: a) *Perchlorate*: (1) $[Mn_4(CH_3COO)_6(OH)_2pyr_4](CH_3COO)_2ClO_4$; (2) $[Mn_4 \cdot (CH_3COO)_6(OH)_2pyr_4](CH_3COO)_2ClO_4$; (2a) dieselbe Verbindung mit $2H_2O$; (3) $[Mn_4 \cdot (CH_3COO)_6(OH)_2pyr_4](CH_3COO)ClO_4 \cdot 2H_2O$; (4) $[Mn_4(CH_3COO)_6(OH)_2pyr_4](CH_3COO)_{1.5} \cdot (ClO_4)_{1.5}$. b) *Nitrate*: (5) $Mn_4(CH_3COO)_6pyr_4(CH_3COO)_4(NO_2)_2$; (6) $[Mn_4(CH_3COO)_6 \cdot OHpyr_4](CH_3COO)_{2.5}(NO_2)_{1.5}$; (7) $[Mn_4(CH_3COO)_6(OH)_2pyr_4](CH_3COO)_2(NO_2)_3 + 2[Mn_4 \cdot (CH_3COO)_6OHpyr_4](CH_3COO)_4NO_3$; (8) $[Mn_4(CH_3COO)_6(OH)_2pyr_4](CH_3COO)_{1.5}(NO_2)_{1.5}$. c) *Acetate*: (9) $[Mn_4(CH_3COO)_6Opyr_4](CH_3COO)_2$; (10) $[Mn_4(CH_3COO)_6(OH)_2pyr_4] \cdot (CH_3COO)_2$; (11) $Mn_3(CH_3COO)_{11}(OH)_{1.5}pyr_1$. Die Perchlorate sind umbrabraun und verpuffen beim Erhitzen, die Nitrate hellumbrabraun, beide bilden kleine prismatische Krystalle. Die Acetate sind tiefumbrabraun und kristallisieren sehr gut. Die meisten dieser Verb. enthalten ebenso viele Moleküle Pyridin als Atome Mn. Sämtlich riechen schwach nach Pyridin, sind im geschlossenen Gefäß beständig, werden aber an der Luft langsam hydrolysiert, sind ll. in A., l. in CH_3OH , Aceton, Eg., Pyridin u. W., scheiden aus der wss. Lsg. allmählich $Mn(OH)_3$ ab u. werden durch Basen bis herab zur Stärke von NH_3 und Säuren bis herab zu $HCOOH$ sofort zers. Außerdem wurden noch folgende pyridinfreie Verb. erhalten: (12) $[Mn_4(CH_3COO)_6(OH)_2]CH_3COO + 2[Mn_4(CH_3COO)_6(OH)_2]ClO_4 \cdot 6H_2O$; (13) $[Mn_4 \cdot (CH_3COO)_6(OH)_2O]NO_3 + 3[Mn_4(CH_3COO)_6(OH)_2O]CH_3COO$. Sie sind tiefdunkelbraun und swl. in A.

B) *Manganibenzoate* sind in der Literatur noch nicht beschrieben. Es wurde an pyridinfreien Körpern nur der dunkelweinrot kristallisierende (16) $[Mn_3 \cdot (C_6H_5COO)_6(OH)_2C_2H_5OH]$ erhalten, der unter Verlust von A. allmählich zu einem

weinroten Pulver zerfällt. Perchlorate und Nitrate ließen sich aus ihm wie aus den beiden folgenden Verb. nicht gewinnen. Das Vorliegen eines 2-kernigen, 6 Säurereste enthaltenden Komplexes ist wegen der dem entsprechenden Ferribenzoat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1. c.) ähnlichen Farbe wahrscheinlich. Da weder Fe noch Cr derartige freie Basen bilden, wird die Verb. als Nichtelektrolyt aufgefaßt. Von pyridinbaltigen Körpern wurde isoliert das dunkelrotbraune (17) $[\text{Mn}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_6(\text{OH})_6\text{pyr}_4]\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ und das dunkelschwarzgraue (18) $[\text{Mn}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_6(\text{OH})_4\text{pyr}_4]\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$.

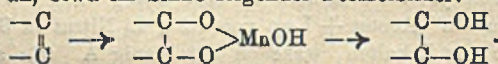
Die Strukturformeln der Körper (1) bis (13), (17) und (18) ergeben sich erstens daraus, daß glatte Verhältnisse zwischen den Bestandteilen herauskommen bei Annahme von 4 Atomen Mn im Molekül, bezw. einem Multiplum von 4. Weiter enthalten bis auf Verb. (11), deren Struktur offen gelassen ist, sämtliche Körper mehr als 6 Säurereste auf 4 Atome Mn, Körper (12) u. (13) aber weniger als (7). Schließlich spricht für die angenommenen Strukturformeln die den entsprechenden Manganikationen analoge Zus. des Tetraferripyridinhexaacetato-Kations (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 80. 1. c.) und die einander ähnliche Farbe aller in Frage stehenden Manganikörper. So ergibt sich, daß, während von Cr^{III} nur 3-kernige Komplexe bekannt sind und Fe^{III} nur im Pyridinkomplex von der 3-Zahligkeit abweicht, Mn^{III} vorwiegend Tetramanganikomplexe bildet.

Versuchsteil: Zur Analyse wurde Mn als Mn_2O_4 oder $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt, ClO_4 als AgCl , Pyridin nach Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 1. c., (CH_3COO) durch Verbrennung, die Oxydationsstufe des Mn jodometrisch. Darst. von Körper (1): h. Lsg. von 2,7 g Manganacetat in 8 g Pyridin + h. Lsg. von 1,6 g LiClO_4 in 6½ g Eg. Warm absaugen u. mit wenig Eg. u. Pyridin waschen. (2): aus (1) durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig h. absol. A. Vor der Auskrystallisation h. filtrieren. (2a): h. Lsg. von 2,7 g Mn^{III} -Acetat in 20 ccm absol. A. u. 4 ccm Eg. + h. Lsg. von 1,6 g LiClO_4 in 4 ccm Pyridin. Erkalten lassen, waschen mit wenig A., höchstens ¼ Stde. über H_2SO_4 trocknen. (3): 2 g des Salzes (9) werden in 20 ccm w. A. gel. u. 1,5 ccm Eg. u. eine Lsg. von 1,6 g LiClO_4 in 8,5 ccm A. in der Wärme zugefügt. Erkalten lassen, waschen mit wenig A. (4): aus einer Lsg. von (2a) in möglichst wenig h. A. beim Erkalten. Waschen mit wenig A. Läßt sich unverändert aus A. umkrystallisieren. (5): h. Lsg. von 2,7 g Mn^{III} -Acetat in 5 ccm Eg. + h. Lsg. von 1,3 g $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 10 ccm Pyridin. Waschen mit Pyridin. (6): aus (5) durch Umkrystallisieren in möglichst wenig h. A. Waschen mit wenig A. (7): h. Lsg. von Mn^{III} -Acetat + Lsg. von 1,3 g Li-Nitrat in 3 ccm Eg. + 4 ccm Pyridin. Absaugen vor Erkalten, waschen mit wenig A. (8): aus (7) durch Umkrystallisieren in möglichst wenig h. A. Waschen mit ganz wenig A. Es werden noch 3 andere Wege angegeben, auf denen man derartige Perchlorate u. Nitrate in weniger guter Ausbeute erhalten kann. (9): lösen von 2,7 g Mn^{III} -Acetat in 4 ccm w. Pyridin. Sobald alle gel. sind, beginnt die Abscheidung. Waschen mit Pyridin. Siehe Körper (3). (10): aus einer Lsg. von (9) in möglichst wenig A. in der Hitze. Waschen mit wenig A. (11): Erhitzen von (12) mit 5 ccm A., 3 ccm Pyridin u. 3 ccm Eg. 10 Minuten am Rückflußkühler, gründlich mit A. waschen. (12): h. Lsg. von 2,7 g Mn^{III} -Acetat in 20 ccm A. + Lsg. von 1,6 g LiClO_4 in 4 ccm Eg. zum Sieden erhitzen, erkalten lassen, waschen mit A. (13): wie (12) mit 1,3 g Li-Nitrat. (16): zu einer Lsg. von 10 g Benzoesäure in 100 ccm A. langsam unter Erwärmen 15 g Manganobenzoat u. hierauf 1,6 g KMnO_4 hinzufügen, erkalten lassen u. abfiltrieren. Filtrat scheidet an der Luft in mehreren Tagen (16) u. mechanisch ablösbare Benzoesäure aus. (16) in 100 ccm A. lösen u. Lsg. verdunsten lassen, waschen mit wenig A. Das verwiterte Salz (vgl. Hauptteil) scheidet beim Lösen in A. etwas $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ab. (17): sd. h. filtrierte Lsg. von 3,3 g verwitertem Mn^{III} -Benzoat in 50 ccm A. + 2 g Benzoesäure + (allmählich!) 4 g Pyridin. Erkalten

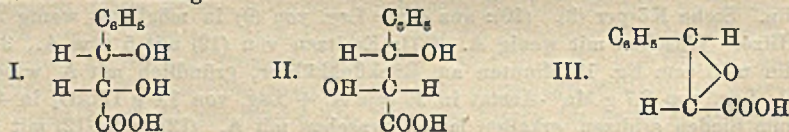
lassen, waschen mit A. Das Salz läßt sich aus h. A. umkristallisieren. (18): wie (17), aber mit der dreifachen Menge Pyridin. Waschen mit wenig A. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 161—80. 30/12. [12/10.] 1921. Tübingen, Univ.) WOHL.

H. N. K. Rørdam, *Die absolute Affinität der Benzoe- und Toluylsäure gegenüber ein- und derselben Base*. Die absoluten Affinitäten zwischen Ag_2O und einer Gruppe aromatischer Säuren wurde gemessen, um zu erkennen, wie die Änderungen der freien Energie bei Rkk. zwischen demselben Stoff und einem Benzolderiv. durch die Substitution eines H-Atomes im Benzolmolekül in o-, m- oder p-Stellung beeinflußt werden. Die absolute Affinität der Rk. zwischen Ag_2O und Benzoe-, o-, m-, p-Toluylsäure und Zimtsäure wurde direkt elektrometrisch bestimmt. Die Affinität zeigte sich am meisten vermindert bei der Einführung einer Methylgruppe in o-Stellung und weniger bei der Einführung in m- oder p-Stellung. Dies steht im Widerspruch mit den von OSTWALD durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Stärken der Säuren. Weiter zeigte es sich, daß Ag_2O in zwei Modifikationen existiert und zwar einer elektrolytisch gefällten, die bei gewöhnlicher Temp. instabil u. bei höherer stabil ist, u. einer durch Umsetzung gefällten, die bei gewöhnlicher Temp. stabil ist. Der Umwandlungspunkt wurde thermodynamisch zu 132° berechnet. Die EK. der Knallgaskette wurde zu 1,227 Volt bei 25° berechnet in Übereinstimmung mit NERNST, v. WARTENBERG u. BRØNSTED. Schließlich wird eine reversible Elektrode 3. Ordnung zur elektrometrischen Best. der $[\text{H}^+]$ angegeben, die in den Fällen brauchbar ist, in denen die gewöhnliche H-Elektrode versagt. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser 3. Nr. 7. 1920. 32 Seiten. [2. 1920]. Kopenhagen, Polytechnische Lehranstalt.) GÜNTHER.

J. Böeseken, *Über die Konfiguration der β -Phenylglycerinsäuren und der Phenylglycidsäure*. Unter Mitarbeit von C. de Graaff. Auf Grund der Leitfähigkeitserhöhung ihrer Lsgg. auf Zusatz von Borsäure kommen den beiden β -Phenylglycerinsäuren die Formeln I. und II. zu. Die Oxydation der Zimtsäure mit KMnO_4 bei niedriger Temp. zu I. verläuft also ohne Umlagerung. Da nach VAN LOON (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 213; C. 1920. I. 331) die Oxyde des Indens und des Cyclohexens bei der Wasseranlagerung ausschließlich bzw. vorwiegend die trans-Formen der entsprechenden Dirole liefern, dürfte die Oxydation einer $-\text{C}:\text{C}-$ Gruppe durch KMnO_4 nicht über das Äthylenoxyd führen. Vielmehr nimmt Vf. als primären Vorgang eine Anlagerung des Oxydationsmittels an, etwa im Sinne folgender Formelbilder:



β -Phenylglycidsäure liefert in saurer Lsg. nur β -Phenylglycerinsäure vom F. 141° in alkal. dagegen unter Umlagerung die vom F. 122° , ihr kommt also Formel III. zu. Die C_6H_5 - und COOH -Gruppe befinden sich also in trans-Stellung zur Ebene des Dreiringes.



Experimenteller Teil. Darst. der β -Phenylglycerinsäure vom F. 122° . 75 g Zimtsäure werden mit KOH neutralisiert und mit der berechneten Menge HOCl, durch Sättigung einer konz. NaHCO_3 -Lsg. mit Cl_2 gewonnen, versetzt, wobei β -Chlorstyrol und die unangegriffene Zimtsäure ausfallen. Die von diesen Substanzen befreite Lsg., die die α -Chlor- β -phenylmilchsäure enthält, gießt man in einem Überschuß von 2-n. NaOH, konz. die Lsg. auf 300 ccm, säuert an, schüttelt den dabei entstandenen Phenylacetaldehyd mit Ä. aus und extrahiert aus dem wss.

Anteil die β -Phenylglycerinsäure im Perkolator gleichfalls mit Ä. Das Rohprod. ist nach einmaligem Umkrystallisieren rein. Ausbeute 20 g. Die Dissoziationskonstante beträgt K^{25} $2,54 \cdot 10^{-4}$, die korrigierte molekulare Leitfähigkeitserhöhung durch 0,5-molare H_3BO_3 -Lsg. $300 \cdot 10^3$ KOHLRAUSCH-KOLBORN-Einheiten. — Die Darst. der β -Phenylglycerinsäure vom F. 141° geschah nach der Vorschrift von RIBBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 828; C. 1915. I. 1373). Ihre Dissoziationskonstante ist K^{25} 2,35, die molekulare Leitfähigkeitserhöhung $440 \cdot 10^3$ -Einheiten. — Verss., die β -Phenylglycidssäure durch Einw. von Benzopersäure auf den Methylester der Zimtsäure zu erhalten, schlugen fehl. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 199–207. 15/4. [18/2.] Delft, Technische Hochschule.) OHLE.

Vincenzo Paolini, *Linksdrehende Carvomenthole aus Phellandren*. I. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 134; C. 1922. I. 1024) Die Red. von Nitro-phellandren nach der Vorschrift von WALLACH lieferte ein linksdrehendes Carvomenthol von $[\alpha]_D = -10,83^\circ$. Daraus wurde mit Phthalsäureanhydrid, Umfällen aus Bzl. + Lg. und Krystallisation aus PAe. ein einheitlicher saurer Phthalsäure-l-carvomentholester, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_{10}H_{19}$, vom F. 89° und $[\alpha]_D = -45,04^\circ$ erhalten. Das daraus entstehende l-Carvomenthol zeigt $[\alpha]_D = -20,38^\circ$. Aus den Mutterlaugen des Phthalsäureesters wurde schließlich ein zweites l-Carvomenthol von $[\alpha]_D = -8,63^\circ$ erhalten. Die so bisher bekannten Formen bezeichnet Vf. wie folgt: Aus α -Phellandren l- α -Carvomenthol, $[\alpha]_D = -20,38^\circ$, u. l- β -Carvomenthol, $[\alpha]_D = -8,63^\circ$; aus Carvenon d- γ -Carvomenthol, $[\alpha]_D = +1,82^\circ$, und l- γ -Carvomenthol, $[\alpha]_D = -1,83^\circ$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 265–67. 16/8. 1921. Rom, Pharm. Inst. d. Univ.) POSNER.

Vincenzo Paolini, *Linksdrehende Carvomenthole aus Phellandren*. II. (I. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 265; vorst. Ref.) Das benutzte α -Phellandren zeigte Kp_{16} 75°, D_{15} 0,848, $n_D^{20} = 1,4769$, $\alpha_D = -81,30^\circ$. — α -Phellandrennitrosit. Nadeln aus Chlf. + CH_3OH , F. 105°. — Nitro- α -Phellandren. Aus dem Nitrosit mit alkoh. KOH. Gelbes Öl, Kp_{11} 134–138°. Liefert mit Na und absol. A. Carvomenthol, Kp 218° (korr.), D_{15} 0,9073, $n_D^{15} = 1,463$, $[\alpha]_D = -10,83^\circ$. — Saurer Phthalsäure-l- α -carvomentholester, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot COOC_{10}H_{19}$. Nadeln aus PAe., F. 89°, $[\alpha]_D = -45,04^\circ$ (absol. A. 13,319 in 100 ccm). — l- α -Carvomenthol, Kp 218° (korr.), D_{15} 0,9074, $n_D^{15} = 1,463$, $[\alpha]_D = -20,38^\circ$. — Saurer Phthalsäure-l- β -carvomentholester. Läßt sich aus dem Ag-Salz (Krystalle aus A., F. 175–176°, unl. in W., l. in Chlf.) als Harz rein darstellen. — l- β -Carvomenthol, Kp 218° (korr.), D_{15} 0,9071, $n_D^{15} = 1,463$, $[\alpha]_D = -8,63^\circ$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 313–15. 16/8. 1921. Rom, Pharm. Inst. der Univ.) POSNER.

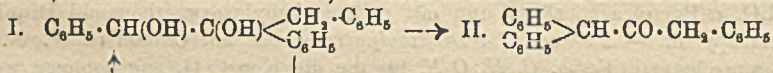
Vincenzo Paolini, *Aktive Carvomenthole durch Reduktion von Carvon mit Platin*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 313; vorst. Ref.) Vf. erhielt durch Red. von gewöhnlichem rechtsdrehenden Carvon ein Carvomenthol, das $[\alpha]_D = -2,75^\circ$ zeigte. (Vgl. jedoch VAVON, C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 68; C. 1911. II. 550.) Dieses Prod. konnte Vf. mittels des sauren Phthalsäureesters zerlegen. Strychninsalz des sauren d- β -Carvomentholphthalsäureesters, Krystalle aus A. + Ä. und aus verd. A., F. 154°, $[\alpha]_D = +15,84^\circ$ (in absol. A.). — Saurer d- β -Carvomentholphthalsäureester, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot COOC_{10}H_{19}$, F. 85°, $[\alpha]_D = +38,53^\circ$. — d- β -Carvomenthol, Kp 218° (korr.), D_{15} 0,9074, $n_D^{15} = 1,464$, $[\alpha]_D = +8,29^\circ$ (15,064 g in 100 ccm absol. A.). — Saurer l- β -Carvomentholphthalsäureester. Aus den Mutterlaugen des vorstehenden; wird über das Ag-Salz (Blättchen aus A., F. 180–182°) gereinigt. — l- β -Carvomenthol, Kp 218° (korr.), D_{15} 0,9073, $n_D^{15} = 1,463$, $[\alpha]_D = -8,54^\circ$ (14,612 g in 100 ccm absol. A.). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 371–73. 6/11.* [16/8.] 1921. Rom, Pharm. Inst. d. Univ.) POSNER.

Guido Cusmano, *Über die Tautomerie des Buccocamphers und eine Umwandlung von Menthon in Tetrahydrocarvon.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 30; C. 1922. I. 1024.) Vf. konnte mit Hilfe von H₂ u. Pt-Schwarz *Buccocampher* teilweise hydrieren. Es entstanden verschiedene Prodd., unter denen sich *Oxytetrahydrocarvon* vorfand. Dasselbe wurde in das zugrundeliegende Keton verwandelt. Da sich *Buccocampher* aus *Menthon* darstellen läßt, ist damit oben genannte Überführung gelungen. Andererseits wird man Homologe des *Buccocamphers* oder *Dihydrobrenzcatechine* über die α, α' -Derivv. aus verschiedenen dem *Menthon* homologen *Cyclohexanonen* darstellen können. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30 II. 224—26. [19/6.* 1921.] Florenz, Ist. di Studi sup.) POSNER.

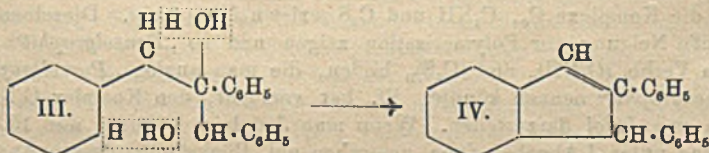
H. Vixseboxse, *Die bei den allotropischen organischen Substanzen bei Berührung mit einem Lösungsmittel auftretenden Erscheinungen.* Nach VAN'T HOFF soll das Konzentrationsverhältnis der allotropischen Substanzen in ihrer Gleichgewichtslsg. geteilt durch das Verhältnis ihrer Löslichkeiten in dem betreffenden Lösungsm. eine vom Lösungsm. unabhängige Konstante sein. Doch setzt diese Formel verd. Lsgg. und gleichwertigen Molekularzustand der beiden Tautomeren in den verschiedenen Lösungsmitteln voraus. Eine etwas andere nicht in dieser Weise beschränkte Formel hat SMITS (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 24. 346; C. 1916. I. 496) angegeben. Zur Prüfung der Theorie benutzt Vf. den *Monobenzoylcampher*, eine Substanz mit Keto-Enol-Tautomerie. Als Vorstudium war das pseudobinäre Schmelzdiagramm des *Monobenzobenzoylcamphers* erforderlich zur Kontrolle darüber, ob nicht etwa Komplikationen durch Additionsverbindungen oder Umwandlungspunkte vorliegen. Das Diagramm wurde nach einer Capillarmethode von SOHN entworfen, bzgl. deren Vf. eine künftige genauere Mitteilung in Aussicht stellt. Die beiden Pseudobestandteile sind im festen Zustand nur begrenzt mischbar, entsprechend der Theorie der Allotropie. Die Enolform ist die stabile Modifikation. Der F. des im Gleichgewicht befindlichen Gemisches der beiden Komponenten liegt bei 84,2°. Die metastabilen FF. der beiden Modifikationen sind für das Enol 89° und für die Ketoverb. 107°. Komplikationen der erwäbnten Art treten nicht auf. Die Substanz eignet sich zur Prüfung der Theorie, weil die Modifikationen in Lsg. einige Zeit als solche beständig sind. Da eine Voraussetzung der VAN'T HOFFSchen Formel darin besteht, daß die Isothermen ideal sind, d. h. daß das Konzentrationsverhältnis in der an beiden gesätt. Lsgg. das gleiche wie das der reinen Substanzen ist, so wurde diese Voraussetzung nachgeprüft. Dazu war die Best. des Diagramms der pseudoternären Isothermen erforderlich. Da alkal. Rk. die Beständigkeit der Komponenten stark herabsetzt, wurden Gefäße aus Jenaer Glas oder mit Wasserdampf vorbehandelte Glasgefäße benutzt. Zur Sicherheit wurde der Fl. noch eine Spur HCl zugesetzt. Bei der Ermittlung der Zus. der Lsgg. wurde die Gesamtmenge des *Monobenzoylcamphers* durch Verdampfen des Lösungsm. im trockenen Luftstrom bestimmt. Das Verhältnis der Tautomeren bestimmte Vf. zunächst nach der Methode von KURT H. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 826; C. 1914. I. 1554). Um den Zustand des inneren Gleichgewichtes zu bestimmen, wurde in zwei Gefäßen einmal festes Enol, das andere Mal feste Keto-Verb. mit dem Lösungsm. in Berührung gebracht und 3—10 Tage im Thermostaten belassen. Dabei gingen die Keto- in Enolkrystalle über. Die Gesamtkonz. und das Konzentrationsverhältnis wurden in der angegebenen Weise bestimmt, und so konnte man durch Variation der Temp. das vollständige Isothermendiagramm erhalten. Die Isothermen wurden so für Ä., Aceton, A., Toluol, Essigsäure als Lösungsm. bestimmt. Chlf. eignet sich nicht wegen der hohen Löslichkeit des *Benzoylcamphers* in ihm. Ebenso bot auch Ameisensäure unüberwindliche Schwierigkeiten. Vf. gibt in Dreieckskoordinaten die Löslichkeitsisothermen für 17°, nur bei Ä. für 15°. Die Isothermen der Ketoform unterscheiden sich von der Enolform im Sinne größerer Löslichkeit. Doch ist

zu berücksichtigen, daß während der Best. Umwandlungen der Tautomeren ineinander eintreten. Die Resultate sind bei Benutzung der Methode von MEYER so wenig befriedigend, daß Vf. sich zu einer anderen Analyse-methode entschlossen hat, die auf der Verschiedenheit des optischen Drehungsvermögens der beiden Tautomeren beruht. Es war zur Ausarbeitung dieser Methode zu untersuchen, wie die Drehung der Polarisations-ebene mit der Konz. der gelösten Substanz variiert und wie die Drehung einer Lsg. von gegebener Gesamtzusammensetzung mit dem Verhältnis der Tautomeren sich ändert. Die Verss. wurden bei drei verschiedenen Temp. 5, 10 und 17° ausgeführt. Vf. beschränkte sich dabei auf Toluol, A. und Aceton als Lösungsm. Die Drehungen der beiden Tautomeren erwiesen sich als additiv. Sie hängen nur wenig von der Temp. ab. Die spezifische Drehung der Ketoform im A. ist etwa doppelt so groß wie in Toluol. Das Gesamtmaterial der Isothermen besteht nach dieser zweiten, zuverlässigeren Methode erwies sich mit der Formel von SMITS, nicht aber mit derjenigen von VAN'T HOFF in Übereinstimmung. Die Isothermen entfernen sich also von der idealen Form, die die Voraussetzung der Anwendbarkeit der Formel von VAN'T HOFF ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 1—29. 15/1. 1921 [6/11. 1920], Amsterdam, Univ.) BYK.

A. Oréchow und M. Tiffeneau, *Über die Wasserabspaltung des Benzylhydrobenzoin (1,2,3-Triphenylpropandiol). Bildung von Triphenylaceton (Semipinakolinumlagerung) und Diphenylinden (Ringschluß).* Für das Benzylhydrobenzoin wurde früher (Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 108; C. 1919. III. 259) gezeigt, daß es sich bei der Wasserabspaltung durch H_2SO_4 den bekannten Gesetzmäßigkeiten einfügt, also unter Wanderung des Phenylrestes Umlagerung erleidet (vgl. Formel I. und II.). — Es ist nicht bekannt, ob auch andere wasserentziehende Mittel stets



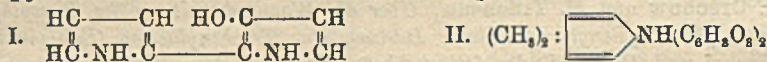
im gleichen Sinne wirken. — Für Methyl- und Äthylhydrobenzoin hatte LÉVY (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 865; C. 1922. I. 746) gezeigt, daß die Einw. von P_2O_5 zur B. von dimolekularen Äthylenoxyden führt, die Zwischenprodd. der Umlagerung der Diglykole darstellen. — Ziel der Unters. war, festzustellen, ob für das *Benzylhydrobenzoin* P_2O_5 die gleiche Umlagerung wie H_2SO_4 bewirkt, oder zur B. von Äthylenoxyden nach LÉVY führt. — Gefunden wurde, daß Äthylenoxydbildung nicht eintritt, sondern daß die Wasserentziehung durch P_2O_5 nach 2 verschiedenen Richtungen verläuft: ein Teil des Glykols wird, wie bei der H_2SO_4 -Einw. in Triphenylaceton verwandelt; ein anderer Teil (III.) erleidet jedoch eine zweifache Wasserabspaltung und geht in 1,2-Diphenylinden (IV.) über, das von ORÉCHOW früher (Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 598. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 89;



C. 1914. I. 544) aus der entsprechenden Bromverb. dargestellt war. In beiden Fällen bildet sich das instabile 1,2-Isomere, niemals 2,3-Diphenylinden. Daraus folgt, daß das Hydroxyl am C-Atom 2 nicht, wie n. Weise zu erwarten wäre, mit dem Wasserstoffatom des am meisten substituierten Nachbarkohlenstoffatoms austritt, sondern mit dem der CH_2 -Gruppe. — Als drittes wasserentziehendes Mittel wurde Acetylchlorid angewendet; in diesem Falle entsteht nur 1,2-Diphenylinden. Der Reaktionsverlauf ist also ganz wesentlich abhängig von der Art des wasserabspaltenden Mittels.

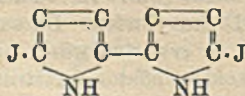
Experimentelles. 25 g Glykol, 25 g P_2O_5 und 125 g Bzl. werden 8 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Eingießen in Eiswasser wird ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren der Lösungsm. hinterbleibt eine öldurchsetzte Krystallmasse. Diese hinterläßt nach dem Filtrieren 8 g *Diphenylinden*, F. 175—176°. Aus der öligen Mutterlauge krystallisiert nach einigen Tagen 10 g *Triphenylaceton*. Einw. von Acetylchlorid: 25 g Glykol werden 8 Stdn. mit 200 g Acetylchlorid unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten scheiden sich 9 g fast reines *Diphenylinden* ab; die Mutterlaugen werden abermals 10 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und in Eiswasser gegossen. Man erhält abermals 7 g *Diphenylinden*, insgesamt 73% der Theorie. In den Mutterlaugen war ein anderes Prod. nicht faßbar. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 253—55. März. [1/2.] Hôpital Boucicaut.) SIELISCH.

Antonio Pieroni, *Über einige Oxydationsprodukte des Pyrrols*. Die Verss. bezwecken die Aufklärung des Verhältnisses, in dem das *Pyrrol* zum *Pyrrolschwarz* bezw. *Melanin* steht. Wie ANGELI u. LUTRI (Gazz. chim. ital. 50 I. 128; C. 1920. III. 768) gefunden haben, entsteht aus *Pyrrol* und Perhydrol in Eg. eine Verb. $C_8H_6ON_2$, farblose Nadeln aus Bzl., F. 136° unter Schwärzung, die Vf. jetzt als *Oxydipyrrol* von der Konst. I. erklärt. Seine Dämpfe färben einen HCl-befeuchteten

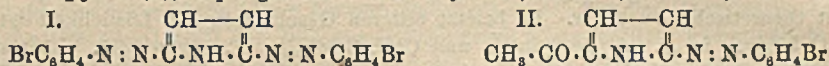


Fichtenspan intensiv rot, die Lsg. scheidet beim Stehen an der Luft langsam *Pyrrolschwarz* ab, ebenso mit FeCl_3 oder NaNO_2 , gibt mit AgNO_3 einen Nd., mit J in KJ eine Verb., die bei 163° unter Jodabgabe schm., mit Dimethylaminobenzaldehyd eine ziemlich beständige Violettfärbung und liefert bei weiterer Oxydation mit H_2O_2 α -Pyrrolcarbonsäure und mit p-Bromphenylazoxycarbonamid Di-p-bromphenylazopyrrol. — 2,5- und 2,4-Dimethylpyrrol geben mit Chinon in W., A. oder Eg. braunschwarze *Verbb.* $C_{18}H_{18}O_6N$, für die die Konst. II. angenommen werden muß. Es wurde besonders festgestellt, daß aus Chinon und Ammoniumacetat eine andersartige braunschwarze Verb. $C_{12}H_6O_6N$ entsteht; außerdem färben die Dämpfe der Verb. $C_{18}H_{18}O_6N$ den HCl-befeuchteten Fichtenspan rot, enthalten also nicht nur Chinonkomplexe, sondern auch Pyrrolreste. Daraus geht hervor, daß sich Pyrrole sowohl in α - wie in β -Stellung mit Chinon vereinigen können. Die in Eg. unl. Anteile der Verb. $C_{18}H_{18}O_6N$ sind vermutlich Polymere der in Eg. l. Anteile, und die B. zeigt vielleicht Analogie mit dem Übergang von Phenylchinon-diimin über ein blaues u. rotes Imin in Anilinschwarz. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 316—19. 5/9. 1921. Florenz, Ist. di Studi Sup.) POSNER.

B. Ciusa, *Über die Zersetzung des Jodols*. Nach der Hypothese von CIAMICIAN und CIUSA (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. I. 72; C. 1921. III. 1272) müßten die Komplexe C_6 , C_4NH und C_4S existenzfähig sein. Dieselben müssen eine große Neigung zur Polymerisation zeigen und so „Benzolgraphit“ und die analogen *Verbb.* $(C_4NH)_n$ und $(C_4S)_n$ bilden, die man analog „Pyrrolgraphit“ und „Thiophengraphit“ nennen könnte. Vf. hat versucht, den Komplex C_4NH durch Erhitzen von *Jodol* darzustellen. Wenn man *Jodol* im Vakuum auf 150° erhitzt erhält man unter J-Abgabe einen amorphen unl. Rückstand, dessen Analyse der Zus. $(C_4NHJ)_{3n}$ entspricht. Die Verb. könnte nebenstehende Struktur besitzen und als Zwischenprodd. bei der B. des „Pyrrolgraphits“ aufgefaßt werden, da sie bei höherer Temp. noch J abgibt. Ein sehr altes Präparat von *Jodol* ergab bei der Reinigung einen schwarzen unl. Rückstand, dessen Zus. ungefähr der des *Pyrrolschwarz* entsprach. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 468—69. 4/12. 1921. Bologna, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.



Antonio Pieroni, *Azoxyamide und Pyrrole*. Zur leichteren Erkennung der Pyrroliderivv. hat Vf. folgende Verss. angestellt. Wie zu erwarten war, konnten, ebenso wie aus Diazoniumsalzen, auch aus den für diesen Zweck vorzuziehenden Azoxyamiden mit Pyrrol und seinen Derivv. Azoverbb. erhalten werden. Als besonders geeignet erwies sich das *p*-Bromphenylazoxycarbonamid, $\text{BrC}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}\cdot\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, das aus *p*-Bromphenyldiazonitril in feuchtem Ä. mit HCl Gas und durch weitere Oxydation mit Perhydrol in Eg. leicht zu erhalten ist. Pyrrol lieferte in wenig A. unter Kühlung mit diesem Reagens (2 Mol.) und KOH α, α' -*p*-Brombenzolazopyrrol (I), kupferglänzende rote Krystalle, F. 208°, l. in A., all. in Bzl.



Dasselbe Prod. entsteht auch aus α -Pyrrolcarbonsäure. — α, α' -Dimethylpyrrol liefert mit Phenylazocarbonamid (soll wohl heißen: Phenylazoxycarbonamid? D. Ref.) β -Phenylazo- α, α' -dimethylpyrrol vom F. 134° und analog β -*p*-Bromphenylazo- α, α' -dimethylpyrrol vom F. 152°. α -Acetylpyrrol liefert je nach der Menge des angewandten Carbonamids α -Acetyl- α' -*p*-bromphenylazopyrrol (II), gelbe Blättchen, F. 168°, oder das oben beschriebene Bisazoprod. I. Benzoylpyrrol liefert nur ein einziges Azoderiv., gelbe Blättchen, F. 200°. Indol gibt analog β -Phenylazoindol, goldgelbe Blättchen, F. 130°, u. β -*p*-Bromphenylazoindol, gelbrote Blättchen, F. 165° (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 267—70. 24/9. 1921. Florenz, Ist. di Studi sup) POSNER.

I. M. Kolthoff, *Die Hydrolyse von Antipyrinsalicylat*. Das Antipyrinsalicylat muß als Salz des Antipyrins und der Salicylsäure betrachtet werden, das in wss. Lsg. stark hydrolysiert ist. Die Gesetze der Hydrolyse sind anwendbar, u. zwar ist sowohl das Ionenprod. als auch das Löslichkeitsprod. konstant. — Die auf colorimetrischem Wege ermittelte Dissoziationskonstante (Tropaeolin oo als Indicator) des Antipyrins beträgt $4\cdot 10^{-13}$. Mit der gleichen Methode wurde für die Dissoziationskonstante des Harnstoffs gefunden 10^{-14} . — Die Löslichkeit des Antipyrins bei 10° ist $1,32\cdot 10^{-2}$ Mol., das Ionenprod. ist $6,2\cdot 10^{-6}$, das Löslichkeitsprod. $1,2\cdot 10^{-4}$. — In Lsgg. von Antipyrin vermindert sich die Löslichkeit des Salipyrins gemäß der Theorie. — Die Ggw. von Salicylat hat dagegen nur geringen Einfluß auf die Löslichkeit des Antipyrins. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41 135—44. 15/3. [15/2.] Utrecht, Univ.) OHLE.

F. Traetta-Mosca und Margherita Preti, *Einwirkung von Aspergillus glaucus auf Glycerin*. TRAETTA-MOSCA (Annali Chim. Appl. 1. 477; C. 1917. II. 310) hat bei der Einw. von Aspergillus glaucus auf Zuckerarten eine Verb. $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ vom F. 154° erhalten. Dieselbe Verb. entsteht, wie Vff. gefunden haben, auch in gleicher Weise aus 3%ig. Glycerinlsg. (37°, 2 Monate). Prismatische Nadeln aus Aceton, l. in A. und W., wl. in Ä., unl. in Bzl., FeCl_3 gibt weinrote Färbung. — Methyläther, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\cdot\text{OCH}_3$, mit Diazomethan, Nadeln aus Essigester, F. 165°, FeCl_3 gibt keine Färbung, gibt beim Kochen mit Barytwasser Methylacetoläther (*p*-Nitrophenylhydr-azon, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$, gelbe Nadeln, F. 110°), Ameisensäure und Oxalsäure. Der vorher beschriebene Methyläther liefert beim Erwärmen mit NH_3 das entsprechende Pyridon $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N}$. Nadelrosetten aus A., F. 95°, FeCl_3 gibt intensive Gelbfärbung. Die Verb. $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ ist dem Maltol von PERATONER ähnlich u. dürfte nebenstehende Konst. haben. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 324—28. [5/8.] 1921. Rom, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Marcel Delépine und Frau Pierre Jaffaux, *Einwirkung einiger aliphatischer Halogenverbindungen auf Hexamethylentetramin*. Hexamethylentetramin wirkt bei der Anlagerung von Alkylhalogeniden als tertiäres Amin. Zweck der Unters. war,

die Butyljodide in ihrer Reaktionsfähigkeit bei dieser Anlagerung zu untersuchen. Die beobachteten strukturemischen Unterschiede gaben Veranlassung, auch andere Halogenalkyle heranzuziehen. Es wird gezeigt, daß mit Ausnahme des Isopropyljodids die sekundären und tertiären Halogenalkyle keine quaternären Salze mit Hexamethylentetramin bilden. Die primären reagieren um so schwieriger, je länger die C-Kette ist; die n. reagieren besser als die verzweigten. *n*-Jodbutylat des Hexamethylentetramins, $C_6H_{12}N_4 \cdot C_4H_9J$, wurde nach der Methode von DELÉPINE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 13. 356) dargestellt. — Es entsteht auch langsam in der Kälte. Nach 45 Tagen ergaben 3,5 g der Base in 50%ig. A. gel. mit 6,5 g Jodid fast theoretische Ausbeute. Es besitzt bitteren Geschmack; die Löslichkeit ist in H_2O 5%ig., in A. 0,5%ig., in Ä. und Chlf. 0,08%ig. F. gegen 140° . Läßt sich leicht nach der Methode von DELÉPINE (l. c.) zu Butylamin zersetzen. Addiert Jod zu Perjodiden. *Bijodid*, $C_6H_{12}N_4 \cdot C_2H_5J \cdot J_2$. Rotbraune Tafeln, F. 92° . — *Tetrajodid*, $C_6H_{12}N_4 \cdot C_4H_9J \cdot J_4$. Lange, goldkäferfarbige Nadeln, F. 64° . Rötet sich an der Luft unter Jodabgabe. — *n*-Brombutylat. Darst. analog. Farblose Tafeln von bitterem Geschmack, F. 95° unter Zers. Lagert Brom an. — *i*-Jodbutylat, $C_6H_{12}N_4 \cdot C_4H_9J$. Die B. ist langsamer wie beim *n*-Jodbutylat. Ausbeute nach 15 Stdn. nur 27%. Das Prod. ist unrein und reagiert sauer; der Jodgehalt wird zu hoch gefunden. — In diesen primären Jodiden ist die Jodfunktion im 1. Fall einem sekundären C, im 2. Falle einem tertiären C benachbart. Diese Unterschiede gelten auch für das Isoamyljodid, $(CH_2)_3CH \cdot CH_2 \cdot CH_2J$, und das akt. Amyljodid, $C_5H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2J$, von denen für das erste gleichfalls eine bevorzugte Reaktionsfähigkeit festgestellt wurde. — Das sekundäre und tertiäre Butyljodid liefern nur langsam ein weißes Salz von saurem, nicht bitterem Geschmack, welches das fast reine Jodhydrat der Base darstellt. — Zwecks Feststellung, ob diese Unterschiede der isomeren Butyljodide zu verallgemeinern sind, wurden andere Alkyljodide untersucht. — 1. Primäre. *n*-Propyljodid gibt nach 5 Stdn. 80% Ausbeute. Krystalle, F. 138° unter Zers. *n*-Octyljodid liefert ein bitteres Prod. von höherem Jodgehalt (40,7:33,4%). 2. Sekundäre. *Isopropyljodid* reagiert schwieriger als das n.; es entsteht neben viel Nebenprod. $C_6H_{12}N_4 \cdot C_3H_7J$. F. gegen 133 — 138° unter Zers. — *Capryljodid*, $CH_3(CH_2)_6CH_2 \cdot CH_2J$, liefert nach Stdn. nur das Jodhydrat der Base. — *Cyclohexylbromid* tritt anscheinend nicht in Rk. 3. Tertiäre. *Methyl-3-jod-3-heptan*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot C_4H_9$, reagiert lebhaft; es entsteht aber das Jodhydrat der Base. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 108—12. Januar 1922. [1/12. 1921.] Paris, Faculté de Pharmacie.)

SIELISCH.

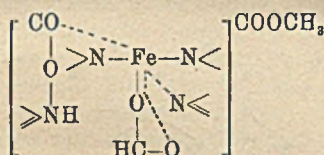
K. Hugo Bauer, *Die Alkaloidchemie im Jahre 1921*. Übersicht über die Fortschritte der Alkaloidchemie (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 62. 119—21. 14/3. 130—32. 21/3. 137—38. 24/3. 143—44. 28/3. Stuttgart.)

MANZ.

G. Quagliariello, *Einfluß der Säuren und der Alkalien auf einige chemisch-physikalische Eigenschaften des Hämoglobins*. Nach Zusammenstellung u. Erörterung der hauptsächlichlichen bisherigen Forschungsergebnisse berichtet Vf. über eigene stalagmometrische Verss. bzgl. des Einflusses von Milchsäure, HCl und NaOH auf die Oberflächenspannung von Eiweiß-, speziell Hämoglobinsgg. Die Wrkg. der Milchsäure entsprach ganz der schon von BOTTAZZI und AGOSTINO festgestellten der HCl. Sowohl Säuren als Lauge wirken auf die Oberflächenspannung von Hämoglobinsgg. genau wie auf diejenige anderer Eiweißgg. Für die Annahme von HILL und CAMIS von einer Aggregation der Hämoglobinemolekeln ergab sich weder in diesen, noch in spektrophotometrischen Verss. über den Einfluß der Neutralsalze ein zureichender Grund. Wie die Löslichkeit, der osmotische Druck, die Viscosität u. Quellbarkeit, so hat auch die Oberflächenspannung im isoelektrischen Punkt ihren geringsten Wert. Alle diese Eigenschaften hängen also wohl mit der mehr oder weniger starken Dissoziation des Ampholyten zusammen. Die freien

Ionen hydratisieren sich leicht im Gegensatz zu den Molekülen. Die starke Erniedrigung der Oberflächenspannung im isoelektrischen Punkt erscheint paradox, denn je weniger stabil eine kolloidale Lsg. ist, um so mehr nähert sich ihre Oberflächenspannung der des Solvens. Die Konzentrationsabnahme, die durch einen Zusammenschluß der Moleküle erfolgt, muß durch deren größere Oberflächenaktivität gegenüber den vorher vorhanden gewesenen Ionen ausgeglichen werden. (Arch. di scienze biol. 2. 423—72. 1921. Napoli, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 82—83. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

William Küster und Adolf Gerlach, *Beiträge zur Kenntnis der prosthetischen Gruppe des Blutfarbstoffs. Über Formyl-Hydroxylhämine*. Der von PARTOS (Biochem. Ztschr. 105. 49; C. 1921. III. 197) aus defibriniertem Blute isolierte hämatinähnliche Körper ist nach seinen Eigenschaften und nach Art der Darst. *Monomethylformylhydroxylhämin*, $C_{24}H_{32}(CH_3)O_4N_4FeO \cdot COH$, in welchem sich der Rest der Ameisensäure an Stelle des Cl im gewöhnlichen Hämin findet. Infolge der Estergruppe ist die Verb. in Soda unl. Mit Ätzkali erfolgt Verseifung und Abspaltung des Formyls. Die Substanz ist unl. in Chinin- u. Pyridin-Chlf., sowie in allen anderen organischen Lösungsmitteln. Mit Diazomethan findet keine weitere Verfärbung statt. Das PARTOSsche Hämin ist offenbar ein β -Hämin, in welchem das eine aus der Sphäre des Fe gerückte Carboxyl verestert ist, während das 2. mit dem Pyrrole-N eine betainartige Bindung eingeht. Die Bindungsverhältnisse werden durch nebenstehendes

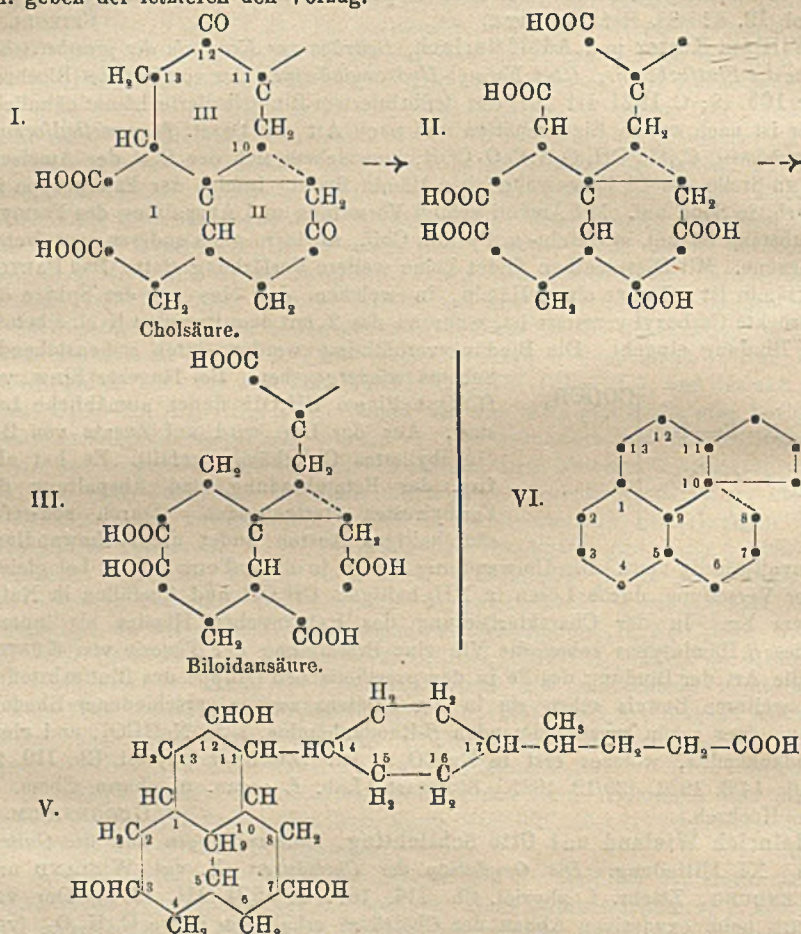


Schema wiedergegeben. Bei längerer Einw. von H_2SO_4 -haltigem CH_3OH findet allmähliche Lsg. statt. Aus der Lsg. wird auf Zusatz von HCl dimethyliertes Chlorhämin gefällt. Es hat also Lsg. der Betainbindung und Abspaltung des Formylrestes stattgefunden. Durch schwefelsäurehaltiges Aceton findet diese Umwandlung

nur unvollständig statt. Die Umwandlung der β - in die α -Form erfolgt bei gleichzeitiger Verseifung, durch Lösen in NH_3 -haltigem CH_3OH und Ausfällen in NaCl-haltigem Eg. In der Charakterisierung des PARTOSschen Hämins als inneres Salz des β -Hämintypus sehen die Vff. eine Bestätigung der Theorie von KÜSTER über die Art der Bindung des Fe in der prosthetischen Gruppe des Blutfarbstoffs. Einen weiteren Beweis sehen sie in der Existenz zweier verschiedener Rhodanhämine, eines schön krystallisierenden β -Rhodanhämins, l. in $NaHCO_3$, und eines α -Rhodanhämins, welches erst in Na_2CO_3 l. ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 98 bis 116. 14/3. 1922. [30/12. 1921.] Stuttgart, Lab. f. organ. u. pharm. Chem. d. Techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Heinrich Wieland und Otto Schlichting, *Untersuchungen über die Gallensäuren*. XI. Mitteilung. *Die Oxydation der Cholsäure*. (X. vgl. WIELAND und SCHULENBURG, Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 167; C. 1921. III. 1284.) Der von LETSCHI beim oxydativen Abbau der Cholsäure erhaltenen Säure $C_{19}H_{33}O_{10}$ (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 215; C. 1909. II. 1214), die von SCHENCK (Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 38; C. 1921. I. 792) als *Biloidansäure* bezeichnet wurde, ist auf Grund von Bestst. des Mol. Gew. des neutralen Biloidansäuremethylesters, sowie der Analyse mehrerer saurer Ester u. des Ba-Salzes des 3-fach sauren Äthylesters die Formel $C_{23}H_{44}O_{12}$ zuzuschreiben. Die von BORSCHKE, WEICKERT und MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3177; C. 1922. I. 467) ermittelte Formel $C_{18}H_{25}O_{10}$ ist zu verwerfen wegen Analysenfehler, welche durch die schwere Verbrennlichkeit der Biloidansäure bedingt waren. Die B. der 6-basischen Säure $C_{23}H_{44}O_{12}$ aus Cholsäure wird verständlich, wenn man die oxydative Sprengung von Ring III (I.) zwischen die C-Atome 12 und 13, die 2. CO-Gruppe der Biliansäure also an eine dieser beiden Stellen verlegt. Verschiedene Überlegungen machen es wahrschein-

lich, daß die 2. CO-Gruppe sich bei C12 findet. Die Biloidansäure ist isomer mit der *Solannellsäure* (vgl. WIELAND und SCHULENBURG, l. c.), unterscheidet sich von dieser aber in mehrfacher Hinsicht, dagegen besitzt sie große Ähnlichkeit mit der *Norsolannellsäure*, $C_{12}H_{22}O_{12}$. Der noch nicht aufgeklärte Restbestand der Cholsäuremoleküls, $C_{10}H_{18} \cdot COOH$, findet sich wahrscheinlich an dem Atom C11. Es kommen danach die Bindungsschemata IV. oder V. für die Cholsäure in Betracht. Vff. geben der letzteren den Vorzug.



Biloidansäure, $C_{12}H_{22}O_{12}$, die nach SCHENCK (l. c.) dargestellte Säure wird durch Umkrystallisieren aus W. und aus 60%ig. Essigsäure gereinigt. Glänzende, zentimeterlange Prismen vom F. 228°. Dieselbe Biloidansäure erhält man auch durch direkte Oxydation der Cholsäure mit HNO_3 . Dann trägt man 20 g über den Ester gereinigte Cholsäure in 120 ccm HNO_3 (D. 1,52) ein, wobei man die Temp. nicht über 40–45° steigen läßt. Nach etwa 10 Min. erhitzt man 4–5 Stdn. auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der NO_2 -Entw., wobei die Biloidansäure allmählich auskrystallisiert. Man versetzt mit 100 ccm W. und filtriert nach 12 Stdn. Durch Konz. der Mutterlauge wird noch eine zweite Krystallisation erhalten. Ausbeute 10%. $[\alpha]_D^{19} = +11,28^\circ$ (0,2628 g in 28,4 ccm A.). Die bei der Oxydation der Biloidansäure zur Biloidansäure abgespaltene CO_2 beträgt nur 3,6–4,45%. Aus

den Mutterlaugen der Biloidansäure konnte nach dem Vorgange von PANZER (Ztschr. f. physiol. Ch. 60. 376; C. 1909. II. 511) Bernsteinsäure und Methylglutarsäure, $C_6H_{10}O_4$, isoliert werden. — *Biloidansäuremethylester*, $C_{26}H_{46}O_{13}$. Darst. nach SCHENCK (l. c.). Radial angeordnete Prismen aus PAe., F. 91–92°, Trübung bei 90°. Die an 6 Proben verschiedener Herat. in Bzl., Eg. u. Naphthalin ausgeführten Bestst. des Mol.-Gew. lieferten Werte zwischen 544–582, berechnet für $C_{26}H_{46}O_{13}$ 586, für $C_{24}H_{38}O_{10}$ 486. — *Biloidansäuretriäthylester*, $C_{39}H_{76}O_{19}$; man löst den rohen Ester, erhalten durch Einleiten von HCl-Gas in die alkoh. Lsg. der Biloidansäure, in wenig verd. NH_3 u. fällt mit $BaCl_2$. Das Ba-Salz, $(C_{39}H_{76}O_{19})_2Ba_2$, quadratische Blättchen, wird unter Ä. in W. suspendiert, mit HCl zers., und der im Ä. gel. Ester krystallisiert aus A. + W. in langen Nadeln vom F. 200–201°. Durch 1-stdg. Kochen mit wenig überschüssigem $\frac{1}{2}$ n. NaOH entsteht der 5-basische *Monoäthylester* der *Biloidansäure*, $C_{36}H_{58}O_{18}$, welcher bereits von LETSCHE beschrieben wurde. F. 209–210°. — *Biloidansäuretrimethylester*, $C_{28}H_{40}O_{13}$, über das Ba-Salz dargestellt, Nadelbüschel, F. 213°, durch Verseifung mit $\frac{1}{2}$ n. NaOH entsteht der *Monomethylester*, $C_{24}H_{38}O_{12}$, kugelige, aus feinen Nadelchen zusammengesetzte Warzen aus CH_3OH + W., F. 223–224°. — *Biloidansäurehydrat*, β -*Biloidansäure*, $C_{23}H_{34}O_{12}$ + $2H_2O$, B. nach LETSCHE durch Verseifen der 5-basischen Ester oder durch Kochen der Biloidansäure mit der 50-fachen Menge W. Schöne flächenreiche Krystalle, schm. bei 145°, um wieder fest zu werden und bei 230–231° unter Zers. zu schmelzen. Das Krystallwasser wird über H_2SO_4 nicht abgegeben, wohl aber im Vakuum bei 115°, wobei nach länger dauerndem Erhitzen auch ein drittes Mol. H_2O weggeht und Anhydrierung zu $C_{22}H_{32}O_{11}$ eintritt. $[\alpha]_D^{15} = +19,55^\circ$ (0,223 g in 22,3 ccm A.). Biloidansäure und Biloidansäurehydrat liefern dieselbe Brenzbiloidansäure. Es handelt sich wahrscheinlich um 2 Stereoisomere. Die dem Hydrat zu Grunde liegende Biloidansäure enthält 2 zur Anhydrierung günstig gelagerte Carboxyle. Ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei der Brenzcholidansäure und am Cholesterinmolekül (vgl. WIELAND u. SCHULENBURG, l. c.), wahrscheinlich an demselben C-Atom. (Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 76–97. 14/3. 1922. [24/12. 1921.] München, Orgau.-Chem. Lab. d. Techn. Hochsch. Freiburg i. Br., Chem. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Margit Hirsch-Pogany, *Liegt der Hitze-Koagulation des Eiweißes eine Hydrolyse zugrunde?* Die Möglichkeit einer Hydrolyse des Eiweißes bei der Hitzeerinnung zugegeben, konnte die Größe einer solchen Hydrolyse nicht anders errechnet werden als durch getrennte Unters. des koagulablen und nicht koagulablen Anteils, da die Hydrolyse höchstwahrscheinlich nur den koagulablen Anteil betraf. Vf. fand keine nennenswerte Veränderung im Trockensubstanzgehalt des Eiweißes. Die für H, C und N ermittelten Werte ließen einen sehr geringen Substanzverlust erkennen. Die möglicherweise stattfindende Hydrolyse kann nach den vorliegenden Befunden nur sehr gering sein. (Biochem. Ztschr. 128. 396–401. 28/3. 1922. [20/12. 1921.] Budapest, Physiol.-Chem. Inst.) LEWIN.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

Gabriel Bertrand und M. Rosenblatt, *Über die Verteilung des Mangans im Organismus der höheren Pflanzen.* (Ann. Inst. Pasteur 36. 230–32. März. — C. 1922. I. 757.) LEWIN.

Peter Klason, *Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Tannenzholzlignins.* IV. (Vgl. Svensk Kem. Tidskr. 32. 156; C. 1920. III. 891.) Der Vf. berichtet über neues experimentelles Material zur Stütze seiner Auffassung über die α -*Lignosulfosäure* $C_9H_8O_6 \cdot SO_2 \cdot OH$. Das für die Verss. verwandte Ca-Salz war dargestellt

durch Versetzen von Sulfitablauge mit CaCl_2 . Um die Einheitlichkeit der so erhaltenen α -Säure zu beweisen, wurde Abfallauge dreimal nacheinander fraktioniert mit NaCl gefällt und danach jede Fällung für sich und die noch in der Mutterlauge verbliebene α -Säure in das β -Naphthylaminsalz übergeführt. Die Analysen dieser Salze stimmten untereinander und mit der Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$ überein. Jahrelang abgestandene Abfallauge scheidet Gips ab und gibt dementsprechend bei der Fällung mit β -Naphthylamin einen etwas anders zusammengesetzten Nd. Das reine β -Naphthylaminsalz kann in kleinen, doppelbrechenden Krystallen erhalten werden, worin der Vf. ebenfalls einen wichtigen Beweis für die einheitliche Natur der Säure sieht. — α -Naphthylaminsalz der α -Lignosulfosäure $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{O}_6\text{SN}$. Gelbweiße Fällung 100 Teile W. lösen 0,075 Teile Salz (gewöhnliche Temp.). — Auch das α -Naphthylaminsalz der schon bekannten methylierten α -Lignosulfosäure $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{SN}$ wurde dargestellt. — β -Naphthylaminsalz der α -Lignooximsulfosäure $\text{C}_{30}\text{H}_{75}\text{O}_{34}\text{S}_2\text{N}_8$. Darst.: Aus dem Ca-Salz der Säure und Hydroxylaminhydrochlorid in der Kälte und nachheriger Fällung mit β -Naphthylaminhydrochlorid. Weiß, verliert bei 100° 8,46% W. und wird dann gelb. Anscheinend krystallinisch mit schwacher Doppelbrechung. — Kondensationsprodukt zwischen α -Lignosulfosäure und Semicarbazid $\text{C}_{31}\text{H}_{71}\text{O}_{18}\text{S}_2\text{N}_8$. Darst.: Direkte Koppelung und Fällung mit β -Naphthylaminhydrochlorid. Weiß. Verliert bei 100° $5\text{H}_2\text{O}$. — β -Naphthylaminsalz von Ammoniak- α -lignosulfosäure $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_9\text{SN}_2$. Darst.: Ca Salz der Sulfosäure wird in konz. NH_3 gel. und einige Tage lang auf 100° erhitzt, daraus das überschüssige NH_3 abgedampft und mit W. aufgenommen. Fällung mit β -Naphthylaminhydrochlorid. Gelbbraun. — α -Naphthylaminsalz der α -Lignosulfosäure-carbonsäure. $\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{O}_{11}\text{SN}$. Darst.: Oxydation von α -Sulfosäure mit H_2O_2 . Gewöhnliche Temp. 45 Tage. Gelblich. — Acetyliertes α -Lignosulfosäures β -Naphthylamin. Darst.: Aus dem Ca-Salz der α -Sulfosäure und Essigsäureanhydrid bei 50 – 100° in 12 Tagen. — Vf. zieht den Schluß, daß das α -Lignin im Tannenholz ein einheitlicher Körper ist, der einen Coniferylaldehydkern enthält, — hier liegt der Grund für den Chemismus des Sulfitverf., — und daß er einen Flavon- oder Cumaronring enthält, wodurch er in einem gewissen Zusammenhang mit den Catechinen, Flavonon usw. steht, von denen sich das Lignin jedoch durch einen Acroleinkomplex unterscheidet, der acetalartig an die Kohlehydrate im Holz gebunden ist. (Svensk Kem. Tidskr. 34. 4–17. Januar. Stockholm.) GÜNTHER.

Alfred Ullmann, *Über Tyramin (p-Oxyphenyläthylamin) als wirksamen Bestandteil der Droge Semina cardui Mariae (Stechdistelkörner)*. Zur Isolierung der wirksamen Substanzen modifizierte Vf. die Methode von BURGER für Mutterkorn und die von BURGER und WALPOLE zur Isolierung der biogenen Amine aus faulem Fleisch. Die Amine wurden aus dem wss. und mit H_2SO_4 behandelten Extrakt als schwer l. Phosphorwolframate erhalten. Durch Behandlung mit Baryhydrat erhält man die Basen mit überschüssigem Baryt in Lsg. Die Trennung der im Filtrat des Ag-Nd. enthaltenen biogenen Amine erfolgte nach KOSSEL und KUTSCHER. Die physiologisch wirksame Substanz zeigte die gleiche Wrkg., wie das synthetisch hergestellte salzsaure Tyramin. (Biochem. Ztschr. 128. 402–6. 28/3. 1922. [20/12. 1921]. Berlin, Städt. Krankenhaus Friedrichshain.) LEWIN.

Richard Willstätter und Fritz Racker, *Zur Kenntnis des Invertins*. 2. Abhandlung. (1. vgl. LIEBIGS Ann. 425. 1; C. 1922. I. 200.) Die während der Autolyse der Hefe erfolgende Freilegung des Invertins ist ein fermentativer Vorgang. Tötet man die Hefe durch 50° warmes W., durch 2% ig. Essigsäure, durch 50% ig. A., durch Essigester, so bleibt die invertierende Wrkg. quantitativ erhalten. Die autolisierenden Fermente, sowie die Enzyme, welche das Invertin frei zu legen vermögen, sind jedoch abgeschwächt, bisweilen völlig gehemmt. Nach Abtötung der Hefe mit Essigester bei gewöhnlicher Temp. gelingt es, durch gründ-

lichstes, mehrstündiges Zerreiben der Hefe alles Invertin in W. l. zu machen. Wird die Behandlung mit Essigester bei 40–45° vorgenommen, so wird das Invertin in einer adsorptiven Bindung festgehalten, aus der es mit W. nur zum geringen Teil gel. werden kann. Durch Zusatz von Elektrolyten, namentlich K_2HPO_4 , kann es jedoch aus der Adsorptionsbindung in Freiheit gesetzt werden. Durch Einw. von Trypsin und Pepsin auf die mit Essigester abgetötete Hefe, welche das Invertin in nichtwasserl. Form festhält, gelingt es, eine Proteolyse herbeizuführen, ohne daß gleichzeitig Invertin in Lsg. geht. Es gehen dabei über $\frac{2}{3}$ der Hefetrockensubstanz in Lsg., während die Rückstände die Invertinwrkg. nahezu unverändert bewahren. Läßt man auf die in dieser Weise proteolytisch entleerte Hefe kohlenhydrat-spaltende Fermente — Tannase, Malzdiastase — einwirken, so geht das Invertin in Lsg. Es sind demnach Polysaccharide, welche das Invertin festhalten. Die Bindung des Invertins an diese Polyosen ist jedoch mechanischer Natur, da es möglich ist, durch Zerreibung mit Seesand bei der Temp. der fl. Luft, bei welcher enzymatische Vorgänge ausgeschlossen sind, das in der Hefe gefundene Invertin in Freiheit zu setzen. Das Invertin findet sich also in der Hefe in freiem Zustande, ist aber vor der Diffusion mechanisch durch Einlagerung in unl. Polyosen geschützt. Die neben dem Invertin sich vorfindenden Polysaccharasen werden durch das gleiche autolytische Enzym in Freiheit gesetzt. Bei den verschiedenen Heferasen erfolgt jedoch die Freilegung mit verschiedener Leichtigkeit. Die Festlegung des Invertins durch Zerstörung des freilegenden Enzyms und die fraktionierte enzymatische Entleerung der Hefe, die proteolytische ohne Invertinabgabe und die diastatische unter Entbindung des Invertins, gewährte die Möglichkeit, Invertinlsgg. von anderer Zus. wie bisher darzustellen. Auf diese Lsgg. ließen sich die früher beschriebenen Adsorptionsmethoden anwenden, wodurch man zu Invertinpräparaten von ähnlichem Reinheitsgrad wie die früher beschriebenen (Zeitwert 1,0–1,4) gelangte. Die den Invertinpräparaten beigemengten Verunreinigungen bestehen 1. aus mineralischen Fremdstoffen 3–45%, welche von den Adsorptionsmitteln herrühren, 2. aus verdorbenem Invertin, 3. aus anderen kohlenhydrat-spaltenden Enzymen wie Stachyase und Raffinase. Sie sind in W. klar und fast farblos l. und zers. sich bei trockenem Erhitzen unter schwachem Aufblähen und Entw. von Dämpfen mit sehr schwacher Pyrrolrk. Mit KOH erfolgt Abspaltung von NH_3 . Die Präparate sind völlig frei von Proteinsubstanzen, N 4%, C 41,7%, H 7,1%. Außerdem findet sich P in fester organischer Bindung. Koagulierungs- und Fällungsproben, Biuret- und MILLONsche Rk. sind negativ. Als Verunreinigung findet sich jedoch Hefegummi. $\frac{1}{4}$ %ig. Lsg. gibt mit Tannin, Phosphorwolframsäure, $HgCl_2$, Uranylacetat, ammoniakalische Ag Lsg. und Bleiacetat keinen Nd. (LIEBIGS Ann. 427. 111–41. 30/3. 1922. [9/4. 1921.] München, Chem. Labor. d. Bayer. Akad. d. Wissensch.)

GUGGENHEIM.

Galavielle und P. Cristol, *Scilla autumnalis* L. Chemische Untersuchung der wirksamen Stoffe. In *Scilla autumnalis* wurden die gleichen wirksamen Bestandteile wie in *Scilla maritima*, nämlich *Scillipicrin*, *Scillitoxin*, *Scillin* nachgewiesen (Bull. Sciences Pharmacol. 29. 29.—31. Januar.)

MANZ.

E. Sallard, *Zusammensetzung wilder Zuckerrüben*. Die Untersuchung wild wachsender Zuckerrüben von Primel-Trégastel (Finistère) ergab folgende, im Vergleich mit den Durchschnittsgehalten gezüchteter Zuckerrüben, abweichende Zus.: Trockensubstanz 32,18% gegen 22–24% in den letzteren, Treber 9,12% gegen 5%, Gesamt-N. 0,84% gegen 0,22%, Mineralsubstanz ungefähr die 2,5-fache Menge der in den gezüchteten Rüben enthaltenen Aschenbestandteile, Cl 0,15% gegen 0,02%, Na_2O 0,15% gegen 0,04%, MgO 0,15% gegen 0,06%, P_2O_5 0,16% gegen 0,08 bis 0,10%. Der Zuckergehalt schwankte zwischen 14–20% und war demnach höher als der der industriellen Zuckerrüben. Der Zuckersaft zeigte dagegen einen ge-

ringeren Reinheitsgrad (Zucker: Trockensubstanz der Säfte 69 : 100 gegen 86 bis 88 : 100). Die Summe Zucker + W. betrug 83,5% gegen 92—93%. Diese Ergebnisse zeigen, daß man unter den wild wachsenden Rüben eben so zuckerreiche Sorten findet als unter den gezüchteten, doch soll damit nicht gesagt werden, daß die Züchtungsmethoden unnütz sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 411 bis 412. 6/2.)*

BERJU.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Martin Jacoby, *Über künstliche Zymogene*. II. Mitteilung. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 104. 316; C. 1920. III. 151.) Der Beweis, daß Ni vom Ferment gebunden wird, wird durch den Nachweis seines Übertritts in die Ureaselsg. mittels der Rk. von TSCHUGARFF (mit Dimethylglyoxim) ergänzt. Die sehr kleinen Metallmengen, die mit den Fermenten reagieren, stellen gesetzmäßige Größen dar. Ist in der „Zymogen“-Lsg. noch Metallpulver vorhanden, so kommt es nie zur spontanen Reaktivierung, bei klaren Lsgg. finden Umwandlungen nach beiden Richtungen statt, Übergang von Ferment in Zymogen und umgekehrt. Allmählich werden die Zymogene dauernd irreversibel; neben diesem Endzustand gibt es auch vorher schon temporäre irreversible Zustände, bei denen die Aktivierung durch die üblichen Mittel nicht gelingt. (Biochem. Ztschr. 128. 80—88. 7/3. 1922. [17/11. 1921.] Berlin, Krankenh. Moabit.)

SPIEGEL.

Martin Jacoby und **T. Shimizu**, *Über künstliche Zymogene*. III. Mitteilung. *Über die Einwirkung von dem Nickel nahestehenden Metallen auf die Sojaurease*. (II. vgl. JACOBY, Biochem. Ztschr. 128. 80; vorst. Ref.) Noch schneller als Ni vermögen Co, Cu u. besonders Zn Urease zu inaktivieren, Fe ist dazu nicht imstande. Bei Co u. Cu nimmt die Menge des reaktivierbaren Zymogens mit der Dauer der Einw. sehr schnell ab. (Biochem. Ztschr. 128. 89—94. 7/3. 1922. [17/11. 1921.] Berlin, Krankenh. Moabit.)

SPIEGEL.

Martin Jacoby und **T. Shimizu**, *Über künstliche Zymogene*. IV. Mitteilung. *Über die Inaktivierung und Reaktivierung der Takadiastase*. (III. vgl. Biochem. Ztschr. 128. 89; vorst. Ref.) Takadiastase wird in der bei Sojaurease wirksam gefundenen Anordnung durch Ni, Co, Cu und Fe nicht inaktiviert, wohl aber durch HgCl₂. Durch KCN kann dann Reaktivierung bewirkt werden. (Biochem. Ztschr. 128. 95—99. 7/3. 1922. [17/11. 1921.] Berlin, Krankenh. Moabit.)

SPIEGEL.

Martin Jacoby und **T. Shimizu**, *Über die Adsorption von Fermenten und Zymogenen*. I. Mitteilung. Durch frisch gefälltes Ca₃(PO₄)₂ werden sowohl Urease, namentlich in Ggw. von NaCl, als auch die daraus mit Ni oder Co gewonnenen Zymogene (vgl. vorst. Ref.) adsorbiert, durch CaHPO₄ nicht. (Biochem. Ztschr. 128. 100—2. 7/3. 1922. [17/11. 1921.] Berlin, Krankenh. Moabit.)

SPIEGEL.

Martin Jacoby und **T. Shimizu**, *Über die Adsorption von Fermenten und Zymogenen*. II. Mitteilung. *Cholesterinwirkungen auf die Urease*. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 128. 100; vorst. Ref.) Eine Adsorption der Urease durch Cholesterin wurde nicht erreicht. Werden zu 10 cem 0,3%ig. Lsg. von Sojaurease 1 cem 10%ig. NaCl-Lsg. u. 1 cem h. gesätt. alkoh. Cholesterinlg. gegeben, so wird die fermentative Wrkg. des Gemisches nicht nennenswert beeinträchtigt. Wird aber das ausgefallene Cholesterin abfiltriert, so erhält man ein an Wirksamkeit sehr geschwächtes Filtrat neben dem fast unwirksamen Nd. Der Zeitpunkt der Filtration (nach 1 Stde. oder 23 Stdn.) ist nicht von entscheidender Bedeutung. Zusatz kleiner Mengen wirksamer Fermentlg. zum Filtrat wirkt nur additiv, die früher als „Auxoureasen“ bezeichneten Stoffe (Glykokoll, Blutserum) stellen dagegen die ursprüngliche Wirksamkeit wieder her. Zymogene gehen unverändert in das Filtrat über u. können hier in üblicher Weise reaktiviert werden. (Biochem. Ztschr. 128. 103—7. 7/3. 1922. [17/11. 1921.] Berlin, Krankenh. Moabit.)

SPIEGEL.

L. Maquenne und E. Demoussy, Einfluß der Mineralstoffe auf die Keimung. Es werden hier die Ergebnisse von Unterss. zusammengefaßt, die im wesentlichen schon in früheren Abhandlungen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 979. 165. 45. 170. 420. 1542. 171. 218; C. 1917. II. 231. 470. 1920. I. 897. III. 389. 736) veröffentlicht wurden. (Ann. de la science agronom. française et étrangère 38. 113—51. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 51—52. Ref. GARTEN-SCHLÄGER.) SPIEGEL.

Marjory Stephenson und Margaret Dampier Whetham, Studien über den Fettstoffwechsel des *Timotheebacillus*. Das Nährsubstrat enthielt pro 100 ccm K_2HPO_4 0,1 g, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,07 g, $(NH_4)_2HPO_4$ 0,4 g, $CaCO_3$ im Überschuß und Spuren von NaCl. Mittels $CaCO_3$ wurde p_H annähernd konstant auf 8,0 gehalten. Als einzige N-Quelle diente das NH_4 -Salz. Von den zugesetzten C-Quellen war keine komplizierter aufgebaut als Glucose. Bei Wachstum des Bacillus auf dem anorganischen Nährboden mit 1% Glucose und 1% Essigsäure (zugesetzt als Na-Acetat) waren gegen Ende des Vers. beide C-Quellen gleichmäßig aufgebraucht. Zu diesem Zeitpunkt zeigen Protein- und Lipoidsynthese ein Maximum. Dann beginnt der Bacillus die eigenen Lipide aufzubrechen, die dementsprechend einen Abstieg zeigen, und zwar sinkt die Fettfraktion schneller als die Phosphatidfraktion. Bei eintretendem Gleichgewicht behält das Phosphatid den höheren Wert. Danach bildet die Fettfraktion eine Reserve bei Mangel an C-Material. Das Phosphatid dagegen scheint mehr der chemischen Struktur der Zelle adäquat zu sein. Im Hungerstoffwechsel zeigt der Fettumsatz durchaus Analogie zu dem der höheren Tiere. Die Proteinbestandteile bleiben aber bei der Inanition lange intakt. Allerdings war NH_4 immer in den Kulturen nachzuweisen, das möglicherweise aus dem Abbau des Zellproteins stammte. Intermediäre Prodd. des Glucoseabbaus waren hier nicht nachzuweisen. Vf. studierten daher besonders das Wachstum auf wahrscheinlichen intermediären Prodd. Auf Milchsäure (als Lactat) wuchs der Bacillus fast so wie auf Glucose; die Milchsäure wurde vollständig aufgebraucht, Protein- und Fettb. verliefen wie beim Glucosestoffwechsel. Auf Na-Acetat aber fand fast kein Wachstum statt, Essigsäure wurde also nicht angegriffen. Dies trat aber ein, wenn gleichzeitig Acetat und Lactat zugesetzt wurden. Essigsäure diente im Stoffwechsel nicht der allgemeinen Assimilation, sondern der Vermehrung der Lipoide. Es handelt sich nach Vf. hier um einen spezifischen Effekt dieser Säure. Gegenüber Propionsäure und Buttersäure verhielt sich der Bacillus wie gegen Milchsäure; er synthetisierte aus beiden N- und Fettmaterial. (Proc. Royal Soc. London Serie B 93. 262—80. 1/4. 1922. [14/12. 1921.] Cambridge, Biochem. Lab.) LEWIN.

Martin Jacoby, Über den Formaldehyd als Übergangsstufe zwischen der eigentlichen Assimilation und der Kohlenhydratbildung in der Pflanze. II. Mitteilung. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 101. 1; C. 1920. I. 340.) Um den Einwand zu prüfen, daß die Ggw. von O_2 bei den früheren Verss. eine Oxydation des Formaldehyds zu CO_2 bewirkt und die dabei verfügbar werdende Energie eine Verwertung von CO_2 ohne Hilfe von Sonnenlicht ermöglicht haben könnte, wurden vergleichende Verss. angestellt, bei denen der von CO_2 befreite u. mit CH_2O beladene Luftstrom einmal direkt, einmal nach Durchleiten durch Lsg. von Pyrogallol in W. (ob mit Alkali, ist nicht angegeben; d. Ref.) auf die Blätter einwirkte. In beiden Versuchsreihen ergaben sich übereinstimmende Gewichtszunahmen. (Biochem. Ztschr. 128. 119—21. 7/3. 1922. [17/11. 1921.] Berlin, Krankenh. Moabit.) SPIEGEL.

H. Ziegenspeck, Lassen sich Beziehungen zwischen dem Gehalte an Basen in der Asche und dem Stickstoffgehalte der Pflanzen aufstellen, die einen Rückschluß auf die Ernährungsart und auf die Exkretion gestatten? Angeregt durch die Beobachtung STAHL'S (Jahrb. f. wissenschaftl. Bot. 34. 39), daß mykotrophe Pflanzen oft einen auffallend geringen Aschengehalt haben, u. ausgehend von der Erwägung, daß die selbst-

ständig lebenden Pflanzen den N fast ausschließlich als Nitrate beziehen, kam Vf. zu der Überlegung, daß, wenn man den N-Gehalt der Pflanze auf das Basenäquivalent umrechnet, man einen Maßstab erhalten würde für die Art der N-Aufnahme oder für den Grad der Salzsekretion im Sinne STAHLs. Der N-Gehalt wurde auf K umgerechnet. Einzelheiten und Tabellen müssen im Original gelesen werden. Folgendes sind die Ergebnisse: Bei selbständig lebenden autotrophen Pflanzen, die den ihnen auf n. Böden zur Verfügung stehenden Salpeter zur Eiweißsynthese benutzen, deckt, sofern keine Guttation stattfindet, entweder der N-Gehalt die Basenzahl, oder letztere überwiegt durch die infolge der Säureabcheidung entstandenen Dicarbonate und -phosphate. Ist Guttation vorhanden, so können die Basen trotzdem noch überwiegen; bei anderen Pflanzen aber ist trotz der Säureproduktion der Wurzeln die Basenmenge deutlich herabgedrückt. Es kann auch der N die Basen überwiegen, ein Beweis, daß die Salzsekretion stattfindet und im Stoffwechsel eine Rolle spielt. Auf sauren Böden findet einerseits keine starke NO_3 -B. statt, andererseits sind die Denitrifizierungsprozesse, sofern der Boden feucht ist, besonders lebhaft. Im wesentlichen wird die autotrophe Pflanze auf das NH_4 angewiesen sein, als sicher konnte Vf. das für *Lycopodium clavatum* nachweisen. — Die Parasiten lassen die allmähliche Zunahme des Eiweißparasitismus deutlich erkennen. Die typischen Salzparasiten (*Rhinanthus*, *Pedicularis*) haben einen Basenüberschuß oder (*Viscum album*) einen Ausgleich beider Komponenten. Bei den Insectivoren (*Drosera*, *Pinguicula*) hat sich das Gleichgewicht auf die Seite des N verschoben. Besonders auffallend ist das Anschwellen des N-Äquivalentes mit der Zunahme der Mykotropie bei einigen Orchideen. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die mykotrophen Pflanzen ihren N nicht in Form von Nitraten, sondern als NH_4 -Verbb. mindestens, wenn nicht gar aus den Aminosäuren des Bodens nehmen. Man kann sogar teilweise das N-Basenverhältnis für einen Maßstab für die Saprophytie im Sinne des N halten. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 40. 78—85. 30/3. 1922. [15/10. 1921.] Augsburg.) RAMMSTEDT.

J. Hudig, Die „veenkoloniale“ Haferkrankheit. Beschreibung der Krankheitserscheinungen und des Verlaufes der Krankheit. Die Krankheit kommt nur auf humosen Böden vor, welche durch wiederholte alkal. Düngung, besonders durch CaO , CaCO_3 , Mergel, Scheideschlamm aus Zuckerfabriken, Thomasmehl sowie Gasw. schädlich verändert werden. Ebenso können Chilisalpeter, Kalksalpeter und Phosphate schädlich wirken; dagegen nicht $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Auf kranken oder krankwerdenden Böden müssen alkal. Düngungen unter allen Umständen vermieden werden. Zweckmäßig erneuert man auch auf infizierten Böden den Humusgehalt durch Stallmist oder Gründüngung. (Dep. van Landbouw Nijverked en Handel, Directie van den Landbouw, s'Gravenhage, Gbrs. J. u. H. VON LANGENHUYSEN 1912; BRED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 51. 79. März. Ref. CONTZEN.) BERJU.

J. Hudig und C. Meijer, Die „veenkoloniale“ Haferkrankheit. III. (vgl. auch vorst. Referat.) In reinem Quarzsand, der frei von organischen Stoffen ist, kann bei künstlicher alkal. Düngung Hafer angebaut werden, bei dem nach kurzer Vegetationszeit die „veenkoloniale“ Haferkrankheit erzeugt wird. Beimengung von Haferwurzeln, Haferstengeln und Watte zu dem Sand in Mengen von 0,75 bis 2^o/_{oo} hat unabhängig von der Zeit des Säens und der Temp. bei Anwesenheit eines alkal. Düngemittels heftige Erkrankung der Pflanzen im Gefolge, desgleichen Extrakte von Haferwurzeln. Haferblätter haben unter denselben Umständen und in gleicher Menge zugefügt eine günstige Wrkg. auf die Kultur. Eine Quarzsandkultur, zu der Salze, die sauer wirken oder sauer sind, oder Stoffe, die Alkalien binden, zugefügt werden, liefert keine kranken Pflanzen. In W.-Kulturen kann man die Krankheit entstehen sehen, wenn man die vom Vf. gebrauchte Salzkombination, SACHSsche Lsg. mit verschiedenen Beimengungen von Na_2CO_3 , MnSO_4 , CaCO_3 , CaCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , haferkranken Boden etc. kombiniert. Nitrite ver-

ursachen keine Haferkrankheit. (Abgedruckt aus den Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations 1919. Nr. 22; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 51. 83. März. Ref. CONTZEN.) BERJU.

J. Hudig und C. Meijer, *Die „veenkoloniale“ Haferkrankheit*. IV. (vgl. vorst. Referat.) Die Resultate der Verss. werden von den Vff. in folgendem zusammengefaßt: Die „veenkoloniale“ Haferkrankheit scheint aus 2 Erscheinungen zu bestehen: a) aus der Streifenchlorose, die in Verb. mit der Reaktionsfeuchtigkeit des Bodens steht, sich allein infolge von Alkalität zeigt und schädlich wirken kann; b) aus der Fleckenerkrankung, die der Streifenchlorose auf dem Fuße folgt, die meistens wenig oder gar keinen Schaden verursacht. Cellulose und Kartoffelmehl wirkten schädlich, wenn alkal. gedüngt wurde. Cellulosehaltiges Material bedingt keinen Schaden, wenn dafür gesorgt wird: a) daß seine Umgebung rauer ist; b) daß Stoffe vorhanden sind, die in den Haferblättern vorkommen, aber noch nicht genügend charakterisiert sind; c) wenn $MnSO_4$ angewendet wird; d) wenn S-Pulver als Zugabe dient. S-Pulver wird in den aeroben Sandkulturen zu H_2SO_4 oxydiert. (Abgedruckt aus den Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations 1919. Nr. 22; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 51. 84. März. Ref. CONTZEN.) BERJU.

I. M. Heilbron, *Die Photo- und Phytosynthese von Pflanzenerzeugnissen*. Im Anschlusse an Baly u. Heilbron (Journ. Soc. Chem. Ind. 40. R. 377; C. 1922. I. 417) erörtert Vf. zusammenfassend die Erkenntnisse über die chemische Zus. und Wirksamkeit des *Chlorophylls*, die hauptsächlich auf den Arbeiten Willstätters beruhen. Anschließend werden an Hand des Schrifttums die Erkenntnisse über die B. reduzierender Zucker u. über die N-Assimilation, die augenscheinlich in enger Beziehung zu der Zuckersynthese steht, erörtert. (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. R. 89—92. 15/3. [17/2.*] Liverpool, Univ.) RÜHLE.

W. Stange, *Die Bedeutung des Fettes für das Leben der Pflanze*. Kurze Abhandlung über die heutigen Kenntnisse der Entstehung des Fettes in den pflanzlichen Zellen und der Rolle des Fettes im Pflanzenkörper. (Seifensieder-Ztg. 49. 282—83. 20/4. 1922. [19.12. 1921.]) FONROBERT.

Vladimir Úlehla und Vladimír Morávek, *Über die Wirkung von Säuren und Salzen auf Basidiobolus ranarum Eid.* Vorläufige Mitteilung I. Es wurde beobachtet, daß die in 2%ig Peptonlsg. in Leitungsw. wachsenden Endzellen an den Spitzen platzen, wenn sie in FLEMMINGSche Fixierungsfl. gebracht werden, und daß das Plasma meistens samt dem Kern herausfließt. Dies wird durch freie H-Ionen hervorgerufen. Das Platzen erfolgt weder in neutralen noch in alkal. Salzlsgg., noch in einer Fl., die nicht nennenswert ionisiert ist und freie H-Ionen enthält. Die Rk. ist außerordentlich empfindlich; höhere Salzkonz. unterdrücken, niedere fördern sie. Hydrolysierte Salze wirken wie ein Säuresalzmischg. Einzelheiten müssen im Original gelesen werden. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 40. 8—20. 23/2. 1922. [2/8. 1921.] Prag.) RAMMSTEDT.

Eugen Petry, *Zur Kenntnis der Bedingungen der biologischen Wirkungen der Röntgenstrahlen*. II. Mitteilung. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 119. 23; C. 1921. III. 882). Im weiteren Verfolg der Arbeiten über den Einfluß der den Keimungsvorgang begleitenden Faktoren auf die Sensibilisierung des Keimlings untersuchte Vf. insbesondere die Quellung. Zunächst wurde der Einfluß des Hydratationsgrades auf die Empfindlichkeit geprüft. Um chemische Vorgänge nach Möglichkeit auszuschalten, wählte Vf. die sehr rasch quellenden Linsen. Es zeigte sich, daß die Samen schon nach kurzdauernder Quellung gegenüber Röntgenstrahlen empfindlich werden. Die Quellung wirkt also wohl sensibilisierend, damit war aber nur ein Bruchteil der Empfindlichkeit vollentwickelter Keime gegeben. Kurzdauernde Quellung von Trockenkeimlingen führte zu starker Steigerung der Sensibilität. Das

Eintrocknen der Keimlinge stellt danach einen Sensibilitätsverlust dar und bedingt durch Verlust des Quellungs- eine reversible Änderung der Strahlenempfindlichkeit. Beim Zustandekommen der Sensibilität des Keimlings spielt noch die Umstimmung des Substrats während der Keimung eine wichtige Rolle. Um fermentative Prozesse und intramolekulare Oxydationsvorgänge handelt es sich hierbei nicht. Die Verss. an lufttrockenem Material lieferten den Beweis, daß die sensibilisierende Wrkg. von Wachstums- und Atmungsprozessen nicht an den Weiterbestand dieser Prozesse gebunden ist, sondern sie überdauern kann. Es liegen der gesteigerten Sensibilität Änderungen der Zus. zugrunde, die mit einer Steigerung der photochemischen Reaktionsfähigkeit verbunden sind. Letztere beruht auf einer unter O_2 -Zutritt erfolgenden Umwandlung des Substrats. Zwei Faktoren reichen danach aus zur Erklärung des Ablaufs der Röntgenstrahlenwrkg., ein hinreichender Quellungsgrad und eine dem wachsenden Gewebe eigentümliche Zus. des Substrats. Die photochemische Reaktionsfähigkeit ist schließlich noch Ausdruck der Arteigenschaften, und auch Unterschiede in der ontogenetischen Entwicklungsstufe spiegeln sich wieder in Verschiedenheiten jener. (Biochem. Ztschr. 128. 326—53. 28/3. 1922. [7/12. 1921.] Graz, Landeskrankenh.) LEWIN.

Richard Harder, *Lichtintensität und „chromatische Adaptation“ bei den Cyanophyccen.* Die Verss. wurden mit der Cyanophycee *Phormidium foveolarum* angestellt. Die Resultate von BORESCH (Biochem. Ztschr. 119. 167; C. 1921. III. 957) über das Verh. in verschiedenfarbigem Lichte wurden bestätigt. Die Intensität des Lichtes spielt eine große Rolle für die Umfärbung, erst von einer bestimmten Lichtintensität aufwärts tritt sie ein. In schwachem weißem Licht ist *Phormidium foveolarum* fast rein grün, durch Bestrahlung mit nicht zu schwachem Rot geht die Farbe in grelles Spangrün über, durch kurzwelliges Licht von einer gewissen Intensitätsgrenze aufwärts tritt dagegen ein purpurner Ton auf, und die gleiche oder annähernd gleiche Färbung wird auch durch intensives weißes Licht hervorgerufen. Für die Übereinstimmung der Farbtöne im blauen und intensiven weißen Licht nimmt Vf. die gleiche Ursache an, nämlich die kurzwelligen Lichtstrahlen, die von einer bestimmten Stärke an wirksam werden und die Wrkg. der eventuell vorhandenen langwelligen Strahlen überdecken, sodaß der durch die roten Lichtstrahlen entstehende grüne Farbton mit zunehmender Intensität der kurzwelligen Strahlen immer mehr nach Purpur verändert wird. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 40. 26—32. 23/2. 1922. [5/10. 1921] Würzburg, Botan. Inst.) RAMMSTEDT.

J. W. McLeod und G. A. Wyon, *Die vermeintliche Wichtigkeit von Vitaminen für die Förderung bakteriellen Wachstums.* Von Organextrakten verschiedener Tiere, ferner Stoffen wie Casein, Glucose, Asparagin, Blutserum, Pepsin usw. waren ganz verschiedene Mengen erforderlich, um unter sonst gleichen Umständen gleiches Wachstum von *Staphylokokken* zu ermöglichen. Manche vitaminreiche Substanzen vermochten schon in minimalsten Mengen das Wachstum zu begünstigen, doch bestehen sehr wesentliche Ausnahmen. — Die Begünstigung des Wachstums von *Pneumo-* u. *Meningokokken* durch Blut u. Blutserum wird durch Pankreatin- oder Trypsinverdauung des Blutes oder Serums aufgehoben, ist also nicht Vitaminen zuzuschreiben, sondern steht nach Vf. in ursächlichem Zusammenhang mit dem Kolloidzustand des Serums, der eine Adsorption der wachstumshemmenden, bisher unbekanntem Stoffwechselprod. der Bakterien (vielleicht fermentartigen Charakters) ermöglicht. In vitaminfreier Kohlebouillon zeigte sich sehr lebhaftes Wachstumssteigerung, in überaus vitaminreicher Hefeextraktbouillon keinerlei Wrkg. (Journ. of pathol. and bacteriol. 24. 205—10. 1921. Leeds, Univ.; Ber. ges. Physiol. 12. 136—37. Ref. PUTTER.) SPIEGEL.

M. van Riemsdijk, *Über einen neuen einfachen Sauerstoffindicator und die Züchtung anaerober Bakterien.* Methyleneblau wurde im zufälligen Befund als ein

O₂-Indikator ermittelt, doch arbeitet er langsam. Ein praktischer Indicator wurde in folgender Weise zusammengestellt: 4,2 ccm 10%ig. Glucoselsg., 0,1 ccm n. NaOH und 0,1 ccm Methylenblaulsg. Mit dieser Lsg. werden Streifen hydrophiler Gaze getränkt. Die Züchtung anaerober Kulturen wird durch den neuen Indicator bedeutend vereinfacht. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. I. 1423—27. 8/4. Amsterdam, Hyg.-Bakteriol. Lab. d. Univ.)

LEWIN.

Pfreimbter, Sell, Pistorius, Eine neue Methodik zum Nachweis des „d'Herelleschen Virus“. Es wird folgendes Verf. empfohlen: Zusatz einer geringen Menge Virus zu einer dünnen Bakterienaufschwemmung u. Zusäen auf Agarplatten 1. sofort nach Zusatz des Virus, 2. nach Bebrütung von 3, 6 und 24 Stdn. Ist nach 3-stdg. Bebrütung schon kein Wachstum mehr zu sehen, so liegt ein hochwirksames Virus vor, u. es empfiehlt sich dann, in noch kürzeren Zeitabständen Plattenkulturen anzulegen. Andererseits kann bei ganz geringer Wirksamkeit die Beobachtung auch länger als 24 Stdn. fortgesetzt werden. Das Auftreten von Lücken u. Flatterformen, sowie schließlich die scheinbare Sterilität auf nach geeigneter Zeit bebrüteten Platten gestattet weit empfindlicheren Nachw. des Virus als die Aufhellungsprobe in der Aufschwemmung. (Münch. med. Wchschr. 69. 495—96. 7/4. [10/3.] Schwerin i. Meckl., Landesgesundheitsamt.)

SPIEGEL.

Aleu Saldanha, Das d'Herellesche Phänomen. Es werden die Menge der Bakterien u. die Stärke des lytischen Prinzips im Verlaufe verschiedener Bakteriolysen verfolgt. Bemerkenswert ist, daß eine Schwächung der lytischen Wirksamkeit mit der Entw. der widerstandsfähigen Bakterien einherzugehen scheint. (C. r. soc. de biologie 86. 623—24. 18/3. [4/3.*] Lissabon, Bakteriolog. Inst. CAMARA PESTANA.)

SPIEGEL.

M. Lisbonne und L. Carrère, Mikrobenantagonismus und übertragbare Lyse des Shigabacillus. (Vgl. LISBONNE, BOULET u. CARRÈRE, C. r. soc. de biologie 86. 340; C. 1922. I. 828.) Eine Bouillonkultur des SHIGASchen Bacillus wurde mit einer Spur B. coli bebrütet, durch eine Kerze filtriert, ein Teil des Filtrats mit hinreichend dichter Emulsion von Shiga weiter bebrütet u. wieder filtriert usw.; nach 3—4 Passagen ergab sich vollständige Lyse des Shigabacillus. Die gleichen Ergebnisse wurden mit Proteus X 19 statt B. coli erhalten. Die Verss. zeigen die B. lytischen Prinzips ohne Ggw. von Fäkalien, Leukocyten oder Geweben, lediglich durch Konkurrenz zweier Bakterienarten. (C. r. soc. de biologie 86. 569—70. 18/3.* Montpellier, Lab. de microbiol.)

SPIEGEL.

Anne Kuttner, Vorläufiger Bericht über einen Typhusbakteriophagen. Aus dem Stuhl eines Typhuskranken wurde ein bakteriophages Virus gewonnen, das auf den homologen Stamm, auf andere Typhusstämme sowie auf Shiga seine Wrkg. ausübte. Es war unwirksam gegen Paratyphus A u. B, Coli u. Pneumokokken. Es vertrug 30 Minuten Erhitzung auf 70°, nicht aber auf 75°. Das Virus verliert nach einiger Zeit seine Wirksamkeit in steriler Bouillon. Abgetötete Kulturen werden nicht aufgelöst. Das lytische Prinzip ist weder haltbar, noch kann es übertragen werden durch Filtrate junger Typhuskulturen, die gel. Bakterienprotein enthalten. Für die Wirksamkeit des Virus ist die Ggw. junger wachsender Bakterien notwendig. — Die aufgelösten Kulturen sind nicht völlig steril, man findet gewöhnlich 2 verschiedene Kolonietypen; eine n. aussehende Art und eine unregelmäßige. Bringt man die n. aussehenden Kolonien wieder in Bouillon, so wird diese getrübt, während eine mit der Flatterform beimpfte Bouillon mitunter 12—18 Stdn. klar bleibt. Die Flatterkolonien enthalten das lytische Prinzip. — Im Gegensatz zu D'HERELLE konnte keine Steigerung der Wirksamkeit des bakteriophagen Virus im Laufe von 3 Monaten festgestellt werden. — Es scheint, als ob das Virus bei 41 bis 42° eine stärkere Wrkg. entfaltet als bei 37°. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 158—63. 1921. New York, Columbia Univ.)

VON GUTFELD.**

Marion L. Oroutt und Paul E. Howe, *Über die hämolytische Wirkung eines Staphylococcus vermöge eines fettspaltenden Ferments*. Aus Milch isolierten Vf. einen Staphylococcus, der auf Pferdeblut hämolytisch wirkt, doch nur in Ggw. von Fett. Auch zwei andere Staphylokokkenstämme zeigten dieses Verh. Es stellte sich heraus, daß Kulturen, die auf einem fettfreien Medium gewachsen waren, nicht hämolytisch wirkten. Da die Hämolyse durch Einw. einer Fettsäure oder Seife zustande kommt, muß angenommen werden, daß eine vom Staphylococcus gebildete Lipase die Fettspaltung herbeiführt. (Journ. Exp. Med. 35. 409—20. 1/4. 1922. [2./9. 1921.] Pinceton [N. Y.], ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.) LEWIN.

Friedrich Boas, *Die Wirkung der Saponinsubstanzen auf die Hefezelle*. In Fortsetzung seiner Arbeit über die Mitwrkg. der Lipoide beim Stoffaustausch der Zelle (Biochem. Ztschr. 117. 166; C. 1922. I. 413) hat Vf folgende Saponinsubstanzen untersucht: Quillayasaponin, reinst, GEHE; Sapotoxin-MERCK; Smilacin-SCHUCHARDT (= Sarsaparillasaponin); Digitonin MERCK; Guajaksaponin-GEHE, nicht völlig rein. Digitonin und Smilacin sind hochwirksam, Guajaksaponin fast unwirksam, wenn man die Wrkg. auf rote Blutkörperchen als Maß der Wirksamkeit nach ROBERT annimmt. Zwischen roten Blutkörperchen und Hefezellen wurde ein weitgehender Parallismus festgestellt. Digitonin und Smilacin hemmen die Gärung stark, die andern dagegen fördern in salzreicher oder salzfreier Lsg. die Gärung weitgehend, da sie die Permeabilität ohne Schädigung der Zelle erhöhen. Erklärt wird das durch die eindeutige Beziehung aller Saponinsubstanzen zur Lecithin-Cholesterinnatur der Plasmaoberfläche, indem Saponin den Quellungszustand der Lipoide bis zur völligen Ausflockung verändern kann. Das ist ein Beweis für die Lipoid- und gegen die Eiweißnatur der Plasmaoberfläche. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 40. 32—38. 23. 2. 1922. [6/10. 1921.] Weihenstephan, Botan. Inst. d. landwirtsch. Hochschule) RAMMSTEDT.

B. Kraus, *Über die Verschiedenheit der Eltor- von den Choleravibrionen*. Vf. hat im Gegensatz zu anderen Autoren angenommen, daß die 6 Eltorvibrionen (GOTTSCHLICH) trotz ihrer mit Choleravibrionen identischen biologischen Rk. (Agglutination, PFEIFFERS Vers.) doch als verschieden von diesen anzusehen sind. Neuere Verss. ergaben, daß die Eltorvibrionen, sowie auch andere Vibrionen akut wirkende Toxine erzeugen, nicht aber die Choleravibrionen. Mittels des Toxins der spezifischen Eltorvibrionen läßt sich ein Antitoxin erzeugen, welches die akuten Toxine der Eltor- und anderer Vibrionen und auch Toxine der Choleravibrionen neutralisiert. Die Eltorvibrionen erzeugen, so wie viele andere Vibrionen, Hämotoxine. Das Antihämotoxin, gewonnen mit Hämotoxinen der spezifischen Eltorvibrionen, neutralisiert nicht bloß die Hämotoxine dieser Vibrionen, sondern auch Hämotoxine anderer Vibrionen. Choleravibrionen erzeugen kein Hämotoxin. Eltorvibrionen wirken auf der Blutplatte (Ziegenblut 10%) hämolytisch, Choleravibrionen hämodynamisch. (Münch. med. Wchschr. 69. 499—500. 7/4. Butantan [San Paulo], Serotherapie Inst.) BORINSKI.

J. Fürth, *Zur Systematik der Paratyphus-B-Bakterien*. Unterss. des Receptorenapp. mehrerer Paratyphus-B-Bakterien nach dem von WEIL und FELIX (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 29. 24; C. 1920. III. 218.) angegebenen Schema führten zu folgenden Ergebnissen: Der „Fleischvergifter Meiselbecke“ besitzt entsprechend der „O“-Form der Proteusgruppe nur den stabilen Receptor und dessen Immunserum, dementsprechend auch nur den feinflockenden Antikörper. Der Fleischvergifter „Bacillus Breslaviensis“ ist serologisch mit dem gewöhnlichen Paratyphus-B nicht einmal näher verwandt. Immunserum des Stammes B kann zwar den Stamm Breslau hoch agglutinieren, aber nur in feinen Flocken, während Immunserum des Stammes Breslau den B wiederum nur fein agglutiniert. Beide Stämme aber werden von ihrem homologen Serum auch in groben Flocken ausge-

fällt. Besitzen jedoch die beiden Immunsera keine feinflockenden Agglutinine oder solche nur in geringer Menge, dann flockt weder das Breslau-Immenserum den Stamm B, noch das B-Immenserum den Stamm Breslau aus. Die serologische Verwandtschaft von Paratyphus-B, Bacterium Meiselbecke und Bacterium Breslau besteht in der Identität ihrer stabilen Receptoren, während sie sich durch die Verschiedenheit ihrer labilen Hauptreceptoren (B und Breslau), bezw. durch das Fehlen derselben (Meiselbecke) unterscheiden. (Wien. klin. Wchschr. 35. 337—39. 13/4. Prag, Hyg. Inst. d. Dtsch. Univ.)

BORINSKI.

Peter K. Olitsky, *Experimentelle Studien über die Ätiologie des Flecktyphus*. IV. *Immunisierende und toxische Stoffe als gelegentlicher Befund im Filtrat infizierter Gewebe*. (III. vgl. Journ. Exp. Med. 35. 121; C. 1922. I. 829.) Während in den früheren Verss. Flecktyphusvirus Berkefeldfilter nicht passierte, konnten Vf. jetzt gelegentlich nachweisen, daß Filtrate aus Organen infizierter Tiere typische Läsionen und Immunität gegenüber Flecktyphus hervorrufen. Um einen lebenden Organismus kann es sich bei diesem pathogenen Stoff nicht handeln. (Journ. Exp. Med. 35. 469—73. 1/4. 1922. [7/11. 1921.] ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.)

LEWIN.

David J. Davis, *Accessorische Nahrungsfaktoren beim Bakterienwachstum*: III. *Weitere Beobachtungen über das Wachstum des Pfeifferbacillus (Influenzabacillus)*. Das dem Nährboden für den Influenzabacillus zuzusetzende Blut verlangt mit zunehmender Temp. kürzere Zeit sowohl zur Erzielung der Brauchbarkeit als auch zu deren Verlust. Das durch Hitze inaktivierte Blut läßt sich durch verschiedene Zusätze wieder reaktivieren, so durch Karotten- oder Kartoffelsaft, gewaschene (hämoglobinfreie) tierische Gewebe (Herzmuskel, Leber, Niere, Gehirn, Milz), Bakterien u. Pilze (Staphylokokken, Streptokokken, Sporotricheen, Blastomyceten, Hefe), lebend oder 30 Minuten bei 60° oder 5 Minuten bei 100° abgetötet, durch deren Extrakte oder Filtrate, Blutserum oder Ascitesfl. mit hoher D. u. frisch entnommen. Alle diese Zusätze an sich vermögen ohne Anwesenheit von Blut keine Bakterienentw. hervorzurufen. Sie verlieren ihre reaktivierende Wirksamkeit durch Temperatureinww. von über 60°. Zwei Substanzen, eine thermolabile u. eine thermostabile, sind also in Spiele. Die thermostabile ist das Hämatin, das aus dem nur wenig wirksamen Hämoglobin durch Temp. über 60° entsteht. Die thermolabile sind vielleicht die Vitamine. Vielleicht beruht der Vorgang aber auch auf einer katalytischen Freimachung des Sauerstoffs für den Bakterienbedarf aus der thermolabilen Substanz durch Anwesenheit der als Katalysator wirkenden thermostabilen. (Journ. of infect. dis. 29. 171—77. 1921. Chicago, Univ. of Illinois; Ber. ges. Physiol. 12. 138. Ref. PUTTER.)

SPIEGEL.

Käte Frankenthal, *Zur Biologie des Influenzabacillus*. (Vgl. JACOBY und FRANKENTHAL, Biochem. Ztschr. 122. 100; C. 1921. III. 1361.) Es wurde geprüft, ob die Verwertung des *Histidins* durch die Influenzabacillen unter Decarboxylierung zu *Histamin* erfolgt. Dieses war in den Kulturen durch Vers. am Meerschweinchenuterus nicht nachweisbar. Die Kulturen wurden für die Probe, um des ähnlich auf den Uterus wirkenden Peptons ledig zu werden, nach Eindampfen zur Trockne mit h. Chlf. u. h. absol. A. extrahiert. (Biochem. Ztschr. 128. 122—23. 7/3. 1922. [17/11. 1921.] Berlin, Krankenh. Moabit.)

SPIEGEL.

Laurence F. Foster, *Die Biochemie des Streptococcus haemolyticus*. (Vgl. Journ. of Bacteriol. 6. 161; C. 1922. I. 471.) In Traubenzuckerbouillon bildet der Coccus hauptsächlich Milchsäure, zum geringeren Teile flüchtige Säuren (Essigsäure, Spuren Ameisensäure). Das Maximum der NH_3 -Ausscheidung steht in direktem Verhältnis zur Wachstumsintensität, zur Spaltung der Glucose u. zur Säurebildung. Ihrer Steigerung entspricht Abnahme der Aminosäuren, u. umgekehrt. Zwischen Passagestämmen u. Laboratoriumskulturen besteht in den ersten 3 Stdn. der Bebrütung in

Serumzuckerbouillon insofern ein Unterschied, als jene deutliche Abnahme der Aminosäurebildung bei gesteigerter NH_3 -Ausscheidung zeigen, diese Abnahme in beiden. (Journ. of Bacteriol. 6. 211—37. 1921. Berkeley, Univ. of California; Ber. ges. Physiol. 12. 138—39. Ref. SCHNABEL.) SPIEGEL.

Louise Pearce und Wade H. Brown, *Eine Untersuchung über die Beziehung von Treponema pallidum zum lymphoiden Gewebe bei experimenteller Syphilis*. Nach einer Infektion von Kaninchen mit Treponema pallidum findet man dieses schon nach 48 Stdn. in den lokalen Lymphknoten; hier läßt es sich noch 61 Tage nach der Infektion nachweisen, kommt es zur Allgemeininfektion, leicht in allem Lymphgewebe des Organismus. (Journ. Exp. Med. 35. 39—62. Januar 1922. [27/6. 1921.] New York, ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) SCHMIDT.

Paul H. de Kruijff, *Über die Veränderung im Optimum der Säureagglutination als Index der Bakterienmutation*. (Journ. Gen. Physiol. 4. 387—93. 20/3. 1922. [16/12. 1921.] ROCKEFELLER Inst. for Med. Res. — C. 1922. I. 1243.) LEWIN.

Paul H. de Kruijff, *Der Mechanismus des granulären Wachstums des Typus G des Bacillus der Kaninchensepticämie*. (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 4. 387; vorst. Ref.) Untersucht wurde der Einfluß von Puffermischungen, wie Glykokoll HCl oder Glykokoll Na-Acetat $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{HCl}$, auf die Säureagglutination. Es fand sich nämlich, daß das Optimum dieser für die Mutanten D u. G nicht unabhängig ist von der Art der Puffermischung. Die Glykokoll HCl-Mischung verursacht vollständige Ausflockung bei hohem pH (2,7—2,4), während die Na Lactat-Milchsäure-Mischung bei diesem Punkt praktisch keine Ausflockung bedingt. Durch den Einfluß von Bouillon wird pH gesenkt, während Pepton das Säureoptimum im Sinne eines höheren pH verschiebt. Für die Mikroben vom Typus G liegt das Optimum in Lactat- und Acetat-Puffermischungen zwischen pH 5,0 und pH 3,8. Aus dem Verh. der Optima erklärt Vf. die Eigentümlichkeiten des Wachstums dieser Mikroben. (Journ. Gen. Physiol. 4. 395—402. 20/3. 1922. [28/12. 1921.] ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.) LEWIN.

Paul H. de Kruijff, *Über die Mutation des Bacillus der Kaninchensepticämie*. (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 4. 395; vorst. Ref.) Die Mikroben vom Typus G aus Kulturen des Bacillus der Kaninchensepticämie sind Mutanten des Typus D. Die D \rightarrow G-Mutation wird gehemmt in einfachen Rinderbouillonkulturen oder in 5%,ig. Kaninchenserum-Bouillonkultur. Pepton scheint die Mutation zu fördern. Bei hohem Gehalt an Pepton kann die Mutation bis zu 90% der Gesamtorganismen betragen. Das Säureagglutinationsoptimum der Mutante G zeigt bedeutende Abweichung von dem der Mutante D. Es muß hier also eine tiefgreifende Veränderung des bakteriellen Protoplasmas der Mutation zugrunde liegen. (Journ. Exp. Med. 35. 561—73. 1/4. 1922. [7/12. 1921.] ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) LEWIN.

H. v. Euler und O. Svanberg, *Einige Versuche über die Aciditätsbedingungen des Zuwachses von Bacillus macerans und über den Verlauf der Stärkespaltung*. In der ersten Zeit nach dem Auswuchs der Kultur von Bacillus macerans E tritt Säureb. nicht ein. Das Optimum des Zuwachses lag bei $\text{pH} = 6,8$. Die Wachstumskurve zeigte einen steilen Abfall der Wachstumsgeschwindigkeit in saurer Richtung zwischen $\text{pH} = 5$ und $= 6$. Der Verlauf der Stärkespaltung in den Kulturen ist ein glatter. Die Stärke wird fast quantitativ in Amylosen umgewandelt. (Biochem. Ztschr. 128. 323—25. 28/3. 1922. [6/12. 1921.] Stockholm, Biochem. Lab.) LEWIN.

4. Tierphysiologie.

E. Knaffl-Lenz, *Über Darmsaccharase*. Der überlebende Kaninchendarm besitzt die Fähigkeit, Rohrzucker zu invertieren mit einer Reaktionsgeschwindigkeit von ca. 0,00278. Wird der Kaninchendarm vor der Einfüllung der Rohrzucker-ringerlsg. einmal durchspült, so sinkt die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit

auf ungefähr die Hälfte, bei 2-maliger Durchspülung auf 0,00085, es ist also im Darmvolumen eine Invertase enthalten, welche von der Schleimhaut sezerniert wird. Der Unterschied der invertierenden Wrkg. zwischen Darmschleimhaut und Darmsaft ist also nicht auf eine Unlöslichkeit des Invertins zurückzuführen, sondern vielleicht durch die zerstörende Wrkg. der im Darmsaft enthaltenen proteolytischen Fermente zu erklären oder durch den Umstand, daß der Rohrzucker einen adäquaten Reiz für die Invertinsekretion darstellt. Die Wrkg. der Darminvertase blieb unverändert, wenn dem Kaninchen vor der Tötung Hefeinvertase intravenös injiziert wurde. (Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 60—65. 14/3. 1922. [9/12. 1921.] Stockholm, Biochem. Lab. der Hochschule.)

GUGGENHEIM.

Urban Olsson, *Nachtrag zu der vorausgehenden Mitteilung über „Vergiftungserscheinungen an Amylasen“*. Eine Methode zur Messung der Stärkeverflüssigung. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 91; C. 1922. I. 473.) Zur Best. der Viscosität von Stärkelsgg. nach der Fallmethode von LADENBURG wurde ein im Original abgebildeter und beschriebener App. gewählt, mit welchem die Viscositätsänderung einer Lsg. sehr genau und in jeder Minute festgestellt werden kann. Während die Aufsteigezeit einer hohlen Glaskugel in Stärkelsg. konstant bleibt, sinkt sie in einer mit Amylase versetzten Stärkelsg. sehr rasch. Wird die Amylase-Stärkelsg. mit Cu-Lsg. vergiftet, so sinkt die Aufsteigezeit viel langsamer. Aus der Tatsache, daß während der Verflüssigungsperiode nur eine sehr geringe Verzuckerung stattfindet, ergibt sich, daß die Verzuckerung bedeutend mehr Zeit in Anspruch nimmt als die Verflüssigung, was für die Duplizität der in der Malzamyase enthaltenen Fermente spricht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 1—3. 14/3. 1922. [4/11. 1921.]) Gv.

Salvatore Scaglione, *Beobachtungen und Untersuchungen über die natürliche fötale Immunität*. Im Blutserum des Foetus finden sich Komplement, bakteriolytische Amboceptoren und Oponine (letztere in besonders regelmäßiger Weise); der Gehalt an Antikörpern ist in den letzten Monaten des intrauterinen Lebens größer als in den ersten. Vf. folgert: Schon intrauterin spielen sich beim Foetus Immunitätsvorgänge ab; die Widerstandskraft gegen Infektionen ist in den letzten Monaten größer als in den ersten. Wenn auch der Antikörpergehalt des mütterlichen Blutes meist ein größerer ist als der des Foetus, so gibt es doch Fälle mit umgekehrtem Verh. (Fol. gynaecol. 14. 339—61. 1921. Firenze, Ist. di stud. sup.) SELIGMANN.**

P. Slonimski und J. Zweibaum, *Über die Ausscheidung der Vitalfarbstoffe bei den Infusorien*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 71; C. 1922. II. 974.) Bei Vitalfärbung mit Neutralrot, Bismarckbraun und Toluidin (nicht bei Färbung mit Victoriablau, Nilblau, Thionin, Trypanblau, Wasserblau, Pyrrolblau, Isamin und Lithionkarmin) treten bei *Paramacium caudatum*, *Chilodon uncinatus*, *Stylonychia* sp. im Stadium voller Lebensfähigkeit intensiv gefärbte Granula B an der Zellmembran, nahe dem Peristom und an den Zellpolen auf, die den „Exkretperlen“ von PROWAZEK entsprechen, sich vermehren und nach Trennung von der Zelle verschwinden. Für die B. der Vitalgranula und die Elimination des Farbstoffes kommt der Temp. eine wichtige Rolle zu. Ihr Optimum liegt beim Neutralrot zwischen 9° und 12°. Bald nach der Conjugation enthält das Protoplasma große Ablagerungen von Glykogen und Fett. In der Periode vor der Conjugation fehlen Granula A fast oder vollständig. Die Granula B treten nur in sehr kleiner Anzahl am ovalen Zellpol auf; die Farbstoffausscheidung ist außerordentlich schwach. Für die Vitalfärbung der Zelle scheint ihr Funktionszustand von Einfluß zu sein. Bei der Copulation beobachtet man oft eine stärkere Färbung des einen Individuums. Diese Beobachtungen bringen Vf. mit der Angabe von ZWEIBAUM (Arch. f. Protistenk. 1922) in Beziehung, wonach die Conjugation fast immer zwischen Individuen von verschiedenem Glykogengehalt eintritt. (C. r. soc. de biologie 86. 98 bis 100. 21/1. Warschau, Histolog.-embryolog. Univ.-Lab.)

RÖTHIG.

J. B. Collip, *Eine weitere Untersuchung über die respiratorischen Prozesse bei Mya arenaria und anderen Meeressmollusken.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. 45. 23; C. 1921. I. 503.) Muscheln mit Kalkschale, wie *Mya arenaria* und *Venus mercenaria*, können eine Zeit lang anaerob leben. Dabei wird CO_2 gebildet mit einer Geschwindigkeit, die mit Erhöhung der Temp. steigt u. mit deren Sinken zurückgeht. In dieser Zeit verschwindet Glykogen aus den Geweben. KCN verringert die CO_2 -B. unter anaeroben Verhältnissen ebenso wie die von O_2 unter normalen. Werden die Tiere wieder unter n. Bedingungen versetzt, so verbrauchen sie zunächst mehr O_2 als in der Norm, allmählich kehrt der O_2 -Verbrauch auf sein gewöhnliches Maß zurück. (Journ. Biol. Chem. 49. 297—310. Dez. [21/10.] 1921. Woods Hole, Marine Biological Station. Saint Andrews [Canada], Marine Biological Lab.) SCHM.

Thomas B. Osborne und **Lafayette B. Mendel**, *Erfordert das Wachstum präformiertes Kohlenhydrat in der Nahrung?* Bei Fütterung mit einer nur ganz geringe Mengen Kohlenhydrate enthaltenden Nahrung entwickelten sich Ratten von früher Jugend bis zum völligen Ausgewachsensein. Die Versuchskost bestand aus Eiweiß, Salzen, Agar, Schmalz, Butterfett und 0,4 g getrockneter Bierhefe täglich. Auch ohne Agar wurden Erfolge erzielt. Die Hefe, die einzig mögliche Kohlenhydratquelle, kann als solche keine große Rolle spielen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 136—37. 1921. New Haven, Connecticut agric. exp. stat.; Yale- Univ.) ARON.**

Guido Gnerrini, *Untersuchungen über die Avitaminosen.* Ausführliche, durch zahlreiche Kontrollen gesicherte Unterss. an möglichst gleichartigen Tauben hatten folgende Ergebnisse: Sorgfältig ausgewählter Reis bester Qualität, der 80 Minuten lang im Autoklaven auf 150° erwärmt worden ist, ruft bei Tauben das klassische Bild der dafür charakteristischen Avitaminose hervor. Fügt man zu dem so behandelten Futter die n. Bakterienflora des gewöhnlichen Reises, die bei gesunden Tieren völlig unschädlich ist, so werden die Krankheitserscheinungen der vitaminfrei ernährten Tiere, besonders von seiten des Magendarmkanals, verstärkt, und ihr Eintritt wird beschleunigt. Die Tauben verlieren in der Avitaminose ihre Unempfindlichkeit gegen Milzbrandinfektionen, was nicht auf der gleichzeitig vorhandenen Unterernährung beruht, da auch mangelhaft ernährte, aber sonst gesunde Tiere gegen Milzbrand refraktär bleiben. Bei der Avitaminose verlieren die Tiere die Fähigkeit, Antikörper (Agglutinine) zu bilden, u. mit dem Auftreten der Durchfälle wird ihre Darmflora üppiger und virulenter. (Ann. d'ig. 31. 597—619. 1921. Milano, Ist. sup. di colt.) LAQUER.**

E. Freudenberg, *Antiskorbutische und oxydationsfördernde Wirkung der Extraktstoffe.* Im Anschlusse an die Hypothese von FREUDENBERG und GYÖRGY (Münch. med. Wehschr. 67. 1061; C. 1920. III. 749) konnte Vf. im Rübensaft „Rubio“ antiskorbutische und die Zellatmung fördernde Stoffe nachweisen. Durch Wärme wird die Atmungsförderung bei saurer Rk. gesteigert, bei alkal. irreversibel vernichtet. Lang ausgedehnte Hitzewrkg. schädigt sie auch bei saurer Rk. Die atmungsfördernden Stoffe gehen in A. und Aceton über, die in Ä. I. Fraktion des Saftes enthält dagegen Hemmungstoffe für die Atmung und auch keine Skorbutschutzstoffe. (Monatsschr. f. Kinderheilk. 22. 370—74. 1921; Ber. ges. Physiol. 12. 59. Ref. GYÖRGY.) SPIEGEL.

Edward B. Vedder, *Die Ätiologie des Skorbutis.* III. *Die Wirkung der Neutralisation auf das antiskorbutische Vitamin.* Extrakt, aus dem alle Säuren und Salze entfernt sind, bewahrt seine vorbeugende und heilende Wrkg. beim Meerschweinchenskorbut. In neutraler wss. Lsg. hält sich das Vitamin monatelang. Neutralisierter u. mit A. verd. Apfelsinen- oder Citronensaft zeigt nur in frischem Zustande antiskorbutische Wrkg. Gekochter neutralisierter A.-Acetonextrakt von

Apfelsinensaft verhütet und heilt Skorbut, vermag aber nicht das n. Wachstum aufrecht zu erhalten. Das gleiche Verh. zeigt der aus dem Rückstand jenes Extraktes gewonnene Äthylacetatextrakt. (Milit. surgeon 49. 502—12. 1921; Ber. ges. Physiol. 12. 60. Ref. ROSENBERG.)

SPIEGEL.

Sylvester Solomon Zilva, *Bedingungen der Inaktivierung der accessorischen Nahrungsfaktoren*. Außer den bereits in früheren Mitteilungen (Biochemical Journ. 14. 740; C. 1921. I. 460. Lancet 1921. 478; C. 1921. III. 423) erwähnten Feststellungen berichtet Vf. noch über die Beobachtung, daß 5-stdg. Kochen von entsäuertem Citronensaft mit HCl in CO₂-Atmosphäre, wobei das Reduktionsvermögen etwas gesteigert wird, die antiskorbutische Kraft zwar schwächt, aber nicht aufhebt. (Biochemical Journ. 16. 42—48. [4/1.] LISTER-Inst.)

SPIEGEL.

Otto Folin und Hilding Berglund, *Einige neue Beobachtungen und Erklärungen zum Transport, zur Retention und Ausscheidung der Kohlenhydrate*. Nach kritischem Überblick über die bisher vorliegenden Untersuchungsergebnisse berichten Vff. über eigene Verss. Der Zucker in Blut und Harn wurde sowohl vor wie nach der Hydrolyse bestimmt, was als besonders notwendig erschien, wenn das eingeführte Kohlenhydrat komplexer war als Glucose. Der Blutzucker wurde im ganzen Blut, wie im Plasma bestimmt. Die deutliche Zuckerausscheidung im Harn nach Kohlenhydratzufuhr, die BENEDICT als Glykurese bezeichnete, läßt annehmen, daß es eine Glucoseausscheidung unter der Blutzuckerschwelle gibt. Vff. haben zur Klarstellung dieser Frage zunächst reine Zucker eingeführt und kamen zu Ergebnissen, die den bisher vorliegenden widersprachen. Glucosezufuhr bis zu 200 g erhöht nicht den n. Zuckerspiegel und führt nicht zur Glykosurie. Noch weniger wirksam als Glucose sind in dieser Hinsicht Fructose, Galaktose, Lactose, Dextrin und Stärke. Wahrscheinlich erfolgt die Erhöhung des Blutspiegels nicht, weil Zucker von den Geweben aufgenommen wird. Wie für Glucose finden Vff. auch für Fructose eine renale Schwelle, doch nicht für Galaktose oder Lactose. Retention und Verbrauch von Galaktose stehen in Abhängigkeit vom Glucoseverbrauch. Die Hypoglykämie halten Vff. für den Ausdruck eines herabgesetzten Zuckertransports zwischen den Geweben, was der Fall ist, wenn die Gewebe genügend Kohlenhydratmaterial enthalten. Auch bei ausreichendem Gewebsvorrat an Fetten besteht Hypoglykämie. Aber sicherlich besteht BENEDICTS Glykurese nach jeder Zufuhr von Kohlenhydraten. Diese Glykurese ist unabhängig vom Blutzuckerspiegel und erfolgt nicht nach Zufuhr von reiner Glucose, Maltose, von Dextrin oder Stärke. Bei der Glykurese handelt es sich vielmehr um die Ausscheidung von nicht assimilierbaren Kohlenhydraten, einem Gemisch verschiedenster Kohlenhydrate, einschließlich Di- und Polysaccharide. Von *Blutzucker* fanden Vff. im Hungerzustande in Plasma und Blutkörperchen ungefähr die gleichen Mengen. Die Blutkörperchen enthalten wahrscheinlich Polysaccharide. (Journ. Biol. Chem. 51. 213—73. März 1922. [31/12. 1921.] Boston, HARVARD Med. School.)

LEWIN.

Isaac Neuwirth, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel*. III. *Über die Harnzuckerausscheidung bei 26 Individuen*. (Vgl. BENEDICT, OSTERBERG u. NEUWIRTH, Journ. Biol. Chem. 34. 217; C. 1919. I. 251.) Die Zuckerausscheidung n. Individuen schwankte zwischen 614 und 1383 mg pro 24 Stdn. Die vergärbare Substanz schwankte zwischen 134 und 488 mg, die nicht vergärbare reduzierende Substanz zwischen 370 und 1024 mg. Die durchschnittliche Zuckerausscheidung betrug in 24 Stdn 0,94 g. (Journ. Biol. Chem. 51. 11—16. März 1922. [7/12. 1921.] New York, Homoeopathic Med. Coll.; CORNELL Univ. Med. College.)

LEWIN.

Aschenheim, *Über alimentäre Glykosurie*. Die Toleranzgrenze für alle untersuchten Zuckerarten (Dextrose, Lävulose, Lactose, Saccharose) ist bei Säuglingen, wenn auch mit bedeutenden individuellen Schwankungen, bedeutend höher als bei Erwachsenen u. sinkt im 2. Lebensjahre pro kg Körpergewicht mehr oder weniger

schnell ab. Weitaus am größten ist die Toleranz des Säuglings für Dextrose. Bei Verabreichung großer Mengen Saccharose findet man im Harn sowohl diese wie ihre Spaltprodd., bei Verabreichung von Lactose neben dieser wahrscheinlich auch eins seiner Spaltprodd. oder beide. Nach Verabreichung aller Zuckerarten ist, auch bei negativer Rk. im Harn, die Harnmenge sehr häufig auffällig vermindert, am häufigsten bei Lävulose, am seltensten bei Lactose. Bei der Entstehung der alimentären Glykosurie ist nach Ansicht des Vfs. zunächst eine Funktionsschädigung des Darmepithels ausschlaggebend. In 5 Fällen der Zuckerdarreichung wurden Steigerungen der Temp. („Zuckerfieber“?) beobachtet, in 2 Fällen schwerer Kollaps und ein einer schweren Toxikose gleichendes, in wenigen Tagen aber völlig abgeklungenes Krankheitsbild. (Monatsschr. f. Kinderheilk. 22. 302—11. 1921; Ber. ges. Physiol. 12. 64. Ref. ARON.) SPIEGEL.

A. Schittenhelm und K. Harpuder, Der Einfluß parenteral verabreichter freier und gebundener Purinkörper auf die Purinkörperausscheidung im Urin beim Menschen. Zur Entscheidung der Frage, ob die Harnsäure als Stoffwechsellendprod. zu betrachten sei, besitzen nach SCHITTENHELM intravenöse Harnsäureinjektionen keine Beweiskraft. Bei einschlägigen Verss. zeigte die Menge der im Harn wieder erscheinenden Harnsäure Schwankungen zwischen 18,2 und 78,8%. Ähnliche Verss. wurden nun mit Purinbasen angestellt. Es wurden 0,3 g der Basen in ca. 20 ccm dest. W. aufgeschwemmt u. heiß mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH bis zur Lsg. versetzt. Die Purinkörper wurden nach der Injektion in Harnsäure übergeführt, von der wechselnde Mengen ausgeschieden wurden. Ein kleinerer Anteil fand sich in der Purinbasenfraktion, der höchste Wert bei Adenin. Auch diese Verss. lassen nicht den Schluß zu, daß beim Menschen eine Harnsäurezerstörung nicht zustande kommt. Das parenterale Verh. der Nucleoside Adenosin und Guanosin war verschieden, je nachdem intramuskulär oder intravenös injiziert wurde. Ein Teil der Verss. ergab vermehrte Harnsäureausscheidung in zu erwartender Höhe, in einem anderen Teil blieb sie dahinter zurück. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 27. 14—28. 25/3. [10/1.] Kiel, Med. Klin.) LEWIN.

A. Schittenhelm und K. Harpuder, Resorption und bakterielle Zersetzung der Purinsubstanzen im Darmkanal von Mensch und Tier. In Purinstoffwechsellendverss. beim Menschen wurden bei sonst purinfreier Ernährung 10 g Hefenucleinsäure verabfolgt. In den zwei Verss. erschienen 16,1 resp. 22,2% des Purinbasengehalts der Nucleinsäure als Harnsäure und Purinbasen im Harn wieder. Die verfütterte Nucleinsäure wurde bis auf kleine Reste im Dünndarm abgebaut und resorbiert. Von einer Zerstörung der Purinbasen durch Fäulnis im Darm konnte bei der hier gegebenen Versuchsanordnung nicht die Rede sein. Die verfütterten Nucleine gelangen nur zum geringen Teil in den Dickdarm. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 27. 29—33. 25/3. [10/1.] Kiel, Med. Klin.) LEWIN.

A. Schittenhelm und K. Harpuder, Über das Schicksal gehäuft injizierter Harnsäure beim Menschen. Bei moribunden Menschen haben Vff. größere Mengen Harnsäure injiziert, um festzustellen, wie weit eine Retention von Harnsäure stattfindet. In einem Vers. wurden von 36 g Harnsäure 31 g nicht wieder ausgeschieden. Die Analyse der Organe ließ 15 g Harnsäure wiederfinden. Auch in zwei anderen Verss. war der größere Teil der Harnsäure verschwunden. Bei Harnsäureüberschwemmung des Organismus wird demnach nur ein geringer Bruchteil der Harnsäure wieder ausgeschieden. Die Abwanderung der Harnsäure findet hauptsächlich nach der Leber hin statt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 27. 34—42. 25/3. [10/1.] Kiel, Med. Klin.) LEWIN.

A. Schittenhelm und K. Harpuder, Gibt es beim Menschen eine Harnsäurezerstörung? Bemerkungen zur Theorie der Gicht. Durch die früheren Unterss. (vgl. vorst. Ref.) wurde dargetan, daß es sichere Einwände gegen eine intermediäre

Uricolyse nicht gibt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 27. 43—49. 25/3. [10/1.] Kiel, Med. Klin.) LEWIN.

A. Schittenhelm und K. Harpuder, Harnsäureumsatz und Harnsäureausfuhr bei Akromegalie. In Fällen von Akromegalie war im Harnsäurestoffwechsel der endogene Harnsäurewert im Harn annähernd konstant, gegenüber der Norm mäßig erhöht. Bei intravenöser Einverleibung von 0,5 g Harnsäure erschien nur ein Teil der letzteren im Harn wieder. Intravenöse Injektion von Guanin führte zu einer geringen Steigerung der Harnsäureausscheidung. Die gefundene Menge entsprach aber nur etwa 40% des injizierten Purinkörpers. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 27. 50—53. 25/3. [5/2.] Kiel, Med. Klin.) LEWIN.

H. Benmer, Über die Kreatintoleranz des Säuglings. Die Tatsache, daß sich im Harn des Säuglings im Gegensatz zu dem des Erwachsenen Kreatin findet, beruht auf der Unfähigkeit des Säuglings, auch nur kleine Mengen Kreatin abzubauen. Exogen zugeführtes wurde innerhalb der Fehlergrenzen restlos im Harn wiedergefunden. Die verminderte Kreatintoleranz scheint sich bis zur Pubertät zu finden. — Anhangsweise wird über eine Untersuchung bei einem Diabetiker berichtet, bei dem im acidotischen Zustand eine Kreatintoleranz (natürlich auf Grund ganz anderer Stoffwechselbedingungen wie beim Säugling) auftrat. (Ztschr. f. Kinderheilk. 31, 236—46. 1921. Königsberg, Univ.-Kinderklin.; Ber. ges. Physiol. 12 64—65. Ref. ASCHENHEIM.) SPIEGEL.

Herbert Haessler, Über die Wirkung der Ausschwemmungsdiurese auf die Hämoglobinurie. Hämoglobin ist, wie Zucker, eine Schwellensubstanz, d. h. es muß eine erhebliche Menge freien Hämoglobins im Blute vorhanden sein, e. dieser Farbstoff im Harn erscheint. Wurde Hunden und Kaninchen Hämoglobin injiziert und danach durch NaCl-Injektionen eine Diurese erzeugt, so trat Hämoglobinurie ein. Der renale Schwellenwert für Hämoglobin war herabgesetzt. (Journ. exp. Med. 35. 515—19. 1/4. 1922. [9/11. 1921.] ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.) LEWIN.

Yoshizumi Hijikata, Einfluß von Fäulnisprodukten auf den Zellstoffwechsel. II. Einfluß von Phenyllessig- und Phenylpropionsäure auf die Stickstoffverteilung im Harn. (I. vgl. Acta scholae med. univ. imp. Kyoto 4.) Beide Säuren hatten bei Kaninchen annähernd die gleiche Wrkg. auf die N-Verteilung im Harn. Bei Einverleibung einer geringen Dosis zeigen Gesamt-N und NH_3 keine wesentliche Veränderung; nur die Harnstoffausscheidung war etwas herabgesetzt. Die Aminosäuren dagegen waren bedeutend gesteigert, wahrscheinlich unter besonders starker Beteiligung gepaarten Glykokolls. Man könnte annehmen, daß die Aminosäuren dem Harnstoff oder einer Vorstufe desselben entstammen, entsprechend seiner gleichzeitigen Abnahme. Bei höheren Dosen von Phenyllessig- oder Propionsäure war die Gesamt-N-Ausscheidung bedeutend vermehrt, desgleichen die Ausscheidung von NH_3 mit Aminosäuren. Der Harnstoff zeigte geringe Zunahme. Wahrscheinlich handelte es sich hier um einen pathologischen Zerfall des Zellproteins. Die Ergebnisse waren die gleichen bei N Gleichgewicht wie bei Inanition. (Journ. Biol. Chem. 51. 141—54. März 1922. [31/1. 1921.] Kyoto, Imperial Univ.) LEWIN.

Herbert Haessler, Peyton Rous und G. O. Broun, Über die renale Ausscheidung von Bilirubin. Bei Hunden mit experimentellem Ikterus wurde durch Injektion von NaCl-Lsg. eine gesteigerte Ausscheidung von Gallenfarbstoffen durch den Harn erzielt. Eine durch orale Zufuhr von W. erzeugte Diurese läßt die Gallenfarbstoffausscheidung unbeeinflusst. (Journ. exp. Med. 35. 533—52. 1/4. 1922. [8/12. 1921.] ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.) LEWIN.

S. J. Thannhauser, Über die Bildung des Gallenfarbstoffes im menschlichen Organismus. Zusammenfassende Darst. auf Grund der vorliegenden Literatur. (Klin. Wchschr. 1. 858—61. 22/4. München.) BOBINSKI.

Tullio Gayda, *Die Wärmeproduktion beim Frosch unter verschiedenen Versuchsbedingungen*. I. Untersuchungen über den normalen Frosch. II. Untersuchungen über den Saalfrosch. III. Einfluß von Curare, Atropin und Nicotin. (Vgl. Arch. di fisiol. 19. 267; C. 1922. I. 1248.)

I. Esculenten, die längere Zeit in Gefangenschaft gehalten waren, zeigten fast absol. Konstanz der Wärmebildung, aber sehr erhebliche individuelle Differenzen, so daß man eine Beziehung von der M. des Tieres auf die Wärmebildung nicht ableiten kann; diese steigt mit der Temp. des umgebenden W., sinkt aber bei 37°, welche Temp. die Tiere erheblich schädigt, ohne daß hierin ein Unterschied zwischen Sommer- und Winterfröschen besteht.

II. Wurde das Blut durch TYRODESche Lsg. ersetzt, so nahm die Wärmeproduktion zunächst um ca. 50% ab, erreichte nach einigen Tagen wieder $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ des n. Wertes. Die Zahl der roten Blutkörperchen sank auf knapp 1% und erreichte auch nach Monaten höchstens 5—10% der ursprünglichen Werte. Fütterung mit Froschfleisch und Anwendung von RINGERScher Lsg. mit 3,35% Traubenzucker änderte an diesen Ergebnissen nichts.

III. Nach 1 mg Curare, unter den Rückenlymphsack gespritzt, sinkt die Wärmebildung pro Gewichtseinheit um 60—75%; die so herabgesetzte Wärmebildung war bei alien Tieren ziemlich gleich, bei weiblichen etwas höher. Die Verminderung dürfte auf Einstellung der mit Aufrechterhaltung des Muskeltonus verbundenen chemischen Prozesse beruhen. Nach 1 mg Atropinsulfat zeigte die Wärmebildung geringen, aber stets deutlichen Anstieg, möglicherweise durch cerebrale Reizung und Unterbindung der Vagusfunktion auf die katabolischen Vorgänge im Herzen. Nach 1,5—3 mg Nicotin sank die Wärmebildung bis über 50%; diese nur wenige Std. anhaltende Wrkg. geht der Lähmung der motorischen Nerven parallel. (Arch. di scienze biol. 2. 318—55. 1921. Torino, Univ.; Ber. ges. Physiol. 12. 66. 67. Ref. SELIGMANN u. LAQUER.) SPIEGEL.

Robert Knox, *Radiumtherapie*. Ein Krankenhaus sollte mindestens 0,5 g bis zu 2 g Radium zur Verfügung haben. Die Tiefenwrkg. einer kleinen Radiumröhre im Gewebe ist, wenn die Strahlungsintensität auf 1 mm Entfernung als Einheit genommen wird, bei 2 mm 0,25, bei 3 mm 0,11, bei 4 mm 0,06, bei 10 mm 0,01, bei 2 cm 0,0025, bei 3 cm 0,0011. (Brit. Medical Journal 1922. I. 631—35. 22/4. London, Kings College; Cancer Hospital.) MÜLLER.

Kanematsu Sugira und **Gioacchino Failla**, *Über einige Wirkungen der Radiumstrahlen auf weiße Mäuse*. Die Wrkg. der Bestrahlung zeigte sich bei jungen Tieren in einer Beschleunigung des Wachstums, u. zwar schon bei geringen Dosen, wie 1,9 Millicurie/Stde. Dosen von 2,4 Millicurie/Stde. beschleunigten ebenfalls das Wachstum und sterilisierten außerdem das Weibchen. Bei 6,8 Millicurie/Stde. entstand ein leichtes Erythem, und das Wachstum der Haare wurde verzögert. Bemerkenswert war die bleibende Sterilisierung der Weibchen bei einer Dosis, die noch keine Hautaffektion hervorrief. Große subletale Dosen verursachten Hautverbrennungen und verzögerten das Wachstum; die männlichen Tiere aber wurden nicht steril. Letzteres lag hier daran, daß die Strahlenquelle zu weit von den Genitalorganen entfernt lag. (Journ. Gen. Physiol. 4. 423—36. 20/3. 1922. [23/12. 1921.] New York, ROOSEVELT Hosp.) LEWIN.

Fritz Poos, *Über die indirekte Strahlenschädigung des Organismus bei isolierter Organbestrahlung*. Verss., die spezifische Tätigkeit der Hypophyse durch Röntgenbestrahlung zu beeinflussen, verliefen negativ. Die infantilistische Entw. des Genitales bei Hypophysenbestrahlung ist nicht hormonal bedingt und nicht analog dem konstitutionellen Infantilismus zu setzen. Sie ist als Teilerscheinung einer typischen Allgemeinschädigung aufzufassen, welche durch allgemeine indirekte Strahlenwrkg. hervorgerufen wird. Eine isolierte Schädigung eines Organs im

Organismus ist auch bei einwandfreiestem Strahlenschutz des übrigen Körpers nicht möglich. Die Rk. des tierischen Organismus auf Röntgenstrahlen ist immer die Erkrankung eines Organsystems, das alle die Organe umfaßt, die in hohem Maße radiosensibel sind. (Klin. Wechschr. 1. 836—40. 22/4. Freiburg i. Br., Pathol. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

A. T. Cameron und M. S. Hollenberg, *Über die relative Giftigkeit der Halogene und gewisser anderer Anionen*. Bromide und Jodide können bis zu einem gewissen Grade die Chloride in den Gewebssäften ersetzen, ohne toxisch zu wirken. Vf. untersuchten nun die Grenze dieser Ersetzbarkeit. Als Maß diente die Dauer des Überlebens von Froschherz und Gastrocnemius in LOCKEScher Fl., in welcher NaCl durch Fluoride, Bromide, Jodide und Jodate ersetzt war. Es zeigte sich, daß die Einführung eines fremden Ions in die LOCKESche Lsg. die Lebensfähigkeit des Präparats herabsetzte, also toxisch wirkte. Es genügten hierzu Spuren fremder Ionen, etwa von Jodiden oder Bromiden. Es handelt sich wahrscheinlich um eine direkte Wrkg. der Ionen auf das Zellprotoplasma. Bei Ersatz von mehr als 5% Chloride in der LOCKESchen Lsg. durch entsprechende molekulare Konz. fremder Ionen ordnet sich die Giftigkeit wie $Fl > JO_3 > J > NO_3 > ClO_3 > Br > Cl$. Bei Ersatz von weniger als 2% der Chloride verhält sich die Giftigkeit wie $JO_3 > NO_3 > J > Br > Cl$. Hervorgehoben wird die besondere Toxicität der Fluoride. (Journ. Gen. Physiol. 4. 411—22. 20/3. 1922. [28/12. 1921]. Winnipeg, Univ. of Manitoba.)

LEWIN.

Ed. Desesquelle, *Behandlung der Syphilis durch Wismut*. Vf. bespricht die Möglichkeit der Syphilisbehandlung mittels Wismutpräparaten (Bull. Sciences Pharmacol. 29. 36—45. Januar)

MANZ.

B. Bloch und W. Dreifuss, *Über die experimentelle Erzeugung von Carcinomen mit Lymphdrüsen- und Lungenmetastasen durch Teerbestandteile*. Von den Bestandteilen des Rohteers zeigten sich die niedrig sd. Phenole und Basen unwirksam, die niedrig sd. KW-stoffe geeignet, gutartige Geschwulstbildungen hervorzurufen, während die über 300° sd., in Bzl. l. Anteile auch nach der Dest. Krebsbildung hervorrufen. (Schweiz. med. Wechschr. 51. 1033—37. 1921. Zürich, Dermatol. Klin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Phys. 12. 40—41. Ref. BIERICH.)

SPIEGEL.

Pietro Saccardi, *Pyrrrol und Melanurie*. IV. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 185—88. [3/6.*] 1921. — C. 1921. III. 1440.)

POSNER.

Pietro Saccardi, *Pyrrrol und Melanurie*. V. (IV. vgl. vorst. Ref.) Vf. hat jetzt auch *Pyrrrolinchlorhydrat* untersucht. Dasselbe gibt weder die Rkk. von EHRlich u. THORMÄHLEN, noch entwickelt es mit den üblichen Oxydationsmitteln Melanogen. Einem Kaninchen injiziert, zeigt es sich ungiftig, bewirkt Auftreten von Melanogen im Harn und Schwärzung der Haut. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 227—29. [19/6.*] 1921. Camerino, Univ.)

POSNER.

Pietro Saccardi, *Pyrrrol und Melanurie*. VI. (V. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 227; vorst. Ref.) Bei zahlreichen Harnunterss. bei melanotischen Individuen oder nach der Oxydation von Pyrrrolverb. im Organismus hat Vf. eine bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen den Oxydationsrkk. eines solchen Urins und der EHRlich'schen Diazork. getunden. Auch bei Typhösen, Tuberkulösen und Malariakranken war die Diazork. stets verbunden mit dem Auftreten eines rotbraunen Ringes bei der HELLER'schen Probe und mit deutlichen Oxydationsrkk. mit den für Melanogen gebräuchlichen Reagentien. Dies spricht für die Annahme, daß die EHRlich'sche Diazork. hauptsächlich auf Pyrrrolverb. beruht. An Stelle des EHRlich'schen Reagenses, das immer frisch bereitet werden muß, kann man vorteilhaft *Azoxycarbonamid* verwenden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 273—76. 6/6. 1921. Camerino, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

P. Carnot, W. Koskowski und E. Libert, *Einfluß des Histamins auf die Sekretion der Verdauungssäfte des Menschen*. Injektion von Histamin verursacht beim Menschen stets eine Steigerung der Magensaftabsonderung, und zwar tritt dieser Effekt schon 30—55 Minuten nach der Injektion ein. Das Maximum der Sekretion ist sehr schnell erreicht, und die Wrkg. ziemlich flüchtig. Neben der Hypersekretion besteht Zunahme der Gesamt- und der HCl-Acidität. Das proteolytische Vermögen der Verdauungssäfte wird durch Histamin gesteigert (C. r. soc. de biologie 86. 575—78. 18/3.)*

LEWIN.

P. Rona und E. Bloch, *Weitere Untersuchungen über die Bindung des Chinins an die roten Blutkörperchen und über die Wirkung des Chinins auf die Zellatmung*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 121. 235; C. 1921. III. 1142.) Was für Hammelblutkörperchen festgestellt wurde, gilt nach den vorliegenden Verss. auch für Vogelblutkörperchen. Hefezellen dagegen sind nur für die Chininbase permeabel. Danach verhalten sich die roten Blutkörperchen abweichend von der OVERTONschen Regel. Die bekannte depressorische Wrkg. des Chinins auf die Oxydationen im Organismus wurde auch in Atmungsverss. an Suspensionen von roten Blutkörperchen des Huhnes bestätigt. Vff. benutzten konz. Blutkörperchensuspensionen mit stark gepufferten Systemen. Die Verss. zeigten ein Steigen der Chininwrkg. mit steigendem p_{H} , wie Vff. es bei der Invertinhemmung durch Chinin (Biochem. Ztschr. 118. 185; C. 1921. III. 958) gefunden hatten. Die Atmungshemmung mußte also auf die Alkaloidbase zurückgeführt werden. Dies scheint nun der Tatsache zu widersprechen, daß Salz und Base in gleicher Weise in die Blutkörperchen eindringen. Aber auch nach zerstörter Zellmembran fanden Vff. ein Steigen der Atmungshemmung mit zunehmendem p_{H} . Aus der fehlenden Wrkg. der einen Substanz folgt also nicht sein Unvermögen, in die Zelle einzudringen. Die hemmende Wrkg. stieg anfangs an, strebte aber einem Gleichgewicht zu. Vor Einsetzen der hemmenden Wrkg. des Chinins auf die Atmung bemerkt man eine Steigerung. Die Hemmung ist proportional der Chininkonz. des Gemisches. (Biochem. Ztschr. 128. 169—84. 7/3. 1922. [21/11. 1921.] Berlin, Krankenhaus am Urban.)

LEWIN.

J. Abelin, *Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Wirkung der proteinogenen Amine*. V. Mitteilung. *Vegetatives Nervensystem und Stoffwechsel*. (IV. vgl. Biochem. Ztschr. 102. 58; C. 1920. I. 762.) Die Stoffwechselvorgänge werden nicht nur, wie früher gezeigt wurde, durch *Tyramin* und *Phenyläthylamin* beeinflusst, sondern auch durch viele typische Vertreter der das vegetative Nervensystem angreifenden Stoffe. Erhöhung des Gaswechsels, oft von vermehrter Harnabsonderung begleitet, wird ebenso wie durch die oben genannten Amine auch bewirkt durch *Adrenalin* einerseits, *Cholin*, *Pilocarpin*, *Atropin* andererseits. Alle diese Substanzen beeinflussen außerdem auch den Kohlenhydratstoffwechsel, verursachen Glykogenmobilisierung, Hyperglykämie und Glykosurie. Diese Wrkg. darf nur als Teilerscheinung der allgemeinen Stoffwechselwrkg. aufgefaßt werden.

Sowohl Tyramin und Phenyläthylamin als auch diese Amine und andere das vegetative Nervensystem angreifende Stoffe, z. B. Schilddrüsensubstanz, verstärken sich gegenseitig in ihrer Wrkg. auf den Stoffwechsel. Es liegt hier die Möglichkeit vor, die therapeutisch notwendigen Thyreoideamengen sehr erheblich herabzusetzen. Diese neuen Ergebnisse machen höchstwahrscheinlich, daß die Stoffwechselwrkg. der *Schilddrüse* nur ein Ausdruck der allgemeinen Beeinflussung des vegetativen Nervensystems ist und daß diesem eine große Bedeutung bei Regelung von Höhe und Art des gesamten Stoffumsatzes zukommt.

Durch perorale Eingabe kleinerer Mengen Tyramin und Phenyläthylamin konnte an Ratten und einem schilddrüsenlosen Hund der Gaswechsel herabgesetzt werden, oft unter deutlicher Erhöhung des Respirationsquotienten als Ausdruck vermehrter Kohlenhydratverbrennung. Ebenso verhält sich Adrenalin. In größeren Dosen

rufen die genannten Amine auch peroral Erhöhung des Gaswechsels hervor. — *Histamin*, dessen Wrkg. überhaupt ganz anderer Natur ist, hatte keinen Einfluß auf den Gaswechsel; *Acetylcholin* bewirkte in den bisherigen Verss. deutliche Herabsetzung. (Biochem. Ztschr. 129. 1—49. 19/4. [5/1.] Bern, Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

C. H. Lasch, *Röntgenologische Untersuchungen über den Einfluß des Atropins auf die Magenmotilität*. Die mitgeteilten Unterss. ergaben, daß gesteigerte Peristaltik durch Atropin in den meisten Fällen gehemmt wird, daß ein gesteigerter Tonus herabgesetzt und dadurch eine Entspannung der Magenwände bewirkt wird. Infolge dieser tonuserabsetzenden Wrkg. ist das Atropin in hervorragender Weise befähigt, Schmerzzustände zu bessern oder auch ganz zu beseitigen. Die Entleerungszeit wird fast regelmäßig verlängert. Zur Lag. des Pylorospasmus war das Atropin in den beobachteten Fällen unfähig, während es einen Spasmus des Antrum pylori wiederholt beseitigte. (Klin. Wchschr. 1. 840—45. 22/4. Frankfurt a. M., Med. Univ.-Klin.) BORINSKI.

Hanns Löhr, *Die Beeinflussung der Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit durch Reizstoffe*. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 27. 1—13. 25/3. 1922. [14/11. 1921.] Kiel, Med. Univ.-Klin. — C. 1922. I. 992.) LEWIN.

J. Abelin, *Zur Frage der Wirkung jodierter Eiweißkörper auf die Metamorphose von Froschlarven*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 116. 138; C. 1921. III. 1097.) *Jodierte Gelatine* hat keinen Einfluß auf die Entw. der Kaulquappen. Ein in NaHCO_3 -Lag. jodiertes Caseinpräparat beschleunigte wohl die Resorption des Schwanzes der Larven etwas, doch bewirkte es nicht eine typische Beschleunigung der Metamorphose wie die wirksamen Schilddrüsensubstanzen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 624—25. 22/2. [16/1.] Bern, Univ.) OHLE.

William Salant und A. E. Livingston, *Versuche mit Chenopodiumöl und Herzstimulantien am isolierten Froschherzen*. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 48. 67; C. 1915. II. 1082.) Die depressorische Wrkg. von Chenopodiumöl auf das isolierte Froschherz steigt mit der Konz. und mit der Häufigkeit der Durchströmungen. Durch Olivenöl wird die Wrkg. abgeschwächt. Adrenalin und Digitalis wirkten ausgesprochen antagonistisch, während Coffein sich in dieser Hinsicht nicht konstant verhielt. Angriffspunkt für das Chenopodiumöl ist wahrscheinlich die Muskelfaser. Vf. halten es für möglich, daß sein pharmakologischer Effekt mit einer Störung des Lipoidstoffwechsels im Herzen zusammenhängt. (Amer. Journ. Physiol. 41. 21—38. 1/7. [25/4.] 1916. U. S. Dep. of Agric.) LEWIN.

Jack Cecil Drummond und Robert Keith Cannan, *Tethelin — die angeblich wachstumskontrollierende Substanz des vorderen Lappens der Hypophyse*. Das nach ROBERTSON (Journ. Biol. Chem. 24. 397. 409; C. 1916. II. 931) isolierte Tethelin erwies sich als ein sehr unreines Gemisch von Stoffen aus der Klasse der Lipoide. Vf. bezweifeln dessen angebliche Wrkg. und konnten auch mit Verfütterung des Hypophysenvorderlappens bei Mäusen keinen Einfluß auf das Wachstum feststellen. (Biochemical Journ. 16. 53—59. [17/1.] London, Univ. College.) SPIEGEL.

E. Friedberger und P. Schröder, *Histologische Veränderungen im Gehirn von Meerschweinchen und Kaninchen bei primärer Antiserumgiftigkeit und bei Einspritzung giftiger Normalsera (carotal-zentraler Einspritzung des Serums)*. Werden antikörperhaltige Sera, wie Antihammelblutkaninchenserum, in die Carotis in Richtung des Herzens injiziert, so tritt eine stark toxische Wrkg. ein, und zwar stehen cerebrale Symptome im Vordergrund. Bei den Tieren, Meerschweinchen und Kaninchen, fanden sich Läsionen in der Medulla oblongata, doch weder im Kleinhirn, noch im Großhirn. Es handelte sich fast ausschließlich um eine Halbseitenwrkg. Die Giftigkeit des Antiserums war beträchtlich. Schon 0,2 ccm genügten, um ein Kaninchen von 1,5 kg zu töten. Wenn man erwägt, daß nur der Albuminanteil

des Serums wirksam ist, und diesen mit $\frac{1}{8}$ des Gesamteiweißes annimmt, so ergibt sich, daß 0,53 mg Substanz imstande sind, stark toxisch zu wirken. Über die Ursache des Phänomens läßt sich noch nichts sagen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 26. 287—300. 6/3. 1922. [3/12. 1921.] Greifswald, Hyg. Inst. u. Psychiatr. Klin. d. Univ.)

LEWIN.

H. Magos, *Eindringen des Chloroforms in den Organismus*. Während der Narkose ist die Dampfspannung des Chlf. im Blute nur $\frac{1}{8}$ oder $\frac{1}{4}$ der Chlf.-Spannung in der Luft. Die Absorption durch die Gewebe dauert während der ganzen Narkose und beziffert sich auf 4—8 mg pro kg und Minute, die Ausscheidung beträgt pro kg u. Minute ca. 2 mg. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de therap. 26. 27—63. 1921. Louvain, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 157. Ref. KOCHMANN.)

SPIEGEL.

M. Roch und S. Katzenelbogen, *Über das Theobryl (Allyltheobromin) und seine diuretische und dechloridierende Wirkung, verglichen mit derjenigen des Theobromins*. Von 34 Versuchspersonen trat bei 25 auf 0,3 Allyltheobromin in Tropfen oder 0,4, meist intramuskulär, injiziert eine schnelle (keine Zahlen) und befriedigende Diurese ein (bis zu 41 am Tage). Bis zu 1,2 pro die wurden vertragen. Versager in 9 Fällen (4-mal Ascites oder Pleuraexsudat, 3-mal in extremis). Nebenwrkgg.: 2-mal Erbrechen, 1-mal Schlaflosigkeit. Nach 3-tägiger Verabreichung keine Wrkg. mehr, erst nach mehrtägiger Pause; in der 2. Periode oft geringere Wrkg. Die Wasserausscheidung ist größer als nach Theobromin in Dosen von 1,5—2,0. Auch die Cl-Ausscheidung ist nach 2 Verss. stärker als auf Theobromin. (Schweiz. med. Wchschr. 51. 1009—11. 1921. Genf, Med. Klinik.)

RENNER.**

W. Sigwart, *Äthertherapie und Prophylaxe der Peritonitis*. Die schon früher (Arch. f. Gynäk. 1918. 109) festgestellten günstigen Erfolge mit der Ätherwaschung der Bauchhöhle bei diffuser Peritonitis wurden durch neue Beobachtungen bestätigt. (Münch. med. Wchschr. 69. 500—2. 7/4. Frankfurt a. M., Hosp. zum Heil. Geist.)

BORINSKI.

C. Bachem, *Über ein neues Antisepticum mit hohem Jodgehalt (Diäthylendisulfid-tetrajodid)*. Das neue Präparat von der Konst. $J_2S \left\langle \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array} \right\rangle SJ_2$ bildet ein blauschwarzes Pulver von scharfem, durchdringenden, teils an Knoblauch, teils an Mercaptan erinnerndem Geruch mit 80,89% J. Die mit **H. Hartenscheidt** ausgeführte Unters. ergab folgendes: Durch W. werden in 48 Stdn. merkliche Mengen J in Freiheit gesetzt, mit Ä. fast die gesamte Menge. In Eiweißlsgg. bilden sich nur Spuren von freiem J. Tageslicht beeinflusst die J Abspaltung nicht, direktes Sonnenlicht verstärkt sie. In mit Prodigiosus, Bact. coli oder Micrococcus pyogenes aureus geimpften Nährböden blieb unter dem Einfluß des Präparates jedes Wachstum aus. Von einem Kaninchen (2800 g) wurden bis 0,2 g innerlich ohne sichtliche Schädigung vertragen; im Harn fand sich kein Eiweiß, aber sehr deutlich J, von dem darin in 24 Stdn. 54% der eingeführten Menge ausgeschieden wurden. Auf empfindliche Schleimhäute übt das Präparat starke Reizwrkg., auf gesunde menschliche Haut nicht. (Biochem. Ztschr. 129. 190—93. 1914. [30/1.] Bonn, Pharmakol. Inst. der Univ.)

SPIEGEL.

T. D. Beckwith, *Studien über die Chemotherapie des Zustandes experimentell erzeugter Typhusbacillenträger*. (Vgl. Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 36; C. 1922 I. 982.) In Reagensglasverss. wurde geprüft, wieweit Acriflavin, Auramin, basisches Fuchsin, Brillantgrün, Krystallviolett, Malachitgrün, Methylblau, new fast green 3 B, Proflavin, Pyronin G, Safranin und SPILLERS Purpur imstande sind, Typhusbacillen abzutöten. Die Wirksamkeit sämtlicher Farbstoffe wurde in Galle, Serum, Bouillon und Kochsalzlsg. untersucht, der Einfluß der [H] wurde eingehend berücksichtigt. Acriflavin und Proflavin wirkten bemerkens-

weiterweise im Serum stärker bakterientötend, als wenn es fehlte. Außer diesen beiden Farbstoffen erwiesen sich *in vitro* noch Auramin (Pyococcin aureum), Pyronin G und Neu-Fest-Grün 3 B als stark wirksam. — Bei Kaninchen, in deren Gallenblase eine chronische Infektion mit Typhusbacillen erzeugt war, waren dagegen Auramin, Acriflavin, Proflavin und Pyronin G nicht imstande, die Gallenblase zu sterilisieren. Auramin ist zu giftig, die übrigen Farbstoffe werden schneller durch den Urin als durch die Galle ausgeschieden. Dagegen wirkte Neu-Fest-Grün 3 B bei intravenöser Einspritzung bei einem Teil der Kaninchen abtötend auf die in der Gallenblase angesiedelten Typhusbacillen. Bei intraperitonealer Injektion war es wirkungslos. (Journ. of infect. dis. 29. 495—512. 1921. Berkeley, Univ. of California; Ber. ges. Physiol. 12. 139—40. Ref. SCHÜRER.) SPIEGEL.

Hans Langer, *Die Grundlagen der biologischen Desinfektionsleistung von Acridiniumfarbstoffen, insbesondere von Flavacid*. Die Glieder der Acridiniumfarbstoffreihe zeigen Unterschiede der bactericiden Wrkg., die mit der Dispersität ihrer Lsgg. in Beziehung stehen. Dispersitätsverminderung führt zur Steigerung, Dispersitätserhöhung zur Verminderung der Wrkg. Die durch Serumzusatz bewirkte Erhöhung der Desinfektionswrkg. ist auf Dispersitätsverminderung zurückzuführen. Ebenso wie Serum wirkt Alkalizusatz durch Dispersitätsverminderung wirkungsverstärkend, Säurezusatz wirkungsvermindernd. Die Möglichkeit einer Wirkungsverstärkung durch Dispersitätsverminderung wird begrenzt durch die abnehmende Diffusionsfähigkeit, da ein gewisses Maß dieser Voraussetzung der Wrkg. ist. Die Entwicklungshemmung (als reversible Schädigung) steht nicht in einer festen Beziehung zur Abtötungskraft. Je stärker die Diffusion, um so größer ist die Reversibilität, um so weiter liegen Entwicklungshemmung und Abtötung auseinander. Mit Verringerung der Diffusion rücken die Werte zusammen, die Reversibilität der Desinfektionswrkg. nimmt ab, diese sind daher die stärkeren Abtötungsmittel. Die stärkste Wrkg. zeigt das Flavacid. Es wirkt auf gramnegative Bakterien geringer als auf grampositive, dagegen sehr stark auf Eitererreger und Diphtheriebacillen. Die bei subcutaner Injektion auftretenden Reizerscheinungen fehlen bei intravenöser Anwendung. Die therapeutisch verwendbare Dosis beträgt 1—3 (—5) mg für 1 kg Körpergewicht. (Ztschr. f. d. ges. exper. Medizin 27. 174—90. 8/4. Berlin, KAISERIN AUGUSTE VIKTORIA-Haus.) BORINSKI.

Richard Weil, *Argochrom in der Praxis*. Vf. berichtet über Erfolge bei der Behandlung von septischen Allgemeininfektionen und Puerperalprozessen mit Argochrom. (Wien. med. Wchschr. 72. 741—2. 22/4) BORINSKI.

V. Mucha, *Zur Mitigalbehandlung*. Mitigal hat sich zur Behandlung der Scabies gut bewährt. Reizerscheinungen wurden in 2 unter 50 Fällen, Intoxikationen nie beobachtet. (Wien. med. Wchschr. 72. 55. 1/1. Wien, Heilanst. Klosterneuburg.) BORINSKI.

A. Dührssen, *Das Yatren das Antisepticum der Wahl in der Chirurgie, inneren Medizin, Geburtshilfe und Gynäkologie*. Empfehlung von Yatren für die lokale Behandlung von Geschwüren aller Art, von infektionsverdächtigen Wunden, von infektiösen Schleimhautentzündungen, ferner zur Abtötung der Bacillen bei Diphtherie- und Typhusbacillenträgern und zur Verhütung von Infektionen, Besonders eignet es sich für die geburtsbillfliche Praxis, zur Behandlung allgemein septischer bzw. infektiöser Erkrankungen und für die Schwellenreiztherapie. (Münch. med. Wchschr. 69. 504—06. 7/4. Berlin.) BORINSKI.

Franz, *Beitrag zur Kasuistik der Yatrenbehandlung bei Aktinomykose der Rinder*. Bericht über Heilung von Strahlenpilzkrankungen bei Rindern durch Yatren in 10 Fällen. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 30. 195—97. 15/4) BORINSKI.

B. Barker Besson und P. G. Albrecht, *Die Ausscheidung von Arsphenamin und Neoarsphenamin im Urin. Eine chemische und klinische Untersuchung über die*

Abelinsche Reaktion. Die Empfindlichkeit der ABELINSchen Rk. (Kuppelung mit alkal. Resorcinlg. nach Diazotierung) ist sehr groß, sie fällt nur bei Ggw. von Salvarsan oder seinen Derivv. positiv aus und läßt nach der Intensität der Färbung auf die Menge jener schließen. — Die Ausscheidung des Salvarsans ist innerhalb 24 Stdn. beendet, in Fällen von tertiärer Syphilis oder Syphilis des Nervensystems verzögert. (Arch. of dermatol. and syphilol. 5. 51—62. 1922. Urbana, Univ. of Illinois; Ber. ges. Physiol. 12. 156. Ref. JOACHIMOGLU.) SPIEGEL.

K. Ullmann, Über Neosilbersalvarsan. Nebst Bemerkungen über quecksilberfreie Syphilisbehandlung, sowie die Präparate Silbersalvarsan-Natrium und Sulfozylat-salvarsan. Ag-Salvarsan und Neosilbersalvarsan sind spezifisch wirksame Luesmittel in allen Stadien der Infektion. Das letztere verursacht weder stärkere lokale Gewebsrkk. noch Nierenschädigungen. (Wien. klin. Wehschr. 35. 316—22. 6/4.) BORINSKI.

George B. Wallace und Emil J. Pellini, Capillargifte und Acidose. Die Unterss. ergaben keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Capillarwrkg. verschiedener Gifte u. der Stärke der infolge ungenügender O_2 -Zufuhr auftretenden Acidose. (Arch. of internal med. 28. 711—21. 1921; Ber. ges. Physiol. 12. 102. Ref. EBBECKE) SPIEGEL.

W. Klein, Über die Vergiftung durch Einatmen von Kloakengas. Unter Kloakengasvergiftungen versteht man die Vergiftung mit H_2S , der sich in den Fäulnisgasen bildet. Kloakengas enthält in der Regel 2—4, mitunter bis zu 8 Vol.-% H_2S . Vf. beschreibt die Symptome der Vergiftung und gibt eine Zusammenstellung der bisher beobachteten Fälle. Die Therapie besteht in O_2 -Zufuhr und künstlicher Atmung. Innerlich ist Cl-W. und vorsichtiges Einatmen von freiem Cl_2 empfohlen worden, auch Chloral und nach Wiederkehr des Bewußtseins A. gut durchgeführte Schutzmaßnahmen können die Kloakengasvergiftungen sehr einschränken. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 1. 228—41. April. Herne.) BORINSKI.

Giacomo Fontana, Neue Untersuchungen über das Blut und die blutbildenden Organe bei der Benzolvergiftung. Die bei Kaninchen nach täglicher Injektion von je 1 ccm Bl. pro kg erreichte hochgradige Leukopenie von individuell sehr verschiedenem Grade betrifft viel stärker die Neutrophilen als die Lymphocyten. Erythrocyten meist nicht sehr stark vermindert, doch verschwanden die bei Vitalfärbung auftretenden granulierten vollständig. Blutplättchen nehmen an Zahl gleichfalls mehr oder weniger stark ab. — Milz stets atrophisch, Femurmark manchmal von gelatinöser Konsistenz, arm an Leukocyten, unter denen Mononucleäre und Megakariocyten vorherrschten. (Giorn. di clin. med. 2. 93—98. 1921. Parma, Univ.; Ber. ges. Physiol. 12. 78—79. Ref. ROTH.) SPIEGEL.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

E. Grafe und E. von Redwitz, Zur Rolle der Schilddrüse für die Wärmeregulation und den Fieberstoffwechsel. Die an 2 Hunden vor und nach Thyreodectomie ausgeführten Verss. zeigen, daß der Ausfall der Schilddrüse keine nennenswerte Beeinträchtigung der chemischen Wärmeregulation zur Folge hat. Nur bei einem sehr kleinen Tier fiel die Gegenregulation gegen Abkühlung deutlich geringer aus. Entgegen der Feststellung von MANSFELD u. ERNST (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 161. 399; C. 1915. II. 416) unterscheidet sich das Verh. von Eiweißumsatz u. Wärmeproduktion beim schilddrüsenlosen Hund auch im Fieberzustande durch nichts von dem des n. Tieres. (Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 125—38. 14/3. 1922. [31/12. 1921.] Heidelberg, Med. u. Chirurg. Klin.) GUGGENHEIM.

Fritz Laquer, Die Stellung der Leber im intermediären Stoffwechsel. Vf. beschreibt die Methoden der Leberphysiologie und gibt eine kurze Übersicht über

den augenblicklichen Stand der Kenntnisse bezgl. der Funktion der Leber im Stoffwechsel. (Klin. Wechschr. 1. 822—28. 22/4. Frankfurt a. M.) BOBINSKI.

Ugo Lombroso, *Über den Fettstoffwechsel*. I. Mitteilung. *Die Wirkung der isolierten Leber des gefütterten oder nüchternen Hundes auf das Fett und die Phosphatide, die in ihr enthalten oder dem kreisenden Blute zugeführt sind*. An einem längere Zeit hungernden Hunde verminderte eine 1—1½ Stdn. dauernde Durchströmung mit n. Blut-Ringerlsg. den Fettgehalt der Leber nicht wesentlich, mitunter trat eine geringe Vermehrung des absol. Fettgehaltes ein, jedoch relative Verminderung, da die Leber während der Durchströmung stark an Gewicht zunimmt. Der relative Fettgehalt der Durchströmungsf. steigt an. Da aber ein Teil der Fl. in die ödematös anschwellende Leber eintritt, so ergibt sich eine geringe Abnahme des gesamten im Blut vorhandenen Fettes. Füge man Fett zur Durchströmungsf., so trat es aus ihr quantitativ in die Leber über. Bei der Durchströmung von Lebern, die einem Tier auf der Höhe der Verdauung entnommen waren, nahm der absol. und relative Fettgehalt des Organs deutlich ab, während der vorher festgestellte Fettgehalt der Leber sich von dem der Hungerleber nicht unterschied. Auch im Fettgehalt des durchströmenden Blutes zeigten sich keine deutlichen Unterschiede zwischen verdauenden und hungernden Tieren. Füge man dem Durchströmungsblut der verdauenden Leber künstlich Fett zu, so beobachtete man, wie beim Hungertier, eine deutliche Abnahme im Blut, der aber keine gleich große Zunahme in der Leber entsprach, so daß ein beträchtlicher Teil des Fettes tatsächlich verbraucht wurde. Nur die zugefügte Milch verschwand beim Hungertier in gleicher Weise wie beim Verdauungstier. In Verss. in denen die Fettsäuren aus Phosphatiden getrennt bestimmt wurden, waren sie vermindert. (II. vgl. Ann. di clin. med. 11. 109; C. 1922. I. 368.) (Ann. di clin. med. 11. 78 bis 95. 1921. Messina Univ.; Ber. ges. Physiol. 12. 63—64. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

Philip D. Mc Master, Peyton Rous und Louise C. Larimore, *Über die Bedeutung der Haemosiderosis bei der perniziösen Anämie*. Die bei der perniziösen Anämie vorkommende Hämosiderosis der Leber war von älteren Untersuchern als Ausdruck einer Zerstörung von roten Blutkörperchen im Pfortadersystem angesehen worden. Vf. fanden nun in Verss. an Kaninchen, daß die Ggw. freien Hämoglobins im Blute auch zu Hämosiderosis in der Leber führen kann. Nach mehrfachen Injektionen kleiner Dosen Hämoglobin erfolgt Ablagerung von Hämosiderin in der Leber. Größere Mengen von Hämoglobin verursachen Ablagerung des Farbstoffs in der Niere. (Journ. Exp. Med. 35. 521—31. 1/4. 1922. [9/11. 1921.] ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.) LEWIN.

A. Ozorio de Almeida, *Wärmeproduktion und Atmungs Austausch des Nervensystems*. Vf. findet pro kg Hirnmasse u. Stde. im Mittel von 10 Verss. 777,6 ccm O₂, 717,3 ccm CO₂, 5650 cal. Der respiratorische Quotient ist 0,918, der thermische Koeffizient des Sauerstoffs $\frac{\text{cal}}{\text{ccm O}_2}$ ist 7,27. Da er im höchsten Fall, bei Verbrennung von Kohlenhydrat, hätte 5,0 sein können, macht Vf. die Annahme, daß eine Substanz von vollkommen unbekanntem chemischen Eigenschaften („X-Substanz“) den Verbrennungen in der nervösen Substanz zugrunde liegt(!). (Journ. de physiol. et de pathol. gén. 19. 289—304. 1921; Ber. ges. Physiol. 12. 68. Ref. MEYERHOF.) SPIEGEL.

K. Komuro, *Das Minimum perceptibile des Geruches in einer völlig geruchlosen Umgebung (Camera inodorata)*. Unter genauer Beschreibung der Einrichtung und Wirkungsweise des Riechkastens von ZWAARDEMAKER an Hand einer Abbildung und Zeichnung wird über Verss. berichtet, die eben wahrnehmbare Menge von Riechstoffen (vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd.

29. 1189; C. 1921. III. 1254) einmal in völlig geruchloser Umgebung, nämlich in dem durch die Strahlen einer Quarzlampe völlig geruchlos gemachten Riechkasten, sodann in gewöhnlicher Umgebung zu ermitteln. Für die Hauptvertreter der einzelnen *Riechstoffklassen* betrug so der Unterschied in den zu verdampfenden Mengen, bis der Geruch wahrnehmbar war:

Artklasse der Gerüche	Untersuchter Stoff	Konz.	Art der Umgebung		Unterschied %
			gewöhnl. cm	geruchlose cm	
1. Ätherische . . .	Amylacetat	Konz.	0,17	0,11	34,3
2. Aromatische . . .	Nitrobenzol	„	0,19	0,15	20,5
3. Durchdringende, brennende. . .	Terpineol	0,08%	0,23	0,20	13,0
4. Moschus- oder Ambra-	Kunstmoschus	Konz.	0,18	0,11	36,1
5. Allyl- u. Kakodyl-	Allylalkohol	0,11%	0,26	0,17	32,5
6. Empyreumatische	Guajacol	0,26 „	0,20	0,14	27,5
7. Caprylische . . .	Capronsäure	0,32 „	0,15	0,11	26,6
8. Narkotische . . .	Pyridin	1,38 „	0,11	0,10	9,1
9. Ekelhafte	Skatol	Konz.	0,28	0,22	24,4

Mittel 24,55

Wenn man also das Minimum perceptibile in gewöhnlicher Umgebung als *Olfactie* bezeichnet, ist das Minimum perceptibile in völlig geruchloser Umgebung im Mittel $\frac{3}{4}$ Olfactie. Bei längerem Verweilen in der Camera inodorata war keine Abweichung hiervon wahrzunehmen. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 6. 20—24. 1/10. 1921. Utrecht, Physiol. Lab. d. Univ.) GROSZFELD.

K. Komuro, *Die Olfactometrie in parfümierter Luft*. Unter Anwendung der Camera inodorata von ZWAARDEMAKER (vgl. vorst. Ref.), in welcher der zu untersuchende Stoff durch elektrische Heizung verdampft und mit der einen Nasenseite des Beobachters wahrgenommen wurde, während durch eine besondere Einrichtung mit der andern Nasenseite die Vergleichsempfindung geprüft wurde, wurde der Einfluß der Gerüche aufeinander geprüft. Bei diesen Experimenten sind zwei Einflüsse zu unterscheiden, nämlich die Ermüdung oder Anpassung des Riechorgans einerseits und der Ausgleich der Gerüche gegeneinander andererseits. Bei diesen Verss. wurde die *Theorie von Backman*, nach der nicht die Ggw. der riechenden Teilchen selbst die Geruchsempfindung auslöst, sondern die Vermehrung oder Verminderung der Konz., in der diese Teilchen in den olfactiven Zellen anwesend sind, den Geruchsinn erregt, bestätigt gefunden.

Bei den Verss. über die heteronyme Ermüdung von kurzer Dauer (5 Atemzüge) hat die Ermüdung nur eine geringe, der binasale Ausgleich eine sehr große Bedeutung. Der Kurvenverlauf ist wesentlich durch letzteren bedingt. Die Kurven verlaufen fast geradlinig, und ihre Neigungen zur Koordinatenachse sind wenig untereinander verschieden. Wenn aber die Geruchsqualität, die die Ermüdung bewirkt, und die, welche zur Messung dient, gleichnamig sind (homonym), haben die Linien eine schärfere Neigung zur Abszissenachse, weil die Ermüdung dann, statt aufzuhören, fortduert. — Bei den Verss. mit heteronomer Ermüdung von langer Dauer (6—7 Minuten) erwies sich der Ausgleich gegenüber der Ermüdung als unbedeutender, verschwindend kleiner Faktor. Die Tatsache, daß sich die Ermüdung (Anpassung) bei allen Serienproben und bei allen Qualitäten herausfühlen ließ, beweist, daß sich in den Gerüchen eine gemeinsame Qualität befinden muß, deren fortdauernde Wrkg. zu einem geringen Grade für alle anderen olfactiven

Erregungen unempfindlich macht. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 6. 58—76. 1/10. 1921. Utrecht, Univ.) GROSZFELD.

E. Freudenberg und P. György, *Über Kalkbindung durch tierische Gewebe*. VII. Mitteilung. (VI. vgl. Biochem. Ztschr. 124. 299; C. 1922. I. 432.) Durch Verss. mit Ultrafiltration u. Quellung konnte der frühere Befund bestätigt werden, daß ein nicht auf H⁺-Wirkg. zurückzuführender Einfluß der Anionen auf die Ca-Bindung an Gewebeskolloide besteht. Die Bindung ist beim Chlorid schwächer als beim Acetat, Nitrat, Phosphat und Dicarbonat. Auch die Hemmung der Bindung durch N-haltige organische Stoffe wurde durch die Quellungsverss. bestätigt. (Biochem. Ztschr. 129. 134—37. 19/4. [23/1.] Heidelberg, Kinderklin.) SPIEGEL.

E. Freudenberg und P. György, *Über Kalkbindung durch tierische Gewebe*. VIII. Mitteilung. (VII. vgl. Biochem. Ztschr. 129. 134; vorst. Ref.) *Formaldehyd* und *Traubenzucker* hemmen die Ca-Bindung an Knorpelgewebe, *A.* und *Aceton* in 0,1-n. Konz. beeinflussen sie nicht. — Die Reaktionsgeschwindigkeit der Ca-Bindung nimmt bei Erhöhung der Temp. zu, ein neuer Beweis für deren chemischen Charakter. (Biochem. Ztschr. 129. 138—43. 19/4. [23/1.] Heidelberg, Kinderklin.) SPIEGEL.

A. Norgaard und H. C. Gram, *Verhältnis zwischen dem Chlorgehalt des Blutes und seinem prozentualen Zellvolumen*. 4,5 ccm Venenblut werden mit 0,5 ccm 3%ig. Citratlsg. gemischt, und in dem so erhaltenen Citratplasma der Cl-Gehalt nach der Mikromethode von BANG bestimmt; er beträgt 0,61% und ist ziemlich konstant. Im entsprechenden Gesamtblut schwankt der Wert relativ stark, und zwar wächst er, wenn das prozentuale Zellvolumen fällt, und umgekehrt. Das prozentuale Zellvolumen können Vff. nach starkem Zentrifugieren des Citratblutes durch eine einfache Umrechnung feststellen. Der errechnete Cl-Gehalt der Blutzellen liegt ziemlich konstant um 0,31%, nur bei Polycythämie betrug er 0,23%. (Journ. Biol. Chem. 49. 263—78. Dezember 1921. [28/12. 1920.] Kopenhagen, Univ.-Klin.) SCHMIDT.

Emile Liebreich, *Morphobiologische Untersuchungen über das Blut. Verfahren, die die „Charcotschen Krystalle“ in jedem menschlichen Blut erscheinen lassen. Die Frage der Eosinophilie im Lichte neuer Tatsachen. Beitrag zum Studium der Blutgerinnung*. Man bereitet eine sterile Suspension gleicher Mengen Suspension von Gummi arab. 14% und einer Lsg. von Na-Citrat 22%, aspiriert davon 7 ccm in eine Spritze und setzt hierzu 13 ccm aus der Vene entnommenen Blutes. Der Inhalt wird in ein austariertes Zentrifugierröhrchen gebracht; sodann wird rasch zentrifugiert bis zur vollständigen Trennung des Plasmas von den anderen Elementen. Dann zieht man das ganze Plasma mit einer Spritze bis auf 1—2 mm ab. Sodann beobachtet man die oberste Schichte des Sedimentes. Ein Präparat von diesem zeigte in der ersten Zeit nur unbedeutende Mengen eosinophiler Zellen. Nach einigen Sekunden bildet sich eine mit freiem Auge sichtbare gelatinöse Membran, die abgehoben, auf den Objektträger gebracht und mit dem Deckglas zerdrückt wird. Nacheinander entstehen 3—4—5 Membranen, ein Vorgang, welcher als Phänomen der sukzessiven Koagulation bezeichnet wird. In einem bestimmten Moment sieht man bei der mkr. Unters. kompakte MM. eosinophiler Zellen agglutiniert. In den einige Minuten später angefertigten Präparaten findet man fast keine Spur der eosinophilen MM. Die CHARCOTSchen Krystalle sieht man in demselben Moment auftreten, wie die eosinophilen MM. Später, nach einigen Minuten, Stdn. oder am nächsten Tag, wimmelt es von Krystallen verschiedener Dimension. Manchmal gehen sie bei leichtem Druck auseinander und bilden Aggregate, Kreuze, Sterne usw. Bei diesen Experimenten wurde die Koagulation durch Gummi arab. und Natr. citr. verlangsamt. Man macht die gleichen Unterss. auch am unverd. Blut; diese müssen vor Eintritt der Gerinnung beendet sein (innerhalb 6—8 Minuten). Andere Unterss. ergaben: Alle Faktoren, welche die Blutgerinnung verhindern,

verhindern auch das Erscheinen der eosinophilen Zellen und CHARCOTSchen Krystalle und umgekehrt. Alle Faktoren, welche die Globuline konservieren, verhindern die erwähnten Erscheinungen. Die Ca-Salze sind zu ihrem Erscheinen notwendig. Das Hirudin scheint antieosinophile Eigenschaften zu besitzen. Aus den Experimenten wird geschlossen, daß gewisse Zellen eine krystallisierbare Substanz absondern und daß diese Zellssekretion analog der ist, welche nach EHLICH die Granulation der Leukoocyten hervorruft. Die Substanzen, welche Granulationen und Krystalle bilden, sind identisch. Bei der eosinophilen Granulation handelt es sich ebenfalls um ein Krystallisationsphänomen. (Schweiz. med. Wchschr. 51. 275—81. 1921. Zürich, Dermatol. Klin. der Univ.; Ber. ges. Phys. 12. 77. Ref. HERZ.) SP.

P. Nolf, *Koagulierende Wirkung des Chloroforms auf das Hundeplasma*. Die Erfahrungen am Vogelplasma (Arch. internat. de physiol. 16. 374; C. 1922. I. 1251) werden auf den Säugerorganismus übertragen. Das Oxalatplasma des Hundes, das weniger Antithrombin enthält als dasjenige von Hahn, Kaninchen oder Meerschwein, wird durch Chlf. unter Ca-Zusatz sehr schnell zum Gerinnen gebracht, auch die Gerinnungslsg. tritt hier schneller ein. Dabei ist die chemische Zus. des Plasmas ausschlaggebend. Das Serum verliert schon in 15 Min. die trotz geringen Thrombingehaltes anfangs starke Fähigkeit, Fibrinogenlsgg. zu koagulieren (beim Hahn erst innerhalb eines Tages); Ursache ist intensive Proteolyse des Fibrinogens durch das Chlf.-Serum. Auch Thrombinzusätze bringen keine Wrkg. hervor, die aber durch erneute Autolyse bei 37° wieder hervorgerufen werden kann. Ein Chlf.-Serum von Hunde kann gleichzeitig sehr wirksam die Gerinnung von Vogelplasma fördern und diejenige von Fibrinogenlsgg. hemmen, das Prothrombin des Vogelplasmas muß also wohl bei der Gerinnung beteiligt sein. Beim Hundeserum sind im Gegensatz zu dem des Hahnes das gerinnungsfördernde und das hemmende Prinzip thermolabil. Thrombin verfestigt das Fibrinogen, indem es mit ihm zum Fibrin zusammentritt, das im Organismus durch Fibrino- oder Thrombolysen wieder in l. Zustand übergeht. Diese tritt in Ggw. von Chlf. rasch, innerhalb 2 Stdn., ein. — In Abwesenheit von Ca bringt Chlf. im Oxalatplasma keine Gerinnung hervor, doch ändert es den kolloidalen Zustand; es erscheinen Flöckchen, die sich schnell wieder lösen. Auch hier wird das autolysierte Plasma hemmend für das System Fibrinogen-Thrombin, fördernd für Vogelplasma, die auftretenden Thrombinmengen sind viel kleiner als die in Anwesenheit von Ca gebildeten. (Arch. internat. de physiol. 18. 549—71. 1921; Ber. ges. Physiol. 12. 80—81. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Cecil K. Drinker und Katharine B. Drinker, *Knochenmark als Quelle von Prothrombin*. In Durchströmungsverss. an der Tibia des Hundes konnten Vf. feststellen, daß das Knochenmark die bevorzugte Bildungsstätte des Prothrombins ist. Die Durchströmung der Milz fiel in dieser Hinsicht negativ aus, und nur die Leber lieferte noch eine geringe Menge Prothrombin. Unter den geformten Elementen kommen nur die Megacaryocyten als Quelle des Prothrombins in Frage. (Amer. Journ. Physiol. 41. 5—20. 1/7. [1914.] 1916, Northwestern Med. School.) LEWIN.

Max Rosenmann, *Über Fibrinolyse*. II. Mitteilung. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 112. 98; C. 1921. I. 382.) Die fibrinolytische Substanz, das Thrombolsin, wird durch A., $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und ZnCl_2 gefällt, ist nicht dialysabel, hat ihre optimale Wrkg. bei 37° und wird bei 46—48° geschädigt. Bei Erwärmung gerinnt das Thrombolsin zu einer gelatinösen M., die in Säureüberschuß l. ist. Die optimale Wrkg. liegt bei neutraler Rk. Bei gleichen Mengen Fibrin und Thrombolsin ist die Dauer der Fibrinolyse umgekehrt proportional der Fibrinoberfläche. Die fibrinolytische Geschwindigkeit ist umgekehrt proportional der Fibrinmenge. Bei gleicher Fibrinmenge und Oberfläche ist die fibrinolytische Geschwindigkeit direkt proportional der Thrombolsinmenge. Menschen- und Pferdefibrin verhalten sich gleich dem Thrombolsin gegenüber. Gegenüber einem auf 57—60° erhitzten Fibrin ist Throm-

bolysin unwirksam. Auch im Autolysat von Menschenfibrin läßt sich ein Ferment von Thrombolytincharakter nachweisen. (Biochem. Ztschr. 128. 372—81. 28/3. 1922. [19/12. 1921.] Wien, RUDOLF-Stiftung.) LEWIN.

M. Rosenmann, *Über Fibrinolyse*. III. Mitteilung. (II. vgl. Biochem. Ztschr. 128. 372; vorst. Ref.) Als Mittel, die die Fibrinolyse hemmen, werden besonders Chlf. , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und ZnCl_2 hervorgehoben. Bei den Vers. zeigte sich größere Widerstandsfähigkeit von ungewaschenem Fibrin gegen Thrombolytin. Die nahe-liegende Annahme, daß im Serum hemmende Stoffe enthalten seien, bestätigte sich. Im Gegensatz zu Angaben NOLFs wurde auch noch in stark verd. Serumslgg. nicht fibrinolytische Wrkgg., sondern hemmende festgestellt. Die hemmende Wrkg. fand sich auch im Plasma. Wirksame Substanz, vom Vf. vorläufig als *Thromboligin* bezeichnet, konnte aus pleuritischen Exsudaten mittels aufeinanderfolgender Fällung mit A. und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in verhältnismäßig reinem Zustande erhalten werden. Es ist in dest. W. l., nicht dialysierbar und wird bei 60—65° inaktiviert. Es findet sich auch in großer Menge in Lunge, Schilddrüse und Niere, in mäßiger in der Leber, in sehr kleiner im Herzmuskel. In pleuritischen Exsudaten, namentlich von Tuberkulösen, erscheint es stark vermehrt, Ascitesfl. enthalten im allgemeinen weniger Antithrombolytin, Transsudate, Rückenmarksf. und Ödemfl. fast gar keins. Der Gehalt des Serums variiert bei verschiedenen Menschen und bei verschiedenen pathologischen Prozessen. Wird ein Pleuraexsudat bei 46—48° inaktiviert, so steigt seine antifibrinolytische Wrkg. In Pleuraexsudaten Tuberkulöser konnte neben dem Thromboligin auch ein fibrinolytischer Körper nachgewiesen werden. (Biochem. Ztschr. 129. 101—10. 19/4. [19/1.] Wien, Krankenanst. RUDOLF-Stiftung.) SPIEGEL.

A. V. Hill, *Die Wirkungen von Sauerstoff, Säure und Kohlensäureanhydrid im Blute*. (Vgl. Biochemical Journ. 15. 577; C. 1922. I. 377.) Die früheren Ausführungen werden ergänzt durch Einführung einer Korrektur für die Berechnung von K in Beziehung zur pH . (Journ. Biol. Chem. 51. 359—65. April 1922. [31/12. 1921.] Manchester [England], Manchester Univ.) SPIEGEL.

Karl Turban, *Vergleichende Untersuchungen über den Blutzuckergehalt des arteriellen und des venösen Gefäßsystems*. Die Verfolgung der Blutzuckerkurve mittels der BANGschen Mikromethode im arteriellen u. venösen Gefäßgebiet des Hundes unter verschiedenen Ernährungsbedingungen — Hunger, Traubenzucker-u. Stallfütterung — ergab, daß im allgemeinen der Blutzuckerspiegel im arteriellen Blut höher liegt als im venösen. An Hungertieren zeigten sich bisweilen Schwankungen derart, daß die durch Traubenzuckerfütterung bewirkte Erhöhung des Blutzuckerspiegels im arteriellen Blut rascher absank als im venösen, so daß zeitweilig der venöse Blutzuckergehalt höher war. (Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 4—10. 14/3. 1922. [1/12. 1921.] Heidelberg, Med. Klin.) GUGGENHEIM.

Seizaburo Okada und Toworu Hayashi, *Untersuchungen über den Aminosäure-N-Gehalt im Blute*. Bei hungernden Hunden schwankte der Aminosäure-N-Gehalt des Blutes zwischen 6,33 u. 8,79 mg pro 100 ccm, bei Kaninchen zwischen 7,22 u. 10,60 mg. Durch Narkose wurde der Wert nicht beeinflußt. Dagegen stieg der Aminosäure-N-Gehalt nach Entfernung des Pankreas; dieser Anstieg war aber vorübergehend. Er ist auch nur vorhanden, wenn kein Rest des Organs im Körper bleibt. Pituitrin und Adrenalin haben keinen Einfluß, auch die Schilddrüse nicht. Dagegen steigt der Gehalt bedeutend nach Ausschaltung der Nieren, und zwar gleichsinnig mit dem Gehalt an Harnstoff und Nichtprotein-N. Pilocarpin steigert den Aminosäure-N. Bei der Leukämie ist gleichfalls, entsprechend der Zunahme an Leukocyten, eine Steigerung zu verzeichnen. Die Leukocyten enthalten 6—7 mal soviel Aminosäure-N als das Plasma. (Journ. Biol. Chem. 51. 121—33. März 1922. [26/3. 1921.] Tokyo, Imperial Univ. Med. Clin.) LEWIN.

Frederick S. Hammett und Joseph E. Nowrey, *Die blutbildende Wirkung von Germaniumdioxid*. II. *Über die Quelle der durch Germaniumdioxid bei der Albinoratte erzeugten Erythrocythaemie*. (I. vgl. Journ. Exp. Med. 35. 173; C. 1922. I. 834.) Im Knochenmark der behandelten Tiere fand sich eine Zunahme der kernhaltigen roten Blutkörperchen. Germaniumdioxid wirkt danach kräftig blutbildend. (Journ. Exp. Med. 35. 507—13. 1/4. 1922. [9/11. 1921.] Philadelphia, WISTAR Inst. Anat. u. Biol.) LEWIN.

Hsien Wu, *Getrennte Analysen der Blutkörperchen und des Plasmas*. Die verschiedenartige Verteilung der Nichtprotein-N-Körper in den Blutkörperchen und im Plasma fordert durchaus eine getrennte Best. der Bestandteile. Das Oxalatblut wird in graduierten Röhren zentrifugiert, bis das Vol. der Blutkörperchen konstant bleibt. Nach Fixierung des Vol. der Blutkörperchen und des ganzen Blutes wird das Plasma vorsichtig abpipettiert. Das gemessene Vol. Plasma wird mit 8 Voll. W. verd. u. mit $\frac{1}{2}$ Vol. je einer 10%ig. Na-Wolframatlg. mit $\frac{2}{3}$ -n. H_2SO_4 versetzt. Den sorgfältig von Plasma befreiten Blutkörperchen entnimmt man mit der Pipette ein bestimmtes Vol., laugt es mit 5 Vol. W. aus und versetzt mit 2 Vol. der Wolframatlg. und der H_2SO_4 . Einer Tabelle entnehmen wir folgende Daten für Blutkörperchen, wie Plasma.

Vf. meint, man könnte für den *Ambradschen Koeffizienten* zu konstanteren Werten gelangen, wenn man die Best. nicht aus dem ganzen Blute, sondern aus dem Plasma vornehmen würde. In Widerspruch mit den Angaben von BERNSTEIN und GRIESBACH (Biochem. Ztschr. 101. 184; C. 1920. I. 544) findet Vf. die Konz. der Harnsäure im Plasma stets höher als in den Blutkörperchen. Kreatin kommt im Plasma nicht vor. Vf. erhielt einen Wert von 0,23 mg, gegen 5,84 mg für Blutkörperchen. Der Zuckerwert war zuweilen etwas höher, zuweilen etwas niedriger für das Plasma als für Blutkörperchen. Chloride betragen für Plasma das Doppelte von dem Wert in den Blutkörperchen. Die Mittelwerte für die Nichtprotein-N-Körper sind:

Bestandteile	Blutkörperchen	Plasma
Harnstoff N	17,10	19,30
Harnsäure-N	0,64	1,31
Gesamtkreatinin-N	3,10	0,55
Aminosäuren-N	9,47	5,52
Gesamt-Nichtprotein-N (berechnet)	30,31	26,68
Gesamt-Nichtprotein-N (bestimmt)	49,3	28,8
Unbestimmter N	19,0	2,1

Nach obigem gehört der nichtbestimmbare N fast ausschließlich zu den Blutkörperchen. Vf. glaubt, daß er auf Rechnung der Peptide und Peptone in den Blutkörperchen kommt. (Journ. Biol. Chem. 51. 21—31. März 1922. [29/7. 1921.] Peking, Union Med. College.) LEWIN.

Einar Nystén, *Über den Blutzuckergehalt bei Säuglingen*. Der Blutzuckergehalt beträgt bei gesunden Säuglingen 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. nach der letzten Mahlzeit (Frauenmilch) 0,085—0,125, im Mittel 0,107%. In den ersten 5 Lebenstagen liegt der Durchschnitt etwas tiefer, etwa 0,100, für das übrige Säuglingsalter bei 0,123%. Im ganzen sind alle Zahlen unverkennbar höher als beim Erwachsenen, bei dem der Durchschnitt bei 0,09% liegt. 1 Stde. nach der letzten Mahlzeit ist eine deutliche alimentäre Hyperglykämie vorhanden, die 2 Stdn. später abgeklungen ist. Bei schwerer Dyspepsie ist der Blutzuckergehalt in mäßigem Umfange — auf etwa 0,14% im Mittel — gesteigert, bei Intoxikation hochgradig, auf bis zu 0,2%. Möglicherweise sind diese starken Hyperglykämien auf Sympathikusreizung zurückzuführen. (Acta pädiatr. 1. 79—98. 1921. Helsingfors, Kinderkrankenh.) SCHMITZ **

J. C. Spence, *Einige Beobachtungen über Zuckertoleranz unter besonderer Berücksichtigung der in verschiedenen Lebensaltern gefundenen Veränderungen.* Im Gegensatz zu der Auffassung früherer Autoren zeigt Vf., daß nach Verabreichung von 50 g Dextrose auch bei Nichtdiabetikern die Blutzuckerkurve nach 1 Stde. noch nicht ihren Ausgangswert wieder erreicht hat: Die Zuckerkurve bei chronischer, interstitieller Nephritis erreicht erst nach 3 Stdn. ihren Ausgangswert u. verläuft ähnlich der eines leichten Diabetes. Häufig ist dagegen bei Nephritis die Kurve n. Hypopituitarismus zeigte gesteigerte Zuckertoleranz und länger anhaltende Hyperglykämie, Akromegalie, eine dem Diabetes ähnliche protrahierte Kurve. Die Blutzuckerkurven Carcinomkranker wiesen zum Teil bereits einen hohen Ausgangswert auf (Hyperglykämie hielt oft 2 Stdn. nach Eingabe der Dextrose noch an), zum Teil waren sie n. Fälle von chronischer Arthritis zeigten verminderte Toleranz und bei der Probe große Ausschläge in der Zuckerkurve. Nach Entfernung des septischen Herdes erhält die Zuckerkurve ihr n. Bild. Vielleicht liegt auch für andere Krankheiten in solchen septischen Herden die Ursache für den abnormen Verlauf der Blutzuckerkurve. Kinder zeigen die gleichen Blutzuckerwerte wie Erwachsene, nur der Nierenschwellenwert liegt niedriger als der der Erwachsenen, den Vf. mit 0,17% ansetzt. Die Zuckertoleranz nimmt von der Kindheit zum Alter fortlaufend ab. Bei Carcinom, vielleicht auch anderen Erkrankungen ist die anhaltendere Hyperglykämie als Altersfolge anzusehen. (Quart. Journ. of med. 14. 314—26. 1921. London. St. Thomas' hosp.; Ber. ges. Physiol. 12. 89—90. Ref. BÜRGER.) SPIEGEL.

Max Bürger und Max Granhan, *Über postoperativen Eiweißzerfall.* I. Bei Prozessen, die mit Gewebeschädigung einhergehen, kommt es zu einer Einschwemmung von Stoffen in die Blutbahn, welche die tryptische Verdauung in vitro hemmen. Ein Analogon zu diesem Vorgange ist das Verh. von Pepton mit Glykokoll im Reagensglase. Wahrscheinlich handelt es sich im Organismus um Hemmungswrkgg. von Abbauprod. und nicht um ein echtes Antiferment. Vf. stellten fest, daß jeder operative Eingriff Vermehrung der antitryptischen Serumstoffe zur Folge hat. Die hierbei wirksamen Substanzen sind zum Teil auch pyrogener Natur. Klinisch äußert sich der Eiweißzerfall in einer proteinogenen Kachexie. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 27. 97—114. 25/3. [3/1.] Kiel, Med. Klin. und Chir. Klin.) LEWIN.

Erich Leschke und Kurt Neufeld, *Untersuchungen über den Blutfarbstoff beim gesunden und blutkranken Menschen.* Vf. haben durch Best. des O₂-Bindungsvermögens und des Fe-Gehaltes in der gleichen Blutprobe festzustellen versucht, ob der Blutfarbstoff Gesunder und Anämischer verschiedenartig beschaffen ist. Die Unters. der gewaschenen plasmafreien Erythrocyten von Fällen pernicioöser Anämie, sekundärer Anämie, Polycythämie, hämolytischem Ikterus, sowie von Gesunden ergab keinerlei Unterschied. In allen Fällen kamen mit weitgehender Genauigkeit 2 Atome O auf 1 Atom Fe, durchschnittlich 0,405 ccm O₂ auf 1 mg Fe, 1,35 ccm O₂ und 3,3 mg Fe auf 1 g Hämoglobin, was mit den theoretischen Werten nahezu übereinstimmt. Die braune Farbe des Gesamtblutes bei der pernicioösen Anämie beruht demnach nicht auf einer Abartung des Hämoglobins, sondern wahrscheinlich ebenso wie die dunkelgelbe bis bräunlichgelbe Farbe des Serums auf der Ggw. von Abbauprod. des Blutfarbstoffes (Methämoglobin, Hämatin, vor allem aber Bilirubin). Der hohe Bilirubingehalt des Blutes bei der pernicioösen Anämie und beim hämolytischen Ikterus läßt sich nicht nur durch die indirekte Diazork. nach HIJMANS VAN DEN BERH erkennen, sondern auch durch die starke O₂-Zehrung des blutkörperchen- und plättchenfreien Serums und Plasmas. (Klin. Wchschr. 1. 849—50. 22/4. Berlin, II. med. Univ.-Klin. d. Charité.) BORINSKI.

Augustus B. Wadsworth und E. N. Hoppe, *Die Wirkung von Bakterien-*

kulturprodukten auf die Phagocytose. Alte Bouillonkulturen verschiedenartiger pathogener und saprophytischer Keime setzen die Freßtätigkeit von Leukocyten in vitro stark herab; junge Kulturen sind weniger wirksam. Auch Toxinbouillon (Diphtherie, Tetanus, Botulismus) wirkt in gleicher Weise. Antitoxisches Serum hebt die Wrkg. nicht auf, Licht u. hohe Temp. sind ohne Einfluß auf die phagocytosehemmenden Substanzen, die mit den Toxinen nichts zu tun haben. Veränderungen des Nährbodens sind ohne Belang. Nur Verdauung durch proteolytische Enzyme schwächt oder vernichtet sie. Die Substanzen binden sich an die Leukocyten und können aus diesen durch Waschen mit Salzlg. wiedergewonnen werden. Die so entgifteten Leukocyten haben wieder phagocytäre Kraft. (Journ. of immunol. 6. 399—411. 1921. Albany, New York state dep of health.) SELIGMANN.**

P. Lecomte du Noüy, Über die spontane Abnahme der Oberflächenspannung des Serums. Ein bisher nicht beachtetes Phänomen wurde vom Vf. auf Grund von Unterss. mit einem geeigneten App. (vgl. Journ. Gen. Physiol. 1. 521) zur Messung der Oberflächenspannung festgestellt, nämlich die spontane Abnahme der Oberflächenspannung. Das Prinzip dieses App. beruht auf der Adhäsion eines Platinringes an der Oberfläche der Fl. und Messung des zur Abtrennung des Ringes von der Oberfläche nötigen Zuges. Innerhalb 2 Minuten zeigte die Senkung der Oberflächenspannung eine Senkungsamplitude von 2 Dynen. Nach 20 Minuten wurden Amplituden von 5,6 Dyn. erreicht. Man könnte einwenden, daß Temp. und Verdunstung ein ursächliches Moment für die Erscheinung abgeben. Aber gerade bei Abnahme der Temp. mit der zu erwartenden Zunahme der Oberflächenspannung tritt das Gegenteil ein. Von den zur Erklärung des Phänomens möglichen Hypothesen nimmt Vf. die an, daß an der Oberfläche molekulare Veränderungen stattfinden, bei denen Substanzen gebildet werden, die auf die Oberflächenspannung einen Einfluß haben. Das Verhältnis der Konz. zwischen der Oberflächen- und der Tiefenschicht muß eine Änderung erfahren. Innerhalb 20 Minuten wird ein Gleichgewicht erreicht, etwa bei 53—56 Dyn. Schütteln verhindert den Vorgang. Die Adsorption der die Oberflächenspannung herabsetzenden Substanzen an die Oberfläche erklärt Vf. nach der Theorie von GIBBS und THOMSON. Davon ausgehend findet er einen rechnerischen Ausdruck für das hier dargestellte Phänomen in der Exponentialformel $\gamma = \gamma_0 e^{-kt^{1/2}}$, wobei γ = Oberflächenspannung bei der Zeit t , γ_0 = Oberflächenspannung zu Beginn des Vers. Diese Formel läßt sich ganz allgemein anwenden, wenn man für t die Konz. C einsetzt. Es zeigt sich dann, daß die Abnahme der Oberflächenspannung eine Funktion der Konz. darstellt. Durch anhaltendes Erhitzen auf 55° wird das Phänomen gehemmt. Erfolgt ein Nd. im Serum, so hat die unterste Schicht der Fl. die höchste Oberflächenspannung. Beim Umrühren steigt die Oberflächenspannung jedesmal ein wenig. Umgekehrt ist es bei der oberen klaren Schicht. (Journ. exp. Med. 35. 575—97. 1/4. 1922. [6/12. 1921.] ROCKEFELLES-Inst. f. Med. Research.) LEWIN.

Ushinosuke Kiyotaki, Nephelometrische Studien über den Einfluß der Temperaturerhöhung auf Serum und Plasma. Serum und Plasma erfahren durch Änderungen der Temp. Abweichungen in der Dispersität, die mittels des KLEINMANNschen Nephelometers nachzuweisen sind. Bereits vor den Temp., die das Serum inaktivieren, bezw. zum Gerinnen bringen (56—63°), machen sich Trübungen bemerkbar. Schon bei Fiebertemp. sind Dispersitätsänderungen wahrnehmbar. Mit der Zeitdauer des Erwärmens nimmt die Trübung zu. Beim Plasma ist die Trübungsgeschwindigkeit viel höher in der Nähe der Gerinnungstemp. als beim Serum. Die Dispersitätsänderung hat keine Beziehung zum Komplement des Serums. Ultramikr. ist kein Unterschied zwischen erwärmtem und frischem Serum nachzuweisen. Die Trübung des Serums verschwindet auf Zusatz von physiologischer NaCl Lsg.

(Biochem. Ztschr. 128. 354—71. 28/3. 1922. [15/12. 1921.] Frankfurt a. M., Inst. f. Kolloidforschung.) LEWIN.

Franz Kisch, *Eiweißkonzentration und Chlornatrium-Absorptionsvermögen des Bluterserums Ödematöser*. Bei Nephrose (und auch bei Amyloidose) ist der Gehalt des Bluterserums an Eiweiß anormal tief, beim Myxödem dagegen abnorm hoch. Bei kardialen und nephritischen Ödemen weist der Gehalt des Serums an Eiweiß zwar differente, doch innerhalb n. Grenzen befindliche Werte auf, welche bei Nephrosklerosen an der oberen Grenze liegen. Der NaCl-Gehalt des Serums schwankt bei den verschiedenen mit Ödemb. einhergehenden Krankheitszuständen innerhalb weiter Grenzen. Zusammenhänge zwischen NaCl-Gehalt und Intensität des Ödems oder dem Grade der Harn-eiweißausscheidung konnten nicht festgestellt werden. Die Fähigkeit des Serums, im Überschuß zugeführtes NaCl teilweise zu absorbieren, ist in allen Krankheitszuständen mit intensiver Ödemb. herabgesetzt, nur bei Nephrosklerosen und beim Myxödem finden sich der Norm annähernd gleiche Absorptionswerte. (Klin. Wechschr. 1. 848. 22/4. Wien, I. Med. Univ.-Klin.) BORINSKI.

H. R. O'Brien und W. L. Parker, *Die Löslichkeit von Kohlenstoffmonoxyd in Serum und Plasma*. CO ist in Rinder-, Schaf- und menschlichem Serum und in Rinderplasma in praktisch gleicher Menge l. 1 ccm Rinderserum löst von 100%ig. CO bei 15° 0,02 ccm, bei 20° 0,018 ccm, bei 25° 0,016 ccm, bei 30° 0,0145 ccm, bei 37° 0,129 ccm. Läßt man Mischungen von 1—10%ig. CO in Luft auf die Sera oder das Plasma einwirken, so ist die gel. Menge CO so gering, daß sie noch innerhalb der Fehlergrenze liegt. Die Bestst. wurden mit dem App. von VAN SLYKE durchgeführt, das CO durch ammoniakalische CuCl-Lsg. absorbiert. Verss. über die Löslichkeit von CO in dest. W. bestätigen die von WINKLER angegebenen Zahlen. (Journ. Biol. Chem. 50. 289—300. Januar 1922. [12/11. 1921.] Pittsburgh, Bureau of Mines.) SCHMIDT.

F. S. Hammett und Ida Teller, *Schwankungen des spezifischen Brechungsvermögens des Bluterserums der Albinoratte mit der Temperatur*. Bestimmt man das Brechungsvermögen des Bluterserums bei steigender Temp., so entspricht die von den einzelnen Werten beschriebene Kurve bis 29° der des Brechungsvermögens von W., sodaß sie wohl von dem W. des Plasmas bedingt ist. Wodurch bei weiterer Temperatursteigerung die Abweichung bedingt ist, läßt sich nur schwer feststellen, vielleicht durch Änderungen des Stoffwechsels entsprechend der Geschlechtsreife. Jedenfalls sind Körpergewicht und -größe, Alter und Verdauung ohne Einfluß. Für die Temp. von 17,5—35° geben Vf. die Korrekturen an, die man benutzen muß, um das Brechungsvermögen bei 20° auszurechnen. (Journ. Biol. Chem. 50. 47—54. Januar 1922. [3/11. 1921.] Philadelphia, Wistar Inst. of Anat. and Biol.) SCHM.

J. Bronfenbrenner und M. J. Schlesinger, *Weitere Untersuchungen über die Natur des Botulinustoxins*. (Vgl. Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 304; C. 1922. I. 715.) Zusatz von Säure schädigt das Botulinustoxin nicht, verstärkt vielmehr seine Giftwrkg. ohne Änderung der typischen Toxineigenschaften. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 1—2. 1921. Boston, Harvard med. school; Ber. ges. Physiol. 12. 152. Ref. v. GUTFELD.) SPIEGEL.

Sanford B. Hooker und Lillian M. Anderson, *Die spezifisch-antigenen Eigenschaften der vier Gruppen menschlicher Erythrocyten*. Vf. treten für die LANDSTEINERSche Theorie der Blutgruppenverteilung ein. Die Annahme von Untergruppen ist bisher nicht sicher begründet. Durch Injektion mit verschiedenen menschlichen Blutzellgruppen konnten bei einer Reihe von Kaninchen (bei anderen nicht) gruppenspezifische Agglutinine hervorgerufen werden, gleichzeitig Hämolytine und komplementbindende Antikörper. (Journ. of immunol. 6. 419—44. 1921. Boston, EVANS Mem.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 142—43. Ref. SELIGMANN.) SF.

Theo. C. Burnett und **Carl L. A. Schmidt**, *Immunologische Versuche mit Katalase*. Lsgg. von aus wss. Kalbs- und Rindsleberextrakt durch Fällung mit Aceton hergestellten Katalasepräparaten erzeugten, intravenös oder intraperitoneal injiziert, bei Kaninchen Sera, die mit jenen Lsgg. spezifische Ndd. gaben, ohne daß die katalytische Wirksamkeit des Gesamtgemisches abnahm. Wohl aber zeigten die überstehenden Fil. oft völlige Einbuße der Katalasewrkg., während bei B. anderer Eiweißndd. (durch Menschenserum und präzipitierendes Antimenschenserum) keine solche eintrat. Wahrscheinlich wirken nur die Leberproteine antigen, ist aber die Katalase mit ihnen irgendwie verkettet. (Journ. of immunol. 6. 255—62. 1921. Berkeley, Univ. of California; Ber. ges. Physiol. 12. 145. Ref. DOERR.) SP.

Carl L. A. Schmidt, *Immunologische Versuche mit denaturierten und unlöslichen Eiweißstoffen*. (Vgl. Journ. of immunol. 5. 269; C. 1921. I. 341.) Die folgenden Prozesse änderten die antigenen Eigenschaften von *Eieralbumin* bzgl. Komplementbindung nicht: 1. Erhitzen in trockenem Zustande auf 110° 1 Stde. — 2. Erhitzen der Lsg. auf 100° bei $p_H = 7,1$ 15 Minuten (Opalescenz, keine Koagulation). — 3. Kochen während 15 Minuten (Koagulation). (Journ. of immunol. 6. 281—87. 1921. Berkeley, Univ. of California; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 145. Ref. DOERR.) SPIEGEL.

S. Kanai, *Immunisierung von Kaninchen gegen Dysenterie durch orale und subcutane Methoden*. Lebende oder tote Dysenteriebacillen sind, oral beigebracht, bei Kaninchen ohne nennenswerte Wrkg. gegen folgende intravenöse Infektion. Erheblich besser wirkte subcutane Behandlung mit abgetöteter, carbolisierter Vaccine. (Brit. Journ. of exp. pathol. 2. 256—65. 1921. London, LISTER Inst.; Ber. ges. Physiol. 12. 145. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Kurt Meyer, Nachtrag zu meiner Arbeit: *Zur Kenntnis des heterogenetischen Hammelblutantigens*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 122. 225; C. 1922. I. 71.) Berichtigung einer in der früheren Abhandlung bzgl. der Ergebnisse von SORDELLI und FISCHER enthaltenen Angabe. (Biochem. Ztschr. 129. 187. 19/4. [30/1.]) SPIEGEL

Kurt Meyer, *Über die Beziehungen des heterogenetischen Hammelblutantigens zu anderen lipoiden Antigenen*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 122. 225; C. 1922. I. 71.) Mit Rücksicht auf die Möglichkeit der Identität des weitverbreiteten heterogenetischen Antigens mit den aus Bandwürmern und Tuberkelbacillen isolierten antigenen Lipoiden wurden die Cephalinfraktionen dieser Lipoiden mit derjenigen aus Pferdeneriere bzgl. der antigenen Eigenschaften verglichen mit dem Ergebnis, daß jedem dieser Antigene streng spezifische Eigenschaften zukommen. (Biochem. Ztschr. 129. 188—89. 19/4. [30/1.] Berlin, RUDOLF VIRCHOW-Krankenb.) SPIEGEL.

A. Boquet und **L. Nègre**, *Über die antigenen Eigenschaften von Methylextrakten des Tuberkelbacillus in vivo*. (Vgl. Ann. Inst. Pasteur 35. 300; C. 1921. IV. 494.) Mit Aceton vorbehandelte Methylextrakte von Tuberkelbacillen erzeugen im n. wie im tuberkulösen Kaninchen reichlich spezifische Antikörper. Da sich im Methylalkohol nur die Lipoidfraktion (Phosphatide) der Tuberkelbacillen gel. findet, kann man aus den Vers. schließen, daß die Lipoiden denselben Antigencharakter aufweisen wie die Proteinsubstanzen. (C. r. soc. de biologie 86. 581—82. 18/3*. Paris, Inst. PASTEUR.) LEWIN.

S. Masaki, *Sensibilisierte lebende Anticholera vaccine*. Die Sensibilisierung des Cholera vibrio schwächt seine Vitalität ab. Je länger Anticholeraserum mit dem Vibrio in Berührung bleibt, desto mehr sinkt die Virulenz. Mittels der abgeschwächten lebenden Vaccine läßt sich eine sichere Immunität erzielen. (Ann. Inst. Pasteur 36. 273—80. März, Lab. BESREDKA.) LEWIN.

James L. Gamble, *Kohlensäure und Dicarbonat im Harn*. Freie CO_2 ist konstant im Harn vorhanden. Der Dicarbonatgehalt des Harns und die gesamte CO_2 stehen im umgekehrten Verhältnis zum p_H . Die Ausscheidung von CO_2 durch den

Harn wird durch die CO_2 -Spannung des Blutplasmas bestimmt. Der annähernd konstante CO_2 -Gehalt des Harns verhindert das Entstehen einer alkal. Rk. bei einer Steigerung der Basenausscheidung. Die Rk. des Harns von $\text{pH} = 7,0$ ist viel mehr eine Funktion des CO_2 -Dicarbonatverhältnisses als der Phosphate. Die Rk. des entleerten Harns kann daher schnell alkal. werden wegen des leicht erfolgenden Verlustes an CO_2 . (Journ. Biol. Chem. 51. 295—310. März. [3/1.]. Baltimore, JOHNS HOPKINS UNIV.) LEWIN.

P. György und Th. Stenström, *Über Ureaseausscheidung im Urin eines Säuglings*. In dem mäßig sauren Harn konnten Vff. mit Sicherheit ein uricolytisches Ferment nachweisen. Im Blutserum war Urease nicht nachzuweisen. (Biochem. Ztschr. 128. 407—8. 28/3. 1922. [22/12. 1921.] Heidelberg, Kinderklin.) LEWIN.

W. Stepp und R. Feulgen, *Acetaldehyd ein Bestandteil des normalen Harns*. Der im Diabetikerharn von STEPP u. FEULGEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 301; C. 1921. III. 1302) aufgefundene Acetaldehyd kann mit der Methode von STEPP u. FRICKE (Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 293; C. 1922. II. 237) in sehr geringer Menge — ca. 0,3 mg pro Liter — auch im n. Harn nachgewiesen werden, wenn davon größere Mengen verarbeitet werden, u. zwar auch im Harn, der sofort nach der Entnahme destilliert wurde. (Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 72—75. 14/3. 1922. [22/12. 1921.] Gießen, Med. Klin. u. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

A. Géronne, *Zur Pathogenese einiger Formen des Ikterus*. (Ein Beitrag zur Frage des Leucins und Tyrosins). Bericht über Fälle von katarrhalischem Ikterus. Bei einem größeren Prozentsatz derselben, vor allem auch bei Fällen von Ikterus im Sekundärstadium der Lues, konnte Leucin und Tyrosin im Urin nachgewiesen werden. (Klin. Wchschr. 1. 828—32. 22/4. Wiesbaden.) BORINSKI.

B. Ottenstein, *Über Harnkolloide und ihre Bestimmung nach der Goldzahlmethode*. Die Goldzahl beträgt für n. Harn 3,5—7,0 mg. Diese Werte sind unabhängig von Konz. und Rk. des Harns. Eine Senkung zeigte die Goldzahl bei Tuberkulose, in anderen pathologischen Fällen war sie verschieden. (Biochem. Ztschr. 128. 382—89. 28/3. 1922. [19/12. 1921.] Stuttgart, Bürgerhosp.) LEWIN.

Hannah Felsher, *Kurve der Zuckerausscheidung im schweren Diabetes*. Vff. kann auf Grund ihrer Beobachtungen bestätigen, daß bei schweren Diabetikern, die zuckerfrei eingestellt sind, kleine Zugaben von Kohlenhydraten die Zuckerausscheidung wenig oder sogar gar nicht vermehren. Überschreitet man aber die sogenannte Toleranzgrenze, so erfolgt sprunghafte Steigerung der Glucoseabsonderung, die in gar keinem Verhältnis zur Aufnahme stehen kann. (Journ. Biol. Chem. 50. 121—29. Januar 1922. [13/9. 1921.] Chicago, RUSH Med. College.) SCHMIDT.

Robert Fricke, *Eine Untersuchung über das Vorkommen von Brenztraubensäure in normalem und Diabetikerharn*. Verss. aus n. u. aus Diabetikerharn Brenztraubensäure als Phenylhydrazid zu isolieren, blieben erfolglos. Die Anwesenheit größerer Mengen dieser mutmaßlichen Vorstufe des von STEPP u. FEULGEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 301; C. 1921. III. 1302) im Diabetikerharn entdeckten Acetaldehyds ist daher unwahrscheinlich. (Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 39—45. 14/3. 1922. [29/11. 1921.] Gießen, Med. Klin.) GUGGENHEIM.

G. H. A. Clowes und E. Bachman, *Über eine flüchtige spermaanregende Substanz, aus Meerestiereiern stammend*. LOEB und FUCHS haben gefunden, daß Seeigeleier, in W. gebracht, eine Substanz absondern, die die Bewegung der Spermatozoen anregt, nach LILIE u. GLASER auch Sperma agglutiniert. Diese Substanz ist nicht artspezifisch, sondern wird auch von Seestern- und Wurmeiern abgesondert. Setzt man sie bewegungslosen oder abgeschwächten Spermatozoen zu, so befruchtet das Sperma Seeigeleier viel leichter. Ähnlich wirken Propyl-, Allyl- und Cinnamylalkohol. Die wirksame Substanz wird durch Oxydationsmittel schnell zerstört. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 120—21. 1921. Woods Hole [Indiana-

polis], Lab. von ELI LILLY & Co.; Marine biol. Lab.; Ber. ges. Physiol. 12. 29. Ref. LEVY.)

SPIEGEL.

Ernst Leupold, *Cholesterinstoffwechsel und Spermio-genese*. Bericht über Unterss., aus denen eine Funktion der Nebennieren für den geregelten Ablauf der Spermio-genese durch Beeinflussung des Gehaltes an Cholesterin und Cholesterinestern in den Hoden gefolgert wird. (Beitr. z. pathol. Anat. u. z. allg. Pathol. 69. 305—41. 1921. Würzburg, Pathol. Inst. d. Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 129—30. Ref. NEUBAUER.)

SPIEGEL.

Gladys Annie Hartwell, *Mamma-Sekretion. III. 1. Die Qualität und Quantität des Nahrungseiwisses. 2. Die Beziehung des Eiwisses zu anderen Nahrungsbestandteilen*. (II. vgl. Biochemical Journ. 15. 563; C. 1922. I. 367.) Die früheren Angaben über die Schädlichkeit von Eiweißüberschuß in der mütterlichen Nahrung für die saugenden Jungen werden eingehender begründet und erweitert. Die üblen Wrkgg. können völlig verhindert werden, wenn der mütterlichen Nahrung 100 ccm Vollmilch zugesetzt werden, im Falle von Caseinogen und Edestin auch durch 100 ccm Molken. Bei diesen Eiweißstoffen und bei Eiereiweiß vermag ferner Zugabe von Ca-Lactat die Lebensdauer der Jungen zu verlängern, bei jenen auch von Milchasche, doch bleiben die Krankheitserscheinungen gleich schwer. Zugabe von Butter und Lactose bedingt keine Veränderung, große Mengen Hefeextract (Marmite) in der mütterlichen Nahrung vermögen bei Caseinogen und Edestin alle Krankheitssymptome zu verhindern, nicht so vollständig bei Eiereiweiß. (Biochemical Journ. 16. 78—105. 1922. [21/12. 1921.] London-Kensington, King's College for Women.)

SPIEGEL.

Grete Egerer-Seham und C. E. Nixon, *Vergleichende Studien in der Chemie des Blutes und der Cerebrospinalflüssigkeit*. Der Zuckergehalt der Cerebrospinalfl., bei Normalen 0,045—0,095, durchschnittlich 0,069%, bleibt annähernd so bei cerebrospinaler Syphilis, Tabes dorsalis, Syphilis, Hemiplegie, multipler Sklerose, Neurasthenie, Hirntumoren u. Atherosklerose, zeigt leichte Zunahmen bei Dementia paralytica u. Hysterie, Abnahme bei Meningitisformen. Bei Diabetikern schwankt er im allgemeinen mit dem des Blutes. *Kreatinin* findet sich in einer Menge von 0,45—2,20 mg:100 ccm, unabhängiger von dem gleichzeitigen Gehalt des Blutes als der Zucker; in pathologischen Fällen finden keine Abweichungen statt, die eine klinische Anwendung ermöglichen. — Der mittlere *Harnstoffgehalt* des Liquors liegt bei 9,87 mg/100 ccm bei Lues cerebrospinalis beobachtet man leichte Steigerung. Das Verhältnis zum Harnstoffgehalt des Blutes ist ungefähr 62:100 und steigert sich bei mit Einschmelzung verbundenen Erkrankungen. — Die *CO₂-bindende Kraft* ist etwas geringer als die des Blutes, in der Acidose eher etwas höher. Es ist nicht klar, ob hier ein das Nervensystem schützender Mechanismus zutage tritt. — *Lipase* fand sich nur in 2 von 26 Fällen, die *diastatische Kraft* betrug etwa 1/3 von der des Blutes, *Trypsin* war nicht vorhanden. D. im Mittel 1,0086. (Arch. of internal med. 28. 561—85. 1921; Ber. ges. Physiol. 12. 103. Ref. SCHMITZ.) Sp.

6. Agrilkulturchemie.

Elias Melin, *Ultramikroskopische Mikroben im Waldboden*. Es handelt sich um eine vorläufige Mitteilung, aus der hervorgeht, daß verschiedene in dem Humus des Grunewalds vorkommende Bakterien durch DE HAËNS Membranfilter größerer Porenweite passieren. Humusextrakt, durch Filter mittlerer Porenweite gezogen, scheint steril zu sein, verflüssigt aber beigemischte Gelatine. Die Verflüssigung geht viel schneller vor sich, wenn der Auszug vor dem Filtrieren im Vakuum konz. wird. Durch Filter geringerer Porenweite hindurchgegangener Humusextrakt verflüssigt Gelatine nicht. Vf. nimmt an, daß es sich um Mikroben handelt, die Filter mittlerer Porenweite passieren, von Filtern geringerer Porenweite aber

zurückgehalten werden. Diese Mikroben scheiden proteolytische Fermente aus, die Gelatine verflüssigen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 40. 21—25. 23/2. 1922. [30/9. 1921].)

RAMMSTEDT.

R. S. Cunliffe, *Zuckerrohrböden und Zuchtfragen*. Vf. betrachtet die verschiedenen Böden, die für den Zuckerrohranbau zur Verfügung stehen u. die je nach ihrer Beschaffenheit verschiedener Aufbereitung dafür bedürfen, sowie die Herrichtung des Landes für das Pflanzen des Rohres. In Gegenden, wo für den Zuckerrohranbau kein jungfrülicher ehemaliger Waldboden mehr zur Verfügung steht, wird die Frage des Fruchtwechsels mehr u. mehr brennend. (Sugar 24. 208 bis 210. April.)

RÜHLE.

A. Herzfeld, *Zur Standweitenfrage der Zuckerrüben*. Bericht über die einschlägigen Arbeiten. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1922. 141—59. März.) RÜHLE.

H. A. Noyes, *Die Zusammensetzung als Grundlage für die Beurteilung des Wasserverbrauches der Pflanzen*. Feldvers. bei gleicher Düngung mit Schafdüngung zu unfruchtbaren, mittleren und fruchtbaren Böden ergeben, daß durch die Düngung der Wasserverbrauch für die Produktion von Getreide je nach dem Boden bezw. um 42,6, 25,4 und 10,5% vermindert wurde. In bezug auf die Trockensubstanz betrug diese Verminderung bezw. 28,9, 17,1 und 8,1%. Der relative Wasserverbrauch nahm daher um so mehr ab, je größer der wachstumsfördernde Einfluß des Düngers war. Auch Gewächshauskulturverss. mit spanischem Pfeffer führten zu dem gleichem Ergebnis. Der N-Gehalt dieser Pflanzen war um so größer, je weniger W. zur Produktion der Pflanzen verbraucht wurde, und stand in direkter Beziehung zu den Aschengehalten derselben. Allgemein war der Wasserverbrauch der Pflanze bezogen auf die Einheit der Pflanzenmasse um so geringer, je größere Ernten erzielt wurden. Verss. mit Kopfsalat ergaben, daß bei sehr starker Düngung mit gut verrottetem Pferdemist in Verb. mit künstlichem N-P₂O₅- und K-Düngern die für die Einheit des Frischgewichtes der Pflanzen verbrauchte Wassermenge auf die Hälfte vermindert worden war, obgleich die Ernte gegenüber ungedüngt das Vierfache betrug. Auch hier wurden die gleichen Beziehungen zwischen den N-, P₂O₅- und Ca-Gehalten wie bei den vorhergehenden Verss. gefunden. Vf. glaubt daher, daß die alte Behauptung, daß Düngung des Bodens „den Boden ausbrennt“, nicht zutreffend ist. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 227—28. März 1922. [6/9.* 1921.] Pittsburg [Pennsylvania], Mellons Inst. of Ind. Reseach.)

BERJU.

H. E. Wiedemann, *Hochgradige Magnesium- bzw. Calciumkalke*. Vergleichende Unterss. über die Wrkg. äquivalenter Mengen obiger Kalke in gebrannten Zustände und als Hydrate. Unter Fortlassung des Stalldüngers wurde eine solch reichliche Grunddüngung mit künstlichen Düngemitteln gegeben, daß die angewandten Kalkdünger als Pflanzennährstoffe nicht in Frage kamen. Das Verhältnis der durch CO₂-haltiges W. extrahierten MgO- und CaO-Mengen war etwa 1:7 in den Parzellen, welche Ca-Kalke, und 1:1,7 in denjenigen, welche Mg-Kalke erhalten hatten. Die Erträge waren in beiden Fällen gleich befriedigend. In den ungekalkten Parzellen war obiges Verhältnis 1:2,2. In getrockneter Endivie war das Verhältnis der MgO- und CaO-Gehalte bezw. 1:1,1 und 1,5 bei Anwendung von Mg(OH)₂ und Kalkstein und bezw. 1:2,2, 3,0 und 2,8 bei Ca(OH)₂, Kalkstein und ohne Kalk. Die Reaktionsgeschwindigkeit der angewendeten Kalke war in abnehmender Folge = Hochgradiges Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Ca-Kalkstein, Mg-Kalkstein. Die Bodenproben der nicht gekalkten Parzellen waren im Vergleich zu den gekalkten deutlich sauer, und nur aus den ersteren wurde durch n. Salzsägg. und CO₂-haltiges W. Al gel. Gewisse empfindliche Feldfrüchte zeigten sich der Kalkung gegenüber sehr dankbar. In den günstigsten Fällen wurde häufig eine sechsfache Ertragssteigerung beobachtet, gleichviel in welcher Form die Kalke angewendet

wurden, doch mußten die Kalke fein genug sein, um ein 80-Maschensieb passieren zu können. (Bull. Agric. Exper.-Station of the Rhode State College 186; Amer. Fertilizer 56. 59—60. 8/4.) BERJU.

Rindell, *Neuere Erfahrungen über die Kalkung von Moorkulturen*. Die geringe Wrkg. der Kalkung auf Hoch- und Niedermoor zu Ackerfrüchten wurde auch bei den neueren Unterss. des Vfs. wieder beobachtet. Im Gegensatz hierzu wurden durch 10—30 dz Kalk je ha bei Kleegrasmischungen, sowohl ohne Lehmzufuhr wie aber ganz besonders neben Lehm, sehr bedeutende Mehrerträge erzielt. (Mitt. d. Ver. z. Förd. d. Moorkult. 40. 2 und 20; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 142. Ref. DENSCH.) BERJU.

Brüne, *Die Düngung unserer Moore*. Vf. empfiehlt die Anwendung künstlicher Düngemittel bei der Bewirtschaftung der Hoch- u. Niedermoores. (Mitt. d. Ver. z. Förd. der Moorkult. 1921.* 113. Bremen; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 143. Ref. HUNNIUS.) BERJU.

Kuhnert, *Düngungsversuche mit steigenden Stickstoffgaben*. Als Versuchsboden diente ein schwach amooriger Heidesand. Grunddüngung zu Roggen mit Thomasmehl und Kainit; hierzu ansteigende Mengen von Chilisalpeter. Die Ernteergebnisse werden zahlenmäßig mitgeteilt. Düngungsverss. zu Kartoffeln, bei denen neben Stallmist als Grunddüngung Thomasmehl u. 40%ig. Kalisalz gegeben wurde, erbrachten bei einer Vergleichsdüngung mit Chilisalpeter gegenüber der nur mit Stallmist gedüngten Parzelle den steigenden Düngergaben entsprechend Mehrerträge. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 122—24. Blankenese.) BERJU.

Alfred Gehring, *Über die Düngewirkung der Phosphorsäure auf Braunschweiger Böden*. Vf. teilt die Ergebnisse von Düngungsverss. zur Ermittlung des Phosphorsäurebedürfnisses Braunschweiger Böden mit, deren P_2O_5 -Gehalte zwischen 0,038 und 0,147% schwankten. Von 34 in den letzten Jahren in Braunschweig ausgeführten P_2O_5 -Verss. waren nur 4 ohne Erfolg geblieben. Dieses Ergebnis weist darauf hin, daß jedenfalls für Braunschweiger Böden auf eine gute Nachwrkg. der starken P_2O_5 -Düngung vor dem Kriege nicht zu rechnen ist. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 125—31. Braunschweig, Versuchsstat.) BERJU.

B. Tacke, *Über die Wirkung verschiedener Kalisalze (40% Kalisalz, Kainit, schwefelsaure Kalimagnesia) zu Halm- und Hackfrüchten*. Die Verss. wurden auf Hochmoorboden in den Jahren 1911—1921 einschließlich durchgeführt und gleichzeitig die Wrkg. verschiedener starker Kalkungen in Verb. mit der verschiedenen Kalidüngemittel untersucht. Es wurde gefunden, daß die schwefelsaure Kalimagnesia im Vergleich zu anderen K-Düngemitteln eine besonders günstige Wrkg. auf den Ertrag der Kartoffeln an Knollen und Stärke ausübt. Bei Getreide bleibt bei dauernder Verwendung die schwefelsaure Kalimagnesia hinter 40%ig. bzw. 50%ig. Düngesalz und Kainit in ihrer Leistung zurück. Ein Einfluß stärkerer oder schwächerer Kalkzufuhren auf den Gehalt der Erträge an K etwa im Sinne des Kalk-Kaligesetzes von EHRENBERG ist nicht festzustellen gewesen. Stärkere Kalkzufuhren als 20 dz CaO pro ha in irgendwelcher Form (CaO, Mergel) hat sich auf die Dauer zu Halm- u. Hackfrucht als schädlich erwiesen, um so mehr, je stärker die Kalkung war. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 97—111. Bremen, Moorvers.-Stat.) BERJU.

Raebiger und Bahr, *Berichtigung der in dem Artikel von Dr. Willführ und Dr. Wendtland enthaltenen Angaben über auf Ratinkulturen zurückzuführende Massenerkrankungen*. (Vgl. Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 94. 192; C. 1922. I. 519.) Polemik. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 32. 149—50. 15/3. Halle a. S. Kopenhagen.) BORINSKI.