

Chemisches Zentralblatt.

1922 Band III.

Nr. 2.
(Wiss. Tell.)

12. Juli.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Etienne Boismenu, Henri Lajoux. Nachruf. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 25. 125—27. 1/2) MANZ.

A. Loewy, *Dem Andenken an Nathan Zuntz*. Vortrag über das Lebenswerk von ZUNTZ und seinen Einfluß auf die verschiedenen Gebiete der Physiologie. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 1—19. 24/3. 1922. [24/11.* 1921.] Berlin.) ARON.

Adolphe Lepape, *Die Diskontinuität und die Einheitlichkeit der Materie*. Vortrag. Im ersten Teil behandelt Vf. die experimentellen Beweise für die Atomistik, im zweiten die Zus. der Atome aus Kernen und Elektronen. Besonderen Wert legt er auf die Leere des Atoms von Materie, d. h. auf die Tatsache, daß Kerne und Elektronen nur einen sehr geringen Teil, des Atomraums ausfüllen. Andererseits legt er Wert auf die Einheitlichkeit der Materie, als deren letzte Bestandteile nur Elektronen u. H-Kerne erscheinen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 32. 1—94. Januar 1922. [16/4. 23/4. 1921.] Collège de France.) BYK.

Ellwood Hendrick, *Atome und Isotopen*. Eine gemeinverständliche Schilderung der neuen Lehre über Atomstruktur und die Arbeiten von ASTON. (Chem. Metallurg. Engineering 26. 583—87. 29/3.) R. J. MEYER.

Robert N. Pease, *Die Größe der Atome in Krystallen*. Nach der Unters. über Molekularvolumina (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 991; C. 1922. I. 232) wendet sich Vf. der Frage nach den Abständen der Atome im Gitter derjenigen Substanzen zu, welche wie der *Diamant* kristallisieren. Das sind Si, Sn, ZnS, AgJ, Carborund und CuX (X = Halogen). Diamant, Si und Sn haben 4 Valenzelektronen für den Gitteraufbau zur Verfügung, was die Struktur erklärlich macht. Es läßt sich bei den Salzen zeigen, daß auch für sie ähnliche Überlegungen gelten. Bei diesen Modellen ist das C-Atom vom Neontypus, Si, Se und Cl sind vom Ar-Typus usw. Wie früher (l. c.) gezeigt wurde, läßt sich aus der Kenntnis der Radien dieser Typen der Abstand der Atome im Krystallgitter berechnen. Hierbei kommt man zu Werten, welche in sehr guter Übereinstimmung mit den von W. L. BRAGG auf röntgenographischem Weg erhaltenen stehen. Diese hier angewendete Methode steht in naher Beziehung zu dem Vorgehen von W. L. BRAGG (Philos. Magazine [6.] 40. 169; C. 1920. III. 805), der das Krystallgitter als aus enggepackten Kugeln bestehend dargestellt und gezeigt hat, daß es möglich ist, den Kugelradien für die einzelnen Atome einen für alle Gitter konstant bleibenden Wert zu geben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 769—74. April. [1/2.] Princeton [N. J.]) MARK.

Bergen Davis, *Ionisations- und Resonanzpotentiale und die Größe des Atoms*. EVE (Nature 107. 552; C. 1922. I. 1157) hatte eine Beziehung zwischen Ionisationspotential und Atomradius aufgestellt, indem er diesen durch den äußersten Elektronenring gegeben ansieht. Vf. nimmt nun an, daß der Atomradius durch die dem Resonanzpotential entsprechende Entfernung vom Atommittelpunkt gegeben ist. Er gelangt so zu einer Beziehung zwischen Ionisations-, Resonanzpotential und Atomvolumen und zeigt, daß diese besser erfüllt ist, als die von EVE aufgestellte. (Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 61—63. April [28/2.] Columbia, Univ.) SIMON.

A. Reiss, *Zur Kenntnis der Krystallgitter*. (Ztschr. f. Physik 1. 204—220. 2. 57—59. — C. 1921. III. 979.) PFLÜCKE.

Irving Langmuir, *Kräfte innerhalb eines statischen Atomes*. Abgesehen von den COULOMB'schen Kräften wird vom Vf. zwischen den elementaren Ladungen das Wirken einer „Quantenkraft“ angenommen, welche im Fall des H-Atoms:

$$F_q = \frac{1}{m r^3} \left(\frac{n \hbar}{2 \pi} \right)^2$$

beträgt. So gelingt es hier, dem statischen Atom die BOHR'schen Ergebnisse aufzupropfen. Vf. glaubt, daß ähnliche auch für das He-Atom und das H₂-Molekül gelingen wird. Da die „Quantenkräfte“ im allgemeinen von der Orientierung der Elektronen und ihren gegenseitigen Abständen abhängen müßten, sollen die Quantenbeziehungen ihren Ursprung in der Struktur der Elektronen haben, welche sich ändert, wenn irgendwelche Quantenzahländerungen auftreten. (Physical Review [2] 18. 104.)

A. SMEKAL.*

Irving Langmuir, *Molekularstruktur*. Die Atombaulehre ist bestrebt, alle chemischen und physikalischen Atomeigenschaften auf die Anzahl und die Anordnung der Elektronen um den Kern zurückzuführen. Der Vf. stellt drei Voraussetzungen auf und behandelt zu allererst den grundlegenden Unterschied zwischen organischen und anorganischen Verbb. Weiter wird eine Erklärung für das elektrische Leitvermögen gewisser Stoffe im geschmolzenen oder gelösten Zustande gegeben. Endlich wird auf das V. gewisser Elemente im Gaszustande, sowie anderer im festen unter gewöhnlichen Bedingungen eingegangen. (Nature 108. 325.) SWINNE.*

Adolf Smekal, *Bemerkungen zu den räumlichen Atommodellen*. (Vgl. Wien. Anz. 1919. 126; C. 1920. III. 27.) Nach einem Hinweis auf die im allgemeinen vorhandene Instabilität der ebenen Elektronenringe untersucht der Vf. die Frage, wie sich die räumliche Anordnung der Elektronen des Atoms in der Kurve der Atomvolumina bemerkbar macht. Insbesondere wird der Wiederanstieg dieser Kurve bei C (Graphit) mit der räumlichen Anordnung der Elektronen des Kohlenstoffs in Zusammenhang gebracht. Das Herausfallen des Atomvolumens von N aus der Kurve und die kleinere Anomalie bei F erklärt der Vf. durch den Umstand, daß 4, 6 bzw. 8 äußere Elektronen sich auf einer Kugeloberfläche in einer Gleichgewichtslage unterbringen lassen, nicht aber 5 oder 7 Elektronen, so daß zu erwarten ist, daß eine äußere Konfiguration von 5 (N) bzw. 7 (F) Elektronen relativ zu den Nachbar-elementen ein größeres Vol. einnehmen. Analog deutet der Vf. in der zweiten Periode den Wiederanstieg bei S, und die Anomalie bei P. Ferner erörtert er die Möglichkeit von Bewegungen der L-Schalen „in sich“, beim freien Atom speziell die einer „Rotation der L-Schale um eine Achse, die ihrerseits wieder sogar eine Präzessionsbewegung um eine zur K-Ringebene senkrechte Richtung ausführen könnte“. Endlich wird vom Vf. eine einfache Herleitung des BORN'schen Satzes gegeben, daß sich zwei neutrale Elektronenwürfel umgekehrt proportional der zehnten Potenz der Entfernung abstoßen. Sein Gültigkeitsbereich wird dabei auf beliebige Orientierung der Würfel gegeneinander erweitert. (Ztschr. f. Physik 1. 309—19.)

W. PAULI jr.*

W. Madelung, *Über Fragen der Konstitution und Funktion von Elektrolyten*. Im Anschluß an die Unters. der salzartigen Verbb. der Cyanamidreihe (vgl. MADELUNG u. KERN, LIEBIG'S Ann. 427. 1. 26; C. 1922. III. 129. 130) erörtert Vf. die Frage der Konst. dieser Verbb. im besonderen und der Elektrolyte im allgemeinen. Die sehr umfangreichen Erörterungen lassen sich nicht im Ref. wiedergeben. Beim Vergleich der Cyanderivv. des Methans mit Cyanderivv. der H-Verbb. anderer Metalloide als C ergibt sich, daß man deren Salze und die in wss. Lsg. dissoziierenden freien Verbb. nicht als solche auffassen kann, deren Eigenschaften nur durch eine Umlagerung erklärt werden können; daraus folgt zunächst für die Nitroverbb., daß eine Unterscheidung zwischen Aciform und Pseudiform im früheren

Sinne nicht mehr berechtigt ist. Man muß also Nitro- und Isonitroverb., Enol- und Ketoverbb. und andere Körper mit labilen Atomgruppen, soweit sie nicht in dissoziierter Form oder als Salze vorliegen, in gleicher Weise unter die Pseudosäuren rechnen. Langsame oder zeitliche Neutralisationsphänomene sind nicht mehr Kennzeichen von wesentlicher Bedeutung für Pseudosäuren im Gegensatz zu echten Säuren, sondern nur noch Anzeichen, die die Existenz von zwei verschiedenen, bisher nur bei C-Verbb. nebeneinander beobachteten isomeren Formen von H-Verbb. mit verschiedener Dissoziations- und Bildungsgeschwindigkeit vermuten lassen. Man kann weder aus der nachgewiesenen Existenz zweier isomerer Formen, noch aus der feststehenden Konst. des undissoziierten Isomeren einen Schluß darauf ziehen, welcher der beiden isomeren Formen die dissoziierte Form am nächsten steht. Das Auftreten abweichender Absorption bei der Dissoziation oder Salzb. ist bei einer Verb. wie Nitroform ebensowenig ein Zeichen für eine Umlagerung in eine die OH-Gruppe enthaltende Aciform, wie bei HNO_2 , wo eine solche Umlagerung gar nicht möglich ist. Für alle im krystallinischen Zustand befindlichen Verbb. muß man aus den Unterss. über Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen, soweit die Verbb. die Eigenschaften echter Salze haben, den Schluß ziehen, daß mit der Unhaltbarkeit des Begriffs der selbständigen Molekeln auch die aus der Valenzhypothese hervorgehenden Vorstellungen der Übereinstimmung von Atombindungen und Valenz illusorisch sind, soweit es sich nicht um molekular disperse Gebilde handelt. Ferner kann man als bewiesen ansehen, daß in zusammengesetzten Ionen die Beziehungen zwischen Zentralatomen und peripheren Atomen nicht von den gleichen Regeln beherrscht werden, wie in elektrisch neutralen Molekeln, die elektrische Aufladung vielmehr durchweg mit einer Erhöhung oder Erniedrigung der Wertigkeiten verbunden ist. Die Ursache der Tendenz zur Ionenfunktion ist nicht so sehr die Anordnung der Pseudosäure und die Art der Bindung des beweglichen H-Atoms, als die Anordnung des Restes, der nach dessen Abdissoziieren übrig bleibt.

Vf. kommt schließlich auf Grund seiner Überlegungen zu folgenden Hypothesen: 1. Es gibt keine Assoziation, die auf reine Molekularkräfte zurückzuführen ist, vielmehr erfolgt die Assoziation kleinerer Atomaggregate (Molekeln) zu Assoziationsketten und Krystallen unter der Wrkg. der gleichen, zwischen den einzelnen Atomen wirksamen Kräfte, die auch den Zusammenhalt der Molekel verursachen. Die Zahl der Bindungen wird durch die Valenzzahl nicht beschränkt, die im Gegensatz zur Koordinationszahl in keiner direkten Beziehung zur Bindungszahl steht, sondern nur die zur B. elektrischer neutraler Atomaggregate nötige Verhältniszahl ausdrückt. — 2. Die Bindungszahl 1 als Grenze der Bindungsfähigkeit des H, die für eine größere Anzahl von H-Verbb. zu bestehen scheint, ist nicht die Norm, aus der allgemeingültige Gesetze (Valenzhypothese) abgeleitet werden dürfen, sondern es ist der Ausdruck einer bei diesem Element in Bindung mit anderen Elementen als F, O und N eingeschränkten Fähigkeit zur Vermittlung von Assoziationen. — 3. Elektrolyte haben als einfache oder assoziierte Molekeln polare Konst.; die durch die verschiedenen inneren Energien verschiedenartiger Atome bedingten Spannungen gleichen sich intramolekular aus, sofern nicht durch Dissoziation homogener oder heterogener polarer Assoziationsaggregate neue, nicht mehr polar, sondern zentrisch orientierte Komplexe entstehen. In diesen Komplexen, den Ionen, steht ein Zentralatom unter dem Einfluß von mehreren peripheren Atomen mit von dem Zentralatom wesentlich verschiedenem Energiegehalt. Die Potentialdifferenz zwischen zentralen und peripheren Atomen führt dann bei einzelnen Atomen zur Aufnahme oder Abgabe von Energie in Form elektrischer Ladung (Elektronen) in dem Sinne, daß gleichen peripheren Atomen ein gleichartiges Potential gegenüber dem Zentralatom, dem Ion als Ganzen aber ein bestimmtes Potential gegenüber den umgebenden Molekeln er-

teilt wird. Die beiden Potentialdifferenzen, die intramolekulare wie die intermolekulare, müssen einander die Wage halten.

Als praktische Folge ergibt sich, daß es nicht möglich ist, eine einheitliche Formulierung für alle Assoziations- und Dissoziationszustände der Verbb. anzunehmen; daß es jedenfalls falsch und irreführend ist, wenn man in Ionen an die Stelle einer in der nichtdissoziierten Molekel befindlichen Bindung das Zeichen positiver oder negativer Ladung setzt. Die WERNERsche Art der Formulierung unter Hervorhebung des Zentralatoms ist für die Formulierung echter Salze und vor allem aller Ionen die relativ richtigste. Zum Schluß bringt Vf. noch einige Anwendungen der hier entwickelten Auffassung auf folgende Fälle: Keto- und Enolform in ihrer Beziehung zu den aus ihnen entstehenden Ionen; C-Salze; B. und Zerfall von Ionen sowie Ionenstabilität als Funktion der Assoziationsfähigkeit peripherer Gruppen; aktive und inaktive Zentralatome; farbige Verbb. und Farbsalze. (LIEBIGS Ann. 427. 35 bis 109. 7/3. 1922. [31/10. 1920.] Freiburg i. B., Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Edm. van Aubel, *Einfluß der Temperatur auf die Viscosität normaler Flüssigkeiten*. Durch Kombination der Formel von BATSCHINSKI $v = \omega + c \cdot \varphi$ [v = spezifisches Volumen, φ = Fließbarkeit = reziproker Wert der Viscosität der Fl., ω und c = Konstanten], die nur für n. Fl. gilt, mit der Formel von AVENARIUS $v = c - d \cdot \log(T_k - T)$ [T_k = kritische Temp., c und d = Konstanten] kommt Vf. zu der Gleichung $\varphi = m - n \cdot \log(T_k - T)$ [m und n -Konstanten] für die Temperaturabhängigkeit der Viscosität n. Fl., der die plausible Differentialgleichung $d\varphi/dT = n/T_k - T$ zugrunde liegt. Vf. bestätigt die Formel an den Viscositätsmessungen für Chlorbenzol, Äthylacetat und Bzl. Die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Zahlenreihen ist gut. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 384-87. 16/8. [8,8.*] 1921. 456. 29/8.* 1921.) WOHL.

Nicolas de Kolossowsky, *Neue Untersuchungen über Verteilung*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (Bull. Soc. Chim. Belgique 25. 183; C. 1911. II. 928) hat Vf. die Verteilung von Wasserstoffsuperoxyd zwischen W. u. Ä. bei 18° untersucht. Sind p u. p_1 die Konz. der wss. u. der äth. Schicht im Gleichgewicht u. ist $C = \frac{p}{p_1}$

der Verteilungskoeffizient, so ist $\frac{d(p + p_1)}{dC}$ durch die Interpolationsformel

$C = 14,77 - 0,397 P + 0,00432 P^2$ darstellbar ($P = p + p_1$). Der starke Abfall von C mit wachsendem P , wie ihn die Versuchszahlen zeigen, läßt nach dem Gesetz von NERNST auf eine verschiedene Mol.-Größe des H_2O_2 in den beiden Lösungsm. schließen. Aus $\frac{p^n}{p_1^n} = K$ berechnet sich das Verhältnis der Mol.-

Größen $\frac{n}{m}$ zu 1,3; dann wird $\frac{p^{1,3}}{p_1^{1,3}}$ für alle Werte von P annähernd konstant = 19,7.

Vf. hält es aber für bedenklich, auf ein Verhältnis der Mol.-Größen des H_2O_2 von 3:4 in W. bezw. Ä. zu schließen, weil sich bei der Essigsäure aus dem Verteilungsverhältnis ein ganz ähnlicher Wert, nämlich $1,25 = 4:5$, ergibt. Vielleicht ist das beobachtete Verh. weniger von der Natur der gel. Substanzen als von den besonderen Eigenschaften der Lösungsm. abhängig. (Bull. Soc. Chim. Belgique 28. 257-64. Aug.-Sept. [Juni] 1914. St. Petersburg.) R. J. MEYER.

G. Hammershaimb und P. Mercier, *Funkenentladung in Stickstoff bei hohen Drucken*. Vf. haben die Unterss. von GUYE und MERCIER (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 2. 30 und 99; C. 1920. I. 773 und III. 81) mit weiter verfeinerten Hilfsmitteln und unter weiterer Variation der Versuchsbedingungen, insbesondere der Elektrodenformen, wieder aufgenommen. Das unter CO_2 -Druck von 8,5 Atmosphären stehende Elektrometer ermöglichte die sichere Messung von Potentialen bis

zu 100000 Volt, der Druck des Entladungsrohres wurde mittels Metallmanometers gemessen. Als Versuchsgas diente Bombenstickstoff mit 2% Verunreinigungen, die Versuchstemp. betrug etwa 20°. Zu den hauptsächlichsten Verss. wurden kleine halbkugelförmige Elektroden von 15 mm Krümmungsdurchmesser, Planelektroden von 10 mm Durchmesser, sowie größere Elektroden von 45 mm Durchmesser mit umgebogenem Rande verwendet, die Drucke betragen bis zu 50 Atmosphären. — Bei Drucken bis zu 4 Atmosphären u. für gleichen Elektrodenabstand nimmt das Entladungspotential allmählich nach einem Grenzwert hin ab, in dem Maße wie der Krümmungsradius der Elektrode zunimmt. Planelektroden kleineren Durchmessers zeigen unter sonst gleichen Umständen etwas höhere Entladungspotentiale als solche von größerem Durchmesser, aber niedrigere Potentiale als gleichgroße gekrümmte Elektroden. Für Spitzenelektroden wurden viel niedrigere Entladungspotentiale gefunden, etwa $\frac{1}{3}$ des *et. par.* bei anderen Elektroden gefundenen Wertes. Bei 10 Atmosphären wurden unter den verschiedenen Elektrodenformen diejenigen ausgewählt, die die größten Unterschiede im Potential zeigten. Das PASCHENSche Gesetz erwies sich erfüllt für alle Elektroden bei Elektrodenabständen über 1 mm. Ferner werden Versuchsreihen wiedergegeben, die bei bis zu 55 Atmosphären steigenden Drucken mit verschiedenen Elektrodenformen und -abständen vorgenommen wurden u. bei denen das Funkenpotential Werte bis zu 80000 Volt erreichte. Bei höheren Drucken als 10 Atmosphären ergaben sich Abweichungen vom PASCHENSchen Gesetz, die umso größer waren, je größer die Elektrodenoberfläche und der Gasdruck u. je kürzer der Elektrodenabstand. Die Verschiedenheit der mit verschiedenen Elektrodengrößen erhaltenen Resultate führen die Vff. darauf zurück, daß bei kleinen Elektroden mit wachsendem Abstand das elektrische Feld immer inhomogener wird und die seitliche Diffusion der Ionen leichter erfolgt. Bei großen flachen Elektroden überwiegt bei hohen Drucken u. kleinen Abständen die ungleichmäßige Ionenverteilung, die seitliche Fortdiffusion der Ionen ist behindert und zu niedrige Funkenpotentiale sind die Folge. Diese Mißstände sind naturgemäß umso größer, je größer die Elektrodenflächen und je geringer die Abstände, woraus sich die Abweichungen vom PASCHENSchen Gesetz erklären. Verss. mit Benutzung ungleichartiger Elektroden ergaben für die Potentiale Mittelwerte, die zwischen denen lagen, die für dieselben Elektrodenformen bei symmetrischer Kombination gefunden wurden. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 3. 356—78. Juli—August. 488—501. Sept.—Okt. 1921.) KYROPOULOS.

C. E. Guye und P. Mercier, *Ergänzende Untersuchungen über das Funkenpotential in Kohlendioxyd bei hohen Drucken.* (Vgl. auch Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 2. 99; C. 1920. III. 81 und vorst. Ref.) Vorverss. ergaben eine starke zeitliche Veränderung des Zustandes der Elektroden durch die Funkenentladung, die bei gleichbleibenden sonstigen Bedingungen zu allmählich steigenden Potentialwerten der Entladung führte. Die Vff. führen die Erscheinung auf die B. dünner isolierender Ndd. oder Oxydschichten zurück. Nach Reinigen der Elektroden mit A. wurden wieder niedrigere Potentialwerte erhalten. Da sich auch durch Zuhilfenahme einer äußeren Ionisationsquelle besser reproduzierbare Werte ergaben, so wurden die Verss. unter Benützung einer solchen fortgeführt, und zwar wurde entweder eine Nernstlampe, eine Ra-Zelle oder eine Röntgenröhre verwendet. Im übrigen war die Versuchsanordnung die früher benutzte. Die Temp. betrug 24,5°, als Elektroden dienten halbkugelförmige von 15 mm Durchmesser, die Drucke betragen bis zu 25 Atmosphären. Das PASCHENSche Gesetz wurde für verschiedene Elektrodenabstände d in den beiden Formen: 1. $V = f(p, d)$ und 2. $V = f(d, \rho)$ geprüft, d. h. das Funkenpotential als Funktion von Druck \times Abstand und (Gas-)Dichte \times Abstand dargestellt. Beziehung 1 erwies sich bis herab zu $d = 0,5$ mm und herauf zu 25 Atmosphären mit 2% Abweichung erfüllt, Beziehung 2 mit 3%

Abweichung bis herauf zu 20 Atmosphären Druck. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß Form 2 die exaktere ist und daß, wie früher ausgeführt, die Abweichungen entweder in mangelhafter Homogenität des Feldes oder ungleichmäßiger Ionenverteilung zu suchen sind. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 4. 27—37. Jan. bis Febr. Genf, Univ.)
KYROPOULOS.

B. Ladenburg, *Nachtrag zum Bericht über die Bestimmung von Plancks elementarem Wirkungsquantum h*. Vf. trägt zu seinem früheren Bericht (vgl. Jahrb. Radioakt. und Elektronik 17. 93; C. 1921. I. 478) die Best. von h aus der chemischen Konstante nach NEBNSST nach u. berichtigt einige Druckfehler. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 17. 273—76. 19/5.)
KYROPOULOS.

Edgar Newbery, *Die Überspannung an der Quecksilberkathode*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 477; C. 1921. III. 590.) Im Gegensatz zu DUNNILL (vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1081; C. 1921. IV. 1121) hält Vf. die Kommutatormethode für sehr geeignet zur Messung der Überspannung, wenn die Geschwindigkeit nicht kleiner ist als 1500 Wechsel in der Minute; durch Extrapolation erhält man einen sehr genauen Wert. — Hg zeigt 3 bestimmte Überspannungen entsprechend dem 2wertigen, 1wertigen und 0wertigen Zustand. — Vf. ergänzt seine früher gegebene Theorie für den Fall der Erniedrigung der Überspannung bei hoher Stromdichte; er gibt eine Erklärung für die kleinere Größe der Gasblasen unter ähnlichen Bedingungen und die verschiedene Wrkg. des Rührens bei verschiedenen Stromdichten. (Journ. Chem. Soc. London 121. 7—17. Jan. 1922. [1/11. 1921.] Cape Town, Univ.)
SONN.

W. Guertler, *Beiträge zur Kenntnis der Elektrizitätsleitung in Metallen und Legierungen*. Der Aufsatz stellt eine Diskussion der Abhandlung gleichen Titels von C. BENEDICKS (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 13. 351) dar u. beschäftigt sich im wesentlichen mit der Abhängigkeit des Leitvermögens der Metallegierungen von der Zus. Insbesondere wird die Frage eingehend erörtert, ob die Leitfähigkeit oder der Widerstand angenäherter eine lineare Funktion der Zus. sei. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 17. 276—92. 19/5. 1921. [15/12. 1920.]
KYROPOULOS.

Carl Benedicks, *Zur Elektrizitätsleitung in metallischen Aggregaten*. Eingehende Erwiderung auf die Ausführungen GUERTLERS (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 17. 276; vorst. Ref.). (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 17. 292—98. 19/5. [4/3.] 1921. Stockholm.)
KYROPOULOS.

W. Guertler, *Zur Elektrizitätsleitung in metallischen Aggregaten*. Ergänzende Ausführungen zu den vorstehend referierten Arbeiten vom Vf. und BENEDICKS. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 17. 298—99. 19/5. [7/3.] 1921.)
KYROPOULOS.

Lavoro Amaduzzi, *Über eine neue Eigenschaft schlechter Elektrizitätsleiter*. Fortsetzung von Verss. REBOULS (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 1052 u. 172. 210). Dieser fand Einw. elektrischer Ströme von 1000 Volt Spannung auf photographische Platten, deren schwarze Papierumhüllung von den Elektroden berührt wurde, derart, daß nach 24std. Exposition die Papierfaser und die Äquipotentiallinien bei der Entw. deutlich hervortraten. Vf. wiederholte die Verss. nach Tränken des Papiers mit verschiedenen Salzlsgg. und darauffolgendem Trocknen, sowie unter Anlegung eines magnetischen Feldes u. fand Andeutung einer Deformation der Äquipotentiallinien durch das magnetische Feld in verschiedenem Sinne bei Tränken mit Antimonoxchlorid u. Nickelchlorid. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 222—24. 25/7.* 1921.)
KYROPOULOS.

Walther Meißner, *Thermische und elektrische Leitfähigkeit der Metalle*. Zunächst wird eine Übersicht über die experimentellen Verff. zur Best. von thermischer und elektrischer Leitfähigkeit an einem Metallstück gegeben nebst den physikalischen Beziehungen, die ihnen zugrunde liegen. Hierauf folgen eine tabellarische Zusammenstellung der für die untersuchten Metalle gefundenen Zahlenwerte der

empirischen Gesetzmäßigkeiten, sowie kritische Betrachtungen zur Frage der Unterscheidung von metallischer und nichtmetallischer Wärmeleitung bei Metallen. Weiter werden die Messungen über die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens von Temp., Druck, Magnetfeld behandelt, sowie die Beziehungen des elektrischen Widerstandes zur spezifischen Wärme und zum periodischen System der Elemente und die empirische Darst. seiner Temperaturabhängigkeit. Aus dem im Vorangehenden besprochenen experimentellen Tatsachenmaterial zieht Vf. die Folgerungen, die an eine Elektronentheorie der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit zu stellen sind. Hieran schließt sich eine kritische Diskussion der neueren Theorien, die den Vf. zu dem Ergebnis führt, als Grundlage einer Theorie die Anschauungen von BENEDICKS und BRIDGMAN der modernen Atomtheorie entsprechend umzuformen und mit der HABERSchen Idee der Bewegungsgitter zu verbinden. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 17. 229—73. 19/5. [10,2.] 1921. Charlottenburg.) KYROPOULOS.

Charles A. Kraus, *Das Gleichgewicht in Mischungen binärer Elektrolyte*. Das von ARRHENIUS aufgestellte isohydrische Prinzip stellt für Lsgg. starker Elektrolyte, in denen das Massenwirkungsgesetz nicht zutrifft, nur eine empirische Regel dar. Der mathematische Ausdruck des isohydrischen Prinzips ist $P_i/Cu = F(\sum C_i)$, wo P_i das Ionenprod., Cu die Konz. des undissoziierten Teils und $F(\sum C_i)$ eine explizite Funktion der Gesamtionkonz. des Gemisches bedeuten. Nach BRAY und HUNT (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 781; C. 1911. II. 837) sind die mit Hilfe des isohydrischen Prinzips berechneten Leitfähigkeiten der Gemische von wss. NaCl- und HCl-Lsgg. stets über die experimentelle Fehlergrenze hinaus zu groß. Vf. nimmt für Gemische starker Elektrolyte die Beziehung $P_i/C_i = F(P_i)$ an und findet, daß diese Funktion die Versuchsdaten genauer wiedergibt als das isohydrische Prinzip. Die berechneten Werte liegen im allgemeinen zu niedrig und außerhalb der Fehlergrenze, bei den kleinsten Konz. (0,005-n. NaCl und 0,0125 bis 0,001-n. HCl) mit wechselndem Vorzeichen innerhalb der Fehlergrenze. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2507—14. Dez. [24/8.] 1921. Worcester [Massachusetts].) WOHL.

J. J. van Laar, *Raumerfüllung und Zustandsgleichung*. Vf. zeigt, wie genau sich aus der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung unter Berücksichtigung der Volumabhängigkeit von b die von LORENZ (Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Leipzig 1921) gefundenen Regelmäßigkeiten und Zahlenwerte der Raumerfüllung wiedergeben lassen. Aus seinen (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 104. 57; C. 1919. I. 261 und Journ. de Chim. physique 17. 266; C. 1919. III. 773) gegebenen Gleichungen leitet Vf. für die Raumerfüllung (dem Quotienten aus dem wahren Vol. v_0 der Moleküle und dem Gesamtvol. v_0 bei $T = 0$) die für alle Stoffe mit nicht allzu niedriger kritischer Temp. allgemeingültige Formel ab:

$$\psi_0 \cong \frac{1}{2} \gamma [1 + 0,3 (2\gamma - 1)^2].$$

Das Ungleichheitszeichen trägt der Verringerung von m_k , des wahren Molekularvol. bei T_k , gegenüber m_0 Rechnung. γ ist der reduzierte Richtungskoeffizient:

$$\left(\frac{1}{2} D_{T=0} - D_{T_K} \right) / D_{T_K}.$$

Es ergibt sich für ideale Stoffe ($\gamma = 0,5$) $\psi_0 = 0,25$, für Ar ($\gamma = 0,75$) $\psi_0 = 0,40$, für gewöhnliche Stoffe ($\gamma = 0,9$) $\psi_0 = 0,54$ und für Stoffe mit sehr hoher kritischer Temp. ($\gamma = 1$) $\psi_0 = 0,65$. Für $\psi_k = m_k/v_k$ folgt bei idealen Stoffen 0,083, bei gewöhnlichen Stoffen 0,141, bei Grenzstoffen 0,1625. Die ψ_0 -Werte stimmen vorzüglich mit den von R. LORENZ berechneten Werten für die Raumerfüllungszahlen der verschiedenen Ionen überein, die Werte von ψ_0 und ψ_k für gewöhnliche Stoffe stehen in Übereinstimmung mit den Berechnungen von REINGANUM. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 203—8. 31/1. 1922. [21/11. 1921]. Tavel zur Clarena [Schweiz].) WOHL.

J. L. Glasson, *Einige Eigentümlichkeiten der Wilsonschen Ionisationsspuren und ein Erklärungsversuch*. Die durch kondensierten Wasserdampf markierte Bahn der β -Teilchen besteht aus Kreisbogen mit gelegentlichen Knicken. Würden diese Kreisbogen von einer Mehrheit von Zusammenstößen herrühren, so müßte man eine regelmäßige Anordnung der Atome fordern, die nicht wahrscheinlich ist. Doch können derartige Kreisbogen auch durch ein gleichförmiges Magnetfeld hervorgerufen werden, was Vf. als Erklärung vorschlägt. Die Zusammenstöße sollen dann keine merklichen Ablenkungen hervorbringen oder höchstens einmal in besonderen Fällen die erwähnten Knicke. Das erforderliche Feld muß von der Größenordnung von einigen hundert Gauss sein, sich gleichförmig über etwa 1 qcm erstrecken und mindestens 10^{-10} sek. andauern. Vorübergehende Krystallbildung im Gase kann zu solchen Magnetfeldern Anlaß geben. Da man in Wasserdampf Molekularaggregate von einer sehr hohen Anzahl von Einzelmolekülen kennt und da die fl. Krystalle ebenfalls die Möglichkeit krystallinischer Teilgebiete innerhalb fluider Phasen zeigen, so hat eine solche Annahme nichts Unwahrscheinliches. Aus dieser Annahme erklärt Vf. das Auftreten paralleler Ionenbahnen, die Periodizität der Ionen, die Krümmung der α -Strahlspuren, sowie die Eigentümlichkeiten der Spurkurven der Emanations- α -Teilchen, die ebenfalls einen weit über den bloßen Zufall hinausgehenden Parallelismus zeigen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 7—10. Oktober 1921. Cambridge, Caius College.)

BYK.

A. Jaquerod und H. Mügeli, *Untersuchungen über die dielektrischen Anomalien des Kieselglases*. Glasiges SiO_2 wird als sehr vollkommener Isolator in der Elektrometrie benutzt und stellt eines der einfachsten konstituierten Dielektrica dar. Frühere Befunde weisen darauf hin, daß es gewisse Gase (He, Ne, H) zu lösen vermag, und daß diese Lsgg. dem HENRYschen Gesetz folgen. Vorarbeiten (JAQUEROD und CAPT, Arch. Sc. phys. et nat. Genève 42. 328 [1916]) warfen die Frage auf nach der Bedeutung der gel. Gase für das Leitvermögen des Kieselglases. Die Unterss. der Vf. zeigten, daß es sich bei den dielektrischen Anomalien des glasischen SiO_2 um das Zusammenwirken verschiedener Ursachen handelt. Vf. haben ferner mittels einer genau beschriebenen Apparatur bei verschiedenen, jeweils konstant gehaltenen Temp. den Strom der Rückstandsladung eines Kieselglaskondensators als Funktion der Zeit gemessen. (Arch. Sc. de phys. et nat. Genève [5] 4. 10—26. Jan.-Febr. 89—119. März-April. Neuchâtel, Univ.)

KYROPOULOS.

Nikolaus Lyon, *Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Doppelbrechung in Flüssigkeiten*. Vf. ergänzt seine frühere Arbeit mit F. WOLFRAM (vgl. Ann. der Physik [4.] 65. 128; C. 1921. III. 803), veranlaßt durch die Kritik von P. LERTES (Ztschr. f. Physik 5. 257; C. 1922. I. 669), dadurch, daß er in seinen Formeln neu veröffentlichte Werte von DE. und D. einsetzt. Seine Ergebnisse werden dadurch nicht wesentlich geändert. Für den Temperaturkoeffizienten der Kerr-Konstante ergibt die DE LANGEVINSche Theorie bei den benutzten Fl. (CS_2 , Ä.) die beste Übereinstimmung mit der Erfahrung, während allerdings die Messungen von BERGHOLM am Ä. eine Abweichung zugunsten der BORNSchen Theorie zeigen. Ztschr. f. Physik 8. 64—67. 1921; Physikal. Ber. 3. 274. Ref. OLDENBERG.) PFL.

C. Bergholm, *Die Debyesche Dipoltheorie und die Versuchsergebnisse*. Antwort an Herrn P. Lertes. Vf. erhebt gegen die BORNSche Theorie des Kerreffektes und ihre Prüfung durch P. LERTES (Ztschr. f. Physik 5. 257; C. 1922. I. 669) den Einwand, daß die Temperaturabhängigkeit der DE., der D. und des Brechungsindex vernachlässigt ist. Auf Grund von Einwänden gegen die Beweiskraft von JONA, HERWEG und LERTES wird die Ansicht aufrecht erhalten, daß die Theorie der Dipole den Beobachtungen machtlos gegenüber zu stehen scheint. (Ztschr. f. Physik 8. 68—71. 1921.)

OLDENBERG.*

P. Lertes, *Die Debyesche Dipoltheorie und die Versuchsergebnisse*. (Vgl. auch

LYON, Ztschr. f. Physik 8. 64; vorvorst. Ref. BERGHOLM, Ztschr. f. Physik 8. 68; vorst. Ref.) Der Unterschied zwischen den Theorien von GANS und BORN wird erörtert. Vf. hält seinen Wert für das Dipolmoment des Ä. im Gegensatz zu BERGHOLMs Messung aufrecht. (Ztschr. f. Physik 8. 72--76; Physikal. Ber. 3. 274. Ref. OLDENBERG.)

PFLÜCKE.

O. v. ANWERS, *Magnetismus und Atombau*. Zusammenfassender Bericht mit Literaturverzeichnis der Unterss. aus der neueren Zeit. Es werden die Elektronentheorien des Magnetismus (LANGEVIN, WEISZ, VOIGT, EWING, GANS) nebst den ihnen zugrunde liegenden Unterss. kritisch betrachtet, sowie im Anschluß daran die wichtigsten Arbeiten über magnetische Eigenschaften in ihrer Beziehung zur Struktur von Verbb. und zur Valenz besprochen. Der Behandlung dieser mehr chemischen Unterss. schließt sich die Betrachtung der mehr physikalischen Unterss. aus dem Gebiete der Metallkunde an, deren Ergebnisse noch gesondert in einer Übersicht zusammengestellt sind. Zum Schluß werden die HEUSLERSchen Legierungen behandelt. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 17. 181--229. 19/5. 1921. [28/12. 1920] Danzig-Langfuhr.)

KYROPOULOS.

J. H. J. POOLE, *Über eine mögliche Beziehung zwischen dem magnetischen Zustand des Eisens und seinen photoelektrischen Eigenschaften*. Vf. unterscheidet im Atom 5 bis 6 Arten von Elektronen, nämlich Kernelektronen, freie oder Leitfähigkeitselektronen, Dispersions- oder Emissions-Elektronen, Valenzelektronen, photoelektrische Elektronen. Einige dieser Arten sind möglicherweise miteinander identisch. Vf. untersucht speziell, ob eine solche Identität zwischen den Photoelektronen und den magnetischen Elektronen vorhanden ist, die zunächst als sechste selbständige Klasse hinzutreten. Nimmt man diese Identität an und stützt man sich im übrigen auf die LINDEMANNsche Resonanztheorie der Photoelektronen-Emission, so hat man zu erwarten, daß die Gesamtzahl der Elektronen, die von einer belichteten ferromagnetischen Oberfläche im belichteten Zustand emittiert werden, sich ändert, wenn man die Oberfläche magnetisiert. Man hat auch mit einer Richtungsänderung der Emission hierbei zu rechnen. Doch fallen die Verss. des Vf. in dieser Beziehung wesentlich negativ aus, wenn ihm auch eine Änderung in der Elektronenzahl von 1 bis 2% entgangen sein könnte. (Philos. Magazine [6] 42. 339--51. September. [Januar] 1921. Iveagh, Geolog. Lab.)

BYK.

Yngve BJÖRNSTÄHL, *Über die magnetische Doppelbrechung von Goldkolloiden*. Die elektrische und magnetische Doppelbrechung in festen Körpern nennt Vf. *Kerr-Effekt*, diejenige in fl. Substanzen *Cotton-Effekt*. In kolloidalen Lsgg. hat man neben dem Cotton-Effekt des Lösungsm. (direkter Effekt) den Kerr-Effekt des Kolloids. Hier ist vielfach der Kerr-Effekt von viel höherer Größenordnung, so daß bei schwachen Feldern nur der Kerr-Effekt des Kolloids in Erscheinung tritt. Vor allem nehmen die irreversiblen Kolloide Doppelbrechung im magnetischen Felde an. Die Doppelbrechung wurde mittels der Phasendifferenz nach der Methode von BRACE (Philos. Magazine [6] 7. 317 [1904]) gemessen. Die Au-Sole wurden aus besonders reinem W. von einer Leitfähigkeit von etwa 10^{-8} reziproken Ohm bereitet. Die Sole wurden nach der Kernmethode von ZSIGMONDY erhalten. Die Teilchengröße wurde teils durch die Art und Weise, wie sie sich zu Boden setzten, teilweise durch Auszählung im Ultramikroskop bestimmt. Dabei wurde in beiden Fällen mit Kugelform der Teilchen gerechnet. Man bekam so nach beiden Methoden wenigstens einigermaßen übereinstimmende Ergebnisse. Die Phasenverzögerung wächst mit der Intensität des magnetischen Feldes und ist positiv, d. h. sie hat dasselbe Vorzeichen wie die Doppelbrechung, die man erhält, wenn man Glas in Richtung der Kraftlinien ausdehnt. Der Effekt ist der Konz. proportional, wenn man sich von gewissen, mit dem Einfluß von Elektrolyten zusammenhängenden Fehlern freimacht. Die Dispersion der Doppelbrechung wurde mit Hilfe von

Wratten- und Wainright Filtern studiert, die sieben bestimmte, schmale Spektralbezirke ausblenden. Bei Au-Kolloiden ist im Gegensatz zu anderen Fil. die Dispersion am kleinsten im Violett. Die Doppelbrechung wechselt stark mit der Teilchengröße, wobei für gewisse Teilchengrößen ein Maximum und ein Minimum hervortreten. Scheinbar gleichartige Präparate zeigen durchaus nicht stets die gleiche Doppelbrechung. Der Unterschied hängt in einem besonders untersuchten Fall mit der Alterung der Lsg. zusammen. Die magnetische Doppelbrechung zeigt einen kontinuierlichen Übergang zwischen hoch und niedrig dispersen Systemen. Zusatz von NaCl, der Koagulation bewirkt, hat einen deutlichen Einfluß auf die Doppelbrechung. Außer der Doppelbrechung zeigen alle Sole Dichroismus im Magnetfeld, sofern die Absorption der zu den Kraftlinien parallelen Komponenten der Schwingung nicht die gleiche ist wie diejenige der Schwingungen senkrecht dazu. Dieser Amplitudeneffekt wächst mit der Intensität. Der Amplitudeneffekt ist auch von der Wellenlänge abhängig und hat bei hoch dispersen Solen ein Minimum bei $500 \mu\mu$. An diesem Effekt läßt sich die Homogenität des Sols gut erkennen. Die Relaxationszeit steigt mit der Teilchengröße. Da sie für niedrig disperse Sole von der Größenordnung einer Sekunde ist, kommt eine Theorie auf Grund einer Frequenzänderung der Elektronen nicht in Betracht. Eine genauere Diskussion führt dazu, daß man den Au-Teilchen keine Kugelform zuschreiben darf, um die magnetische Doppelbrechung zu erklären. Läßt man Sole zwischen parallelen Glasplatten fließen (Laminarströmung), so nehmen sie die Eigenschaften eines einachsigen Krystalles an, dessen Achse parallel der Strömungsrichtung ist. Auch dies läßt sich durch die Doppelbrechung nachweisen, die so ohne magnetisches Feld entsteht. Sie ist negativ und hat für hoch und niedrig disperse Sole das gleiche Vorzeichen. Danach kann die Form der Au-Teilchen keine sphärische Symmetrie besitzen. Auch die ziemlich hohe Doppelbrechung des Sols im elektrischen Feld spricht hierfür. Die magnetische Doppelbrechung ist auf die Orientierung der Teilchen zurückzuführen. Man versteht so auch die Existenz einer Relaxationszeit. Nach mathematischen Entwicklungen des Vf. ist es nicht möglich, das Verb. der Teilchen durch Annahme einer isotropen mikrokristallinen Substanz zu erklären. Die Au-Teilchen müssen vielmehr ein magnetisch-biotropes Medium vorstellen. Da aber die Makrokrystalle von Au isotrop sind, so muß man den Mikrokrystallen ein anderes Krystallsystem, also eine allotrope Modifikation von Au zuschreiben. (Philos. Magazine [6] 42. 352—68. Sept. 1921. Upsala, Univ.)

BYK.

C. E. Guye und A. Rothen, *Untersuchungen über die Rotation der elektrischen Entladung in einem magnetischen Felde*. Das Lichtband der elektrischen Entladung in einer mehr oder weniger evakuierten Röhre versetzt sich unter der Einw. eines magnetischen, senkrecht zur Entladungsrichtung gerichteten Feldes, in Rotation. Die Vff. haben die Abhängigkeit der Umlaufgeschwindigkeit von der Entladungsstromstärke, dem Gasdruck und der Stärke des Magnetfeldes für N, O, Ar, CO₂ und H untersucht. Die Entladung vollzog sich zwischen einem Ring und einer Scheibe, die in der Ebene des Ringes lag. Das magnetische Feld wurde von einer über das Entladungsrohr gestülpten stromdurchflossenen Spule erzeugt. Die Verss. wurden bei Zimmertemp. ausgeführt. Die Rotationsgeschwindigkeit ergab sich für Entladungsströme unter 1 Milliampère und bei Gasdrucken zwischen 10 und 150 mm Hg proportional der magnetischen Feldstärke und umgekehrt proportional dem Druck, sie wuchs mit steigender Entladungsstromstärke. Außer der durch die dauernde Einw. des magnetischen Feldes erzeugten Rotation wurde eine spontane Rotation, insbesondere bei N beobachtet, die bei wachsender Entladungsstromstärke einsetzte, wenn die Röhre wenige Sekunden der Einw. des magnetischen Feldes ausgesetzt wurde. Für die Fälle, in denen die spontane Rotation gefunden wurde,

gelten für die Rotationsgeschwindigkeit unter Einfluß des magnetischen Feldes, nach Abzug der Geschwindigkeit der spontanen Rotation, dieselben Gesetzmäßigkeiten. Die Erscheinungen waren am regelmäßigsten bei Benutzung einer Scheibenelektrode von 2,5 cm Durchmesser, der Elektrodenabstand betrug 1,58 cm. Die beobachteten Geschwindigkeiten stimmen der Größenordnung nach überein mit den Geschwindigkeiten, die sich aus C.-E. GUYE'S Theorie der Erscheinung ergeben. Die Übereinstimmung ist um so besser, je geringer die Entladungsstromstärke ist und je mehr sich der Potentialabfall zwischen den Elektroden der Linearität nähert. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 3. 441—70. Sept.-Okt. 1921.) KYROPOULOS.

A. Byk, *Bemerkungen zum Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen*. Historische Übersicht über unsere Kenntnisse über die Ausnutzung der Lichtenergie bei photochemischen Prozessen mit besonderer Berücksichtigung des EINSTEIN'schen photochemischen Äquivalentgesetzes. (Ztsch. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 21. 197—200. April [11/3.] Berlin-Charlottenburg.) BYK.

Adolpho Hackradt, *Über die Ausbreitung der photochemischen Strahlenenergie vom Standpunkt der Potentialtheorie*. Vf. hatte das MEYER-BERINGSche Verf. zur Ausdosierung der künstlichen Höhensonnen einer Kritik unterzogen und darauf hingewiesen, daß dieses Verf. andere Ergebnisse liefern muß, als die Verwendung eines lichtempfindlichen Papiers, weil bei ersterem eine Kammer (gefüllt mit HJ-Lsg.) verwendet wird, deren Tiefe neben dem Abstand von der Lichtquelle nicht vernachlässigt werden kann. Im Anschluß daran versucht Vf. eine Theorie der *photochemischen Zerlegung des HJ* mit Hilfe einer von ihm als Potential der Lichtquelle bezeichneten Größe zu geben. (Strahlentherapie 12. 1005—1014; Physikal. Ber. 3. 344—45. Ref. v. HALBAN.) PFLÜCKE.

Friedrich Gross, *Über die Berechnung der Resonanzwellenlängen des selektiven Photoeffekts*. Die Resonanzwellenlängen des selektiven Photoeffekts kann man nach der LINDEMANN'schen Formel berechnen:

$$\nu = 1/2 \pi \cdot \sqrt{n \cdot e^2 / m \cdot r^3} \quad \text{oder} \quad T_{1, \max} = 65,3 \sqrt{a/n}$$

(ν Frequenz, m Masse des Elektrons, r Atomradius, n Wertigkeit des Metalls, e Elementarquantum der Elektrizität, a Atomvolumen). Nachdem aber POHL (ELSTER-GEITEL-Festschrift, Braunschweig, FRIEDR. VIEHWEG & SOHN, 1915) für *Ba* ein Maximum des Effekts bei 400 $\mu\mu$ (die Formel liefert 280 $\mu\mu$) und RICHARDSON und COMPTON (Philos. Magazine [6] 26. 549; C. 1913. II. 1644) für *Na* und *Cs* außer den bekannten Maxima, die gut mit den aus der Formel berechneten Werten übereinstimmen, noch weitere Maxima gefunden haben, stellt die Formel scheinbar nicht mehr die Beobachtungen dar. Vf. zeigt, daß man die Gültigkeit der Formel wiederherstellen kann, wenn man ohne Rücksicht auf die Bedeutung $n = 1, 2$ usw. setzt. Man erhält dann z. B. für *Na* $\lambda_{\max} = 317 \mu\mu$ ($n = 1$) und $\lambda_{\max} = 224 \mu\mu$ ($n = 2$); für *Cs* $\lambda_{\max} = 550 \mu\mu$ ($n = 1$) und $\lambda_{\max} = 246 \mu\mu$ ($n = 5$), wie beobachtet. Ferner ergibt sich für *Cs* ($n = 2$) $\lambda_{\max} = 390 \mu\mu$; dieses bisher unbekannte Resonanzmaximum kann man aus den von RICHARDSON und COMPTON mitgeteilten Beobachtungswerten ablesen, wenn man genauer interpoliert. Es folgt: Die verschiedenen Resonanzwellenlängen ein und desselben Metalls stehen in einer einfachen Wurzelbeziehung. Nach dieser Erweiterung der LINDEMANN'schen Formel erscheint es dem Vf. möglich, die für *Au* und *Cu* unbekanntes Resonanzwellenlängen im äußersten Ultraviolett zu berechnen. Endlich werden diese Werte mit denen verglichen, die sich aus den Formeln von F. HABER (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1919. 1004; C. 1920. I. 548) und der Formel von RICHARDSON und COMPTON ergeben. (Ztschr. f. Physik 7. 316—22; Physikal. Ber. 3. 344. Ref. F. GROSS.) PFLÜCKE.

Chr. Winther, Über die optische Sensibilisierung. III. (Vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 21. 45; C. 1922. I. 114.) Anknüpfend an die Beobachtung von RAASCHOU (Teknisk Tidsskr. 39. 77), daß viele Farbstoffe in Mischung mit ZnO und Glycerin, durch Bestrahlung bei Luftabschluß sich schnell unter Ausscheidung von kolloidalem Pb schwärzen, wurde eine größere Zahl von Substanzen, insbesondere Pb_3O_4 , $PbCO_3$, PbO , HgO , $HgCl_2$, Bi_2O_3 , Cyanin und viele andere mit Glycerin, Äthylenglykol oder Kaliumoxalatlag, mit und ohne ZnO in dünner Schicht (zwischen Objektträger und Deckglas) der Belichtung verschiedener Lichtquellen ausgesetzt und die Empfindlichkeiten, Lichtabsorption, Farbenempfindlichkeit und das Verhältnis von Luminescenz und Lichtempfindlichkeit dieser Präparate untersucht. Es wurde festgestellt, daß gewisse Sorten von ZnO bei einer Reihe von Rkk. optisch sensibilisierend wirken. Das ZnO bleibt dabei vollkommen unverändert. Die Wrkg. hängt nicht mit der sichtbaren Luminescenz des ZnO zusammen, sondern ist abhängig von einer unbekannteren Verunreinigung. Mennige und Bleioxyd können auf Cyanin optisch sensibilisierend wirken. Die Wrkg. betrifft ein Spektralgebiet, in dem der Sensibilisator nur selektive Absorption, aber keine eigene Lichtempfindlichkeit aufweist. Die ultraviolette Absorption fester Stoffe wurde aus Luminescenzbeobachtungen erschlossen. Eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Mischung ZnO-Glycerin durch Bestrahlung konnte nicht festgestellt werden, dagegen zeigten ZnO-Elektroden in W. und wss. Lsgg. bei Bestrahlung eine bedeutende Potentialänderung. Der basische Charakter des ZnO scheint für diese Rkk. keine Rolle zu spielen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 21. 141—67. 1922. [27/11. 1921.] Kopenhagen.) BISTER.

Chr. Winther, Über die optische Sensibilisierung. IV. (III. vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 21. 141; vorst. Ref.) Wie LENARD (Ann. der Physik [4] 1. 486) und REGENFE (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1904. 1228) festgestellt haben, läßt sich die *Umwandlung von Sauerstoff in Ozon* durch ultraviolette Strahlung von hoher Frequenz (200 $\mu\mu$) bewirken. Die wirksame Strahlung wird selbst von dünnstem Glase absorbiert. Vf. konnte diese Umwandlung durch Bestrahlung durch Glas hindurch erreichen, wenn gewisse Sorten von ZnO als Katalysator verwendet wurden. Die B. von Ozon wurde nachgewiesen durch die Bräunung von KJ-Papier und dadurch, daß die diese Bräunung hervorrufende Emanation durch Kautschuk absorbiert wurde. Daß es sich nicht um eine direkte Einw. der Strahlung auf das Reagenzpapier handelt, geht daraus hervor, daß die Bräunung ausbleibt, wenn zwischen das bestrahlte ZnO und das KJ-Papier eine dünne Glimmer- oder Quarzplatte gebracht wird. Bleiweiß, MgO , $HgCl_2$, Hg_2Cl_2 und H_2O_2 wirken nicht in derselben Weise als Katalysator. Die von dem bestrahlten ZnO ausgehende sekundäre dunkle Strahlung, welche wahrscheinlich die Umwandlung bewirkt, wird absorbiert von $PbCO_3$, W., PbO , HgO , Pb_2O_4 , A, Aceton, $Bi(OH)_3$, $BiO \cdot Cl$, Bi_2O_3 , Ammoniumoxalat, MgO , As_2O_3 und Glycerin, welche Stoffe, dem ZnO beigemischt, daher die Katalysatorwrkg. vernichten, während feuchte Luft, $BiO \cdot NO_3$, $HgCl$, $HgCl_2$, CaF_2 und $AgNO_3$ ohne Einfluß auf die Wrkg. sind. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 21. 168—74. 1922. [27/11. 1921.] Kopenhagen.) BISTER.

Chr. Winther, Über die optische Sensibilisierung. V. (Vgl. vorst. Ref.) Der Vorgang der optischen Sensibilisierung ist oft sehr kompliziert dadurch, daß der Sensibilisator selbst verändert wird. ZnO bleibt bei den untersuchten Rkk. unverändert und stellt so den optischen Sensibilisator in seiner typischen Form dar. Es ist daher zur Auffindung von Gesetzmäßigkeiten besonders geeignet. Vf. hat folgende Regel aus seinen Verss. und denen anderer abgeleitet: „Je weniger empfindlich ein Prozeß ist für eine bestimmte Wellenlänge, desto leichter zugänglich ist er für optische Sensibilisierung für diese Wellenlänge und umgekehrt.“ Wie

ZnO verhält sich das Trijodion bei der Oxydation des HJ (Danske Vid. Selsk. Mat.-phys. Medd. II. 2 u. 3; C. 1920. I. 723) und nach WEIGERT (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 591; C. 1908. II. 1331), das Cl bei der optischen Sensibilisierung der Zers. des Ozons, während das Ferroxalat bei der Umwandlung von Merkurioxalat in Merkuröoxalat und CO₂ gerade durch seine Veränderung die sensibilisierende Wrkg. ausübt; der Unterschied gegenüber den anderen Beispielen ist jedoch nur ein scheinbarer. Der Mechanismus der photochemischen Prozesse wird so aufgefaßt, daß der primäre Prozeß in einer Vermehrung der freien Energie des eigentlich empfindlichen Stoffes besteht. Darauf folgt in der Regel ein sekundärer Dunkelprozeß, indem der bestrahlte Stoff sich mit anderen Molekeln oder intramolekular umsetzt. Wenn dies nicht möglich ist, führt die Energieaufspeicherung zu einem reversiblen Prozeß. Beim Verdunkeln fängt die Lichtform an, sich unter Abgabe der aufgenommenen Energie in die Dunkelform umzuwandeln. Bei der Photokatalyse des ZnO und des Trijodions handelt es sich um eine Umwandlung einer Art von strahlender Energie in eine andre, und zwar von großen zu kleinen Wellenlängen, also in umgekehrter Richtung, wie bei der Phosphorescenz und Fluorescenz. — Vf. faßt seine *Theorie der optischen Sensibilisierung* in folgender Weise zusammen: „Ein optischer Sensibilisator ist ein selektiv absorbierender Stoff, der in einem andern Spektralgebiet als dem, für welches die Sensibilisierung gilt, die gleiche Absorption wie der Acceptor (das System, dessen Umwandlung beschleunigt wird) besitzt, oder durch Bestrahlung ein zweites System bildet, das bei seinem Rückgang zur Dunkelform eine Strahlung aussendet, die vom Acceptor absorbiert werden kann. Die Bedingung für eine kräftige Wrkg. ist, daß der Sensibilisator entweder eine andere Phase als der Acceptor bildet (ZnO) oder in einer so kleinen Konz. vorhanden ist, daß sie nicht selbst einen wesentlichen Teil der sekundären Strahlung absorbieren kann (Ferroxalat). (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 21. 175—85. 1922. [27/11. 1921.] Kopenhagen.)

BISTER.

J. Duclaux, *Der Mechanismus der kontinuierlichen Lichtstrahlung*. Vf. erblickt in neueren experimentellen Befunden über Gas- und Sternspektren Bestätigungen seiner (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1879; C. 1914. II. 452) aufgestellten Theorie. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1355—57. 19/12. 1921.)

WOHL.

D. Coster, *Feinstruktur der X-Strahlserien*. Die bisher genannten Linien γ_1 und γ_2 existieren je zweimal mit verschiedener Wellenlänge und ungefähr gleicher Intensität. Sie sind ziemlich konstant bei Ta bis U; sie gehören zu α_2 . Es gibt eine Linie γ_3 , die mit β_3 ein Dublett α bildet und daher zu α_1 gehört. Bei Pt und Au kreuzt sie γ_2 , bei Pb und Bi γ_1 . Die Differenz der Wellenlänge ist von Ta bis U konstant. Bei Ta, N, Tl, U wurden diese Linien getrennt, und ihre Länge bestimmt. — Die Intensität von γ_3 wechselt bei Elementen in der Nähe von Pt. Bei Ta ist sie sehr schwach; bei Tl läßt sie sich von γ_2 und γ_1 leicht trennen und ist etwas stärker als diese. Ein ähnlicher Wechsel in der Intensität findet bei β_3 statt. — Die β -Linien wurden wiederholt gemessen; es wurden 8 gefunden; wahrscheinlich existieren noch β_9 und β_{10} . β_9 wurde bereits bei 6, β_{10} bei 4 Elementen gefunden. — In der M-Region wurden 5 *Energieniveaus* festgestellt. Im allgemeinen kann man annehmen, daß es $2n - 1$ Niveaus für jede Region gibt, wenn n die Niveauezahl ist, die durch die SOMMERFELDSche Strukturtheorie gegeben ist. Für die schweren Elemente gibt es also 1 K-Niveau, 3 L-, 5 M-, 7 N- u. 5 O-Niveaus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 77—79. 11/7.* 1921. Paris.)

GERLACH.

S. J. Plimpton, *Über die Zerstreuung der Strahlen bei der X-Strahlenbeugung*. Die durch einen Krystall gebeugten Röntgenstrahlen werden regelmäßig stärker durch Al von gegebener Dicke absorbiert als die ungebeugten. Man hat das auf die mangelnde Monochromasie des einfallenden Lichtes geschrieben, die den Be-

fund erklärt, wenn man berücksichtigt, daß die längeren Wellen stärker zerstreut werden. Jedoch sollte bei Benutzung streng monochromatischen Röntgenlichtes ein solcher Unterschied ausbleiben, wenn er nur diese Ursache hat. Vf. stellt sich mit Hilfe einer Coolidge-Röhre und einer Rh-, bezw. Mo-Schicht gut monochromatische Strahlung her, mit der er einige Vorvers. vornimmt. (Philos. Magazine [6] 42 302—4. Sept. 1921. Worcester, Massachusetts Polytechn. Inst.) BYK.

Felix-Joachim de Wisniewski, *Versuch einer Theorie des Einflusses des magnetischen Feldes auf die Emission der Röntgenstrahlen*. Unter der Voraussetzung, daß jedes Molekül ein magnetisches Moment besitzt, daß es zwei Freiheitsgrade hat, daß die Rotationsachsen n. zur Richtung des magnetischen Moments stehen und daß die Elektronenringe, zwischen denen der Elektronenaustausch während der Emission stattfindet, in einer Ebene, senkrecht zum magnetischen Moment liegen, leitet der Vf. ab, daß ein äußeres magnetisches Feld auf die Emission der K-Strahlung von Molekülen derart einwirken wird, daß jede K-Linie in eine Reihe von Linien aufgespalten wird, die nach kürzeren Wellenlängen zu liegt. Die Ableitung ist für den einfachen Spezialfall durchgeführt, wo vor der Emission der einquantige und der zweiquantige Ring von einem bezw. von 9 Elektronen, nach der Emission von 3 bezw. 8 Elektronen besetzt sind. Angewandt auf Emissionsspektren analog dem des Wasserstoffs, ergeben die Betrachtungen, daß jede Linie des Triplets in eine Reihe neuer Linien aufgespalten wird. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 4. 120—28. März—April. Warschau.) KYROPOULOS.

A. de Gramont und G.-A. Hemsalech, *Über die Bedingungen für die Ausendung der Funkenlinien durch den Lichtbogen*. Die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 31; C. 1920. I. 876) gemachte Beobachtung, daß in dem zwischen zwei Metallen von nicht zu hohem F. erzeugten Lichtbogen unter Umständen Linien des Funkenspektrums auftreten, wurde am Pb und Sn näher untersucht. Insbesondere wurde der Einfluß ermittelt, den die Abkühlung der Dämpfe und der Elektroden, sowie die Erwärmung der letzteren und endlich die chemische Beschaffenheit des Mediums, in dem sich der Lichtbogen ausbildet, auf das Auftreten des Linienspektrums ausübt. Es kann besonders leicht dadurch sichtbar gemacht werden, daß man mit dem Munde schwach in den Lichtbogen hineinbläst, oder daß man die Elektroden, von denen die obere beweglich ist, einander auf 2—3 mm nähert, einen Tropfen einer durchsichtigen Fl. (W., Petroleum, Glycerin u. a.) dazwischen bringt, sie alsdann einen Augenblick sich berühren läßt und sie endlich mit ziemlicher Geschwindigkeit (1 m/sec⁻¹) auf 2—3 cm voneinander entfernt.

Aus der Gesamtheit der Verss. ist zu schließen, daß die Emission der Funkenlinien immer dann stattfindet, wenn der Lichtbogen gezwungen wird, Medien von verhältnismäßig schwachem Ionisationsgrad, die deshalb dem Durchtritt der Elektrizität einen starken Widerstand darbieten, zu durchsetzen. Sie ist also an das Vorhandensein sehr starker elektrischer Felder gebunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 278—83. 1/8. 1921.*)

BÖTTGER.

A. de Gramont und G.-A. Hemsalech, *Über die Rolle der elektrischen Wirkungen bei der Emission und dem Auftreten gewisser Linientypen in dem Spektrum des Magnesiums*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 278; vorst. Ref.) Von den 4 Linientypen des Mg-Spektrums tritt λ 4481 (LOCKYERS Protomagnesium) auf, wenn der Lichtbogen in Ggw. eines Tropfens einer farblosen Fl. zwischen Mg-Elektroden erzeugt wird. Wächst der Abstand der Elektroden auf 2—7 mm, so nimmt ihre Intensität und Breite sehr schnell ab. Natur und Leitfähigkeit der befeuchtenden Fl. sind auf das Auftreten und Verschwinden der Linie ohne Einfluß, wohl aber die Natur des den Lichtbogen umgebenden Gases. In H₂, O₂ oder Leuchtgas wird die Linie emittiert, erlischt aber bald; in N₂ ist sie jedoch beständig. Gleichzeitig treten hier auch die Linien der RYDBERG-Reihe auf, für

deren am wenigsten brechbare $\lambda = 5528$ ist. Vf. vermuten, daß die Mg-Linien beider Typen nicht in erster Linie von elektrischen Kräften herrühren, sondern auf eine die B. von Mg_2N_2 begleitende Lichterscheinung zurückzuführen sind. In fl. Luft ist im Spektrum des Mg-Lichtbogens λ 4481 dauernd zu beobachten; in demjenigen des Zn-Lichtbogens sind dagegen λ 4902 und λ 4924 nur im Augenblick des Entzündens intensiv wahrnehmbar, und beim Cd treten λ 5338 und 5379 überhaupt nicht auf. Bemerkenswert ist der Umstand, daß bei Anwendung einer höheren Spannung (200 Volt statt 80–110 Volt) λ 4481 plötzlich verschwindet, während die Linien der anderen Typen keine wesentliche Veränderung erfahren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 505–11. 26/9. 1921.)* PFLÜCKE.

Oswald B. Overn, *Die L-Serien im Wolfram-X-Strahlenspektrum*. Vf. konnte die Ergebnisse der Unters. von DERSHEM (Physical. Review. [2] 11. 461. [1918]) bestätigen und noch weitere dem W. zugehörige Linien auffinden. (Physical. Review. [2] 14. 137–42; ausführl. Ref. vgl. Physikal. Ber. 1. 977. Referent SWINNE.) PFLÜCKE.

Oswald B. Overn, *Eine absolute Skala der Röntgenstrahlenwellenlängen*. (Vgl. Physical Review (2.) 14. 137; vorst. Ref.) Vf. hatte bei einer Aufnahme eines Wolfram-L-Spektrums mit NaCl-Krystall bei $\lambda = 0,7928 \cdot 10^{-8}$ cm eine helle Linie gefunden. Eingehendere Unters. dieser Erscheinung zeigte, daß man sie nur mit sehr dünnen analysierenden Krystallen reproduzieren kann. Außer bei $\lambda = 0,7926 \cdot 10^{-8}$ cm fand sich noch eine helle aber feinere Linie bei $\lambda = 0,4288 \cdot 10^{-8}$. Es wird eine eingehende Erklärung der Erscheinung gegeben. Diese hellen Linien benutzt Vf. nun, um eine von allen Apparaturkonstanten freie λ -Best. von Röntgenstrahlen vorzunehmen, in die als einzige Fehlerquelle die Gitterkonstante des benutzten Krystalls eingeht. (Physical Review [2] 18. 350–55. Ausführl. Ref. vgl. Physical Ber. 3. 339–40. Ref. A. SMEKAL.) PFLÜCKE.

A. Landé, *Zur Quantentheorie des anomalen Zeemaneffektes*. Die modellmäßige Deutung der vom Vf. (Ztschr. f. Physik 5. 231; C. 1921. III. 1342) beim anomalen Zeemaneffekt gefundenen Gesetzmäßigkeiten soll auf das Vorhandensein von Elektronen hindeuten, welche bei der Ausstrahlung in bestimmter Weise „unwirksam“ sind. (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. (3) 2. 47; Physikal. Ber. 3. 339. Ref. SMEKAL.) PFLÜCKE.

E. E. Mogendorff, *Serienspektren*. Übersicht über die verschiedenen Formeln für Serienspektren (Physica 1. 310–313; Physikal. Ber. 3. 339. Ref. SWINNE.) PFL.

Arthur H. Compton, *Die Breite der Röntgenspektrallinien*. Die Breite von Röntgenspektrallinien hängt ab von der Breite der benutzten Spalte, von Krystallfehlern, von dem endlichen Auflösungsvermögen des Krystallgitters und von der Homogenität der Strahlen. (Physical Review (2.) 18. 322; Ausführl. Ref. vgl. Physikal. Ber. 3. 273. Ref. BEHNKEN.) PFLÜCKE.

Henry H. Gale und Walter T. Whitney, *Über den Poleffekt in einem Calciumbogen*. (Vgl. Physical Review [2.] 17. 428; C. 1921. III. 809.) In der ersten Ordnung eines Konkavgitters wird der Poleffekt im Lichtbogen gemessen an der ersten und zweiten Triplettnebenserie des Ca im Bereich λ 3000 bis 4200. Die vier untersuchten Linien im Bogen zwischen Ca-Elektroden deuten darauf hin, daß der Poleffekt entgegengesetzt ist zwischen erster und zweiter Nebenserie, sowie entgegengesetzt zwischen Anode und Kathode, z. B. zeigt die erste Nebenserie an der Anode kleinere Wellenlängen als in der Mitte des Bogens. Bei Benutzung einer Ag-Anode oder von C-Elektroden beschickt mit CaCl₂ kann jedoch der Poleffekt dies Vorzeichen wechseln; dann ändert sich gleichzeitig der Intensitätsgradient längs des Bogens. Die Dampfdichte, verglichen an mehr oder weniger stark getränkten C-Elektroden, hat keinen Einfluß auf den Poleffekt. Der Lichtbogen im Vakuum

ist frei vom Poleffekt, (Astrophys. Journ. 43. 161—166. 1916; Physikal. Ber. 3. 100. Ref. OLDENBERG.) PFLÜCKE.

D. Coater, *Über die Emission und Absorption der Wellenlängen der charakteristischen Strahlung in den L-Serien.* (Vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1176; 174. 378; C. 1922. I. 5. 797.) Die Ergebnisse hat Vf. in einer bereits referierten Arbeit (Ztschr. f. Physik 5. 139; C. 1922. I. 727) mitgeteilt. (Physical. Review (2) 18. 218—220; Ausführl. Ref. vgl. Physikal. Ber. 3. 43—44. Ref. BEHNKEN.) PFLÜCKE.

Fritz Reiche, *Zur Theorie der Rotationsspektren.* Das Auswahl- bzw. Korrespondenzprinzip wird auf die von SCHWARZSCHILD (Sitzungsber. [Kgl.] Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1916. 548) entwickelte Theorie der Bandenspektren angewendet in dem besonders einfachen Fall der ultraroten Rotationsspektren unter Zugrundelegen der bekannten Messungen an HCl. Nach Ansicht des Vf. besitzt das HCl-Molekül (und dasselbe gilt natürlich von allen zweiatomigen, heteropolaren Gasverbindungen) keinen, oder höchstens einen einquantigen Drehimpuls um seine Längsachse (Verbindungsline der Kerne). (Ztschr. f. Physik 1. 283—293; Physikal. Ber. 2. 769—770. Ref. LENZ.) PFLÜCKE.

Paul Gaubert, *Über die von dünnen Krystalllamellen hervorgebrachten Interferenzfarben.* An sehr dünnen lamellenförmigen Krystallen mancher organischen Substanzen, insbesondere an den monoklinen, durch Sublimation erhaltenen Krystallen des Vanillins, sind vom Vf. Farbenercheinungen beobachtet worden, die nicht mit den von STOKES (Proc. Royal Soc. London 38. 174.) und RAYLEIGH (Philos. Magazine [5.] 26. 256.) beschriebenen, an Kaliumchloratlamellen beobachteten Farben identisch sind. Die Vanillinlamellen verhalten sich wie dünne Blättchen isotroper Körper. Die Farben kommen durch Interferenz mehrerer polarisierter Strahlenbündel zustande. Dieselbe Erscheinung kann an allen dünnen Blättchen stark doppelt brechender Krystalle beobachtet werden, z. B. an Ammoniummolybdat. (C. r. de l'Acad. des sciences 172. 694—96. 14/3. [28/2.*] 1921.) BISTEE.

Marian Baxter, *Dispersion des Lichtes durch Kaliumdampf.* (Vgl. ROSCHDESTWENSKY, Ann. der Physik [4] 39. 307; C. 1912. II. 1610.) Vf. vermutet, daß der Quotient der Konstanten a_1/a_2 in der SELLMIEERSCHEN Dispersionsformel mit der Temp. wächst, wenn die Absorption der verschiedenen Linien verschiedenen spezialisierten Atomen zuzuschreiben ist. Er nimmt die Unters. nach der interferometrischen Methode vor, die eine höhere Genauigkeit gestattet als die von ROSCHDESTWENSKY benutzte. Die Hauptschwierigkeit besteht darin, den K-Dampf in dem Bohr, durch welches das Licht hindurchtritt, so ruhig zu halten, daß die Interferenzfransen scharf sichtbar bleiben. Diese Bedingung setzte den Verss. eine obere Temperaturgrenze von etwa 410°. Doch war der Temperaturbereich hinreichend groß, um bestimmte Angaben über die Temperaturveränderlichkeit von a_1/a_2 machen zu können. Überraschenderweise ergab sich eine Verkleinerung des Quotienten mit wachsender Temp. statt der erwarteten Vergrößerung. (Philos. Magazine [6] 42. 289—302. Sept. [25/2.] 1921. London, Univ. College.) BYK.

Robert Tröhlin, *Spezifische Wärmen einiger organischer Flüssigkeiten.* Vf. mißt mittels eines elektrisch geheizten Calorimeters die spezifischen Wärmen von Bzl. verschiedenen Reinheitsgrades, von Toluol, Aceton und Chlf. im Temp.-Gebiet zwischen 18 und 60°. Die wahren spezifischen Wärmen lassen sich sehr angenähert darstellen durch die Formeln $x = 0,405 + 93 \cdot 10^{-5}(\theta - 15)$ für Bzl., $x = 0,410 + 107 \cdot 10^{-5}(\theta - 15)$ für Toluol, $x = 0,510 + 80 \cdot 10^{-5}(\theta - 15)$ für Aceton und $x = 0,226 + 33 \cdot 10^{-5}(\theta - 15)$ für Chlf. Die spezifischen Wärmen des reinen Bzls. des Handels, sowie des feuchten sind größer als die spezifische Wärme des reinsten Prod. (Ann. de Physique [9] 15. 246—63. März—April. 1921.) KYROPOULOS.

Wm. R. Fielding, *Polymerisation bei der kritischen Temperatur.* (Vgl. Chem. News 1922. 289. 123. 1; C. 1921. III. 980.) Berechnungen des Polymerisationsgrades für W., Amylen, CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , sowie eine Reihe anderer Substanzen aus der spezifischen Wärme nach der früher vom Vf. angegebenen Methode. (Chem. News 124. 182—84. 7/4. 197—99. 19/4. 213—15. 21/4.) BYK.

M. Born und E. Brody, *Über die spezifische Wärme fester Körper bei hohen Temperaturen.* Um den Anstieg der spezifischen Wärme fester Körper bei hohen Temp. über den Grenzwert $3R$ hinaus zu erklären, nehmen Vff. an, daß in diesem Gebiete die Schwingungsamplituden der Atome über jenen Bereich hinaus anwachsen, in dem Proportionalität zwischen Ausschlag und zurückziehender Kraft besteht. Der quantenmäßige Energieausdruck für ein Kristallgitter, das derartige Schwingungen ausführt, wird aus einer anderen Unters. der Vff. (Ztschr. f. Physik 6. 140; nachst. Ref.) übernommen. Durch Benutzung des bekannten Zusammenhanges zwischen freier Energie und Zustandssumme und Berechnung der letzteren, ergibt sich C_p bei hohen Temp. als lineare Funktion der absol. Temp. Für $T=0$ wird dabei $C_p=3R$, so daß man auf diese Weise durch Extrapolation von hohen Temp. her die Theorie prüfen kann. Qualitativ entspricht die Theorie den Tatsachen; eine quantitative Prüfung ermöglichten nur die MAGNUSschen Messungen an Pt, welche die lineare Abhängigkeit von der Temp. bestätigen und deren Extrapolation für $T=0$ auf einen nur um 2% kleineren Wert als $3R$ führt. (Ztschr. f. Physik 6. 132—139. 1921.) A. SMEKAL.*

M. Born und E. Brody, *Über die Schwingungen eines mechanischen Systems mit endlicher Quantelung.* Mathematische Berechnung, um die Schwingungen eines Systems von gegebenen Freiheitsgraden von endlicher Amplitude quantenmäßig auszudrücken. (Ztschr. f. Physik 6. 140—152. 8. 205—207.; Ausführl. Ref. vgl. Physikal. Ber. 3. 296. Ref. A. SMEKAL.) PFLÜCKE.

A. Magnus, *Beitrag zur Born-Brodyschen Theorie der spezifischen Wärme fester Körper bei hohen Temperaturen.* Die BORN-BRODYSche Theorie (vgl. Ztschr. f. Physik 6. 132; vorvorst. Ref.) gestattet an Hand der MAGNUSschen Pt-Messungen eine genauere Prüfung, wenn man die HENNINGSschen Werte für den Ausdehnungskoeffizienten des Pt bei hohen Temp. zur Umrechnung von C_p auf C_v benutzt. Durch Extrapolation für $T=0$ erhält der Vf. jetzt vollkommene Übereinstimmung mit der Theorie. Die auf Grund der weniger zuverlässigen Messungen von FRAZIER und RICHARDS an Cu vorgenommene Prüfung der Theorie ergibt für $T=0$ einen um etwa $\frac{1}{2}$ Proz. kleineren Wert von C_p als $3R$. (Ztschr. f. Physik 7. 141—143. Physikal. Ber. 3. 350. Ref. SMEKAL.) PFLÜCKE.

W. H. Keesom, *Die Berechnung der molekularen Quadrupolmomente aus der Zustandsgleichung.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 722; C. 1921. III. 1108.) Zwischen dem Vf. und DEBYE (Physikal. Ztschr. 22. 302; C. 1922. I. 441) besteht eine Differenz bzgl. der Größe der Quadrupolmomente, die man aus der Zustandsgleichung für H_2 , O_2 und N_2 zu berechnen hat. Der Unterschied ist wesentlich dadurch bedingt, daß DEBYE der Polarisation eine bedeutungsvolle Rolle zuschreibt, die ihr Vf. nicht zugesteht. Dabei geht DEBYE von der reduzierten mittleren Zustandsgleichung von KAMERLINGH ONNES aus, die indes für H_2 und ähnlich tief siedende Gase nicht benutzt werden darf. Vf. führt die Rechnung auf Grund der speziellen Zustandsgleichung des H_2 durch und findet so als Quadrupolmoment $1,10 \cdot 10^{-28}$ elektrostatische Einheiten $\times \text{cm}^2$. Für N_2 und O_2 werden diesmal Quadrupolmomente nicht berechnet. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 30. 199—205. 24/9. 1921.) BYK.

Hans Ferd. Mayer, *Bericht über die Theorie der Wanderungsgeschwindigkeit kraftgetriebener Partikel in reibenden Medien.* (Vgl. Ann. der Physik [4.] 64. 451; IV. 3.

C. 1921. III. 583). Als Problemstellung gibt Vf. die folgende. Ein Partikel der M. bewege sich im Gase. Die M. des Gasmoleküls sei M . Es mögen N Gasmoleküle in der Raumeinheit vorhanden sein. Partikel und Gasmoleküle werden als glatte Kugeln gedacht, die infolge ihrer Wärmebewegung mit großer Geschwindigkeit hin und her fahren und bei den Zusammenstößen nach den Gesetzen des elastischen Stoßes reflektiert werden. Durch eine äußere Kraft auf die Partikel wird die unregelmäßige Wärmebewegung ein wenig abgeändert werden derart, daß im Mittel Geschwindigkeitskomponenten in Richtung der äußeren Kraft überwiegen. Die Partikel erlangt also eine mittlere Geschwindigkeit in der Krafrichtung, deren Größe zu berechnen ist. Vf. leitet die allgemeine Wanderungsgeschwindigkeitsformel her und wertet sie unter verschiedenen Annahmen aus. Diese Annahmen sind 1. gleiche Stoßzeiten und beim Stoß ruhende Mediumsmoleküle, 2. Berücksichtigung der Stoßzeitenverluste, 3. Einfluß der Bewegung der Mediumsmoleküle auf die Geschwindigkeitsverluste der Partikel bei den Zusammenstößen. Es werden ebenfalls verschiedene Annahmen über das Verh. der Mediumsmoleküle an der Partikeloberfläche diskutiert. Vf. stellt die gaskinetischen Wanderungsgeschwindigkeitsformeln verschiedener Autoren zusammen und kritisiert sie. Zur Wanderungsgeschwindigkeitsformel führen im wesentlichen zwei Grundgedanken, von denen einer die Bewegungsgröße, der andere die lebendige Kraft der Partikel betrifft. Im stationären Zustand sollen sich Verlust an Bewegungsgröße beim Zusammenstoß und Gewinn an solcher auf freier Weglänge durch die äußere Kraft das Gleichgewicht halten. Bzgl. der lebendigen Kraft wird angenommen, daß sie im Mittel gleich der der Temp. zugehörigen mittleren lebendigen Kraft eines Gasmoleküls sei. Dies kommt dadurch zum Ausdruck, daß als mittlere Stoßzeit der wandernden Partikel diejenige einer mit den Gasmolekülen im Wärmegleichgewicht sich befindenden Partikel angenommen wird. Man erhält so eine der wirkenden Kraft proportionale Wanderungsgeschwindigkeit. Nach der Wanderung in Gasen wird diejenige von Elektronen in Metallen betrachtet. Es wird der Anschluß der gaskinetischen Wanderungsgeschwindigkeitsformel an das STOKES-KIRCHHOFFSche Widerstandsgesetz diskutiert. In fl. Medien wird ein Freiraumfaktor aus der Kompressibilität berechnet. Vf. vergleicht in W. die gaskinetisch und hydrodynamisch berechneten Änderungsgeschwindigkeiten. Endlich wird die Wanderungsgeschwindigkeit der elektrolytischen Ionen betrachtet. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 18. 201 bis 239. 13/4. 1922. [23/5. 1921.])

BYK.

Anton Wassmuth, *Kurze Begründung des Maxwell-Boltzmann'schen Verteilungsgesetzes*. Vf. entwickelt eine einfache Methode zur Ableitung des Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes und wendet sie u. a. auf ideale Gase, nicht ideale Gase ohne und mit äußeren Kräften, die Magnetisierungstheorie von LANGEVIN und WEISS und auf die Dichteschwankungen in Gasen und Lsgg. an. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. 130. Abt. II. a. 159—66. 12/5.)

SIMON.

E. Brody, *Zur theoretischen Bestimmung der chemischen Konstante einatomiger Gase*. Vf. verfährt zunächst so wie P. SCHERRER (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1916. 159; C. 1916. II. 1103), indem er die einzelnen Atome in einem Würfel mit vollkommen elastischen Wänden sich bewegen läßt, diese Bewegung als „bedingt periodische“ quantelt und von Zusammenstößen u. dgl. gänzlich absieht. Im statistischen Teil der Rechnung wird hingegen das BOLTZMANNsche Prinzip benutzt und so sehr schnell der bekannte Wert der chemischen Konstanten abgeleitet. (Ztschr. f. Physik 6. 79—83. 1921; Physikal. Ber. 3. 350. Ref. A. SNEKAL.) PFL.

E. F. Armstrong, *Die Enzymwirkung im Lichte der neuzeitlichen Theorien der Katalyse*. Vf. zeigt, daß das Verh. der Enzyme in Übereinstimmung mit dem anderer Katalysatoren ist, sowie daß die stark ausgeprägte, rein spezifische Wirkung der Enzyme ein weiterer Beweis zugunsten der Theorie der B. von Zwischen-

erzeugnissen zwischen Katalysator und dem der Einw. dieses unterworfenen Stoffes ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 110—13. 29/4. [15/3.*]) RÜHLE.

B. Anorganische Chemie.

P. Bruylants und G. Desmet, *Bestimmung des Atomgewichts des Tellurs*. Die Bestimmungen machen keinen Anspruch auf hohe Genauigkeit; sie sind mit sehr kleinen und wenig wechselnden Substanzmengen ausgeführt und sollten nur einen Beitrag zur Frage nach der vielbehandelten Lage des Tellur- zum Jod-At.-Gew. liefern. Man ging aus von sehr reinem metallischen Te aus Tellurwasserstoff elektrolytisch nach der Methode von ERNYEI (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 25. 313; C. 1900. II. 1255) dargestellt. Dieses wurde in *Tellurdioxyd*, TeO_2 , übergeführt und die alkal. Lsg. mit KMnO_4 nach der Methode von MARCKWALD u. FOIZIK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1710; C. 1910. II. 280) titriert. Die auf diese Weise ausgeführte Best. des Verhältnisses $\text{TeO}_2 : \text{TeO}_3$ ergab im Mittel von 12 Bestst. für Te 127,8. Eine zweite Reihe von 9 Bestst., bei denen in schwefelsaurer Lsg. titriert wurde, lieferte den Mittelwert 127,65. Die höhere, aus der ersten Bestimmungsreihe hervorgehende Zahl halten die Vff. für vertrauenswürdiger. (Bull. Soc. Chim. Belgique 28. 264—67. Aug.-Sept. [7/7.] 1914.) R. J. MEYER.

John Missenden, *Fluor, das aktivste bekannte Element*. Zusammenfassende Darst. der Eigenschaften des *Fluors* und des *Fluorwasserstoffs*, sowie Angaben über das V. von Fluor in Mineralien. (Chem. News 124. 234—35. 28/4.) JUNG.

Paul Firmin, *Die Katalyse und die Synthese des Ammoniaks*. Kurze zusammenfassende mathematische Betrachtung der *Katalyse* im allgemeinen u. der katalytischen Synthese des NH_3 nach HABER im besonderen. (Ind. chimique 9. 147 bis 151. April.) RÜHLE.

E. Altenkirch, *Neue Dampftabellen für Ammoniak*. Auf Grundlage amerikanischer Arbeiten stellt Vf. eine neue Dampftabelle für NH_3 auf, deren Werte von den bisher in Deutschland gebräuchlichen NH_3 -Dampftabellen bis zu maximal 2% abweichen. (Ztschr. f. ges. Kälteindustrie 28. 173—77. 1921; Ausführl. Ref. vgl. Physik. Ber. 3. 239—40. Ref. ALTENKIRCH.) PFLÜCKE.

Clifford D. Carpenter und Joseph Babor, *Die Konzentrierung verdünnter Salpetersäure*. (Vgl. GALLE, Ztschr. f. angew. Ch. 34. 168; C. 1921. IV. 104. PASCAL, Ann. de Chimie [9] 15. 253; C. 1921. III. 1222.) Vff. besprechen ihre Verss. der Konzentrierung bei Atmosphärendruck u. Erhaltung von Gleichgewicht zwischen der Dampfphase u. der fl. Phase. Der verwendete App. wird an Hand einer Abbildung beschrieben; er ähnelt dem von PASCAL benutzten App. wurde aber bereits 2 Jahre früher bei Aufnahme der beschriebenen Verss. verwendet. Es zeigt sich, daß auf die angegebene Art und Weise verd. HNO_3 nicht vorteilhaft auf über 20—30% konz. werden kann, da dabei 3% Säure verloren gehen, wenn die Konz. von 10 auf 20%, u. 9,3% wenn die Konz. von 10 auf 30% steigt. GALLE (l. c.) der eine Konz. von 65% erreichte ohne wesentlichen Verlust an Säure, muß eine ausnehmend wirksame Fraktioniervorrichtung gehabt haben. (Chem. Metallurg. Engineering 26. 443—44. 8/3. New York City, Columbia Univ.) RÜHLE.

Maximilian Camillo Neuburger, *Über das Atomgewicht des Isoheliums*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 23. 133; C. 1922. I. 1310.) Der bei Zertrümmerung des N-Atoms von RUTHELFORD gefundene Atomkern vom At.-Gew. 3, ein Isotopes des He, das Vf. *Isohelium* nennt, ist nach ihm als Baustein der meisten Elemente anzusehen. Vf. ist somit imstande, aus At.-Geww. stabiler Elemente unter Berücksichtigung der M. der Energie das genaue At.-Gew. des Isoheliums zu berechnen, das er zu 3,0011 findet. Die M. des Atoms soll $4,95 \cdot 10^{-24}$ g betragen. (Physikal. Ztschr. 23. 145 bis 146. 1/4. [22/2].) BYK.

Walter Grottrian, *Das L-Dublett des Neon*. Auf Grund einer Zusammenfassung der letzten Ergebnisse der Klassifizierung aller Röntgenlinien über die Zahl der Absorptionsgrenzen der einzelnen Serien folgert der Vf. die Existenz von drei Ionisierungsspannungen für Ne, fünf für A und sieben für Kr. Bei Ne kommen von den drei von F. HORTON und A. DAVIES (Philos. Magazine [6.] 41. 921; C. 1922. I. 115) gemessenen „Ionisierungsspannungen“ aber nur zwei in Betracht, weil der Unterschied der L_1 und L_2 entsprechenden Ionisierungspotentiale nur 0,1 Volt betragen kann. Auf Grund verschiedener Extrapolationen paßt L_1 , L_2 gut zu dem niedrigsten beobachteten Werte, 16,7 Volt, für L_3 kommt wahrscheinlich der höchste, 22,8 Volt, in Betracht. Es wird ferner gezeigt, daß die von PASCHEN (Ann. der Physik [4.] 63. 201; C. 1921. I. 604) im Neonspektrum gefundene Konstante $A = 782 \text{ cm}^{-1}$ dem L-Dublett des Ne entspricht und daß diese Auffassung auch mit der Bedeutung von A in den Seriendarstellungen in guter Übereinstimmung steht. (Ztschr. f. Physik 8. 116—25; Physik. Ber. 3. 340. Ref. A. SMEKAL.) PFL.

Charles A. Kraus und Walter W. Lucasse, *Die Leitfähigkeit von konzentrierten Lösungen von Natrium und Kalium in flüssigem Ammoniak*. In Fortsetzung der früheren Mitteilung (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 749; C. 1921. III. 813) werden mit dem gleichen App. die Leitfähigkeiten von Na u. K in fl. NH_3 beim Kp. von ca. 1-n. Lsgg. bis zur Sättigung gemessen und durch Vergleich mit Hg die spezifischen Leitfähigkeiten bestimmt. Die Fehlergrenze beträgt 1%. Die Leitfähigkeitskurven verlaufen für die Na- u. K-Lsgg. außerordentlich ähnlich, bei hoher Konz. ist die Leitfähigkeit der K-Lsg. etwas geringer, bei niedriger Konz. etwas größer als die der Na-Lsg. Mit wachsender Konz. steigt die spezifische Leitfähigkeit zuerst beschleunigt, dann verlangsamt an u. wird plötzlich konstant. Der Wendepunkt der Leitfähigkeit—Konz.-Kurve liegt etwa bei der Konz. von 1 Grammatom Metall auf 0,65 l NH_3 . In diesem Gebiete, wo die Elektronen sich allmählich von der Beladung mit NH_3 -Molekülen befreien, steigt bei Verdoppelung der Konz. die Leitfähigkeit um mehr als das 60-fache. Die Konz., bei der die Leitfähigkeitskurve mit einem Knick horizontal wird, stellt den Sättigungspunkt dar. Die gesätt. Na-Lsg. enthält 1 Atom Na auf 5,367 Moleküle NH_3 , die gesätt. K-Lsg. 1 Atom K auf 4,866 Moleküle NH_3 in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von RUFF u. GEISEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 828; C. 1906. I. 1143). Die spezifische Leitfähigkeit der gesätt. Na-Lsg. beträgt 5047,0 Mho, die der gesätt. K-Lsg. 4569 Mho. Die atomare Leitfähigkeit dieser Lsgg. — die der Na-Lsg. beträgt $0,672 \cdot 10^6$ Mho — kommt an die von Sr u. Fe heran. Die Resultate bestätigen, daß in diesen konz. Lsgg. die Leitfähigkeit überwiegend durch freie Elektronen bewirkt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2529—39. Dez. [10/9.] 1921. Worcester [Massachusetts].) WOHL.

G. Bornemann, *Natrium, Kalium oder deren Legierung blank in Stickstoff*. Vf. beschreibt ein vermutlich von BUNSEN herrührendes Verf., Na, Ka oder beider Legierungen blank zu erhalten u. aufzubewahren. An einer einseitig zugeschmolzenen Einschnmelzröhre verengt man in etwa 20 cm Abstand ein Stück durch Ausziehen, bringt davor ein Drahtnetzsieb, füllt mit dem Metall u. schmilzt zu. Nach einigen Stdn. schm. man das Metall in wagerechter Lage wiederholt so oft, bis die Oberfläche blank bleibt, dann filtriert man durch Aufrichten der Röhre durch das Sieb in den unteren Teil und schm. an der Verengung ab. Bei Na lassen sich Krystalle erzielen, wenn man beim Beginn der Erstarrung durch Umkehren der Röhre das noch fl. Metall abfließen läßt. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 227. 12/5. [12/3.] Chemnitz.) JÜNG.

Duncan A. MacInnes und Yu Liang Yeh, *Die Berührungspotentiale von Lösungen einwertiger Chloride*. Es werden die Berührungspotentiale gleichkonz. Lsgg. der Alkalichloride außer RbCl untereinander u. mit HCl u. NH_4Cl gemessen.

Es wird der etwas modifizierte App. von LAMB u. LARSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 229; C. 1920. III. 4) benutzt, in dem eine fast mkr. dünne, ständig sich erneuernde Berührungsschicht durch Vorbeiströmenlassen beider Lsgg. aneinander erzeugt wird. Vf. arbeiten mit Ag-AgCl-Elektroden (MAC INNES u. BEATTIE, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1117; C. 1920. III. 661) und mit 0,1-n. und 0,01-n. Lsgg. bei 25°. Die Resultate sind auf wenige Hundertstel Millivolt reproduzierbar; sie werden verglichen mit der Formel von LEWIS u. SARGENT (Journ. Americ. Chem.

Soc. 31. 363; C. 1909. I. 1737) $E = RT \ln \frac{A_M + A_{Cl}}{A_M' + A_{Cl}'}$, die auf einfache Weise

abgeleitet wird. (E = Berührungspotential der Lsgg., A = Äquivalentleitfähigkeit des betreffenden Ions.) Die Formel enthält die Voraussetzungen, daß die A -Werte eines Ions unabhängig von den anderen Ionen sind (HARNED, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1808; C. 1921. I. 719 und MAC INNES, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1217; C. 1922. I. 165) und daß die Konz. in der Berührungszone konstant ist, d. h. daß die Grenzschicht durch Vermischung u. nicht durch die nach Maßgabe der Ionenbeweglichkeiten sich vollziehende Diffusion erzeugt wird. Wird die Strömung der beiden Lsgg. zum Stehen gebracht, so treten infolge einsetzender Diffusion Schwankungen der gemessenen EK. bis zu 0,7 Millivolt auf. Bei Einsetzen der Strömung stellt sich sofort der konstante Wert des Berührungspotentials wieder ein. Die gemessenen EKK. werden mit den üblichen Werten von A durch die obige Formel gut wiedergegeben. Nur Kombinationen mit KCl und in geringerem Maße solche mit LiCl zeigen Abweichungen, die nach Prüfung an verschiedenen KCl-Proben als reell betrachtet werden, aber noch nicht aufgeklärt sind. Die Berührungspotentiale lassen sich im Einklang mit der logarithmischen Form der Gleichung fast innerhalb der Fehlergrenze als Differenzen von Zahlen darstellen, die den einzelnen Salzlsgg. bestimmter Konz. zukommen. Diese Gesetzmäßigkeit gilt auch für KCl u. LiCl. Die Lsgg. dieser Salze verhalten sich also, als ob sie die Formel von LEWIS u. SARGENT erfüllten, aber mit abnormen Leitfähigkeitswerten für K^+ u. Li^+ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2563—73. Dez. [8/10.] 1921. Cambridge [Massachusetts].) WOHL.

G. Tammann, *Die spontane Passivität der Chromstähle*. Vf. denkt sich die Ursache der Passivierung von Fe und Cr so, daß sich die an der Oberfläche liegenden Metallatome mit O_2 verbinden, ohne dabei die Verb. mit den tiefer liegenden Metallatomen zu verlieren. Der Unterschied zwischen dem Verb. von Fe und Cr liegt dann darin, daß sich beim Cr diese O_2 -Belegung leichter bildet und beständiger ist als beim Fe. Die Legierungen des Fe und Cr bestehen in der Hauptsache aus Mischkristallen beider Metalle. Bis 15% Cr verhalten sie sich im wesentlichen wie Fe. Ganz anders verhalten sich die chromreichen Legierungen, als Beispiel wird eine solche mit 20% Cr gewählt. Die Spannung wächst nach kathodischer Polarisierung mit der Zeit entsprechend dem Verlust der H_2 -Beladung schnell an und erreicht einen Pt-ähnlichen Wert, während sie nach anodischer Polarisierung abfällt, um bald den Endwert nach kathodischer Polarisierung anzunehmen. Die Grenze liegt zwischen 0,159 und 0,212 Mol, sie entspricht also nicht dem Gesetz der ganzzahligen Vielfachen von $\frac{1}{8}$ Mol., was auch nicht zu erwarten ist, da es sich ja nur um die Stabilität einer O_2 -Beladung handelt. (Stahl u. Eisen 42. 577—78. 13/4. Göttingen.) ZAPPNER.

Paul Job, *Elektrische Untersuchung der Hydrolyse einiger komplexer Kobaltamine unter dem Einfluß von Baryt*. Die Methode, die Einwanderung von OH-Ionen in das Kation komplexer Kobaltsulfate bei Zusatz von $Ba(OH)_2$ durch Leitfähigkeitsmessungen nachzuweisen (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 731; C. 1920. III. 226), ist mangels geeigneter Basen auf Salze anderer Säuren nicht

anwendbar. Vf. mißt an Lsgg. von (1) Sulfatopentaminkobaltinitrat, (2) Roseopentaminkobaltichlorid und (3) Diroseopentaminkobaltichlorid die Änderung der EK. zwischen einem eingetauchten Pt-Draht und einer Calomelnormalelektrode bei allmählichem Zusatz von $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Eine H_2 -Elektrode ist wegen chemischer Einw. des H_2 -beladenen Pt auf die Salze nicht anwendbar, die blanke Pt-Elektrode zeigt aber in erster Annäherung ebenso wie eine H_2 -Elektrode die Änderung der $[\text{OH}']$ an. Salz (1) zeigt n. Verh., also keine Einwanderung von OH' ins Kation. Bei (2) wächst die $[\text{OH}']$ in Lsg. plötzlich an, nachdem pro Salzmolekül 1 Ion OH' hinzugefügt worden ist. Das Kation hat also sein H_2O Molekül gegen ein OH -Ion eingetauscht. Die Resultate an Salz (3) sind weniger eindeutig, doch tritt erst n. Verh. ein, nachdem den 2 Molekülen OH im Kation 2 OH -Ionen pro Salzmolekül hinzugefügt sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 613–16. 27/2. [13/2.*])

WOHL.

Otto Hahn, *Zur Frage nach der Existenz des von Piccard und Stahel beschriebenen neuen radioaktiven Elementes UV*. (Vgl. PICCARD und STAHEL, Physikal. Ztschr. 23. 1; C. 1922. I. 676.) Im Anschluß an die Auffindung des neuen akt. Zerfalls-Prod. des UZ im U ist Vf. seit einem Jahr mit Unterss. ähnlicher Art wie PICCARD und STAHEL beschäftigt. Nach der Feststellung der chemischen Eigenschaften des UZ als eines Isotopen des Protaktiniums (vgl. HAHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1131; C. 1921. III. 456) kam es darauf an festzustellen, welches die Muttersubstanz des UZ sei. Es kam dafür nur das UX_1 oder ein mit UX_1 isotopes Thorisotop ähnlicher Lebensdauer in Frage. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten erfolgte durch quantitative Best. der UZ-Ausbeuten aus verschiedenen altem UX . Wäre ein Th- bzw. UX_1 -Isotop von 48 Tagen Halbwertszeit die Muttersubstanz von UZ, wie PICCARD und STAHEL für möglich halten, so müßte schon in einem 48 Tage alten UX die Ausbeute an UZ doppelt so groß sein wie in einem frisch bereiteten UX Präparat. Das ist aber keineswegs der Fall. Außerdem kann das UZ sicher kein direktes Glied der Aktinierreihe sein; denn die Beteiligung seiner Strahlung unter Berücksichtigung ihrer Absorbierbarkeit ist sicher um ein Mehrfaches geringer, als sie sein müßte, wenn UZ ein Glied der Aktinierreihe wäre. Die über einen Verlauf von 8 Monaten ausgedehnte Prüfung der Abnahme der Aktivität von UX -Präparaten ergab Werte, die sich aus einer 24,5 Tage-Periode und einer konstanten Aktivität zusammensetzen. Im α -Elektroskop erfolgt die Abnahme allmählich langsamer, als der Halbwertszeit des UX entspricht. Der Grund hierfür ist die Anwesenheit geringer Mengen des mit UX_1 isotopen Io. Dagegen wurde auch bei diesen Verss. keine Andeutung für ein neues mit etwa 48 Tagen abklingendes Th-Isotop (UV) gefunden. Da sich unter diesen Bedingungen eine derartige Substanz mit Leichtigkeit hätte nachweisen lassen müssen, so glaubt Vf. nicht an ihre Existenz. (Physikal. Ztschr. 23. 146–150. 1/4. [27/2.]. Berlin-Dahlem, Kaiser-WILHELM-Institut f. Chemie)

BYK.

J. E. P. Wagstaff, *Bestimmung des Reibungskoeffizienten von Quecksilber*. Vf. bestimmt den Koeffizienten aus der Durchflußgeschwindigkeit durch eine Capillare bei bekannter Druckdifferenz und findet ihn zu 0,01618 bei 16°, 0,0162 bei 14°. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 11–13. 31/10. 1921. Cambridge, St. JOHNS College.)

BYK.

E. Einsporn, *Über die Anregungs- und Ionisierungsspannungen des Quecksilbers*. Die Arbeit stellt einen Auszug aus der Berliner Dissertation des Vf. dar, soweit deren Inhalt nicht schon in der gemeinsamen Publikation des Vf. mit J. FRANCK (Ztschr. f. Physik 2. 18; C. 1921. III. 1393) enthalten ist. Vf. gibt zunächst einen Beitrag zu der Frage, in welcher Weise sich bei Anwendung der Methode des unelastischen Elektronenstoßes die Elektronenstöße im Hg-Dampf auf die Anregung der beiden Resonanzlinien $\lambda = 2536,7 \text{ \AA.}$ -E. entsprechend

$a = 4,9$ Volt und $\lambda = 1849 \text{ \AA.-E.}$ entsprechend $b = 6,7$ Volt verteilen. Es wird dazu eine zylindersymmetrische Anordnung mit Glühdraht, zwei Drahtnetzen und einem Auffänger benutzt. Gemessen wird in Abhängigkeit von der beschleunigenden Spannung die Zahl der Elektronen, die gegen ein konstantes, verzögerndes Feld anlaufen können. Es ergeben sich bei einem Druck von etwa $0,59 \text{ mm Hg}$ bei niederen, beschleunigenden Spannungen zunächst nur Umkehrpunkte bei a , $2a$ und $3a$ Volt, dann aber treten entsprechend dem höheren, auf eine freie Weglänge entfallenden Spannungsgefälle Umkehrpunkte auch bei $2a + b$, $a + 2b$, $4a$, $3b$, $3a + b$, $2a + 2b$ und $5a$ Volt auf, deren gemessene Werte mit den berechneten innerhalb der Fehlergrenze gut übereinstimmen. Die Messung der Ionisierungsspannung mit derselben Anordnung bei Verwendung entsprechender Schaltung und kleinen Drucken ergibt den Wert $10,38 \pm 0,05$ Volt, woraus sich die PLANCKSche Konstante unter Benutzung des MILLIKANSchen Wertes $e = (4,774 \pm 0,004) \cdot 10^{-10}$ und der Serierengrenze $\lambda = 1188 \text{ \AA.-E.}$ zu $h = (6,593 \pm 0,064) \cdot 10^{-27}$ ergibt. Bei Verwendung der von DAVIS und GOUCHER (Physical Review [2.] 13. 1; C. 1920. III. 402) angegebenen Schaltung ergeben sich Werte zwischen $9,0$ und $9,5$ Volt. Auf die Ursache dieser Abweichung wird hingewiesen. Auf der Suche nach der Ionisierungsarbeit zur B. doppelt positiv geladener Hg-Ionen wird bei 42 ± 2 Volt ein Knick gefunden, der vielleicht mit dieser Arbeit zu identifizieren ist. (Ztschr. f. Physik 5. 208—19.)

W. GROTRIAN.*

W. Gerlach und O. Stern, *Der experimentelle Nachweis des magnetischen Momentes des Silberatoms.* Ein Silberatomstrahl wird im höchsten Vakuum durch ein 3 cm langes inhomogenes Magnetfeld geschickt, dessen Inhomogenität $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial s}$ in Richtung des Feldes \mathcal{H} fällt. Der Strahl hat durch mehrfache Blenden einen Durchmesser von etwa $0,1 \text{ mm}$. Im Magnetfeld wird er in Richtung von $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial s}$ verbreitert auf $0,3$ bis $0,35 \text{ mm}$. Dies wird so nachgewiesen, daß der Silberatomstrahl auf einem Glasplättchen aufgefangen wird. Da die Schicht aber zu dünn ist, um direkt gesehen zu werden, wird sie durch naszierendes Silber entwickelt, wobei die Form des ursprünglichen Nd. erhalten bleibt. Die Ablenkung der Atome im Magnetfeld beweist, daß das neutrale Silberatom ein magnetisches Moment hat, die Größe der Ablenkung entspricht einem Moment von 1 bis 2 BOHRschen Magnetonen. (Ztschr. f. Physik 8. 110—11. 1921; Physik. Ber. 3. 254. Referent GERLACH.) PFLÜCKE.

Jean Piccard, *Die Darstellung von katalytisch wirksamem Kupfer.* (Vgl. PICCARD und LARSEN, Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 2007; C. 1918. I. 335.) Zur Darst. sehr wirksamen Cu-Pulvers gibt Vf. folgende verbesserte Vorschrift: Zu einer Mischung von 600 g granuliertem Zn und 190 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (oder noch besser $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$) fügt man in 5 — 10 Min. 1300 ccm konz. HCl. Die Farbe der Lsg. geht dabei über Grün in ein helles Blau über. Zu der in CO_2 -Atmosphäre filtrierten Lsg. fügt man unter energischem Rühren eine Lsg. von 120 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 700 ccm W. — Der Cu-Nd. wird um so feiner, je stärker die Lsgg. vor der Mischung abgekühlt werden. Soll das Pulver aufbewahrt werden, so wäscht man es zum Schluß mit Bzl., das etwas Vaseline enthält. Es ist in evakuierten und zugeschmolzenen Fläschchen aufzubewahren. (Helv. chim. Acta 5. 147—48. 1/2. 1922. [30/12. 1921.] Lausanne, Univ.)

OHLE.

Adolf Stiegler, *Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie. II. Zeitliche Änderung kolloider Zinnsäure nach Peptisation mit Lauge.* (Vgl. WOLFGANG PAULI, Kolloid-Ztschr. 28. 49. C. 1921. I. 702.) Ähnlich wie das zeitlich hydrolysierende FeCl_3 , SnCl_4 , ZrCl_4 zeigt auch die mit NaOH peptisierte Zinnsäure mit der Zeit einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit. Nur bei Lsgg. mit geringem Gehalt an

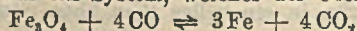
SnO_2 geht diesem Anstieg ein kurzer Abfall voraus. Entgegen dem Anstieg der Leitfähigkeit nimmt der Gehalt an OH -Ionen mit der Zeit ab. Vf. deutet eine ganze Reihe von Erklärungsmöglichkeiten an, entscheidet sich aber für keine von diesen, sondern regt nur die experimentelle Weiterverfolgung an geeigneten Objekten an. Die von K. L. WAGNER (Monatshefte f. Chemie 34. 95. 1913) gegebene Deutung durch Adsorptionsrückgang infolge Dispersitätsverminderung lehnt er mit W. PAULI ab. (Kolloid-Ztschr. 29. 65—81. August. [25/3.] 1921. Wien, Lab. f. physik.-chem. Biol.)

LIESEGANG.

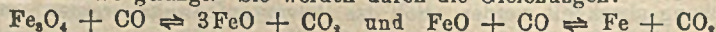
K. Bornemann und F. Sauerwald, *Dichtemessungen von Metallen und Legierungen bei hohen Temperaturen mit besonderer Berücksichtigung des flüssigen Zustandes. Messungen nach dem Auftriebsverfahren. Die Systeme Cu-Sn und Cu-Al.* Zunächst wird eine Zusammenstellung der moderneren Veröffentlichungen auf diesem Gebiet gegeben. Dann wird ein Verf. zur Best. des Auftriebes von Metallen und Legierungen in einer Schmelze von $\text{KCl} + \text{NaCl}$ bei Temp. von 680 — 1200° beschrieben. Die Versuchsanordnung wurde so getroffen, daß der Luftdruck über der Schmelze vermindert werden konnte, um Gasbläschen zu entfernen, die aus der nicht vollkommen trockenen Salzschnmelze entstehen, oder beim Eintauchen des Quarkübels mit dem Metall an ersterem hängen bleiben. Dieser Quarkübel ist mit einem langen Pt-Draht an einer Wage aufgehängt. Die Verss. werden so ausgeführt, daß zuerst Salzschnmelze und Legierung hergestellt werden. Dann wird die D. der Legierung bei Zimmertemp. bestimmt, um zu prüfen, ob sie keine Lücken enthält; die D. der Schmelze wird mit Hilfe eines evakuierten Senkkörpers, der mit W gefüllt ist, bestimmt. Bei der eigentlichen Messung wechseln Pumpen und Wägen miteinander ab. Zum Schluß wird das Metall zurückgewogen und das Thermolement nachgeiecht. Nach Berücksichtigung der Fehlerquellen, als welche hauptsächlich der Metallverlust während des Verss. anzusprechen ist, ergaben sich die Resultate. Untersucht wurden die spezifischen Voll. von Sn, Cu, Al und die vollständigen Systeme Cu-Sn und Cu-Al. Die spezifischen Voll. ergaben sich als linear abhängig von der Temp. Bei den Cu-Sn-Legierungen wurde die Verb. Cu_2Sn auch in fl. Zustände festgestellt, bei den Cu-Al-Legierungen ergab sich eine Verb. zwischen 80 u. 90% Cu. Die spezifischen Voll. der Legierungen anderer Konz. ergaben sich im fl. Zustände mit erheblicher Näherung als Summe aus denen der Komponenten und Verbb.; dabei ist jedoch ein gewisser Einfluß der Dissoziation der Verbb. zu bemerken. (Ztschr. f. Metallkunde 14. 145—59. April.)

ZAPPNER.

Georges Chaudron, *Umkehrbare Reaktionen des Kohlenoxyds auf die Oxyde des Eisens.* Die Versuchsanordnung gestattete die Analyse des Gasgemisches, welches aus der in einem elektrischen Ofen erhitzten Versuchsröhre herausstrat und durch herabfallendes Hg bewegt wurde, durch die Interferenzmethode auszuführen. Unterhalb 580° existiert nur ein System, welches der Gleichung:



entspricht. Oberhalb 580° sind dagegen zwei Gleichgewichtszustände zu durchlaufen, bevor man zum Fe gelangt. Sie werden durch die Gleichungen:

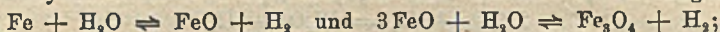


dargestellt. Bei 580° bestehen die 3 festen Phasen nebeneinander. FeO ist unterhalb dieser Temp. unbeständig und wandelt sich nach $4\text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$ in ein Gemenge von Fe_3O_4 und Fe um. Diese Umwandlung ist umkehrbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 152—55. 17/1.* 1921.)

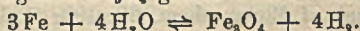
BÖTTGER.

Georges Chaudron, *Untersuchung der umkehrbaren Einwirkung des Wasserstoffs und des Kohlenoxyds auf Metalloxyde.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 152; vorst. Ref.) Außer dem früher benutzten App. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 237; C. 1914. II. 817) hat Vf. noch einen zweiten angewendet, welcher,

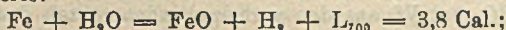
da sich das Gleichgewicht zwischen den Metallen u. dem Wasserdampf nur langsam einstellt, eine beständige Zirkulation des Gasgemisches ermöglicht. Trägt man die aus den Verss. mit *Eisen* und *Wasserdampf* erhaltenen Werte von $K = p_{H_2O}/p_{H_2}$ als Ordinaten zu den betreffenden Temp. als Abscissen auf, so erhält man zwei Kurven, die bei 570° in eine einzige Kurve übergehen. Oberhalb dieser Temp. erfolgt die Oxydation des Fe nacheinander im Sinne der beiden Gleichungen:



unterhalb 570° entsteht sogleich Fe_3O_4 gemäß dem Schema:

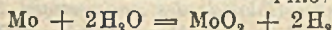


Am Tripelpunkt ist das System invariant; es besteht aus 3 festen Phasen, die dem Gleichgewicht $4FeO \rightleftharpoons Fe_3O_4 + Fe$ entsprechen. Für die Wärmetönungen L (bei der als Index daneben stehenden Temp.) ergaben sich für die 3 Rkk. die folgenden 3 Werte:



Bei gewöhnlicher Temp. sind die Werte bezw. 6,6, 19 und 38,8 Cal.

Eine weitere Versuchsreihe betraf das Gleichgewicht zwischen H_2 , *Wasserdampf*, *Co* und *CoO*; Co_3O_4 kommt bei ihm als feste Phase nicht in Betracht, weil es schon bei Rotglut eine ziemlich große Dissoziationsspannung hat. Frisch dargestelltes reines Co_3O_4 wurde mit soviel H_2 in den App. gebracht, daß sich eine zwischen *Co* und *CoO* liegende Zus. der festen Phase ergab. Die Gleichgewichtskonstante der Rk. $Co + H_2O \rightleftharpoons CoO + H_2$ ändert sich langsam mit der Temp.; ihr Mittelwert ist 20. — *Ni* wird durch H_2O -Dampf bei Temp. bis 1100° nicht in meßbarer Menge oxydiert. — Die Konstante $K = p_{H_2O}/p_{H_2}$ der Rk.:



wächst in dem Temperaturintervall 700–1100° von 0,38 auf 1,12. Die Kurve $\log K$ in Abhängigkeit von $1/T$ verläuft geradlinig. Durch Sublimation gereinigtes MoO_3 wurde mit soviel H_2 in den App. gebracht, daß sich beim Erhitzen ein Gemenge von *Mo* und MoO_2 bilden konnte. — Die Oxydation des *W* durch Wasserdampf erfolgt nach den Gleichungen: $W + 2H_2O \rightleftharpoons WO_2 + 2H_2$ und $2WO_2 + H_2O \rightleftharpoons W_2O_5 + H_2$. Die sich für die Umwandlung von W_2O_5 in WO_3 ergebenden Zahlen sind zweifelhaft. Käufliches WO_3 wurde in das NH_4 -Salz umgewandelt, welches dann durch HNO_3 gefällt wurde. Das sorgfältig ausgewaschene und geglühte WO_3 erwies sich als rein. — *MnO* und *UO* werden durch Wasserdampf nicht oxydiert.

Über die Hauptergebnisse der Unters. über die Einw. des *CO* auf die *Oxyde des Fe* (vgl. vorst. Ref.). Für die Wärmetönungen der Rkk. $Fe + CO_2 = FeO + CO$ und $3FeO + CO_2 = Fe_3O_4 + CO$ findet Vf. bei 650° bezw. –2 und +6,8 Cal., bei 17° bezw. –3,4 und +9 Cal.

Aus den Gleichgewichten $Fe + H_2O \rightleftharpoons FeO + H_2$ u. $Fe + CO_2 \rightleftharpoons FeO + CO$, deren Konstanten K_1 und K_2 sind, folgt die Gleichung für das Wassergasgleichgewicht $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ mit der Konstanten $K = K_1/K_2$. Die so berechneten K -Werte werden mit den von HABER (Thermodynamik techn. Gasrkk., S. 123) ermittelten verglichen, wobei sich befriedigende Übereinstimmung ergibt.

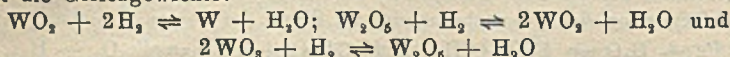
Das sog. magnetische FeO (nach MOISSAN bei Temp. unterhalb 600° bestehend) verdankt seine magnetischen Eigenschaften der bei 500° erfolgenden Umwandlung gemäß dem Schema $4FeO = Fe_3O_4 + Fe$. (Ann. de Chimie [9] 16. 221–81. Sept–Okt. [13/5.] 1921.)

BÖTTGER.

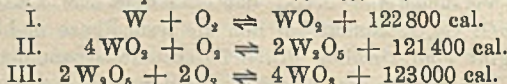
J. A. M. v. Liempt, *Über die grüne Farbe des Wolframtrioxyds*. Berichtigung eines Druckfehlers im Original (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 119. 310; C. 1922.

I. 492), der den Inhalt des Referats nicht beeinflusst. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 276. 31/1.) JUNG.

J. A. M. v. Liempt, *Die Gleichgewichte von Wolfram und seinen Oxyden mit Wasserstoff und Wasserdampf; Kohlenoxyd und Kohlensäure und Sauerstoff.* Vf. gibt die Gleichgewichte:



nach den Werten von CHAUDRON (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1056; C. 1920. III. 229) u. WÖHLER (Ztschr. f. Elektrochem. 23. 199; C. 1917. II. 272) in Tabellen und Kurvenbildern wieder. Daraus geht hervor, daß die Red. des W in der Technik mit H_2 von WO_3 über alle Oxyde führt. Vf. erörtert den Einfluß der Art der Red. auf Art des Prod. Abgesehen von der Feinheit der WO_3 spielt die Konz. des Wasserdampfs im H_2 die Hauptrolle. — Die Gleichgewichte des W und seiner Oxyde mit CO und CO_2 hat Vf. aus den vorhergehenden mittels des Wasserdampfgleichgewichts abgeleitet mit einer Berechnungsmethode, die REINDERS (Chem. Weekblad 15. 180; C. 1918. I. 814) analog bei den Eisenoxiden angewandt hat. — Die Gleichgewichte mit O_2 wurden ebenfalls aus der thermischen Dissoziation von W. berechnet. Die aus den O_2 -Drucken berechneten Reaktionswärmen:



sind in befriedigender Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Wärmefönungen für I. und II. und der daraus berechneten für III. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 267—76. 31/1. 1922. [10/11. 1921.] Eindhoven [Holland], PHILIPS Glühlampen A.-G.) JUNG.

Kurt Lindner, *Über die Chloride des zweiwertigen Molybdäns, Wolframs und Tantal.* (Nach Verss. von Emma Haller, Herbert Helwig, Antonie Köhler und Hellmut Feit.) (I. Mitteilung.) Die bisherige Forschung hat ergeben, daß die Chloride der genannten Elemente im zweiwertigen Zustande nicht die einfache Formel MoCl_2 , WCl_2 , TaCl_2 besitzen, sondern daß sie als Chlorosäuren mit mehrkernigen komplexen Anionen anzusehen sind. Für das Mo-Salz haben ROSENHEIM u. KOHN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 66. 1; C. 1910. I. 1776) die Zus. $\text{HMo}_2\text{Cl}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$, für das W-Salz hat HILL (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2383; C. 1917. I. 626) die entsprechende Formel, $\text{HW}_2\text{Cl}_7 + 4,5\text{H}_2\text{O}$, erwiesen, während CHAPIN (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 323; C. 1910. I. 1333) dem Bromid des zweiwertigen Ta die Formel $\text{Ta}_2\text{Br}_{14} + 7\text{H}_2\text{O}$ zuschreibt. Die Darst. dieser Verbb. war bis jetzt schwierig. — *Molybdändichlorid*, $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{Cl}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$. Die vorsichtige Red. von MoCl_5 zu MoCl_2 im H-Strome und Zerlegung des letzteren in MoCl_4 und MoCl_2 durch Sublimation im CO_2 -Strome ergibt schlechte Ausbeuten, bei der Chlorierung von metallischem Mo entsteht bis 1200° nur MoCl_6 . Dagegen bewährte sich die Chlorierung von metallischem Mo im Phosgen-Strome bei $700\text{--}800^\circ$. Das gebildete Dichlorid wird mit konz. HCl ausgezogen und kristallisiert aus der Lsg. fast quantitativ aus. Weniger gute Ergebnisse liefert die Einw. von Aluminium auf MoCl_5 unter Beimengung von Quarz zur Abschwächung der Rk. Die langen gelben Nadeln des Dichlorids werden aus starker HCl umkristallisiert. — *Wolframdichlorid*, $\text{HW}_2\text{Cl}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$. Die Einw. von Phosgen auf W ergibt kein Dichlorid; auch die Einw. von Natriumamalgam auf WCl_5 nach HILL versagte, dagegen ergab die Erhitzung eines Gemisches von WCl_5 mit Al im Verhältnis 3 : 4 unter Zusatz von Quarzpulver im N-Strome ein brauchbares Resultat. Der Auszug des Reaktionsrückstandes mit starker HCl lieferte feine gelbe Nadelchen der Chlorosäure. — Die Analysen zeigen infolge der schnellen Abgabe von HCl an der Luft nicht unerhebliche Differenzen mit den berechneten Werten. — *Tantaldichlorid*, $\text{HTa}_2\text{Cl}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$. Die

Einw. von Phosgen auf metallisches Ta führt zu $TaCl_5$. Reduziert man das Pentachlorid mit Al-, besser noch mit Zn- oder Pb-Pulver im N-Strome, so erhält man mit HCl aus dem Reaktionsprod. eine tiefgrüne Lsg., aus der man das Reduktionsmetall mit H_2S ausfällt. Beim Eindampfen unter vermindertem Drucke scheidet sich die Chlorosäure als schwarzgrünes, sehr beständiges Krystallpulver aus, in W. zwl., in A. ll.

Die drei Chlorosäuren zeichnen sich durch ihre große Beständigkeit aus; andererseits sind sie sehr reaktionsfähig und bilden mehrere Salzreihen sowie Additionsverb., über die eine weitere Mitteilung in Aussicht gestellt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1458—65. 13/5. [8/4.] Berlin, Wissenschaftl.-chem. Lab.) R. J. MEYER.

Otto Ruff und Fritz Thomas, *Die Reduktion des Tantalpentachlorids*. Vff. haben die Methode von RUFF u. STAIB (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 191; C. 1921. III. 769) der Red. mit Aluminium und Aluminiumchlorid auf das $TaCl_5$ angewandt. Auch in diesem Falle wirkt das zugesetzte Chlorid stark beschleunigend. Das Reaktionsgemisch wurde in Schießbröhen auf 300° erhitzt und dann das überschüssige $AlCl_3$ u. das $TaCl_5$ unter vermindertem Druck absublimiert. Der Rückstand, der eine grüne bis schwarze M. bildet, enthält dann je nach der angewandten Temp. die verschiedenen Chloride der niedrigeren Oxydationsstufen des Ta. So entsteht bei 250° unter 2—3 mm Druck ein Gemisch der ungefähren Zus. des *Tantal-tetrachlorids*, bei 350 — 400° , unter erneuter Abspaltung von $TaCl_5$, des *Trichlorids*. Gegen 500° bleibt ein Gemisch von *Tri- und Dichlorid* zurück. Diese Chloridgemische sind in trockenem Zustande ziemlich luftbeständig. In Berührung mit W. hydrolysiert das Pentachlorid unter Abscheidung von Tantsäure, das Trichlorid löst sich mit grüner Farbe auf, seine Lsg. oxydiert sich nur langsam, das Dichlorid bleibt als schwarzgrüner Rückstand ungelöst. Es wird eingehend über den analytischen Teil der Unters. berichtet, der sich insbesondere auf das Verh. der grünen Trichloridlsgg. gegen Reagenzien und die quantitative Zus. der auf die oben angedeutete Weise erhaltenen Reduktionsfraktionen erstreckt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1466—73. 13/5. [8/4.] Breslau, Techn. Hochschule.) R. J. MEYER.

O. Bosse und H. von Wartenberg, *Die Wiedergewinnung des Osmiums beim mikroskopischen Präparieren*. Verseifung mit KHO und Schmelzung der eingedampften Seife mit KNO_3 im Nickeltiegel. Die Schmelze wird mit W. bis zur Lsg. aufgeweicht und ohne Abfiltrieren des Unlöslichen mit etwas Nickelsulfatlg. versetzt. Es entsteht Nickelhydroxyd, das unter teilweiser Oxydation zu Nickelsuperoxydhydrat das Osmium mitreißt. Abfiltrieren des Nd. Filter mit Nd. wird dann in einem 250 ccm fassenden, mit angeschliffenem Tropftrichter und Abzugsrohr versehenen Kolben mit Chromschwefelsäure unter Erwärmen behandelt. OsO_4 wird mit Wasserdampf destilliert, sodaß man eine reine wss. OsO_4 -Lsg. erhält. (Kein Eisentiegel, da zuviel Eisen in Lsg. geht und beim Auslaugen unbequem viel Eisenhydroxyd entsteht.) Vff. geben ferner eine genaue rezeptartige Darstellung der Aufarbeitung von etwa 100 g Material. Es kann auf dem von ihnen beschriebenen Wege etwa 70% des Os gewonnen werden. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 38. 346—49. 25/4. 1922. [26/10. 1921.] Danzig, Anorg.-Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) RÖ.

Karl Leo Meißner, *Gleichgewichtstudien über Kupfer und Wismut enthaltende Dreistoffsysteme*. Da bereits sehr kleine Zusätze von Bi zu Cu die mechanischen Eigenschaften des Cu sehr erheblich verschlechtern, wird nach dem Verf. der Klärkreuz und Teilschnitte untersucht, ob es nicht möglich ist, durch Zusatz eines dritten Metalls das Bi in eine unschädliche Verb. überzuführen. Unters. des Systems *Cu-Bi-Ni* zeigt, daß zunächst Mischkrystalle zwischen Cu und Ni entstehen. Enthalten die Mischkrystalle etwa 30% Ni, entsteht bei weiterem Ni-Zusatz Bi_3Ni . Ist alles Bi in diese Verb. übergeführt, bewirkt weiterer Ni-Zusatz Änderung der Zus. der Mischkrystalle, und von einer bestimmten Konz. an wird

Bi_2Ni in BiNi umgewandelt. Beim System *Cu-Bi-Mn* wurden ähnliche Resultate erhalten. Im System *Cu-Bi-Mg* wurde festgestellt, daß bei Zusatz von Mg zu Cu-Bi-Legierungen eine bisher unbekannt Dreistofflegierung von blauer Farbe erhalten wird, deren F. 400° über dem des Bi liegt und die die unangenehme Erscheinung der Erstarrungsdilatation nicht aufweist. Diese Dreistofflegierung entsteht eher als die beiden Zweistofflegierungen zwischen Cu und Mg. Durch geringen Mg-Zusatz zu Bi-haltigem Cu können demnach dessen mechanische Eigenschaften erheblich verbessert werden. Die Unters. des Systems *Cu-Bi-Ca* zeigt, daß das Bi durch Zusatz von Ca in eine binäre Bi-Ca-Verb. übergeführt wird, die aber sehr unangenehme Eigenschaften hat; sie ist wenig beständig gegen Luft und Feuchtigkeit. Ihre Verwendung zur Verbesserung von Bi-haltigem Cu ist so möglich, daß sie durch Ca-Zusatz erzeugt und dann abgeschöpft wird, da sie sich infolge des großen Unterschiedes der D. leicht vom Cu trennt. (Ztschr. f. Metallkunde 14. 173—76. April.) ZAPPNER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

H. Rubens, *Über die optischen und elektrischen Symmetrieachsen monokliner Krystalle*. Die Ergebnisse der Unters. sind bereits früher (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1919. 976; C. 1920. I. 728) veröffentlicht. Mitgeteilt werden noch die bei *Augit* und *Rohrzucker* gefundenen Ergebnisse. (Ztschr. f. Physik 1. 11—31.) PFLÜCKE.

François Canac, *Die Verfahren zum Studium der Krystalle mittelst der Röntgenstrahlen*. (Kurzes Ref. nach Le Radium vgl. C. 1922. II. 726.) Vf. beschreibt die Verf. von v. LAUE, BRAGG und DEBYE-SCHERRER, sowie das vom Vf. ausgebildete Verf. der Röntgenphotographie von Krystallen. Hierauf werden die geometrischen Beziehungen zwischen den Netzebenen eines Krystalls auseinandergesetzt und speziell die Rechnungen und Überlegungen durchgeführt, die nach dem Verf. des Vf. zur Ermittlung der kristallographischen Elemente der Feinstruktur der Krystalle führen. Vf. betont noch besonders die Möglichkeit, Krystalle in der vom Vf. gewählten Aufstellung der Hauptachsen senkrecht zum X-Strahlenbündel zur Trennung einzelner Wellenlängen des X-Strahlenspektrums zu verwenden, da jeder auf der Platte oder dem Schirm erzeugte Fleck einer bestimmten Wellenlänge entspricht und so das Studium ihrer chemischen oder physiologischen Wrkgg. gesondert gestattet. (Ann. de Physique [9] 15. 153—246. März—April 1921. [20/7. 1920.]) KYROPOULOS.

Ferruccio Zambonini, *Über die stereoisomeren Mischkrystalle in der Clinozoisit-Epidotreihe. I*. Es wird festgestellt, daß in der Clinozoisit-Epidotreihe Mischkrystalle vorkommen, die bei fast vollkommener Identität der Zus. bemerkenswerte Unterschiede in den opt. Eigenschaften zeigen, und daß umgekehrt andere von sehr ähnlichen opt. Eigenschaften verschieden sind in der chemischen Zus. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5.] 30. II. 80—84. 1921. [16/8. 1921.] Turin, Univers.) BISTER.

Ferruccio Zambonini, *Über die stereoisomeren Mischkrystalle in der Clinozoisit-Epidotreihe. II*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die opt. Eigenschaften und die chemische Zus. einiger Clinozoisite von verschiedenen VV. werden erörtert. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5.] 30. II. 117—22. 1921. [16/8. 1921.] Turin, Univers.) BISTER.

Bergen Davis und H. M. Terrill, *Der Gitterebenenabstand von Glimmer und die Intensitäten der spektralen Ordnungen*. Der Abstand der Hauptspaltungsebenen des Glimmers wird im Ionisationsspektrometer mit der $K\alpha$, und $K\beta_1$ Linie des Molybdäns bestimmt und zugleich die Intensitäten der in verschiedenen Ordnungen reflektierten Strahlen gemessen. Diese sind größer in den ungeraden Ordnungen, z. B. bei der $K\beta_1$ Linie in relativem Maß für 1.—7. Ordnung: 100, 68, 154, 45,

136, 9, 32. Der Gitterebenenabstand wächst mit der benutzten Ordnungszahl von 9,845 bis 9,958 ÅE, Vf. schreiben dies einer leichten Krümmung des benutzten Kristalls in Verb. mit kleinen Fehlern in der Zentrierung des Spektrometers zu. (Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 59—60. April. [28/2.] Columbia Univ.) SIMON.

F. Henrich, *Beiträge zur Kenntnis der Kalkuranglimmer (Autunite)*. Nach der Unters. des Kupferuranglimmers (Journ. f. prakt. Ch. [2.], 96. 73; C. 1918. I. 567) hat Vf. nunmehr auch den im Fichtelgebirge vorkommenden Kalkuranglimmer untersucht. In den bisher untersuchten Autuniten entsprach das Verhältnis Ra zu U nicht dem Gleichgewichtsverhältnis, sondern wurde bedeutend zu niedrig gefunden. So fanden MARCKWALD und RUSSELL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 771; C. 1911. I. 1277) bei einer Reihe von portugiesischen Autuniten ein Verhältnis, das von 20% bis 68% des theoretischen Wertes schwankte. Zur Erklärung dieses Verb. wurde zuerst angenommen, daß die Autunite geologisch so junge Minerale sind, daß sich das Gleichgewicht U: Ra noch nicht hergestellt hat. Als aber MARCKWALD und RUSSELL das Verhältnis Ionium zu U bestimmten, fanden sie es viel höher, als das Verhältnis Ra zu U. Dies und die Tatsache, daß der Ra-Gehalt eines Mineralen stark schwanken kann, führte zur Annahme, daß das Ra aus diesen Mineralen durch W. in Form von Salzen ausgelaugt worden ist. Aus den Vers., die Vf. mit Kalkuranglimmer aus Fuchsbau bei Leupoldsdorf angestellt hat, ergibt sich für das Ra-U-Verhältnis ein Wert, der 86% des theoretischen Wertes beträgt; es ist dies die höchste bei Autuniten überhaupt gefundene Zahl. Vf. untersuchte auch einen portugiesischen Autunit und fand 30% für das Ra-U-Verhältnis. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1212—1215. 13/5. [9/3.] Erlangen, Univ.) MARK.

G. Aminoff, *Über die Struktur des Magnesiumhydroxydes*. (Vgl. Geol. Fören. Förh. 41. 407; C. 1922. I. 1009. Die Atomanordnung, die Vf. früher auf Grund von Lauediagrammen von $Mn(OH)_2$ und damit analog für $Mg(OH)_2$ veröffentlicht hat, wird auf Grund der Durchrechnung von einem DEBYE-Diagramm von gefälltem $Mg(OH)_2$ (getrocknet bei 40°) bestätigt. Aufnahme von A. HEDVALL (Lund) Fe-Antikathode, 60 Minuten Expositionszeit bei 10—20 Millizmpère und 35—40000 Volt. — Die Bestimmung der Lage der O-Atome gestaltet sich aus dem Debyeefilm schwieriger als aus Lauediagrammen. (Ztschr. f. Kristallogr. 56. 506—09. 13/12. [Mai] 1921. Stockholm, Techn. Hochsch.) SPANGENBERG.

Raphael Eugen Kirchner, *Neue Verwendungsmöglichkeiten für Zirkon*. Vf. weist auf das V. des Zirkons in großer Menge in Südamerika und Mexiko hin und erörtert die vielseitigen Möglichkeiten seiner Verwendung. (Chem.-Ztg. 46. 380. 27/4.) JUNG.

O. de Fiore, *Über ein Eisensulfid aus den submarinen Fumarolen des im Jahre 1916 entstandenen Vulkans (Äolische Inseln)*. Nahe bei Faraglione di Levante ist an einem als „Acqua calda“ (heißes Wasser) bezeichneten Ort das Meerwasser durch eine Trübung schwarz gefärbt. Bei Unters. im Jahre 1916 in der Nähe war das W. klar, aus einer submarinen Fumarole entströmten Gase; das W. gab stark die Rkk. von CO_2 , H_2S und SO_2 . Das schwarze W. zeigte dieselben Rkk. Durch Dekantieren wurden aus mehr als 300 Liter Meerwasser einige g der schwarzen Substanz gewonnen, welche außer S und Fe im molekularen Verhältnis 1,04:1,00 nur Spuren von Mn enthielt. Im Meerwasser wurden Alaune gefunden, welche die Fe-Ionen für die B. des FeS liefern. Die Alaune entstehen durch Einw. des sauren Fumarolen-Meerwassers auf die Ufersteine, welche Coquimbite, Alotrichit, Millosevichit, Pisanit, Voltait und Metavoltait enthalten. Vf. unterscheidet submarine Fumarolen des tiefen Meeres und submarine Oberflächenfumarolen. Im vorliegenden Falle handelt es sich um die Wrkg. der letzteren Art, die dadurch ausgezeichnet ist, daß das Alaune in Lsg. und S in Suspension enthaltende

Meerwasser leicht höhere Temp. erreicht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5.] 30. II. 142—46. 1921. [17/4. 1921].) BISTER.

D. Organische Chemie.

Giuseppe Oddo, *Über die „Mesohydrie“*. II. (I. Vgl. Gazz. chim. ital. 37. [L.] 83; C. 1907. I. 622.; Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5.] 15. II. 438; C. 1906. II. 1811.) Vf. wiederholt zunächst den Inhalt der beiden zitierten Arbeiten und setzt sich dann über Prioritäts- und sachliche Fragen mit einer Reihe von Forschern auseinander. (Gazz. chim. ital. 52. I. 42—56. Januar 1922. [Sept. 1921.] Palermo, Ist. di Chim. della Univ.) MARK.

E. D. Eastman, *Doppelte und dreifache Bindungen und die Elektronenanordnungen in ungesättigten Molekülen*. Die hier vorgeschlagene modellmäßige Darst. mehrfacher Bindungen stellt sich im allgemeinen auf den Boden der Theorie von LEWIS. Eine Doppelbindung soll dadurch charakterisiert sein, daß ein Atom, in welchem die beiden innersten Elektronen in ein Oktet herausgezogen wurden, verbunden ist mit einem gewöhnlichen Atom, wobei die Bindung selbst durch 2 Elektronen zustande kommt. Im Falle einer dreifachen Bindung sollen in beiden beteiligten Atomen die innersten Elektronen in das Oktet eingetreten sein. Die Brauchbarkeit dieses Prinzipes wird an mehreren Beispielen diskutiert. Zunächst folgt sofort, daß nur Elemente der ersten Gruppe fähig sind, mehrfache Bindungen zu geben, da bei allen anderen das erste Oktet schon vollständig ist und daher für den Eintritt der innersten Elektronen keinen Platz bietet. Für die Stabilität und Reaktionsfähigkeit mehrfacher Bindungen ergeben sich gewisse Folgerungen, die qualitativ mit der Erfahrung übereinstimmen. Hierauf wird an mehreren typischen Beispielen: Paraffinen, Bzl., Chlorbenzol, CO₂, Acetaldehyd usw. die Molekülmodellbildung illustriert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 438—51. März 1922. [4/1. 1921.] Berkeley, Californien.) MARK.

Hermann Decker, *Natürliches System der Kohlenstoffverbindungen. II. Empirische und rationale allogene Reihen und deren graphische Darstellung als System*. (Vgl. Helv. chim. Acta 5. 201; C. 1922. I. 1066) Definitionen: „Empirisch homolog“ sind 2 Verbb., die sich um CH₂ oder das Mehrfache unterscheiden. — „Rationale Homologie“ liegt vor, wenn durch Aus- und Eintritt von CH₂-Gruppen die eine Verb. einer bestimmten Strukturformel in die andere übergeführt gedacht werden kann. — Durch Eintritt einer CH₂-Gruppe in eine Verb. *a* können mehrere Isomere *b*₁, *b*₂ usw. entstehen. Von *b*₁ leitet sich durch nochmaligen Eintritt einer CH₂-Gruppe eine Reihe von Isomeren *c*₁, *c*₂ usw. ab. Die Verbb. *b*₁, *b*₂ usw. sind direkte Homologe von *a*, bezw. die Verbb. *c*₁, *c*₂ direkte Homologe oder Homologe 1. Grades von *b*₁. Zu der Verb. *b*₂ stehen die Verbb. *c*₁, *c*₂ usw. dagegen im Verhältnis einer indirekten rationalen Homologie. — „Irrationell homolog“ sind 2 Verbb., die sich um CH₂ oder das Mehrfache unterscheiden, aber strukturechemisch nicht durch Aus- oder Eintritt dieser Gruppe voneinander abgeleitet werden können. Beispiel: Allen, CH≡C—CH₃, ist ein rationelles Homologes des Acetylen, Allylen, CH₂=C—CH₃, dagegen ein irrationelles Homologes. — Während die Glieder der homologen Reihen sich um CH₂ oder ein Mehrfaches davon unterscheiden, lassen sich auch Reihen aufstellen, bei denen sich 2 benachbarte Glieder um eine andere Differenz als CH₂ unterscheiden. Sie gehören anderen Ordnungen an, die zusammenfassend als „allogene Ordnungen“ bezeichnet werden. — Die „benzogene“ Ordnung umfaßt diejenigen KW-stoffe, die sich um die Gruppe C₆H₅ oder ein Mehrfaches derselben unterscheiden. Solche Reihen sind: Bzl., Naphthalin, Anthracen, Chrysen, Picen . . . von der allgemeinen Formel C_nH_{n+8} und Diphenyl, Phenyl-naphthalin,

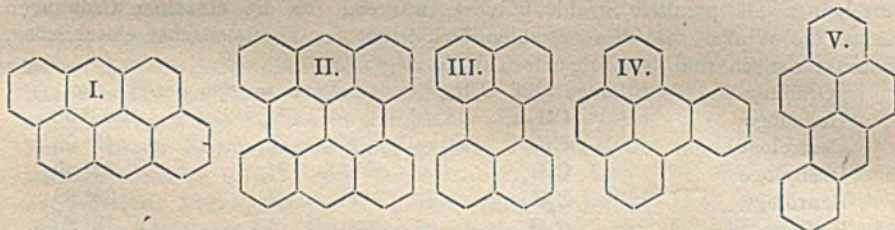
Dinaphthyl, *Naphthylanthracen* . . . von der allgemeinen Formel $C_n H_{n + \frac{4}{2}}$. Für die benzologe Ordnung ist daher der Ausdruck $C_n H_{n + \frac{p^b}{2}}$ charakteristisch, worin

p^b die „spezifische Konstante“ der betreffenden Reihe ist. Im 1. Beispiel wäre also $p^b = 6$, im 2. Beispiel $p^b = 8$. — In der „phenylogen“ Ordnung beträgt die spezifische Differenz C_6H_4 , ihre allgemeine Formel ist $C_n H_{2n + \frac{p^{ph}}{3}}$. Beispiele sind die

Reihen: *Benzol*, *Diphenyl*, *Diphenylbenzol*, *Triphenylbenzol* . . . von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n + 2}$ ($p^{ph} = 6$), ferner: *Toluol*, *Diphenylmethan*, *Triphenylmethan*,

Tetraphenylmethan usw. u. schließlich *Xylol*, *Diphenyläthan*, *Triphenyläthan*, *Tetraphenyläthan* usw. — In der „perilogen Ordnung“ ist die spezifische Differenz C_6H_2 , und ihre allgemeine Formel ist $C_n H_{n + \frac{p^p}{3}}$, worin p^p die spezifische Reihenkon-

stante der perilogen Ordnung ist. Eine derartige Reihe, wegen der Farbigkeit der hochkondensierten Ringagglomerate die chromatische Reihe genannt, umfaßt die Glieder: *Naphthalin*, *Pyren*, *Anthranthren*, $C_{22}H_{22}$ (I.), *Mesodినaphthanthren*, $C_{28}H_{14}$ (II.) . . . Eine weitere Reihe leitet sich vom *Anthracen* ab, ihr 2. Glied ist



Perilen. Vom *Chrysen* leitet eine 3. Reihe die Muttersubstanz des *Pyranthrens*, u. vom *Picen* eine 4. den Stamm-KW-stoff des *Violanthrens* ab . . . Den irrationalen empirischen homologen Reihen entsprechen die „irrationellen empirischen allologen Reihen“. Beispiele dafür sind: 1. Das *Perilen*, das sowohl das nächste empirische „Benzologe“ des *Pyrens*, als auch das rationale „Periloge“ des *Anthracens* ist. 2. Von den 3 Isomeren $C_{26}H_{12}$, *Perilen* (III.) und den 2 *Benzopyrenen* (IV. und V.) können nur die beiden letzten als direkte „Allologe“ des *Pyrens* gelten, während alle 3 durch „Perilogieren“ vom *Anthracen*, bezw. *Phenanthren* abgeleitet werden können. In diesen 2 Fällen kann man also annehmen, daß die beiden Reihen statt isomere, identische Verbb. erzeugen. Den Unterschied in der Konst. solcher Ringisomeren kann man durch Auflösung ihrer Bruttoformel nach allologen Ordnungen darstellen. Die „allologe Formel“ von III. würde zu schreiben sein: $C_6H_6(C_4H_2) \cdot (C_4H_2)(C_6H_2)$, während IV. u. V. der Formel $C_6H_6(C_4H_2)C_6H_2(C_4H_2)$ entsprechen. — Aus der irrationalen Homologie: *Pyren* \rightarrow *Diphenylbenzol*, $C_6H_6(C_4H_2)C_6H_2(CH_2)_2 = C_{18}H_{14}$ (*Dimethylpyren*) und $C_6H_6(C_6H_4)(C_6H_4) = C_{18}H_{14}$ ergibt sich, daß $(C_4H_2)(C_6H_2)(CH_2)_2 : 2(C_6H_4)$ ist, daß also einmal „Benzologieren“ und einmal „Perilogieren“ u. zweimal „Homologieren“ denselben Effekt hervorbringt wie zweimaliges „Phenylogieren“. Daher lassen sich im Gebiete der „rationalen phenylogen“ eine ganze Anzahl „irrationeller periloger Reihen“ konstruieren, die die phenylogen ebenso irrational erfassen wie die empirische Homologie die phenyloge im obigen Beispiel.

Das System der allologen Ordnungen. Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß man für jede Reihe bestimmte Gleichungen aufstellen kann, die innerhalb einer und derselben Ordnung den gleichen Habitus besitzen, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Ordnung	Reihe	Reihengleichung
Homologe	Paraffine	$n - m/2 + 1 = 0$
	Äthylenreihe	$n - m/2 = 0$
	Acetylenreihe	$n - m/2 - 1 = 0$
	Benzolhomologenreihe	$n - m/2 - 3 = 0$
Centrologe	Naphthalinhomologenreihe	$n - m/2 - 6 = 0$
	Acetylen-Benzol	$n - m = 0$
Phenylloge	Benzol-Diphenyl	$n - 3/2 m + 3 = 0$
	Toluol-Diphenylmethan	$n - 3/2 m + 5 = 0$
	Äthylbenzol-Diphenylmethan	$n - 3/2 m + 7 = 0$
Benzologe	Benzol-Naphthalin	$n - 2 m + 6 = 0$
	Diphenyl-Phenyl-naphthalin	$n - 2 m + 8 = 0$
	Pyren-Isoperylen	$n - 2 m + 4^*) = 0$
Periloge	Chromatische: Naphthalin-Pyren	$n - 3 m + 14 = 0$
	Anthracen-Perilen	$n - 3 m + 16 = 0$

*) Soll wohl heißen 14. D. Ref.

Es sind also lineare Gleichungen, die sich im rechtwinkligen Koordinatensystem als gerade Linien darstellen lassen. Die Reihen ein u. derselben Ordnung erscheinen als parallele Strahlenbüschel, während für die einzelnen Ordnungen selbst die Winkel, die diese Strahlenbüschel mit der Abscissenachse einschließen, charakteristisch sind, wie folgende Tabelle zeigt:

Ordnung	Allologe Diff. C_nH_m	ctg. $\alpha = n/m$	α
Homologe	CH_2	$1/2$	$63^\circ 30'$
Centrologe	CH	1	$45^\circ 00'$
Phenylloge	C_6H_4	$3/2$	$33^\circ 40'$
Benzologe	C_6H_2	2	$26^\circ 30'$
Periloge	C_6H_2	3	$18^\circ 30'$

ctg. $\alpha = n/m$ wird als „spezifische allologe Ordnungskonstante“ bezeichnet. Wenn man auch in gewissen Reihen noch die Ordnungskonstanten ctg. $\alpha = 1/3$, $2/3$ und 4 auffinden kann, so ist doch schon durch die angeführten 6 Ordnungen der allergrößte Teil der bekannten u. selbst der noch vor auszusehenden KW-stoffe rationell erfaßt. Ein Bedürfnis zur Vermehrung der Ordnungen besteht also vorläufig nicht. Indessen sind solche nicht ausgeschlossen, wie das Beispiel: Isopren, Terpen, Sesquiterpen, Kautschuk zeigt, welches sowohl eine genetische rationale, als auch eine radiale Reihe mit der spezifischen Ordnungskonstante $2/3$ vorstellt u. als „terpenologe“ Reihe bezeichnet wird. — Durch diese Strahlenbündel wird die Ebene des Koordinatensystems in drei Felder geteilt. Das oberhalb der Paraffinreihe liegende Feld bleibt infolge der Vierwertigkeit des C frei. Bei Benutzung dieses graphischen Schemas für 5-wertigen N würden dort Verbb., wie Tetramethylammoniumchlorid, erscheinen. Dann folgt das Feld der allologen Ordnungen. Das Feld unterhalb des Arengbietes ist durch Fünfringe enthaltende Verbb. besetzt; hauptsächlich führt aber hier die Konstruktion zu KW-stoffen, die nicht in der Ebene, sondern im Raum konstruierbar sind. — Die Arene, die die untere Grenze des Arengbietes bilden, liegen auf einer, bzw. zwei Parabeln, deren Scheitel sich in der Nähe des O-Punktes befinden. Unterhalb dieser Parabeln sind keine reinen Arene mehr konstruierbar. (Helv. chim. Acta 5. 285–99. 2/5. [1/3.] Symferopol, Lausanne.)

OHLE.

P. Benedict Oberdoerfer und J. A. Nieuwland, *Acetylenverbindungen des Silberphosphats und Silberarsenats*. Wenn man Acetylen durch eine Lsg. von Silberphosphat in H_3PO_4 hindurchleitet, erhält man keine explosive Verb., wie bei Anwendung anderer Ag-Salze, sondern ein sehr stabiles Prod. Aus reinstem $AgNO_3$ mit Natriumphosphat gewonnenes gelbes Silberphosphat, gel. in H_3PO_4 , wurde mit

Acetylen gesätt. Es fiel eine gelbgefärbte Substanz aus, und es ergab sich die Formel $6(\text{AgCCH}) \cdot \text{AgHPO}_4$ für *Acetylsilberphosphat*, sodaß man die Rk. als $8\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 18\text{C}_2\text{H}_2 = 3[6(\text{AgCCH})\text{Ag}_2\text{PO}_4] + 5\text{H}_2\text{PO}_4$ formulieren kann. — Den analogen Vers. machten Vff. auch unter Anwendung von H_3AsO_4 statt H_2PO_4 und erhielten *Acetylsilberarsenat* $2(\text{H}_3\text{AsO}_4)\text{Ag}_3\text{AsO}_4 \cdot 4\text{C}_2\text{Ag}_2$. Im hellen Sonnenlicht wird die gelbe Substanz rasch violett. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 837—40. April [9/1.] Indiana, Notre Dame.)

MABK.

G. Calingaert, *Ein Homologes des Äthylensulfids: Das Trimethyläthylensulfid*. Das Trimethyläthylensulfid wurde nach dem von DELÉPIN (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 29. 136; C. 1921. I. 830.) beschriebenen Verf. aus *Trimethyläthylen* über das *Dibromid*, und das *Disulfocyanid* dargestellt. Bei der Umsetzung des letzteren mit Na_2S entsteht außer dem Monosulfid noch eine S-, N-, und Br-freie Substanz, die bei 24 mm zwischen 40 und 48° dest. Sie enthält auch keine Doppelbindung mehr. Bei den niedrigeren Homologen ist ein derartiges Nebenprod. nicht beobachtet worden. — Das *Trimethyläthylensulfid* dest. unter 24 mm bei 33—35°, hat den Kp_{76} , 145—50° unter teilweiser Zers. und die D_4 0,927. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 109—11. März [11/2.] Cambridge, Technologisches Inst.)

OHLE.

Arthur W. Knapp und Raymond V. Wadsworth, *Reaktionen zwischen höheren Fettsäuren und den Salzen niederer Fettsäuren*. Die angestellten Untersuchungen gingen davon aus, daß gepulvertes *Natriumacetat* mit Ölen oder geschmolzenen Fetten meistens gelbe *gelatinöse Ndd.* gibt. Es sind *Seifen*, die durch Einw. von *Natriumacetat* auf freie Fettsäuren entstehen. Hierauf läßt sich eine neue Methode zur Gewinnung von Fettsäuren aus Fetten gründen. Die Untersuchungen zeigten, daß bei Einw. höherer Fettsäuren auf Salze niederer Fettsäuren die schwächere Säure die stärkere austreibt, u. zwar weil die Salze l. in der Säure sind, während die Seifen nur kolloidale Lsgg. geben. In der Hitze geht die Rk. vor sich, weil die stärkere Säure die flüchtigere ist. Fettsäure in absol. A. gel. gibt mit Acetat sofort einen gelatinösen Seifennd., bei Zusatz von W. wird die Rk. umgekehrt, man erhält wieder freie Fettsäure und Acetat. Die Seifen entstehen also sofort u. vollständig bei Abwesenheit von W. und können als Lsgg. in Olivenöl erhalten werden durch Erwärmen und Filtrieren bei 10°. Die so erhaltenen Seifen sind umkehrbare Kolloide, beim Abkühlen fallen sie aus. (Chem. News 124. 166—67. 31/3.) JUNG.

J. Klimont, *Über die Koordinationsform der Glyceride*. Entgegnung an GRÜN (Österr. Chem.-Ztg. 25. 37; C. 1922. I. 1137). Vf hat die Anomalien des F. mancher Glyceride herausgegriffen, weil diese Erscheinung die *Fettsäureglyceride* von den andern *Fettsäureestern* trennt und sich mit der Hypothese GRÜNS nicht leicht in Einklang bringen läßt. Die nach der Koordinationsform konstituierte Verb. müßte einen chemischen oder physikalischen Reaktionsinhalt aufweisen (leichtere Verseifbarkeit und leichtere Löslichkeit der Glyceride) gegenüber der *Carbonsäureform*. Wenn die Glyceride tautomer reagierten, so daß ihnen teilweise die Koordinationsform zukommt, so müßte die letztere ebenso den andern Estern zugeschrieben werden, was in den Tatsachen nicht begründet ist. (Österr. Chem.-Ztg. 25. 63—64. 1/5)

JUNG.

R. Ahlberg, *Sterische Umlagerungen bei α -Sulfondifettsäuren*. (Vgl. LOVÉN u. AHLBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 227; C. 1921. I. 657; FITGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2944. 2952; C. 1921. I. 494. 495.) *α -Sulfondibuttersäure*, $[\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2]$ und *α -Sulfondisovaleriansäure*, $[\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{CHCH}_3)_2\text{SO}_2]$, können wenigstens vorübergehend in stereoisomeren Formen existieren. Bei Verss. zur Darst. der *α -Sulfondibuttersäure* wurde stets dieselbe Säure, F. 152°, erhalten. Bei Oxydation in NaOH in Ggw. von MgSO_4 mit KMnO_4 -Lsg. wurde eine Lsg. erhalten, die $[\alpha]_D = +18'$ zeigte. Nach dem Ausäthern zeigte die Säure in W. gel. $[\alpha]_D^{23} = -3^\circ 55'$ (1 Stde. nach beendeter Oxydation). Die Drehung wurde all-

mächlich geringer. Best. der Geschwindigkeitskonstante der Inaktivierung ergab im Mittel $k = 0,136$. Darst. aktiver Formen der Säure durch Spaltung der inaktiven gelingt auch mittels Brucin. Damit in W. in Ggw. von HCl Nd. von neutralem Brucinsalz. Mutterlauge mit HCl versetzt, ausgeäthert. Säure, F. 143—145° zeigte in W. $[\alpha]_D^{10} = -1^{\circ}30'$. k (im Mittelwert) = 0,147. Hier war die Konz. etwas geringer wie vorher. Bei einer ähnlichen Messung mit sehr schwach alkal. Leg., in der dieselbe Form der Säure rechtsdrehend war, war k etwa 5-mal größer, woraus sich folgern läßt, daß die undissoziierte Säure sich langsamer als ihre Ionen umlagert. Da der Nd. des Brucinsalzes in viel kürzerer Zeit, als zu einer nennenswerten Umlagerung nötig, sich abscheidet, muß die α -Sulfondibuttersäure, F. 152°, als Racemform betrachtet werden. — *Sulfondiisovaleriansäure* zeigte ganz ähnliches Verb., nur waren die stereoisomeren Formen hier beständiger. Die Halbierungszeit der Inaktivierung der aktiven Formen in eigenen wss. Lsgg. bei 25° betrug etwa 80 Stdn., bei den aktiven α -Sulfondibuttersäuren bei 23° dagegen 5 Stdn. und bei den α -Sulfondipropionsäuren praktisch Null. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1279—81. 13/5. [15/3.]

BENARY.

Lucy Higginbotham und Arthur Lapworth, *Die Bildung von substituierten Bernsteinsäuren aus Estern α, β -ungesättigter Säuren*. Methylbernsteinsäure und *n*-Hexylbernsteinsäure erhält man leicht durch Erhitzen der Äthylester von Crotonsäure, bezw. *n*-Nonansäure mit wss. alkoh. KCN-Lsg. und darauffolgende Hydrolyse. — Die Ester von $\beta\beta$ -Dimethylacrylsäure und Zimtsäure reagieren nur langsam und geben verhältnismäßig geringe Ausbeuten an $\beta\beta$ -Dimethylbernsteinsäure und Phenylbernsteinsäure. — Na-Crotonat reagiert langsam und liefert nur wenig Methylbernsteinsäure. — Die erste Stufe der Rk. verläuft zweifellos nach der Gleichung: $\text{Alk} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{KCN} + \text{H}_2\text{O} = \text{Alk} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{KOH}$.

Experimentelles: *Methylbernsteinsäure*. Man erhitzt 5 g Crotonsäureäthylester in 20 ccm A. mit 3 g KCN in 6 ccm W. auf dem Wasserbade. Nach einigen Stdn. fügt man überschüssige $\text{Ba}(\text{OH})_2$ hinzu und kocht bis zum Aufhören der NH_3 -Entw. — Nach dem Eindampfen zur Trockne erhitzt man zur Zerstörung der unangegriffenen Crotonsäure mit konz. HNO_3 und extrahiert den Rückstand mit Ä. — *n*-Hexylbernsteinsäure, $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{CH}(\text{CONH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} = \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$. Aus verd. A. Nadeln, F. 125—126°. — Mit 40%ig. H_2SO_4 verseift zur *n*-Hexylbernsteinsäure. (Journ. Chem. Soc. London 121. 49—54. Jan. 1922. [1/12. 1921.] Manchester, Univ.)

SONN.

Yasuhiko Asahina und Yoshitoyo Ishida, *Über die Oxydation der Dioxystearinsäuren*. Die Beobachtung von ASAHINA u. SHIMIDZU (Journ. Pharm. Soc. Japan 1922. Nr. 479. 1; C. 1922. I. 976), daß Dioxystearinsäure aus Ölsäure bei Oxydation mit Chromsäuregemisch glatt Azelain- und Pelargonsäure liefert, wird zur Darst. der letzteren verwendet. Zu einer Mischung von 2 Tln. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 25 Tln. 25%ig. H_2SO_4 fügt man 1 Tl. Dioxystearinsäure (oder auch des rohen Nd., den man beim Ansäuern der durch Oxydation von Rohölsäure mit verd. KMnO_4 -Lsg. in der Kälte entstandenen Lsg. erhält) und leitet unter Erwärmung im Ölbade auf 110—120° Wasserdampf ein, so lange noch Öltropfen übergehen. Die übergegangene Pelargonsäure wird ausgesalzen, ausgeäthert und rektifiziert. Aus der rückständigen, noch w. filtrierten Fl. scheidet sich beim Abkühlen ziemlich reine Azelainsäure aus, die man von einer etwa beigemengten Cr-Verb. durch Kochen in konz. Na_2CO_3 -Lsg. oder besser NaOH befreit; hatte man das rohe Oxydationsprod. der Ölsäure verwendet, so wird die Azelainsäure von höheren gesätt. Fettsäuren leicht durch Umkrystallisieren aus h. W. befreit. — Bei Oxydation der Trioxystearinsäure aus Ricinolsäure in gleicher Weise wurden aus 480 g (ziemlich unrein) 89 g Azelainsäure u. 41,5 g Önanthylsäure, F. 211—220°, erhalten. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1922. Nr. 481. 1—2. März.)

SPIEGEL.

Erich Reinger, *Beiträge zur Kenntnis der Sativinsäure*. ECKERT (Monatshefte f. Chemie 38. 1; C. 1917. I. 739) hat für die durch Oxydation von Linolensäure entstehende Sativinsäure auf Grund der bei Alkalis chmelze entstehenden Spaltprodd. die Konst. $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ angenommen. Vf. stützt diese Auffassung durch Abbau zu OH.ärmeren Derivv. mittels 60%ig. H_2SO_4 nach dem Verf. von THOMS u. MANNICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2544; C. 1903. II. 653). Die Abspaltung von W. erfolgte zunächst an dem der CO_2H -Gruppe nächststehenden OH, denn die erhaltene ungesätt. Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_6$ (dickfl., dunkelgelbes Öl, ll. in A., Ä., Aceton und Bzl.; Äthylester ölig) lieferte bei Oxydation *Korksäure* (F. 141°) neben einem öligen Spaltprod., dessen Zus. der eines *Trioxycaprinsäurelactons* nahekam. Die daraus durch katalytische Hydrierung gewonnene *Trioxystearinsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_6$ (F. 134—135°, am leichtesten l. in Eg. und A.), gab mit 60%ig. H_2SO_4 im wesentlichen wieder Abspaltung von W. an dem nunmehr dem CO_2H nächsten OH, da die entstehende ungesätt. Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$ (rotgelbe, sirupöse Fl. von scharfem, kratzendem Geschmack, l. in fast allen organischen Lösungsm.) bei Oxydation *Azelainsäure* vom F. 107° gab. Die aus dieser Säure durch Hydrierung gewonnene *Dioxystearinsäure* (Blättchen aus 60%ig. A., F. 128—129°) erwies sich als identisch mit der von HARTLEY (Journ. of Physiol. 38. 353; C. 1909. II. 920) aus Leber-, Herz- u. Nierenfett erhaltenen. Weiterer Abbau gelang erst bei Verwendung von Eg. statt W. als Verdünnungsmittel der H_2SO_4 . Die Abspaltung von W. erfolgte nun wesentlich an dem der CO_2H -Gruppe entgegengesetzten Ende der Kette, denn die erhaltene ungesätt. Monooxysäure gab bei Hydrierung die von KASANSKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 32. 149; C. 1900. II. 37) hergestellte *12-Oxystearinsäure*. — Reduktion der Sativinsäure mit HJ u. P lieferte *Stearinsäure*. Eine Ketosäure aus jener herzustellen gelang nicht. Auch konnte an ihr keine optische Aktivität festgestellt werden. Bzgl. der experimentellen Einzelheiten u. verschiedener Derivv. (Anilid, Methyl- u. Äthylester) wird auf die Dissertation des Vfs. (Berlin, 1922) verwiesen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 32. 124—31. April [19/4.*] Berlin, Pharm. Inst. der Univ.)

SPIEGEL.

H. Ost und G. Knoth, *Die Celloisobiose*. Das von OST und PROSIEGEL aufgefundene Abbauprod. der Cellulose, die *Celloisobiose* (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 33. 100; C. 1920. I. 856) wurde eingehend untersucht. Die Acetolyse der Cellulose verläuft am günstigsten, wenn man 60 g Cellulose, 210 g Essigsäureanhydrid, 300 g Eg. (99,1%) und 24 g konz. H_2SO_4 (66° B \ddot{a} .) anwendet, die Temp. unter 30° hält, das Reaktionsgemisch unter häufigem Durchkneten bei Zimmertemp. 4—8 Stdn. stehen läßt, den entstehenden viscosen Brei in einen Wärmeschrank von 30° stellt und nach 15—17 Tagen in die 10-fache Menge W. eingießt. Zur Entfernung der H_2SO_4 läßt man 24 Stdn. unter Umrühren stehen, filtriert, wäscht aus, läßt nochmals mit W. stehen, saugt ab, wäscht wieder aus u. trocknet 8 Tage an der Luft. Die so erhaltenen lufttrockenen Rohacetate stellen ein weißes Pulver mit 0,9 bis 2,8% W. und 69—70% Essigsäure dar; die Ausbeuten schwanken zwischen 120 u. 137%, berechnet auf angewandte lufttrockene Cellulose. F. 130—150°, $[\alpha]_D = +28,4^\circ$. Zur Zerlegung der Rohacetate wurden sie im Soxhletapp. mit Ä. in einen in A. ll. und einen darin wl. Anteil getrennt; jede dieser Fraktionen wurde dann in eine in A. ll. u. eine in A. wl. Fraktion zerlegt. Die Ergebnisse stellt folgende Tabelle I. dar:

Fraktion 6 enthält *Dextrine*, die zwischen Cellulose und Cellobiose liegen; Fraktion 5 besteht aus fast reinem *Cellobioseoctacetat*. Die Verseifung der Acetate erfolgt zweckmäßig mit $\frac{1}{2}$ -n. Barytlauge in der Kälte. Aus den Acetaten 6—8 wurden 3 Sirupe erhalten (s. Tabelle II.).

Tabelle I.

Nr	Substanz	Menge g	F. °	$[\alpha]_D$ in Chl	Essigsäure %
1	Cellulose	600	—	—	—
2	Rohacetat	753	130—190	+28,4	70,1
3	in Ä. unl.	444	93—157	+21,7	69,8
4	in Ä. l.	309	62—98	+28,8	69,2
5	in Ä. unl.	308	198—209	+35,8	69,9
	in Ä. wl.				
6	in Ä. unl.	136	88—106	+ 9,5	68,1
	in Ä. ll.				
7	in Ä. l.	78	84—103	+13,8	69,6
	in Ä. wl.				
8	in Ä. l.	230	115—183	+24,6	69,8
	in Ä. ll.				

Tabelle II.

Nr.	Verseifte Acetatfraktion	Menge des Acetats g	Verseifbarkeit	Menge der Kohlenhydrate g	Ausbeute % der Theorie	$[\alpha]_D$ °	Reduktionsvermögen = mg Cu von 100 mg Subst.
1	Nr. 6: in Ä. wl., in Ä. ll.	136	schwer ver- seifbar, 6 Stdn. ge- schüttelt	53,5	91	+11,9	73,4 = 38,0% des Red- Verm. d. Dex- trose
2	Nr. 7: in Ä. ll., in Ä. wl.	56	leichter ver- seifbar, 4 Stdn. ge- schüttelt	19,3	86	+16,1	82,5 = 42,7% des Red- Verm. d. Dex- trose
3	Nr. 8: in Ä. ll., in Ä. ll.	215	sehr leicht verseifbar, 2 Stdn. geschüttelt	85,5	93	+18,3	99,1 = 51,3% des Red- Verm. d. Dex- trose

Sirup 1 besteht in der Hauptsache aus *Cellodextrinen*. Der Essigsäuregehalt von Sirup 2 (69,6%) kommt sehr nahe an den eines Bioacetats (von 70,8%) heran. Sirup 3 enthält die Hauptmenge der *Celloisbiose*. Die Trennung der in den verseiften Rohsirupen vorliegenden Gemische von *Cellodextrinen* und Zuckern erfolgt am besten durch Fraktionierung mit A.-W.-Mischungen (vgl. OST, Chem.-Ztg. 19. 1501; C. 95. II. 593). Nach der 166. Fraktionierung wurde die Trennung beendet. Aus 600 g Cellulose konnten 14,7 g reine kristallisierte *Celloisbiose*, $C_{12}H_{22}O_{11}$, erhalten werden. In W. ll., in Ä. swl. Kristallisiert aus wss. Lsg. in farblosen, mikroskopischen Nadeln, die oft zu büscheligen oder sternförmigen Aggregaten vereint sind. Lufttrocken verliert *Celloisbiose* bei 105° 2,5—2,8% W., was auf $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser schließen läßt. Bei 155—165° fängt sie an zu sintern, bei ca. 195° Zers. ohne Verfärbung. Geschmack schwach süß. Mittelwert für die Enddrehung in 6—8%ig. Lsg. $[\alpha]_D^{20} = +24,57^\circ \pm 0,2$; Multirotation. Der Drehungswinkel nimmt mit wachsender Temp. zu; $[\alpha]_D$ nimmt für je 1° Temp.-Erhöhung (+15 bis +35°) für 6%ig. Lsg. im Mittel um 0,02° zu. Das Reduktionsvermögen beträgt 85,3% von dem der *Cellobiose*, 63,2% von dem der *Glucose* und 108% von dem der *Maltose*. Die Inversion geht noch etwas träger als bei der *Cellobiose* vor sich; $2\frac{1}{2}$ —3 Stdn. verzuckert liefert *Celloisbiose* nur Dextrosewerte von 128—148 mg Cu auf 100 mg Zucker. Sie besteht aus 2 Mol Dextrose, ist also eine *Diglucose*. Das *Osazon* ist lichtempfindlich; F. 165—167° (unkorrigiert); nicht

vergärbar. Eine Wiederholung der Verss. von SCHLIEMANN (Diss., Hannover 1910) über die *Acetylierung der Cellobiose* in Pyridin ergab bestätigend, daß aus der festen, in Pyridin suspendierten Cellobiose bei Eiskühlung hauptsächlich das *Cellobiose- β octacetat* (F. 192^o) entsteht, während von der in Pyridin gel. Cellobiose, die durch Erhitzen auf die konstante Enddrehung gebracht war, vornehmlich das *α -Cellobioseoctacetat* (F. 222^o) gebildet wird. Acetylierungsverss. mit Celloisobiose zeigten, daß die feste in Pyridin suspendierte Celloisobiose bei 0^o hauptsächlich *β Cellobioseoctacetat* (F. 192^o), die in Pyridin gel. Isobiose hauptsächlich *α Cellobioseoctacetat* (F. 222^o) liefert. Die Acetylierung mit Natriumacetat in der Siedehitze führt zum β , die mit H₂SO₄ als Katalysator zum α -Cellobioseoctacetat. Das überraschende Ergebnis, daß sowohl Cellobiose wie Celloisobiose zu Cellobioseoctacetaten führen, zeigt, daß beide Zucker in sehr naher Beziehung stehen. Die Isolierung reiner krystallisierender *Celloisobioseoctacetate* gelang nicht; sie sind aber in den Acetylierungsprodd. vorhanden, wie sich bei der Verseifung der Acetylierungs-gemische mit Baryt ergab. Die Gesamtmenge an Bioseacetat übersteigt 40% bei weitem. Diese Ergebnisse sprechen gegen die HESSsche *Celluloseformel* (PentaglucoSIDylglucose); ein Prod., welches Cellobiose und Glucose in diesem Verhältnis aufweist, ist niemals erhalten worden. Es ist vielmehr bestätigt worden, daß die Cellulose sich über die Essigsäureester zu Bioseacetaten abbauen läßt, die allerdings weiter zu Glucosepentacetat hydrolysiert werden (weshalb der Abbau der Cellulose nur bis zu den Biosen in theoretischer Ausbeute noch nicht gelungen ist). Wahrscheinlich ist das Cellulosemol. völlig aus Bioseresten aufgebaut. Wenn es gelingt, die Cellulose in die berechnete Menge Biosen zu zerlegen, so würde dem Baustein der Cellulose die Formel 2(C₁₁H₂₀O₁₀) zukommen, und das Polymerisationsprod., die Cellulose, würde die Formel [2(C₁₁H₂₀O₁₀)_n haben. (Papierfabr. Beibl. 3. 25—38. 16/4 Hannover, Techn. Hochschule.) BÜGGÉ.

Roscoe G. Dickinson, *Die Kristallstruktur der komplexen Cyanide des Kaliums mit Zink, Cadmium und Quecksilber*. Kaliumzinkcyanid wurde aus KCN und ZnSO₄ dargestellt, sorgfältig mit konz. KCN-Lsg. gewaschen und getrocknet; Kaliumcadmiumcyanid ließ sich durch Zufügen von NH₃ zu Cadmiumnitrat und Lösen des entstandenen Nd. in KCN herstellen, während Kaliumquecksilbercyanid durch Auflösen von HgO in KCN erhalten wurde. Von diesen Salzen wurden mit Rhodium K-Strahlung ($\alpha = 0,614 \text{ \AA}$, $\beta = 0,5453 \text{ \AA}$) Röntgenogramme gemacht, und der Netzebenenabstand 100 berechnet. Die Werte stimmten mit den aus der D. berechneten überein. Als Raumgruppen kommen T_h⁴, O_h⁴ und O_h⁷ in Betracht, welche 8, 16 und 32zählige Punktlagen besitzen. Mit Hilfe von Luediagrammen wurde dann die Lage der Atomschwerpunkte aus der Intensitätsverteilung bestimmt und gefunden, daß die Schwermetallatome in einem flächenzentrierten Würfel angeordnet sind, welcher noch 4fach raumzentriert ist. Die K-Atome und CN-Gruppen liegen auf den Verbindungslinien der Schwermetallatome. Die Struktur ist dieselbe wie bei Fe₃O₄ und Spinell (MgAl₂O₄). (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 774—84. April [13/2.]. Pasadena, Californien.) MARK.

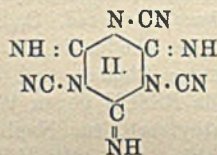
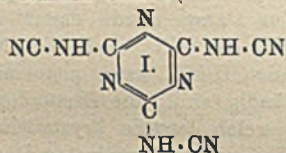
W. Madelung und E. Kern, *Über Dicyanamid*. Zur Beantwortung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Konst. und elektrochemischen Eigenschaften sollte die Wrkg. bestimmter Gruppen mit besonders ausgeprägten reaktivierenden Eigenschaften in Verbb. möglichst einfacher Zus. verglichen werden. Das hierfür wichtige, bisher nicht bekannte *Dicyanamid*, HN(CN)₂, konnten Vf. als Na-Salz bei der Einw. von Bromcyan unter Kühlung auf eine wss. Lsg. des technischen *Cyanamid*-di-Na-Salzes darstellen. Versetzt man Cyanamid in absol. A. mit 2 Mol. NaOC₂H₅ und dann mit Bromcyan, so entsteht neben demselben Na-Salz noch ein anderes, das 1 Mol. C₂H₅OH lose, aber doch wohl chemisch gebunden enthält und die Konst. NC·N(Na)·C(OC₂H₅):NH haben dürfte, da es mit Essigsäure *Cyan-O-*

äthylisoharnstoff, den Iminoäther der Cyanamidkohlenensäure, liefert. Das freie *Dicyanamid* neigt so sehr zur Polymerisation, daß es nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte. Trotzdem konnte durch Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen werden, daß die freie Verb. zu den stärksten organischen Säuren gehört und in ihrer Stärke der HCl sehr nahe kommt. Die Polymerisation führt in wss. Lsg. zu einem relativ stabilen Prod., das noch Leitvermögen besitzt, beim Eindampfen der Lsg. aber in eine unl. amorphe M. übergeht. Die chemischen Eigenschaften des Dicyanamids stehen gewissermaßen zwischen denen des Rhodanwasserstoffs und des Cyanofoms. Besonders charakteristisch ist das dunkelblaugrüne Cu-Salz. Ferrisalze und konz. HNO_3 geben, ähnlich wie bei Rhodanionen, Rotfärbung. Viele Salze zersetzen sich beim Erhitzen unter Aufglühen oder Verpuffen; die Alkalisalze gehen ohne heftigere Rk. in trimere Salze über, die bei Rotglut beständig sind (vgl. folgendes Ref.). Das NH_4 -Salz verliert beim Erhitzen über den F. NH_3 und geht in ein hochmolekulares unl. Prod. über. Das Ag-Salz ist gegen Halogenverb. wenig reaktionsfähig, nur mit CH_3J konnte es in Rk. gebracht werden. Dagegen konnte an die CN-Gruppen H_2O , NH_3 oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ addiert werden. Die Addition von H_2O führt nur unter Anlagerung von 2 Mol. zum *Biuret*; das Prod. der Addition von 1 Mol., *Cyanharnstoff* (*Amidodicyansäure*), entstand merkwürdigerweise bei der aufeinander folgenden Behandlung einer wss. Lsg. von Na-Cyanamid mit Br und NaCN, die eigentlich zur B. von Na-Dicyanamid führen sollte. Cyanharnstoff ist noch eine kräftige einbasische Säure. Addition von NH_3 führt erst zum *Cyanguanidin* (*Dicyandiamid*) und dann zum *Biguanid*, so daß die vielleicht stärkste organische Base durch Anlagerung des kaum basischen NH_3 an die stärkste organische Säure entsteht. Die Addition von A. zum Iminoäther gelingt nur halbseitig; die bei Ggw. von überschüssigem HCl offenbar durch beiderseitige Addition entstehende Verb. geht sofort unter Abspaltung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ halbseitig in $\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ über.

Versuche. *Salze des Dicyanamids*. NaC_2N_3 . Nadeln aus A., ll. in W., zll. in A., reagiert neutral. — AgC_2N_3 . Weißer flockiger Nd., unl. in W. u. HNO_3 , ll. in NH_4OH . — $\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_3)_2$. Blaugrüne Nadeln, wl. in h. W. und Säuren, violett-blau l. in NH_4OH , verpufft beim Erhitzen, gibt mit SO_2 das *Cuprosalz* als farblosen, fast unl. krystallinischen Nd. — *Bleisalz*, mkr., anscheinend kubische Krystalle, swl. in W. u. Säuren, verglüht beim Erhitzen. — *Mercurisalz*, swl. krystallinischer Nd., entsteht aus dem Na-Salz mit h. Lsg. von HgO in verd. HNO_3 , nicht mit HgCl_2 . — *Mercurosalz*, swl. Nd. — *NH₄-Salz*. Aus dem Cu Salz in NH_4OH mit H_2S . Große Krystalle oder Nadeln aus W., A. oder A. + Ä, sl. in W., zll. in A., F. 116° , bei 126° NH_3 -Abspaltung u. Gelbfärbung, bei hoher Temp. abermaliges Schmelzen. — *Dicyanmethylanid*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_8$, quadratische Krystalle, F. 221° . — *Biuret*. Aus dem Na-Dicyanamid durch kurzes Erhitzen mit wenig W. und konz. HCl, Nadeln, F. 190° . — *Cyanguanidin* (*Dicyandiamid*) und das Cu-Salz des *Biguanids* entstehen aus Cu-Dicyanamid mit konz. NH_3 bei 150° . — *O-Äthylecyanisoharnstoff*, $\text{C}_4\text{H}_7\text{ON}_3$, aus Cyanamid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ und Bromcyan oder aus Na-Dicyanamid mit der äquivalenten Menge HCl in A., Nadeln oder Prismen aus Bzl., F. 119° , ll. in W. (neutral reagierend) u. den meisten organischen Lösungsm. — $\text{NaC}_4\text{H}_7\text{ON}_3$, Nadeln, reagiert in wss. Lsg. schwach alkal. und geht allmählich wieder in Na-Dicyanamid über. — *O-Äthylisobiuret*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$, aus Na-Dicyanamid in absol. A. mit HCl-Gas unter Kühlung, würfelförmliche Krystalle aus Ä. oder A., F. 129° , ll. in den meisten Lösungsm., zwl. in Bzl., die wss. Lsg. reagiert schwach alkal. — $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$, HCl, wl. in A. — *Cyanharnstoff*. Das Na-Salz (Nadeln) entsteht aus Na-Cyanamid mit Br und NaCN. — $\text{AgC}_4\text{H}_9\text{ON}_3$, wl. Nd. (LIEBIGS Ann. 427. 1—26. 7/3. 1922. [31/10. 1920] Freiburg i. Br., Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

W. Madelung und E. Kern, *Über Tricyanmelamin*. Wenn man *Dicyanamid*-

natrium (vgl. LIEBIGS Ann. 427. 1; vorst. Ref.) auf höhere Temp. erhitzt, so verwandelt es sich in ein Trimere, das zur Ausgangsverb. zweifellos im gleichen Verhältnis steht, wie das Melamin zum Cyanamid, also die Konst. I. oder II. besitzt. Da das zugrunde liegende „*Tricyanmelamin*“ eine starke Säure ist, ist Formel I. eines 2,4,6-*Tricyanamino-1,3,5-triazins* wahrscheinlicher. Das K-Salz erwies sich als identisch mit dem sog. *Dicyanamidkalium* (BANNOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 2201), entsteht also auch aus Hg(CN)₂ und KCN bei Rotglut. Schließlich entsteht das Na-Salz auch aus Na-Dicyandiamid beim Erhitzen. Das Tri-Na-Salz reagiert stark alkal. und liefert mit Essigsäure das sauer reagierende Mono-Na-Salz. Analog entstehen einbasische Schwermetallsalze; nur das Ag-Salz fällt auch aus saurer Lsg. als dreibasisches Salz. Das freie Tricyanmelamin konnte nur amorph erhalten werden; es ist nach den Leitfähigkeitsbest. eine sehr starke Säure. Das Melamin, eine kräftige einsäurige Base, wird also durch den Eintritt der drei CN-Gruppen zur starken Säure.



Versuche. Salze des *Tricyanmelamins*: $\text{Na}_3\text{C}_6\text{N}_6, 3\text{H}_2\text{O}$, Krystalle aus W., wasserfrei stark hygroskopisch, ll. in W., wl. in A., beständig gegen hohe Temp. — $\text{NaC}_6\text{H}_2\text{N}_6, 3\text{H}_2\text{O}$, Nadelbüschel, zwl. in k. W. — $\text{Ag}_3\text{C}_6\text{N}_6$, flockiger Nd., unl. in W. und HNO_3 , ll. in NH_4OH . — $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_6)_2$, hellgrüne Nadeln, wl. in W. — *Cupro-*, *Pb-* u. *Ag-Salze*, farblos, wl. — $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_6$, krystallinischer Nd. aus A. + Ä. — *Methylverb.* $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_6$, Nadeln aus A. + Ä., bei 215° Aufblähen u. Gelbfärbung, F. 268° (Braunfärbung). (LIEBIGS Ann. 427. 26—34. 7/3. 1922. [31/10. 1920.] Freiburg i. B., Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Hans Lecher und Alfred Goebel, *Schwefelrhodanür*. Die relative Beständigkeit der Alkylschwefelrhodanide läßt die Darst. einer Verb. $\text{S}_2(\text{SCN})_2$ nach der Rk. $2\text{MeSCN} + \text{S}_2\text{Cl}_2 = 2\text{MeCl} + \text{S}_2(\text{SCN})_2$ aussichtsreich erscheinen. Hierbei zeigte sich, daß Eintritt und glatter Verlauf der Rk. sehr wesentlich von der Wahl des Metallrhodanides und des Lösungsm. abhängen. Am geeignetsten sind: Rhodanblei und Rhodanquecksilber und als Lösungsm. CH_2Cl_2 oder CCl_4 . Soll die Verb. aus der Lsg. isoliert werden, so wendet man CS_2 als Lösungsm. an und kühlt das Reaktionsprod. stark ab. Hierbei scheiden sich farblose Krystalle von *Schwefelrhodanür* ab, welche aber noch mit Spuren von Rhodanquecksilber verunreinigt sind. Die erhaltenen Krystalle, mehrmals in Ä. gel. und durch neuerliches Abkühlen wieder auskrystallisiert, ergaben reines $\text{S}_2(\text{CSN})_2$. *Schwefelrhodanür*, $\text{S}_2(\text{CSN})_2$, farblose Krystalle, F. —3,3°. Schmelzen zu einer hellgelben geruchlosen, viscosen Fl., welche sich nach längerem Stehen zu einer orangeroten M. zers. Die Lsgg. des $\text{S}_2(\text{CSN})_2$ zeigen die Rkk. des freien Rhodans nicht. *Kupferrhodanür* wird nicht geschwärzt, Fe-Pulver nur dann angegriffen, wenn die Lsg. W. oder A. enthält. Die Hydrolyse des *Schwefelrhodanürs* scheint in ihrer ersten Phase analog der Hydrolyse des S_2Cl_2 zu verlaufen unter B. des hypothetischen $\text{HO} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{OH}$. Diese Verb. dehydriert dann den ebenfalls entstehenden HCSN unter B. von Rhodan, wobei sie selbst in S übergeht. — Mit Piperidin setzt sich das $\text{S}_2(\text{SCN})_2$ in CCl_4 zu einem Disulfid, dem *Dithiopiperidin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$, um. Dabei schied sich zunächst *Piperidinrhodanid*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{HSCN}$ aus, welches abfiltriert wurde; in der Fl. hinterblieb nach Absaugen des CCl_4 ein gelbes Öl, welches nach Anreiben mit A. farblose Krystalle lieferte: *N,N'-Dithiopiperidin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{N}_2$, F. 64—64,5°. Mit N-Dimethylanilin kuppelt es in CS_2 unter B. des *Bis[[dimethylamino]-4-phenyl]-disulfides*,

$C_{18}H_{20}N_2S_2$, doch verläuft diese Rk. keineswegs glatt, da man bei abweichenden Versuchsbedingungen sehr leicht das entsprechende Mono- und Trisulfid auch noch erhält. — Zur Isolierung des reinen Prod. wurde ein eigens konstruierter Apparat benutzt, der das Arbeiten bei tiefer Temp. begünstigte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1483—95. 13/5. [1/4] München, Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) MARK.

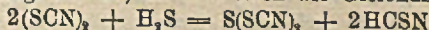
Hans Lecher und Max Wittwer, *Alkylschwefelrhodanide (II.)* (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 632; C. 1921. I. 899) Verb. vom Typus RSX ($X =$ reaktionsfähiger negativer Rest) besitzen in der synthetischen Chemie Bedeutung, da sie die Einführung des Mercaptanrestes in vielfacher Art gestatten. Um sie herzustellen, muß man als X eine Gruppe wählen, die das organische Radikal weder substituiert, noch entschweifelt. Als solche Gruppe eignete sich besonders gut die Thiocyangruppe, welche als freies Rhodan nur besonders leicht substituierbare Verb. z. B. Anilin „rhodaniert“. Es gelang, folgende Typen darzustellen:

Äthylschwefelrhodanid, $C_2H_5 \cdot S \cdot SCN$, *Phenylschwefelrhodanid*, $C_6H_5 \cdot S \cdot SCN$ und *Naphthylschwefelrhodanid*, $C_{10}H_7 \cdot S \cdot SCN$. Zur Darst. wurde das Mercaptan mit überschüssigem Rhodan in Rk. gebracht: $R \cdot SH + [SCN]_2 = R \cdot S \cdot SCN + HSCN$. Unverbrauchtes Rhodan und den entstehenden HCSN kann man mit Eiswasser entfernen, da RSSCN gegen W. relativ beständig sind; die Beständigkeit nimmt von der Äthylverb. zur Naphthylverb. zu, welch letztere krystallisiert mehrere Wochen haltbar ist. Mit Hilfe dieser Verb. konnten gemischte Disulfide nach der Rk.: $R \cdot S \cdot SCN + H \cdot S \cdot R' = R \cdot S \cdot S \cdot R' + HCNS$ dargestellt werden.

Auf demselben Wege wurden die noch unbekanntnen Verb. *Äthylphenyldisulfid*, $C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_2H_5$, *Äthyl- β -naphthyldisulfid*, $C_2H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_7$ und *Phenyl- β -naphthyldisulfid*, $C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_7$ erhalten; die ersten beiden Verb. sind fl., die dritte ist krystallisiert, sie besitzen im Vergleich zu den entsprechenden symmetrischen Disulfiden einen relativ niedrigen F. — *Äthylschwefelrhodanid*, $C_2H_5 \cdot S \cdot SCN$, aus Rhodan und Äthylmercaptan. Farblose Fl. von starker Reizwrgk.; $Kp_{1,5} = 52^\circ$; beginnt sich schon nach $\frac{1}{2}$ Std. im Eisschrank unter Abscheidung von gelbroten Flocken zu zersetzen; die äth. Lsg. ist wesentlich beständiger. — *Phenylschwefelrhodanid*, $C_6H_5 \cdot S \cdot SCN$, aus Rhodan und Thiophenol; schneeweiße Krystalle. *β -Naphthylschwefelrhodanid*, $C_{10}H_7 \cdot S \cdot SCN$, wird in derselben Weise mit Thionaphthol hergestellt. Die nach dem Absaugen des Ä. hinterbleibende Masse wird bei 35° mit Gasolin digeriert; beim Abkühlen auf -18° scheidet sich das reine *β -Naphthylschwefelrhodanid* aus. Leicht gelbliche, kleine Krystalle, F. $64,5-65^\circ$; ziemlich beständig; in w. Gasolin ll. — *Äthylphenyldisulfid*, $C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_2H_5$, aus *Äthylschwefelrhodanid* und Thiophenol in äth. Lsg. $Kp_{14} = 123^\circ$, farblose Fl. von unangenehmem Geruch $d^{22,4} = 1,1119$. — *Äthyl- β -naphthyldisulfid*, $C_7H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_7$, aus *β -Naphthylschwefelrhodanid* in äth. Lsg. und Äthylmercaptan. Bei 2 mm Druck ging bei 162° eine gelbliche Fl. von schwachem Geruch über; sie erwies sich als das reine Prod. — *Phenyl- β -naphthyldisulfid*, $C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_7$, aus *β -Naphthylschwefelrhodanid* in Ä. und einer äth. Lsg. von Thiophenol. Schöne farblose Nadeln aus A., F. $75-76^\circ$; in k. A. swl. in h. ll. sl. in Bzl., Ä. CCl_4 und Ligroin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1474—80. 13/5. [1/4.] München, Chem. Lab. der Akad. der Wissensch.)

MARK.

Hans Lecher und Max Wittwer, *Schwefelrhodanid*. (Vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1474; vorst. Ref.) Vff. haben die zur Darst. von Alkylschwefelrhodaniden dienende Rk. auch auf den H_2S angewendet und das *Schwefelrhodanid*, $S(SCN)_2$, dargestellt. Leitet man in eine äth. Rhodanlsg. H_2S ein, so scheiden sich bald perlmutterglänzende Krystalle ab, die sich nach der Gleichung:

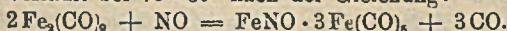


bilden und *Schwefelrhodanid* sind. Man kühlt mit Eiswasser, saugt rasch ab, wäscht mit abs. Ä. und trocknet im Vakuum über H_2SO_4 und KOH. Anfangs sind die

Krystalle schneeweiß, doch färben sie sich bald gelblich. In Ä. swl. in Bzl. und Chlf. ll.; durch W. werden sie in der Wärme rasch zers. Schüttelt man eine Bzl.-Ä.-Lsg. mit Fe-Pulver, so tritt zunächst keine B. von Eisenrhodanid auf, fügt man aber einen Tropfen W. hinzu, so entsteht sofort eine tiefviolette Lsg. von $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Hierdurch unterscheidet sich diese Lsg. von einer Rhodanlg., die auch ohne W. mit Fe-Pulver reagiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1481—82. 13/5. [1/4.] München, Chem. Lab. der Akad. der Wissensch.) MARK.

Robert Ludwig Mond und Albert Edward Wallis, *Untersuchungen über Metallcarbonyle*. (Vgl. MOND, HIRTZ und COWAP, Journ. Chem. Soc. London 97. 798; C. 1910. I. 2075.) *Molybdäncarbonyl*, wahrscheinlich $\text{Mo}_2(\text{CO})_{16}$. Fast unl. in Bzl., A. und anderen gewöhnlichen Lösungsmm. — *Rutheniumcarbonyle*. Das flüchtige Carbonyl ist krystallin, l. in Bzl., unl. in A. und W. Das nicht flüchtige Carbonyl, $\text{Ru}(\text{CO})_5$, ist l. in W., vollständig unl. in Bzl. — *Eisenpentacarbonyl*, $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Vf. zeigen an Hand von Kurven, wie rasch die B. des Carbonyls bei Temp. oberhalb 200° abnimmt. (Journ. Chem. Soc. London 121. 29—32. Jan. [18/11. 1921.] Kent, Combe Bank, NR. Sevenoaks.) SONN.

Robert Ludwig Mond und Albert Edward Wallis, *Die Einwirkung von Stickoxyd auf Metallcarbonyle*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 29; vorst. Ref.) Behandelt man eine 10/100ig. Lsg. von Nickelcarbonyl in Chlf. oder Xylol mit NO bei Zimmertemp., so färbt sie sich intensiv blau; beim Einengen oder Eindampfen unter Luftabschluß erhält man ein hellblaues Pulver, das wahrscheinlich die Zus. $\text{Ni}(\text{NO})_2$ hat. Es hat den Geruch nach Mandeln, ist unl. in W. und anderen gewöhnlichen Lösungsmm., wird durch H_2SO_4 unter Entw. von Stickoxyden sofort zers. — Läßt sich bei 60° in einem Strom von CO_2 trocknen; bei 90° zers. es sich unter starker Lichtentw. — Cobaltnitrosotricarbonyl, $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$. Man leitet reines, trockenes NO langsam in Cobalttetracarbonyl bei 60° . Die Rk. verläuft nach der Gleichung: $\text{Co}(\text{CO})_4 + \text{NO} = \text{Co}(\text{CO})_3\text{NO} + \text{CO}$. — Rote, leicht bewegliche Fl., sehr flüchtig, bemerkenswert beständig unter W. — Mischbar in allen Verhältnissen mit A., Bzl., Ä., Chlf. usw. — Läßt sich in einem Strom inerter Gase bei $50-60^\circ$ mit nur geringer Zers. in Cobaltcarbonyl und NO destillieren. D.₁₄ 1,5126. F. $-1,05^\circ$. Kp.₇₆₁ $78,6^\circ$. Oberhalb 66° zers. sich die Verb. langsam. Die Rk. zwischen Diferronona-carbonyl und NO verläuft bei $70-85^\circ$ nach der Gleichung:

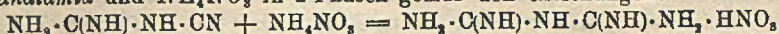


Die Eigenschaften sind denen der Cobaltverb. sehr ähnlich. (Journ. Chem. Soc. London 121. 32—35. Jan. 1922. [18/11. 1921.] Kent, Combe Bank, NR. Sevenoaks.) SONN.

Victor Fischer, *Eine Bestimmung der spezifischen Wärme e_p der Kohlensäure bei gleichbleibendem Druck für den flüssigen und gasförmigen Zustand*. Die Ermittlung erfolgte auf graphischem Wege. (Ztschr. f. ges. Kälteindustrie 28. 178—79; Ausführl. Ref. vgl. Physik. Ber. 3. 283. Referent MAX JAKOB.) PFLÜCKE.

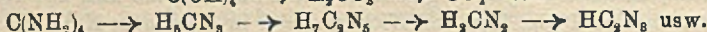
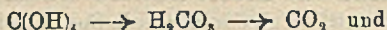
Tenney L. Davis, *Die Wirkung von Ammoniakwasser auf Dicyandiamid*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 669; C. 1921. III. 301.). Wss. NH_3 verwandelt Dicyandiamid, im Einschlußrohr auf $150-200^\circ$ erhitzt, zunächst in Guanylharnstoff dann in Guanidincarbonat. Das letztere setzt sich weiterhin mit NH_3 zu Ammelid und Ammelin um, die sich als weißer Nd. aus der Reaktionsfl. ausscheiden. Bei einem anderen Vers. mit größeren Substanzmengen im Autoklaven bei 160° wurde kein Ganidin, wohl aber die sekundären Reaktionsprod. und außerdem beträchtliche Mengen Melamin erhalten. NH_3 wirkt also wie andere hydrolysierende Mittel. Die Richtigkeit dieser Auffassung wurde ferner dadurch erwiesen, daß auch Guanidincarbonat mit NH_3 unter den gleichen Bedingungen in guter Ausbeute Melamin liefert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2230—33. Oktober. [1/7.] 1921. Cambridge [Masschusetts], Technolog. Inst.) OHLE.

Tenney L. Davis, *Darstellung von Guanidinnitrat*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43, 2230; vorst. Ref.). Die Vermutung von BLAIR, daß sich die Rk. zwischen *Dicyandiamid* und NH_4NO_3 in 2 Phasen gemäß den Gleichungen:



$\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 = 2\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3$, verläuft, daß also das *Biguanidniträt* Zwischenprod. ist, wird experimentell bewiesen, Das Verf. stellt im übrigen eine ausgezeichnete Darstellungsweise des Guanidinnitrats dar, das sowohl in Ggw. von W. als auch ohne dasselbe Ausbeuten bis zu 85% liefert. Es ist empfehlenswert, dabei einen kleinen Überschuß (10%) von NH_4NO_3 anzuwenden. Nimmt man die Umsetzung bei 120° vor, so bleibt sie in der 1. Phase stehen, auch in Ggw. von 2 Mol. NH_4NO_3 . Erst bei 160° findet auch die 2. Teilrk. statt. Höhere Temp. verbessern die Ausbeute an Guanidinnitrat nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43, 2234—38. Oktober. [1/7.] 1921. Cambridge [Massachusetts] Technol. Inst.) OHLE.

Edward C. Franklin, *Über Stickstoffkohlenensäuren*. Stickstoffkohlenensäuren sind Verbb., welche aus den Sauerstoffsäuren des C durch Ersatz des OH durch NH_2 entstehen:



Das erste Glied dieser Reihe ist das hypothetische *Tetraaminomethan*, dann folgt *Guanidin*, *Biguanidin*, *Cyanamid*, und *Dicyanimid*, die durch successive NH_3 -Abspaltung aus dem *Tetraaminomethan* entstehen. Vom Cyanamid leiten sich noch ab das dimere *Dicyanodiamid*, $\text{H}_4\text{C}_2\text{N}_4$ und das trimere *Melamin*, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$. Wenn man dem *Melamin* successive NH_3 entzieht, kommt man noch zu den folgenden Gliedern dieser Reihe:



Vom *Guanidin* gelangt man zum *Melam* auf folgendem Wege: Durch vorsichtiges Erwärmen von salzsaurem *Guanidin* erhält man *Biguanidin*, und hieraus durch Einw. von geschmolzenem Natriumamid *Cyanamid*; erwärmt man dieses, so polymerisiert es zu *Dicyanodiamin* und zu *Melamin*. Letzteres kann man auch direkt durch Erhitzen von *Guanidincarbonat* unter NH_3 -Abspaltung erhalten. Bei höherer Temp. verliert *Melamin* NH_3 und geht in *Melam* und *Melam* über. Auch in der umgekehrten Richtung lassen sich durch NH_3 -Addition die Verbb. auseinander herstellen.

Die Stickstoffkohlenensäuren zeigen unter der Einw. von sd. W. Hydrolyse, wie die Sauerstoffsäuren unter Einw. von NH_3 Ammonolyse zeigen und zwar nach der Gleichung $x\text{NH}_3\text{yC}_3\text{N}_4 + 6\text{yH}_2\text{O} = 3\text{yCO}_2 + (x + \text{Hy})\text{NH}_3$. Von den untersuchten Stickstoffkohlenensäuren haben nur *Dicyanimid* und *Hydromelonsäure* saure Eigenschaften; *Cyanamid* u. *Dicyanodiamid* sind neutral, *Guanidin* u. *Biguanidin* stark basisch. *Melamin* ist eine schwache Base.

Kaliumamid im Überschuß gibt mit einer Lsg. von Guanidinnitrat das unl. *Dikaliumguanidin*, $\text{K}_2\text{H}_2\text{CN}_3$, feines Pulver, leicht hydrolysierend. *Guanidinsilber*, AgH_2CN_3 , erhält man aus Guanidinnitrat und Silberamid als amorphen unl. Nd. *Dikaliumtriphenylguanidin*, $\text{K}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CN}_3$, entsteht in kristallisiertem Zustand aus Kaliumamid und *Triphenylguanidin*. Lichtgelbe Krystalle; leicht hydrolysierbar. *Monokaliumtriphenylguanidin*, $\text{HK}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CN}_3$, aus *Triphenylguanidin* + 1 Mol. Kaliumamid. *Dinatriumtriphenylguanidin*, $\text{Na}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CN}_3$, aus Natriumamid und *Triphenylguanidin*. *Monosilbertriphenylguanidin*, $\text{HAg}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}_3\text{C} + \text{NH}_3$, kann in der gleichen Weise mit Silberamid erhalten werden. *Cuprotriphenylguanidin*, $\text{HCu}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CN}_3$, braunes unl. Pulver aus Guanidin und Kupferamid; konnte nicht rein erhalten werden.

Biquanidin, $H_7C_2N_5$. Die Salze dieser Verb. konnte man am besten unter Anwendung von fl. NH_3 als Lösungsm. erhalten. — *Cyanamid*, H_2CN_2 . Es wird eine Übersicht über die besten Darst. gegeben. — *Dicyanimid*, $(CN)_2NH$. Wss. Lsgg. von Dicyanimid erhält man durch Zersetzen von *Silberdicyanimid* in W. mit H_2S . — *Natriumdicyanimid*, NaC_2N_3 und $NaC_2N_3 \cdot H_2O$, wurde auf zwei Arten hergestellt. Einmal durch die Einw. von geschmolzenem $NaNH_2$ auf *Melon*, wobei man $NaNH_2$ im Überschuß anzuwenden hat, da man sonst das *Dinatriumdicyanimid* erhält. Man erhitzt so lange, bis sich alles *Melon* gel. hat, und zers. mit W. Dann zieht man das *Natriumdicyanamid* mit h. W. aus und läßt kristallisieren; man erhält feine farblose Nadeln, welche die erwartete Zus. haben. Die zweite Darst. erfolgt auf Grund der Rk. $NaNC + C_2N_2 = NaN(CN)_2$ durch Erhitzen von Natriumcyanid in Cyangas. Das erhaltene Prod. war mit dem beschriebenen identisch. — *Mononatriumtridicyanimid*, $NaH_1(C_2N_3)_3$ u. $NaH_2(C_2N_3)_2 \cdot 2H_2O$, wurde durch Eingießen einer wss. Lsg. von $NaC_2N_3 \cdot H_2O$ in ein gleiches Vol. Eg. oder HCl in schön ausgebildeten Kristallen erhalten. Außerdem wurden noch dargestellt: *Kaliumdicyanimid*, KC_2N_3 , *Silberdicyanimid*, AgC_2N_3 , *Magnesiumdicyanimid*, $Mg(C_2N_3)_2$ und $Mg(C_2N_3)_2 \cdot 6H_2O$, *Bariumdicyanimid*, $Ba(C_2N_3)_2$ und $Ba(C_2N_3)_2 \cdot 3H_2O$, *Cupridicyanimid*, $Cu(C_2N_3)_2$ und $Cu(C_2N_3)_2 \cdot 3H_2O$ und *Nickeldicyanimid*, $Ni(C_2N_3)_2 \cdot 3H_2O$. — *Dicyandiamid*, $H_4C_2N_4$, durch Polymerisation von Cyanamid beim Erhitzen. *Dikaliumdicyandiamid*, $K_2H_2C_2N_4$ bildet sich nach der Gleichung:

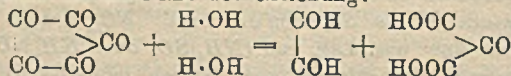


als sll. kristallines Prod. — *Monokaliumdicyandiamid*, $KH_2C_2N_4$, wird erhalten, wenn äquimolekulare Mengen von *Dicyandiamid* und KNH_2 in fl. NH_3 in Rk. gebracht werden; das Salz kristallisiert ausgezeichnet. — *Magnesiumdicyandiamid*, $Mg(H_2C_2N_4)_2 \cdot 2NH_3$, nach der Gleichung $Mg + 2H_4C_2N_4 = Mg(H_2C_2N_4)_2 + H_2$. *Calciumdicyandiamid*, $Ca(H_2C_2N_4)_2 \cdot NH_3$ u. $Ca(H_2C_2N_4)_2 \cdot 4NH_3$, aus Ca oder $Ca(NH_4)_2$ u. einer Lsg. von Dicyandiamid in fl. NH_3 . — *Monosilberdicyandiamid*, $AgH_2C_2N_4$, $AgH_2C_2N_4 \cdot NH_3$ und $AgH_2C_2N_4 \cdot 2NH_3$, durch Einw. der freien Säure auf Ag_2O oder $AgNH_2$. Aus dem Rückstand läßt sich das *Disilberdicyandiamid*, $Ag_2H_2C_2N_4$, isolieren. — *Cuprodicyandiamid*, $CuH_2C_2N_4 \cdot 2NH_3$ ist in fl. NH_3 sll. und kann nur aus ganz konz. Lsgg. bei tiefer Temp. kristallisiert erhalten werden.

Melamin, $H_6C_3N_6$, ist eine starke einsäurige Base, welche direkt mit Säuren sich zu Salzen vereinigt; es ist mäßig l. in fl. NH_3 . *Trikaliummelamin*, $K_3H_3C_3N_6$, wird als praktisch unl. mikrokristallines Pulver durch Einw. von KNH_2 auf *Melamin* in fl. NH_3 erhalten; es hydrolysiert sehr leicht. — *Monokaliummelamin*, $KH_2C_3N_6 \cdot NH_3$, entsteht, wenn man einen Überschuß von *Melamin* anwendet. Beide Kaliumverb. sind sehr leicht erhältlich. Sämtliche Stickstoffkohlenstoffsäuren hydrolysieren beim Kochen mit W. vollständig und geben NH_3 und CO_2 . (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 486—509. März 1922. [23/11. 1921.] California, STANFORD-UNIV.)

MARK.

B. Homolka, *Über Krokonsäure und Leukonsäure*. Einen Beweis für die Konst. der Leukonsäure als Pentaketopentamethylen liefert ihr Verb. gegen Sodalag. Der bei der Rk. unter vorübergehender Purpurrotfärbung entstehende weiße Nd. (WILL, LIEBIGS ANN. 118. 185; NIETZKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 302) erwies sich als das wl. Na-Salz der *Mesoxalsäure*, als unl. Ba-Salz bestimmt. Im Filtrat war *Glyoxal* durch Oxydation zu rhodizonsaurem Na bzw. Ba (HOMOLKA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1393; C. 1921. III. 307) nachweisbar. Bei der Rk. zerfällt demnach die Leukonsäure im Sinne der Gleichung:



Bei der um 2 H reicheren Krokonsäure bleibt die relative Stellung der beiden

OH-Gruppen nach wie vor unentschieden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1310—11. 13/5. [27/3.] Höchst a. M., Farbwerke.)

BENARY.

Victor Henri, *Das Absorptionsspektrum des Benzoldampfes und fundamentale Molekulargrößen des Benzol*. Vf. hat die Feinstruktur der Banden des Benzoldampfes gemessen und mehr als 350 Absorptionsbanden aufgenommen. Als Lichtquelle wurden Al-Funken in W. benutzt, die ein intensives kontinuierliches Spektrum bis 1950 Å. geben; der Benzoldampf wurde in einer Schichtdicke von 50 cm von 0,01—65 mm Druck untersucht. Das ultraviolette Absorptionsspektrum steht in ausgezeichnetem Einklange mit den Forderungen der BOHRschen Theorie, wie sie für zweiatomige Moleküle abgeleitet wurden. Es besteht aus 4 Bandenserien, die sehr genau durch folgende Formeln wiedergegeben werden:

$$\text{I. } 1/\lambda = 37703 + 921,4n - (159p + 2p^2) + 2(m^2 - q^2)$$

$$\text{II. } 1/\lambda = 37494 + 921,4n - (159p + 2p^2) + 2(m^2 - q^2)$$

$$\text{III. } 1/\lambda = 37613 + 921,4n - (159p + 2p^2) + 2(m^2 - q^2)$$

$$\text{IV. } 1/\lambda = 37426 + 921,4n - 166p + 2(m^2 - q^2)$$

Die n - und p -Glieder beziehen sich auf die Kernschwingungen, die m - und q -Glieder auf die Molekularrotation. n variiert von 0—7, p von 0—6, m von 1—10, q ist gemäß dem Korrespondenzprinzip gleich m oder $m \pm 1$. Den 8 Werten von n entsprechen 8 Bandengruppen, den p -Werten die Lagen der Bandenköpfe in jeder Gruppe, die m -Werte liefern die Feinstruktur jeder Bande. Aus den Konstanten der n - und p -Glieder folgt für das ultrarote Absorptionsspektrum die Formel $1/\lambda = 921,4n - 159p \dots$, die die Messungen von COBLENTZ und PUCCIANTI sehr genau wiedergibt. Aus der Feinstruktur folgt für das Trägheitsmoment des Benzolmoleküls $J = 1,45 \cdot 10^{-48}$; unter der Annahme, daß die 6 C-Atome des Bzl. in den Ecken eines Oktaeders sitzen, folgt daraus für den Moleküldurchmesser $2,6 \cdot 10^{-8}$ cm, während sich aus der Viscosität des Benzoldampfes $3,2 \cdot 10^{-8}$ ergibt. Vf. vermutet, daß im Bzl. 2 C_6H_5 -Gruppen gegeneinander schwingen, und weist darauf hin, daß J. J. THOMSON bei der Unters. von Bzl. in einer Kanalstrahlerröhre negativ geladene C_6H_5 -Gruppen gefunden hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 809—12. 20/3. [13/3 *].)

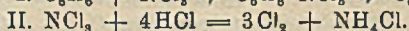
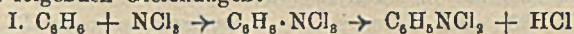
WOHL.

F. W. Klingstedt, *Das ultraviolette Absorptionsspektrum des Phenols in verschiedenen Lösungsmitteln*. Das Absorptionsspektrum des Phenols wird nach der Methode von HENRI (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 809; vorst. Ref.) für den festen und fl. Zustand und in verschiedenen Lösungsmm. aufgenommen. Das Spektrum der Lsg. in Pentan oder Hexan wird als Normalspektrum bezeichnet. Es hat 3 schmale intensive Banden bei $\lambda = 2772$ ($\epsilon = 2400$), $\lambda = 2705$ ($\epsilon = 2000$) und $\lambda = 2643$ ($\epsilon = 1300$) und 1 oder 2 schwache bei $\lambda = 2550$ ($\epsilon = 700$), ferner 2 breite Banden bei $\lambda = 2150$ ($\epsilon = 8500$) und $\lambda = 2040$ ($\epsilon = 10500$). ϵ ist der molekulare Absorptionskoeffizient. Das Spektrum ist gegen das des Dampfes zum Rot hin verschoben. Lösungsmm. wie CCl_4 , $CHCl_3$ und Ä. verbreitern die Banden und verschieben sie noch weiter zum Rot, ohne den Charakter der Absorptionskurve zu ändern. Phenol in Lösungsmm. wie W., A. und CH_3OH zeigt nur eine einzige, breite und einheitliche Absorptionsbande, deren Maximum bei $\lambda = 2698$, $\lambda = 2738$ bzw. 2720 liegt und in allen 3 Lösungsmm. den ϵ -Wert 1400 hat. Das Spektrum des festen und fl. Phenol liegt in seinem Charakter zwischen den Spektren in den beiden Gruppen von Lösungsmm. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 812—15. 20/3.)

WOHL.

George H. Coleman und William Albert Noyes, *Chlorierung und die Bildung von Chloraminen mittels Stickstofftrichlorid*. NCl_3 wurde hergestellt durch Einleiten von C. in eine wss. Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ oder NH_4NO_3 , die mit der zu chlorierenden Substanz überschichtet war. Durch lebhaftes Rühren ist für eine gute Durchmischung der beiden Schichten zu sorgen. Nach beendeter NCl_3 -B.

trennt man die beiden Schichten, trocknet die NCl_3 -Lsg. und überläßt sie 10—20 Tage im Dunkeln bei Zimmertemp. sich selbst. — Aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ entsteht nach dieser Methode neben andern Prodd. auch *Äthylenchlorid*, das durch Einw. von Cl_2 ohne Katalysatoren nicht erhalten wird. *Bzl.*, *Toluol* und *Benzylchlorid* liefert neben weitgehend chlorierten KW-stoffen *N-Chloramine*. Die Umsetzung verläuft augenscheinlich nach folgenden Gleichungen:



Das nach der 2. Gleichung freiwerdende Chlor dient dann zur Chlorierung der KW-stoffe, die im Falle des *Bzl.* bis zum *Hexachlorbenzol* führt. Das Chloramin ist vermutlich *Pentachlor-N-dichloranilin*. Ausgehend vom *Toluol* wurde ein Amin in unreiner Form erhalten, das wahrscheinlich ein *Trichlorotoluidin* ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2211—17. Oktober [27/6] 1921. Urbana, [Illinois] Univ. OHLE.

A J. Quick und Roger Adams, *Aliphatische Arson- und Arsinsäuren und aliphatisch-aromatische Arsinsäuren*. Die Rk. von G. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1440. [1883]), die darin besteht, daß man ein Halogenalkyl auf Natriumarsenit bezw. Natriumalkylarsenit einwirken läßt und dabei eine Arsonsäure bezw. eine Arsinsäure erhält, wurde von den Vff in mehreren Punkten verbessert. An Stelle der Alkyljodide wurden stets Alkylchloride oder -bromide verwendet, so daß man die Arsonsäure durch Ansäuern direkt erhalten kann, was beim Jodid nicht möglich ist, das der entstehende HJ sofort die Arsonsäure reduziert; dann wurde an Stelle des verd. A. als Lösungsm. W. angewendet, so daß die Ätherbildung vermieden wurde. Um die Rk. zu beschleunigen, wurde erwärmt und gerührt. Bei Beachtung aller dieser Vorschriften ist die Isolierung der Arsonsäure sehr einfach: man konzentriert die Lsg., filtriert vom NaCl ab und säuert an; nach einmaligem Umkrystallisieren ist das Prod. rein. Zur Darst. der Arsinsäuren wurde zunächst die Arsonsäure mit SO_2 reduziert und Dichlorarsinalkyl in guter Ausbeute erhalten. Dieses Prod. wurde nach seiner Isolierung in 4 Molen NaOH gel. und mit Halogenalkyl unter denselben Bedingungen behandelt, die bei der Darst. der Arsonsäuren einzubalten sind. Die Unters. wurde zu dem Zweck ausgeführt, um Substanzen mit schwacher Giftwirkung aber stark trypanozider Wrkg. zu finden. — Darst. von Arsonsäuren: Der allgemeine Vorgang ist folgender: Ein Mol As_2O_3 wird in soviel $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gel., daß sich Trinatriumarsenit bilden kann. Das Reaktionsprod. wird in ein Gefäß mit Rührer und Rückflußkühler gebracht und etwas mehr als 1 Mol. Alkylhaloid zugefügt. Dann erwärmt man unter Rühren so lange, bis eine herausgenommene Probe erkennen läßt, daß das meiste Natriumarsenit verbraucht ist. Die Isolierung erfolgt durch Ansäuern mit HCl , wobei ein Überschuß zu vermeiden ist, da die Arsonsäure hierdurch zers. wird. — *Natrium-methylarsonat*, $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{Na}$, *Äthylarsonsäure*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsO}_3\text{H}$. Die Rk. ist erst nach etwa 24—48 Stdn. beendet. Die Lsg. wird stark eingengt, vom NaBr abfiltriert und dann sehr vorsichtig angesäuert. Feine Nadeln; F. 95—96°. — *n-Propylarsonsäure*, $\text{C}_3\text{H}_7\text{AsO}_3\text{H}$, Blättchen; F. 126—127°. — *n-Butylarsonsäure*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{AsO}_3\text{H}$. Aus A. umzukrystallisieren; F. 159—160°. — *Allylarsonsäure*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{AsO}_3\text{H}$. Krystalle aus W.; F. 128—129°. — *Benzylarsonsäure*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{AsO}_3\text{H}$. Aus W. oder A., F. 167—168°.

Zur Darst. der aliphatischen Arsinsäuren wurde in analoger Weise vorgegangen; auch hier ist beim Isolieren ein Säureüberschuß zu vermeiden. *Diäthylarsonsäure*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsO}_3\text{H}$ nach zweimaligem Krystallisieren aus A. ist das Prod. rein. — *n-Butyl-dichlorarsin*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{AsCl}_2$, farbloses Öl; Kp. 192—194°. — *n-Propyl-n-Butylarsinsäure*, $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_4\text{H}_9\text{AsO}_3\text{H}$ aus *n-Butyldichlorarsin* und *n-Propylbromid*. Nach zweimaligem Krystallisieren aus W. F. 127—128°. — *Di-n-Butylarsinsäure*, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AsO}_3\text{H}$ aus W., F. 137—138°; beim Ansäuern ist ein Säureüberschuß sehr zu vermeiden, da leicht eine ölige Schmiere entsteht. Das lichtblaue Cu -Salz dieser Säure $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AsO}_3]_2\text{Cu}$

wird aus dem Na-Salz mit CuSO_4 erhalten. — Aliphatisch-aromatische Arsinsäuren: *Phenylarsinoessigsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{O}_2\text{H})\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ aus dem Na-Salz der Phenylarsinsäure und chloressigsaurem Na. F. 141—142° unter Zers. — *Phenylchlorarsinessigsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_2\text{Cl}$, Aus Chlf. F. 102—103°. *Phenylbromarsinessigsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_2\text{Br}$. Aus Chlf. F. 113—114°. *Phenylarsinacetanilid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{AsO}_2\text{N}$ aus Phenylchlorarsin und Chloracetanilid in alkal. Lsg. unter lebhaftem Rühren. Kleine Nadeln aus W. F. 182—183° unter Gasentw. — *Phenylbromarsinacetanilid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{AsOBr}$. Aus CH_3OH F. 108—110°. — *Phenylarsinacetphenetidin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{AsO}_4\text{N}$ aus Chloracetphenetidin und Phenylchlorarsin. Nadeln aus A. vom F. 175° unter Zers. — *Acetarsanilinphenylarsinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{O}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\text{CONH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_2\text{H}_2$ aus dem Natriumchloracetarsanilat und Phenylchlorarsin ist in allen Lösungsm. unl. und kann daher nur durch Lösen in Alkali und Ansäuern gereinigt werden. F. über 250°. — *Phenylarsin-o-acetaminobenzoessäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{O}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ aus Natrium-o-chloracetoaminobenzoat u. Phenylchlorarsin; kann nur durch Umfällen gereinigt werden. F. 198—200° unter Zers. — β -*Phenoxyäthylphenylarsinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{O}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ aus β -Phenoxyäthylbromid und Phenylchlorarsin. Aus W. umzukrystallisieren F. 122—123°. — *Äthylendiphenyldiarsinsäure*, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_2\text{N})_2$, Krystalle aus W. oder A. F. 209—211°. — *p-Aminophenyl-dichlorarsinchlorhydrat*, $\text{Cl}_2\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{HCl}$. — *p-Aminophenylarsinoacetanilid*, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{As}(\text{O}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5$. F. 181—182. — *p-Acetaminophenylarsinoacetanilid*, $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_5\text{As}(\text{O}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5$. Blättchen aus W. F. 205—206° unter Zers. — *p-Glycylaminophenylarsinoacetphenetidin*, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{As}(\text{O}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\text{CONC}_6\text{H}_5$. Aus CH_3OH umzukrystallisieren. F. 199° unter Zers. *p-Aminophenylarsinoacetphenetidid*, $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{As}(\text{O}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$. Nach Umkrystallisieren aus A. F. 211,5—212,5°. *p-Acetaminophenylarsinoacetphenetidin*, $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4(\text{AsO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$, Krystalle aus A. F. 214—215° unter Zers.

p-Aminophenylarsinoacetoarsanilsäure, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{As}(\text{O}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AsO}_2\text{H}_2$ aus Chloracetarsanilsäure und Natrium-p-aminophenylarsenit. Krystalle aus h. W. F. oberhalb 350°. — *p-Acetaminophenylarsinoacetarsanilsäure*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_4\text{As}(\text{O}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{AsO}_2\text{H}_2$ wird in schlechter Ausbeute analog der vorhergegangenen Substanz erhalten und aus W. umkrystallisiert. F. nicht unter 250°. — *p-Chloracetaminobenzoessäure*, $\text{ClCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$. Eine Suspension von p-Aminobenzoessäure in Eg. wird langsam, unter ständigem Rühren mit Chloracetylchlorid behandelt. Nach Umkrystallisieren aus A. erhält man ein reines, bei 239° schm. Prod. — *p-Aminophenylarsino-p-acetaminobenzoessäure*, $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{As}(\text{O}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, aus der vorhergehenden Substanz und p-Aminophenyl-dichlorarsinchlorhydrat, Nadeln aus h. W. F. 217° unter Zers. — Die meisten der beschriebenen Substanzen sind in alkal. W. ll., besitzen geringe Giftigkeit, gleichzeitig aber nur geringe trypanozide Wrkg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 805—16. April 1922. [26/12. 1921.] Urbana, Illinois).

MARK.

Erich Krause und Erich Pohland, *Fluoride metallorganischer Verbindungen*. II. *Alkyl- und Arylbleifluoride*. (I. vgl. E. KRAUSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1447; C. 1918. II. 886.) Die Alkylbleifluoride verhalten sich, wie die Alkylzinnfluoride (vgl. auch E. KRAUSE u. R. BECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 176; C. 1920. I. 705) wesentlich anders als die übrigen Halogenverbb. Sie sind, wie die Chloride, Bromide u. Jodide gut krystallisiert, lösen sich aber sehr viel schwerer. Die Löslichkeit nimmt mit steigendem Mol.-Gew. der organischen Reste bis zur Butylverb. ab, die Amylverb. ist wieder leichter l. Die FF. liegen sehr hoch, sie sind nicht zu beobachten, da sie über den Temp. der Zers. liegen. Die Fluoride sind wesentlich haltbarer als die Alkylbleichloride, nach einigen Monaten ist meist geringe Zers. bemerkbar, um so eher, je niedriger das Mol.-Gew. Zur Darst. dient

die Einw. von verd. HF auf die Trialkylbleihydroxyde, da doppelte Umsetzung zwischen KF und den übrigen Halogenverb. hier nicht gelingt. Geruch ist bei den Fluoriden nur bei der Methyl- und Äthylverb. bemerkbar, jedoch verstäuben sie leicht und verursachen dann ähnliche Reizwrgg. wie die zur Darst. dienenden Trialkylbleihalogenide. Zur Darst. der Hydroxyde aus den Bromiden war nur bei der Methylverb. die Einw. von AgO nötig, sonst gelang sie beim Schütteln der äth. Lsg. der Bromide mit starker KOH, deren rohe äth. Lsg. meist verwendet wurde. Darst. der wl. und beständigen Arylbleifluoride gelingt durch direkte Einw. von KF auf die Bromide. — *Trimethylbleifluorid*, $(\text{CH}_3)_3\text{PbF}$, das Bromid aus $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}$ (GRÜTTNER u. KRAUSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1415; C. 1916. II. 311) und Br in Ä. bei -75° gibt beim Schütteln der Lsg. mit AgO, Filtrieren und Einengen über CaO fächerförmig vereinigte Nadeln des Hydroxyds. Dieses in absol. A. tropfenweise mit 1 Teil 33%ig. HF in A. bis zur neutralen Rk. versetzt. (Durch überschüssige HF erfolgt teilweise B. von Bleifluorid.) Bei vorsichtigem Eindunsten über P_2O_5 feine mkr. Nadelchen, mit Ä. gewaschen. Aus A. haarfeine Nadeln, $D_4^{16} = 3,53$. Im polarisierten Licht Doppelbrechung und Farbenzerstreuung. Aus CH_2OH dicke prismatische Säulen. Darin und in A. ll., wl. in Bzl. u. Ä., beträchtlich l. in W., darin schwach saure Rk. Bei Lichtabschluß ca. 4 Wochen unzers. haltbar. Bei gelindem Erwärmen auffallend leicht flüchtig; von metallischem, höchst unangenehmem Geruch von unerträglichem Reiz auf die Nasenschleimhäute. Bei ca. 305° (unkorr.), meist unter schwacher Verpuffung, Abscheidung von Pb. L. in 100 g CH_2OH 8,24, in A. 6,89, Bzl. 0,028, in W. 5,51 g bei 30° ; in 100 g CH_2OH l. 99,5, A. 82,0, Bzl. 0,87, W. 26,3 g bei $50,0^\circ$.

Triäthylbleifluorid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbF}$, aus *Hydroxyd*, dicken Nadeln aus wenig A., Zers. bei ca. 190° im zugeschmolzenen Röhrchen unter schwacher Verpuffung und B. von Pb, wie bei der Methylverb. Aus wenig h. A. dünne doppelbrechende u. farbenzerstreuende Prismen, $D_4^{16} = 2,48$. Schwärzung im geschlossenen Röhrchen bei ca. 240° (unkorr.). Bei 30° l. in 100 g CH_2OH 7,24, A. 6,11, Bzl. 0,185, W. 1,30 g; bei 50° in 100 g CH_2OH 90,0, A. 75,1, Bzl. 0,60, W. 7,04 g. — *Tri-n-propylbleifluorid*, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PbF}$, *Hydroxyd*, erst ölig, dann große durchsichtige Krystalle, Schwärzung bei ca. 140° (unkorr.). Daraus zu Büscheln vereinigte Nadeln, aus A. $D_4^{18} = 1,56$. Lebhaft Doppelbrechung und Farbenzerstreuung. Verpufft bei ca. 235° (unkorr.) unter Pb-Abscheidung. Bei $30,1^\circ$ l. in 100 g CH_2OH 2,01, A. 1,21, Bzl. 0,055, W. 0,17 g; bei 50° in 100 g CH_2OH 4,94, A. 3,53, Bzl. 0,082, W. 0,23 g. — *Tri-*i*-butylbleifluorid*, $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Pb}\cdot\text{F}$, *Hydroxyd*, dickfl. Öl, beim Stehen spießige Krystalle, Schwärzung gegen 115° . Daraus dünne, wattebauschähnlich vereinte doppelbrechende farbenzerstreuende Prismen des Fluorids, $D_4^{17} = 1,50$. Zers. unter Schwarzfärbung und Verpuffung bei ca. 230° . Bei 30° l. in 100 g CH_2OH 1,76, A. 1,09, Bzl. 0,042, W. 0,12 g; bei 50° l. in 100 g CH_2OH 2,96, A. 2,13, Bzl. 0,071, W. 0,18 g. — *Tri-*i*-amylbleifluorid*, $(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_3\text{PbF}$, aus öligem Hydroxyd leicht verfilzende Nadeln, $D_4^{17} = 1,46$. Lebhaft Doppelbrechung und Farbenzerstreuung im polarisierten Licht. Zers. u. Schwarzfärbung bei ca. 251° . Bei $30,1^\circ$ l. in 100 g CH_2OH 2,34, A. 1,73, Bzl. 0,063, W. 0,019 g; bei 50° l. in 100 g CH_2OH 6,32, A. 4,55, Bzl. 0,004, W. 0,022 g. — *Triphenylbleifluorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbF}$, aus Triphenylbleibromid mit KF in Bzl. Aus viel A. mkr. sehr scharf begrenzte, feine Nadelchen, $D_4^{16,5} = 1,82$. Im polarisierten Licht Doppelbrechung und schwache Farbenzerstreuung. Zers. und Schwarzfärbung gegen 318° . Bei 30° l. in 100 g CH_2OH 0,36, A. 0,15, Bzl. 0,080, W. 0,031 g; bei 50° l. in 100 g CH_2OH 1,45, A. 0,24, Bzl. 0,092, W. 0,10 g. Gewinnbar auch aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}(\text{OH})_2$ (GRÜTTNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1298; C. 1918. I. 892) aus h. A. dachgiebelartig begrenzte Quadern, nicht allzu wl. in Bzl. und A. — *Tri-*p*-tolylbleifluorid*, $(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{PbF}$, aus dem Jodid (KRAUSE u. REISSAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 888; C. 1922. I. 1187) mit KF

in A. haarfeine Nadelchen aus viel h. A. Zers. ohne F. unter Schwarzfärbung bei ca. 280°. Auch mit HF aus *Tri-p-tolylbleihydroxyd*, krystallinischem Pulver, aus Jodid mit KOH. — *Tricyclohexylbleifluorid*, $(C_6H_{11})_3PbF$, aus dem Jodid (KRAUSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2064; C. 1921. III. 1158) mit KF oder aus Hydroxyd mit HF. Aus viel h. A. mkr. Krystallanzetten, $D_4^{16,5} = 1,79$. Verh. der Phenylverbh. analog. Zers. ca. 198°. Bei 30° l. in 100 g CH_2OH 0,66, A. 0,39, Bzl. 0,11, W. 0,096 g. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1282–89. 13/5. [18/3.] Charlottenburg, Anorg. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BENARY.

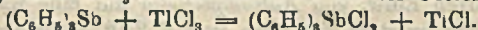
Erich Krause und Rudolf Nitsche, *Darstellung von organischen Borverbindungen mit Hilfe von Borfluorid*. II. *Bortriphenyl und Phenylborsäure*. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2784; C. 1922. I. 317.) *Bortriphenyl*, $(C_6H_5)_3B$, beim Einleiten von BF_3 aus 52 g KBF_4 , 8 g B_2O_3 und 100 ccm konz. H_2SO_4 in $\frac{1}{4}$ einer Lsg. von C_6H_5MgBr aus 156 g $B_2C_6H_6$ in 500 ccm Ä. unter Eiskühlung, dann vorsichtigem Eintragen der restlichen Mg-Verb. unter guter Kühlung. Darnach mehrere Stdn. auf dem Wasserbade gekocht, Ä. abdest., grauer klumpiger Rückstand im N-Strom bei 13–15 mm aus einem Ölbade dest. Zuerst Diphenyl, dann von 245 bis 250° Bortriphenyl als dickes farbloses Öl, erstarrt bald zu dicken sechsseitigen Säulen, F. 136° (unkorr.) Kp_{15} 203° (unkorr.). Oxydiert sich an der Luft sehr rasch. In N_2 - und CO_2 -Atmosphäre unzers. haltbar. Ll. in Bzl., Toluol und andern KW-Stoffen, weniger in Ä. Mit A. ziemlich schnell Rk. unter Esterbildung. Ähnelt im Habitus $(C_6H_5)_3As$ bzw. $(C_6H_5)_3Sb$. Wird bei der Darst. kein Überschuß von C_6H_5MgBr verwendet, so liefert die Dest. ein Gemenge von $(C_6H_5)_3B$, Phenylborfluorid und Diphenylborfluorid. Ersteres ist leicht durch Krystallisation isolierbar. Trennung der beiden Fluoride schwierig. Das bei einem Überschuß von BF_3 hauptsächlich sich bildende $C_6H_5BCl_2$ gab beim Zers. mit W. *Phenylborsäure*, $C_6H_5B(OH)_2$ (vgl. MICHAELIS und BECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 58. 15. 180), letztere geht teilweise an der Luft, völlig im Vakuum über P_2O_5 in C_6H_5BO über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1261–1265. 13/5. [23/3.] Berlin, Anorg. chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BENARY.

Julius Meyer und Walter Wagner, *Organische Abkömmlinge der Selenensäure*. (Vgl. J. MEYER und MOLDENHAUER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 116. 193; C. 1921. III. 927; J. MEYER u. WAGNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 690; C. 1922. I. 915.) Die einfachen aliphatischen Ester der Selenensäure sind im Verh. denen der H_2SO_4 ähnlich, nur unterliegen erstere sehr leicht einer innern häufig explosionsartigen Oxydation, weil H_2SeO_4 viel leichter O als H_2SO_4 abgibt. Diese Eigenschaft tritt in ihrem Verh. gegen $C_6H_5NH_2$ in Erscheinung. Bei der Einw. auf Phenol macht sich noch eine kondensierende, scheinbar spezifische Wrkg. geltend, neben der sulfurierenden. Pherolselenensäuren waren nicht erhältlich, dagegen gelang die Darst. des K-Salzes der Phenylselenensäure.

Selen säuremethylester, $SeO_2(OCH_3)_2$, beim Erhitzen von Ag_2SeO_4 mit CH_3J im CO_2 -Strom auf dem Wasserbade 3 Stdn. Filtrat im Vakuum bei tiefer Temp. von CH_3OH und CH_3J befreit. Nach Entfernen von J mit Hg schweres gelbliches Öl von unangenehmem Geruch (wohl von Verunreinigungen herrührend), leicht zers. unter B. von rotem Se. Reibung durch Dest. im Vakuum nicht möglich; bei höherer Temp. explosionsartige Zers. Plötzliches Sieden, B. grünlicher Dämpfe von SeO_2 -Gas, CH_3O , Ameisensäure etc. $D^{25} = 1,652$. Brechungskoeffizient = 1,4316, wegen Se-Trübung schwer zu ermitteln. In W. mit Säuren und Alkalien leicht Verseifung. Für Alkylierung ebenso brauchbar wie $(CH_3)_2SO_4$ *Selen säureäthylester*, $SeO_2(OCH_2)_2$, Darst. analog, farbloses schweres Öl, zers. sich allmählich unter Gelbfärbung und Abscheidung von rotem Se. Beim Kochen mit W. Verseifung, schneller mit verd. HCl oder NaOH. Beim Erwärmen mit Na-Acetat und A. Geruch nach Essigester. Entsprechend mit K-Benzozat B. von $C_6H_5COOC_2H_5$. D^{26} 1,501 n. 1,4445.

Darst. von Dipropylselenat aus Propyljodid und Ag_2SeO_4 gelang nicht. Die Ester-säuren der Selen-säure sind sehr unbeständig (vgl. FABIAN, LIEBIGS Ann. Suppl. I. 244). *Methylselen-säure*, $\text{SeO}_2\text{OH}(\text{OCH}_3)$, bei 3 stdg. Erhitzen von H_2SeO_4 mit absolutem A. Die Rk. führt zu einem Gleichgewicht, in dem noch viel H_2SeO_4 vorhanden. Lsg. mit PoCO_2 neutralisiert, dann abgesaugt. Die Lsg. des $(\text{SeO}_2(\text{OCH}_2)_2)_2\text{Pb}$ ist äußerst unbeständig, bei gelindem Erwärmen sofort, bei gewöhnlicher Temp. nach einiger Zeit Nd. von PbSeO_4 . Aus der Lsg. beim Versetzen mit K_2CO_3 bis zur alkal. Rk. Filtrieren und Eindunsten *K-Salz*, $\text{SeO}_2(\text{OK}(\text{OCH}_2)_2)$, sich fettig anfühlende Schuppen, färben sich infolge Se Abscheidung gelblich und rötlich. — *Äthylselen-säure* (vgl. FABIAN, LIEBIGS Ann. 20. 190), Verh. analog. — *n-Propyl-selen-säure*, bei 3stdg. Kochen von H_2SeO_4 mit Propylalkohol. Pb-, Sr-, Ca Salz sehr unbeständig. *K-Salz*, feine Nadeln. *Phenylselen-säure*, frei nicht gewinnbar. *K-Salz*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OSeO}_2\text{K}$, bei Zugabe von $\text{K}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ in kleinen Anteilen zu Phenol K in wenig W. bei 60–70°, dann 6 Std. bei 70° Krystallmasse, braune Mutterlauge abgewaschen, Rückstand mit sd. A. extrahiert. Daraus weißes Salz, mit k. A. gewaschen, auf Ton getrocknet. Riecht etwas nach Phenol. Blättchen in k. W. ll. Mit BaCl_2 rasch Nd. von BaSeO_4 . Nach Erwärmen mit konz. HCl in wss. Lsg. mit Hydrazinhydrat Nd. von rotem Se. Mit HCl Zers. in Phenol und H_2SeO_4 . — Einw. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ auf H_2SeO_4 heftig, explosionsartig. Bei allmählichem Eintragen von H_2SeO_4 in Phenol unter Eiskühlung, 1–2stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temp. und Eingießen in W. hellbrauner flockiger Nd., unl. in allen Mitteln. Enthält 25,8 bzw. 26% Se. Beim Erhitzen überreichender Se-haltiger Dampf. In konz. HNO_3 gelb l., mit viel W. gelber, flockiger Nd. eines Nitroprod. von stark färbender Kraft, aus 50% Eg. kugelig gruppierte kleine Nadeln, Se frei. Ca. 12,8% N-Gehalt. — Rk. von konz. H_2SeO_4 auf *Anilin* explosionsartig unter Entw. roter Se-Wolken. Bei Rk. in Ä. unter guter Kühlung Nd. von *Anilinselenat*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SeO}_4$, weißes Salz, wird an der Luft rasch blau, nach kurzer Zeit schwarz. Mit NaOH B. von Anilin. Sehr empfindliches Reagens auf HNO_3 , Blaufärbung. Umwandlung in Selenanilsäure gelang nicht (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1216–22. 13/5. [13 3.]. Breslau, Anorg. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

Archibald Edwin Goddard, *Organische Derivate des Thalliums. Teil III. Einige Dialkylthalliumsalze und die Darstellung von Halogenthalliumdiarylverbindungen.* — (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1310; C. 1922. I. 89.) Die Dialkylthalliumsalze wurden wie früher (Journ. Chem. Soc. London 119. 672; C. 1921. III. 611.) durch Umsetzung von Diäthylthalliumjodid mit Ag-Salzen oder durch Einwirkung von Säuren auf das Hydroxyd erhalten. — Konz. HCl, SOCl_2 , NH_3 -Gas und HgCl_2 reagieren nicht mit dem *Diäthylthalliumchlorid*, JCl_2 greift das *Bromid* selbst in der Kälte an unter B. von TIJ. — Mg-isobutyl- und -isomyljodid verwandeln, ebenso wie das Isopropyljodid, das TiCl_3 quantitativ in TIJ. — Aus Wismuttriphenyl und TiCl_3 in Ä. entsteht schon in der Kälte *Diphenylthalliumchlorid* neben Diphenylwismutchlorid. — Antimoutriphenyl und TiCl_3 setzen sich um nach der Gleichung:



Aus Hg-Diphenyl und TiCl_3 entsteht *Diphenylquecksilberchlorid*. —

Experimentelles. — *Diäthylthalliumnitrit*, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NTl}$. Aus Jodid und AgNO_2 . — Durchsichtige Tafeln, die bei 290° noch nicht schm. — L. in h. Pyridin, unl. in anderen organischen Lösungsmitteln. — *Lactat*, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Tl}$. Tafeln, die sich bei 267,5° plötzlich zers., ohne zu schm. — L. in k. W., Aceton, A., ll. in sd. Chlf., Toluol u. Essigester. — *Dimethylthalliumacetat*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{Tl}$. Wie die folgenden Salze aus Hydroxyd. Lange Tafeln, F. 293°. — Sl. in W., A. u. Aceton, wl. in Ä. u. PAe. — *Diäthylthalliumacetat*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Tl}$. Kurze Nadeln, F. 232–33°. — *Propionat*, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Tl}$. Nadeln, F. 228–229°. — L. in h. A., Essigester, Toluol u. Aceton, in k. Pyridin u. Chlf., mäßig l. in h. Ä. u. CCl_4 , etwas l. in PAe. — *Valerat*, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Tl}$.

Nadeln. F. 215°. L. in k. A., Ä., Pyridin, Chlf. in h. CCl_4 , mäßig l. in k. Toluol, Aceton, Essigester, unl. in PAe. — *Hexoat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Ti}$. Aus Aceton u. PAe. Durchsichtige Nadeln, F. 190°; Erweichen bei 182°. — L. in PAe. — *N-Octoat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Ti}$. Aus PAe. Nadeln, F. 159°. — *p-Nitrobenzoat*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{NTi}$. Aus Chlf. Nadeln, F. 213°. — L. in k. Pyridin, mäßig l. in A. u. Chlf., wl. in CCl_4 , Toluol, Essigester, Aceton, unl. in Ä. und PAe. — *p-Iodbenzoat*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{JTi}$. Nadeln, die sich bei 220° unter leichter Explosion zers. — *m-Brombenzoat*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{BrTi}$. Aus W. Nadeln, F. 220° unter beträchtlicher Gasentwicklung. Unl. in Aceton, sonst Löslichkeitsverhältnisse wie vorstehende Verb. — *Diphenylthalliumchlorid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{TiCl}$. Aus Pyridin mkr. Nadeln, die bei 288° noch nicht schm. Wl. in sd. Eg., A., Essigester u. Chlf., unl. in Ä., Aceton und PAe. — (Journ. Chem. Soc. London 121. 36—40. Jan. 1922. [5/11. 1921.] Edgbaston, Birmingham, Univ.) So.

Morris S. Kharasch, *Eine indirekte Methode zur Darstellung organischer Quecksilberverbindungen und eine Methode zur Verkettung von Kohlenstoffatomen*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Quecksilbersalze aromatischer und fettaromatischer Carbonsäuren, die beim Erhitzen leicht CO_2 abspalten, werden durch Erhitzen über ihren F. in trockenem Zustande oder in Pyridinlsg. unter Entw. von CO_2 in die entsprechenden metallorganischen Mercuriverbb. übergeführt. Die fettaromatischen Hg-Derivv. verlieren beim Erhitzen über ihren F. das Hg unter direkter Verkettung der beiden organischen Komplexe. So liefert *2,4,6-Trinitrobenzoesäures Hg*, *2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodiphenylquecksilber*. Aus dem Hg-Salz der *2,4-Dinitrophenylessigsäure* entsteht analog *2,2',4,4'-Tetranitrodibenzylquecksilber* u. weiterhin *2,2',4,4'-Tetranitrodibenzyl*.

Experimenteller Teil. Das Hg-Salz der *2,4-Dinitrophenylessigsäure* wird am besten durch Umsetzung der freien Säure mit Mercuriacetat im w. wss. Lsg. (70°) dargestellt. Es fällt als hellgelber Nd. aus, der nur in Pyridin l. ist. Beim Erhitzen desselben auf 180° entsteht unter lebhafter CO_2 -Entw. *2,2',4,4'-Tetranitrodibenzylquecksilber*, $\text{C}_6\text{Hg}(\text{NO}_2)_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Hg} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{Hg}(\text{NO}_2)_2$. Das Prod. wird mit Aceton gewaschen und in k. Pyridin gel., aus dem man es mit Lg. als rotes Pulver vom F. 235° wieder fällen kann. In anderen organischen Lösungsm. ist es unl. Die Pyridinlsg. scheidet beim Erhitzen Hg aus. — Das Hg-Salz der *2,4,6-Trinitrobenzoesäure*, wie oben angegeben dargestellt, liefert *2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodiphenylquecksilber* durch Erhitzen auf 210°. Es ist ll. in Aceton, swl. in A., fast unl. in Ä. und wird am besten aus einem Gemisch von A. und Aceton umkristallisiert. In Pyridin löst es sich mit blaßroter Farbe, die in der Wärme sofort in Violettgrün umschlägt. Bei Berührung mit Luft wird sie gelb und scheidet einen in Aceton unl. Nd. aus, der bei 272° schm. und bei 295° noch kein Hg abspaltet. Auch durch Behandlung einer wss. Suspension desselben mit *Kaliumperjodid* oder *-perbromid* läßt sich das Hg nicht eliminieren. Mit HgCl_2 reagiert die Verb. dagegen in n. Weise. Dabei entsteht *2,4,6-Trinitrophenylquecksilberchlorid* vom F. 202°, l. in A., Ä. und Aceton. Durch Einw. von *Kaliumperjodid* auf eine wss. Suspension desselben bei Zimmertemp. entsteht eine Verb. vom F. 240°, wahrscheinlich *2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodiphenyl*, u. *2,4,6-Trinitroiodbenzol*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2238 bis 2243. Okt. [5/7.] 1921. Chicago, Univ.) OHLE.

Frédéric Reverdin und **H.-P. André Roethlisberger**, *Über die Nitroderivate des p-Phenetidins*. (Vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 35. 594; C. 1913. II. 857.) I. Die Darst. von *2,3-Dinitro p-toluolsulfophenetidin* und *2,3,5-Trinitro p-toluolsulfophenetidin* wird verbessert. In 150 ccm HNO_3 (D. 1,48) trägt man bei -15° unter Rühren in kleinen Portionen innerhalb 1—2 Stdn. 30 g *p-Toluolsulfophenetidin* ein. Man erwärmt dann in 10 Minuten auf 18° und hält 20 Minuten auf dieser Temp. Die Aufarbeitung erfolgt in bekannter Weise. Ausbeute 79 bis

80%. Dinitroverb. Wenn man vom 3-Nitro-*p*-toluolsulfophenetidin ausgeht, ist die starke Kühlung nicht nötig. Zur Darst. des Trinitroderiv. verfährt man zunächst, wie oben beschrieben, verd. dann die HNO₃ bei 0° auf eine D. = 1,34 u. erwärmt 1 Stde. bei 40–50°, steigert dann die Temp. innerhalb 4 Stdn. allmählich auf 70° und hält noch mehrere Stdn. auf 70–80°. Ausbeute 60%. Beim Umkrystallisieren des Rohprod. der Dinitroverb. aus Eg. scheidet sich aus den Mutterlaugen das bisher unbekannte 2,5-Dinitro-*p*-toluolsulfophenetidin, C₈H₇(OC₂H₅)¹(NO₂)₂^{2,5}(NHSO₃·C₇H₇)⁴ + CH₃COOH, in großen hellgelben Prismen aus, die an der Luft schnell die Krystallwassigsäure verlieren und dann bei 152–154° schm. Es ist unl. in W., wl. in Lg., ll. in h. A., Bzl. und Eg. Bei der Verseifung entsteht daraus 2,5-Dinitro-*p*-phenetidin, C₈H₇(OC₂H₅)¹(NO₂)₂^{2,5}(NH₂)⁴, das aus verd. A. in scharlachroten Nadeln vom F. 139–139,5° krystallisiert. Die Base ist unl. in W., wl. in h. Lg. u. Bzl., ll. in A., Eg. u. Aceton. Ihre Konst. wurde durch Überführung in 2,5-Dinitrophenetol sichergestellt. — Das Acetylderiv. bildet feine gelbe Nadeln vom F. 156–157°, ist unl. in W. u. Lg., ll. in den anderen üblichen Lösungsm. Die Einw. von konz. H₂SO₄ auf 2,5-Dinitrophenetidin führt unter Abspaltung der C₂H₅-Gruppe zum 4-Amino-2,5-dinitrophenol. C₆H₃(OH)¹(NO₂)₂^{2,5}(NH₂)⁴; aus A. violette Nadeln vom F. 166–167°, unl. in Lg., l. in W., sl. in A., Eg. u. Aceton. Das Acetylderiv. dieser Base zeigt Chromoisomerie. Aus seiner alkoh. Lsg. scheidet es sich in gelben und roten Krystallen ab; die rote Form geht beim Umkrystallisieren in die gelbe über, während die gelbe beim F. 144–145° rot wird. Die gelbe Form ist wl. in Lg., leichter l. in h. W., Bzl., A., Eg. u. Aceton. Weitere Fälle von Chromoisomerie wurden beim 3-Nitro-*p*-toluolsulfophenetidin und 2,3-Dinitro-*p*-toluolsulfophenetidin beobachtet. Die erste Verb. krystallisiert in hellgelben Würfeln vom F. 104–105°, u. in feinen intensiv gelben Nadeln vom F. 94–95°. Erhitzt man diese auf 97°, so schmelzen sie zunächst, werden dann wieder fest, um nunmehr bei 104–105° vollständig zu schmelzen. Dieselbe Umwandlung findet bei längerem Erhitzen in A. auf 95° statt. Die umgekehrte Transformation wird durch Verdünnen der alkoh. Lsg. während der Krystallisation oder durch Zusatz von NH₃ oder einem aliphatischen Amin bewirkt. Die Dinitroverb. bildet feine hellgelbe Nadeln vom F. 145–146° und fast farblose Würfel vom F. 162–163°. Auch in diesem Falle wandelt sich die niedriger schm. Form über ihrem F. in die höher schm. um. In ihren Lsgg. stellt sich ein Gleichgewicht beider ein. Die niedriger schm. scheidet sich beim Ansäuern der alkal. Lsg. der höher schm. Form aus. In beiden Fällen entstehen bei der Darst. der Verb. die niedrig schm. Formen.

II. 2,3-Dinitro-*N*-methyl-*p*-toluolsulfophenetidin, C₈H₇(OC₂H₅)¹(NO₂)₂^{2,3}N(CH₃)SO₃·C₇H₇)⁴; aus Eg. Nadeln oder dünne Blättchen vom F. 152–152,5°; unl. in W. u. NaOH, swl. in h. Lg., l. in A., Bzl. u. Aceton. — 2,3-Dinitro-*N*-benzoyl-*p*-phenetidin, C₈H₇(OC₂H₅)¹(NO₂)₂^{2,3}(NHCOC₆H₅)⁴; hellgelbe Blättchen vom F. 182–183°, ll. in Aceton, h. Bzl., Eg., A., unl. in W. u. Lg. — 2,3,5-Trinitro-*N*-benzoyl-*p*-phenetidin, C₈H₇(OC₂H₅)¹(NO₂)₃^{2,3,5}(NHCOC₆H₅)⁴; aus A. feine hellgelbe Nadeln vom F. 246–47° unter Zers.; unl. in Lg., wl. in Bzl., Eg. u. Aceton. — NH₃, Diäthylamin, Anilin, 1,3- und 1,4-Chloranilin reagieren nicht mit 2,3-Dinitro-*p*-phenetidin unter den üblichen Bedingungen. Dagegen ließen sich durch Austausch gegen die bewegliche NO₂-Gruppe in Stellung 3 folgende Verb. gewinnen. — 2-Nitro-3-phenylamino-*N*-toluolsulfo-*p*-phenetidin, C₈H₇(OC₂H₅)¹(NO₂)²(NHC₆H₅)³NHSO₃·C₇H₇)⁴. Durch Erhitzen von 2,3-Dinitro-*N*-toluolsulfo-*p*-phenetidin mit Anilin auf 120–130°. Dieselbe Verb. entsteht auch in alkoh. Lsg. der beiden Ausgangsmaterialien, jedoch gemischt mit einer Molekularverb. derselben. Das Substitutionsprod. krystallisiert aus A. in feinen rubinroten Nadeln vom F. 111–111,5°, unl. in W., ll. in Aceton und Bzl., in h. A. u. Eg., wl. in h. Lg. — 2-Nitro-3-phenylaminoacetyl-*p*-phenetidin, C₈H₇(OC₂H₅)¹(NO₂)²(OHC₆H₅)³(NHCOC₆H₅)⁴, hellbraune Blättchen vom F. 151–152°,

ll. in h. Lg. und den übrigen Lösungsm. — *2-Nitro-3-phenylaminobenzoyl-p-phenetidin*, $C_6H_5(OC_2H_5)(NO_2)OHC_6H_5^3NHCOC_6H_5^4$; dunkelbraune Krystalle vom F. 153 bis 154°, l. in den gebräuchlichen Lösungsm. — *2-Nitro-3-methylaminobenzoyl-p-phenetidin*, $C_6H_5(OC_2H_5)(NO_2)(NHCH_3)^3NHCOC_6H_5^4$. Aus A. tiefbraune Krystalle vom F. 135—136°, unl. in W., k. Lg., Eg., Bzl., wl. in h. Lg., ll. in den anderen Lösungsm. — *3,5-Dinitro-2-phenylaminotoluolsulfophenetidin*, $C_6H_4(OC_2H_5)(NH-C_6H_5)^3NO_2^{2,5}(NHSO_2C_6H_7)^4$. Aus einer Mischung von Aceton und A. feine gelbe Prismen vom F. 198—199°, unl. in W., Lg., k. Bzl. u. Eg., ll. in den sd. Lösungsm. und Aceton. Durch Verseifung mit H_2SO_4 entsteht das bekannte *3,5-Dinitro-2-phenylamino-p-phenetidin* vom F. 151—152°. — *3,5-Dinitro-2-methoxy-p-phenetidin* entsteht durch Einw. von CH_3ONa auf *2,3,5-Trinitro-p-phenetidin*; feine orangefarbige Nadeln vom F. 120—121°, unl. in W. ll. in Aceton und in der Hitze in den anderen Lösungsm.

III. *Additionsprod. aus 3-Nitrotoluolsulfo-p-phenetidin und Diäthylamin*, $C_6H_5(OC_2H_5)(NO_2)(NHSO_2C_6H_7)^4 + NH(C_2H_5)_2$; aus A. rote Nadeln vom F. 135—136°, unl. in k. W. u. Lg., ll. in A., Bzl. u. Aceton. An der Luft und schneller im Vakuum verliert es Diäthylamin. — *2,3-Dinitrotoluolsulfophenetidin* liefert mit CH_3NH_2 ein Additionsprod. von der Formel $C_6H_5(OC_2H_5)(NO_2)^{2,3}NHSO_2C_6H_7^4 + CH_3NH_2$, aus A. umgelöst schm. es bei 148—49°. Mit *Dimethylamin* entsteht eine Molekularverb., die aus Bzl. oder A. in roten Krystallen vom F. 141° ausfällt, mit *Monäthylamin* orangefarbige Nadeln vom F. 146° unter Zers., mit *Diäthylamin* rote Blättchen vom F. 182—183° unter Zers. Durch längere Einw. der verschiedenen Lösungsm. A., W., Aceton, Bzl., gehen sie in eine gelbe Form über, die beim Erhitzen wieder die rote zurückbildet. Die gelbe Form hat den gleichen F. wie die rote. Mit *Anilin* rote Blättchen vom F. 141—142°. Mit *Chinolin* hellgelbe Würfel vom F. 94—96° unter Zers. — Das *K-Salz des 2,3-Dinitrotoluol p-phenetidins*, $C_6H_5(OC_2H_5)(NO_2)^{2,3}NKSO_2C_6H_7^4 \cdot H_2O$, bildet orangegelbe Nadeln, die an der Luft unter Gelbfärbung ihr Krystallwasser verlieren u. bei 296—297° unter Schwärzung schm. Über ihren F. erhitzt, explodiert es leicht; ll. in Aceton, W., h. A., fast unl. in Lg. u. Bzl. Das Krystallwasser enthaltende Salz wird beim Erhitzen schwarzrot. — *2,5-Dinitrotoluolsulfo-p-phenetidin* liefert mit $NH(CH_3)_2$ eine Molekularverb., die 2 chromoisomere Formen bildet, eine rote und eine gelbe, beide vom F. 178—179°. — *2,3,5-trinitrotoluolsulfo-p-phenetidin* gibt mit $NH(CH_3)_2$ 2 chromoisomere Additionsprodd., ein rotes vom F. 164° und ein orangefarbiges vom F. 184°. Mit $N(CH_3)_3$ entstehen feine kanariengelbe Nadeln vom F. 175—176° unter Zers.; gegen 170° färben sie sich rot. — Mit *Chinolin* orangefarbene Nadeln vom F. 102—103° unter Zers. (Helv. chim. Acta 5. 300—14. 2/5. [11/3.] Genf, Univ.) OHLE.

Thomas Harold Durrans, *Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf organische Substanzen. Teil I. Einfache, monosubstituierte Benzolderivate*. — Beim Kochen (mehrere Stdn.) mit überschüssigem SO_2Cl_2 unter Atmosphärendruck erhielt Vf.: *Benzoylchlorid* aus Benzaldehyd, *Phenylchloracetimid* aus Phenylacetimid, *ω,ω-Dichloracetophenon* aus Acetophenon, *p-Chlorphenol* aus wss. Na-Phenolat, *2,3,4,6-Tetrachlorphenol* aus wasserfreiem Na-Phenolat, *Tri-p-chlorphenylphosphat* aus Triphenylphosphat (bei Ggw. von Fe), *Phenylacetanhydrid* u. *Phenylacetylchlorid* aus phenylessigsäurem Na, Spuren von *Benzonitril* aus Benzamid. — Phenyläthylalkohol liefert ein unbeständiges Prod., wahrscheinlich ein Gemisch von *Phenyläthylsulfat* und *Phenyläthylchlorid*. — *Benzophenon*, *Nitrobenzol*, *benzolsulfosaures Na* und *Triphenylphosphat* geben mit SO_2Cl_2 keine Rk. — (Journ. Chem. Soc. London 121. 44—49. Jan. 1922. [16/6. 1921.] Oxford, The DYSON PERRINS Lab.) SO.

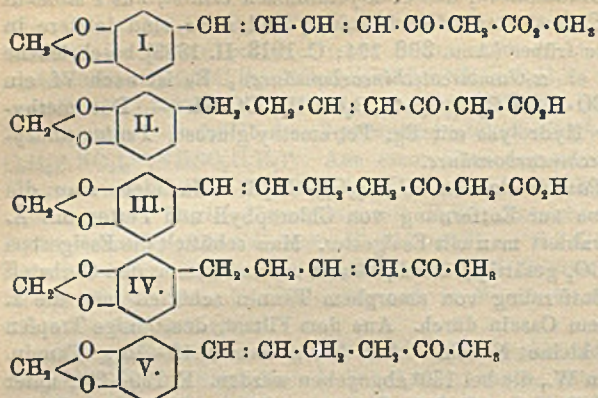
Maximilian Nierenstein, *Catechutannine. Teil I. Paullinia Tannin*. (Vgl. NIERENSTEIN, SPIERS u. GEAKE, Journ. Chem. Soc. London 119. 275; C. 1921. III.)

40.) Nach Vf. besteht *Paulliniatannin*, das er kristallinisch erhielt, aus 1 Molekül Glucose und 2 Molekülen β -*Gambircatechincarbonsäure*, und zwar sind letztere in Depsidform vorhanden. (Die früher [Ann. 396 194; C. 1913. II. 1883] beschriebene Catechincarbonsäure nennt er α -*Gambircatechincarbonsäure*). Es ist nach Vf. ein n.-Glucosid: $C_{15}H_{20}(OH)_5 \cdot CO \cdot O \cdot (O \cdot C_6H_{11}O_5) \cdot C_{16}H_{14}O_8(OH)_2 \cdot COOH$. — Das methylierte Tannin liefert bei der Hydrolyse mit Eg. Tetramethylglucose, *Pentamethoxy- und Trimethoxy- β -gambircatechincarbonsäure*.

Experimentelles. *Paulliniatannin*, $C_{37}H_{36}O_{18} \cdot CO_2H$. Nachdem man die Samen von *Paullinia cupana* zur Entfernung von Chlorophyll und Fetten mit Ä. u. Chlf. ausgezogen hat, extrahiert man mit Essigester. Man schüttelt die Essigesterlsg. mit $NaHCO_3$ -Lsg. (mit CO_2 gesättigt) durch, säuert an und nimmt den Gerbstoff in Essigester auf. — Zur Entfernung von amorphem Tannin schüttelt man die k. wss. Lsg. mit etwas fettfreiem Casein durch. Aus dem Filtrat, dem einige Tropfen Chlf. hinzugefügt werden, kleine Nadeln. Aus 500 g Samen 12–16 g Tannin. Krystallisiert mit 2 Molekülen W., die bei 130° abgegeben werden. F. 199 – 201° unter CO_2 -Entw. — Das *wasserfreie Prod.* hat F. 259 – 261° unter Zers. — L. in A. u. Essigsäure, nicht in anderen organischen Lösungsm. Gibt die Farbrkk. der Catechutannine und wird durch Gelatine und Alkaloide gefällt. Die Na- und K-Salze haben Krystallwasser, sie schm. nicht unterhalb 320° . $[\alpha]_D^{20} = -74,4^\circ$ (in 10% ig. wss. Lsg.); $[\alpha]_D^{19} = -39,1^\circ$ (in 8% ig. alkoh. Lsg.); $[\alpha]_D^{18} = -48,1^\circ$ (6% ig. Lsg. in Aceton); $[\alpha]_D^{20} = -56,8^\circ$ (8% ig. Lsg. in Pyridin); alle Lsgg. zeigen Mutarotation; in Pyridinlsg. fällt der Wert in 40 Min. auf $-8,6^\circ$ und bleibt dann konstant. — β -*Gambircatechincarbonsäure*, $C_{16}H_{14}O_8$. Durch Spaltung mit Emulsin. Aus W. Nadeln, F. 252 – 353° unter Abspaltung von CO_2 . L. in A., Essigester, Essigsäure, unl. in den anderen organischen Lösungsm. Geht durch mit Pyridin in *Gambircatechin* über. — *Pentamethoxymethylester*, $C_{32}H_{36}O_8$. Mit Diazomethan. Aus PAe. lange Nadeln, F. 74° . Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ *Veratrumsäure*. — *Strychinsalz*. Aus W. Nadeln, F. 222 – 223° . — α -*Gambircatechincarbonsäure*. Durch Spaltung mit Chinin. Aus W. Nadeln, F. 249 – 251° unter CO_2 -Entw. $[\alpha]_D^{20} = +12,6^\circ$ (in W., 5% ig. Lsg.); $[\alpha]_D^{17} = +17,6^\circ$ (in A., 7% ig. Lsg.). — γ -*Gambircatechincarbonsäure*. Aus W. ziemlich große Nadeln, F. 258 – 261° . $[\alpha]_D^{18} = -22,4^\circ$ (5% ig. wss. Lsg.); $[\alpha]_D^{17} = -31,6^\circ$ (6% ig. alkoh. Lsg.). — *Methyliertes Paulliniatannin*, $C_{28}H_{38}O_7(OCH_3)_{12}$. Mit Diazomethan. Aus verd. A. oder Aceton Nadeln, F. 126 – 127° . In dem gewöhnlichen mit Ausnahme von W. l. $[\alpha]_D^{18} = -31,8^\circ$ (5% ig. alkoh. Lsg.); $[\alpha]_D^{16} = -26,4^\circ$ (in Bzl., 8% ig. Lsg.); $[\alpha]_D^{18} = -37,7^\circ$ (in Chlf., 6% ig. Lsg.); $[\alpha]_D^{18} = -47,1^\circ$ (in s.-Tetrachloräthan, 7% ig. Lsg.). — *Trimethoxy- β -gambircatechincarbonsäure*, $C_{16}H_{20}O_8$. Aus A. Nadeln, F. 174 – 175° . — *Pentamethoxy- β -gambircatechincarbonsäure*, $C_{21}H_{24}O_8$. Aus A., Essigsäure oder Essigester Nadeln, F. 196 – 197° . (Journ. Chem. Soc. London 121. 23–28. Jan. 1922. [22/11. 1921.] Bristol, Univ.)

SONN.

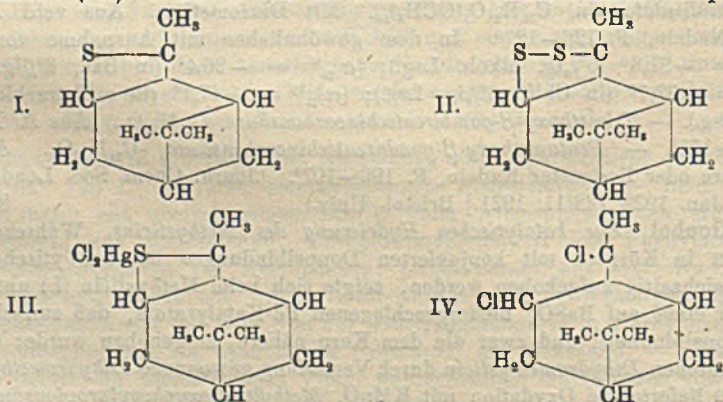
H. Goebel, *Zur katalytischen Hydrierung des Methysticins*. Während nach SABATIER in Körpern mit konjugierten Doppelbindungen bei katalytischer Red. beide gleichzeitig aufgehoben werden, zeigte sich beim Methysticin (I.) unter Anwendung eines auf $BaSO_4$ niedergeschlagenen Pd-Katalysators, daß zunächst nur eine Doppelbindung, und zwar die dem Kern nähere, aufgehoben wurde; die aus dem erhaltenen *Dihydromethysticin* durch Verseifung gewonnene *Dihydromethysticinsäure* (II) lieferte bei Oxydation mit $KMnO_4$ *Methylendioxyphenylpropionsäure* vom F. 172° . Eine weitere Hydrierung des Dihydromethysticins gelang nur unvollkommen mit frisch reduziertem Ni. Auch freie Methysticinsäure lieferte lediglich die Dihydroverb. Dagegen entstand mit dem Pd-Katalysator aus ihrem K-Salz direkt und ebenso aus dem K-Salz der obigen Dihydromethysticinsäure Tetrahydroverb.; verwendete man für das K-Salz der Methysticinsäure einen bereits häufig



gebrauchten Katalysator, so gelang es, die Rk. bei Aufnahme von nur 2H festzuhalten; die jetzt erhaltene *Dihydromethysticinsäure* (III.) war aber unter Aufhebung der vom Kern entfernten Doppelbindung entstanden, denn sie lieferte mit KMnO_4 neben geringen Mengen *Piperonal Piperonylsäure* vom F. 228°.

Dihydromethysticin, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6$, Krystalle aus A., F. 117—118°. — *Dihydromethysticinsäure* (II.), $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 133—134°. — *Dihydromethysticol*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (IV.), aus der vorigen durch Kochen mit 5%ig. HCl, fl., Kp.₁₁, 195—200°. *Semicarbazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_2$, F. 149—150°. — *Tetrahydromethysticinsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$, glänzend weiße Nadeln aus A., F. 137—138°. — *Tetrahydromethysticol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6$, ölig, Kp.₁₁, 200—210°. *Semicarbazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_2$, F. 164 bis 165°. — *Dihydromethysticinsäure* (III.), feine Nadeln, F. 140—141°. — *Dihydromethysticol* (V.) konnte aus dieser Säure erst mit 15%ig. HCl erhalten werden. Ölig, Kp.₁₀, 140—150°. *Semicarbazon*, Krystallmehl, F. 160—161°. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 32. 115—24. April. [19/4.*] Berlin, Pharm. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

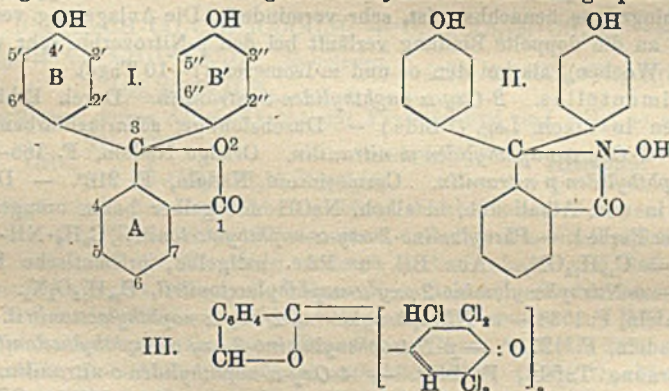
P. P. Budnikow und E. A. Schilow, *Über die Einwirkung von Schwefel und schwefelhaltigen Verbindungen auf Terpene*. (Vorläufige Mitteilung.) Vff. erhielten bei 6-stdg. Erhitzen von Terpenen (Kp. 155—160°) mit 20% S in CO_2 -Atmosphäre rotbraune ölige Fl. (I. oder II.) von scharfem Geruch, l. in A., Ä., Bzl., Chlf., zwl. in Bzn. Das Öl enthält S. Durch $\text{HgCl}_2 \cdot \text{AuCl}_3$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ werden Ndd. gefällt. Die Hg-Verb. (III.) zers. sich durch W. unter Abscheidung von HgS zu rötlichem Öl (IV.). Außer I. und II. bilden sich wahrscheinlich kompliziertere



Verbb., worauf die B. von H_2S , Mercaptan u. Thioäther während der Rk. deuten. Durch weitere Verss. wollen Vff. die Konst. dieser Verbb. genau aufklären. (Ber. Polytechnikum Iwanowo-Wosniessensk 1921. Nr. 4. 110—12. Juni 1921.) OEHRN.

A. Thiel und Fr. Müller, *Über Chlor- und Bromderivate des Phenolphthaleins*. Um den Einfluß der Substitution auf die Salzbildung des Phenolphthaleins zu

studieren, haben Vff. eine Reihe von Chlor- und Bromderiv. des Phenolphthaleins dargestellt. 3',3''-Dichlorphenolphthalein konnte nach der Vorschrift von CONSONNO u. APOSTOLO (Gazz. chim. ital. 51. I. 60; C. 1921. III. 106) nicht erhalten werden. Zur Darst. von unsymmetrischen Halogenderiv. des Phenolphthaleins geht man am zweckmäßigsten von der *p*-Oxybenzoyl-*o*-benzoesäure aus, die ihrerseits durch Spaltung von Phenolphthaleinoxim (II.) mit verd. H₂SO₄ leicht gewonnen werden kann. Das 2. Spaltungsprod. ist *p*-Aminophenol. Führt man diese Oximspaltung bei halogenierten Phenolphthaleinen aus, so tritt der Oxim-N als NH₂-Gruppe stets an denjenigen Benzolkern, der gar nicht oder am wenigsten mit Halogen belastet ist. Auf diese Weise gelingt es, die sonst sehr schwer erhältlichen [3'-Halogen-4'-oxybenzoyl] 2-benzoesäuren in guter Ausbeute darzustellen. Die Kondensation der *p*-Oxybenzoyl-*o*-benzoesäure oder ihrer Halogenderiv. mit Phenol oder Halogenphenol geht mit SnCl₄ leicht von statten (vgl. ORNDORFF u. MURRAY, Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 679; C. 1921. I. 20). Auch die B. von Phenolphthalein aus Phthalsäureanhydrid u. Phenol wird durch SnCl₄ gefördert, während es bei Verwendung von *o*-Halogenphenolen an Stelle des unsubstituierten Phenols völlig unwirksam ist, so daß man auf Grund dieses Verh. des SnCl₄ die geringsten Mengen Phenol im Halogenphenol nachweisen kann. — Da 2,6-Dichlorphenol zu schwer zugänglich ist, wurde das 3',5',3'',5''-Tetrachlorphenolphthalein nicht nach dem oben geschilderten Verf., sondern durch erschöpfende Chlorierung von Phenolphthalein in Eg. + HCl und Red. des dabei entstandenen Ketochlorids (III.) mit SnCl₄ in Eg. erhalten. — Der Vergleich der synthetisierten Halogenphenolphthaleine



fürte zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Färbekraft sinkt mit zunehmendem Halogengehalt in regelmäßiger Abstufung. Die in einer wss. Lsg. bei Zimmertemp. erzielbare Maximalfarbstärke der Tetrahalogenderiv. beträgt nur noch 1% von der des Phenolphthaleins. — 2. Der Farbton der alkal. Lsg. ändert sich durch Halogenierung nur unwesentlich, solange noch ein Seitenring (die Benzolkerne B, bzw. B') halogenfrei ist. Erst beim Eintritt des 1. Halogenatoms in den 2. Seitenring schlägt die Farbe in Violett um, die durch Einführung eines weiteren Halogenatoms in den 2. Seitenring in Blauviolett übergeht. — 3. Eine ähnliche Unstetigkeit beobachtet man auch beim Vergleich der FF., wie die folgende Tabelle zeigt:

Phenolphthalein 250—253°	
3'-Chlorderivat	201°
3',5'-Dichlorderivat	225°
3',5',3''-Trichlorderivat	122°
3',5',3'',5''-Tetrachlorderivat	225°
3'-Bromderivat	(118°)?
3',5'-Dibromderivat	238°
3,5',3''-Tribromderivat	124°
3,5',3'',5''-Tetrabromderivat	220—230°

Diese Zusammenstellung ist noch zu ergänzen durch das 3',3''-Dichlorderiv.,

das nach CONSONNO u. APOSTOLO (l. c.) bei 98° schm. Durch Eintritt des 1. Halogenatoms in den 2. Seitenring wird also der F. um etwa 100° herabgedrückt.

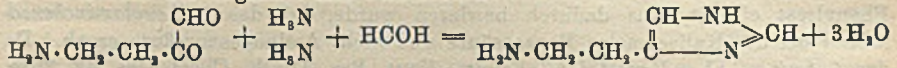
Versuche. [*3',5'-Dichlor-4'-oxybenzoyl*]-2-benzoesäure wurde einerseits durch Chlorieren von *p'*-Oxybenzoyl-o-benzoe-säure in sd. Eg., andererseits durch Spaltung des Oxims des *3',5',3'',5''-Tetrachlorphenolphthaleins* mit verd. wss.-alkoh. H₂SO₄ in der Wärme dargestellt. F. 241°. — [*3',5'-Dibrom-4'-oxybenzoyl*]-2-benzoesäure analog der vorstehenden Verb. und durch Oximsplaltung aus dem *3',5',3''-Tribromphenolphthalein* erhalten. F. 248°. Die Oxime der beiden Säuren geben bei der Spaltung mit H₂SO₄ *Phthalsäure*, woraus hervorgeht, daß das Halogen in demselben Benzolring sitzt wie die OH-Gruppe. — [*3'-Chlor-4'-oxybenzoyl*] 2-benzoesäure schm., aus W. umkrystallisiert, bei 212°, ll. in Eg. — *3'-Chlorphenolphthalein* vom F. 201° wird beim Aufbewahren über H₂SO₄ ziegelrot, an der Luft wieder heller. — *3'-Bromphenolphthalein* wurde nur in unreinem Zustande erhalten. Das Präparat schm. bei 118°. — *3',5'-Dichlorphenolphthalein*, F. 220°. — *3,5'-Dibromphenolphthalein* ist hellgelb, F. 238°. — *3',5',3''-Trichlorphenolphthalein*, farblos, F. 122°. — *3',5',3''-Tribromphenolphthalein*, farblos, F. 124°. — *Ketochlorid des Phenolphthaleins* (*2',3',5',2'',3'',5''-Dekachlor-4',4''-keto 6,6''-R-hexenphthalein*) (III.); aus Eg. krystallinischer Nd. vom F. 218°. — *3',5',3'',5''-Tetrachlorphenolphthalein*, F. 225°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1312—21. 13/5. [23/3.] Marburg, Univ.) OHLE.

Gilbert T. Morgan und Harry Gordon Reeves, *Azomethinderivate von 2- und 4-Oxy-α-naphthaldehyd*. In den Kondensationsprodd. der allgemeinen Formel O₂N·C₆H₄·N:CH·C₁₀H₆·OH ist der saure Charakter der OH-Gruppe, wenn sie der Azomethingruppe benachbart ist, sehr vermindert. Die Anlagerung von wasserfreier HCN an die doppelte Bindung verläuft bei den *p*-Nitroverb. sehr viel langsamer (3—4 Wochen), als bei den *o*- und *m*-Isomeren (7—10 Tage).

Experimentelles. *2-Oxy-α-naphthyliden-o-nitranilin*. Durch Erhitzen der Komponenten in alkoh. Lsg. (1 Stde.) — Durchsichtige, scharlachfarbene Tafeln, F. 172°. — *2-Oxy-α-naphthyliden-m-nitranilin*. Orange Nadeln, F. 165—166°. — *2-Oxy-α-naphthyliden-p-nitranilin*. Carmesinrote Nadeln, F. 213°. — Die 3 Isomeren sind in wss. Alkali unl., in alkoh. NaOH mit gelber bzw. orangegelber u. carmesinroter Farbe l. — *Phenylamino-2-oxy-α-naphthylacetonitril*, C₆H₅·NH·CH(CN)·C₁₀H₆·OH = C₁₆H₁₄ON₂. Aus Bzl. u. PAe. hellgelbe, prismatische Krystalle, F. 117,5°. — *o-Nitrophenylamino-2-oxy-α-naphthylacetonitril*, C₁₀H₁₃O₂N₂. Aus Bzl. hellgelbe Tafeln, F. 153°. — *m-Nitrophenylamino-2-oxy-α-naphthylacetonitril*. Aus Bzl. hellgelbe Nadeln, F. 127,5°. — *p-Nitrophenylamino-2-oxy-α-naphthylacetonitril*. Aus A. orangebraune Tafeln, F. 242°. — *4-Oxy-α-naphthyliden-o-nitranilin*. Durch 1—6stdg. Kochen der alkoh. Lsg. der Komponenten. Aus 50%ig. CH₃·COOH rötlichbraunes Pulver, F. 150—151°. — *4-Oxy-α-naphthyliden-m-nitranilin*. Rötlichbraunes Pulver, F. 188°. — *4-Oxy-α-naphthyliden-p-nitranilin*. Tiefcarmesinrotes, körniges Pulver, F. 238°. Die *o*- und *m*-Verb. l. sich l. in 10%ig. wss. NaOH, die *p*-Verb. ist weit weniger ll. Mit konz. H₂SO₄ geben die *o*- u. *m*-Verb. intensiv gelbe Lsgg., das *p*-Isomere färbt sich tieforange. — *Phenylamino-4-oxy-α-naphthylacetonitril*, C₆H₅H₁₄ON₂. Aus Bzl. seidige Nadeln, die sich an der Luft rosa färben. F. 122,5°. — *o-Nitrophenylamino-4-oxy-α-naphthylacetonitril*, C₁₀H₁₃O₂N₂. Aus Bzl. hellbraune Nadeln, F. 167°. — *m-Nitrophenylamino-4-oxy-α-naphthylacetonitril*. Aus Bzl. ganz schwach gelbe, seidige Nadeln, F. 124—125°. — *p-Nitrophenylamino-4-oxy-α-naphthylacetonitril*. Aus Bzl. gelblichbraune Nadeln, F. 202°. — *Nitro-2-oxy-α-naphthylaldehyd*, C₁₁H₇O₂N. 5 g Aldehyd in 100 ccm Eg. mit 2 ccm HNO₃ (D. 1,52) in 3 ccm Eg. versetzt; die Lsg. schließlich auf 100° erwärmt. Aus Bzl. oder wss. A. hellgelbe Nadeln, F. 186—187°. — *Na-Salz*. Orangegelb, wl. — *Azomethinderiv*, C₁₇H₁₃O₂N₂. Orangerote Nadeln, F. 252—253°. Unl. in k. u. wl. in h. wss. NaOH, in alkoh. Na₂CO₃ mit roter Farbe l. — *Nitro-β-naphthacumarin*,

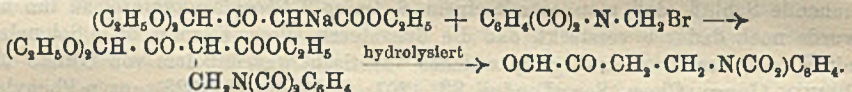
$C_{10}H_7O_4N$. Aus β Naphthacumarin — im Autoklaven bei 180° (3 Stdn.) dargestellt — bildete sich mit 2 Tln. HNO_3 (D. 1,42) in 10 Tln. Eg. zuerst das Nitrat, das auf Zusatz von konz. H_2SO_4 wieder in Lsg. ging; die Lsg. wurde 2 Stdn. auf 100° erwärmt. Aus Pyridin hellgelbe Nadeln, F. 242° . — *Amino- β -naphthacumarin*. F. $180-182^\circ$. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1-7. Jan. 1922. [14/12. 1921.] Edgbaston, Univ. of Birmingham.) SONN.

George W. Pucher und Treat B. Johnson, *Die Verwendung von Äthyl- γ -diäthoxyacetoacetat für die Synthese von Glyoxalderivaten. Ein Versuch zu einer neuartigen Histaminsynthese*. Ausgehend von der Tatsache, daß 1,2 Diketone sich mit Aldehyden in der Ggw. von NH_3 zu Glyoxalinen sich vereinigen, läßt eine Darstellungsmöglichkeit für Histamin (I.) aus *Aminoäthylglyoxal*, $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCOH$ nach der folgenden Rk. voraussehen:

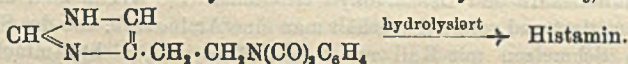


Durch Anwendung von *Aminopropylglyoxal*, $H_2N(CH_2)_3CO \cdot COH$, könnte man zu Homologen des *Histamins* gelangen. Eine organische Substanz, mit Hilfe derer sich diese Histaminsynthese durchführen ließe, ist das sehr reaktionsfähige γ -Diäthoxyacetylacetat ($C_6H_5O_2 \cdot CH \cdot COOC_2H_5 \cdot COOC_2H_5$), welches man aus Äthyl-diäthoxyacetylacetat und Äthylacetat erhalten kann:

$(C_2H_5O)_2CHCOOC_2H_5 + CH_3COOC_2H_5 = (C_2H_5O)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5OH$. Mit dieser Substanz läßt sich die Histaminsynthese auf folgendem Wege durchführen:



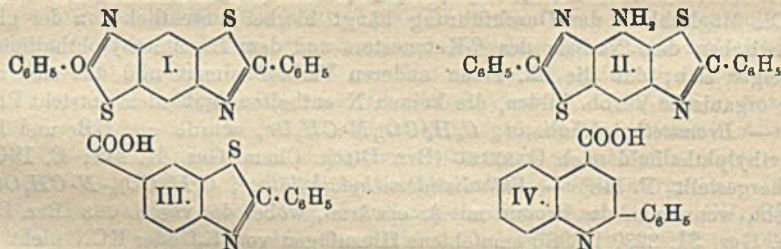
Kuppelt man dieses Aldehydketon mit Formaldehyd und NH_3 , so erhält man:



Die Möglichkeit der Durchführung hängt hierbei wesentlich von der glatten Rk. zwischen dem Na-Salz des β -Ketonesters und dem Brommethylphthalimid ab. Es zeigte sich, daß die Rk. einen anderen Verlauf nimmt und daß sich neben $NaBr$ organische Verbb. bilden, die keinen N enthalten; außerdem entsteht Phthalimid. — *Brommethylphthalimid*, $C_6H_4(CO)_2N \cdot CH_2Br$, wurde aus HBr und Hydroxymethylphthalimid nach GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 242; C. 1908. I. 728) hergestellt, F. 148° . — *Phthalimidomethyläthyläther*, $C_6H_4(CO)_2 \cdot N \cdot CH_2OC_2H_5$, entsteht, wenn man das Bromid mit A. erwärmt, wobei das von SACHS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 3230 [1898]) empfohlene Hinzufügen von KJ oder KCN nicht nötig ist. Lange Nadeln, F. 86° . Dieselbe Substanz erhält man auch durch Rk. von *Chlormethyläthyläther*, $ClCH_2OC_2H_5$, mit Phthalimidkalium. — *Phthalimidomethylthiocyanat*, $C_6H_4(CO)_2NCH_2 \cdot SCN$. Da Brommethylphthalimid wie ein Säurehaloid reagiert, war zu erwarten, daß es mit Kaliumthiocyanat ein Isothiocyanat oder Senföhl bilden werde. In Wirklichkeit bildete sich aber ein Rhodanid. Glänzende Blättchen aus Aceton, F. $147-148^\circ$. — Einw. von KCN auf Brommethylphthalimid in Aceton: An Stelle des erwarteten Nitrils erhält man Phthalimid als Reaktionsprod. — *Jodmethylphthalimid*, $C_6H_4(CO)_2N \cdot CH_2J$, wurde aus Brommethylphthalimid und KJ erhalten. Nach Umkrystallisieren aus Äthylacetat war es rein. F. 150° . Bei Einw. von Brommethylphthalimid auf das Na-Salz des Äthylacetylacetats erhält man Phthalimid und ein dunkles dickes Öl, dessen Identifizierung nicht gelang. Auch bei der Einw. von Brommethylphthalimid auf das Na-Salz des Äthyl-diäthoxyacetylacetats konnte nur Phthalimid als wohldefiniertes Prod. isoliert werden. Hingegen liefert Bromäthylphthalimid in analogen Verhältnissen *Äthyl-*

α -phthalimidoäthyl- γ -diäthoxyacetylacetat; hellrotes Öl; sehr zers. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 817—26. April 1922. [31/12. 1921.] New Haven, Connecticut.) MARK.

Marston T. Bogert und Emanuel M. Abrahamson, *Untersuchungen über Thiazole. I. Derivate des 2-Phenylbenzothiazols. Synthese eines Cinchophenanalogen (Atophan)*. Die beste Darst. von 2-Phenylbenzothiazol ist das Schmelzen von Benz-anilin oder Benzalanilin mit S; das Rohprod. ist meist schwach gefärbt und riecht sehr angenehm nach Rosen. In CS_2 gel. reagiert es mit AlCl_3 nicht, so daß für die Darst. der Homologen die FRIEDEL-CRAFTSSche Rk. nicht in Betracht kommt. Im Gegensatz zu einer Bemerkung HOFMANN'S (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 1123. [1880]) finden Vff, daß 2-Phenylbenzothiazol durch rauchende HNO_3 sehr leicht nitriert wird. Die Nitroverb. läßt sich glatt zum Amin reduzieren. Es erscheint sehr unwahrscheinlich, daß bei der direkten Nitrierung die NO_2 -Gruppe in den Phenylrest eintritt, was dadurch bewiesen wurde, daß das 2-Phenylaminbenzothiazol bei der Kalischmelze Benzoesäure und nicht Aminobenzoessäure ergab. Da das 5-Amino-2-phenylbenzothiazol bereits (KYM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3534. [1899]) beschrieben ist, bleiben für die Stellung der Aminogruppe nur die C-Atome 4, 6 und 7 übrig. Die Entscheidung unter diesen 3 Möglichkeiten ist der Inhalt der folgenden Arbeit. Es hat sich oft gezeigt, daß ein aromatisches Amin mit freier p- und o-Stelle bei Behandlung mit einem Diazoniumsalz 2fach koppelt und zwar zuerst in der p- und dann in der o-Stellung. Die 4- oder 7-Aminoverb. mußte daher doppelt, die 6-Aminoverb. nur einmal koppeln. Das fragliche Aminophenylbenzothiazol koppelt mit diazotiertem p-Nitranilin nur einfach. Der daraus zu ziehende Schluß, daß man es mit einem 6-Amino-2-Phenylbenzothiazol zu tun hat, wurde noch dadurch verstärkt, daß die Benzalverb. dieses Körpers beim Schmelzen mit S, ein Benzobisthiazol gibt, welches identisch war mit dem von GREEN und PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 83. 1207; C. 1903. II. 1328) aus p-Phenylendiamindithiosulfonsäure und Benzaldehyd erhaltenen (I). Wenn man dieses Benzobisthiazol (I) nitriert und reduziert, erhält man eine Aminoverb. von der Struktur (II), welche beim Schmelzen mit Kali nur Benzoesäure und nicht Aminobenzoessäure



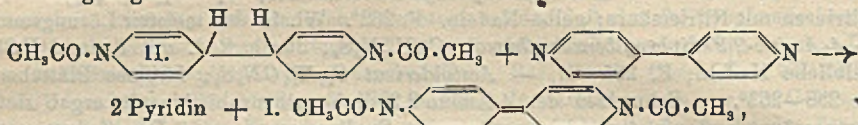
liefert, wodurch die Stellung der Aminogruppe festgelegt ist. Dinitroverb. des 2-Phenylbenzothiazols wurden nicht erhalten. Wenn man 6-Amino-2-phenylbenzothiazol unter Druck methyliert, erhält man ein tertiäres Amin, aber kein quaternäres Salz. Mit Hilfe der SANDMEYER'Schen Rk. ließ sich die Aminogruppe durch CN ersetzen; das Nitril wurde verseift und gab eine Carbonsäure (III). Die Derivv. des Benzothiazols zeigen viel Ähnlichkeit mit den entsprechenden Chinolinderivv., so daß der S im Ring wie eine Äthylengruppe wirkt. So zeigt die Säure (III.) viele Ähnlichkeiten mit der wohlbekannten α -Phenylcinchonincarbonsäure (Atophan) und besitzt auch dieselben physiologischen Eigenschaften. In essigsaurer Lsg. addiert 2-Phenylbenzothiazol 4 Atome Br unter B. eines roten Tetrabromprod.; auch J liefert eine instabile Additionsverb. — 2-Phenylbenzothiazol, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NS}$, aus Benz-anilid und Benzalanilid durch Schmelzen mit S. Aus A. umzukrystallisieren. F. 114°. Ausbeute 75%. — 6-Nitro-2-phenylbenzothiazol, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{NS}(\text{NO}_2)$, durch direktes Nitrieren mit rauchender HNO_3 . Nach Umkrystallisieren aus Eg. F. 188°.

Ausbeute 94%. — 6-Amino-2-phenylbenzothiazol, $C_{13}H_8NS(NH_2)$, durch Red. mit Sn und HCl. Farblose Nadeln aus Toluol. F. 207°. Ausbeute 71% swl. in W. und verd. Säuren. — *Acetylderivat des Amins*, $C_{16}H_{11}ON_2S$; krystallisiert in Würfeln. F. 214°. — *p-Nitrobenzol-azo-6-amino-2-phenylbenzothiazol*, $O_2N \cdot C_6H_4N : N \cdot C_{13}H_7NS(NH_2)$, durch Kuppeln des 6-Amino-2-phenylbenzothiazols mit diazotiertem p-Nitranilin. Rote Nadeln. F. 196° wl. in Anilin oder Nitrobenzol. Ausbeute 67%. — *Acetylderivat* hiervon, $C_{21}H_{15}N_3O_2S$, goldgelbe Blättchen. F. 203°. — 6-Benzal-amino-2-phenylbenzothiazol, $C_6H_5CH : N \cdot C_{13}H_8NS$, durch Kondensieren des Amins mit Benzaldehyd; blaßgelbe Blättchen. F. 151°. Ausbeute 96%. Swl. in W., wl. in A., Ä., Chlf., Bzl. und CCl_4 . — 2,2'-Diphenyl-benzobisthiazol, $C_{20}H_{14}N_2S_2$, durch Schmelzen des Benzalaminoderiv. mit S. Aus Eg. umkrystallisiert; blaßgelbe Nadeln. F. 235°. — 4-Nitro-2,2'-diphenylbenzobisthiazol, $O_2N \cdot C_{20}H_{14}N_2S_2$, durch Nitrieren mit Nitriersäure; gelbe Nadeln. F. 262°. Wl. in den meisten Lösungsmm. — 4-Amino-2,2'-diphenylbenzobisthiazol, $C_{20}H_{18}N_2S_2$, durch Red. mit Sn und HCl; gelbliche Nadeln; F. 285–87. — *Acetylderivat* $C_{22}H_{16}ON_2S_2$; farblose Blättchen. F. 250–253°. — Schmelzen des 4-Amino-2,2'-diphenylbenzobisthiazols ergab stets Benzoesäure und nie Aminobenzoesäure als Spaltungsprod. — 6-Dimethylamino-2-phenylbenzothiazol, $(CH_3)_2N \cdot C_{13}H_8NS$. Durch Methylieren mit HCl u. CH_3OH ; rotbraune Nadeln aus Aceton. F. 185°. — 2-Phenylbenzothiazoltetrabromid, $C_{13}H_2NSBr_4$, durch direkte Einw. von Br auf 2-Phenylbenzothiazol. Rote Nadeln; sehr zers.; F. 125° unter beträchtlicher Zers. — 6-Brom-2-phenylbenzothiazol, $BrC_{13}H_7NS$. Führt man die Bromierung in verd. Lsg. unter Erwärmen durch, so erhält man diese Verb.; farblose Platten, F. 152°. — 2-Phenylbenzothiazoldijodid, $C_{13}NH_2SJ_2$, durch direkte Jodierung; glänzende schwarze Nadeln; F. 84,5°. — 6-Cyano-2-phenylbenzothiazol, $NC \cdot C_{13}H_8NS$, nach SANDMEYER aus dem diazotierten Amin. Wl. in A., Bzl., Toluol u. den meisten anderen Lösungsmm. — 2-Phenylbenzothiazol-6-carbonsäure, $C_{13}H_8NS \cdot COOH$. Durch Verseifen des Nitrils mit konz. H_2SO_4 . Dauer der Rk. etwa 15 Stdn. Kleine gelbliche Prismen. F. 153–154°. — *Acetylchloridadditionsprod. an 2-Phenylbenzothiazol*, $C_{15}H_{11}ONSCl$, sehr zers. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 826–37. April 1922. [31/12. 1921.] New York [N. Y.]

MARK.

Otto Dimroth und Fritz Frister, *Reduktion von Pyridin mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid*. (2. Mitteilung.) (I. Vgl. O. DIMROTH und R. HEENE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2934; C. 1922. I. 351.) Das beim Erhitzen durch Red. von Pyridin mit Zn und Essigsäureanhydrid entstehende N,N'-Diacetyl(tetrahydro- γ,γ' dipyridyl) (II) gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid kleine Mengen der entsprechenden Dihydroverb. (I). Diese geht durch Oxydation leicht in γ,γ' -Dipyridyl über. Die orangen Lsgg. entfärben sich langsam an der Luft unter Aufnahme von 1 O. Quantitativ gelingt die Oxydation auch mit Bleitetracetat in Essigsäureanhydrid. Br in Chlf. gibt zuerst einen tiefgrün gefärbten dunklen Nd., dann mit mehr Br ein gelbes Perbromid, das mit $NaHSO_5$ -Lsg. zers. Dipyridyl lieferte. Dabei werden die Acetylgruppen als Acetylbromid abgespalten (als Acetanilid nachgewiesen). (I) entsteht auch aus γ,γ' -Dipyridyl durch Red. mit Zn und Essigsäureanhydrid. (Die frühere Angabe der B. von Tetrahydroverb. ist irrüml.) Das Verb. von Pyridin und Dipyridyl bei der acetylierenden Red. ist also analog. Beide addieren am N die $CO \cdot CH_3$ -Gruppen, die Folge ist die Zusammenlagerung der beiden Pyridinkerne, bezw. die B. der Doppelbindung zwischen den beiden Kernen. Möglicherweise erfolgt bei Red. des γ,γ' -Dipyridyls mit Metallen in saurer Lsg. primär Addition von 2 H an die N-Atome. Die violette Lsg. aus Dipyridyl, Zn und Eg. wird zwar sofort beim Zutropfen von Essigsäureanhydrid unter B. von (I) entfärbt. Der Vorgang könnte aber auch durch eine chinhydrontartige Verb. verursacht sein, deren eine Komponente diese Dihydroverb. ist. Dipyridyl wird auch durch $TiCl_3$ u. $CrCl_3$ zur violetten Lsg. reduziert, $FeCl_3$

oxydiert wieder auf farblos. Für Annahme eines Radikals, des $\gamma\gamma'$ -Dipyridiniums (WEITZ u. LUDWIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 395; C. 1922. I. 752) besteht kein Grund. Dipyridyl und Dihydropyridyl stehen zueinander im Verhältnis etwa wie Chinon zu Hydrochinon. Auch beim Prod. aus Pyridin, Zn und Benzoylchlorid ist kein Grund für Annahme eines Radikals vorhanden, vermutlich liegt N,N' -Dibenzoyldihydro- $\gamma\gamma'$ -dipyridyl vor. Bei Darst. des Diacetyltetrahydropyridyls aus Pyridin, Zn und Essigsäureanhydrid ergab sich zuweilen reichliche B. von (I), wenn zu lange bei höherer Temp. unter Luftzutritt gerührt wurde, wobei immer $\gamma\gamma'$ -Dipyridyl zugegen war. Reichliche B. erfolgt beim Erhitzen der Tetrahydroverb. mit einer äquivalenten Menge Dipyridyl in Essigsäureanhydrid auf 100°. Da auch bei sorgfältigem Luftabschluß Pyridin entsteht, wird Rk. nach der Gleichung angenommen:



der die Mengen der erhaltenen Prodd. entsprechen. Radikaldissoziation bei der Oxydation von (II.) zu Pyridin bzw. Dipyridyl wird nicht mehr angenommen. Die B. des letzteren entspricht der Oxydation von 1,4-Dihydropyridin zu Pyridinderiv. Die Oxydation zu Pyridin ist die Umkehrung der B. daraus durch acetylierende Red., wobei die addierten $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ -Gruppen abgespalten werden. Die Oxydation von (I.) zu Dipyridyl ist das Analogon der Oxydation von (II.) zu Pyridin. Für die Existenz von zwei verschiedenfarbigen Modifikationen von (II.) hat sich kein Anhalt ergeben. (II.) ist sicher weiß, die gelbe Färbung wird auf Beimengung von (I.) zurückgeführt. Die Intensität der Blaufärbung beim Erwärmen von (II.) in Eg. wechselt sehr stark. Die Ursache ist anhaftendes Dipyridyl. Die Autoxydation von (II.) zu diesem wird offenbar durch Spuren von Fremdstoffen katalytisch beeinflußt. Beim Erhitzen von reinem (II.) in O-freiem N-Strom in Eg. bleibt die Lsg. farblos, wird aber bei Zugabe von Dipyridyl blau. Beim Schütteln mit Luft verschwindet sie wieder. Die Blaufärbung wird durch B. von Dihydro- $\gamma\gamma'$ -dipyridyl verursacht, die der des Acetylderiv. (I.) bei der Rk. zwischen (II.) u. Dipyridyl in Essigsäureanhydrid entspricht. Die blaue Verb. ist also ein Prod. der Red. des Dipyridyls.

N,N' -Diacetyldihydro- $\gamma\gamma'$ -dipyridyl, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (I.), aus Dipyridyl bei h. Lösen in zehnfacher Menge Essigsäureanhydrid u. raschem Abkühlen, dann Zugabe von Zn-Staub in 2 Portionen. Aus h. Eg. im CO_2 -Strom orangefarbene Blättchen oder Nadeln, wl. in allen Mitteln. F. 284° (unkorr.) (früher 248° ist unrichtig). Auch aus Dipyridyl nach Red. mit Zn im H-Strom u. Zutropfen von Essigsäureanhydrid zu der violetten Lsg. B. auch beim Erwärmen eines Gemisches von (II.) und $\gamma\gamma'$ -Dipyridyl im O freien N-Strom mit Essigsäureanhydrid auf 100°. Dabei B. von Pyridin. — Oxydation von (II.) mit Bleitetraacetat in Essigsäureanhydrid ergab bei einem Verbrauch von etwa 2 Äquivalenten kleine Spur Dipyridyl, hauptsächlich Pyridin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1223–32. 13/5. [13/3.] Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

Oliver Kamm und John H. Waldo, β,β' -Dichlordiäthyläther. Das Sauerstoffanalogon des Senfgases. β,β' -Dichlordiäthyläther wurde durch Kochen eines Gemisches von Äthylenchlorhydrin mit konz. H_2SO_4 dargestellt, indem man durch geeignete Kühlung dafür sorgte, daß das bei der Rk. entstehende W. entweichen konnte. Ausbeute 20–25%. Er ist ein farbloses Öl von angenehmem Geruch, hat den Kp. 177–178°, D_{20}^{20} 1,213, n_D^{20} = 1,457. Im Gegensatz zum Senfgas zeigt diese Verb. keine toxischen Wrkgg. — Mit Anilin setzt sich der Äther in Ggw. von 10%/ig.

aus III. u. Red. des entstandenen *6-Oxy-5-brompyrimidins* (V.) erhält man *6-Oxy-pyrimidin* (VI.), das auch durch Oxydation von I. mit $KMnO_4$ und darauffolgender CO_2 -Abspaltung aus der entstandenen *6-Oxypyrimidin-4-carbonsäure* (IV.) gewonnen werden kann. Außer *Methylenasparagin* wurden die *Äthyliden-* und *Benzyliden-Verbb.* den gleichen Umsetzungen unterworfen. Durch Einw. von $POCl_3$ auf V. entsteht *6-Chlor-5-brompyrimidin*, das bei der Red. *Pyrimidin* selbst liefert.

Experimenteller Teil. I. Oxydation mit Hypobromit. Die verwendete Hypobromitlg. wurde durch Auflösung von 30 g Br in 125 cem 5-n. NaOH bei -4 bis -10° hergestellt. Zur Kondensation sind auf 1 Mol. der Asparaginverb. 3 Mol. Na-Hypobromit erforderlich. Die Ausbeuten sind nur bei Anwendung des angeführten großen Alkaliüberschusses gut. — *6-Oxy-5-brompyrimidin-4-carbonsäure*, $C_6H_5O_3N_2Br \cdot H_2O$ (III.). Zu einer Lsg. von 9 g *Methylenasparagin* in 50 cem W. und 12,5 cem 5-n. NaOH fügt man tropfenweise unter Rühren und guter Kühlung (die Temp. darf -4° nicht übersteigen) eine Lsg. von 30 g Br in 125 cem 5-n. NaOH. Die Säure bildet kleine Nadeln vom F. $206-207^\circ$ (unter CO_2 -Entw.), ist unl. in A., Ä., Bzl., wl. in k. W., l. in 12 Tln. sd. W. Die wss. Lsg. ist gegen Lackmus sauer. Mit $AgNO_3$ fällt das in h. W. wl. *Silbersalz* der Säure aus; l. in HNO_3 u. NH_3 , aus dem es sich beim Kochen wieder abscheidet. Das *Kupfersalz*, $(C_6H_5O_3N_2Br)_2Cu \cdot 2H_2O$, bildet hellblaue, mkr. Krystalle, swl. in W., die bei 100° im Vakuum ihr Krystallwasser verlieren. Der *Äthylester*, in W. wl. Nadeln vom F. $155-156^\circ$, gibt mit $AgNO_3$ einen Nd., l. in h. W., HNO_3 u. NH_3 . — *6-Oxy-5-brompyrimidin* (V.). Aus der vorstehenden Säure durch Erhitzen mit der gleichen Menge *Naphthalin* als Verdünnungsmittel in einem Bad von 220° . Aus Xylol umkrystallisiert stellt die Base orthorhombische Blättchen vom F. 197° dar. Sie ist l. in 250 Tln. Bzl., 120 Tln. Xylol, 10 Tln. A. und 16 Tln. W. Das *Chlorhydrat*, sl. in W., schm. bei $206-207^\circ$, das *Acetat* bei $200-202^\circ$, das *Pikrat*, mkr. gelbe Prismen aus A., bei $150-151^\circ$. Die wss. Lsg. der Base gibt mit $AgNO_3$ einen mkr. Nd., mit Cu-Acetat grüne Flocken. — *6-Chlor-5-brompyrimidin*, $C_6H_4N_2BrCl$, entsteht aus V. bei Einw. von $POCl_3$ bei $140-145^\circ$. Kp_{26} $95,5^\circ$. Die Fl. ist mit den organ. Lösungsm. mischbar, mit W. dagegen nur wenig. Das *Pikrat* ist in Ä. wl. — *Äthylidenasparagin*, $NH_2CO \cdot CH_2 - CH(COOH) \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot H_2O$, stellt man am besten in schwach alkal. Lsg. bei -8° dar. Im Gegensatz zum *Methylenasparagin* ist es sehr unbeständig. Offen erhitzt zers. es sich, ohne zu schm., wie Asparagin. Im geschlossenen Gefäß schm. es bei $230-231^\circ$; unl. in organischen Lösungsm.; durch h. W. wird es glatt in die Komponenten gespalten und schon die k. wss. Lsg., die gegen Lackmus sauer reagiert, riecht nach Acetaldehyd. Vff. halten es daher für wahrscheinlich, daß in der Verb. die Gruppierung $-NH-C(OH)-$ vorliegt. — *6-Oxy-5-brom-2-methylpyrimidin-4-carbonsäure*, $C_4HN_2O(CH_3)^2CO_2H^4Br^5H_2O$, bildet aus W. ungelöst, kleine prismatische Krystalle vom F. $209-210^\circ$ unter Zers. Sie ist unl. in organischen Lösungsm., l. in 15 Tln. sd. W. — Das *Cu-Salz* krystallisiert mit 2 Mol. Krystallwasser. — *6-Oxy-5-brom-2-methylpyrimidin*, $C_4H_5N_2O(CH_3)^2Br^5$; lange Prismen vom F. $231-232^\circ$, l. in 125 Tln. sd. Bzl., 80 Tln. sd. Xylol, 70 Tln. w. Ä., 8,5 Tln. sd. A. und 16 Tln. sd. W. Das *Chlorhydrat* vom F. $229-230^\circ$ unter Zers. ist sl. in W. Das *Acetat* schm. bei 234° , das *Pikrat*, gelbe Nadeln, bei $163-164^\circ$; Ag- und Cu-Salz sind amorph.

6-Chlor-5-brom-2-methylpyrimidin, $C_4HN_2Cl^1Br^5(CH_3)^2$, ist eine Fl. vom Kp_{27} $107,5^\circ$, die mit W. sehr wenig mischbar ist. Das *Pikrat* ist swl. in Ä. — *6-Oxy-5-brom-2-phenylpyrimidin-4-carbonsäure*, $C_4 \cdot HN_2O(C_6H_5)^2 \cdot (CO_2H)^4Br^5$, wird in bekannter Weise aus dem Kondensationsprod. von Asparagin und Benzaldehyd dargestellt, welches letzteres noch unbeständiger ist, als das Äthylidenderiv. Es wurde daher nicht isoliert. Die Pyrimidinverb. schm., langsam erhitzt, bei 250

bis 252° ohne Gasentw., die CO₂ wird schon vorher abgespalten, und zwar beginnt die Zers. von 130° an, wl. in sd. W. und A., unl. in Bzl., Xylol und Ä. — *6-Oxy-5-brom-2-Phenylpyrimidin*, C₈H₈N₂O(C₆H₅)Br; lange prismatische Nadeln vom F. 252°, l. in 110 Tln. sd. A., 80 Tln. Bzl., 60 Tln. Xylol, swl. in k. W. — *6-Chlor-5-brom-2-phenylpyrimidin*, C₈H₇N₂OClBr(C₆H₅); lange prismatische Nadeln vom F. 130—131°; Kp.₂, 193,5°; fast unl. in W. — *2-Phenylpyrimidin*, C₈H₈N₂(C₆H₅), durch Red. der vorstehenden Verb. mit Zn-Staub. Die Base bildet Blättchen vom F. 128°; Kp.₂, 157,5° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig; l. in h. PAe., Ä., Bzl., in w. HCl wird die Base verharzt. Das Pikrat bildet braune mkr. Krystalle, ll. in Ä., wl. in PAe.

II. Die Oxydation der Aldehydverb. des Asparagins mit KMnO₄ (5%ig. Lsg.) erfolgt bei Zimmertemp. ziemlich rasch. Die Ausbeuten an Pyrimidin sind jedoch ziemlich mittelmäßig. — *6-Oxy-2-methylpyrimidin-4-carbonsäure*, C₈H₈N₂O·CO₂H + H₂O, entsteht einerseits aus *Methylenasparagin* durch Einw. von KMnO₄, andererseits durch Red. der entsprechenden *Oxybrompyrimidincarbonsäure* mit Zn-Pulver. Sie krystallisiert in mkr. Prismen vom F. 268—270° unter CO₂-Abspaltung, ist l. in 15 Tln. sd. W., woraus sie sehr langsam krystallisiert, und unl. in A., Ä., Bzl.; sie gibt schwer l. *Cu-* u. *Ag-Salze*. — *6-Oxy-2-methylpyrimidin*, C₈H₈N₂O, bildet sich aus der vorstehenden Säure durch Dest. im Vakuum. Der bei der Red. von *6-Oxy-5-brompyrimidin*, Kp.₁₂, 210°. Aus Ä. lange Nadeln vom F. 160—161° (statt 164—165°). — *6-Oxy-2-methylpyrimidin-4-carbonsäure*, C₈H₈N₂O(CH₃)²(CO₂H)² + 2H₂O, schm. im Gegensatz zu den Angaben PINNEES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1423) bei 261° unter CO₂-Abspaltung. Sie ist in 14 Tln. sd. W. l. — *6-Oxy-2-methylpyrimidin*, C₈H₈N₂O·CH₃, geht bei der Dest. der vorstehenden Säure bei 22 mm zwischen 200—215° über, krystallisiert aus Ä. in Nadeln vom F. 208°, die nach Sublimation im Vakuum bei 212° schmelzen. — *6-Oxy-2-phenylpyrimidin-4-carbonsäure*, C₈H₈N₂O(C₆H₅)²(COOH)²; mkr. Krystalle vom F. 247° unter Gasentw., l. in 750 Tln. sd. W., 43 Tln. sd. Eg., 44 Tln. sd. Äthylbenzoat, unl. in Ä., Bzl., Xylol und Essigester. Das krystallinische *Cu-Salz* enthält 2 Mol. Krystallwasser. Der *Äthylester* bildet aus A. Nadeln vom F. 84—85°. — *6-Oxy-2-phenyl-5-brompyrimidin-4-carbonsäure*, C₈H₇N₂O(C₆H₅)Br·(COOH), wird durch Bromierung der vorstehenden Säure in alkal. Lsg. erhalten. F. 252° nach vorheriger CO₂-Abspaltung. — *6-Oxy-2-phenylpyrimidin*, C₈H₈N₂O(C₆H₅); F. 206 bis 207°. *Pikrat* krystallisiert aus A. in gelben Nadeln vom F. 151°. (Hely. chim. Acta 5. 267—84. 2/5. [18/2.] Genf, Univ.) OHLE.

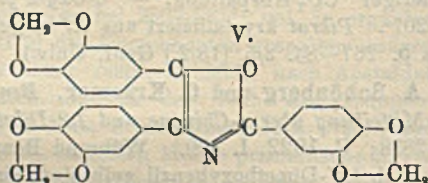
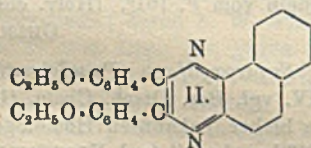
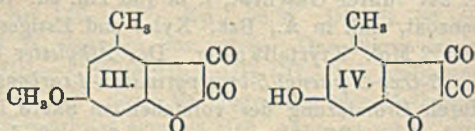
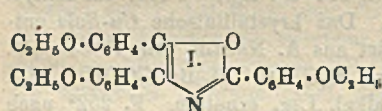
A. Schönberg und O. Kraemer, *Benzile der 'Superoxydform (Pseudobenzile)*. (V. Mitteilung über *o-Chinone und 1,2-Diketone*.) (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2838; C. 1922. I. 129.) Während Benzil seine bisher bekannten Homologen, wie auch 4,4'-Dimethoxybenzil gelb sind, sind 4,4'-Diäthoxybenzil (vgl. VORLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2464; C. 1911. II. 1523), 2,2'-Diäthoxybenzil (IRVINE, Journ. Chem. Soc. London 91. 541; C. 1907. II. 65) und 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dimethoxybenzil farblos. Die farbanomalen farblosen Benzile werden von der Superoxydform,
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$$

$$\quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O}$$

abgeleitet u. für sie der Ausdruck *Pseudobenzile* vorgeschlagen. Es wird ein ähnliches Gleichgewicht angenommen, wie beim *o*-Benzoquinon (WILLSTÄTTER und MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2580; C. 1908. II. 1022). Die Schmelze der farblosen Benzile ist gelb, sie lösen sich mit gelber Farbe, wobei Umlagerung zur Ketoform angenommen wird. Der Vorgang ist reversibel, aus der gelben Lsg. gewinnt man wieder farblose Krystalle. Beim Lösen der farblosen Benzile in konz. H₂SO₄ erhält man intensiv gefärbte Lsgg. unter Umlagerung zur Ketoform. Polymerisation kommt nach Mol.-Gew.-Bestst. nicht in Be-

tracht, auch nicht äthylenoxydartige Bindungen, $O \begin{array}{c} \diagup C \\ \diagdown \end{array} O$, nach dem Verb. Farbe

und Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppen gegen Ketonreagenzien korrespondieren; letztere ist bei den farblosen Benzilen stark abgeschwächt. (Resistenz gegen 1,2-Naphthylendiamin, keine B. von Oxazolen [vgl. SCHÖNBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 242; C. 1921. I. 675].) Andererseits werden sie nicht, wie die farbigen Benzile zwischen den beiden CO Kohlenstoffatomen durch Oxydationsmittel in saurer Lsg. (H_2O_2 , vgl. HOLLEMAN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 23. 170; C. 1904. II. 194) leicht gespalten. Ganz inaktiv gegen Ketonreagenzien sind sie nicht; Phenylhydrazin gibt, wenn auch schwieriger als beim Benzil, Osazone. Die spektroskopische Unters. (nach Hugo Kauffmann) von 2,2'-Dimethoxy- u. 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dimethylbenzil (Absorptionskurven im Diagramm) entspricht dem chemischen Verb. Qualitativ ist die Lösungsfarbe der beiden Verbb. der des Benzils ähnlich, quantitativ ist die des Benzils (BALY u. STEWART, Journ. Chem. Soc. London 89. 505; C. 1906. I. 1820) aber viel intensiver. Annahme von sterischer Hinderung zur Erklärung der Reaktionsträgheit wird abgelehnt, auch kommt Valenzabsättigung zwischen CO-Gruppen und Äther-O nicht in Betracht, da im Methoxybenzophenon das CO sehr reaktionsfähig ist (STAUDINGER, LIEBIGS Ann. 384. 38; C. 1911. II. 1686); überhaupt ist eine Farbanomalie oder Reaktionsträgheit beim Benzophenon und seinen Derivv. nicht vorhanden, sondern ursächlich an die Gruppe $-CO-CO-$ geknüpft. Besonders reaktionsträge CO-Gruppen besitzen diejenigen Benzile, deren entsprechende Benzaldehyde sich durch große Reaktionsträgheit der Carbonyle auszeichnen. Diejenigen Benzile werden zur Superoxydbildung neigen, deren aromatische Gruppe dem benachbarten CO starke Partialvalenzen erteilt (vgl. STAUDINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3530; C. 1913. II. 2122). Isolierung von Benzil in den 2 theoretisch möglichen Formen gelang nicht, jedoch in Form ihrer $SnCl_4$ -Additionsverbb., wie auch beim 4,4'-Diisopropylbenzil.



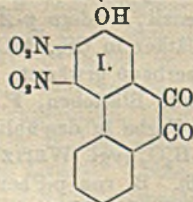
2,2'-Dimethoxy-5,5'-dimethylbenzil, $C_{16}H_{18}O_4$, aus 2-Methoxy-5-methylbenzaldehyd-(1) in b. A. und KCN in W. bei 6-stdg. Kochen. Fl. ausgeäthert, Ä. verdampft. Öl in 50%ig. A. gel. und zu der sd. Lsg. FEHLING'sche Lsg tropfenweise bis zum Bestehen der blauen Farbe zugefügt. Nach 1-tägigem Stehen Nd. mit sd. Chlf. ausgezogen, Lsgg. mit A. versetzt. Farblose Blättchen, aus A., F. 183°, geschm. u. in Lsg. gelb. H_2SO_4 -Rk. rot. Ll in Eg., Chlf., wl. in A. und Ä. Keine B von Oxazol. Keine Rk. mit o Phenylendiamin, HCl bei 4-stdg. Kochen in A. oder 1,2-Naphthylendiamin, HCl bei 4-stdg. in Eg. — Osazon, $C_{30}H_{30}O_2N_4$, bei 8 stdg. Kochen in A. mit $C_6H_5NH \cdot NH_2$, HCl und Einengen der Lsg. wenig einheitliche Krystalle (Stereoisomere?), aus Fg bei 1-stdg. Kochen gelbe einheitliche Krystalle, F. 197°. — 2-Oxy-2'-methoxy-5,5'-dimethylbenzil, $C_{17}H_{18}O_4$, beim Kochen der Dimethoxyverb. in Eg. mit 50%ig. wss. HBr 90 Min., Eingießen in W., mit Soda

Alkalischemachen, Filtrieren, Digerieren des Rückstands mit 5%ig. NaOH 5 Min. bei 80° und warm Filtrieren. Lsg. angesäuert. Aus Bzn. Prismen, F. 113° (unscharf). L. in Alkali. H_2SO_4 -Rk. grünblau. In Alkali mit $(CH_3)_2SO_4$ Rückbildung der Dimethoxyverb. — 2,2'-Dimethoxybenzil (vgl. IRVINE, l. c.) aus 2,2'-Dimethoxybenzoin (IRVINE, Journ. Chem. Soc. London 79. 668; C. 1901. I. 1165) in sd. 50% A. beim Zutropfen von FEHLINGScher Lsg. Mit Chlf. ausgezogen. Rk. mit H_2SO_4 rotbraun. Farblose Blättchen, F. 130° (gelbe Schmelze). Gelb l. in den üblichen Mitteln. Gegen wss. NH_3 , 1,2-Diamine u. H_2O , sehr beständig. — Dioxim, $C_{10}H_{10}O_4N_2$, bei 2-stdg. Kochen in h. CH_3OH mit NH_2OH , HCl in Ggw. von etwas konz. wss. HCl. Farblose Prismen, Zers. bei 235° (unscharf). — Osazon, $C_{28}H_{38}O_4N_4$, bei 4-stdg. Kochen in A. mit $C_6H_5NHNH_2$, HCl. Gelbe zusammengewachsene Prismen, F. 198—199°, in A. wl, in Eg. ll. — 2-Oxy-2'-methoxybenzil, $C_{15}H_{12}O_4$, bei 90 Min. Kochen von 2,2'-Dimethoxybenzil in Eg. mit 50%ig. wss. HBr, Alkalischemachen mit NaOH, Ausäthern und Zusatz von HCl. Aus W. farblose, glänzende Prismen, F. 120°, ll. in den üblichen Mitteln, l. in Alkali, wl. in h. W. Rk. mit H_2SO_4 grün. In W. mit $FeCl_3$ violette Färbung. Mit $(CH_3)_2SO_4$ B. von 2,2'-Dimethoxybenzil. — 4,4'-Diäthoxybenzil, (VORLÄNDER, l. c.), aus Phenetol in CS_2 mit Oxalylechlorid und $AlCl_3$ (vgl. STAUDINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1594; C. 1912. II. 106) unter Kühlung. Nach 2-stdg. Stehen $\frac{1}{2}$ Std. auf dem Wasserbade erwärmt. — 2,4,5-Tris-(p-äthoxyphenyl)oxazol (I), $C_{27}H_{37}NO_4$, beim Erhitzen mit konz. wss. NH_3 9 Stdn. im Rohr neben p-Äthoxybenzoesäure. Aus Lg. Nadeln, F. 82°, ll. in den üblichen organ. Mitteln. (B. von Tris(p-methoxyphenyl)oxazol viel leichter, schon bei 7-stdg. Einw. von konz. wss. NH_3 auf gelbes 4,4'-Dimethoxybenzil). — 2,3-Bis-(p-äthoxyphenyl)- α,β -naphthochinoxalin, $C_{36}H_{34}O_2N_2$ (II), bei 8 stdg. Kochen mit Naphthylendiamin, HCl in Eg. Nadeln, F. 155°, mit konz. H_2SO_4 blaue Farbenrk. — 3,3'-Dinitro-4,4'-diäthoxybenzil, $C_{18}H_{16}N_2O_8$, beim Eintragen von 4,4'-Diäthoxybenzil in 15 Min. in eine Nitrirsäure, 60 ccm HNO_3 (1,48) und 60 ccm H_2SO_4 (1,70), unter 50°. Auf Eis gegossen, aus Eg. glänzende, gelbe Blättchen, F. 216°, wl. in A., Chlf., Eg., hellgelb in konz. H_2SO_4 l. — 2,3-Bis-(m-nitro-p-äthoxyphenyl)- α,β -naphthochinoxalin, $C_{38}H_{32}O_6N_4$, bei 8-stdg. Kochen in Eg. mit 1,2-Naphthylendiamin HCl, gelbe Nadeln, F. 178°, ll. in h. Eg., l. in konz. H_2SO_4 rotviolett. — 3,3'-Dibrom-4,4'-diäthoxybenzil, $C_{18}H_{16}O_4Br_2$, bei 2-stdg. Erhitzen von 4,4'-Diäthoxybenzil in Eg. mit überschüssigem Br. Hellgelbe Nadeln, F. 208°, wl. in A., leichter Eg. und Chlf. Rk. mit H_2SO_4 rotbraun. — 4,4'-Dioxybenzil, $C_{14}H_{10}O_4$, schlecht aus 4,4'-Diäthoxybenzil mit rauchendem HBr; glatt aus Dimethoxybenzil in sd. Eg. und wss. HBr in 2 Stdn. Aus h. W. Krystalle, F. 235° (intensiv gelbe Schmelze nach vorherigem Sintern), ll. in h. W. und den üblichen organischen Solventien. In W. mit $FeCl_3$ violette Färbung. Rk. mit H_2SO_4 rotbraun. In konz. NaOH mit $(CH_3)_2SO_4$ B. von Anisil. — 4,4'-Bis-(benzoyloxy)benzil, $C_{38}H_{30}O_8$, nach SCHOTTEN-BAUMANN. Aus A. gelbe Nadeln, F. 170°, wl. in k., leichter in h. A., ll. in Eg.-Einw. von Oxalylechlorid auf Äthylbenzol in CS_2 in Ggw. von $AlCl_3$ gab nicht 4,4'-Diäthylbenzil, sondern p-Äthylbenzoesäure. — 4,4'-Diphenoxybenzil, $C_{38}H_{30}O_4$, aus Diphenyläther in CS_2 , $AlCl_3$ u. Oxalylechlorid unter Kühlung, zuletzt 4 Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Aus Bzn. neben farbloser Verb (F. 136°) blaßgelbe, seidenglänzende Blättchen, F. 116° (gelbe Schmelze nach vorhergehendem Sintern), ll. mit gelber Farbe in den üblichen organischen Mitteln. Rk. mit H_2SO_4 rotbraun. In A. mit H_2O_2 (vgl. WEITZ und SCHEFFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2332; C. 1922. I. 26). B. von p-Phenoxybenzoesäure. — 2,3-Bis-(p-phenoxyphenyl)-6-methylchinoxalin, $C_{38}H_{34}O_2N_2$, mit o-Toluyldiamin, HCl 7 Stdn. in sd. Eg. Aus Bzn. gelbe büschelförmige Prismen, F. 149°, mäßig l. in A. und Eg. Rk. mit H_2SO_4 violett. — 2,3 Bis-(p-phenoxyphenyl)- α,β -naphthochinoxalin, $C_{36}H_{34}O_2N_2$, gelb, F. 157°, Rk. mit H_2SO_4 blau. — 2,3-Dioxo-4-methyl-6-methoxycumaran, $C_{16}H_{10}O_4$ (III), aus 1-Methyl-3,5-dimethoxy-

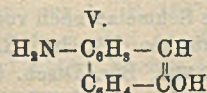
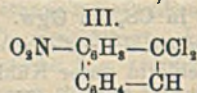
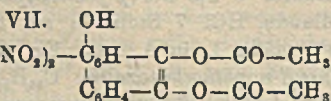
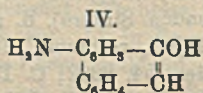
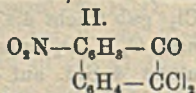
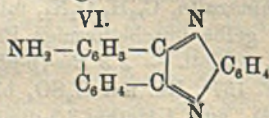
benzol in CS_2 mit Oxalylechlorid und $AlCl_3$ unter Kühlung. Aus Bzn. leuchtend gelbe Spieße, F. 165°, ll. in den üblichen organischen Mitteln, wl. in W., ll. in warmem wss. Alkali. Rk. mit H_2SO_4 rotbraun. B. auch aus 1-Methyl-3-methoxy-5-oxybenzol. Die Konst. III wird aus der B. von 2,3-Dioxo-4-methyl-6-oxy-cumaran (IV.) bei der Einw. von Dicyan und HCl auf Orcindimethyläther (KARREER und FERLA, Helv. chim. Acta 4. 203; C. 1921. I. 902) geschlossen. — Entgegen dem farblosen 2,2'-Dimethoxybenzil und 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dimethylbenzil erfolgt B. von Naphthochinoxalinen leicht in sd. Eg. aus den gelben 4,4'-Dimethyl-, 4,4'-Dimethoxybenzilen, sowie 3,4,3',4'-Bis-methylenedioxybenzil. — 2,3-Bis-(p-methoxyphenyl)- α,β -naphthochinoxalin, $C_{28}H_{20}O_2N_2$ (mit W. Malchow) gelbe Nadeln, F. 161° aus A., l. in Bzn. und A. Mit H_2SO_4 Blaufärbung. — 2,3-Di-p-tolyl- α,β -naphthochinoxalin, $C_{28}H_{20}N_2$, büschelförmige Nadeln, F. 183°, aus Eg. ll. in Bzl., schwerer in A. Rk. mit H_2SO_4 blauviolett. — 2,3-Bis-(m,p-methylenedioxyphenyl)- α,β -naphthochinoxalin, $C_{28}H_{18}O_4N_2$, aus Bzl.-Lg. gelbe Krystalle, F. 205°, ll. in Eg. und Bzl., wl. in Ä. u. Lg. H_2SO_4 -Rk. blau. — 2,4,5-Tris-(m,p-methylenedioxyphenyl)oxazol, $C_{24}H_{18}O_7N$ (V.) aus Piperil beim Erhitzen mit konz. NH_3 im Rohr 10 Stdn. auf 120°. Prod. mit Lg. extrahiert. Rückstand aus Essigester feine Nadeln, F. 170–171°, l. in den üblichen organischen Mitteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1174–94. 13/5. [25/1.] Berlin, Organ. Lab. d. techn. Hochschule.)

BENARY.

Julius Schmidt und Otto Spoun †, Über die Gewinnung von Phenanthrenchinson- und Phenanthrenabkömmlingen aus 2-Nitrophenanthrenchinson. (Studien in der Phenanthrenreihe, XXXIII. Mitteilung) (XXXII. vgl. SCHMIDT und SAUER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3241; C. 1912. I. 31.) Nitrierung des Phenanthrenchinsons nach WERNER (LIEBIGS Ann. 321. 336; C. 1902. II. 56) liefert nicht nur 2-Mononitrophenanthrenchinson, sondern ein Gemenge von diesem mit 4-Nitrophenanthrenchinson zu etwa gleichen Teilen. Die Darst. von 2-Oxyphenanthrenchinson gelingt aus dem 2-Nitroderiv. über die Amino- und Diazoverb. 2-Aminophenanthrenchinson ist mit Hilfe seines Kondensationsprod. mit o-Phenylendiamin, HCl und ein Diacetylderiv. leicht erkennbar. 2-Oxyphenanthrenchinson gibt mit konz. HNO_3 2-Oxy-3,4-dinitrophenanthrenchinson, (I.), es liefert bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 Phthalsäure, ein weiterer Beweis für die Verminderung der Festigkeit des Benzolringes im Phenanthrenchinson in Ggw. von 3 Substituenten und bei energischer Red. 4-Aminophenanthren. — Bei der Einw. von Br auf Oxyphenanthrenchinson entstehen stets mehrere Prodd. nebeneinander. Beim Erhitzen in wss. Suspension im Rohr erfolgte B. eines Monobromderiv., F. ca. 195°, eines Dibromderiv., F. ca. 255° und eines Tribromderiv., F. ca. 290°. Nur das Dibromid war einigermaßen rein erhältlich. — 2-Nitrophenanthrenchinson liefert mit PCl_5 2 isomere Chloride (II. und III.). Red. mit Sn und HCl führte zum 2-Amino-10-oxy. (IV.) und 2-Amino-9-oxyphenanthren (V.) im Gegensatz zu dem Verh. anderer Dichlorphenanthrene (J. SCHMIDT und LUMPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4216; C. 1909.



VI.



I. 151; J. SCHMIDT und SÖLL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3693; C. 1908. II. 1568).

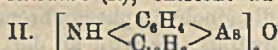
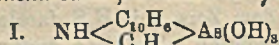
2- und 4-Nitrophenanthrenchinon (vgl. auch BRASS und FERBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 541; C. 1922. I. 811) beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit konz. HNO_3 (1,4) 20 Min. und Eingießen in W. Beim Auskochen der gelben M. mit A. geht die 4-Verb. in Lsg. 2-Deriv. aus Eg. gelbe Nadeln, F. 258—260°. 4-Deriv. aus Eg. F. 176—177°. Red. zum 2-Aminophenanthrenchinon nach WERNER (l. c.). — 2-Aminophenanthrophenazin, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3$, (VI.), beim Kochen mit Phenylendiamin, HCl in A. B des Chlorhydrats, fein verfilzte Nadelchen, F. 298—300°. Beim Verreiben mit NH_3 freie Base, hellgelbe Nadeln, F. 240°. — *N,N*-Diacetyl-2-aminophenanthrenchinon, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Entfernen der Hauptmenge davon durch Dest. Mit W. versetzt, dann aus A., grünlich weißes Pulver, F. 206—208°. — 2-Oxyphenanthrenchinon, 2-Aminophenanthrenchinon, HCl in konz. HCl suspendiert wird mit NaNO_2 diazotiert, zu der hellgelben Suspension des Diazoniumchlorids viel W. gegeben und die filtrierte Lsg. zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten tief dunkelrote Nadeln, F. 283—285°. — 2-Oxyphenanthrophenazin, $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$, bei 1-stdg. Kochen mit o-Phenylendiamin, HCl in A. Hellbraune mkr. Kryställchen aus A. F. 258—259°. — 2-Oxyphenanthrenchinon-monosemicarbazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$, Darst. in sd. A. Braunrote Kryställchen, aus A. F. 263—265° unter Zers. — 2-Oxy-3,4-dinitrophenanthrenchinon, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_7\text{N}_2$, beim Erhitzen von 2-Oxyphenanthrenchinon mit konz. HNO_3 (1,35). Feurig rote M. in W. gegossen, filtriert, mit NaHCO_3 -Lsg. digeriert. Dabei B. des tiefdunkelgrünen Na-Salzes. Ungel. mit W. ausgekocht. Vereinigte Na-Salzlsgg. mit konz. HCl übersättigt. Ziegelrotes Pulver, zers. sich von 220° ab unter Dunkelfärbung. L. in A. dunkelbraun, in Eg. rot, swl. in Bzl., CCl_4 und Chlf. Na-Salzlsg. färbt Wolle dunkelbraun, Färbung bei Einw. von Eg. etwas heller. Mit Natriumhydrosulfidflsg. hellgelbe Küpe, die auf Wolle und Baumwolle zieht, bei nachfolgender Oxydation mit Luft Fasern hellbraun. Mit rotem P und HJ (2,05) bei Eiskühlung heftige Rk., dann mit mehr HJ im Rohr in CO_2 -Atmosphäre 6-Stdn. auf 135° erhitzt. B. harziger M. neben PH_4J . Nach Dest. mit Dampf 4-Aminophenanthren isolierbar. — Beim Kochen der Dinitroverb. mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 B. von Phthalsäure. — 2-Oxy-3,4-dinitrophenanthrophenazin, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4$, bei 3-stdg. Kochen mit o- NH_2 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$, HCl in A. Hellbraune mkr. Krystalle, F. 251° unter Zers. — Monoxim, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_3$, bei 2-stdg. Kochen mit NH_4OH , HCl in A. Braune Krystalle, F. 211° unter lebhafter Zers. — Semicarbazon, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_5$, in sd. A. rotbraune Kryställchen schm. bei 270° noch nicht. — Diacetylderiv. des 2-Oxy-3,4-dinitrophenanthrenchinons, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_9\text{N}_2$, (VII.), beim Kochen von 2-Oxy-3,4-dinitrophenanthrenchinon in Bzl. mit Phenylhydrazin bis zur Beendigung der N-Entw., dann Kochen mit Essigsäureanhydrid. Braune M., beim Digerieren mit Eg. nahezu weiß. F. 232° unter Zers. — 2-Oxy-3,4-diaminophenanthrenchinon, aus 2-Oxy-3,4-dinitrophenanthrenchinon mit Sn und HCl entsteht zunächst das Sn-Doppelsalz des 2-Oxy-3,4-diaminohydrophenanthrenchinons, nach dem Zers. mit H_2S farblose Lsg. des Chlorhydrats; sie wird an der Luft durch Oxydation allmählich tiefdunkelrot. Beim Eindampfen tiefdunkelrotes fast schwarzes Pulver des Chlorhydrats. Mit NaNO_2 Diazotierung neben viel schwarzbraunen Oxydationsprod. Die Diazoniumlsg. gibt beim Erwärmen auf dem Wasserbade ein schwarzes Prod. (Dioxyaminophenanthrenchinon?) Bei nochmaliger Einw. von NaNO_2 auf dieses und Verkochen rotbraunes 2,2,4-Trioxyphenanthrenchinon, beginnende Zers. gegen 186°, schm. völlig bei 235°. — 2,3,4-Trioxyphenanthrophenazin, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_8$, daraus in sd. A. mit o-Phenylendiamin, HCl. Dunkelbraune mkr. Krystalle, F. 255—258° unter Zers. — Monosemicarbazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$, mit Semicarbazid, HCl in sd. A. in 4—5 Stdn. Braunrotes Pulver, zers. sich von 270° an allmählich. — 2-Oxydibromphenanthren-

chinon, $C_{14}H_6O_2Br_2$, aus 2-Oxyphenanthrenchinon im Rohr beim Erhitzen mit W. und Br auf 110° 5 Stdn. Prod. mit SO_2 gewaschen. Aus A. rotbraune Krystalle, F. 255° , nicht ganz rein, enthält etwas Tribromid. — 2-Nitro-9,9 dichlorphenanthron, (II.), $C_{14}H_6O_2Cl_2$, beim Kochen von 2-Nitrophenanthrenchinon in Bzl. mit PCl_5 . Klare Lsg., erstarrt kalt beim Reiben zu gelblichem Krystallbrei. Filtriert, mit wenig Bzl. gewaschen, aus Eg. gelbe Nadeln, manchmal Blättchen, F. 186° , ll. in Bzl., Chlf., CCl_4 , schwerer in k. Eg. u. A. — 2-Amino-10-oxyphenanthren, $C_{14}H_{11}ON$, aus II. mit Sn und HCl auf dem Wasserbade. Sn-Doppelsalz in h. W. mit H_2S zers. Beim Einengen weiße Flocken des Chlorhydrats. Beim Verreiben mit $NaHCO_3$ graue Flocken, aus A. F. 221° . — *N,O-Dibenzoylderiv.*, $C_{28}H_{18}O_2N$, mit Benzoylchlorid und NaOH. Aus A. Kryställchen, F. $225-226^\circ$. — *N,O-Diacetylderiv.*, $C_{18}H_{18}O_2N$, $+ \frac{1}{2}$ Mol. Eg. beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, rhomboederartige Krystalle, F. 182° . — 2-Nitro-10,10-dichlorphenanthron, (III.), $C_{14}H_7O_2Cl_2$, in der Bzl.-mutterlauge bei Darst. von (II.). Nach Eindampfen im Vakuum braune, schwierige M. auf Ton. Mit k. Eg. verrieben. Aus Eg. Nadeln, F. $162-163^\circ$, heller als das Isomere, etwas leichter l. als dieses. — 2-Amino-9-oxyphenanthren, (V.), $C_{14}H_{11}ON$, Darst. analog IV. Mkr. fast weiße Kryställchen, F. $194-195^\circ$ unter Zers., ll. in A., swl. in Lg. Chlf., CCl_4 , viel leichter l. in A. wie IV. — *Benzoylderiv.*, nach SCHOTTEN-BAUMANN, F. 160° unter Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1194-1211. 13/5. [9/3.]

BENARY.

W. Lee Lewis und C. S. Hamilton, 7-Chlor-7,12-Dihydro- γ -benzophenarsazin und einige seiner Derivate. $AsCl_3$ reagiert nicht mit *Diphenylmethan*, *Benzophenon* und seinem Oxim, *Diphenylsulfid*. Dagegen setzt es sich mit *Phenyl- α -naphthylamin* zum 7-Chlor-7,12-dihydro- γ -benzophenarsazin um, dessen hypothetische Stammsubstanz die nebenstehende Formel hat. Dieses Chlorid weist die Fähigkeit auf, sein Cl gegen Alkoxy-Gruppen auszutauschen. Die so entstehenden Verbb. sind l. in CCl_4 , Eg. und Aceton. Beim Lösen in einem andern Alkohol als demjenigen, der dem betreffenden Alkoxy entspricht, findet ein partieller Austausch der Radikale statt.

Experimentelles. 7-Chlor-7,12-dihydro- γ -benzophenarsazin krystallisiert aus Xylol in feinen, kanariengelben Nadeln vom F. 219° , unl. in W. und wird von 6-n. NaOH nicht angegriffen. Es reizt die Schleimhäute. — 7-Methoxy-7,12-dihydro- γ -benzophenarsazin, aus Xylol Krystalle vom F. 209° , wird von 10%ig. NaOH zers. — 7-Äthoxy-7,12-dihydro- γ -benzophenarsazin, aus A. schwachgelbliche Krystalle von F. 165° , wird ebenfalls von 10%ig. NaOH zers. — 7-n-Propoxy-7,12-dihydro- γ -phenarsazin, mattgelbe Krystalle vom F. 152° . — 7-n-Butoxy-7,12-dihydro- γ -benzophenarsazin erweicht von 120° an, ist aber bei 260° noch nicht vollständig geschmolzen. — 7-Phenoxy-7,12-dihydro- γ -benzophenarsazin, feine, gelbe Nadeln vom F. 179° . — 7-Benzoyloxy-7,12-dihydro- γ -benzophenarsazin; F. 154° . — γ -Benzophenazarsinsäure (I), entsteht aus 7-Chlor-



7,12-Dihydro- γ -benzophenarsazin durch Oxydation mit 3%ig. H_2O_2 in sd. Eg.-Lsg. Die aus Eg. umgelöste Säure bildet Nadeln, die nicht unter 260° schm. In den gebräuchlichen organischen Lösungsm. ist sie unl. Beim Erhitzen auf 150° verliert sie 1 Mol. W. indem die Gruppe $\text{As}(\text{OH})_2$ in $\text{As}(\text{OOH})_2$ übergeht. Das N-Salz krystallisiert in ziemlich hygroskopischen Nadeln, l. in W., A. und Aceton. — 7,12-Dihydro- γ -benzophenarsazin-7-oxyd, wird durch Behandlung einer Xylol-Lsg. des Chlorids mit einer ammoniakal. AgO -Lsg. bereitet. Das hellgelbe Prod. schm. nicht unter 250° , ist l. in Eg., unl. in Bzl, Xylol und CCl_4 . — 7-Brom-7,12-dihydro- γ -benzophenarsazin, aus Xylol dunkelgelbe Nadeln vom F. 227° , l. in Bzl.,

F. 233—234°, $[\alpha]_D = -3,2^\circ$. Daraus 2 Goldsalze isoliert: 1. W.-freies Salz, F. 210° (1,75% Krystallwasser). 2. W.-freies Salz, F. 220° (0,68% Krystallwasser). Aus 1. ein *Hydroekgonidinchlorhydrat* erhalten, F. 233°, $[\alpha]_D = -2,30^\circ$; aus 2 *Hydroekgonidinchlorhydrat*, F. 233°, $[\alpha]_D = -1,24^\circ$. — *Anhydroekgoninchlorhydrat* gibt zwei *Quecksilberdoppelsalze* 1. $C_9H_{11}O_2NHCl + HgCl_2$, F. 165°; 2. $C_9H_{11}O_2NHCl + 3HgCl_2$, F. 138—140°. — *Anhydroekgoninhydrobromidbromhydrat*, aus salzsaurem *Anhydroekgonin* und Bromwasserstoff-Eg., F. 250°; $[\alpha]_D = +41,5^\circ$. *Goldsalz* daraus $C_9H_{11}BrO_2N \cdot HAuCl_4$, F. 148—150°. — *Anhydroekgoninhydrobromidbromhydrat* mit Zn und H_2SO_4 nach GADAMER reduziert zu *Hydroekgonidin*, F. 233°, $[\alpha]_D = +3,6^\circ$. Daraus das *Chloroaurat* erhalten $C_9H_{11}O_2NAuCl_4$, F. 210°. Aus dem Goldsalz wurde das Chlorhydrat wiedergewonnen, F. 233—234°, $[\alpha]_D = +2,78^\circ$, bezw. $[\alpha]_D = +2,17^\circ$.

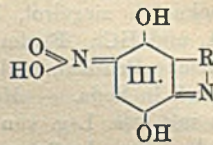
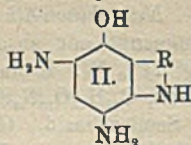
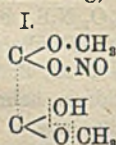
Die *Hydroekgonidinäthylesterchloroaurate* wurden durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in die alkoh. Lsgg. der Chlorhydrate der zerlegten Goldsalze erhalten und zwar I. 1. aus dem Goldsalz, F. 210°, nach WILLSTÄTTER, feine Blättchen, F. 173 bis 174°; 2. aus dem Goldsalz, F. 230°, nach WILLSTÄTTER, feine Nadeln, F. 122 bis 123°; $[\alpha]_D = +2,97^\circ$. II. 1. aus dem Goldsalz, F. 210°, nach PAAL, Blättchen, F. 173—174°; $[\alpha]_D = +3,93^\circ$; 2. aus dem Goldsalz, F. 220°, nach PAAL, Nadeln, F. 123°, $[\alpha]_D = +3,28^\circ$. III. aus dem *Hydroekgonidinchlorhydrat* nach GADAMER Blättchen, F. 173—174°, $[\alpha]_D = +5,1^\circ$. — *Hydroekgonidinäthylester*, Kp.₁₈ 132 bis 134°; $[\alpha]_D = +6,7^\circ$. *Chloroaurat* daraus F. 164—168°. (Arch. der Pharm. 259. 227—40. 9/12. 1921. Marburg, Pharm. Inst.)

BACHSTEZ.

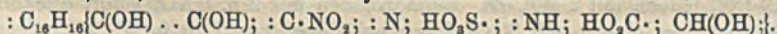
Hermann Leuchs und Kurt Fricker, *Über die Umwandlung der Chinone aus Brucinsulfosäure. I. (Über Strychnosalkaloide. XXXII.)* (XXXI. vgl. H. LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 724; C. 1922. I. 973.) Bei der Rk. von Brucin mit k. HNO_3 ist wenig wahrscheinlich, daß die beiden OCH_3 -Gruppen zuerst verseift werden und das entstehende Hydrochinon in das Chinon übergeht, da die Rk. beim Disapomethylbrucin (LEUCHS, ANDERSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2138; C. 1911. II. 963) viel schwerer erfolgt, vielmehr ist die B. des Chinons über eine Art Chinitrol (I.) ohne Hydrochinon als Zwischenstufe anzunehmen, indem 1 Mol. CH_2OH ohne Abspaltung von Methylnitrit abgegeben wird und ein zweites Mol. durch Verseifung entsteht: $O : N \cdot O \cdot C \cdot OCH_3 \rightarrow O : N \cdot O \cdot C \cdot OH$. Dafür

spricht die Isolierung eines solchen Prod. bei der Brucinsulfosäure I (LEUCHS, GEIGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3072; C. 1909. II. 1470.) bei Einw. von HNO_3 ohne Waschen mit W., da diese sofort Abspaltung von HNO_2 und B. von Chinon bewirkt. Ein ähnliches, allerdings amorphes Prod. $C_{21}H_{29}O_4N_2 + HNO_3$ war früher (LEUCHS, ANDERSON, l. c.) aus der roten Brucin- HNO_3 -Lsg. mit Dicarbonat erhalten worden. — Das Hydrochinon aus dem roten Chinon aus Brucinsulfosäure I mit SO_2 gab ein Diacetylderiv. Die Rk. auf die CO-Gruppe des Chinons gelang durch Darst. eines *Monosemicarbazons*, $C_{21}H_{29}O_4N_2S$. Dieses wird von Sn und HCl zu $C_{21}H_{29}O_4N_2S$, HCl reduziert, in dem die ursprüngliche Chinon- in die Aminophenolgruppe verwandelt ist. Die Zus. der als Nebenprod. des Chinons erhaltenen Nitroverb. gemäß $C_{21}H_{29}O_4N_2S$ trifft nicht zu, vielmehr ist sie um 2H ärmer. Dies geht daraus hervor, daß sie auch aus dem Chinon mit HNO_3 entsteht, wo nur Nitrierung außer Anlagerung von W. möglich ist. Diese Anlagerung scheint die CO-N-Gruppe der Brucin- und Brucinchinonsulfosäure zu $\cdot CO_2H \mid NH$: aufzuspalten, denn die Nitroverb. enthält nach seiner Überführbarkeit in einen Monoester ein Carboxyl. Da die Nitroverb. noch als Chinon reagiert, kommt Sprengung an der Chinogruppe nicht in Betracht. Sie gab ein gelbes Semicarbazon und ein Monoxim, das von HNO_3 nicht wie das Oxim des Methylkakothelins (LEUCHS, HINTZE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2214; C. 1920. I. 125.) zu einem

Dinitrophenol oxydiert, sondern zum Nitrochinon zurückverwandelt wurde. Auch das Oxim bildet einen Monoäthylester. In ihm ist die Estergruppe nicht sehr reaktionsfähig, denn sie gab mit NH_3 so wenig ein Amid wie vorher das Carboxyl



mit der NH-Gruppe ein inneres Anhydrid. Beim Erhitzen mit $\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ auf 100° tauschte sie nur C_2H_5 gegen CH_3 aus, dabei wurde der aromatische Kern durch Umwandlung der Chinonoxim- oder Nitrosophenolgruppe in ein Chinonoximin oder Nitrosamin verändert. Das Nitrochinonoxim gab bei Red. das Diaminophenolsalz, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}$, HCl (II.). Das Nitrochinon selbst ging bei der Red. in ein Aminhydrochinon, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}$ über. Es wurde als Hydrochlorid durch Fällen mit A. isoliert, wobei noch eine Veresterung der Carboxylgruppe unter B. des Salzes $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}$, HCl eintrat. Die Einw. von wss. SO_2 beschränkte sich auf die Chinongruppe unter B. fast schwarzer Krystalle der Zus $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{S}$; bei Red. in k. HCl enthielten sie häufig bis zu 1. Mol. HCl. Trotz der tiefen Farbe liegt ein Hydrochinon vor, das leicht zum Chinon rückoxydierbar ist. Beim Acetylieren entstand ein gelbes Triacetylderiv. $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{13}\text{N}_2\text{S}$. Mit der Festlegung der OH- und NH-H-Atome verschwand also die dunkle Farbe, auch bei Einw. von A. und HCl kehrte sie nicht wieder. Dabei erfolgte Veresterung des Carboxyls und Abspaltung von 2 Acetylen unter B. der braungelben Verb. $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{O}_{11}\text{N}_2\text{S}$. Da Ablösung der Acetylene von den Hydroxylen anzunehmen ist, läßt der Austausch des NH-Wasserstoffs gegen Acetyl die dunkle Farbe verschwinden, so daß die Beweglichkeit dieses H die Ursache der tiefen Farbe ist. Da auch die Nitrogruppe für ihr Auftreten nötig ist, wird eine chinoider Umlagerung, etwa nach (III.) angenommen, worin die Hydroxyle noch irgendwie auxochrom wirken. Das Vorliegen einer Isonitrogruppe ergibt sich aus der violetten Farbe in alkal. Lsg. Außerdem entstand bei der Veresterung mit A. und HCl nicht nur ein Mono-, sondern auch ein Diäthylester, für dessen B. kaum eine andere als eine solche Isonitrogruppe in Betracht kommt. (Vgl. ähnliches beim Kakothelin, LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 730; l. c.) Die Formel des Hydrochinons ist aufzulösen nach



Daß die Diester im Gegensatz zu den Monoestern in alkal. Lsg. nur langsam in gelbe Oxydationsprodd. übergehen, spricht gleichfalls für Eintritt des zweiten Alkyls unter Beteiligung der Nitrogruppe und der anderen Substituenten des aromatischen Kerns.

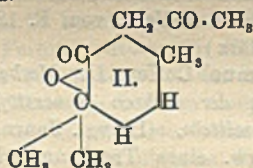
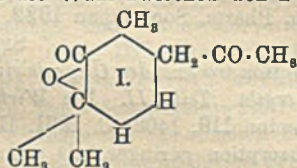
Prod. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_9\text{N}_2\text{S}$, aus Bruscinsulfosäure (I.) mit 5-n. HNO_3 bei 0° ; flache glänzende gelbrote Nadeln oder Tafeln, ohne Waschen auf Ton an der Luft getrocknet. Mit W. sofort B. von rotem Chinon. — *Semicarbazon* $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$, aus dem Chinon $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}$, bei 1-stdg. Erhitzen mit Semicarbazid, HCl in W. Hellbraune Nadeln, aus h. W. — *Aminophenol*, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}$, aus dem Semicarbazon in 12-n. HCl bei 60° mit Sn. Aus der entzünnten Lsg. beim Einengen feine, farblose Nadeln des *Chlorhydrats*, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}$, HCl, wl. in k. W., wird darin rotviolett. Freie Base durch Erwärmen mit Na Acetatlg. auf 50° , kurze Nadeln. *Red.* des Chinons $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}$ mit amalgamiertem Zn nach CLEMENSEN gab nur das Hydrochinon. — *Diäcetylderiv.*, $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_9\text{N}_2\text{S}$, des Hydrochinons $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$, bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Nadeln, mit wenig A. gewaschen, aus Eg, ll. in W. — *Nitrochinon*, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{S}$, aus Bruscinsulfosäure (I.) oder dem Chinon bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen mit 5-n. HNO_3 im Wasserbade.

Nd. orangefarbener Prismen eines Hydrats ($2 \cdot H_2O$) (früher mit k. Säure gelbe, glänzende Nadeln, LEUCHS u. GEIGER, l. c.). Beim Umlösen der Prismen aus h. W. Umwandlung in die Nadeln, diese gingen mit 5% HNO_3 in die Prismen über. Getrocknet h. ziegelrot, k. orange. — *Nitrochinon-äthylester*, $C_{23}H_{25}O_{10}N_3S$, bei 0° mit A. und HCl. Fl. im Vakuum eingeengt mit absol. A. versetzt. Dunkelgelbe domatische Prismen, verloren bei 100° 11% W. Kaum l. in h. absol. A., ll. in h. W., auch in Soda. — *Monosemicarbazon*, $C_{23}H_{25}O_{10}N_3S$, aus Nitrochinon beim Erhitzen mit wss. Lsg. von salzsaurem Semicarbazid. Gelbe Blättchen, aus h. Lsg. in Soda beim Ansäuern. Bei 100° 9,3% Verlust. In h. W. swl. — *Monoxim*, $C_{21}H_{23}O_{10}N_4S$, bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin. Feine gelbe Nadeln, bei 100° 7,1% Verlust. Swl. in h. W. Mit SO_2 keine Farbrk. Mit w. n.- HNO_3 B. von Nitrochinon. — *Nitrochinonoxim-äthylester*, $C_{23}H_{25}O_{10}N_4S$, Aufschlammung von Oxim in A. mit HCl gesättigt, dann $\frac{1}{2}$ Std. gekocht. Im Vakuum eingedampft mit A. versetzt. Dunkelgelbe, lange, rechtwinklige Prismen, enthielten gut gewaschen noch bis $\frac{2}{3}$ Mol. HCl. Aus 50% ig. A. hellgelbe, Cl-freie Nadeln, fast unl. in Eg. u. absol. A. — *Nitrochinonoxim-imin methylester*, $C_{22}H_{25}O_9N_5S$, aus der vorigen Verb. mit CH_3OH-NH_2 und NH_4Cl bei $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° . Lsg. eingedunstet, aus w. dunkelgelbe Nadeln. Bei 100° 5% und 5,45% Verlust. Kaum l. in CH_3OH , ll. in NH_3 . Mit k. Lauge wenig, mit h. reichlich NH_2 -Entw. — *Diaminophenol*, als *Chlorhydrat*, $C_{21}H_{25}O_9N_4S$, HCl aus Nitrochinonoxim in 12-n. HCl mit Sn bei 60° . Entzinnte Lsg. im Vakuum eingedampft. Rückstand in 5-n. HCl mit A. fast farblose schiefe Prismen oder Tafeln, in k. W. sl., kaum in A. — *Aminohydrochinon*, als *Chlorhydrat*, $C_{23}H_{25}O_9N_3S$, HCl, aus Nitrohydrochinon in 12-n. HCl erst bei ca. 25° , dann 60° . Glänzende Blättchen eines Sn-Doppelsalzes. Entzinnt, im Vakuum eingedampft, mit A. versetzt. Längliche sechseckige Tafeln. Bei 100° 7,54% Verlust, nicht von HCl. Lufttrocken mit $2H_2O$. Sl. in W., kaum in absol. A., mehr in CH_3OH . Red. ammoniakalische Ag-Lsg. — *Nitrohydrochinon*, $C_{21}H_{23}O_{10}N_3S$, beim Erhitzen von Nitrochinon mit wss. SO_2 im Rohr $2\frac{1}{2}$ Std. auf 90° oder Einleiten von SO_2 in die sd. Lsg. Rechtwinklige, dunkelviolette Prismen, lufttrocken mit $1H_2O$, kaum l. in h. W., ll. in 12-n. HCl mit brauner Farbe. In Laugen zuerst tiefblau l., in NH_3 violett. Bei Darst. in 5-n. HCl und Einleiten von SO_2 bei 0° , Waschen mit Aceton. HCl-haltiges *Prod.*, $C_{21}H_{23}O_{10}N_3S$, HCl. Beim Füllen mit W. aus salzsaurer Lsg. fast Cl-frei, jedoch mit 2 Mol. W. Beim Kochen mit 2-n. HNO_3 sofort Rückbildung von Nitrochinon, ebenso mit $FeCl_3$ -Lsg.; bei Einw. von Luft in sd. W. langsamere Bk. Lsg. in wss. NH_3 wird durch Luft bald grün und gelb; beim Ansäuern nach 3 Stdn. Nitrochinon. — *Nitrohydrochinon-äthylester*, $C_{23}H_{27}O_{10}N_3S$, aus Hydrochinon in A. und HCl bei kurzem Kochen. Nach Einleiten von etwas SO_2 im Vakuum eingeengt und mit A. verd. Violette Blättchen oder schwarzviolette prismatische Säulen, mit A. gewaschen, 16,14% Verlust bei 100° . Wl. in k. W., kaum l. in A., l. in NH_3 zunächst violett, an der Luft schnell Gelbfärbung der Lsg., wie auch der alkal. — *Nitrohydrochinon-diäthylester*, $C_{25}H_{29}O_{10}N_3S$, beim 1-stdg. Kochen mit bei 0° halbgesättigter absol.-alkoh. HCl. Im Vakuum eingeengt mit absol. A. gefällt. Schwarzviolette, rechtwinklige oder domatische, prismatische Säulen oder Büschel spitziger Blättchen. In W. und A. kaum l. Violette alkal. Lsg. an der Luft lange beständig. — *Triacetyl-nitrohydrochinon*, $C_{27}H_{19}O_{13}N_3S$, bei 1-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschm. Na-Acetat. Gelbe, rhombische Blättchen oder vierseitige Säulen. Verlust bei 100° 5,5%. In Eg. und A. wl., ziemlich ll. in 50% ig. Eg. und h. W. KOH löst violett. Die Lsg. wird an der Luft langsam gelb. NH_3 löst rotgelb, mit Säure gelbe Gallerte, vermutlich N-Monacetyl-deriv. — *N-Monacetylnitrohydrochinon*, $C_{25}H_{29}O_{11}N_3S$, aus Triacetylderiv. mit HCl in absol. A. bis zur Lsg. Im Vakuum eingeengt mit absol. A. verd. braungelbe,

vier- bis sechseitige Blättchen. Verlust bei 100° 14,52% und 14,45%; nur 0,5% nach Krystallisation aus Eg. und wenig W. Kaum l. in absol. A. und Eg., ll. in 50%ig. Eg. und wss. A. Mit Lauge Violettfärbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1244—54. 13/5. [18/3.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

Ed. Richter, *Auswertung des Höhen Sonnenlichts in spektralanalytischer und mikroskopischer Hinsicht*. Beschreibung verschiedener Spektren (Hämoglobin, CO-Hämoglobin, Jodtinktur, Erythrosin, FeCl₃, KMnO₄, CrO₃, Chlorophyll) im Hg Licht. (Dtsch. Med. Wchschr. 48. 348. 17/3. Hamburg.) BORINSKI.

Paul Horrmann und Friedrich Bischof, *Beiträge zur Kenntnis des Pikrotoxins*. 12. Über das Pikrotinketon, C₁₄H₁₆O₃. (11. vgl. HORRMANN u. BEHSCHNIDT, Arch. der Pharm. 259. 81; C. 1922. I. 198.) Vf. haben das bei der Reduktion von α-Pikrotinsäure entstehende Keton C₁₄H₁₆O₃ einer eingehenden Unters. unterzogen. Bei dem Abbau des Ketons mit alkoh. KOH nach ANGELICO (Gazz. chim. ital. 40. I. 396; C. 1900. I. 2119) wurde neben dem Körper C₁₃H₁₄O₃ Essigsäure als zweites Spaltungsprod. festgestellt. Durch diesen Reaktionsverlauf ist der Beweis erbracht, daß die Carbonylgruppe in dem Keton C₁₄H₁₆O₃ an ein Methyl gebunden ist. Für die Konst. des Ketons sind 5 verschiedene Formeln möglich, je nach der Stellung des bei der Rk. abgespaltenen Acetylrestes im Molekül des Dymethyldimethylphtalids. Die von den Vf. angestellten Rkk. geben bis zu einem gewissen Grade einen Anhalt über die Stellung des Substituenten CH₃CO, sie beweisen, daß im Pikrotinketon die Gruppierung CH₃COCH₃ vorhanden ist; für das Keton bleibt demnach die Wahl zwischen den Formeln I. und II.



Keine von diesen läßt sich aber aus den von ANGELICO für das Pikrotin und das Pikrotoxin aufgestellten Konstitutionsformeln ableiten, so daß für die Bitterstoffe andere Formeln aufzustellen sind.

Die Ausbeute an *Pikrotinketon*, C₁₄H₁₆O₃, war roh 28,8%, rein 21% des in Arbeit genommenen Pikrotoxins. Die Reinigung des Ketons wurde über das *Oxim*, aus A. F. 212° vorgenommen; das reine Keton, Kp.₃ 190°, krystallisiert nach längerem Stehen bei niederer Temp. *Semicarbazon*, C₁₅H₁₈O₃N₂, aus A., derbe Prismen, F. und Zers. 216°. Pikrotinketon wird durch Kochen mit konz. methylalkoh. KOH am Rückflußkühler gespalten. Mit Wasserdampf geht der Körper C₁₃H₁₄O₃ über, F. 77°—78° aus A.; im Rückstand Essigsäure mit Hilfe des Silber-salzes identifiziert. Durch Einw. von GRIGNARDs Reagens auf das Pikrotinketon erhält man den zugehörigen *tertiären Alkohol*, C₁₅H₂₀O₃, gelbe, zähe M.; Zers. 191° (2 mm). Durch Kochen mit wasserfreier Oxalsäure wird der *ungesätt. Körper* C₁₅H₁₈O₂ erhalten. *Isonitrosopikrotinketon*, C₁₁H₁₁O₂·C(NO)H₂COCH₃, aus Pikrotinketon und Amylnitrit F. 215°; ll. in A., CH₃OH, Aceton, Essigester, Chlf., l. in Bzl. und Ae., unl. in W. und PAE. Daraus: *Semicarbazon* C₁₅H₁₈O₄N₂, F. 249°, *Phenylhydrason*, C₂₀H₂₁O₄N₃, F. 220° (aus A.); aus Bzl. mit einem Molekül Krystallbenzol. *Oxim*, C₁₄H₁₆O₄N₂, F. 192° (aus A.). *Benzoylderivat*, C₂₁H₁₉O₅N, F. 178° bis 182° (aus A.). Darst. des *Diketons* aus dem Isonitrosopikrotinketon gelang nicht. Oxydation des Isonitrosopikrotinketons mit ammoniakalischer Silberlsg. und mit HNO₃ führte zu einer nicht krystallisierbaren Säure, deren *Ag-Salz*, C₁₁H₁₁O₃·COOAg, analysiert wurde. Aus dem Körper C₁₃H₁₄O₃ wurde ebenfalls durch Oxydation mit HNO₃ (D. 1,32) die *Säure* C₁₁H₁₁O₂·COOH, krystallisiert aus W. F. 221°, gewonnen. Einw. von Natriumhypobromit auf Pikrotinketon liefert α-Brom-

pikrotinketon, $C_{14}H_{18}O_3Br$, aus A. derbe Nadeln, F. 145°. *Osazon*, $C_{24}H_{36}O_3N_4$, daraus, aus A., F. und Zers. 204°. (Arch. der Pharm. 259. 165—76. 9/12. 1921. Kiel, Pharm. Inst.)

RACHSTEZ.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

H. Yanagisawa und N. Takashima, *Zur Kenntnis des japanischen Vogelleims*. II. (I. vgl. YANAGISAWA, Journ. Pharm. Soc. Japan 1921. Nr. 470. 1; C. 1921. III. 550.) Die Trennung der Bestandteile erfolgt in folgendem Verf.: Man verseift mit alkoh. KOH, verd. zunächst mit verd. A., wobei *Kautschuk* ausfällt, dann weiter mit W., wobei sich *Trochol*, $C_{28}H_{44}O_2 + \frac{1}{2}C_6H_6O + \frac{1}{2}H_2O$, gemengt mit wenig *Phyosterin*, abscheidet. Das alkal. Filtrat läßt auf Zusatz von $CaCl_2$ Ca-Seife ausfallen, die nach Trocknen mit Ä. extrahiert wird; in dem Extrakt (ca. 6% der Seife) wurden *Ölsäure*, eine *halbsl. Säure* unbekannter Natur, *Resene*, Trochol und eine *phyosterinartige Substanz* (weiße Nadeln, F. 145—155°, l. in den meisten organischen Lösungsm., gibt LIEBERMANNsche und HESSEsche Rk., 2 Acetate, Nadeln vom F. 190° bezw. 155—158°) nachgewiesen. Die aus dem in Ä. ungel. Teil abgeschiedenen Säuren werden mit HCl u. A. verestert. Es fand sich hauptsächlich der Ester der *Palmitinsäure*, wenig von dem der *Cerotinsäure*. Bei Waschen des Robesters mit Na_2CO_3 -Lsg. geht in diese eine Substanz, die sich beim Ansäuern in Flocken abscheidet, *Trochosäure*, $C_{31}H_{50}O_5$, amorph, F. 225°, gibt mit Essigsäureanhydrid eine Verb. vom F. 185—190°. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1922. Nr. 481. 2—3. März)

SPIEGEL.

Samuel Coffey, *Der Mechanismus der Oxydation trocknender Öle, wie eine Untersuchung der wahren Sauerstoffabsorption sie ergibt. Teil III. Die Wirkung von Trockenmitteln*. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1408; C. 1921. III. 1473.) Bei Ggw. eines Trockenmittels ist die O-Absorption geringer, als wenn das Öl allein verwandt wird. Wahrscheinlich nimmt α -Linolensäure bei Ggw. von Bleioxyd genau 6 Atome O auf. H_2O_2 wurde auch nicht in Spuren gefunden. (Journ. Chem. Soc. London 121. 17—23. Jan. 1922. [27/10. 1921.] Leiden, Univ.) SONN.

Marcel Miranda, *Extraktion und Eigenschaften des schwefelwasserstoffhaltigen Körpers in den Körnern gewisser Papilionaceen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1142. 1202; C. 1921. III. 566. 1922. I. 297.) Die Samen von *Lathyrus sativus* werden grob gemahlen, mit Ae., dann mit 96%ig. A. extrahiert, darauf mehrere Stdn. mit dest. W. maceriert. Die wss. Filtrate geben mit neutralem Pb -Acetat einen reichen Proteinnd. Die Fil. geben nach dem Ansäuern mit HCl oder im Brutschrank H_2S -Entw. Durch Konz $(NH_4)_2SO_4$, A. oder durch Erwärmen auf 55° erhält man einen reichlichen weißen, amorphen Nd., der beim Kochen mit gewöhnlichem, noch besser aber mit angesäuertem W. reichlich H_2S entwickelt. Die Substanz gibt positive MILLONsche, Xanthoprotein-, Biuret-, Furfurol- und Glyoxalrk. Auch nachdem die H_2S -Entw. aufgehört hat, gibt die Substanz mit Na-Plumbit positive S Rk. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 252—53. 25/7.* 1921.) SCHMIDT.

E. Comanducci und A. Tommasini, *Das Öl und Mehl aus Pfeffersamen*. Das durch Extraktion mit Ä. in einer Ausbeute von 25,7% erhaltene Öl hat einen süßlich brennenden Geschmack u. gelbe Farbe mit grünlichem Schimmer. D_{20}^{20} 0,9216, Brechungsindex bei 16° 1,4735, E_{12}^1 11,28, $VZ_{184,6}$ 173,32, REICHERT-MEISSLEsche Zahl 17,3, Acetylierungszahl 39,96, relative J-Zahl 129,0, absol. J-Zahl 141,3; feste Fettsäuren 68%, fl. Fettsäuren 32%, F. der festen Fettsäuren 40—43%, HEHNERSche Zahl 5,44%, Oxyssäuren 1,64%, Glycerin 7,49%, Unverseifbares 2,74%, Cholesterin 2,13%. — Das Öl ist unl. in A. und gibt bei den Rkk. von HEINDEBREISCH, HAUCHCORNE, BECHT, BAUDOIN, BRULLÉ, TORTELLI u.

BELLIER braune bis rotbraune Farbentöne. — Das Mehl verliert bei 105° 9,96% W. und enthält 3,238% Proteine, 0,74% reduzierende Zucker, 0,55% Saccharose, 0,98% Dextrine, 34,98% Gerüststoffe, 4,8% Asche und 0,39% P₂O₅. (Boll. Chim. Farm. 61. 199—200. 30/3.) OHLE.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

H. Colin und A. Chaudun, *Über das Wirkungsgesetz der Sucrase: Geschwindigkeit der Hydrolyse mit Reaktion des Substrats*. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse nimmt zuerst mit der Acidität zu, sinkt dann ab. Die M. des Zuckers, die Sucrase zu binden vermag, steht im umgekehrten Verhältnis zur Acidität. Durch Zusatz von Säure vermindert man also die Menge des aktiven hydrolysierenden Ferments. Die scheinbare Inaktivierung eines Teiles der Diastase erklären Vf. mit der Annahme eines rein physikalischen Zucker-Enzymkomplexes, dessen quantitatives Verhältnis eine Funktion der Rk. ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 218 bis 220. 23/1.) LEWIN.

Carl Neuberg, *Enzymatische Spaltung und Vercinigung von Kohlenstoffketten*. Nach einer Einleitung über die Wrkg. der Hydrolasen und Zymasen berichtet Vf. über eigene und seiner Schüler Arbeiten, über die schon referiert wurde. (Wchschr. f. Brauerei 39. 103—5. 6/5. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Biochemie.) RAM.

Georges Poma, *Einfluß des Salzgehaltes des Wassers auf die Keimung und das Wachstum der Strandpflanzen*. Unters. der Wrkg. von brackigem W. auf die Entw. der Samen einer größeren Anzahl von Strandpflanzen durch Beobachtung der Keimungs- und Wachstumsverhältnisse derselben in Mischungen von See- und Süßwasser, deren DD. genau bestimmt wurden. Ferner wurden für *Glyceria maritima* und *Salicornia herbacea*, welche in den 5 verwendeten Lösungsgemischen, von reinem Quellwasser bis zum reinem Seewasser keimten und einiger anderer Pflanzen die osmotischen Drucke mit Hilfe der Herst. isotonischer KNO₃-Lsgg. bestimmt. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Unterss. sind folgende: Zwischen dem Keimungsvermögen der Samen und den osmotischen Drucken der Lsgg. bestehen die Beziehungen, daß die Steigerung des letzteren die Keimungsdauer verlängert und die Anzahl der keimenden Samen vermindert, und daß die Samen bei einem bestimmten osmotischen Drucke, der für die einzelnen Samen verschieden groß ist, das Keimungsvermögen während der Einw. dieses Druckes verlieren. Für das Wachstum der einzelnen Samen besteht ein individuelles Optimum des Druckes. Die für die Keimung günstigste Konz. der Lsg. ist nicht zugleich für die weitere Entw. der Pflanzen die vorteilhafteste. Die Pflanzen besitzen ein sehr gutes Anpassungsvermögen an den osmotischen Druck des Mittels. Das Keimungsvermögen wird nicht durch sehr starke Drucke (44 Atmosphären, Druck des bis zur Hälfte eingedampften Seewassers bei Lille) vernichtet. Führt man nach mehrtägigem Aufenthalt in einem solchen Medium die Samen in Quellwasser über, so zeigen sie eine vermehrte Keimungs- und Wachstumsenergie.

In einem Nachtrag teilt Vf. eine sehr einfache zwischen den DD. von Mischungen von Meereswasser und dest. W. und den osmotischen Drucken dieser Lsgg. bestehende Beziehung mit:

	Osmotischer Druck	D ₁
Meereswasser	22,13	1,023
$\frac{3}{4}$ „ $\frac{1}{4}$ dest. W.	16,44	1,017
$\frac{1}{2}$ „ $\frac{1}{2}$ „ „	11,02	1,011
$\frac{1}{4}$ „ $\frac{3}{4}$ „ „	6,04	1,006

D. h. für W.-Mischungen, welche $\frac{3}{4}$ Meereswasser oder weniger enthalten, zeigen die Tausendstel der gefundenen DD. die Drucke der Mischung an. Bei Lsgg., welche mehr Meereswasser als die Hälfte enthalten, ist diese Beziehung nur

bis auf eine 1. Atmosphäre übereinstimmend. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 8. 81—98. 4/2.* Anvers.)
BERJU.

O. Munerati, *Beobachtungen über die Empfänglichkeit des Getreides für Brandsporen*. Die Ggw. der Tilletiasporen auf dem Getreide genügt nicht zur Brandinfektion, letztere ist vielmehr abhängig von der Entw. des Keimungsprozesses. Je schneller dieser abläuft, desto leichter entgeht die Pflanze dem parasitären Befall. (Atti R. Acad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 125—29. 5/2.)
LEWIN.

A. Binz und H. Bausch, *Versuch einer Chemotherapie des Gerstenbrandes*. Vf. haben versucht, an Sporen von gedecktem *Gerstenbrand* (*Ustilago hordei*) den *chemotherapeutischen Index* zu bestimmen (vgl. RIEHM, Mitteilungen aus der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft 21. 139). Die Dosis curativa wurde durch Behandeln der Sporen mit Beizlg. und Kontrolle der Keimfähigkeit bestimmt. Die Ermittlung der Konz., welche die Keimfähigkeit nicht infizierter Gerstenkörner beeinträchtigt, ergibt die Dosis toxica. *Atoxyl*, *Salvarsan*, *Neosalvarsan*, *arsenige Säure*, *3 Amino-4 oxyphenylarsinoxyd*, *4-Aminophenylarsinoxyd* und eine Substanz A versagten. Günstige Indices haben *Uspulin* und *Formolin*, besseren Substanz B und hervorragende Wrkg. Substanz C, für die $c/t = 1/40$ ist. Über die Zus. der Verbb. A, B und C kann erst später Mitteilung gemacht werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 241—43. 23/5. [17/4.] Berlin, Chem. Inst.; Inst. d. Landwirtschaftl. Hochsch.)
JUNG.

Pierre Dangeard, *Über die Entwicklung der Aleuronkörper des Ricinus während der Keimung*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 857; C. 1922. I. 876.) Die Entw. des Vacuolensystems in den Randzellen und tiefer gelegenen Zellen ist gleichartig, doch bilden sich in diesen infolge der großen Dimensionen der Aleuronkörper nicht die mit feinem Netzwerk durchzogenen Vacuome wie in jenen. (Vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 319; C. 1922. I. 1112.) (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1401—3. 19/12.* 1921.)
ARON.

Fr. Rambousek, *Rübenschädlinge und -krankheiten im Jahre 1921. 1. Über den Rübenzünsler (Phlyctenodendro sticticalis L.)*. (Vgl. Vf. Ztschr. f. Zuckerind. d. öechoslovak. Rep. 46. 71; C. 1922. I. 484.) Nach kurzen geschichtlichen Bemerkungen wird das hierüber vorliegende Schrifttum erörtert. (Listy Cukrovarnické 1921 22. 224; Ztschr. f. Zuckerind. d. öechoslovak. Rep. 46. 357—61. 4/5. Prag, Vers.-Stat. f. Zuckerind.)
RÜHLE.

A. Maige, *Einfluß der Temperatur auf die Stärkebildung in den Pflanzenzellen*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 179; C. 1921. III. 1505.) Durch mkr. Verfolgung der B. von Stärke bei 30° und 41° konnte festgestellt werden, daß der Einfluß der erhöhten Temp. sich sowohl quantitativ (verminderte Zahl und Größe von durch J färbbaren Körnchen) wie qualitativ (verminderte Kondensationsfähigkeit der „amylogenen Elemente“) äußert. (C. r. soc. de biologie 86. 685—86. 25/3. [13/3.*] Lille.)
SPIEGEL.

W. Palladin und Helene Popoff, *Über die Entstehung der Amylase und Maltase in den Pflanzen*. Vf. untersuchten vor allem, ob Diastase bei der Autolyse der Protoplasten entsteht. Ein Mazerat von Blättern wurde der Autolyse unterworfen, dann erst wurde auf Diastase geprüft. Es fand sich, daß nach Autolyse bis zu 23 Tagen noch aktive, mit den Protoplasten verbundene Diastase vorhanden ist. Junge Blätter enthalten am meisten gebundene Diastase; tote abgefallene Blätter sind frei davon. Kochen nach der Autolyse tötet die gebundene Diastase. Welcher Art die Bindung der Diastase an den Protoplasten ist, läßt sich noch nicht sagen. Vf. fanden, daß während der Autolyse Diastase in Lsg. geht. (Biochem. Ztschr. 128. 487—94. 28/3. 1922. [31/12. 1921.] Russ. Akad. d. Wissensch., Pflanzenphysiol. Lab.)
LEWIN.

Silvester Prát, *Plasmolyse und Permeabilität*. An Algen fand Vf., daß einwertige Ionen die Plasmolyse steigern, zweiwertige sie konstant erhalten oder vermindern, und zwar Kationen wie Anionen, erstere allerdings überwiegend. Die Kationen wirken in der Ordnung $K > Na > C > Mg$, die Anionen in der Ordnung $NO_3 > Cl > SO_4$. Neben der Exosmose sind bei der Plasmolyse noch Hydratationsgrad der Plasmakolloide, enzymatische Prozesse und andere Faktoren wirksam. Einen prämortalen Anstieg der Permeabilität konnte Vf. nicht nachweisen. Die Färbung der Alge *Spirogyra* mit Methylenblau, Neutralrot, die vitale Fällung der Gerbstoffe mit $FeSO_4$ u. $NaH(NH_4)PO_4$ werden durch Anilin gefördert. Gleichzeitig wird aber die Plasmolyse herabgesetzt. (Biochem. Ztschr. 128. 557 bis 567. 28/3. [14/1.] Prag, Pflanzenphysiol. Inst. d. Tschech. Univ.) LEWIN.

Pierre Lesage, *Untersuchung an mit Salzlösung bewässerten Pflanzen zu der Zeit, in der sich Anomalien bilden*. Tränkt man *Lepidium sativum* mit einer Lsg., die 1,2% NaCl enthält, anstelle von Brunnenwasser, so steigt der NaCl-Gehalt aller Pflanzenteile sehr beträchtlich, dagegen erscheint der K-Gehalt vermindert. Die Früchte der mit der Salzlg. behandelten Pflanzen sind größer und fleischiger, auch findet man häufiger darin 3 und selbst 4 Fächer. Die aus diesen Samen gezogenen Pflanzen zeigen bei Bewässerung mit Brunnenwasser nahezu n. Verh., die mit der Salzlg. getränkten dagegen zahlreiche Abweichungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 56—58. 3/1.*) SCHMIDT.

Friedl Weber, *Frühtreiben ruhender Pflanzen durch Röntgenstrahlen*. Die Ruheperiode der Knospen von *Syringa vulgaris* wird durch Röntgenstrahlen erheblich abgekürzt. Zum Frühtreiben sind hohe Strahlendosen (150 Holzkechteinheiten) nötig. Bei deren Anwendung wird nach einer Latenzzeit von etwa 3 Wochen Nekrose im zentralen Teil der Knospenbasis erzeugt, worauf die Knospe abfällt. Dieselbe Strahlendosis kann also zunächst einen Wachstumsreiz, nach typischer Latenzzeit eine letale Dosis bedeuten. Die embryonalen Zellen der Vegetationspitze sind nicht so radiosensibel, wie die basalen Zellen des Knospenmarks, wo wahrscheinlich Sitz besonderer Stoffwechsellaktivität ist. (Biochem. Ztschr. 128. 495—507. 28/3. [3/1.] Graz, Landkrankenh.; Pflanzenphysiol. Inst.) LEWIN.

W. P. Larson, *Der Einfluß der Oberflächenspannung des Nährmediums auf das Bakterienwachstum*. Mit Kahmbaut wachsende Bakterien verlieren diese Eigenschaft und wachsen durch die Nährfl., wenn die Oberflächenspannung des Mediums in bestimmtem Ausmaß herabgesetzt wird. Sporenhaltige Bakterien werden auf solchen Nährlsgg. schließlich asporogen. Pneumo- und Streptokokken wachsen nicht auf Nährböden mit niedriger Oberflächenspannung, während Darmbakterien dort üppig gedeihen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 62—63. 1921. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) SELIGMANN.**

Ralph B. Mellon, S. F. Acree, Pauline M. Avery und E. A. Slagle, *Die Ionisationskonstanten der Glycerinphosphorsäure und ihre Verwendung als Puffer, besonders in Nährböden*. Ca- und Mg-Glycerophosphat sind weit löslicher als die entsprechenden Phosphate und geben selbst im alkal. Gebiete nur geringen Nd. Der in Fleischbrühe oder Agar bei Neutralisieren mit NaOH in der Kälte bei $pH = ca. 8$ auftretende Nd. wird durch Zusatz von Na-Glycerophosphat gel. Die Titrationskurve des Dinatriumsalzes der α -Glycerinphosphorsäure zeigt das Bild einer zweibasischen Säure. Die beiden Dissoziationskonstanten $k_1 = 2,5 \times 10^{-3}$ und $k_2 = 5,2 \times 10^{-7}$ entsprechen so denen der Phosphorsäure, daß man das Glycerinphosphat mit nur geringer Korrektur wie die Phosphatpuffer anwenden kann. Das kristallwasserfreie $Na_2C_2H_2O_5PO_4$ hat konstantes Gewicht und ist ziemlich beständig. Es kann tagelang auf 100—110° erhitzt werden, ohne daß Glycerin abgespalten wird, erst beim Erhitzen auf 150—190° entwickeln sich Dämpfe und wird Natriumphosphat gebildet. (Journ. of infect. dis 29. 1—6. 1921.

Rochester [N. Y.], HAHNEMANN Hosp.; Ber. ges. Physiol. 12. 164. Ref. FRITZ MÜLLER.) SPIEGEL.

Karl Süpffe, *Die bisherigen Ergebnisse der Forschung über die sog. oligodynamischen Wirkungen von Metallen auf Bakterien*. Kritische Besprechung der auf diesem Gebiete vorhandenen Unters. mit Literaturangaben. (Zentralbl. f. d. ges. Hygiene 1. 129—42. 25/5. München.) SPIEGEL.

Ernest C. Dickson und Georgina S. Burke, *Botulismus. Eine Methode zur Bestimmung der Abtötungszeit der Sporen von Bacillus botulinus beim Erhitzen*. Mit je 3 ccm 1%ig. Glucose-Leberbouillon ($p_H = 7,3-7,5$) beschickte, mit etwas Öl überschichtete und 30 Minuten unter 6,8 Atm. Druck sterilisierte, dann kurz vor Beimpfung zur Austreibung der Luft 20 Minuten strömendem Dampf ausgesetzte Reagensgläser (10×150 mm) werden mit einer durch Zählung bestimmten Menge Sporen beimpft, zugeschmolzen u. in ein reguliertes Ölbad gestellt, nach Erhitzung sofort in k. W. gekühlt, signiert und bei $37,5^\circ$ bebrütet. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 99—101. 1921. San Francisco [California], STANFORD Univ. med. school; Ber. ges. Physiol. 12. 298. Ref. VON GÜTFELD.) SPIEGEL.

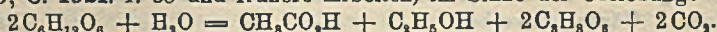
George E. Holm und James M. Sherman, *Salzwirkungen auf das Bakterienwachstum*. I. Vorläufige Mitteilung. Eine Anzahl von Salzen beschleunigte, eine Anzahl anderer bemunte in niedrigen molekularen Konz. das Wachstum von Colibacillen in 1%ig. Peptonlg. Am deutlichsten war die Wrkg., wenn die $[H^+]$ der n. Wachstumsgrenze entsprach, am geringsten bei optimaler. Begünstigende Salze scheinen die Breite der $[H^+]$ für optimales Wachstum zu vergrößern, hemmende sie einzuengen. Sowohl Kationen als auch Anionen sind von Einfluß. (Journ. of bacteriol. 6. 511—19. 1921. Washington, U. S. Dep. of Agric.; Ber. ges. Physiol. 12. 297. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Carl Neuberg und Marta Sandberg, *Über Stimulatoren der alkoholischen Zuckerspaltung*. IX. Mitteilung über chemisch definierte Katalysatoren der Gärung. (VIII. vgl. Biochem. Ztschr. 125. 202—19; C. 1922. I. 829.) Aus der Gruppe der Bitterstoffe wirkten *Absinthin*, *Cetrarin*, *Cubebin*, *Elaterin*, *Peucedanin*, *Pikrotoxin* und *Aloin* beschleunigend auf die Vergärung von Zucker durch lebende Hefe, die beiden letzten Substanzen jedoch nur schwach. *Quassin* war wirkungslos. — Weiterhin wurden höhermolekulare Verb. der hydroaromatischen Reihe von ausgesprochener physikalischchemischer Wirksamkeit untersucht. *Abietinsäure*, *Apocholeinsäure*, *Cholsäure* und *Desoxycholsäure* erwiesen sich in freiem Zustande als gärungsanregend, in Form ihrer Na-Salze hemmend. Die Na-Salze der *Glykocholsäure* und *Taurocholsäure* sind von geringem Einfluß. Die Na-Salze der *Copaivasäure*, *Naphthensäure* und *Sylvinsäure* verursachten eine Hemmung der Gärung. Auch diese Angaben beziehen sich nur auf Verss. mit lebenden Hefen. — Kohlesorten, wie *Carbovent Aussig*, *Knochenkohle Kahlbaum* ohne Vorbehandlung und nach erschöpfender Extraktion mit HCl und *Benzoekohle* üben auf die Gärung mit Hefesäften eine beschleunigende Wrkg. aus, die mitunter ungewöhnlich groß war. Bzgl. der Erklärung dieses Phänomens erscheint den Vff. vorläufig Zurückhaltung geboten. Außer an die Oberflächenwrkg. wäre auch an die Ggw. von Fe in der Kohle zu denken, das als solches aktivieren könnte oder die oxydative B. von Carbonylverb., insbesondere Acetaldehyd, auslöst, die, wie früher gezeigt, starke Stimulatoren der Gärung darstellen. — Betreffs der Einw. von Saponinen auf die Gärung liegen zahlreiche sich widersprechende Angaben vor. Die Verhältnisse sind allerdings ziemlich kompliziert; *Saponin Merck*, *Quillayasaponin*, *Rübensaponin*, *Rübenharzsäure* und *Verodigen* beschleunigen den Gärakt sowohl bei Verwendung von frischen Hefen als auch von Hefesäften. *Digitonin*, *Digitalin* und *Cyclamin* hemmen die Gärung mit frischer Hefe, fördern sie dagegen bei Anwendung von Hefesäften. — Im Verfolg früherer Verss. mit S-Verb. wurden noch *Cystin*, *Horn-*

albumose und l. gemachtes *Keratin* auf ihr Verh. bei der Gärung geprüft. In Ansätzen mit lebender Hefe zeigten sie gleichfalls deutliche Stimulationseffekte, für die die früher gegebene Deutung ausreichen dürfte. — Die Methodik der Verss. war dieselbe wie die in den vorhergehenden Arbeiten befolgte. (Biochem. Ztschr. 126. 153—78. 27/12. 1921. Berlin-Dahlem, KAISER WILHELM-Inst. f. exp. Therapie.)

OHLE.

Marta Sandberg, *Über den Verlauf der alkoholischen Gärung in Gegenwart von Harnstoff*. Unter dem Einfluß alkal. reagierender Stoffe tritt bekanntlich eine Abänderung des n. Gärungsverlaufes ein (vgl. NEUBERG u. URSUM, Biochem. Ztschr. 110. 193; C. 1921. I. 38 und frühere Arbeiten) im Sinne der Gleichung:



Wie nunmehr festgestellt wird, vermag selbst eine so schwache Base wie *Harnstoff* bei einer Konz. von ca. 2% eine deutliche Verschiebung des n. Gäraktes zugunsten der durch die obige Gleichung charakterisierten 3. Vergärungsform zu bewirken, was durch Verminderung der Ausbeute an A. um 3—4% zum Ausdruck kommt. Ein Harnstoffverbrauch wurde dabei nicht festgestellt. (Biochem. Ztschr. 128. 76 bis 79. 7/3. 1922. [31/10. 1921.] Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie.)

OHLE.

F. Hayduck und H. Haehn, *Das Problem der Zymasebildung in der Hefe*. 1. Mitteilung. Nach Rückblick auf die bisherigen Theorien gelangten Vff. zu der Hypothese, daß Zymase vom Protoplasma gebildet wird, daß sie an letzteres gebunden ist und bei Überproduktion vom Plasma abgesondert wird. Dann bildet die Zelle neue Zymase, die frei ist, enthält aber daneben noch gebundene. Untergärige Bierhefe z. B. verhält sich in dieser Art. Spiritushefe, die keinen gärenden Preßsaft liefert, enthält danach fast ausschließlich gebundene Zymase. Die verschiedenen Lebensbedingungen erzeugen den Unterschied beider Hefetypen. Bestätigt wurde obige Anschauung durch Verss. mit Brennereizuchthefer und Spiritushefe. Preßsaft und Acetondauerpräparate, gewonnen nach dem Lüftungsverf., waren unwirksam. Lebende Brennereihefe mit Zuckerlsg. und Toluol gab keine Gärung. Untergärige Bierhefe lieferte wirksamen Preßsaft u. Acetondauerpräparat. Spiritushefe, in üppiger Nährlsg. ohne Lüftung gezüchtet, lieferte wirksamen Zymassaft und wirksames Acetondauerpräparat, gab in Zuckerlsg. mit Toluol fast keine Gärung. Wird untergärige Bierhefe mit Toluol geschüttelt, so tritt Vergiftung des Plasmas ein. Nach Entfernung des Toluols mit Aceton erhält man ein Dauerpräparat mit freier Zymase. Entgegen BUCHNER ist hier bewiesen, daß Toluol nicht die Endotryptase zur Zerstörung der freien Zymase veranlaßt. Spiritushefe hat nur Plasmazymase, die durch ein Plasmagift unwirksam wird. Entfernt man letzteres, so erfolgt wieder Zuckerspaltung. Lebende Brauereihefe zeigt mit Plasmagift nur Gärung der freien Zymase, nach Entfernung des Plasmagiftes wieder Vollgärung. Über die Wrkg. des Toluols ergaben die Verss., daß die Zymase durch dasselbe nicht zerstört wird. Sicher ist es nicht, ob Vergiftung des Protoplasmas oder Zerstörung des osmotischen Systems eine Rolle spielen. Die Verss. sprechen zugunsten einer Lipoidmembranzerstörung mit B. einer Emulsionschutzschicht. Bei einfacher Vergiftung des Protoplasmas hätte Wrkg. der freien Zymase erfolgen müssen, was nicht der Fall war. Zu Studien über Zymaseb. arbeiteten Vff. mit einer Torulaart von äußerst schwacher Gärkraft. Diese Mineralhefe gor auch in 72 Stdn. sehr wenig, selbst in Ggw. eines Ko-Enzyms. Dagegen hat die Torula bei geringem Zymasegehalt großen Reichtum an Katalase, worin Vff. eine Stütze für PASTEURS Anschauung über den Zusammenhang zwischen Gärung und Atmung finden. Danach mußte man durch Zurückdrängung des Atmungsenzym die Gärung steigern können. Vff. versuchten nun, die Torula ohne Luftzufuhr zu züchten und sie zu zwingen, den Energiebedarf nicht aus Oxydationsenzymen,

sondern durch die Zymasegärung zu bewerkstelligen. Die Züchtung ergab, daß mit steigendem Zymasegehalt die Katalasewrkg. sinkt. Durch Luft hunger gewinnt man eine zymasereiche Hefe. Der N-Gehalt der Hefen steht zu ihrer Triebkraft in keiner Beziehung. Durch die anaerobe Züchtung wurde eine an Nucleinsäure besonders reiche *Torula* erhalten. Bzgl. der Zymaseb. ergab die Hochzüchtung eine bis zum Dreifachen gesteigerte Triebkraft, woraus gefolgert wird, daß die Umzüchtung Zymase erzeugt, wahrscheinlich auf dem Wege der Synthese. Es handelt sich um B von Plasmazymase; Vf. halten aber die Anreicherung mit freier Zymase für möglich. Über die Bedeutung des Nucleinsäurestoffwechsels liegen eindeutige Ergebnisse noch nicht vor. (Biochem. Ztschr. 128. 568—605. 28/3. [30/1.] Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) LEWIN.

Otto Fürth und Fritz Lieben, *Über Milchsäurezerstörung durch Hefe und Blutzellen*. Die Milchsäurebest. wurden in der Weise ausgeführt, daß die nach dem Verf. von OHLSSON durch Ausschütteln mit Amylalkohol isolierte Säure durch Oxydation mit Permanganat in Aldehyd übergeführt und jodometrisch bestimmt wurde. Das OHLSSONsche Verf. enthält jedoch eine Fehlerquelle; es gelingt nämlich nicht, die letzten Amylalkoholreste durch Bzl. völlig zu entfernen. Es empfiehlt sich, dieselben nach einem Vorschlage von PARNAS und WAGNER durch Wasserdampfdest. zu beseitigen. — Durch Hefe und Blutzellen werden größere Milchsäuremengen unter geeigneten Versuchsbedingungen auf oxydativem Wege schnell zerstört. Für das Zerstörungsvermögen der Hefe der Milchsäure gegenüber ist weder die optische Aktivität der letzteren, noch die Temp., noch der O_2 -Druck, noch die Ggw. eines Wasserstoffacceptors (Methylenblau) von ausschlaggebender Bedeutung. Dagegen ist es wichtig, daß der O_2 in möglichst innigem Kontakt mit den lebenden Hefezellen tritt und daß eine ungehinderte Abgabe gasförmiger Stoffwechselprodd., insbesondere CO_2 , ermöglicht wird. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so vermag selbst ein O_2 -Druck von 20 Atm. die Milchsäure nicht zum Verschwinden zu bringen. In solchen Fällen macht sich zuweilen eine autolytische Neubildung von Milchsäure in der Hefensuspension bemerkbar. — 25—50 g Preßhefe vermögen unter günstigen Bedingungen innerhalb 6—14 Stdn. 0,2—0,3 g Milchsäure zu zerstören. — Das Verschwinden der Milchsäure aus den Hefeaufschlammungen geht mit der Entw. von CO_2 einher, jedoch wird die Hauptmenge der verschwindenden Säure nicht total zu CO_2 und W. verbrannt. Ebenso wenig wird sie zu Zucker umgewandelt. Auch für die B. flüchtiger Säuren oder CH_3 , liefernder Substanzen — wie A., CH_3COH , CH_3COCO_2H , CH_3COCO_2H , CH_3COCH_3 , oder Acetessigsäure — fanden sich keinerlei Anzeichen. — Das Vermögen der Hefe, Milchsäure zu zerstören, wird durch Aufhebung ihrer Lehenstätigkeit durch Einw. von Aceton oder durch Siedehitze wesentlich beeinträchtigt. (Biochem. Ztschr. 128 144—68. 7/3. 1922. [19/11. 1921.] Wien, Univ) OHLE.

B. J. Holwerda, *Über den Einfluß der Milchsäure auf die Milchsäuregärung*. Die Frage, ob die Gärung durch die Wrkg. der $[H^+]$ oder durch die der nicht dissoziierten Milchsäuremolekel gehemmt wird, entscheidet Vf. im letzteren Sinne. Zunächst versuchte er zu konstanteren Werten für die Dissoziationskonstante der Milchsäure zu gelangen. Leitfähigkeitsmessungen, pH -Best. und colorimetrische Best. lieferten den wahrscheinlichsten Wert $1,5 \cdot 10^{-4}$. Die bedeutend abweichenden Werte von VAN SLYKE u. BAKERS u. BÜCKLES sollen nicht richtig sein. Ferner lieferte die BREDIGSche Diazoesigesterz. einen etwas (8—12%) zu niedrigen Wert für die Dissoziationskonstante organischer Säuren, was Vf. der Wrkg. des Esters auf die Dissoziation schwacher Säuren zuschreibt. Die Milchsäuregärung in Peptonmolke wurde nun von einer bestimmten Menge der nicht dissoziierten Milchsäuremolekel gehemmt, trotz der Pufferwrkg. der Molke. Die hemmende Menge war bei Bakterien verschiedener Herkunft konstant, und zwar fand sich

diese Konstante abhängig von der Zus. der Molke. Der Wert der Konstante war aber nicht zu jeder Zeit derselbe. Es gibt noch gewisse nicht bekannte Faktoren, welche die Menge der zur Hemmung nötigen nichtdissoziierten Milchsäuremolekel beeinflussen. Eine regelmäßige Zu- oder Abnahme beim Älterwerden der Reinkulturen war nicht festzustellen. In einem künstlichen Nährboden war die schädliche Menge der nichtdissoziierten Milchsäuremolekel nicht konstant. Von der optischen Modifikation war ihre Wrkg. unabhängig. Die Dissoziationskonstanten der d- und l-Milchsäure sind nahezu übereinstimmend. (Biochem. Ztschr. 128. 465—81. 28/3. 1922. [27/12. 1921.] Hoorn [Holland], Reichsländw. Versuchstation.) LEWIN.

Esmond R. Long, *Chemische Probleme in der Bakteriologie des Tuberkelbacillus*. Aus noch nicht abgeschlossenen eigenen Unterss. an ca. 5000 säurefesten Bakterien verschiedenster Herkunft werden folgende Ergebnisse mitgeteilt: Alanin, Leucin und Histidin können als alleinige N-Quellen das Wachstum der Säurefesten ermöglichen (nur 2 Vogeltuberkelstämmen versagten auf Alanin). Tryptophan u. Phenylalanin sind nicht brauchbar, vielleicht infolge toxischer Wrkg. ihrer Abbauprod. Die Synthese der Kohlenhydrate des Tuberkelbacillus gelingt nicht allein aus dem C-Rest der Aminosäuren, hier ist noch eine weitere C-Quelle, am besten Glycerin, erforderlich; die verschiedenen säurefesten Arten verhalten sich hierbei nicht gleichartig. Propionamid und NH_3 sind für alle Arten ausnutzbar, Kreatinin nur für einige Saprophyten, ebenso Harnstoff (von Tuberkel-, Frosch- und Fischbacillen nicht angegriffen). Einfluß von Vitaminen konnte bisher nicht sicher festgestellt werden. (Amer. rev. of tubercul. 5. 705—14. 1921. Chicago, Univ.; OTHO S. A. SPRAGUE Mem. Inst.; Ber. ges. Physiol. 12. 299. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Esmond R. Long und Agathe L. Major, *Eine Methode zur Verfolgung von Reaktionswechseln in Kulturen von säurefesten Bakterien*. 4 Röhren mit Nährmaterial (10 ccm) und einem Zusatz von 0,001% Phenolsulphthalein werden bei neutraler Rk. ($\text{pH} = 7,0$) mit Bakterien beimpft und bei 37° bebrütet. Jede Reaktionsänderung innerhalb der Grenzen $\text{pH} = 6,4-8,4$ gibt sich durch charakteristische Farbänderung kund. Nach bestimmten Zeiten werden die Röhren mit einer Farbenskala von bekanntem pH -Gehalt verglichen, und aus dem arithmetischen Mittel der 4 Röhren der pH -Gehalt festgestellt und graphisch registriert. Untersucht wurden auf diese Weise 3 Tuberkelbacillienstämme und 3 Kulturen von säurefesten Saprophyten. Die Saprophyten zeigten auf Glycerin-Peptonbouillon wie auf glycerinfreier Alaninbouillon das gleiche Verh. Der Grasbacillus rief schwache Acidität hervor, der Timotheebacillus deutliche Alkalität, der Smegmabacillus trotz guten Wachstums überhaupt keine nennenswerte Reaktionsänderung. Von den Tuberkelbacillen gab der eine die charakteristische Kurve des Typus humanus: zuerst alkal., dann zunehmend saure Rk., der andere die Kurve des Typus bovinus: anfänglich zunehmende Alkalität, dann Abnahme, wenn auch nicht bis zum Neutralpunkt. Der 3. Stamm zeigte alkal. Rk. 2 Monate lang. (Amer. rev. of tubercul. 5. 715—22. 1921. Chicago, Univ.; OTHO S. A. SPRAGUE Mem. Inst.) SELIGMANN.**

Bruno Lange, *Zur Frage der Virulenzsteigerung säurefester Saprophyten durch Tierpassage*. Eine Nachprüfung der Arbeit von KOLLE, SCHLOSBERGER und PFANNENSTIEL (Dtsch. Med. Wchschr. 47. 437; C. 1921. III. 117) führte zu Ergebnissen, die die Richtigkeit ihrer Befunde sehr zweifelhaft erscheinen lassen. (Dtsch. Med. Wchschr. 48. 350—51. 17/3. Berlin, Inst. f. Infektionskrankheiten „ROBERT KOCH“.) BORINSKI.

L. Nègre und A. Boquet, *Antigennatur des Kochschen Bacillus und seiner Extrakte in vivo und in vitro*. Aceton- und Methylalkohol-extrakte von Tuberkelbacillen zeigen in vitro fast keine Antigeneigenschaften mehr. Mit den Fettsäuren und den Phosphatiden büßen die Tuberkelbacillen ihre Antigennatur ein.

Verss. am Tiere bestätigten dies. Die in vitro wirksamste Antigensubstanz des Bacillenleibes ist die in Methylalkohol l., in Aceton unl. Fraktion. (C. r. soc. de biologie 86. 653—54. 25/3.* Paris. Inst. Pasteur.) LEWIN.

Kaoru Aoki und Shozl Kondo, *Beobachtung über die agglutinatorische Veränderlichkeit von Typhusbacillen in homologen Immunsereen*. (Vgl. AOKI und KONDO, Tōhoku Journ. of exp. med. 2. 65; C. 1922. I. 71.) Durch Züchten von Typhusbacillen in Immunsereum erhält man, schwerer oder leichter je nach den benutzten Stämmen, schwer agglutinable Stämme, zuweilen auch ausgesprochene Spontanagglutination in Zusammenhang mit Auftreten grobkörniger Kolonieförmigkeiten. Innerhalb der einzelnen serumfesten Stämme findet man schwer- und leichtagglutinierbare Kolonien. Impft man mit den durch Abimpfen von schweragglutinierbaren gewonnenen Stämmen, die diese Eigenschaft lange behalten, Kaninchen, so gewinnt man spezifisch abgestimmte Sera, die den homologen Stamm stärker beeinflussen als n. Stämme, während ein mit spontan schwer agglutinierbarem Stamm gewonnenes Serum den homologen Stamm schwächer agglutiniert. Die durch Serumpassage schweragglutinierbar gewordenen Stämme müssen daher als eine besondere Rasse aufgefaßt werden. (Tōhoku Journ. of exp. med. 2. 357—75. 1921. Sendai, Tōhoku Univ.; Ber. ges. Physiol. 12. 304—5. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Katzumi Kojima, *Über den Chemismus der Toxinbildung durch den Bac. phlegm. emphys. Fränkel*. Aus Kulturen des FRÄNKELschen Bacillus gewann Vf. zwei verschiedene Gifte in Abhängigkeit vom Zuckergehalt des Nährbodens. Bei hohem Zuckerzusatz (bis 0,5% herab) wurde ein akut wirkendes Toxin produziert, bei geringem ein Gift, das erst nach gewisser Inkubationszeit wirkte. Letzteres ist thermolabil, nicht dialysierbar, mit Fränkelserum zu neutralisieren. Das akute Gift ist thermostabil und dialysierbar. (Biochem. Ztschr. 128. 519—33. 23/3. [8/1.] Berlin-Dahlem, KAISER WILHELM-Inst. f. exp. Ther.) LEWIN.

Augustin Belai, *Ein neuer Erreger des Fleckfiebers?* Vf. beschreibt eine von I. M. SCHESTOPAL gemachte Beobachtung, nach welcher als Erreger des Fleckfiebers eine, hauptsächlich in 2 bis 3 Tagen alten Roseolen vorkommende, Spirochäte (*Spirochaeta Emiliae Schestopal*) in Frage kommt. (Wien. klin. Wchschr. 35. 368—69. 20/4. Mödling.) BORINSKI.

L. Plantefol, *Über die Giftigkeit verschiedener Nitrophenole gegenüber Sterigmatocystis nigra*. Phenol und seine Nitroderiv. sind gegenüber Sterigmatocystis giftig, letztere stärker. Von den Mononitrophenolen ist die o-Verb. die am wenigsten, die p-Verb. die am stärksten giftige. 1, 2, 4-Dinitrophenol wirkt 100mal stärker als Phenol und 10mal stärker als p-Nitrophenol. 1, 2, 4, 6-Trinitrophenol ist ungefähr ebenso wirksam wie die Mononitroverb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 123—26. 9/1.*) SCHMIDT.

Victor van der Reis, *Die Bakterienflora des Dünndarms und des Coecums bei Erwachsenen unter normalen und pathologischen Verhältnissen*. Im oberen Dünndarm fanden sich grampositive Lang- und Kurzstäbchen, lanzettförmige Diplokokken und vereinzelt gramnegative Stäbchen, die aerob und anaerob auf geeigneten Nährböden angingen. Die grampositiven Keime gehörten zu den Kulturmilchsäurebacillen, den „wilden“ und den Milch-Milchsäurebacillen, die gramnegativen meistens zu der Aerogenesgruppe. Im mittleren Dünndarm traten mehr echte Colibacillen neben andern gramnegativen Keimen aus verwandten Gruppen auf. Der untere Dünndarmabschnitt zeigte eine weitere Zunahme der gramnegativen Vegetation gegenüber der grampositiven. Im Coecum traten neben den fakultativ aeroben Kohlenhydratvergärrern anaerobe Clostridien und H₂S-Bildner auf. Bei Gärungsdyspepsie überwogen schon im oberen Dünndarm gramnegative Keime, auch war die Autodesinfektion des Dünndarms bedeutend gestört. Besonders auffällig war der Mangel an Cellulosevergärrern im Coecum. Bei Patienten mit Hyperacidität

des Magens war die Keimzahl, besonders im oberen Dünndarm, in mehreren Fällen spärlicher als normal. Häufig fanden sich nur vereinzelte Milchsäurebakterien und überwogen Kokken vom Typ der Enterokokken; dagegen wurde bei hyp- und anaciden Zuständen eine reichlichere Bakterienansiedlung gefunden. Bei perniciosär Anämie traten schon im unteren Dünndarm sehr zahlreiche Eiweißfäulnisbakterien und Clostridien auf. In einem Fall von sekundärer Anämie wurden aus dem Coecum hochpathogene Tetanuskeime gezüchtet. (Klin. Wchschr. 1. 950—51. 6/5. Greifswald, med. Klin.)

BORINSKI.

Blühdorn, Über den Einfluß der Reaktion auf die Stuhlflora des Säuglings. (Vgl. Monatsschr. f. Kinderheilk. 18. 488; C. 1921. I. 540) In Reagensglasvers. konnte der fördernde Einfluß der Phosphate auf das Wachstum der Stuhlakterien gezeigt werden. Die Rk. des jeweils verwendeten Salzes ist von ausschlaggebender Bedeutung. Mit NaH_2PO_4 entsteht die typische, grampositive Bruststuhlflora, die erst bei höheren Salzkonz. gramnegativ wird, mit Na_2HPO_4 gramnegative Stäbchenflora (Coli) und sehr beträchtliche Wachstumszunahme, mit Na_3PO_4 u. stärkeren Konz. von Na_2HPO_4 sehr frühes Aufhören des Wachstums (nur grampositive Enterokokken nachweisbar). Die Ggw. der Phosphate wirkt stärker wachstumsfördernd als mit Essigsäure oder NaOH hergestellte entsprechende Acidität oder Alkalinität. — Die Hemmung des Bakterienwachstums durch Buttermilch will Vf. durch ihren hohen Gehalt an Milchsäure erklären. Die alkal. Ruhrstühle können durch Malzsuppe oder hohe Kohlenhydratdosen gesäuert werden, womit auch die säureempfindlichen Ruhrbacillen in ihrem Wachstum beeinflußt werden. (Monatsschr. f. Kinderheilk. 22. 296—301. [12/5.*] 1921; Ber. ges. Physiol. 12. 301. Ref. GYÖRGY.)

SPIEGEL.

3. Tierchemie.

Cyril Berkeley, Über das Vorkommen von Mangan in der Tube und den Geweben von Mesochaetopterus Taylori, Potts, und in der Tube von Chaetopterus Variopedatus, Renier. In der Asche der Tubensubstanz von Mesochaetopterus Taylori (vgl. Journ. Biol. Chem. 50. 113; C. 1922. I. 763) fand Vf. Mn in ungewöhnlich reichlicher Menge, besonders im hintern Teil. Es findet sich auch, aber in geringerem Grade, im ganzen Körper dieses Tieres, am reichlichsten in der Mediangegend, wo die hauptsächlichsten schleimabsondernden Drüsen liegen. In noch weit größerer Menge wurde es in den Tuben von Chaetopterus variopedatus gefunden, nicht aber in denen von Sabellid und Spiochaetopterus. Wahrscheinlich stellt es in den ersten Fällen ein Abfallprod. vor, das aus der Nahrung oder mit dieser verschlucktem Sande stammt und mit der tubenbildenden Substanz ausgeschieden wird. (Biochemical Journ. 16. 70—77. [18/1.] Nanaimo [B. C.], Marine Biolog. Station.)

SPIEGEL.

Z. Gruzewska und Fauré-Frémist, Die Lokalisation des Glykogens in der Leber und in den Muskeln von Hunden, die mit Rücksicht auf die maximale Bildung dieser Substanz ernährt wurden. Läßt man Hunde mehrere Tage fasten und gibt ihnen dann pro die je nach ihrem Gewicht je 100—150 g Pferdefleisch, Zucker und Reis, so findet in der Leber eine sehr starke Glykogenanhäufung statt, man findet 18% Glykogen in der frischen Leber gegenüber normal 1—3%. Bei jungen Hunden vergrößern sich alle Leberzellen und nehmen Glykogen auf, die Menge der Proteine erscheint vermindert. Bei älteren Tieren findet sich das Glykogen in den mittleren Zellen des Leberläppchens, diese sind dann nur teilweise, dann aber beträchtlich vergrößert, in den Zellen des Zentrums und der Peripherie ist die Menge der Proteine wahrscheinlich vermehrt. Im Skelett- und im Herzmuskel beträgt die Glykogenmenge 0,9—4,7%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 254—57. 25/7.* 1921.)

SCHMIDT.

Robert Stumper, *Das Gift der Ameisen, besonders die Ameisensäure*. Unterwirft man wss. Extrakte aus *Formica rufa* und aus *Cataglyphis bicolor* der Dest. nach der Methode von DUCLAUX, so zeigt sich übereinstimmend mit den Ergebnissen DUCLAUX', daß neben der Ameisensäure keine flüchtige Säure vorhanden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 66–67. 3/1.)* SCHMIDT.

B. Bleyer und R. Seidl, *Beiträge zur Kenntnis des Kuhmilch-Caseins*. Die in den Laboratorien zumeist angewandten Darstellungsverf. des Caseins sind für diesen recht empfindlichen Eiweißkörper viel zu grob. Die aus dem Ca-Gehalt dieser Prodd. gezogenen Schlüsse sind daher hinfällig. Der von den Vff. zur Herst. des Caseins eingeschlagene Weg schließt sich einerseits den technischen Methoden andererseits der von PFYL und TURNAU (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 47. 347; C. 1915. I. 401) angegebenen Vorschrift an. Die so erhaltenen Präparate von *Säure-Casein* und *Lab-Casein* ergaben bei der Analyse nahezu die gleichen Zahlen. Für *Säure-Casein* wurde gefunden: 0,03–0,09% Asche, 15,52% N (Mittel aus 5 Bestat.), 0,814–0,832% P, 0,72–0,88% S, 0,04–0,05% Fett und 0,25–0,35% W. für *Lab-Casein*: 0,085–0,1% Asche, 15,64% N, 0,79–0,83% P, 0,76–0,81% S, 0,04–0,05% Fett und 0,2–0,35% W. — Trotzdem halten Vff. die beiden Caseine für chemisch verschieden, insbesondere auf Grund der Erfahrungen der Technik, aus denen hervorgeht, daß das Säurecasein ganz bedeutend reaktionsfähiger ist wie das Labcasein, ein Unterschied, der durch die Spaltungstheorie HAMMARSTENS nicht genügend erklärt erscheint. — Die Best. des Äquivalentgewichtes des Säurecaseins und Paracaseins (Labcasein) als Säuren ergab sowohl bei Verwendung von $\frac{1}{10}$ n. NaOH, KOH, NH_4OH , als auch von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ übereinstimmend für beide Eiweißstoffe den Wert 1145 (übereinstimmend mit Pfyl). 1 g derselben verbraucht bis zur Neutralisation gegen Phenolphthalein 8,74 ccm der Basen. — Säurecasein und Paracasein reagieren mit den Erdalkalien im Sinne des HENRYschen Gesetzes. Die in der Literatur angeführten, auf präparativem Wege gewonnenen Casein-Erdalkaliverbb. mit ansteigendem variablen Ca-Gehalt sind aller Wahrscheinlichkeit nach keine wahren Verbb., sie erscheinen vielmehr als Bindungen im Sinne des HENRYschen Gesetzes und ordnen sich zwanglos diesem unter. Die früher beschriebenen Prodd. wie z. B. die sogenannten *Calciumcaseinate* mit einem CaO-Gehalt von 0,3–0,62–0,8–1,2–1,5–1,9–2,3–2,5–2,9 liegen bei Berücksichtigung der Fehlermöglichkeiten im Bereiche der HENRYschen Lösungsformel.

Der durch die Gleichung: $\frac{C_\omega}{C_\lambda} = K$ (C_ω = Konz. des Adsorbendums im Adsorbens, (C_λ = Konz. des Adsorbendums in der Gleichgewichtslsg.) bestimmte Faktor K beträgt für CaO 1,1875, für SrO 1,1516 und für BaO 1,1593. — Die Messungen der Reaktionsisothermen zwischen konstanten Mengen Säurecasein bzw. Paracasein und wechselnden Mengen verd. Säuren (HCl , H_2SO_4 , Milchsäure, Eg.) ergaben, daß die gebildeten *Acidcaseine* durch Adsorption zustande kommen. Die Aufnahmefähigkeit der beiden Eiweißkörper ist am größten bei HCl , dann folgen H_2SO_4 > Milchsäure > Eg. Paracasein vermag fast durchweg mehr Säure aufzunehmen als Casein. Während sich HCl und H_2SO_4 gleichartig verhalten, nehmen *Milchsäure* und *Essigsäure* eine Sonderstellung ein. Im ersten Fall steigen die Isothermen anfangs mehr oder weniger steil an und gehen nach Erreichung des Gleichgewichts in eine horizontal verlaufende Gerade über, was rechnerisch dadurch zum Ausdruck kommt, daß die Konstante p , bestimmt durch die Funktion $\frac{C_\omega}{C_\lambda} = K$, inkonstant wird. Anfangs hat p den Wert 1,1 und steigt schließlich auf ca. 3 an. Die Adsorption der Milchsäure verläuft zunächst ähnlich wie bei den untersuchten anorganischen Säuren. Nach Eintritt des Gleichgewichts findet aber noch einmal eine beträchtliche Säureaufnahme statt, bis ein 2. Gleichgewichtszustand erreicht wird. Wiederum ein

neues Bild zeigt die Reaktionsisotherme des Systems Casein + Essigsäure, das noch dadurch von den andern abweicht, daß bei höheren Konz. Säurecasein mehr Eg. adsorbiert aus Paracasein. (Biochem. Ztschr. 128. 48—75. 7/3. 1922. [16/11. 1921.] München, Wissenschaftl. Zweigstelle der chem. Fabriken MERCK, BOEHRINGER, KNOLL.) OHLE.

Jean Effront, *Über die Unterscheidungsmerkmale von Amylasen verschiedener Herkunft*. Die Amylasen verschiedener Herkunft unterscheiden sich durch das Verhältnis von Verflüssigungs- zu Verzuckerungsvermögen, durch die Intensität der Verzuckerung, durch das Optimum der Temp., durch ihre Tätigkeit bei 20° und durch ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber Temp. von 70°, 95° und 100°. Durch Erhitzen auf höhere Temp. wird die diastatische Wrkg. aufgehoben, stellt sich aber nach dem Filtrieren wieder ein. Beim Speichel wird die Diastase im Filter zurückgehalten. In Analogie dazu nimmt Vf. an, daß eine die Amylasen hemmende kolloide Substanz von der Temp. aktiviert, dann aber vom Filter zurückgehalten wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 18—21. 3/1. 1922. [27/12.* 1921.] SCHMIDT.

Jean Effront, *Einfluß der Filtration auf die Amylasen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 18; vorst. Ref.) Daß vom Papierfilter zurückgehaltene *Ptyalin* des Speichels kann dann weder durch W. noch durch Zuckerlsgg. daraus entfernt werden, wohl aber in Ggw. von NaCl oder Stärkekleister. Die Absorption wächst mit der Temp. Diese Absorption durch Cellulose, die sich bald auf die Diastasen, bald auf die gleichzeitig vorhandenen hemmenden Stoffe erstreckt, kann zur Reinigung von Diastasen dienen. So können manche gegen Stärke unwirksame Pflanzensäfte durch die Filtration stark aktiv werden. (C. r. soc. de biologie 86. 271—73. 4/2. [28/1.*] Brüssel.) SPIEGEL.

Jean Effront, *Über die besonderen Eigenschaften der Amylasen von verschiedenem Ursprung*. Die Amylasen der Tiere, der Bakterien und der Samen lassen sich durch Maceration ziemlich leicht ausziehen, diejenigen der grünen Pflanzenteile sehr schwer. Hier hilft die Ggw. von NaCl oder Stärkekleister (vgl. C. r. soc. de biologie 86. 271; vorst. Ref.). Die tierischen Amylasen und diejenigen gekeimter Samen verzuckern die Stärkekörner sehr weitgehend, in einigen Stdn. bis zu 72 bis 74%, diejenigen der rohen Samen, der Blätter und Kräuter nur bis ca. 40%. Auch im Verhältnis der Verflüssigungsfähigkeit zur Verzuckerungskraft bestehen erhebliche Unterschiede. Die Optimaltemp. wurde für tierische, bakterielle und Kräuteramy lasen bei 40°, für diejenigen gekeimter Samen, des Lattichs und der Rapunzel bei 60° gefunden. Verschieden ist auch die Widerstandsfähigkeit gegen Hitze und chemische Einww. (Säuren). (C. r. soc. de biologie 86. 274—75. 4/2. [28/1.*] Brüssel.) SPIEGEL.

A. Schlicht, *Blasensteine aus Kieselsäure*. Blasensteine aus einem notgeschlachteten Hammel von 1—6 mm Durchmesser bestanden aus Kieselsäure, die durch Harnbestandteile verunreinigt war. (Apoth.-Ztg. 37. 151. 7/4. Jarmen.) MA.

4. Tierphysiologie.

Emil Reiss, *Der osmotische Druck, seine Bedeutung und seine Regulation im Tierkörper*. Zusammenfassende Darst., besonders auch der Entw. der Homoiosmie, der Fähigkeit, einen bestimmten osmotischen Druck unabhängig von der Umgebung festzuhalten, im Tierreich und ihrer phylogenetischen und ontogenetischen Bedeutung. (Klin. Wehschr. 1. 1083—87. 27/5. Frankfurt a. M.) SPIEGEL.

Eberhard Funk, *Über den Einfluß von Kobaltammoniak auf die Fermentwirkung der Katalase und Amylase*. Untersucht wurden Hexamminkobaltchlorid (I), Xanthokobaltchlorid (II), Croceokobaltchlorid (III), Trinitrotriamminkobaltiat (IV), Kaliumtetranitrodiamminkobaltiat (V) und Kobaltnatriumnitrit (VI). Bei letzterem wurde nur die Wrkg. auf Amylase studiert, da es von Katalase zerstört wird. —

In Konz. von 0,01—0,001—0,0001% bewirken die Salze eine deutliche Spannung der Katalasewrkg. in der Reihenfolge $I < II < III < IV < V$. Mit steigender Konz. tritt eine wesentliche Verstärkung der Hemmung ein. Sichert man die neutrale Rk. des Mediums durch ein SÖRENSENSCHES Phosphatgemisch (pH 7,15—6,98), so wird die hemmende Wrkg. der Kobaltisalze aufgehoben mit Ausnahme von V. — Die Amylasewrkg. wird von den untersuchten Salzen nur ganz schwach gefördert, ohne daß sich ausgeprägte Unterschiede für die einzelnen Verbb. feststellen ließen. Die geringsten Salzmenngen, die bei der Amylase sichtbare Förderung hervorrufen, sind wesentlich größer als diejenigen, die auf Katalase hemmend einwirken. (Biochem. Ztschr. 128. 108—18. 7/3. 1922. [17/11. 1921.] Berlin, Krankenhaus Moabit.)

OHLE.

A. Astruc und E. Renaud, *Das Chloroform und die Pepsinverdauung*. Reines Chlf. zerstört die proteolytische Wrkg. des Pepsins nur sehr langsam, Chlf.-Dämpfe sind ohne Wrkg. Mit Chlf. gesätt. W. ist ein gutes Lösungsm. für Pepsin, die Lsgg. sind 2 Monate haltbar, aber für Verdauungsversuche in vitro ungeeignet. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 25. 81—87. 1/2.)

MANZ.

Rudolf Ehrenberg, *Über Eiweißenzyme*. (Vgl. Naturwissenschaften 10. 20; C. 1922. I. 442.) In Anlehnung an die ältere Anschauung LIEBIGS von der nicht stofflichen Natur der Fermente untersucht Vf. die Natur der Eiweißenzyme gleichfalls im Sinne eines ablaufenden Vorganges. Es handelte sich in der Hauptsache um Verss. mit Trypsin (GRÜBLER), auch mit GRÜBLERSCHEM Pepsin. Als Grundlsgg. dienten 0,2%ig. HCl, meist aber Phosphatpufferlsgg., auch 0,5%ig. Sodalsg. Es kam hier weniger auf die quantitativen Verhältnisse an, als auf die Charakterisierung des Fermentablaufs selbst. Wichtig ist vor allem der Zusammenhang zwischen *Thermolabilität* und *Enzymwrkg.* Die Hitzeaktivierung muß sich unter der Annahme eines Fermentablaufes so erklären, daß infolge der aktivierenden Wrkg. zu Beginn des Vers. mehr Moleküle in den Ablauf eingetreten sind. Die Wrkg., muß dann nach Erschöpfung der Moleküle abklingen oder in das Gegenteil umschlagen. Der Pepsin-Fibrinvers., sowie Verss. mit Trypsin und Casein haben dies bestätigt. Das Wirksamwerden muß in einem Zerfall oder Kleinerwerden der Teilchen bestehen, die Dialysierbarkeit muß also steigen. Vf. konnte bestätigen, daß Pepsin und Trypsin im aktivierten Zustande besser dialysieren. Erwärmte Fermentlsg. liefert ein wirksameres Dialysat als unerwärmte. Noch wirksamer war das Dialysat, wenn aus der Wärme in die Kälte dialysiert wurde. Die Annahme eines Schutzes des Ferments durch das Substrat auf Grund einer Bindung des Fermentteilchens an das Substratteilchen läßt sich durch die Dialyseverss. nicht stützen. Man erhält durch die Warm-Kalt-Dialyse Dialysate, die nicht nur wirksamer sind als die erwärmte Lsg., sondern sogar trotz der Verdünnung so wirksam sind, wie die unerwärmte Ausgangslsg. Ferner wird auch gezeigt, daß das Temp.-Optimum für Trypsin nicht feststeht und mit der Substratkonz. variiert, was von Amylasen schon bekannt ist. Aus den Verss., schließt Vf., daß aus dem Substrat eine Regeneration des abklingenden Enzyms stattfindet; ferner bestätigte es sich, daß das regenerierte Ferment je nach dem Substrat verschieden ausfiel. Die sogenannte Erscheinung der Züchtung wies Vf. vor allem an Trypsinverss. nach, wobei Trypsin in 0,5%ig. Sodalsg., meist in Phosphatgemischen von schwacher Alkalinität gegen gleiche Salzlsg. dialysiert wurde. Züchtung in Dialyse wurde vorgenommen auf menschlichem wss. Leber-, Nieren-, Hodenextrakt, Altuberkulin und sodadigerierter Bacillenemulsion. Auffallend war bei den Dialyse-Züchtungsverss. eine Häutenb., die Vf. in Analogie bringt zur Plasteinb. und für eine synthetische Wrkg. des Ferments auf die Spaltprodd. hält. Trypsin löst die Häutchen nicht auf, wohl aber Pepsin-HCl. Die bei der Trypsindialyse gebildeten Häutchen wirken hemmend auf das Verdauungsferment. Diese Hemmung scheint

spezifisch zu sein, insofern z. B. fein verteilte Häutchen aus Caseinverdauung die Verdauung des Caseins hemmen, doch nicht die des Fibrins. Wurde der Trypsin-Casein Verdauungsvorgang in Gaswandflaschen unter Durchströmung von N_2 bzw. Luft beobachtet, so sah man unter Luftwrkg. stark flockige Trübung, unter N_2 -Wrkg. Klarbleiben der Lsg. und Verlangsamung der Caseinverdauung. Durch O_2 wurde danach der synthetische Teil des Ablaufs gefördert. Tiefer in die energetische Natur des Fermentablaufs führte nun ein Dialysevers., bei dem eine $\frac{1}{2}$ -%ige Caseinlsg. in Phosphat gegen die gleiche Salzlsg. angesetzt und unter Toluol und Chloroform stehen gelassen wurde. Nach 48 Stdn. waren beide Lsgg. mit suspensoid getriebter Fll. gefüllt, die kein Casein mehr enthielt und überhaupt keine Eiweißrk., nicht einmal Biurettrk. gab. Die Lsg. hatte Fermentnatur angenommen und wirkte verdauend auf Casein und Fibrin. Es handelte sich um ein thermostabiles Ferment. Höchstwahrscheinlich sind die fermentativ wirksamen Teilchen Abkömmlinge der Proteine. Wo der Angriffspunkt der proteinolytischen Wrkg. liegt, läßt sich noch nicht sagen. Im Ablauf der Proteinolyse handelt es sich um eine Reihe von Rkk. mit anfänglichen Zerfallsprozessen, späteren synthetischen Vorgängen, welche letztere unter Mitwrkg. energieliefernder Prozesse, Oxydationen, vielleicht Gärungen ablaufen. Die künstliche Spezifizierung kann man erklären, indem man eine spezifische Einstellung des Enzyms während seines Ablaufs je nach dem Substrat annimmt. Dabei könnte das Substrat eine Auswahl unter den ablaufenden Teilchen treffen, wodurch die „Züchtung“ zustande käme. Es läßt sich aber auch an eine Neuentstehung von spezifischeren Enzymteilchen aus dem Substrat denken. Daraus würde die Möglichkeit einer Zunahme der Gesamtenzyme folgen, was Vf. an einigen Verss. mit Caseindialysaten bereits bestätigt fand. Absolut beweisend, sind die Befunde noch nicht, weil sich immer noch annehmen ließe, daß die Wrkg. des einzelnen Enzymteilchens mit einer Spezialisierung zunächst wächst. (Biochem. Ztschr. 128. 431—49. 28/3. 1922. [27/12. 1921.] Göttingen, Physiol. Inst.) LEWIN.

Max Bleibtreu, *Zur Gewinnung des Gerinnungsfermentes aus Blutserum*. Bei dem von Vf. n. ATZLER (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 181. 130; C. 1920. III. 420) beschriebenen Verf. zur Gewinnung eines Gerinnungsferments erwies sich der zur Verwendung gelangende A. als störend, weshalb Vf. ihn nun aus der Fermentlsg. beseitigt. Es fand sich, daß A. allein schon eine gewisse Gerinnung im Oxalatplasma verursacht. Nach neuerer Modifikation erfolgt die Gewinnung des Ferments in der Weise, daß zunächst Serumcasein durch Zusatz von 1 g Caseinpulver auf 100 ccm Rinderserum hergestellt wird. Der durch Essigsäure gewonnene Caseinnd. wird zu einem Pulver verarbeitet. Von 10 g Serumcasein und 50 ccm W. wird durch Zusatz von 10—12,5 ccm eine $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{4}$ n. NaOH-Lsg. hergestellt, wo auf nach Zusatz von 100 ccm W. mit n. HCl neutralisiert wird. Nach Zusatz von 15 ccm der aufs dreifache verd. Lsg. von Liq. ferri oxyd. dialys. mit 2,5 ccm gesätt. $MgSO_4$ -Lsg., sowie $\frac{1}{2}$ Vol. A. erhält man im Filtrat die Fermentlsg. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 318—22. 31/3. [5/1.] Greifswald, Physiol. Inst.) LEWIN.

E. Newton Harvey, *Studien über Bioluminescenz*. XIII. *Luminescenz bei den Coelenteraten*. (Vgl. Journ. Franklin Inst. 192. 110; C. 1921. III. 1134.) Bei einigen *Hydromedusen*, die helles, blaugrünes Licht ausstrahlen, sind Sitz des Leuchtens Flecken am Schirmrand, an der Basis der Tentakeln, bei *Phialidium* war außerdem zeitweise schwaches Leuchten der Gonaden zu beobachten. Mkr. zeigt sich an den leuchtenden Stellen gelbes Gewebe. Zusatz von Süßw. oder Saponin verstärkt das Leuchten, das nur auf Reizung erfolgt. Die Leuchtsubstanz kann über $CaCl_2$ getrocknet werden, leuchtet dann wieder bei Befeuchten. *Luciferin* und *Luciferase* ließen sich in Extrakten nicht nachweisen. Die Intensität war bei Tag und bei Nacht dieselbe. Gleiches gilt vom Leuchten einer Seefeder (*Phyllosarus*) und eines Schwarmes (*Grantia*), während die *Ctenophore Bolina*, deren Licht-

erscheinungen, sonst im wesentlichen mit denen der Medusen übereinstimmen, erst nach längerem Dunkelaufenthalt leuchtet. (XIV. vgl. Journ. Gen. Physiol. 4. 285; C. 1922. I. 880.) (Biol. bull. 41. 280—87. 1921; Ber. ges. Physiol. 12. 206. Ref. v. FRISCH.)

SPIEGEL.

F. Maignon, *Sparwirkung, welche die Fette gegenüber dem Eiweißzerfall bei Diabetikern im Zustand der N-Unterernährung ausüben.* Werden Gesunde unterernährt, so ist die N-Ausscheidung (der Eiweißzerfall) bei Fettkost größer, bei Kohlenhydratkost geringer als bei gemischter Kost. Bei unterernährten Diabetikern ist es gerade umgekehrt. Der n. Organismus muß bei reiner Fettkost außerdem Eiweiß zerstoren, um das für den Organismus unentbehrliche Kyhlenhydratminimum zu gewinnen, welches er aus dem Fett allein nicht zu bilden vermag. Der schwere Diabetiker aber, welcher die Fähigkeit, Kohlenhydrate zu verbrennen, verloren hat, verbrennt das Fett seiner Gewebe, dessen Energie für den diabetischen Organismus vollkommen ausnutzbar ist. Die Fette sind also für den Diabetiker unentbehrlich zu einer ökonomischen und nicht toxischen Ausnutzung des Nahrungseiweißes. Auf einem ähnlichen Mechanismus werden die günstigen Wrkgg. der Fetzzufuhr bei anderen, nicht diabetischen Kachexien, z. B. tuberkulösen, beruhen. (C. r. soc. de biologie 86. 111—14. 21/1. [16/1.*] Lyon.)

ARON.

F. Maignon, *Untersuchungen über die Rolle der Fette bei der Verwertung des Eiweißes.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 111; vorat. Ref.) Vf. folgert aus seinen Beobachtungen, daß bei Kaltblütern und Winterschläfern die Fettsäuren keine Glykogenbildner sind, aber die Giftigkeit des Nahrungseiweißes vermindern und so dessen Nährwert erhöhen. (Arch. internat. de physiol. 18. 103—15. 1921; Ber. ges. Physiol. 11. 494. Ref. THOMAS.)

SPIEGEL.

E. Gorter, *Über den Nährwert einiger Präparate zur Säuglingsernährung.* Versuche an jungen Ratten zeigten, daß die Insufizienz des Reises durch Zulage von Pulver aus abgerahmter Milch und Butter kompensiert werden konnte. Eiweißmilch und Buttermehlsuppe konnten die gleiche Wrkg. nicht hervorbringen. (Tijdschr. v. vergelijkende Geneesk. 6. 239—46. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Phys. 12. 224. Ref. ZEEHUISEN.)

SPIEGEL.

Hans Langer, *Die Rolle des Nahrungseiweißes bei den akuten Verdauungsstörungen.* Nach Betrachtungen über die Bedeutung der verschiedenen Eiweißstoffe für die Gärung im Dünndarm, aus denen eine spezifische Rolle des Albumins abgeleitet wird, wird als Heilnahrung der Weg qualitativ getrennter Ernährung vorgeschlagen. Um das Zusammentreffen von Zucker und Eiweiß, durch das die Gärung zustande kommt, zu verhindern, soll der Zucker zu einer anderen Zeit verfüttert werden (zum Teil mitten in der Nacht) als das Eiweiß, das dann am Morgen, wenn der Magen zuckerleer ist, mit diesem nicht mehr zusammentrifft (Intervallernährung). (Monatsschr. f. Kinderheilk. 22. 312—25. [13/5.*] 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 225. Ref. ARON.)

SPIEGEL.

N. C. Davis und G. H. Whipple, *Leberregeneration nach Chloroformschädigung, beeinflusst von Casein- oder Gelatinefütterung.* (Vgl. DAVIS, Arch. of internal med. 28. 20; C. 1922. I. 295.) Sowohl durch Gelatine wie durch Casein konnten Lebernekrosen, selbst von 50—60% der Leber, bis auf einen Rest von 10—15% wiederhergestellt werden, ebenso wie durch Fleisch- oder Kohlenhydrat-, etwas weniger als durch gemischte, etwas mehr als durch Fettkost. (Arch. of internal med. 27. 679—87. 1921. Berkeley, Univ. of California med. school; Ber. ges. Physiol. 12. 234. Ref. LEPEHNE.)

SPIEGEL.

H. Boruttan, *Ein Beitrag zur Ernährung der Nervensubstanz.* Nach Zulage eines aus Gehira und Rückenmark von Seblachtieren mit Zusatz anderer Nährstoffe hergestellten Präparates (*Promonta-Hamburg*) zum gewöhnlichen Futter zeigten

sich Gesamtlipide und Lipoid-P in der Leber von Kaninchen stark, aber auch im Zentralnervensystem deutlich vermehrt. (Ztschr. f. physik. u. diätet. Therapie 25. 529—33. 1921; Ber ges. Physiol. 12. 276. Ref. BORUTTAU) SPIEGEL.

Wilhelm Stepp, *Über den derzeitigen Stand der Vitaminlehre mit besonderer Berücksichtigung ihrer Bedeutung für die klinische Medizin.* Zusammenfassendes Referat über eine Reihe neuerer Arbeiten, fast ausschließlich der amerikanischen und englischen Literatur. (Klin. Wchschr. 1. 881—85. 29/4. 931—35. 6/5.) ARON.

J. Lopez-Lomba und Paul Portier, *Über den physiologischen Mechanismus der Resistenz des Kaninchens gegen Avitaminosen.* Erhalten junge Kaninchen bei hohen Temp. sterilisierte Gemüse (Kohl, Karotten usw.), auch sterilisiertes Pferdefleisch, geschälten Reis als Nahrung, so sterben sie in kurzer Zeit unter den Zeichen und Befunden einer Avitaminose. Werden aber ältere Kaninchen von über 1 kg Gewicht in gleicher Weise ernährt, so bleiben sie gesund, auch wenn man sie mit allen Vorsichtsmaßnahmen daran hindert, ihren eigenen Kot zu fressen, wozu sie sonst große Neigung zeigen. Diese völlig anormale Resistenz der Kaninchen gegen das Auftreten von Avitaminosen wird darauf zurückgeführt, daß die Lymphknoten des Darmes und vor allem des Appendix n. eine große Menge Bakterien intestinalen Ursprungs beherbergen und daß diese Bakterien die in der Nahrung fehlenden Vitamine bilden. Auch appendektomierte Kaninchen zeigen noch Resistenz gegen Avitaminosen, weil sie in den übrigen Lymphknoten genug Bakterien beherbergen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1682—84. 27/6.* 1921.) ARON.

J. C. Drummond und S. S. Zilva, *Untersuchungen über den Nährwert der essbaren Öle und Fette. I. Die ölhaltigen Samen und rohen pflanzlichen Öle und Fette.* Es sollte der geringe Wert der Mehrheit der pflanzlichen Öle und Fette in bezug auf ihren Gehalt an Vitamin A untersucht werden. In vorliegender Unters. wird die Prüfung der wichtigsten ölhaltigen Samen in dieser Richtung erörtert; es zeigte sich, daß diese, mit Ausnahme der Leinsaat, im allgemeinen sehr geringen Gehalt an Vitamin A besitzen. Bei Darst. der Rohöle durch Extraktion mit PAe. (petroleum spirit) geht die Mehrheit des in den Samen enthaltenen Vitamins in das Öl über; die erhaltenen Öle sind, verglichen mit den hauptsächlichsten tierischen Ölen u. Fetten, von sehr geringer Wirksamkeit (potency). Beim Leinöl scheint nicht das ganze Vitamin des Samens in das Öl übergegangen zu sein; der Anlaß hierzu ist noch unbekannt. Rohe Palmöle enthalten verhältnismäßig hohe Gehalte an Vitamin. Ein Vers., aus diesem Öle die unverseifbaren Bestandteile abzuscheiden u. sie zur Hebung des Vitamingehaltes von Pflanzenmargarine zu benutzen, war erfolglos, da das Erzeugnis, das im Hinblick auf seinen Vitamingehalt sehr wirksam war, ungenießbar war. (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 125—27. 29/4.) RÜHLE.

Torsten Thunberg, *Besteht ein genetischer Zusammenhang zwischen dem eingeatmeten Sauerstoff und dem Sauerstoff der ausgeatmeten Kohlensäure?* Vf. entwickelt folgende Hypothese bzgl. des Verlaufs des intermediären Stoffwechsels. Der Abbau der Nährstoffe erfolgt durch eine Reihe aufeinanderfolgender Dehydrogenisierungen durch Einw. dehydrogenisierender Enzyme. Der H, der hierbei abgespalten wird, bildet bei Ggw. von O₂ mit diesem H₂O. Außer durch die wasserstoffabsplattend. Prozesse wird der oxydative Abbau der Nährstoffe durch zwei weitere Prozesse charakterisiert, nämlich durch H₂O-Addition und durch CO₂-Abspaltung. Durch die W. Addition wird das intermediäre Prod. mit 2 Atomen H und 1 Atom O bereichert. Die nun einsetzende Dehydrogenisierung bringt eine Abspaltung von 2 weiteren Atomen H mit sich und liefert ein Prod., das teils im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial reicher an C und O und ärmer an H ist, teils eine Verschiebung des Gehalts an C und O zugunsten des letzteren zeigt. Der eingeatmete O₂ wird demnach in W. verwandelt. Der O der ausgeatmeten

CO₂ war teils schon ursprünglich in den Nährstoffen vorhanden, teils rührt er von W.-Molekülen her, die zu der C-Kette addiert worden sind, besonders an den Stellen der Doppelbindungen, die bei den Dehydrogenisierungen oder z. B. bei der Umwandlung der Aldehydgruppen in Aldehydhydrate entstehen. (Naturwissenschaften 10. 417—20. 28/4. Lund.)

BORINSKI.

W. Klein, Erich Müller und M. Steuber, *Beitrag zur Kenntnis des energetischen Grundumsatzes bei Kindern*. II. Teil: *Betrachtungen des Energiegrundumsatzes bei Säuglingen und älteren Kindern unter Berücksichtigung der neueren Untersuchungen und das Rubnersche Oberflächengesetz*. (I. vgl. Arch. f. Kinderheilk. 70. 81; C. 1922. I 588.) Entgegen der Anschauung von BENEDICT und TALBOT wird auf Grund von Unterss. anderer Forscher und eigenen an Knaben von 7 bis 8 Jahren die Gültigkeit des RUBNERSchen Gesetzes (Verhältnis von Grundumsatz zu Körperoberfläche) bestätigt. (Arch. f. Kinderheilk. 70. 164—69. 1921. Berlin, Landwirtschaftl. Hochschule. Rummelsburg, Städt. Waisenhaus; Ber. ges. Physiol. 12. 238. Ref. ARON.)

SPIEGEL.

Ragnar Berg, *Untersuchungen über Mineralstoffwechsel*. V. 4. *Untersuchung bei Hämophilie*. Die Unters. in einem Falle von Hämophilie ergab in der Zeit der Extravasatbildung Ausschwemmung von Harnsäure, NH₃ u. Basen, Retention von Amino-N, Eiweiß, Neutral-S, Mn, Fe u. Al. Während der Nierenblutung weitgehende Ausschwemmung von Gesamt N, Amino N, Eiweiß, Gesamt- und präformierter H₂SO₄, Fe, organischen, gegen Phenolphthalein sauren Stoffen und anorganischen alkal. Phosphaten, Retention von Harnsäure, Cl, K, Na, Mn u. Al. In der Anfallzeit unterschiedene Ausschwemmung nur bei Basen, entschiedene Retention bei präformierter H₂SO₄, Fe, Al, vielleicht auch bei organischen Phosphaten. (Ztschr. f. klin. Med. 92. 281—330. 1921. Weißer Hirsch b. Dresden, DR. LAHMANN'S Sanat; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 231. Ref. DRESEL.) SP.

Charles Crowther und Herbert Ernest Woodman, *Eine Studie über den Stickstoffmetabolismus in der Milchkuh*. Mitteilung 1. über Unterss. über das N-Gleichgewicht zweier nicht milchender und nicht tragender Milchkuh bei einem Grundfutter von Heu mit zunehmenden Mengen von Maismehl als Beifutter, um eine fortschreitend vermehrte N-Konsumption zu erzielen; 2. über ähnliche sich über einen Zeitraum von 722 Tagen ausdehnende Unterss. an 2 Milchkuh, von denen die eine während der ganzen Zeit in trockenem und nicht tragendem Zustand verblieb, während die andere nach 302 Tagen trächtig wurde. Die Unterss. an dieser Kuh wurden während der ganzen Zeit ihrer Trächtigkeit und des Gebärens sowie während der ersten 136 Tage der akt. Sägezeit fortgesetzt. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Unterss. sind folgende: 1. Mit der fortschreitenden Zunahme der N-Konsumption über die Bedürfnisse der nicht milchenden Kuh hinaus nimmt die N-Retention bis zu einem Maximum stetig zu und fällt dann ab. Unter den Versuchsbedingungen wurde das Maximum bei einer N-Zufuhr von ungefähr 2,4 kg Rohprotein pro 1000 kg Lebendgewicht erreicht. Wahrscheinlich ist diese Erscheinung von der Natur des mit Heu verfütterten Beifutters unabhängig. 2. Als die Kuh auf eine Ration gesetzt wurde, welche gerade den Beginn der ersten N-Retention herbeiführte, nahm die N-Retention beständig ab; doch sind etwa 90—100 Tage erforderlich, ehe das N-Gleichgewicht erreicht wird. 3. Wenn gerade das N-Gleichgewicht sich eingestellt hat, und eine relativ konstante N-Konsumption aufrechterhalten wird, stellen sich von Zeit zu Zeit beträchtliche Abweichungen sowohl nach positiver wie nach negativer Richtung ein. Es sind daher für derartige Unterss. lange Versuchsreihen wesentlich. 4. Der früheste Beginn der Trächtigkeit wird durch eine eingreifende Störung des N-Metabolismus dadurch angezeigt, daß das Bedürfnis der Nahrungszufuhr zur Erhaltung des N-Gleichgewichts stark vermehrt wird. Dieser Mehrbedarf bleibt bei stetiger Abnahme desselben 15—20 Wochen hindurch

bestehen und ist nach dieser Zeit sehr gering. Während der ganzen Periode der Trächtigkeit betrug die N-Retention nur ungefähr 2,4 g pro Tag. 5. Während der Geburt und einige Tage darauf ist die N-Ausscheidung größer, als sie durch die Fütterung ersetzt werden kann. Bei der Versuchskuh, welche kaum mehr als 3 Gallonen Milch pro Tag gab, verstrichen 2 bis 3 Wochen, ehe die Kuh wieder in das N-Gleichgewicht kam. 6. Es scheint erforderlich zu sein, um das N-Gleichgewicht während der Lactationszeit aufrecht zu erhalten, dem Futter die 2- bis 3fache Menge des N, welches mit der Milch ausgeschieden wird, neben der zur Erhaltung des Gleichgewichts in nicht milchendem Zustande nötigen N-Menge beizufügen. Dies bedeutet eine Futterkonsumption, die bei Kühen mit reichlichem Milchertrage schwer erreicht werden kann, und es ist daher sehr schwer, bei solchen Kühen während der ersten Lactationsperiode den „Gleichgewichtszustand“ zu erhalten. (Journ. Agricult. Science 12. 40—56. Jan. 1922. [16/11. 1921.] Univ. of Leeds.)

BERJU.

F. Knoop, *Gekoppelte Reaktion im intermediären Stoffwechsel des Tierkörpers. Berichtigung.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 127. 200; C. 1922. I. 886.) Auf Seite 205 des Originals muß es erst Aminosäuren statt Iminosäuren, dann umgekehrt heißen. (Biochem. Ztschr. 128. 619. 28/3.)

LEWIN.

J. Vallot, *Messung des Einflusses der Wärme und des Lichts auf die Stärke der Reduktion in tierischen Geweben und Anwendung auf die Heliotherapie.* Gemessen wird die Reduktionsstärke von Glycerinextrakten aus Meerschweinchen- und Kalbsleber u. aus Lammgehirn gegenüber Methylenblau. In der Dunkelheit ist sie ebenso stark wie im diffusen Licht, u. zwar bei Körpertemp. beträchtlich, bei Abkühlung stark vermindert. Eine 50-kerzige Glühlampe in 15 cm Entfernung verstärkt die Reduktionswkg. um 50%. Auch im Sonnenlicht nimmt die Reduktionsstärke mit dem Sinken der Temp. ab, aber viel weniger stark als in der Dunkelheit. Wärme und Sonnenstrahlen erzeugen starke Wrkg. Daraus folgt für die Heliotherapie, daß diffuses Licht fast gar keine Bedeutung hat und daß man im Winter durch Schutzwände und Reflektoren den Patienten eine warme Umgebung schafft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1196—98. 5/12.* 1921.)

SCHMIDT.

Peter Gillissen, *Zur Analyse der Änderung der Herzschlagzahl infolge von Temperatursteigerung.* Steigerung der Temp. bewirkt bei Kaninchen Verlangsamung des Pulses infolge reflektorischer Vaguserregung. Auch bei direkter Erwärmung des durch eine Kanüle geleiteten Blutes erfolgt diese Vaguserregung. Primär wird der Puls auf wenige Sekunden beschleunigt, wahrscheinlich infolge direkter Wrkg. auf die Reizbildungsstellen im Herzen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 298—307. 31/3. [4/1.] Köln, Pathol.-physiol. Inst.)

LEWIN.

Andreas Hachenberg, *Über die Wirkung der Abkühlung des Warmblüters auf die Herzschlagzahl.* Bei Abkühlung eines Kaninchens auf ca. 37,5° u. gleichzeitiger Vagusdurchschneidung erfolgt eine Pulsbeschleunigung infolge der Abnahme des Vagotonus. Sekundär erfolgt bei weiterer Abkühlung eine Pulsverlangsamung, vermutlich durch direkte Beeinflussung der Herzreizbildungsstellen. Bei Abkühlung des strömenden Blutes selbst kommt es bei intaktem Vagus primär zu Pulsverlangsamung, sekundär zur Beschleunigung, schließlich zu dauernder Verlangsamung. Letztere ist ausschließlich vorhanden bei Vagusausschaltung. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 308—17. 31/3 [4/1.] Köln, Pathol.-physiol. Inst.)

LEWIN.

F. Widal, P. Abrami und Et. Brissaud, *Experimentaluntersuchungen über die Autokolloidoklasie a frigore.* Setzt man Hunde 15—45 Minuten in ein Wasserbad von 2—3°, so findet man bei ihnen alle Zeichen eines anaphylaktischen Shocks. Die danach einsetzende Immunität von 2 Stdn. erstreckt sich auch auf die parenterale Zufuhr heterogener Substanzen. Das Syndrom des anaphylaktischen Shocks, von Vf. mit *Kolloidoklasie* bezeichnet, läßt sich also einteilen in eine *Heterokolloido-*

klasse, wobei körperfremde Substanzen die Ursache sind, und in eine *Autokolloidoklasse*, wovon dieser Kälteshock ein Beispiel ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 207—12. 25/7.* 1921. Paris.) SCHMIDT.

H. Coutard und J. Lavedan, *Im Verlauf der Behandlung von Neoplasmen durch X-Strahlen ausgelöste kardiovaskuläre Störungen*. Im Verlaufe länger dauernder Behandlung mit Röntgenstrahlen treten außer den schon beschriebenen Verdauungsstörungen und Blutveränderungen häufig Herz- und Gefäßstörungen auf, die sich in Atmungserschwerung (bis zur Dispnoe), Muskelschwäche, besonders in den unteren Extremitäten, Tachykardie oder Tachyarrhythmie, plötzlicher und fortschreitender Senkung des arteriellen Blutdrucks usw. äußern. Diese Erscheinungen sind unabhängig von Natur, Umfang und Lage der behandelten Neubildung, stehen dagegen im Verhältnis zur Größe der bestrahlten Oberfläche und zu dem Umfange der von den Strahlen getroffenen Gewebe. (C. r. soc. de biologie 86. 666—68. 25/3.* Paris, Inst. du radium.) SPIEGEL.

Ant. Lacassagne, J. Lavedan und J. de Léobardy, *Beim neugeborenen Kaninchen durch X-Strahlen hervorgerufene Purpuresymptome*. Bestrahlung trächtiger Kaninchen in bestimmter Weise kurz vor dem Wurf verzögert diesen. Die Neugeborenen zeigen dann vom 5. Tage an verzögerte Gewichtszunahme und sterben am 10. Tage. Die Symptome sind diejenigen einer Purpura-Hämorrhagie. Die Schnelligkeit und Intensität ihrer Entw. hängt von der Intensität der Bestrahlung ab. (C. r. soc. de biologie 86. 668—70 25/3.* Paris, Inst. du radium.) SPIEGEL.

Werner Teschendorf, *Über die Resorptionszeit von Gasen in der Bauchhöhle*. Auf röntgenologischem Wege wurde die Resorptionszeit einiger Gase und Dämpfe bestimmt, welche in der Menge von je 100 ccm in die Bauchhöhle eines Kaninchens eingeblasen wurden. Als durchschnittliche Werte wurden für je 100 ccm gefunden: N₂ 80 Stdn., Pentandampf 26 Stdn., H₂ 25 Stdn., CH₄ 25 Stdn., O₂ 24 Stdn., CO 17 Stdn., C₂H₁₀ 8 Stdn., N₂O 2 Stdn., CO₂ 1 Stde., H₂S 5 Min., C₂H₅Cl 5 Min., Ä. 2 Min. Narkosen wurden nach 100 ccm Infusionen nicht wahrgenommen. Bei Infusion von H₂S trat schnelle Atemlähmung und Tod der Versuchstiere ein. Die Resorption folgt den physikalischen Gesetzen, nach denen Gase durch Fl.-Schichten diffundieren, im wesentlichen nach dem EXNERSchen Gesetz $\left(\frac{\text{Absorptionskoeffizient}}{\sqrt{D}} \right)$

bezw. Absorptions- \times Diffusionskoeffizient. Gase mit besonderer Affinität zu den Körperfl. werden schneller resorbiert, als nach diesen Gesetzen zu erwarten ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 92. 302—23. 10/3. Königsberg, Pharmakol. Inst. u. Med. Klin. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Werner Teschendorf, *Über die Wirkung von Gasen auf den isolierten Dünndarm des Kaninchens*. Nach Verss. am isolierten Kaninchendünndarm, bei welchen der Innendruck und die eintretende Gasmenge konstant erhalten wurden, äußert sich die mechanische Wrkg. in einer Aufblähung des Darmstückes unter Dehnung der Längs- und Ringmuskulatur, wodurch die peristaltischen Pendelbewegungen in charakteristischer Weise (vgl. Original) beeinflusst werden. Die pharmakologische Wrkg. von Gasen hängt im allgemeinen von ihrer Resorbierbarkeit ab. CO₂ mit dem kleinsten Absorptionskoeffizienten wirkte in einigen Verss. leicht erregend, meist aber indifferent, H₂S lähmt noch in stärkeren Verdünnungen, C₂H₅Cl wirkt erregend. N₂, O₂, H₂, CO, N₂O, CH₄, C₂H₆, C₆H₁₂ wirken fast nur mechanisch. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 92. 324—34. 10/3. Königsberg, Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

L. Stern und R. Gautler, *Die Anwendung der intraventrikulären Injektion als Untersuchungsmethode der direkten Wirkung der Substanzen auf die Nervenzentren*. (Vgl. STERN, Schweiz. Arch. f. Neurol. u. Psychiatr. 8. 215; C. 1922. I. 384.) Als einziges sicheres Mittel der Einw. auf Nervenzentren, nicht nur auf die der Ven-

trikelwandungen, sondern auch auf die cortikalen und subcortikalen, erwies sich direkte Einführung der wirksamen Substanz in die Rückenmarksl.; sie muß in das Ventrikularsystem, am besten in den Seitenventrikel, erfolgen. (C. r. soc. de biologie 86. 648—49. 25/3*. Genf, Physiol. Lab. der Univ.) SPIEGEL.

F. Arloing und P. Vauthey, *Antianaphylaktische Wirkung der Mineralwässer von Vichy (neue experimentelle Untersuchungen)*. (C. r. soc. de biologie 84. 519; C. 1921. III. 366.) Die antianaphylaktische Wrkg. des Vichywassers ist unmittelbar nach der Entnahme am stärksten, nimmt von 8. Tage an ab und bleibt dann innerhalb 75 Tagen ziemlich gleich. Wie die früher untersuchten Quellen, Hôpital und Grande Grille, besitzen auch die Quellen Chomel, Célestins, Mesdames und Lucas die beschriebene Wrkg., die beiden letzten, besonders die letzte aber in etwas schwächerem Grade. (C. r. soc. de biologie 86. 687—89. 25/3. [20/3.*] Lyon, Fac. de médecine.) SPIEGEL.

F. Arloing und P. Vauthey, *Suspendierende Wirkungen der anaphylaktogenen Eigenschaften eines Serums durch seine Mischung mit Vichywasser*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 687; vorst. Ref.) Wasser der Quellen Hôpital, Grande-Grille und Chomel, zu je 0,75 ccm mit 0,25 ccm Pferdeserum vermischt, verzögerte deutlich dessen anaphylaktogene Wrkg., die durch je 4,75 ccm meist ganz aufgehoben wurde. 7%ig. NaCl-Lsg. war unter gleichen Bedingungen wirkungslos. Die Wrkg. des Vichywassers kann daher nicht nur auf den gel. Salzen beruhen. (C. r. soc. de biologie 86. 689—91. 25/3. [20/3.*] Lyon, Fac. de médecine.) SPIEGEL.

Dünner, *Die Einwirkung von Brom auf die Ausscheidung von Wasser und Kochsalz durch die Nieren*. Vf. will mit großen Gaben (3—4mal 3 g) NaBr deutliche Diurese erreicht haben. Auch intravenöse Injektionen von 30%ig. (!) Lsg. erwiesen sich wirksam. (Verb. d. Dtsch. Ges. f. inn. Med. 1921. 405—6. [April.*]; Ber. ges. Physiol. 12. 269. Ref. E. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

Hermann Fühner, *Beiträge zur Toxikologie des Arsenwasserstoffs*. II. Die Giftigkeit für Warmblüter. (I. vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 82. 44; C. 1918. II. 972.) Weiße Mäuse sterben in einer AsH₃-Atmosphäre bei einer Gaskonz. von mehreren mg im Verlauf von ca. 1/2 Stde., bei einer Verdünnung von 1/2—1 mg in ca. 1 Stde, bei 0,1—0,2 mg in 2—4 Stdn. Bei nur 1/2-stdg. Einw. einer Verdünnung von 1,1 mg ist die Dosis nicht mehr sicher tödlich, wohl aber 0,15 mg im Verlauf von 1—2 Tagen. Die tödliche Grenzkonz. liegt also bei 1/2-stdg. Einw. zwischen 0,1—0,15 mg pro Liter Luft. As-Bestat. in den vergifteten Tieren ergaben, daß diese aus einer solchen Atmosphäre As-Mengen aufnehmen, welche, als As₂O₃ berechnet, 0,010—0,012 mg pro g Maus betragen. Danach erscheint AsH₃ für weiße Mäuse nicht erheblich giftiger als As₂O₃. Die Mäuse speichern in einer Atmosphäre, welche einige mg AsH₃ pro 10 Liter Luft enthält, im Verlauf von 1 Stde. etwa 100 mal so viel As, als in der ihrem Vol. entsprechenden Atmosphäre enthalten ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 92. 288—301. 10/3. Königsberg i. Pr., Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Friedrich Luthlen, *Kieselsäuretherapie bei Pruritus senilis*. Einige Fälle von Pruritus senilis wurden durch intravenöse Injektionen einer 1%ig. Lsg. von *Natrium silicicum purissimum Merck* sehr günstig beeinflußt. (Wien. klin. Wchschr. 35. 394. 27/4. Wien.) BORINSKI.

J. Ten Cate, *Über die Wirkung von K-, Ca- und Mg-Ionen auf den Herzsympathicus*. Bei einem K-Überschuß in der zur Durchströmung dienenden Ringerlsg. bleibt die Erregbarkeit des Herzaccelerators und die Rk. auf Adrenalin unverändert. Ähnlich verhielten sich Ca und Mg im Überschuß. Selbst nach Herzstillstand bleibt die Erregbarkeit des Sympathicus bei Ggw. von K-, Ca- und Mg-Ionen erhalten. Fehlen von Ca führt zum Erlöschen der Sympathicuserregbar-

keit. Vf. erklärt dies durch eine Störung im Ca-K-Gleichgewicht des Herzmuskels. Bei Durchströmung mit isotonischer Meerw.-Lsg. bleibt die Erregbarkeit, trotzdem eine Verarmung an K und Ca eintritt. Aber hier kommt es nicht zu einem toxischen Vorwalten von K. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 6. 269—88. 1/12. 1921. Amsterdam, Physiol. Lab.) LEWIN.

J. Troisier und M. Wolf, *Vergleichende Wirkung von Calcium und Kalium auf die Entwicklung experimenteller Krebstransplantate*. Werden Stückchen von Mäusetumoren vor der Inoculation mit isotonischen Lsgg. von KCl (7‰) u. CaCl₂ (4,8‰) behandelt, so wird das Angehen des Transplantats dahin beeinflusst, daß die Latenzzeit verlängert wird bei Anwendung von Ca, verkürzt bei Einw. von K. Letzteres erhöht die Zahl der positiven Transplantate. (C. r. soc. de biologie 86. 651—52. 25/3.* Paris, Clin. Méd. St. Antoine.) LEWIN.

Gabriel Pétit, Léon Marchand und Léon Jaloustre, *Die Allgemeinwirkungen subcutaner Injektionen von Thorium X auf den Organismus*. Das Bromid von Thorium X wird in physiologischer NaCl-Lsg. gel., und als Einheit die Menge betrachtet, deren Strahlung (γ) der im $\frac{1}{1000000}$ g (Mikrogramm) kristallisierten RaBr₂ äquivalent ist. Kleinere Mengen, 200—300 γ höchstens, subcutan einmal wöchentlich während mehrerer Wochen injiziert, erzeugen Leukozytose und Vermehrung der Erythrocyten. Dosen von 400—600 γ erzeugen zunächst Leukocytose und Verminderung der Erythrocyten, darauf Leukopenie und schließlich Pigmentb., dabei ist die Ausscheidung der Harnsäure vermehrt und die Oxydasenw. im Blut deutlich vermindert. Wöchentliche, wiederholte Injektionen von 600—850 γ erzeugen außerdem ein dem Skorbut ähnliches Krankheitsbild. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1171—73. 5/12.* 1921.) SCHMIDT.

Gabriel Bertrand und R. Vladesco, *Wahrscheinlicher Einfluß des Zinks auf die Zeugungsvorgänge beim Wirbeltiere*. Der Zn-Gehalt von Heringstestikeln ist im März erheblich größer als derjenige des übrigen Körpers, gegen Ende der Laichperiode (Mai) aber nicht mehr. Die Ovarien sind nicht Zn-reicher als die anderen Organe. Beim Menschen wurde die Prostata bei weitem am Zn-reichsten von allen anderen bisher analysierten Organen gefunden (49—53 mg Zn in der Trockensubstanz gegenüber 16—32 mg in den Hoden). Auch beim Stier ist die Prostata Zn-reicher als alle anderen Teile des Zeugungsapp. Ganz besonders hoch wurde der Zn-Gehalt im Sperma des Pferdes und des Menschen gefunden (0,05 bis 0,2‰ der Trockensubstanz). (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 176—79. 18/7.* 1921.) ARON.

W. Dreifuss (mit Vorbemerkungen von Br. Bloch), *Über die künstliche Erzeugung von metastasierenden Mäusecarcinomen durch Bestandteile des Teerpeches. Klinische und histologische Untersuchungen*. Es werden eingehend die klinischen und histologischen Erscheinungen beschrieben, die nach dem Bepinseln von Mäusen mit Teerfraktionen auftreten, wobei die B. von Carcinomen mit echten Metastasen erwiesen wurde. Was die einzelnen Fraktionen des Teeres angeht, so wurden zunächst nur 2 getrennt untersucht, a) über 370° sd. indifferente Körper, b) niedriger sd. indifferente Körper mit geringer Beimischung höherer; b zeitigte nicht die böartigen Erscheinungen wie a und läßt dagegen eine auffallende Rk. auf den Gefäßapp., besonders Erweiterung und Neubildung der Capillaren hervortreten. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 140. 6—63. 29/4. 1922. [5/12. 1921.] Zürich, Dermatol. Univ.-Klinik.) SPIEGEL.

Adolf Jarisch, *Beiträge zur Pharmakologie der Lipoide. II. Seife und Serum*. (I. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 186. 299; C. 1921. III. 142.) (Kurzes Ref. nach Klin. Wchschr. vgl. C. 1922. I. 780.) Seifen zerfallen beim Zusammenbringen mit Serum hydrolytisch in Fettsäure und Alkali; die Fettsäuren verbinden sich mit dem Eiweiß zu einer klaren Lsg. und lassen sich aus dieser weder durch Säure noch durch CaCl₂ fällen. Bei Anwendung salzarmen Serums tritt nach Zu-

satz von Seifen, kolloidalen Fettsäuren, aber auch von alkoh. Organextrakten sowie Cholesterin und Handelslecithin eine voluminöse Fällung auf. Eine ganz analoge Fällung erhält man in salzarmem Serum bei Zusatz von Saponin, Galle, desoxychlorosaurem Natrium, Thymol, Campher, Tributyrin und Narkoticis: Der gefällte Körper verhält sich wie „unlösliches Globin“: er löst sich in Salzen und fällt beim Verdünnen mit dest. W. wieder aus. Die früher beschriebene Erhöhung der Hypotonieresistenz roter Blutkörperchen durch Seifenzusatz tritt auch im Serum, wenn auch abgeschwächt, auf und ist durch die Fettsäure bezw. die entstehende Fettsäure-Eiweißverb. bedingt. Die bekannte Resistenzverminderung, die rote Blutkörperchen beim Waschen in „physiologischer“ NaCl-Lsg. erfahren, ist bedingt durch CO₂. Bei Anwendung CO₂-freier Lsgg. ist sie kaum nachzuweisen. NaHCO₃ wirkt auf rote Blutkörperchen wie Alkali: es steigert die Resistenz gegen Hypotonie und setzt die Resistenz gegen Wärme herab; ferner wird die Wärmeflockung der Stromasubstanz befördert. (PLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 337—51. 20/4. Graz, Univ.)

BORINSKI.

A. Richard, *Über die Giftigkeit des synthetischen β -Benzylglucosids*. Dieser Körper ist weit weniger toxisch als Benzylbenzoat; beim Hunde war eine toxische Dosis nicht aufzufinden. (C. r. soc. de biologie 86. 649—51. 25/3.* Paris, Lab. des Travaux pratiques de Pharmacol.)

LEWIN.

Otto Blesser und S. M. Neuschloß, *Physiologische und kolloidchemische Untersuchungen über den Mechanismus der durch Gifte bewirkten Kontraktur quergestreifter Muskeln*. II. *Über die durch Nicotin und Kaliumsalze ausgelöste Erregungskontraktur des Froschmuskels und über die receptive Substanz Langleys*. (I. vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 91. 342; C. 1922. I. 512.) Die primäre Kontraktion und Dauerwrkg., welche Nicotin am Froschgastrocnemius hervorruft, folgt in allen ihren Erscheinungen denselben Gesetzen wie die Acetylcholin-kontraktur. Wie diese wird sie ausgelöst durch Erregung eines in der Gegend des Nerveintrittes (Neuralregion) angehäuften nervösen Elementes, der receptiven Substanz, das trophisch dem Muskel zugehört. Curare, Atropin und Novocain heben die Kontraktur auf, bezw. verhindern sie. Auch der typische Veratrineffekt wird durch diese Wrkg. aufgehoben. Der Mechanismus ihrer Wrkg. ist als kolloidchemischer zu betrachten. Die Erregungskontraktur ist eine allgemeine Eigenschaft der Skelettmuskeln, und die receptive Substanz wird nicht nur von spezifischen Giften, wie von dem Acetylcholin oder dem Nicotin, sondern von vielen anderen Substanzen erregt. So erscheint sie insbesondere auch im Bilde der K-Wrkg. auf den Skelettmuskel als schnelle Anfangsverkürzung, unabhängig von der lähmenden Wrkg. dieses Giftes auf die kontraktile Substanz. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 92. 254—72. 10/3. Frankfurt a. M., Inst. f. veget. Physiol.; Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Hugh W. Acton, *Untersuchungen über die Cinchonaalkaloide*. Die Giftigkeit für *Paramäcien* ist abhängig von der [H⁺], bei alkal. Rk. viel größer. Außer *Cinchonin* sind die rechtsdrehenden Alkaloide in alkal. Lsg. giftiger als diejenigen der *Cinchonidinreihe*. Die Wrkg. wächst mit dem Mol.-Gew. Hydrierte Basen sind etwas weniger giftig. *Verdauungsfermente* werden abgeschwächt, Trypsin > Pepsin > Erepsin, durch *Cinchoninreihe* > durch *Cinchonidinreihe*. Auch auf den *Darm* haben die rechtsdrehenden Alkaloide im allgemeinen stärkere Wrkg. (Lancet 202. 124—28; Ber. ges. Physiol. 12. 315. Ref. FLURY.)

SPIEGEL.

Hermann Wieland und Rudolf Mayer, *Pharmakologische Untersuchungen am Atemzentrum*. II. *Die Beeinflussung des narkotisierten oder morphinisierten Atemzentrums durch Lobelin und zwei weitere Lobeliaalkaloide*. *Beobachtungen über die Kreislaufwirkung des Lobelins*. (I. vgl. WIELAND, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 79. 95; C. 1918. I. 110.) Die weitere pharmakologische Unters. des Lobelins

$C_{23}H_{29}O_2N$, des Lobelidins und einer unbenannten Base B $C_{21}H_{27}O_2N$ (?) (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1784; C. 1921. III. 1468) führte zu folgenden Feststellungen: Das Atemzentrum wird durch verschiedene Gifte in ungleicher Weise gelähmt, und zwar ist die Schwere des Lähmungszustandes außer von der Konz. des respirationslähmenden Giftes im Organismus auch von dessen Art abhängig. Morphinlähmung ist sehr leicht, solche durch Urethan weniger gut und eine Chloralhydratvergiftung verhältnismäßig schwer durch Lobelin zu beeinflussen. Das Lobelin wirkt beim Kaninchen und bei intravenöser Einspritzung in geringen Dosen erregend auf das Atemzentrum. Gleichzeitig erregt es die Vaguskerne, was sich im Tiervers. durch Blutdrucksenkung, Pulsverlangsamung und krampfhaften Verschluss der Bronchien äußert. Eine Steigerung der Dosis führt zur Lähmung des Atemzentrums. Bei den höchsten Dosen werden tonisch-klonische Krämpfe (Hirnrämpfe) beobachtet. Mit Sicherheit lassen sich alle diese Wrkkg. nur erzielen, wenn Lobelin in hoher Konz. in das zentrale Nervensystem gelangt. Die zur Erregung des Atemzentrums erforderliche Lobelinmenge bzw. Lobelinkonz. ist um so höher, je schwerer die Lähmung des Atemzentrums, ausgedrückt durch das Atemvolumen in der Minute ist. Das kristallisierte Lobelin hat keine atropinartige Wrkg. auf die Vagusendigungen in der Bronchialmuskulatur und im Herzen. In hohen Konz. hat es einen schädigenden Einfluß auf den Herzmuskel. Um die therapeutisch wichtige erregende Wrkg. auf das Atemzentrum zu erhalten, ist es nötig, eine mäßige und konstant bleibende Lobelinkonz. im Blute herbeizuführen, was durch subcutane oder intramuskuläre Injektion erreicht wird. Intravenöse Injektionen sollten nur dann angewendet werden, wenn eine sofortige Wrkg. notwendig ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 92. 195—230. 10/3. Freiburg i. Br., Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

A. Jappelli, *Untersuchungen über die pharmakologische Wirkung des kristallisierten Ouabains*. Beim Hunde nach 0,2—0,5 mg intravenös Erregung der herzhemmenden Elemente u. Blutdrucksteigerung, nach großen Gaben Blutdrucksenkung u. tödliche Vasomotorenlähmung. Am isolierten Kaninchenherzen zunächst Tonussteigerung. An glattemuskuligen Organen Kontraktionssteigerung. Die Wrkg. entspricht derjenigen von Strophanthin. (Arch. di scienze biol. 2. 408—22. 1921. Napoli, Univ.; Ber. ges. Physiol. 12. 316. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

Alfred Lublin, *Über eine besondere Wirkung des Ureasefermentes auf den tierischen Organismus*. Entgegen CARNOT, GÉRARD und MOISSONNIER (Ann. Inst. Pasteur 35. 1; C. 1921. I. 585) trat nach subcutaner und intravenöser Darreichung von Urease an weißen Mäusen und Kaninchen eine typische NH_3 -Vergiftung nicht in den Vordergrund der Erscheinungen. An Kaninchen ließ sich bei subcutaner Darreichung überhaupt keine NH_3 -Vergiftung auslösen, an Mäusen erst nach extrem hohen Dosen oder bei gleichzeitiger Darreichung von Harnstoff. Eine Herabsetzung oder gar ein Verschwinden des Blutharnstoffs ließ sich nicht feststellen. Intravenöse Injektion kleiner Dosen bewirkte den sofortigen oder spätestens innert 45 Min. eintretenden Tod der Versuchstiere. Dieser wird aber nicht durch NH_3 -Vergiftung, sondern wahrscheinlich durch Embolie hervorgerufen. Verd. Urease-lsgg. bewirkten in vitro sofortige Agglutination der Blutkörperchen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 92. 280—87. 10/3. Breslau, Med. Klin. d. Univ.) GU.

Cesare Serono, *Anwendungen und Grenzen der Opothérapie*. Zusammenfassung der Erfahrungen, die Vf. bei Darst. opootherapeutischer Präparate gemacht hat, und der Grundanschauungen, die ihn dabei leiteten, nebst einer Zusammenstellung diesbezüglicher Veröffentlichungen. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 1922. Supplement 1—26. März—April.) SPIEGEL.

Albert A. Epstein und Nathan Rosenthal, *Die Wirkung von Pankreaslab auf die Blutgerinnung*. (Vgl. EPSTEIN, Proc. of the Soc. f. exp. biol. and med. 19.

3; C. 1922. I. 1303.) Pankreaslab bringt n. und Hämophilie-Blut sehr energisch zur Gerinnung. Intravenöse Einspritzung von Pankreaslab bewirkt nicht Anaphylaxie. Mäßige, intravenöse Dosen beschleunigen die Gerinnung, große Dosen beschleunigen zunächst und verzögern dann die Gerinnung. Pankreaslab verursacht keine intravaskuläre Gerinnung.) (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 79—84. 1921. New York City, Mt. Sinai hosp.) JACOBY.**

C. A. Mc Kinlay, *Die Wirkung des Hypophysenhinterlappenextraktes auf den Grundumsatz bei normalen Personen und bei solchen mit endokrinen Störungen.* Der normalerweise auf Pituitrininjektion stets folgende Anstieg des Grundumsatzes blieb bei einigen Fällen von Hypothyreoidismus aus, schlug eher ins Gegenteil um. In 4 anderen Fällen ohne Myxödemzeichen, mit Zügen von überwiegender Tätigkeit anderer endokriner Drüsen als der Thyreoidea, war der positive Pituitrineffekt auf den Grundumsatz deutlich. Besonders starker Ausfall der Rk. bei Personen, die 1 Woche zuvor eine Injektion von Thyroxin erhalten hatten, welches für sich allein von zweifelhafter Wrkg. war, spricht für einen Synergismus des Thyroxins mit dem Hypophysenextrakt. (Arch. of internal med. 28. 703—10. 1921. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) OEHME.**

W. Zemann, *Über Verstärkung der Cocainwirkung durch hypertontische Traubenzuckerlösung.* Die Wrkg. des Cocains wird durch den Zusatz von hypertontischer Traubenzuckerlg. verstärkt, die Dauer der Anästhesie verlängert, die anämisierende Wrkg. etwas abgeschwächt. (Wien. klin. Wchschr. 35. 394—95. 27/4. Wien, Krankenh. der Barmherzigen Brüder.) BORINSKI.

S. de Boer, *Über die Wirkung von Novocain auf den Skelettmuskeltonus.* Zur Erfassung des wirksamen Mechanismus von Novocain untersuchte Vf. den Einfluß dieser Substanz auf die durch NaCNS hervorgerufene Kontraktur. Nach Injektion von 1 ccm einer 2%ig. Lsg. von NaCNS in den dorsalen Lymphsack des Frosches entsteht sehr bald eine Kontraktur der Muskeln, und zwar in höherem Grade an den Vorderpfoten als an den Hinterpfoten. Wurden vorher 5—10 Tropfen einer 1%ig. Novocainlg. in den Lymphsack gebracht, so blieben die Kontrakturen aus. Am ausgeschnittenen Muskel zeigte sich der gleiche Effekt. Darnach wird durch Novocain die receptive Substanz des Tonussubstrats inaktiviert. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. I. 1621—28. Februar. Amsterdam, Pathol. Lab.) LEWIN.

David I. Macht, *Isopropylalkohol, ein geeignetes Laboratoriumsanästhetikum für Katzen.* Wenn man eine Katze mit Ä. narkotisiert und durch einen Magenschlauch 5—5,5 ccm Isopropylalkohol pro kg Körpergewicht, mit der 2—3fachen Menge W. verd., in den leeren Magen bringt, so wird, nachdem die Wrkg. des Ä. aufgehört hat, durch den Alkohol mehrere Std. lang vollständige Narkose unterhalten. Blutdruck und Kreislauf werden kaum beeinflußt. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 85. 1921. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.; Ber. ges. Physiol. 12. 314. Ref. JOACHIMOGLU.) SPIEGEL.

E. Starckenstein, *Über die pharmakologische Beeinflussung der Nierenfunktion.* Die Harnmenge ist bei Aufnahme von Fl. abhängig von der Menge, der Verteilung der Zufuhr auf die Tageszeit bezw. auf die Mahlzeiten, von der quantitativen Zus. und von der Art der Applikation der zugeführten Fl. Hypertonisches Leitungswasser wird innert 6 Std. fast vollständig ausgeschieden, isotonische Ringer- oder Salzlsg. fast vollständig retiniert. Am schnellsten wird intravenös injizierte Fl. ausgeschieden. Atophan wirkt diuretisch, wenn der Niere durch das Blut größere Mengen Fl. zur Verfügung gestellt werden. Depotwasser wird jedoch nicht mobilisiert. Die Ursache dieser diuretischen Wrkg. des Atophans, wie auch sein Einfluß auf die Ausscheidung der Harnsäure, der Glucose und der Chloride ist voraussichtlich in einer Lähmung der nervösen Hemmungen zu suchen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 92. 339—92. 10/3. Prag, Pharmakol. Inst. d. Dtsch. Univ.) GU.

P. L. Violle und L. Lescoeur, *Zur experimentell hervorgerufenen Mineraldiurese*. K-Zufuhr unter Cl-armer Diät bewirkt starken Na-Verlust. K vermag Na zu ersetzen und zu einer indirekten Mineraldiurese zu führen. (C. r. soc. de biologie 86. 655—57. 25/3.)*

LEWIN.

Hans Molitor und E. P. Pick, *Über die Wirkung der Gewebsdiuretica*. Im Anschluß an frühere (Klin. Wchschr. 1. 787; C. 1922. I. 1382) Verss. haben Vf. an Winterfröschen durch fortlaufende Best. des Körpergewichtes den Wasserhaushalt unter dem Einfluß von *Novasurol*, *HgCl*, *Harnstoff* und *Coffein* beobachtet. Sie stellten fest, daß *Novasurol* und *Harnstoff* den Quellungszustand der Gewebe ändern und daher in diesem Sinne als Gewebsdiuretica zu bezeichnen sind. Ähnlich wirkt *HgCl*, während *Coffein* den Wasserhaushalt der Frösche nur in sehr geringem Grade ändert. (Wien. klin. Wchschr. 35. 389—91. 27/4. Wien, Univ.) BOBINSKI.

Obladen, *Die Sterilität der Stuten in der Praxis*. Zur Bekämpfung des der Sterilität vielfach zugrundeliegenden Uteruskatarrhs empfiehlt Vf. das Bor-Sauerstoffpräparat *Kolapo* (Herst. Dr. KRIEGER & Co., Königswinter). (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 30. 271—72. 27/5. Buir [Bez. Köln].) SPIEGEL.

Franz Rosenthal, *Grundlagen der Gonorrhöebehandlung*. Zusammenfassende Darlegung über die Behandlungsweise und Technik derselben. Von neueren Mitteln wurden *Trypaflavin*, eventuell gemeinsam mit *Albargin* (das fertige *Diaminoacridinsilber* enttäuschte), *Silbersalvarsan*, *Fulmargin* (beide wahrscheinlich nur durch das fein verteilte Ag wirksam) örtlich mit Erfolg benutzt. *Tellurnatrium*, bei gonorrhöischer Cystitis wenig wirksam, wirkte oft geradezu zauberhaft, wenn nur Staphylokokken oder Colibacillen im Urinsediment waren. *Eucupinum basic.* wirkte gegen Pneumokokken und ähnliche, *Yatren* ähnlich wie $KMnO_4$, unspezifisch, *Rivanol* auf Blasenkatarrhe ähnlich dem *Trypaflavin*, als Antigonorrhöicum aber nicht kräftig genug. (Klin. Wchschr. 1. 423—26. 25/2. Berlin, Prof. BLASCHKOS Dermatol. Inst.) SPIEGEL.

Walter Arnold, *Über die Heilung der gonorrhöischen Prostatitis mit Arthigon und Terpentin*. Es wird über günstige Erfahrungen mit der angegebenen Behandlungsweise berichtet. Arthigon wurde intravenös angewendet, Terpentin in Form von *Terpichin* intramuskulär. Das letztere hat sich dem Arthigon überlegen erwiesen. Verss. mit Kollargol und Caseosan führten zu weniger günstigen Ergebnissen. (Münch. med. Wchschr. 69. 621—22. 28/4. Würzburg, Univ.-Klin. für Haut- und Geschlechtskrankheiten) BORINSKI.

Armin Seidl, *Pellogon, ein neues Balsamicum für die interne Gonorrhöebehandlung*. Empfehlung von Pellogon (Oleum Cubeborum cum oleo Succini) als Balsamicum bei Gonorrhoe. Gegenüber ähnlichen Mitteln scheint es vom Darm besser vertragen zu werden. (Wien. med. Wchschr. 72. 834—35. 6/5.) BORINSKI.

P. G. Unna, *Pyrogallol, Cignolin und der antipsoriatische Effekt*. Vortrag über die zur Behandlung plattenförmiger Verdickungen verwendeten Heilmittel, deren Wrkg. auf reduzierenden Eigenschaften beruht. Im einzelnen werden besprochen: *Phenole* (Pyrogallol-Gruppe); *Anthranole* (Cignolin-Gruppe); *S-Gruppe*; *S-haltige KW-stoffe* (Lethyol Gruppe); *Verharzende Öle und Balsame* (Leinöl-Gruppe); *Kohlenhydrate* (Zucker-Gruppe). (Wien. klin. Wchschr. 35. 387—89. 27/4.) BORINSKI.

G. Vill und H. Schmitt, *Weitere Erfahrungen in der Behandlung der Syphilis mit Metallsalvarsan (Silber)-Novasurolgemischen*. Auf Grund ihrer an 271 Fällen gesammelten Erfahrungen kommen Vf. zu einer günstigen Beurteilung der Methode. (Münch. med. Wchschr. 69. 549—51. 14/4. Greifswald, Univ. Klin.; Poliklin. für Hautkrankheiten.) BORINSKI.

Stephan Rothman, *Die Mischung der Quecksilber- und Salvarsanpräparate und ihre therapeutische Anwendung*. Die Mischbehandlung bleibt hinter den älteren

Kombinationsmethoden in ihrer Wirksamkeit zurück. (Münch. med. Wchschr. 69. 427—29. 24/3. Gießen, Univ.-Hautklin) BORINSKI.

Fred Hess, *Erfahrungen bei der einzeitig-kombinierten Cyarsal-Neosalvarsankur*. Die Erfolge der einzeitigen kombinierten Cyarsal-Neosalvarsanbehandlung sind wenigstens bei älteren Fällen der einzeitigen Neosalvarsansublimat- und der Neosalvarsan-Novasurolspritze nicht ganz gleichwertig, doch wird Cyarsal in der Mischspritze außerordentlich gut vertragen. (Münch. med. Wchschr. 69. 587. 21/4. Stettin, Polizeikrankenabt.) BORINSKI.

Hugo Müller, *Die Behandlung der Syphilis mit Wismut*. Bericht über Veres. mit *Trepol* (Herst.: CHÉNAL & DOUILHET. Paris) einer 10%ig. Suspension von K-Na-Bi-Tartrat in Olivenöl. Das intramuskular angewendete Präparat hat bei allen Stadien der Syphilis gute Erfolge gezeitigt. Die Symptome schwanden so rasch wie bei Salvarsananwendung. Wegen der starken intravenösen Giftwrg. ist es nur intramuskulär anwendbar. Als einzige Komplikation wurde das Auftreten des Bi-Saumes des Zahnrandes beobachtet. (Münch. med. Wchschr. 69. 547—49. 14/4. Mainz, Städt. Krankenh.; SANKT ROCHUS-Hospital.) BORINSKI.

R. Sazerac und C. Levaditi, *Wirkung gewisser Wismutverbindungen auf die Syphilis*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1201—04. 5/12.* 1921. — C. 1922. I. 1151.) SCHMIDT.

R. Sazerac und C. Levaditi, *Verwendung des Wismuts in der Prophylaxe der Syphilis*. Im Anschluß an ihre Unterss. über die Verwendung des Bi in der Therapie der Syphilis (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1201; vorst. Ref.) haben Vf. Bi-Salze als Lsg. und als Salbe zur Prophylaxe bei Kaninchen angewandt. 1—4 Stdn. nach sehr starker Infektion angewandt, schützt es beim geschlechtlichen Verkehr die Tiere vor der Infektion. Verabfolgt man Lsgg. von Na-K-Brechweinstein oder Bi-Lactat intramuskulär oder peroral, so ist das Auftreten des Ulcus deutlich verzögert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 128—31. 9/1.*) SCHMIDT.

O. Moog und W. Ambrosius, *Mikrocapillarbeobachtungen über die Wirkung einiger Gefäßmittel*. *Adrenalin* führt zu einer Verengung der Arteriolen und Capillaren. Nur der arterielle Schenkel der Haargefäße läßt eine Kontraktion erkennen. Die Wrg. erstreckt sich nur auf die Capillaren, in denen eine Strömung besteht. Durch O₂-Mangel und CO₂-Anhäufung geschädigte Gefäße reagieren weniger auf Adrenalin. Seine Wrg. ist zum großen Teil abhängig von dem jeweiligen Zustand der Gefäße, sowohl der des Gesamtkörpers als auch derjenigen an der Injektionsstelle. Das Adrenalin wird im Gewebe nicht zerstört. *Papaverin* setzt den Blutdruck bei gewissen Hypertonien vorübergehend herab und veranlaßt auf diese Weise eine verbesserte Gewebedurchblutung. Eine Erweiterung der Capillaren kann nicht beobachtet werden. Die Papaverinwrg. ist sehr flüchtig. *Nitroglycerin* verhält sich in seiner mkr. feststellbaren Wrg. und hinsichtlich des Blutdruckes wie Papaverin. Seine Wirkungsdauer kann 2 $\frac{1}{8}$ Stdn. an den Capillaren beobachtet werden. *Veronalnatrium* beeinflußt den Kreislauf ebenso wie Papaverin. *Atropin* ruft in therapeutischen Dosen keine sichtbaren Capillarveränderungen hervor. (Klin. Wchschr. 1. 944—47. 6/5. Marburg a. d. L., med. Klin.) BORINSKI.

Walter G. Christiansen, *Die Abhängigkeit der Toxizität von dem Darstellungsverfahren des Aresphenamins und verwandter Verbindungen*. Bekanntlich zeigen verschiedene Präparate von *Dioxydiaminoarsenobenzolchlorhydrat* große Unterschiede in ihrer Giftigkeit. Vf. zeigt, daß die Quelle dieser Verschiedenheiten in den Nebenprodd. zu suchen ist, die bei der Red. der Nitrogruppe zur Aminogruppe entstehen. Geht man nämlich von reiner *Aminoxybenzolarsinsäure* aus, so erhält man stets Prodd. von geringer Toxizität. D. t. (Dosis tolerata) 130—50 mg/kg. Man kann aber auch ausgehend von der *Nitrooxybenzolarsinsäure* gleichwertige Präparate gewinnen, wenn man die Red. mit Hyposulfit in der 1. Phase (Red. der Nitro- zur

Aminogruppe) bei möglichst tiefer Temp. und unter starkem Rühren vornimmt und nach Beendigung der 1. Phase, kenntlich an der Entfärbung der Fl., schnell auf 55° erwärmt. Läßt man das Rührwerk während der 1. Phase zu langsam laufen, so erhält man Prodd. mit einer D. t. 50—100 mg/kg. Die Toxizität steigt noch weiter, wenn die Temperaturverhältnisse nicht nach der angegebenen Vorschrift geregelt werden u. die Lsg. der Nitrosäure zu schnell zur Hyposulfitlsg. zugegeben wird. — Dieselben Erfahrungen wurden bei dem Chlorhydrat des 3-Amino-4,4'-dioxarsenobenzols, D. t. 130 mg/kg, dem Trichlorhydrat des 3,5,3'-Triamino-4,4'-dioxarsenobenzols, D. t. 80 mg/kg und dem Tetrachlorhydrat des 3,5,3',5'-Tetramino-4,4'-dioxarsenobenzols, D. t. 70 mg/kg, gemacht. — Salvarsan kann 1 oder 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Die übrigen Arsenoverbb. krystallisieren mit 2 Mol. W. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2202—10. Oktober [21/6.] 1921. Boston, Harvard Med. School.) OHLE.

Domenico Ganassini, *Chinatoxin in Chininsalzen*. Nach Besprechung der chemischen und pharmakologischen Literatur über *Chinatoxin* bestätigt Vf. durch Verss. am Kaninchen und Meerschweinchen, daß dieses giftiger ist als Chinin und daß seine Giftigkeit in Ggw. von Chinin beträchtlich erhöht wird. Daher glaubt Vf., daß die nach *Chinininjektionen* zuweilen auftretenden *Vergiftungserscheinungen* beim Menschen auf eine Verunreinigung der verwendeten Chininsalze durch *Chinatoxin* zurückzuführen seien. In der Tat konnte er mittels HNO_2 bezw. *Phenylhydrazin* oder noch besser *Bromphenylhydrazin* in Lsgg. von *Chininbisulfat* und *-bichlorhydrat*, die 1 Stde. bei 120° sterilisiert worden oder längere Zeit dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt waren, die Ggw. von Spuren des *Chinatoxins* nachweisen. Die Lsgg. sind stets gelblich gefärbt. Vf. warnt daher vor der Verwendung solcher Lsgg. (Boll. Chim. Farm. 61. 193—99. 30/3. [Februar] Pavia, Univ.) OHLE.

Howard W. Haggard und Yandell Henderson, *Die Behandlung der Kohlenoxydvergiftung*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 47. 421; C. 1921. III. 1333) Nach zusammenfassender Darst. früherer Untersuchungsergebnisse empfehlen Vff. zur Behandlung Einatmung von O_2 mit Zusatz von 8—10% CO_2 . Diese Mischung sollte für Rettungszwecke vorrätig sein. (Journ. of the Amer. med. assoc. 77. 1065 bis 1068. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 317—18. Ref. LOEWY.) SP.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Arthur Russell Moore, *Kryoskopische Bestimmung der osmotischen Differenz zwischen ruhenden und ermüdeten Muskeln*. Für den ruhenden Froschmuskel war $\Delta = 0,42^\circ$, für den ermüdeten Muskel $0,57^\circ$; die Differenz betrug also $0,15^\circ$, was der Δ einer 0,08 m Lsg. eines Nichtelektrolyten entspricht. Der erhöhte Wert für Δ im ermüdeten Muskel ist bedingt durch gesteigerte Aufnahme von Ionen und Molekeln. Innerhalb des Körpers und bei intakter Zirkulation ist der Gefrierpunkt des ermüdeten Muskels gleich dem des ruhenden. (Amer. Journ. Physiol. 41. 137 bis 141. 1/7. [23/5.] 1916. Bryn Mawr [Pa.], Biol. Lab.) LEWIN.

Otto Beck, *Die gesamte Kraftkurve des tetanisierten Froschgastrocnemius und ihr physiologisch ausgenutzter Anteil*. Bei Dorsalflexion des Fußes und fast gestrecktem Kniegelenk, also in größter physiologischer Dehnung wird bei indirektem Tetanus des Froschgastrocnemius die höchste Gesamtspannung und der größte Spannungszuwachs erzielt. Der höchste physiologisch erreichbare Spannungszuwachs fällt fast mit dem absol. Maximum zusammen. Bei gebeugtem Kniegelenk wird es nicht erzielt, da der Gastrocnemius bei Dorsalflexion des Fußes entspannt ist. Bei fast gestrecktem Kniegelenk und Spitzfußstellung hat der Muskel seine natürliche Länge ohne Anfangsspannung. — Das FICKSche Gesetz wird für den ausgeschnittenen und durchbluteten Muskel im isometrischen Tetanus bestätigt. —

Der Froschgastrocnemius nutzt nur $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{8}$ der möglichen Verkürzung aus. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 495—526. 22/2. 1922. [20/10. 1921.] Frankfurt a. M., Inst. f. animal. Physiol.) MÜLLER.

Adolf Schott, *Die chemische Kontraktur des Säugetiermuskels bei erhaltener und fehlender „elektrischer Erregbarkeit“*. Am überlebenden Musculus rectus abdominis der weißen Maus untersuchte Vf. die Wrkg. von mit Chlf. gesätt. Ringerlsg., $\frac{1}{50}$ -n. NaOH und $\frac{1}{100}$ -n. HCl, und zwar wurde die Wrkg. auf erregbare Muskeln verglichen mit der an Muskeln, deren Anspruchsfähigkeit auf elektrische Reize durch Abkühlung, Erwärmung oder längeres Liegen in Ringerlsg. vernichtet war. Chlf. u. NaOH waren noch bei allen Tempp. wirksam, auch wenn auf elektrische Reize kein mechanischer Erfolg eintrat. Bei niedrigen Tempp. war die Steilheit und Höhe der Chloroformkontraktur meist herabgesetzt, bei hoher vermehrt. NaOH-Kontrakturen waren auch in der Kälte steil und hoch. HCl war bei 1—5° unwirksam, bei 18—19° gut wirksam. Muskeln, die längere Zeit gelegen hatten, reagierten schwächer oder gar nicht auf HCl. Das Vermögen, auf HCl Verkürzungen zu geben, war unabhängig von der mechanischen Anspruchsfähigkeit auf elektrische Reize. Nach Einw. von Chlf. wurde die Kontraktur in mehreren Fällen durch NaOH gelöst; einmal wurde aber eine Kontraktur addiert. HCl löste regelmäßig die Chloroformkontraktur auf. Nach Kontrakturerregung durch NaOH war Chlf. zum Teil unwirksam, zum Teil noch kontrakturerregend. Somit wird die vielfach vertretene Anschauung von der Parallelität zwischen mechanischer Erregbarkeit und chemischer Kontraktur widerlegt. Auch die Säuretheorie der Muskelkontraktur findet hier geringe Stütze. Die chemische Kontraktur kommt wahrscheinlich nicht durch Vermittlung einer Erregung zustande, sondern durch direkte Einw. auf die kontraktilen Elemente. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 271—92. 31/3. 1922. [5/12. 1921.] Frankfurt a. M., Inst. f. animal. Physiol.) LEWIN.

Otto Riesser, *Berichtigung zur Arbeit „Physiologische und kolloidchemische Untersuchungen über den Mechanismus der durch Gifte bewirkten Kontraktur quer-gestreifter Muskeln“*. I. (Vgl. RIESSER und NEUSCHLOSZ, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 91. 342; C. 1922. I. 512.) Berichtigung eines im Referat nicht enthaltenen Druckfehlers. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 92. 393. 10/3.) GUGGENHEIM.

W. B. Cannon und Mc Keen Cattell, *Studien über den Zustand der Aktivität in endokrinen Drüsen*. I. *Die elektrische Reaktion als Index der Drüsentätigkeit*. I. Mittels des D'ARSONVAL'schen Galvanometers wurde der Aktionsstrom der Glandula submaxillaris gemessen. Änderungen des Aktionsstromes stehen in strenger Abhängigkeit von der Speichelsekretion. Durch Impulse von der Chorda tympani aus läßt sich die elektrische Rk. steigern.

II. *Die sekretorische Innervation der Schilddrüse*. An der Schilddrüse rief Reizung des Sympathicus einen Aktionsstrom hervor. Die marklosen Nerven in den Schilddrüsenzellen entstammen dem Sympathicus; es sind wahre sekretorische Nerven.

III. *Einfluß der Nebennierensekretion auf die Schilddrüse*. Auch durch Injektion kleiner Dosen von Adrenalin kann man einen Aktionsstrom der Schilddrüse hervorrufen, dgl. durch Reizung des Nervus splanchnicus. (Amer. Journ. Physiol. 41. 39—57. 58—73. 74—78. 1/7. [27/4.] 1916. Boston, Harvard Med. School.) LEWIN.

Frederick M. Allen, *Experimentelle Studien über Diabetes*. Reihe III. *Die Pathologie des Diabetes*. 1. *Hydropische Degeneration der Langerhansschen Inseln nach partieller Pankreatektomie*. (Vgl. ALLEN u. WISHART, Amer. Journ. of the med. sciences 161. 165; C. 1922. I. 1253.) Es wird nachgewiesen, daß die hydropische Degeneration der LANGERHANS'schen Inseln, die beim experimentellen Diabetes der Tiere ebenso wie beim menschlichen auftreten und von der einige neue Erscheinungen beschrieben werden, eine für Diabetes spezifische Erscheinung sind

die einzig durch die Überspannung der Zellfunktionen durch eine die geschwächte Assimilationskraft übersteigende Ernährung erzeugt werden. Die Schnelligkeit, mit der sich diese anatomische Veränderung entwickelt, variiert mit den klinischen Verhältnissen. Sie scheint innerhalb gewisser Grenzen reversibel zu sein. Aus dem Bestehenbleiben eines „vollständigen“ Diabetes vom Standpunkt des Kohlenhydratstoffwechsels nach völliger Erschöpfung oder nach Verschwinden der β -Zellen während die α -Zellen überleben und ihre volle Körnung behalten, schließt Vf., daß jene allein das innere Sekret liefern, das am Zuckerhaushalt beteiligt ist. Daß zwischen einem solchen und einem völlig des Pankreas entledigten Tiere noch Unterschiede bestehen, beweist, daß 1. die tiefe Kachexie nach völliger Entfernung des Pankreas auf dem Versagen des Kohlenhydratstoffwechsels oder der daraus sich ergebenden Hyperglykämie oder Glykosurie beruht, 2. die α -, Gang-, Acinar- oder andere Zellen des Pankreas ein bisher unbekanntes Sekret von einer gewissen Bedeutung für die Gesundheit des Organismus liefern. (Journ. Metabol. Res. 1. 5—41. 21 Tafeln. Januar. New York, Hosp. of the ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) SPIEGEL.

Walter B. Martin, *Experimentelle Studien über Diabetes*. Reihe III. *Die Pathologie des Diabetes*. 2. *Granulafärbungen der Langerhansschen Inseln des diabetischen und nichtdiabetischen Pankreas*. (1. vgl. ALLEN, Journ. Metabol. Res. 1. 5; vorst. Ref.) Die Differenzierung der α - und β -Zellen gelang an den n. Organen von Katze, Hund, Ratte, Kaninchen, Schwein, Meerschweinchen, Affe und Mensch sowie an denen der genannten Tiere nach teilweiser Entfernung des Pankreas. Zur Fixierung zeigten sich am besten wss. oder alkoh. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ u. $HgCl_2$, eine modifizierte ZENKERSche Lsg., zur Färbung Gemische von Neutraläthylviolett mit Azofuchsin oder Orange G. Diese Spezialfärbungen gaben beim experimentellen Diabetes der Tiere sicherere Resultate als die üblichen Kernfärbungsmittel. Bei menschlichem Material blieben sie unsicherer. (Journ. Metabol. Res. 1. 43—51. 1 Tafel. Jan. New York, Hosp. of the ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) SPIEGEL.

Frederick M. Allen, *Experimentelle Studien über Diabetes*. Reihe III. *Die Pathologie des Diabetes*. 3. *Nervöse Einflüsse bei der Ätiologie des experimentellen Diabetes*. (2. vgl. MARTIN, Journ. Metabol. Res. 1. 43; vorst. Ref.) Ein Einfluß nervöser Erregung auf Erzeugung von Diabetes konnte bei Hunden u. Katzen nicht nachgewiesen werden. Nur einmal schien schwere Verletzung einen latenten Diabetes vorübergehend zu aktivieren. Auch mit dem CLAUDE BERNARD'schen Zuckertest wurde nur einmal, bei einem prädisponierten Hunde Effekt erzielt. Trennung eines Pankreasrestes von dem versorgenden Nerven führte nicht zu Diabetes oder einer nachweisbaren Herabsetzung der Assimilation, auch nicht zu einer Veränderung in der hydropischen Degeneration der LANGERHANSschen Inseln. (Journ. Metabol. Res. 1. 53—73. Jan. New York, Hosp. of the ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) SPIEGEL.

Frederick M. Allen, *Experimentelle Studien über Diabetes*. Reihe III. *Die Pathologie des Diabetes*. 4. *Die Rolle der Hyperglykämie bei der Entstehung hydropischer Degeneration der Inseln*. (3. vgl. Journ. Metabol. Res. 1. 53; vorst. Ref.) Intensive Hyperglykämie, für kurze Zeit durch intravenöse Beibringung von Glucose oder auf anderem Wege erzeugt, bringt keine Vacuolenbildung in den Pankreasinseln nichtdiabetischer Tiere noch merkliche Zunahme in denen von diabetischen hervor. Bei Tieren, die durch teilweise Pankreasektomie an den Rand des Diabetes gebracht sind, kann mehr oder weniger anhaltende Hyperglykämie und Glykosurie, zuweilen wochen- und monatelang, durch höchstmögliche Brot- oder Glucosedarreichung, erhalten werden, ohne daß in den Inseln Vacuolenbildung eintritt. Gelegentlich zeigen Tiere nach der Operation vorübergehenden Diabetes mit Tendenz zur Wiederherst.; in diesem Stadium kann eine geringe Vacuolenbildung

auftreten, die aber wieder schwindet, selbst wenn Hyperglämie und Glykosurie durch fortgesetzte große Gaben von Glucose erhalten werden. Bei einigen diabetischen Tieren fand sich Vacuolenbildung bei verlängerter Hyperglykämie ohne Glykosurie. Darreichung von Phlorrhizin ruft bei nichtdiabetischen Tieren keine hydropische Entartung hervor und hindert solche nicht bei diabetischen, auch wenn der Blutzucker ständig auf n. Höhe oder darunter bleibt. — Nach diesen Ergebnissen kann Überschuß von Blutzucker nicht der humorale Anreiz für die hydropische Entartung sein. Möglicherweise sind die Inseln gegen einen Mangel an ihrem eigenen Hormon im Kreislauf empfindlich. (Journ. Metabol. Res. 1. 75—83. Jan. New York, Hosp. of the ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) SPIEGEL.

Frederick M. Allen, *Experimentelle Studien über Diabetes*. Reihe III. *Die Pathologie des Diabetes*. 5. *Der Einfluß von Zirkulationsveränderungen auf den experimentellen Diabetes*. (4. vgl. Journ. Metabol. Res. 1. 75; vorst. Ref.) Verschiedene, operativ erzielte Änderungen der Blutzirkulation in Pankreasresten führten zu keinerlei Änderung in der Assimilationsfunktion oder der Struktur des Pankreas. (Journ. Metabol. Res. 1. 89—95. Jan. New York, Hosp. of the ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) SPIEGEL.

Rudolf Keller, *Elektroanalytische Untersuchungen am Nervensystem*. Vf. bespricht zunächst das Eindringen der elektrostatischen Betrachtungsweise in die Analyse der biologischen Vorgänge. Für die elektroanalytische Unters. des Nervensystems ist das Blut als Bezugssystem zu wählen, das als elektronneutral betrachtet wird. Negativ geladen ist das kollagene Fasergewebe, das die Nerven unmittelbar berührt; die elastischen Fasern dagegen sind schwach positiv. Bzgl. der Methodik der mkr. Elektroanalytik verweist Vf. auf frühere Arbeiten. (Vgl. u. a. Biochem. Ztschr. 115. 134; C. 1921. III. 732; Ztschr. f. physik. Ch. 98. 338; C. 1921. III. 1052; Kolloid-Ztschr. 29. 193; C. 1922. I. 164.) Untersucht wurden die Nerven mit folgenden kathodischen Farbstoffen: WEIGERTS Eisenlag. und Schwefelammonium, VAN GIESONS, MACALLUMS, DELAFIELDS Lag., Berliner blau, Osmiumsäure, Sudan III; mit den anodischen Farbstoffen Methylblau, Toluidinblau, Bismarckbraun, Brillantgrün, Indophenol, Aurantia, Methylviolett. Das elektrohistologische Bild der Ganglienzelle gestaltet sich danach so, daß das Kernkörperchen sich + und — färbt, die Kernmasse +, Kernchromatin —, Kernmembran, Granula des Plasmas und inter-fibrilläre Substanz —, Neurofibrillen +. Die mikroelektrische Struktur der Sinnesepithelien, der Nervenzellen und gewisser peripherer Nerven läßt annehmen, daß es sich hier um Energiemultiplikatoren handelt, die den Kathodenvakuumröhren der Funkentelegraphie ähneln. Eine interessante Beziehung fand Vf. zwischen der Doppelbrechung und dem histoelektrischen Verh. Die doppelbrechenden Gewebelemente (Muskelscheiben, kollagene Bindegewebsfasern, Markscheide der Nerven usw. waren nämlich elektronegativ. Danach möchte Vf. die Polarisationsbilder als den Ausdruck statischer Spannungen deuten. Wahrscheinlich sind nicht die Stoffe an sich doppelbrechend, sondern macht erst die elektrostatische Spannung die isotropen Medien anisotrop. In Pflanzengewebe aber existiert keine Übereinstimmung zwischen Elektrizitätsgefälle und Doppelbrechung. Die Elektroanalyse frischer und fixierter Schnitte ergibt weitgehende Übereinstimmung mit der Lebendfärbung. In diesem Zusammenhange betrachtet, liefert die Unters. frischer Schnitte Kunstprodd., weil die natürlichen Isolierungen zerstört sind und Kurzschlüsse der n. Ströme und Ladungen entstehen. Aus diesem Grunde geben die Elektrolytfärbungen keine sicheren Aufschlüsse über n. Lebenspotentiale im intakten Organismus. (Biochem. Ztschr. 128. 409—30. 28/3. 1922. [20/12. 1921.] Berlin, Krankenh. Friedrichshain.) LE.

Fritz Schanz, *Das Sehen der Farben*. Vf. berichtet über seine neue Theorie des Sehens, derzufolge das Licht vom Pigmentepithel der Netzhaut absorbiert wird, hier Elektronen auslöst, deren Geschwindigkeit mit der Wellenlänge des absorbierten

Lichtes variiert und die von den Zapfen und Stäbchen aufgefangen und zum Zentralorgan weitergeleitet werden. Verschiedengeschwindigkeit gleichzeitig ausgelöste Elektronen sollen sich auf ihrer Bahn gegenseitig beeinflussen zu einer mittleren Endgeschwindigkeit (Phänomen der Farbmischung). Liegen die auslösenden Wellenlängen und damit die Elektronengeschwindigkeiten zu weit auseinander, so ist der obige Ausgleich ein unvollkommener (Weißempfindung). Bei herabgesetzter Beleuchtung sollen zuerst die langsameren (roten) Elektronen unter die Erregungsschwelle sinken (PURKINJE); die lokalen Unterschiede der Netzhaut bei Dämmerung sollen durch die Absorption der blauen und violetten Strahlen im „gelben Fleck“ entstehen, welche Absorption die gerade bei Dämmerung wirksamen (blauen) Elektronen beeinflusst. Die Ursache der angeborenen Farbensinnstörungen soll eine nicht absolute Schwärze des Pigments im Pigmentepithel, die Ursache erworbener Störungen sollen Hemmungen in der Elektronenleitung sein. (Ztschr. f. Augenheilkunde 96. 311—16. 1921.)

K. W. F. KOHLRAUSCH.*

Edgar Atzler und Günther Lehmann, *Weitere Untersuchungen über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Blutgefäße unter besonderer Berücksichtigung des Pufferungsgrades der Durchströmungsflüssigkeit*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 190. 118; C. 1922. I. 219.) Die Kontraktion der Blutgefäße des Frosches hängt bei Durchströmung nicht nur von der $[H^+]$, sondern auch vom Grade der Pufferung der Lsg. ab. Eine stark gepufferte Lsg. ist zwischen p_H 5,65 bis 6,6, eine schwach gepufferte zwischen 4,2—7,45, eine ungepufferte zwischen 2,9—9,35 wirkungslos. — Die abnorme $[H^+]$ wird bei der Durchströmung durch Abgabe von Stoffen aus den Geweben im Sinne der Annäherung an die Blutrk. geändert. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 463—78. 22/2. 1922. [14/10. 1921.] Berlin, Inst. f. Arbeitsphysiol.)

MÜLLER.

G. Liljestrand und R. Magnus, *Die Wirkung des Kohlensäurebades bei Gesunden nebst Bemerkungen über den Einfluß des Hochgebirges*. Vff. fanden in sehr sorgfältigen, zahlreichen Selbstvers. in St. Moritz mit der BOHR-KROGH'schen Methodik bei Einhaltung völliger Muskelruhe und nüchtern den gleichen O_2 -Verbrauch und die gleiche CO_2 -Produktion, sowie unreduzierte Lungenventilation und das gleiche Minutenvol. wie in der Ebene. An Tagen nach größeren Bergtouren mit Besonnung war das Resultat das gleiche. Dagegen war die alveolare CO_2 -Spannung und die im venösen Blut gegenüber dem Tiefland um 4,4 bzw. 5,3 mm vermindert. — Die lokale Hautgefäßerweiterung mit Wärmegefühl im CO_2 -Bad führt bei 33—36° zu Körpertemp. — Abnahme durch Wärmeabgabe bis zu 1° bei Einhaltung völliger Muskelruhe. Steigerung des Stoffwechsels und der O_2 -Aufnahme fanden Vff. bei Muskelruhe weder während, noch nach dem Bade. — Sobald Muskelzittern erfolgt, steigt die Körpertemp. (Physikalische Wärmeregulation im übermäßig kalten 29°- CO_2 -Bade.) — Die Atemgröße nimmt, auch bei Einatmung CO_2 -armer Luft, im CO_2 -Bade stark zu, führt zu Auswaschung von CO_2 aus dem Blut, Sinken der CO_2 -Spannung in arteriellem und venösem Blut und Steigen des respiratorischen Quotienten, sogar bis über 1. — Die Hautgefäßerweiterung führt bei fehlender kompensatorischer Verengung im Bauchgefäßgebiet zu Zunahme des Minutenvolumens des Herzens, im Mittel um 52%. Die Pulsfrequenz sinkt infolge der Senkung der Körpertemp. Daher steigt das Herzschlagvolumen bis maximal 176 ccm. Wenn aber kompensatorisch Gefäßverengung erfolgt, kann die Kreislaufgröße unverändert n. bleiben. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 527—54. 22/2. 1922. [26/10. 1921.] Stockholm. Utrecht.)

MÜLLER.

J. Schleier, *Der Einfluß gefäßverengender Mittel auf die Elastizität der Arterienwand*. In Durchströmungsverss. am Frosch wurden mittels einer Stromuhr die durchströmende Menge, der Druck und die Zeit registriert. Das Stromvolumen steigt bei n. Gefäßen nur wenig mehr als der Druck, nach Suprarenin oder $BaCl_2$,

dagegen sehr viel stärker. Je höher der Tonus der Gefäße, um so dehnbarer sind sie, daher diese Wrkg. der vasokonstriktorisch wirkenden Mittel. — Ebenso erklärt sich die Überlegenheit rhythmischer Durchströmung gegenüber konstanter ohne aktive Beteiligung der Gefäße an der Blutbewegung. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 610—20. 22/2. 1922. [8/11. 1921.] Breslau, Physiol. Inst.) MÜLLER.

H. Geßler, *Über die Gewebsatmung bei der vasomotorischen Reaktion.* Am lebenden Gewebe findet man bei Erwärmung der Haut eine mit der Höhe der Temp. zunehmende Reizung, am excidierten Gewebe — Schweine- und Menschenhaut — unter denselben Bedingungen eine starke Erhöhung des O-Verbrauches. Die letztere beträgt bei einer Temperatursteigerung von 33,7—40,3° 80%. Bei 52° treten an der Haut in situ leicht Entzündungserscheinungen auf, an der excidierten erfolgt bei dieser Temp. rascher Gewebstod. Fettsäuren haben an der intakten Haut bei der Prüfung der chemischen Reizung eine in der Reihe ansteigende stark hyperämisierende Wrkg. Die Grenzkonz. betragen für $\text{HCOOH } \frac{1}{2}\text{-n.}$, $\text{CH}_3\text{-COOH } \frac{1}{3}\text{-n.}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH } \frac{1}{7}\text{-n.}$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-COOH } \frac{1}{20}\text{-n.}$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-COOH } \frac{1}{60}\text{-n.}$, $(\text{CH}_2)_3\text{CH-COOH } \frac{1}{3}\text{-n.}$, $(\text{CH}_2)_2\text{-CH-CH}_2\text{-COOH } \frac{1}{10}\text{-n.}$ An der excidierten Haut zeigt sich bei entsprechender Versuchsanordnung ein Anstieg des O-Verbrauchs, der ähnliche Intensität hat wie bei der Erwärmung. Es wird vermutet, daß Erwärmung und chemische Reizung eine Stoffwechselsteigerung hervorrufen. Die vermehrten Umsetzungen bewirken Erweiterung der Capillaren, also vasomotorische Rk. Wahrscheinlich kommt auch die entzündliche Hyperämie zu einem erheblichen Teil auf diesem Wege zustande. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 92. 273—79. 10/3. Heidelberg, Med. Klin.) GUGGENHEIM.

Martin Gildemelster, *Über die elektrischen Leitungseigenschaften der Säugerhaut.* Nach Verss. von K. Kaselow und K. Gebhardt. Die Leitungsfähigkeit der Haut für Gleich- und Wechselstrom ist nicht abhängig vom Drüsenreichtum. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 323—25. 31/3. [3/3] Berlin, Physiol. Inst.) LEWIN.

G. Miescher, *Die Chromatophoren in der Haut des Menschen. Ihr Wesen und die Herkunft ihres Pigmentes. Ein Beitrag zur Phagocytose der Bindegewebszellen.* Die Bindegewebszellen vermögen Pigment zu phagocytieren. Melanin kann aber auch in den Gewebssäften in Lsg. gehen und in die Bindegewebszellen gelangen. Es kommt zur Granulab. Die Epithelzellen nehmen phagocytär kein Pigment auf. Durch Injektion von Melanin lassen sich künstlich Chromatophoren erzeugen. In den Chromatophoren findet sich die *Dopaooxydase* nicht, die Dopark. ist also stets negativ. Die Chromatophoren der Haut enthalten Pigment nur in phagocytierter Form. Die Pigmentierung der Chromatophoren beruht auf der Aufnahme gel. Pigmentes. Das Pigment der menschlichen Chromatophoren entstammt der Epidermis Ursache des Pigmentaustritts aus der Epidermiszelle ist die Schädigung letzterer durch Druck, Reibung, Zerrung, Licht, Wärme. Die Chromatophoren der menschlichen Haut sind demnach Folge einer Pigmentinsuffizienz der Epidermiszellen. In der tierischen Haut fehlen sie. Sie lassen sich durch Quarzlampebestrahlung, sowie durch Röntgenstrahlen hervorrufen. In den Haarpapillen findet sich nur Pigment beim Haarwechsel und beim Ergrauen der Haare. Abgesehen von den Chromatophoren kommen noch selbständige pigmentbildende Zellgruppen vor, die eine positive Dopark. geben. Das Pigmentkorn der Chromatophoren besteht aus einer Grundsubstanz, an welche das Melanin fest gebunden ist. Durch alkal. Mittel, in welchen sich Melanin selbst leicht löst, ist das Pigmentkorn nicht zu lösen. Die Grundsubstanz ist wahrscheinlich ein eiweißartiger Protoplasmabestandteil, welcher das Pigment elektiv aufnimmt. Die gute Färbbarkeit des Pigmentkornes beruht auf der Färbbarkeit des Melanins und nicht des Pigmentträgers. Ein Indicator für das Alter der Chromatophorenpigmentierung ist die Rk. mit AgNO_3 ; sie wird positiv mit zunehmendem Alter der Pigmentablagerung. Die

Ag-Rk. des Pigmentkornes beruht auf der B. von schwarzem Ag-Melanin, ist kein Reduktionsvorgang. Die Übereinstimmung zwischen Dopamelanin und dem natürlichen Melanin der Chromatophoren beweist, daß Dopa und Dopamelanin den natürlichen Pigmentsubstanzen sehr nahe stehen müssen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 139. 813—425. 6/4. 1922. [10/10. 1921.] Zürich, Dermatol. Klin.) LEWIN.

Klothilde Meier, *Der Einfluß der Ladung auf die Viscosität des Blutes*. Wenngleich die innere Reibung durch geringfügige Änderungen im Ionengehalt des Dispersionsmittels verändert wird, konnte Vf. die einschlägigen Unterss. am Blut durchführen, indem sie die $[H^+]$ der genauen Messung unterzog. In defibriertem menschlichen Venenblut wurde durch Hinzutritieren von CO_2 die H-Zahl beliebig verändert und aus der Menge der im Blute vorhandenen freien und gebundenen CO_2 und der Dissoziationskonstanten der CO_2 nach HASSELBALCH berechnet. Die Viscosimetrie wurde nach OSTWALD ausgeführt. In hämolysiertem Blut erfuhr die innere Reibung bei ziemlich niedrigen CO_2 -Partiardrucken eine beträchtliche Verringerung. Noch weiter sank die Viscosität, wenn das Blut die H-Zahl erreichte, bei der das Hämoglobinmolekül seine Ladung verliert. Das Minimum war bei $pH = 6.86$ erreicht. Bei $[H^+]$ über $10^{-6.75}$ wurde die innere Reibung stets höher gefunden. Ebenso wie Hämoglobin zeigen die Plasmahautkolloide das Minimum ihrer Viscosität im ungeladenen Zustande. Mit zunehmender $[H^+]$ ändert sich die innere Reibung dieser Kolloide zunächst allmählich, dann sprunghaft, dementsprechend auch ihre Ladung. Im Gesamtblut vermindert sich bei steigender $[H^+]$ die Hydratation der Blutkörperchen. (Biochem. Ztschr. 128. 508—18. 28/3. [5/1.] Halle, Med. Poliklin.) LEWIN.

Tsutomu Odaira, *Der Einfluß des Sauerstoffgehaltes des Blutes auf seine Viscosität*. Die Viscosität des Blutes ist um so größer, je mehr es reduziert ist. Bei Hämoglobinlsgg., Aufschwemmungen von Blutzellen in Salzlsgg. oder in Plasma gel. Hämoglobin zeigt sich keine Viscositätsänderung mit dem O₂-Gehalt, wohl aber bei hämolysiertem Blut. (Tōhoku Journ. of exp. med. 2. 396—402. 1921. Sendai, Tōhoku, Imp. Univ.; Ber. ges. Physiol. 12. 246. Ref. LOEWY.) SPIEGEL.

Sachikado Morita, *Der Blutzuckergehalt des Kaninchens nach dem Kältestich („Zwischenhirnstich“ von E. Leschke)*. Der Abfall der Temp. nach dem Stich wird verstärkt und beschleunigt, wenn dieser 2—3 mm breit geführt wird. Sobald die Temp. des Tieres auf 30° gesunken ist, beginnt der Blutzucker zu steigen, um so mehr und unter Auftreten von Glykosurie bei weiterem Sinken. Die Glykosurie ist an entsprechenden Glykogengehalt der Leber gebunden und bleibt, ebenso wie die Hyperglykämie, nach beiderseitiger Splaenicusdurchschneidung aus. (Tōhoku Journ. of exp. med. 2. 403—45. 1921. Sendai, Tōhoku, Imp. Univ.; Ber. ges. Physiol. 12. 251. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

Arnold Hahn und E. Wolff, *Über das Verhalten des Cholesterins im Blute von Nierenkranken*. Mit einer eingehend beschriebenen Modifikation des BLOORschen Verf. ausgeführte Unterss. zeigten, daß Vermehrung des Cholesterins im Blute kein regelmäßiger Befund bei Nierenkrankheiten ist und der N-Retention oder der Hypertonie nicht parallel geht. Sie ist kein urämisches Symptom, sondern vor allem an Vorhandensein tubulärer Schädigungen gebunden. Die Vermehrung des Cholesterins tritt am stärksten im Serum hervor, doch können auch die roten Blutkörperchen beteiligt werden, wobei des öfteren nicht unbeträchtliche Mengen von Cholesterinestern gefunden werden. Stark cholesterinhaltiges Serum braucht nicht immer milchig getrübt zu sein. Ein Einfluß der Cholesterinfütterung auf die Lipidurie konnte nicht festgestellt werden, und bei normalem Cholesteringehalt des Blutes können Spuren von Cholesterin im Harn gefunden werden. (Ztschr. f. klin. Med. 92. 393—405. 1921. Berlin, Krankenh. der jüd. Gem.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 254—55. Ref. DRESEL.) SPIEGEL.

E. Hadlich, *Die Bilirubinämie bei Ulcus duodeni*. Fast stets positive Diazork. im Blute während der Beschwerden, Abnahme u. Verschwinden bei deren Besserung. Eine Differentialdiagnose zwischen Cholecystitis u. Ulcus duodeni, die Vf. erwartet hatte, ist auf diesem Wege nicht möglich. (Klin. Wehschr. I. 1091—92. 27/5. Altona, Städt. Krankenh.) SPIEGEL.

M. Loeper, J. Forestier und J. Tonnet, *Die paradoxe Hyperalbuminose des Blutes der Krebskranken*. (Vgl. LOEPER und TONNET, Progr. méd. 47. 397; C. 1921. I. 926.) Die Giftigkeit des Krebsserums ist nicht größer, oft sogar geringer als diejenige von Seren krebsfreier Individuen. In jenem findet sich unter der erhöhten Wirksamkeit von Eriepsin eine pathologische Zunahme von Eiweißspaltprodd., erhöhter Gesamt- und Rest-N, herabgesetzter azotämischer Koeffizient. Differentialdiagnostisch ist für Krebs typisch das Zusammengehen dieser Erscheinungen mit Hyperalbuminose und Globulinämie. (Presse méd. 29. 333—34. 1921; ausführl. Ref. Ber. ges. Physiol. 12. 256. Ref. BIERICH.) SPIEGEL.

A. M. Luzzatto und Maria Zamorani, *Über die Beziehungen zwischen Pigmenten und Lipoiden bei der Hämolyse und beim Ikterus*. Es wird bestätigt, daß Blutpigment und Lipoide einen Komplex (*Lipofuscin* nach HUECK, *Chromolipoid* nach CIACCIO) bilden. Dieser färbt sich orange mit Sudan, bläulichgrün mit Nilblau, ist in k. Solventien unl., büßt nach Einschluß in Paraffin bei der gewöhnlichen Fixation seine Färbbarkeit ein, jedoch nicht bei Fixation mit Dichromat; auch im ersteren Falle bleiben indessen bräunliche Granulationen zurück. Er ist unl. in konz. Säuren, wird durch Alkali angegriffen, ist nicht doppelbrechend und gibt nicht die Myelinrk. mit Neutralrot. Die Lipoidrk. wird manchmal nur von einigen Teilen, den zentralen oder den peripheren, und nicht immer gleichmäßig, gegeben. Es läßt sich auch an demselben Schnitt zunächst die Sudan, dann die Eisenrk. vornehmen; andererseits konnte man mit HCl die Eisenrk. herauslösen, während die Lipoidrk. weiter bestand. Die Verteilung des Pigments hängt von der Natur und der Dauer des Krankheitsprozesses ab, ohne daß man bestimmte Regeln aufstellen kann. Wahrscheinlich ist das Fe nicht in fester Form an die Lipoide gebunden, sondern es handelt sich um Adsorptionsphänomene im physikalisch-chemischen Sinne. Das Gallenpigment und die Lipoide stehen nicht in so engen Beziehungen zueinander, wie die erstgenannten Körper. Bestimmte Beziehungen der Lipoide zu der Umwandlung des Hämoglobins in Bilirubin ließen sich nicht erkennen. (Biochim. e terap. sperim. 8. 289—300. 1921. Ferrara, Osp. civ.; Ber. ges. Physiol. 12. 233. Ref. JASTROWITZ.) SPIEGEL.

F. Rosenthal und C. Falkenheim, *Serologische Untersuchungen über die Struktur und die Herkunft der Blutplättchen*. Vf. immunisierten Kaninchen mit reinen Suspensionen von Erythrocyten, Leukocyten u. Blutplättchen des Menschen u. prüften dann die gewonnenen Immunsereen in vitro gegenüber den als Antigene benutzten Zellgruppen des Blutes. Es zeigt sich, daß die mit Blutplättchen immunisatorisch ausgelösten Antikörper eine wesentlich stärkere Affinität zu Blutplättchen und zu den Zellen des leukopoetischen Systems als zu den roten Blutkörperchen besitzen, u. daß sowohl Blutplättchen- wie Leukocytenaufschwemmung gegenüber den Immunagglutininen des Erythrocyten-Immunsereums eine geringere Avidität als die Erythrocyten aufweisen. Demnach bestehen zwischen den Blutplättchen u. den Zellen des leukopoetischen Systems hinsichtlich der serologischen Struktur engere Beziehungen als zwischen jenen und den Erythrocyten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 92. 231—53. 10/3. Breslau, Med. Klin. d. Univ.) GU.

J. Albert Key, *Untersuchungen über Erythrocyten mit besonderer Berücksichtigung von Reticulum, Polychromatophilie und Mitochondrien*. KEY untersuchte das Blut von Kaninchen, denen zur Anregung der Blutbildung alle 2—3 Tage 10—20 ccm Blut entzogen wurde, sowie von Kaninchen- u. Katzenembryonen teils

frisch und ungefärbt, teils supravital gefärbt, teils nach Fixation gefärbt. Er fand für junge Erythrocyten geringere DD. als für reife u. Neigung zur Agglutination und zum Haften an fremden Elementen. Basophile Substanz ist für junge rote Blutkörperchen charakteristisch. Die basophile Substanz ist im unversehrten Erythrocyten gleichmäßig über den hämoglobinhaltigen Bezirk verteilt, bei Fixation und Färbung ergibt sich das Bild der Polychromatophilie. Das Reticulum wird durch die Vereinigung dieser basophilen Substanz mit Supravitalfarbe gebildet und variiert mit der verwendeten Farbe. Die basophile Substanz stammt nicht vom Kern ab, sie ist ein Bestandteil des Protoplasmas aber nicht mitochondrialer Natur. Mitochondrien konnten in jungen Erythrocyten nicht sicher nachgewiesen werden. Der reife Erythrocyt ist keine lebende Zelle, das Hämoglobin ist als hydrophiles Gel in ihm enthalten. (Arch. of internal med. 28. 511—49. 1921.) GROLL.**

M. Bönninger, *Der Traubenzuckergehalt der menschlichen roten Blutkörper und deren Verhalten in isotonischen Zuckerlösungen.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 122. 258; C. 1922. I. 70.) Blutzucker zeigt das paradoxe Verh., daß seine Werte bei Anämien hoch, bei Vollblütigen niedrig sind. Bei gleichem Gesamtblutzucker von 0,1 müßte der Plasmazucker bei einer mäßigen Anämie 0,125% betragen, bei Polycythämie 0,25%, wenn die Blutkörperchen als zuckerfrei angenommen werden. Zu erklären ist obiges Verh. der Blutkörperchen durch die vom Vf. unabhängig von MASING festgestellte Permeabilität der roten Blutkörperchen für Traubenzucker. In isotonischer Traubenzuckerlsg. vergrößern die Erythrocyten anfangs unabhängig von der Temp. ihr Vol. Nach 1 Stde. bemerkt man einen Einfluß der Temp., indem von 15° ab die Vergrößerung des Vol. begünstigt wird. Über 37° hinaus wirkt die Temp. sehr beschleunigend. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen mit Menschenblut fand Vf. bei Tierblut stets eine bedeutende Verkleinerung des Vol. in Traubenzuckerlsg. Ähnlich verliefen die Verss. mit Rohrzucker und Milchsucker. (Biochem. Ztschr. 128. 482—86. 28/3. 1922. [28/12. 1921.] Berlin-Pankow, Städt. Krankenh.) LEWIN.

Emil Abderhalden, *Bemerkungen zur Pathologie und Therapie des Diabetes mellitus.* Vf. fand mit Ernst Wertheimer bei schweren Fällen von Diabetes auffallend stark herabgesetzten O_2 -Verbrauch der roten Blutkörperchen, der sich durch Zusatz von Prodd. aus Hefe ansachen ließ. Diese von WILHELM KATHE in Halle hergestellten Prodd. sollten auf Heilwrkg. in Diabetesfällen geprüft werden. Möglicherweise liegen bei manchen Verhältnisse wie bei einseitiger Ernährung von Tieren vor. — *Carcinomgewebe* zeigt sehr lebhaften O_2 -Verbrauch. (Klin. Wchschr. 1. 1089. 27/5. Halle a. S.) SPIEGEL.

Fritz Verzár, *Neue Untersuchungen über Isohämagglutinine.* Eine kurze Übersicht über den augenblicklichen Stand der Blutgruppenforschung an Hand der vorliegenden Literatur. (Klin. Wchschr. 1. 929—31. 6/5. Debreczen, Univ.) BORINSKI.

Alfred Gottschalk, *Beziehungen der Influenzaagglutinine zur Klinik der Grippe.* Unterss. des Serums Grippekranker auf agglutinierende Antikörper zeigten ein Parallelgehen von klinischen Symptomen und serologischem Befunde. In leichteren Fällen von Grippe besteht ein mäßiger, wenige Wochen währender Anstieg des Agglutinationstiters; bei schwereren Infektionen wird ein erheblicher Anstieg von längerer Dauer beobachtet. Die Übereinstimmung des klinischen Bildes mit den serolog'schen Untersuchungsergebnissen beweist die ätiologische Bedeutung des FRIEFSERSchen Bacillus für die Grippe. (Klin. Wchschr. 1. 935—37. 6/5. Frankfurt a. M., Med. Univ.-Poliklin.) BORINSKI.

Michele d'Asaro Blondo, *Die Wichtigkeit der verschiedenen Vitamine für die Immunität des Organismus.* Beim Fehlen aller 3 Ergänzungsfaktoren, A, B u. C, in der Nahrung geht die Immunität der Tauben gegen *Milzbrand* verloren, sinkt der opsonische Index. Beim Fehlen von A, C oder A + C entwickelte sich inner-

halb der Beobachtungszeit (80 Tage) kein charakteristisches Krankheitsbild und blieb die Immunität erhalten. (Policlinico, sez. prat. 29. 3—5. Palermo, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 229. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

R. Doerr und W. Berger, *Über die Doppelimmunsierung mit Euglobulin und Albumin. (Dargestellt aus demselben Blutserum.)* Vf. haben Meerschweinchen mit einem Gemisch aus den Endfraktionen der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Fällungsreihe (Euglobulin und das bei 66—100% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ flockende Albumin) sensibilisiert. War das Gemisch aus gleichen Teilen Euglobulin und Albumin zusammengesetzt, so reagierten die Tiere gegen jedes der beiden Antigene genau so wie die bloß mit einem Protein vorbehandelten Kontrollen. Befand sich das Albumin im Übergewicht, so vermochte es die optimale Globulindosis in keiner Weise zu beeinflussen; ein Globulinüberschuß dagegen unterdrückte die Antigenfunktion einer sonst optimalen Albuminmenge völlig. (Klin. Wchschr. 1. 949—50. Basel, Hyg. d. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

August v. Wassermann, *Über spezifische Lokaltherapie der Furunkulose.* Die Furunkulose ist biologisch als eine infolge der primären Staphylokokkeninfektion aufgetretene Allergie zu deuten. Vf. empfiehlt eine Therapie, welche auf der Beobachtung beruht, daß die allergische Zelle mit einem erhöhten Bindungsvermögen für das Antigen ausgestattet ist, und daß eine fortdauernde lokale Zufuhr dieses Antigens die Allergie in die Anergie überführt. Ein geeignetes Antigen ist das vom Vf. bereits früher hergestellte *Histopin*, ein Extrakt aus lebenden Staphylokokken. Dieses hat sich in Form eines Pflasters zur Bekämpfung der Furunkulose gut bewährt. (Münch. med. Wchschr. 69. 596—97. 21/4. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie.) BORINSKI.

E. Césari, *Studie über die Flockung von alkoholischen Organextrakten durch normale Sera und Antisera.* (Vgl. CÉSARI u. LÉVY-BRÜHL, C. r. soc. de biologie 88. 65; C. 1922. II. 778.) Kaninchenantisera, gewonnen durch peritoneale Injektion von Zellemlusionen von frischen Organen von Pferd, Rind, Schwein, Hammel, wurden auf Flockung gegen alkohol. Extrakte homologer oder fremder Gewebe geprüft. Diese Flockung ist ein „lipoid-albuminoides Kolloidphänomen“. Sie trat ein bei n. Rinderserum gegenüber den meisten fremden Organextrakten, bei Schweineserum gegenüber nur wenigen, bei Hammel- und Kaninchenserum dagegen gegenüber keinem heterologen n. Extrakt. Es kann keine spezifische Rk. sein. Die vielen durch Rinderserum fällbaren Lipide müßten sonst das gleiche „Antigen“ besitzen, die durch Schweineserum fällbaren ein anderes, eine unmögliche Hypothese. — Im Kaninchenantisera gegen Pferdemilz finden sich nun „Lipide“, die die in A. löslichen Stoffe aus Pferdemilz, Hammelmilz und Hammelblut, Pferdelunge, -niere und -darm ausfällen. Antisera gegen Hammelblut und Hammelmilz enthalten den gleichen Stoff wie Antisera gegen Pferdemilz. — Bestimmte Stoffe im Serum reagieren mit bestimmten Lipiden. Im Serum sind diese Stoffe entweder von Natur vorhanden oder durch Krankheit (Syphilis) entstanden oder werden künstlich durch Organextraktinjektion hervorgerufen. — Man kann die Flockungsark. zum Aufdecken von Fleischverfälschungen (Pferdefleischzusatz) auch nach dem Abkochen benutzen. (Alkoh.-Extrakte von Pferdedarm, Würstchen, auch geräuchert usw.) (Ann. Inst. Pasteur 36. 339—64. April. Paris, Inst. Pasteur, Lab. NICOLLE.) MÜLLER.

John Grönberg, *Studien über die Blutfermente bei Menschen und Tieren bei Narkosen und einigen Vergiftungen.* (Vgl. Finska Läkaresällskapets Handlingar 62. 599; C. 1921. IV. 97.) Ä.-Narkose macht die Sera meist Abderhalden-positiv gegen Hirn, nur teilweise gegen andere Organe. Bei Chlf.-Narkose reagierten von 17 Seren 14 mit Hirn, 12 mit Nervensubstanz, 6 mit Lunge. Bei Vergiftung mit Phenol, *Lysol* u. *Veronal* positive Rk. mit Hirn, Nervensubstanz u. Leber, bei Phenol u. *Lysol* auch mit Niere. Bei *Morphinismus* und *Pb-Vergiftung* stets positiv mit Hirn und

Nerven, meist auch mit Leber, Seren einiger Morphinisten und Thyreoidea. (Finska Läkarsällskapetets Handlingar 63. 429—68. 1921. Halle, Physiol. Inst. Viborg, Allg. Krankenh.; Ber. ges. Physiol. 12. 294. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

G. de Sanctis und Q. Fiori, *Über das Vorkommen aromatischer Oxy Säuren im Urin*. Im Harn eines Patienten mit Alkaptonurie, von dem mit Sicherheit bekannt war, daß er keine aromatische Verbb. enthaltende Medikamente bekommen hatte, wurde eine Säure (allerdings in noch nicht ganz reinem Zustande) vom F. 125—129° isoliert, die sich mit Alkali an der Luft schwärzte, ammoniakalische Ag-Lsg. reduzierte, mit Br-Wasser einen Nd. gab, mit MILLONS Reagens eine blasserose färbung annahm und sich mit FeCl₃ erst grün, dann plötzlich blau und schließlich rot färbte. Bei der Kalischmelze lieferte das Prod. Essigsäure und Phenol, das aus p-Oxybenzoesäure durch CO₂-Abspaltung entstanden sein dürfte. Vf. schließen daraus, daß die von ihnen isolierte Säure *p*-Oxyphenylpropionsäure ist. (Boll. Chim. Farm. 61. 97—102. 15/2.) OHLE.

Oskar Weltmann und Otto Tenschert, *Über die Tagesschwankungen im Urobilinogengehalt des Harnes bei Gesunden und Kranken*. Vf. haben mittels der EHR-LICHschen Aldehydrk. den Urobilinogengehalt in einer Anzahl n. Harnen bestimmt und gefunden, daß der Morgenharn fast immer urobilinogenfrei ist, während im Laufe des Tages (gewöhnlich gegen die späteren Nachmittagsstunden) eine positive Rk. bis zur Verdünnung 1:8 auftritt. Diese Stärke ist bisher als pathologisch angesehen worden. Auch bei Kranken wurden sehr starke Schwankungen im Verlauf des Tages festgestellt. Die Rk. kann daher nicht in einer beliebigen Tageszeit, sondern muß in 2std. Abständen oder aber mindestens am Morgen und Abend angestellt werden. (Wien. med. Wchschr. 72. 766—70. 29/4. Wien, III. Med. Klin.) BORINSKI.

Desgrez, Bierry und Rathery, *Einige Veränderungen im Blutplasma und im Urin des Diabetikers infolge von Fasten*. Läßt man Diabetiker, die bei gewöhnlicher Nabrung Acetonkörper ausscheiden, fasten, so vermehren sich die Proteine, besonders das Serumalbumin, im Plasma des Venenblutes, sein Zuckergehalt dagegen vermindert sich, er steigt nur an, wenn Coma droht. Auch im Urin geht der Zuckergehalt stark zurück und kann ganz schwinden. Aceton, Acetessigsäure und β -Oxybuttersäure gehen im allgemeinen umso stärker zurück, je größer ihre Menge vorher war. Doch gehen die Schwankungen der Keton- und ketogenen Körper nicht parallel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 259—61. 25/7.* 1921.) SCHMIDT.

Cesare Artom, *Vorläufige Beobachtungen über die Radiosensibilität einiger Stadien der oligopyrenischen Spermatogenese von Paladina vivipara*. Noch 15 Tage nach einer Bestrahlung waren die Spermatozoen n. beweglich. Die Kerne der Spermatozoen zeigten aber pyknotische Degeneration. Es besteht eine Radiosensibilität der Zellen. Für eine bestimmte Phase der Spermatogenese gibt es eine bestimmte toxische Strahlendosis. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5.] 31. 130—31. 5/2. Rom, Istituto di Anat. e Fisiol. Comp. della R. Università.) LEWIN.

Hans Behrendt, *Zur Analyse der Schüttelwirkung auf Frauen- und Kuhmilch*. Das Phänomen der Aciditätssteigerung der Frauenmilch nach dem Schütteln steht in Abhängigkeit vom Fettgehalt, denn entrahmte Milch säuert nicht. Zur Erklärung dieses Zusammenhanges denkt Vf. an eine Schüttelaktivierung der Lipase in der Milch. Durch das Schütteln würde eine Adsorption des kolloidal gel. Ferments an das emulgierte Fett zustande kommen. Kuhmilch läßt jede Aciditätssteigerung durch Schütteln vermissen. 2-stdg. Erhitzen der Frauenmilch auf 52° setzt die Aciditätssteigerung durch Schütteln herab. Vf. neigt zu der Annahme, daß die Erhitzung eine Adsorption der an sich noch aktiven Lipase verhindert. Eine Mischung aus Kuh- und Frauenmagermilch zeigte sehr starke Schüttelsäuerung, die aber ausblieb, wenn man die Magermilch vorher auf 52° erwärmte.

Auch eine Mischung von erwärmter Frauenmilch mit frischer Frauenmagermilch gab Schüttelwrkg. Die Rolle der Lipase ergab sich aus dem Nachweis flüchtiger niederer Fettsäuren in der geschüttelten Milch. Stalagmometrisch fand Vf. in der geschüttelten Frauenmilch eine bedeutende Erniedrigung der Oberflächenspannung. (Biochem. Ztschr. 128. 450—64. 28/3. 1922. [27/12. 1921.] Dortmund, Kinderklin. d. Städt. Krankenanstalten; Säuglingsheim.) LEWIN.

6. Agrikulturchemie.

L. Hiltner und F. Lang, *Über den Einfluß der Überdüngung auf den Ertrag und den Abbau der Kartoffeln*. Auf sehr N-bedürftigen Schotterboden, auf dem P_2O_5 meist nur eine sehr geringe Wrkg. zeigt u. der auch wenig K-Bedürfnis hat, wurden außer der einfachen Volldüngung von 80 kg P_2O_5 , 140 kg K_2O u. 60 kg N pro ha die 3- und 4-fachen Mengen dieser Pflanzennährstoffe gegeben. Die Ernteergebnisse weisen darauf hin, daß auf diesem Boden u. „jedenfalls auch auf anderen ähnlichen Bodenarten“, bei frisch bezogenem Saatgut von ertragreicheren, späteren Sorten die Erträge bei Verwendung von Kunstdünger mit Zunahme der Düngung stark steigen. Die höchsten Reinerträge wurden dabei bei dreifacher Volldüngung erzielt. Sehr hohe, wenn auch gegen Volldüngung zurückbleibende Mehrerträge wurden durch Steigerung der einseitigen N-Düngung erzielt. Bei einseitiger K- u. P_2O_5 -Düngung waren die Mehrerträge bei der einfachen Gabe am höchsten. Der Stärkegehalt war bei Volldüngung am niedrigsten, bei einseitiger P_2O_5 -Düngung am höchsten. Originalsaatgut oder erster Nachbau von einem abweichenden Boden lieferte die besten Ergebnisse. Dieser erste Nachbau lieferte auf allen Böden um so geringere Mehrerträge, je höher im Vorjahr die Düngung bei jenem Bestand war, der das Saatgut lieferte. Es darf daher bei Verwendung von Kunstdünger keine Überernährung gefördert werden, wenn gutes Saatgut gewonnen werden soll. Verwendung von Stallmist und Kunstdünger schwächt die ungünstigen Wrkgg. einer Überdüngung auf das Saatgut ab. (BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 51. 74. März. Ref. FRÜHWIRTH.) BERJU.

L. Hiltner und F. Lang, *Über die Wirkung verschieden starker Kunstdüngergaben auf gezüchtete und ungezüchtete Kartoffelsorten*. In den Vergleich kamen ungezüchtete Landsorten und Züchtungssorten zur Verwendung, und zwar je als Originalsaat oder 1. Nachbau aus guten Kartoffelböden, sowie älterer Nachbau. Gedüngt wurde nur mit künstlichen Dängemitteln (Thomasmehl, 60%ig. K-Düngesalz und $(NH_4)_2SO_4$), und zwar pro ha als schwache Düngung mit 60 kg P_2O_5 , 100 kg K_2O u. 30 kg N. Als mittelstarke u. starke Düngung wurden die 2- bzw. 3-fachen Mengen dieser Nährstoffe gegeben. Aus den Verss. geht die Überlegenheit der Züchtungssorten gegenüber den Landsorten hervor. Bei den Landsorten entspricht der Aufwand an Kunstdünger nicht dem Wert des Mehrertrages. (Landw. Jahrb. f. Bayern 1921. Heft 4/5; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 51. 76. März. Ref. FRÜHWIRTH.) BERJU.

Stengel und Otto, *Ein Kalidüngungsversuch zu Kartoffeln*. Düngungsverss. in einem durch frühere Düngungen mit K angereicherten Schwarzmoorboden mit Sanddecke zeigten zwar noch eine K-Wrkg., aber keine deutlichen Unterschiede in der Wrkg. der verschiedenen K-Salze — 40%ig. Salz, K_2SO_4 , schwefelsaure Kalimagnesia. — Dagegen traten im Stärkegehalt noch Unterschiede hervor. Das 40%ig. Salz hatte stärkevermindernd gewirkt, während die Stärkegehalte bei der Düngung mit den Cl-freien Salzen dem der K-freien Ernten ungefähr gleich waren. (Mitt. d. Ver. z. Förd. d. Moorkult. 1921. 23; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung I. 141. Ref. DENSCHE.) BERJU.

A. N. J. Beets, *Untersuchungen am Tabakpflanzling*. Nach Anstellung botanischer und gärtnerischer Verss. wurden auch Düngungsproben vorgenommen. Es

zeigte sich, daß N-Düngung am notwendigsten für den aus dem Garten zu Kaeman stammenden Boden war. Harnstoffnitrat lieferte ein besseres Ergebnis als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Wenn an Stelle von Doppelsuperphosphat mit 33% citratl. P_2O_5 *Ephosbasicphosphat*, von der Düngerfabrik Java, mit 23,4% citratl. P_2O_5 gegeben wurde, hatten die Pflanzen einen weniger guten Stand, auch bei äquivalenten Mengen; die doppelte Menge war am günstigsten. Gegenüber Doppelsuperphosphat scheint der Dünger keine Vorteile zu haben. K-Silicat war geeignet als Ersatz von K_2SO_4 ; doch ist bei großen Mengen noch Vorsicht geboten; $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4$ war weniger brauchbar. — Bei Prüfungen auf dem Unternehmen Gawok im vorigen Jahre (1918) wirkte *Fledermausdünger* bei weitem am besten, Stalldünger weniger als keine Düngung, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gut, Ephosbasicphosphat besser mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zusammen als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ allein; die Proben mit Stalldünger waren wegen zu später Anwendung und wegen zu niedriger Unterbringung desselben zurückgeblieben. Extrahierte *Tabaksamerückstände*, direkt vor dem Aussäen angewendet, waren weniger brauchbar als dieselben Mengen N und P_2O_5 in Form von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und Doppelsuperphosphat; erstere scheinen überhaupt nur geringen Düngerwert zu besitzen, bei einem Vers. lieferten sie mehr längliche Tabaksblätter. Auch *Ameisen* erschweren die Verwendung dieser Rückstände als Dünger, da sie dieselben forttragen. Bei Mangel an Kunstdünger kann *Dessadünger* in genügender Menge aushelfen, wobei aber die *Gefahr der Infektion mit Photophthora* zu beachten ist, wenn der Dünger nicht vorher desinfiziert wird. (Proefstation v. Vorstenlandsche Tabak. 42. Mitt. 31—59. Sep. v. Vf.)

GROSZFELD.

R. Laubert, *Wichtigere Krankheiten der Riechstoffpflanzen*. Teil II. (I. vgl. Dtsch. Parfümerieztg. 8. 1; C. 1922. I. 903.) Die Krankheiten der *Minzen*, der *Minzenrost*, der *Minzenmehltau*, die *Septoria-Blattfleckenkrankheit*, die *Ramularia-Blattfleckenkrankheit*, die *Physoerma-Schwielekrankheit*, die *Synechtrium-Wärzchenkrankheit* und die *Fusarium Stengelgrundfäule*, sowie *Mittel zur Bekämpfung* sind erörtert. (Dtsch. Parfümerieztg. 8. 17—19. 10/2.) STEINHORST.

W. Thomann, *Über die Fütterung des Milchviehes. Ein Beitrag zur Feststellung der Milchproduktionswirkung von Futtermitteln, besonders von Heu und Maiskeimschrot*. Aus dem Vergleich zwischen Futtermittelverzehr und Milchtrag ging hervor, daß die Tiere mit Maiskeimschrot, Heu und Gras bedeutend bessere Milchträge gaben als die ausschließlich mit Rauhfutter ernährten Tiere. (Landw. Jahrb. d. Schweiz 1920; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 51. 87. März. Ref. RICHTER.)

BERJU.

J. Stolzenberg und F. Mach, *Über die Verwendung von getrockneten Roßkastanien als Futtermittel und einen Fütterungsversuch mit Roßkastanienmelasse an Mutterschweinen und Ferkeln*. Das zu den Fütterungsvers. hergestellte Melassefutter bestand aus etwa 70% Roßkastanienchrot und 30% Melasse und enthielt 15,27% W., 7,94% Rohprotein, 3,19% Fett, 64,12% N-freie Extraktstoffe, 3,85% Rohfaser und 5,63% Asche bei einem Stärkewert von 58 und 1,6% verdaulichem Eiweiß. Die Verss. zeigten, daß den Tieren eine Steigerung der *Roßkastanienmelasse* über ein gewisses Maß hinaus nicht zusagte. Immerhin wird man erwachsenen Schweinen 500 g und Ferkeln je nach dem Alter und der Entw. entsprechend, abgestufte Mengen verabreichen können. Da der Gehalt an verdaulichem Eiweiß in den Kastanien nur 1,6% beträgt, müssen ihnen, wenn sie als Ersatz für Kartoffeln und Mais gegeben werden sollen, geringe Mengen eines eiweißreichen Futtermittels zugelegt werden. (Dtsch. Landw. Presse 48. 437. 1921; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 51. 89. März. Ref. SCHÄTZLEIN.) BERJU.