

Chemisches Zentralblatt.

1922 Band III.

Nr. 3.
(Wiss. Tell.)

19. Juli.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Bougault, Victor Harlay (1872—1922). Nachruf. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 25. 335—36. 1/4.) MANZ.

H. B. D., William Odling, 1829—1921. Nekrolog. Der Verstorbene, der einer älteren Generation angehörte, hat sich Verdienste um die Einführung der Theorie der organischen Typen in England erworben. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 100. I—VII. 1/3.) BYK.

I. Traube und P. Klein, Sichtbarmachung einzelner Submikronen mit bloßem Auge. In W. suspendierte ultramikroskopische Teilchen etlicher kristallinischer Stoffe wie Bleicarbonat, $PbCl_2$, $BaSO_4$, $CaSO_4$, Calciumammoniumphosphat, Calciumoxalat, Vucin, Chinin können im Tyndallkegel für das bloße Auge sichtbar gemacht werden. Man sieht die Teilchen in der Fl. in vollkommen unregelmäßiger Bewegung herumschwirren. Diese Bewegung wird durch ein periodisches Aufblitzen verschiedener Teilchen vorgetäuscht, welches als Folgeerscheinung der rotatorischen Komponente der BROWNSchen Bewegung gedeutet wird. Das Aufblitzen selbst findet nach einer Theorie von SIEDENTOPF als Beugungsphänomen eine Erklärung. Werden kleinere Nadelchen von einer feststehenden kleinen und entfernten Lichtquelle beleuchtet, so erzeugen sie Beugungskegel mit dem Nadelchen als Achse u. dem beleuchtenden Lichtstrahl als einem Mantelstrahl. Daraus folgt, daß sie in eine ebenfalls feststehende Beobachtungsrichtung solange abgelenktes Licht aussenden, als ihre Längsachse in einer ausgezeichneten Ebene liegt. (Physikal. Ztschr. 23. 171—73. 15/4. [28,2.] 1922. Charlottenburg, Techn. Hochschule.) BYK.

Marcel Brillouin, Bohrsches Atom. Funktion von Lagrange für die Bewegung um den Kern. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 30. 639; C. 1922. I. 162. III. 2.) Die vom Vf. gesuchte LAGRANGESche Funktion bezweckt letzten Endes, die Strahlungslosigkeit der stabilen BOHRschen Bahnen sowie die BOHRsche Frequenzbedingung verständlich zu machen. (Journ. de Physique et le Radium [6] 3. 65—73. 30/1. Collège de France.) BYK.

A. Landé, Dynamik der räumlichen Atomstruktur. IV. (III. vgl. Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 644; C. 1920. I. 101.) Vf. gibt folgende neue dynamisch mögliche Elektronenbahnen an: 1. Im Tetraederverband sind neben den in einer früheren (I. c.) Mitteilung des Vf. erwähnten vier gegeneinander geneigten Kreisbahnen, deren Ebenen mit den Hauptebenen des regulären Tetraeders zusammenfallen, auch Ellipsenbahnen mit gleicher Lage der Bahnebenen und gleicher Abschirmungskonstante wie bei den Kreisbahnen möglich. Die Berücksichtigung der relativistischen Massenveränderlichkeit liefert in vollständiger Analogie zum bekannten ebenen Ellipsenverein eine Perihelbewegung und einen kleinen Unterschied der Energie gegenüber den Kreisbahnen. 2. Eine analoge Verallgemeinerung lassen die vom Vf. angegebenen Bahnen von 8 Elektronen im Würfelverband zu. Hier beschreiben die Elektronen nicht volle Kreisbahnen, sondern nach je 60° Bogen erfolgt ein „Zusammenstoß“, nach welchem ein Elektron die Bahn je eines anderen fortsetzt, so daß die Kreisbogenbahnen zu Dreiecken geknickt werden. Dennoch läßt sich nach Vf. auch hier bei großen Kernladungen die Wechselwirkung der Elektronen durch eine konstante Abschirmungszahl darstellen. Auch hier lassen sich die Kreisbogenstücke durch Ellipsenbogen ersetzen, wobei dieselben

IV. 3.

Bemerkungen gelten wie unter 1. 3. Vf. gibt endlich noch Bahnen im Rhomboiderverband an. Die 6 oder 3 Elektronen beschreiben volle Kreisbahnen, die gegen eine Vorzugsebene um quantenmäßig bestimmte Winkel Θ geneigt sind. Es kann nur sein $\cos \Theta = \frac{1}{3}$, $\Theta = 70^\circ 32'$ oder $\cos \Theta = \frac{2}{3}$, $\Theta = 48^\circ 17'$. Im ersten Fall berechnet der Verf. $s_3 = 0,93$, im zweiten Fall $s_3 = 0,700$, $s_6 = 1,813$. Nur die letztgenannte Anordnung von 6 Elektronen ist energetisch stabiler als die entsprechende ebene Anordnung.

Nach Berichtigung eines Rechenfehlers in einer früheren (l. c.) Arbeit findet Vf. nunmehr, daß die räumliche Anordnung der 4 Elektronen energetisch etwas instabiler ist als die ebene Ringanordnung. (Ztschr. f. Physik 2. 83—86.) W. PAULI JR.*

A. Landé, *Würfelatome, periodisches System und Molekülbildung*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 21. 626; C. 1921. I. 700.) Vf. gibt zunächst eine Zusammenfassung seiner bisherigen Arbeiten über räumliche Atommodelle. Er diskutiert sodann die Energieverhältnisse und findet, daß bei den ionisierten Alkalien und den Edelgasen die Würfelanordnung (vgl. MADELUNG und LANDÉ, Ztschr. f. Physik 2. 230; C. 1921. I. 598.) für die äußerste Schale zu der stabilsten Konfiguration führt. Es gelingt ihm für den Radius des Na^+ -Ions, die Ionisierungsspannung des Ne und für die Elektronenaffinität des F aus universellen Konstanten plausible Werte zu berechnen. Für die Sauerstoffgruppe findet er, daß das doppelt negative Ion jedenfalls nicht acht, sondern vier Elektronen in der äußersten Schale besitzt. Er kommt zu dem Schluß, daß H^+ -Kerne in Würfelbahnen dicht auf den Würfecken im Gleichgewicht liegen können. Die aus dieser Stellung berechnete Ionisierungsenergie des HF führt zu einem wahrscheinlich richtigen Wert. Auch die Berechnung der Ionisierungsenergie und des Trägheitsmoments des H_2O -Moleküls liefert annehmbare Zahlen. (Ztschr. f. Physik 2. 330—404.) MADELUNG.*

E. A. Schilow, *Über den Begriff der Valenz*. Vf. bespricht kurz die Auffassung über Valenz von KEKULÉ, über die elektrostatische und WERNERSche Lehre und kommt zum Schluß, daß keine von diesen Auffassungen vollständig genügend ist. Der Bau der Moleküle ist durch zu verschiedene physikalische Ursachen bedingt, und aus diesem Grunde hält es Vf. für unmöglich, ein universelles Valenzsystem aufzustellen. (Ber. Polytechnikum Iwanowo-Wosniessensk 6. 417—21. Januar.) OEHRN.

Gregor Wentzel, *Röntgenspektren und chemische Valenz*. Die bei Cl beobachtete Abhängigkeit der K-Absorptionskante von der Valenz wird mit Rücksicht auf ihre modellmäßige Bedeutung nach Vorzeichen u. Größenordnung diskutiert. Vf. macht wahrscheinlich, daß die Feinstruktur der K-Kante von Ti, V und Cr, soweit sie sich nach der weicheren Seite erstreckt, von der Anwesenheit chemisch verschiedener Ionen herrührt. Er deutet auch die Feinstruktur der K_β Linie der leichten Elemente im gleichen Sinne. (Naturwissenschaften 10. 464—6S. 12/5. München.) BYK.

Th. de Donder, *Physikalische und chemische Umwandlungen der Systeme von Gibbs*. Vf. gibt eine kurze Zusammenstellung der Grundannahmen und Methoden, mittels deren er in seinem ausführlicheren Lehrbuch der Thermodynamik in allgemeiner Weise die physikalischen und chemischen Gesetzmäßigkeiten der von GIBBS betrachteten heterogenen Systeme ableitet. Im Gegensatz zu anderen Autoren, die die Systeme im Gleichgewicht betrachten, nimmt Vf. die Umwandlungen selbst zum Ausgangspunkt seiner Betrachtung. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1920. 315—28. 30/7. 1920.) KYROPOULOS.

M. Polanyi, *Über die nicht-mechanische Natur der chemischen Vorgänge*. (Vgl. auch Ztschr. f. Elektrochem. 26. 228; C. 1920. III. 221.) Vf. faßt seine Ausführungen dahin zusammen, daß, solange man die Abweichungen vom Äquipartitionsprinzip nicht ohne Quanta erklären kann, es aussichtslos erscheint, die chemische Umsetzung mechanisch zu deuten. Die Dissoziation von Br verläuft mindestens

300000mal schneller, als es die statistische Mechanik zuläßt. Die bei chemischen Umsetzungen gegen die chemischen Kräfte geleistete Arbeit wird nicht auf Kosten der kinetischen Energie der an der Umsetzung beteiligten Atome geleistet. (Ztschr. f. Physik 1. 337—344. [1/4.] 1920.) PFLÜCKE.

M. Polanyi, *Zur Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit*. (Vgl. auch Ztschr. f. Physik 1. 337; vorst. Ref.) Aus der nichtmechanischen Natur der chemischen Vorgänge folgt in Verb. mit der Quantenhypothese, daß die chemische Umsetzung durch — den BOHRschen Elektronensprüngen analoge — Atomsprünge bewirkt wird. Es wurde angenommen, daß die Atomsprünge ungeordnet erfolgen, und zwar, daß sie vom denkbar einfachsten statistischen Prinzip beherrscht sind, von jenem, das von A. SOMMERFELD mit Erfolg auf Elektronensprünge angewendet worden ist. Auf Grund der Statistik der Atomsprünge lassen sich Formeln für die Reaktionsgeschwindigkeit 1. elementarer Umsetzungen, 2. elementarer Dissoziationen und Assoziationen, 3. Umsetzungen allgemeiner Art ableiten, die der Thermodynamik entsprechen. Der orientierungsweise vorgenommene Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitsformeln mit der Erfahrung war günstig. (Ztschr. f. Physik 2. 90—110.) PFLÜCKE.

Philip Varnum Wells, *Über die Dicke der geschichteten Lamellen*. Die hier qualitativ beschriebene und quantitativ untersuchte Erscheinung betrifft das bereits früher gefundene Auftreten scharf gegeneinander abgegrenzter Schichten auf Seifenblasen. Die Erscheinung wurde bereits von PERRIN untersucht (Ann. de Physique [9] 10. 160). Die Schichten selbst sind durch scharfe Grenzen und verschiedene Interferenzfarben gekennzeichnet. Die Messungen wurden hauptsächlich an K-Oleat und Glycerin ausgeführt und ergaben die Gültigkeit der PERRINSchen Hypothesen. (Ann. de Physique [9] 16. 69—110. Sept.-Okt. 1921.) KYROPOULOS.

G. Gouy, *Über die Oberflächenspannung elektrisierter Elektrolyte*. Die von F. MICHAUD (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 972; C. 1922. I. 1257) mitgeteilte Beobachtung, daß die Oberflächenspannung eines Elektrolyten sich nicht merklich ändert, wenn man seine Oberfläche elektrisiert, ist nicht, wie dieser Forscher meint, ein Einwand gegen die Iontentheorie überhaupt, sondern gegen die weitverbreitete Annahme, daß die Ladung durch Ionen gebildet wird, die auf der Oberfläche des Elektrolyten angehäuft sind. Diese Annahme ist, wie Vf. bereits früher gezeigt hat, unannehmbar (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 822; C. 1910. I. 321). Eine vom Vf. ausgeführte Rechnung ergibt, daß in einer wss. Lsg. mit zwei gleichwertigen Ionen, die 1 g-Ion in 10 l enthält, die Konz. eines jeden der beiden Ionen in der Nähe der Oberfläche um weniger als $\frac{1}{1000}$ seines Wertes zu- oder abnimmt, wenn der Oberflächeneinheit die Ladung $q = 2,65$ erteilt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1317—1319. 19/12. [5/12.*] 1921.) BÖTTGER.

A. L. Narayan und G. Subrahmanyam, *Oberflächenspannung von Seifenlösungen für verschiedene Konzentrationen*. Es besteht Meinungsverschiedenheit darüber, ob die Oberflächenspannung von Seifenlsg. von der Konz. abhängig ist. Vf. nehmen daher derartige Bestst. nach zwei verschiedenen Methoden zur gegenseitigen Kontrolle vor. Die erste, recht genaue Methode besteht in der Messung der Druckdifferenzen in den Seifenblasen, wofür sie ein geeignetes Differentialmanometer angeben. Die zweite Methode ist die der Steighöhen in Capillaren. Beide Methoden ergeben übereinstimmend, daß für ein großes Konz.-Intervall für konzentriertere Seifenlsg. die Oberflächenspannung unabhängig von der Konz. ist. Als Material dienten Lsgg. von Natriumoleat und Ricinusölseife. Erst für sehr niedrige Seifenkonz., bei denen die Capillarmethode allein anwendbar ist, verändert sich die Oberflächenspannung mit der Konz., und zwar nimmt sie mit abnehmender Konz. zu. Übereinstimmung der nach der Capillar- und der Seifenblasenmethode erhaltenen Resultate zeigt, daß

der Randwinkel in diesen Fällen verschwindet, wie das auch früheren Unters. entspricht. (Philos. Magazine [6] 43. 663—71. April 1922. [15/11. 1921.] Vizianagram (Indien), Physikal. Inst. des Maharajahs College.) BYK.

G. Ribaud, *Über die kinetische Theorie der Absorption in Gasen (Absorptionsstreifen)*. (Vgl. Amer. Journ. Pharm. [9] 12. 107; C. 1920. I. 601.) Vf. baut wesentlich die Theorie von L. BLOCH (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1285; C. 1909. I. 422) aus. Sie wird über den Fall der Resonanz hinaus verallgemeinert. Aufgesucht wird die gesamte von dem Teilchen zwischen zwei Stößen absorbierte Energie, wenn es Strahlung empfängt. Es ergibt sich, daß diese Energie nicht von dem Teilchen abhängt, das das Elektron trägt; sie ist der Zeitdifferenz zwischen zwei Zusammenstößen proportional. Die in der Sekunde von einer bestimmten Anzahl Moleküle absorbierte Energie ist unabhängig von der Zahl der Stöße. Die für die engen Absorptionstreifen gültige Theorie setzt kontinuierliche Energieabsorption voraus. Quanten kommen dabei nicht vor. (Journ. de Physique et le Radium [6] 3. 81—86. März 1922. [20/12. 1921.] BYK.

Fritz Paneth, *Über eine Methode zur Bestimmung der Oberfläche adsorbierender Pulver*. Wird pulverförmiges PbSO_4 mit einer gesätt. Lsg. von PbSO_4 geschüttelt und in die Lsg. ein radioakt. Pb-Isotop, z. B. ThB. gebracht, so verteilt sich das Isotop gleichmäßig zwischen den Pb-Atomen an der Oberfläche des Adsorbens und in der Lsg. Wird dieser Vorgang mit dem Elektroskop verfolgt, so stellt er sich als Adsorption des radioakt. ThB dar, und die Messung des Adsorptionsgleichgewichts liefert sämtliche zur Best. der Oberfläche nötigen Daten. Die den Vorgang beherrschende Grundformel lautet: Adsorbiertes Isotop : Isotop in Lsg. = Element an der Oberfläche : Element in Lsg. Der auf der linken Seite stehende Quotient kann durch die Messung der Abnahme der Radioaktivität der Lsg. gegenüber einer Vergleichslsg. gefunden werden, der die fehlende Aktivität der adsorbierten Menge des Isotops entspricht. Die Menge des Elementes in der Lsg. ergibt sich aus einer gewöhnlichen analytisch-chemischen Best., so daß die Menge des Elementes an der Oberfläche als einzige Unbekannte übrig bleibt und somit die gesuchte Größe der Oberfläche, in Molekeln ausgedrückt, mittels der obigen Formel berechnet werden kann. Das Verf. ist nur dann anwendbar, wenn lediglich an der Oberfläche des Adsorbens ein rasch erfolgender Platzwechsel zwischen ihr und der Lsg. stattfindet und das radioaktive Isotop entweder gar nicht oder doch nur sehr langsam in tiefere Schichten des Salzes eindringt. Daß dies beim PbSO_4 (und auch beim PbCrO_4) zutrifft, wurde experimentell nachgewiesen. Wie die Verss. ergaben, ist die Hauptmenge schon nach $\frac{1}{2}$ Minute adsorbiert, so daß sich rund der 1000. Teil der Molekeln der Körnchen an der Oberfläche befindet. Beim PbCrO_4 besteht die spezifische Oberfläche aus ca. 70×10^{-4} g Pb. Auch beim Vermehren des in Lsg. befindlichen Pb durch Zusatz der Lsg. von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ erwies sich die spezif. Oberfläche des PbSO_4 als konstant. Die Wiederaufnahme der Verss. von MARC über die Adsorption von Farbstoffen (Ponceau 2 R) durch PbSO_4 führte zu dem Ergebnis, daß eine Oberflächenbedeckung von 31% durch den Farbstoff stattfindet. Sie sprechen durchaus zugunsten derjenigen Theorien der Adsorption, welche annehmen, daß der adsorbierte Stoff höchstens eine monomolekulare Schicht bilden kann. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 113—15. 1/8. 1922. [14/9. 1921.*] Jena) BÖTTGER.

Alwyn Pickles, *Adsorption und ihre Bedeutung bei katalytischen Prozessen*. Zusammenstellung unserer Erkenntnisse über Adsorption, erläutert am Beispiele Holzkohle, Anwendung auf Selektion. Am wichtigsten ist das Gebiet der Adsorption von Kolloiden. (Chem. Age 6. 586—87. 6/5.) GRIMME.

Henry Briggs, *Aufnahmefähigkeit: ein Faktor der Gasadsorption*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. 100. 88; C. 1922. II. 313). Die Adsorptionskurve für höhere Drucke ist nicht ohne weiteres für sehr niedrige Drucke maßgebend. Auf diese kommt es aber an, wenn man die Güte des Vakuums beurteilen will, das sich mittels eines bestimmten Adsorbens erreichen läßt. Vf. gibt ein Maß für die letztere Eigenschaft mit Hilfe des von ihm eingeführten Begriffes der Aufnahmefähigkeit (Prehensility). Er zeigt, wie diese Größe bestimmt wird, und gibt eine Anzahl Werte davon für die Temp. der fl. Luft für verschiedene Sorten Holzkohle u. für SiO₂. Mit Hilfe einer Batterie von Kokosnußkohlen kann man die Evakuierung sehr verstärken. Doch hat die verstärkende Wrkg. der Teilung einer gegebenen M. Kokosnußkohle ihre Grenze, so daß für eine gewisse Unterteilung ein Optimum des Effektes erzielt wird. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 42. I. 26—33. 14/3.) BYK.

William D. Harkins und **D. T. Ewing**, *Ein hoher Druck infolge Adsorption*. (Chem. News 124. 31—35. 20/1. — C. 1922. I. 1213.) WOHL.

R. Groß und **M. Volmer**, *Krystallbildung durch gerichtete Dampfmoleküle*. (Vgl. auch VOLMER, Physikal. Ztschr. 22. 646; C. 1922. I. 912. Ztschr. f. Physik 5. 31; C. 1921. III. 815.) Die Metallbeschläge wurden erhalten bei einer Temp. des Verdampfungsraumes von 300 bis 350° ($p \sim 0,1-0,3$ mm) und der Auffangplatte von 100—25° ($p < 10^{-5}$ mm) bei 4- bis 6-std. Versuchsdauer. Das angegebene Resultat, daß die Krystalle dem ankommenden Molekülstrahl stets die Basisfläche zukehren, ist durch Häufung der Beobachtungen als sicher erwiesen. Der Krystallhabitus ist von der Neigung der Unterlage zur Strahlrichtung abhängig, bei streifender Inzidenz wurden langprismatische, bei senkrechter Inzidenz kurzprismatische Krystalle gebildet.

Die Krystallbildung wird durch den „Absorptionsindex“, das ist das Verhältnis der beim ersten Aufprall haftenden Molekeln zur Zahl der ankommenden geregelt. Die Dampfdruckunterschiede der verschiedenen Netzebenen, die bisher für das Krystallwachstum verantwortlich gemacht wurden, sind bei der benutzten Anordnung praktisch unmerklich. (Ztschr. f. Physik 5. 188—191. Physikal. Ber. 2. 933—934. Ref. SCHIEBOLD.) PFLÜCKE.

R. Groß, *Krystallwachstum im gerichteten Molekülstrahl*. (Vgl. VOLMER, Ztschr. f. Physik 5. 31; C. 1921. III. 815. GROSZ u. VOLMER, Ztschr. f. Physik 5. 188; vorst. Ref.) Die Erscheinung, daß die mit der früher beschriebenen Versuchsanordnung erhaltenen Zn- bzw. Cd-Krystalle nahezu senkrecht zum einfallenden Molekülstrahl gelegene Flächen (hexagonale „Basis“) entwickeln, verlangt zur Erklärung eine Reflexionsfähigkeit der Krystallflächen für die ankommenden Moleküle in einem begrenzten Winkelbereich (im vorliegenden Falle etwa 15°) um die Flächennormale. Der Absorptionskoeffizient KNUDSENS $\alpha = \frac{a}{s + a}$ ($a =$ Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit anhaftenden, $s =$ Zahl der von der Fläche reflektierten Moleküle) wird also bei reichlich über dem absol. Nullpunkt gelegenen Temp. kleiner als 1. α ist abhängig von der Krystallfläche, dem Einfallswinkel und der Auftreffgeschwindigkeit. (Ztschr. f. Kristallogr. 56. 421—22. 1/11. 1921) SPANGENBERG.

Homer W. Smith, *Die Natur der Nebenvalenzen. V. Teil. Verteilungskoeffizienten in Systemen, welche Wasser als eine Komponente enthalten, unter besonderer Beachtung der Absolutwerte der Serienkonstanten*. (IV. vgl. Journ. Physical Chem. 25.

721; C. 1922. I. 1257.) Vf. bestimmt die Serienkonstante in einigen Systemen, an welchen W. als eine Komponente beteiligt ist, nachdem er die Systeme W.-Xylol, W.-Chlf. und W.-Ac. schon früher untersucht hat. Zunächst wurden die schon bekannten Serienkonstanten mit Hilfe einiger neu aufgefundenen empirischer Regeln korrigiert und ergänzt. Diese Regeln waren: 1. Die Konstanten für Amine unterscheiden sich von den Säurekonstanten um einen gleichbleibenden Betrag. 2. Bei Xylol und Ae besitzt eine Aminserie den Wert 0. 3. Die Säureserienkonstanten stehen in ganzzahligen Verhältnissen zueinander. Durch Anwendung dieser Regeln lassen sich die bereits vorhandenen Messungen ausgleichen und ergänzen. Neu gemessen und berechnet wurden Serienkonstanten in folgenden Systemen: W.-Toluol, W.-Bzl., W.-CCl₄, W.-Amylalkohol, W.-CHBr₃. Diaethylamin zeigt das merkwürdige Verh., daß seine Serienzahl in allen Systemen die gleiche bleibt, so daß man aus dem untersuchten Verh. in einem System auf das Verh. in jedem beliebigen System schließen kann. In allen Systemen, die W. enthalten, unterscheiden sich die Aminserien von den Säureserien um den konstanten Betrag 0,58840, was in nicht W. enthaltenden Systemen nicht der Fall ist.

Es wird der Schluß gezogen, daß die intermolekularen Kräfte, welche die Teilchen des Lösungsm. auf Moleküle verschiedener Art ausüben, sich um bestimmte, in einfachen Verhältnissen zueinander stehende Werte unterscheiden. (Journ. Physical. Chem. 26. 256—71. März. Baltimore, Univ.; Indianapolis, Lilly Research Lab.)

A. Tian, *Die langsame Hydrolyse von Salzen*. Obwohl die Hydrolyse von Salzen eine Ionenwrkg. ist und daher sehr rasch verlaufen sollte, sind doch zahlreiche Beispiele von langsamer Hydrolyse bekannt (FOUSSEREAU, Ann. Chim. et Phys. 11. [6] 383. [1887.]). Da sich diese langsame Hydrolyse immer in kolloidalen Legg. abspielt, haben eine Reihe von Forschern versucht, sie durch die Anwesenheit kolloider Teilchen zu erklären. Es wird die Theorie von C. L. WAGNER (Monatshefte f. Chemie 34. 95. 931; C. 1913. I. 1164. II. 1098.) kritisch besprochen; sie entspricht nicht den Tatsachen. Vf. schlägt daher im Anschluß an diese Theorie eine neue vor: Wie bei WAGNER soll die Vergrößerung der kolloiden Teilchen die Ursache der langsamen Hydrolyse sein; außerdem soll aber eine der Hydrolyse entgegenlaufende Rk. ganz spezieller Art bestehen, welche ebenso wie die Umkehrung der Hydrolyse selbst wirkt, aber im Gegensatz zu dieser Umkehrung keine Ionenrk. ist, sondern unter Anteilnahme der kolloiden Phase verläuft. Der Hydrolyse wirken also 2 voneinander weitgehend unabhängige Rkk. entgegen: die n. Umkehrung und die „zusätzliche“ Umkehrung (rétrogradation supplémentaire). Die experimentelle Prüfung dieser Theorie erfolgt in 4 Teilen:

1. Die Grundhypothese ist die, daß jede Salzlg., welche langsame Hydrolyse zeigt, ein Kolloid im instabilen Zustand enthält, dessen Teilchengröße stetig zunimmt. Unterbricht man dieses Zusammentreten der Kolloidteilchen, so muß auch die langsame Hydrolyse aufhören.

2. Ist die langsame Hydrolyse reell oder nur scheinbar?

3. Welche Tatsachen sprechen für die Existenz der zusätzlichen Umkehrung?

4. Es zeigt sich, daß mit Hilfe der neuen Theorie eine Reihe bisher ungeklärter Erscheinungen, welche mit der Stabilität von Solen zusammenhängen, verständlich werden. —

Zur Klärung der ersten Frage wurde mit Hilfe gelatinöser Substanzen die Beweglichkeit der Kolloidteilchen vernichtet, während die der Moleküle bestehen blieb; so konnte das Größerwerden der Kolloidpartikeln verhindert werden, ohne die Ionenrkk. zu stören. Verwendet wurden Gelatine und Gelose; die Hydrolyse wurde an FeCl₃ untersucht und mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen quantitativ verfolgt. Es wurden 4 Versuchsreihen gemacht, deren Ergebnisse in Tabellen und

Kurven dargestellt sind. Es folgt daraus sehr deutlich das Aufhören der langsamen Hydrolyse bei Zusatz der Gelose. Auch mit Kieselsäuregel läßt sich eine Stabilisierung des Kolloides u. somit eine Unterbrechung der langsamen Hydrolyse erreichen; diese Verss. wurden bei 100° durchgeführt. Durch eigens angestellte Verss. wurde ferner die Möglichkeit einer chemischen Einw. des zugesetzten Gels ausgeschaltet, so daß die Grundhypothese der Theorie experimentell vollkommen bestätigt erscheint. Um die zweite Frage zu beantworten, wurde die Menge der in Freiheit gesetzten Säure und Base bestimmt und gefunden, daß im Verlaufe der Hydrolyse einander entsprechende Mengen von Säure und Base in Freiheit gesetzt werden, daß also die Hydrolyse reell ist.

Für die angenehmen „zusätzliche“ Umkehrungsrk. wird das Rk.-Schema angegeben $SH + MOH = SM + H_2O$ (wobei M das Metall und S die Säure bedeutet). Von der gewöhnlichen Umkehrung unterscheidet sich diese Rk. dadurch, daß nicht alle daran teilnehmenden Substanzen Ionen, sondern daß entweder SH oder MOH unl. sind. Das Vorhandensein dieser Rk. läßt sich experimentell durch folgende Tatsachen beweisen: Die Geschwindigkeit der Hydrolyse vermindert sich, wenn man zu einer langsam hydrolysierenden Lsg. ein Sol im Überschuß binzufügt, sie steigt, wenn man der Lsg. kolloidale Teilchen entzieht. Denn bei Hinzufügen einer kolloidalen Suspension wird die „zusätzliche“ Umkehrk. verstärkt, also die Hydrolyse geschwächt, während beim Entziehen von kolloidalen Teilchen das Umgekehrte eintritt. Die Verss. wurden mit Natriumoleat und $FeCl_3$ durchgeführt, und es ließ sich ein deutliches Nachlassen der Hydrolyse bei Zusatz einer kolloidalen Suspension feststellen. Zum Studium der umgekehrten Erscheinung — Zunahme der langsamen Hydrolyse bei Entzug von kolloidalen Teilchen — wurde die Hydrolyse einer Natriumoleatlsg. in verschiedenen Schichten verfolgt. Die sich bei der Hydrolyse bildende Ölsäure bleibt in der Fl. kolloidal gel. und steigt infolge ihres geringen spezifischen Gewichtes an die Oberfläche, so daß die Lsg. in verschiedenen Schichten verschiedene Mengen kolloidaler Substanz enthält. In der Tat zeigt sich, daß in der tiefsten Schicht der Lsg. eine Beschleunigung, in der höchsten eine Verzögerung der Hydrolyse sich beobachten läßt. Durch Rühren läßt sich dieser Unterschied ausgleichen. Es existiert also tatsächlich eine Rk. von dem für die „zusätzliche“ Umkehrk. angenommenen Typus.

Wenn man eine Lsg. von Natriumoleat in W. mit einer Schicht von Ölsäure bedeckt, so muß diese Schicht, da sie kolloidale Teilchen enthält, an der „zusätzlichen“ Umkehrk. teilnehmen, so daß das hydrolytische Gleichgewicht in der unmittelbaren Nähe der Säureschicht gestört wird und die Salzkonz. sich dort erhöht. Dieses Natriumoleat diffundiert als molekular-disperse Phase sehr rasch an Stellen n. hydrolytischen Gleichgewichtes und wird dort hydrolysieren, also die Säurekonz. erhöhen, so daß eine Schicht von Ölsäureemulsion in W. nahe an der ursprünglichen Schicht entsteht. Diese aus der Theorie vorherzusagende Erscheinung wurde experimentell geprüft und gefunden, daß die Trennungsfäche einer auf einer wss. Natriumoleatlsg. schwimmenden Ölsäureschicht sich langsam verwischt und sich eine Emulsionschicht bildet, die an Dicke zunimmt.

Mit Hilfe der neuen Theorie, welche nunmehr durch eine Reihe von Experimenten hinreichend gestützt erscheint, läßt sich verstehen, warum die Anwesenheit eines Metallsalzes die Aufslg. eines Metallhydroxydes zur Folge hat, warum also z. B. durch Zusatz von $FeCl_3$ ein $Fe(OH)_3$ -Nd. peptisiert wird. Durch die Hydrolyse des $FeCl_3$ entsteht nämlich HCl in sehr geringer Menge. Diese Säure spielt nunmehr die Rolle der Ölsäure in dem obigen Beispiel: Sie löst etwas $Fe(OH)_3$ unter $FeCl_3$ -B., diffundiert als $FeCl_3$ weiter und hydrolysiert wieder an Stellen niedriger Säurekonz., wobei sich das $Fe(OH)_3$ als stabiles Sol abscheidet. Durch diese fein verteilte Abscheidung erklärt sich auch die große Stabilität derjenigen

Sole, welche durch Hydrolyse erhalten werden. Vf. zeigt dann noch, daß seine Theorie auch die Möglichkeit bietet, die große Stabilität der in der lebenden Zelle vorkommenden Sole zu verstehen. (Journ. de Chim. physique 19. 190—216. 30/11. 1921. Marseille, Lab. Chim. de la Faculté des Sciences.) MARK.

N. P. Peskow, *Theoretische und experimentelle Beziehungen zwischen Suspension, Kolloid und Lösung*. Auf Grund theoretischer Überlegungen und experimenteller Unterss. kommt Vf. zum Schluß, daß Kolloide weder wahre Suspensionen, noch wahre Lsgg. sind. Suspensionen und Lsgg. sind zwei ganz verschiedene Systeme, und es ist nicht möglich, durch Vergrößerung des Dispersitätsgrades sogar bis ins Gebiet von molekularen Dimensionen von Suspensionen zu Lsgg. zu gelangen. Es existieren zwei Arten von Stabilität, eine „kinetische“ und eine „aggregative“. Die erste ist durch die BROWNSche Bewegung bedingt und ist eine Funktion des Dispersitätsgrades. Eine Suspension, die der kinetischen Stabilität entspricht, ist jedoch in Beziehung auf ihre aggregative Tendenz labil. Nur in dem Falle, wenn Suspensionsteilchen durch irgendwelchen neuen Faktor vor Aggregation geschützt werden, sind sie auch aggregativ stabil. Diese neuen Systeme nennt Vf. Kolloide. Den neuen Faktor, der als dritte Komponente ins System eintritt, nennt Vf. „Solvatisator“. Als solcher kann jede Substanz fungieren, die im Dispersionsmittel eine echte Lsg. gibt und die Fähigkeit besitzt, an der Oberfläche der Kolloidteilchen durch Kräfte irgendwelcher Art zu haften. Dementsprechend sind die Kolloide dreikomponentige Systeme, die summarische Eigenschaften von wahren Lsgg. u. wahren Suspensionen besitzen. (Ber. Polytechnikum Iwanowo-Wosniensensk 6. 73—99. Januar 1922. [Oktober 1921.] Kolloidchemisches Laboratorium.) OEHRN.

H. Kallmann, *Bemerkung zu den Arbeiten von J. Ch. Ghosh über eine Theorie starker Elektrolyte*. (Vgl. GHOSH, Ztschr. f. physik. Ch. 98. 211; C. 1921. III. 1052.) Die von CHAPMAN und GEORGE (Philos. Magazine [6] 41. 799; C. 1921. III. 916) erhobenen Einwände gegen die GHOSHsche Theorie zeigen, daß die Annahmen von GHOSH bei strenger Durchrechnung nicht zu der von ihm angegebenen Formel für

das Verhältnis $\frac{\mu_e}{\mu_\infty}$ führen. Vf. zeigt, daß man für solche Substanzen, die in 2 einwertigen Ionen dissoziieren, auch auf andere Weise die GHOSHsche Formel bis auf einen Zahlenfaktor erhalten kann. Nach P. HERTZ (Ann. der Physik [4] 37. 1; C. 1912. I. 630) darf man für den Konz.-Bereich von 0,5—200 Millimol pro Liter setzen:

$\frac{\mu_e}{\mu_\infty} = a - Kc^{3/2}$, das ist annähernd die Formel von GHOSH. Während aber die GHOSHsche Behandlung für K den Wert 1 verlangt, ist nach HERTZ K nicht genau 1. Diese Abweichung hat aber nur bei sehr geringen Konz. Bedeutung. Die Abhängigkeit von K von Temp. und Lösungsm. bestimmt Vf. mit Hilfe einer Dimensional Betrachtung und leitet unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Ionen sich in einem Dielektrikum bewegen, die Formel $Kc^{3/2} = g \frac{e^2 c^{3/2}}{\epsilon \ln T}$ ab,

wobei g von der Ordnung eins sein soll. Setzt man $g = 2^{-3/2}$ so ist diese Formel identisch mit dem Ausdruck von GHOSH. Damit ist gezeigt, daß die gegen die Art der GHOSHschen Herleitung erhobenen Einwände nicht die Form des Endresultats treffen, wenn man von den verdünntesten Lsgg. absieht.

Vf. zeigt weiter, daß zur Aufklärung der Unterschiede, welche K bei den verschiedenen Salzen aufweist, die GHOSHsche Theorie nicht ausreicht. (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 433—37. 30/9. [17/6.] 1921. Berlin, Kaiser WILHELM-Inst.) BREHMER.

V. Kohlschütter und H. Stäger, *Zur Kenntnis der Elektrodenvorgänge. Kontraktometrische Beobachtungen an Anoden*. Vf. wenden die von KOHLSCHÜTTER u. VUILLEUMIER (Ztschr. f. Elektrochem. 24. 300; C. 1919. I. 129) und STÄGER (Helv.

chim. Acta 3. 584; C. 1921. 558) ausgearbeitete kontraktometrische Methode auf Anodenvorgänge an und suchen vor allem zu ermitteln, ob die beobachteten Potentialverschiebungen an sauerstoffentwickelnden „unangreifbaren“ Anoden von mechanisch nachweisbaren Veränderungen begleitet sind. Die Potentialänderungen lassen sich, wenn Kathode und Elektrolyt unveränderlich sind, durch Beobachtung der Klemmenspannung feststellen. Eine mit glattem Pt-Überzug versehene Anode in 2-n. H_2SO_4 oder NaOH erwies sich als Kontraktometer sehr empfindlich. Während die Klemmenspannung nach Stromschluß zunimmt, vergrößert sich die Anodenoberfläche stetig; obeshalb 0,6 Volt tritt eine sprungweise Vergrößerung der Oberfläche auf, und unmittelbar darauf setzt die O_2 -Entw. ein. Der Sprung zeigt sich um so später und ist um so weniger ausgedehnt, je kleiner die Stromdichte ist. Der Effekt wird mit der B. von PtO_2 in Verb. gebracht. Ein mittelstarker Ni-Überzug der Anode zeigt in NaOH während der Polarisation eine geringe Kontraktion, und zwar nur im Falle einer O_2 -Entw. Nach Stromunterbrechung geht die Spannung über zwei markante Haltepunkte auf den Nullpunkt zurück, während die Kontraktion auch nach 24 Stdn. nicht verschwunden ist. Ein dünner Ni-Überzug der Kontraktometerplatte in 0,1-n. NaOH zeigt unter Braunfärbung Kontraktion, bei Stromumkehr unter Entfärbung vollständigen Rückgang der Kontraktion. Bei Wiederholung des Prozesses nimmt der Kontraktometerausschlag etwas ab. Dieses Verb. läßt sich durch die Dispersität der gebildeten Oxydhaut erklären. Das kontraktometrische Verb. einer Cu-Platte als Anode in NaOH steht in Einklang mit der Annahme, daß die Hydroxydbildung eine Kontraktion der Anodenoberfläche bedingt, während die B. von Peroxyd, das als Vermittler der O_2 -Entw. auftritt, bezw. die letztere selbst eine Dehnung hervorruft (vgl. KOHLSCHÜTTER und TUSCHER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 111. 193; C. 1920. III. 536). Eine mit einem Fe-Nd. bedeckte Kontraktometerplatte erfährt beim Eintauchen in konz. HNO_3 und Verweilen in dieser oder in W., oder bei anodischer Passivierung in NaOH eine geringe Kontraktion. Schließlich werden auf der Pt-Lamelle erzeugte Ndd. von Cu und Ag als Anoden in Sulfidlsgg. untersucht. (Helv. chim. Acta 4. 821—37. 1/10. [14/7.] 1921. Bern, Univ.)

WOHL.

S. P.-L. Sørensen, Margarethe Sørensen und K. Linderström-Lang, *Über den „Salzirrtum“, welcher der Chinhydronelektrode anhaftet.* (C. r. du Lab. Carlsberg 14. Nr. 14 [März 1921]. Sep. v. Vf. — C. 1922. I. 602.)

BÖTTGER.

A. de Hemptinne, *Das Faradaysche Gesetz und die Wirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Metalloxyde. III. Mitteilung.* (II. Vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1919. 521; C. 1921. I. 319.) Die früher (l. c.) beschriebenen Verss. werden mit empfindlicheren App. wiederholt. Die eine der Elektroden besteht aus einer dünnen Schicht durch Einlagerung von $MgCl_2$ leitend gemachter Gelatine, die zweite metallische Elektrode ist mit dem gepulverten Metalloxyd bedeckt, dessen Red. durch H unter Einfluß der dunklen Entladung studiert wird. Es wurden die Oxyde: PbO_2 , PbO , CuO , $KMnO_4$, $KClO_3$, MnO_2 , MgO und ZnO verwandt, bei den beiden letztgenannten trat keine Red. ein. Die Resultate sind in Tabellen wiedergegeben, welche zeigen, daß sich im allgemeinen der Umfang der Red. der Stromstärke proportional verhält. Der calorische Effekt ist zu vernachlässigen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 7. 146—55. 29/3. 1921.)

BREHMER.

A. de Hemptinne, *Reduktion von Metalloxyden durch dunkle elektrische Entladung. IV. Mitteilung.* (III. vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 7. 146; vorst. Ref.) Die Verss. werden mit PbO_2 , PbO , CuO und Fe_2O_3 in H_2 -Atmosphäre bei sehr geringen Drucken vorgenommen. Vf. stellt die Frage, ob die positiven Ionen durch Austritt von zwei oder von einem Elektron aus dem H_2 -Molekül gebildet werden. Nach den experimentellen Ergebnissen ist der letzte Fall

der wahrscheinlichste, jedoch muß die Ggw. akt., nicht ionisierter Moleküle (vielleicht H_2) in der Nähe der Metalloxydschicht und die Anwesenheit von O-Atomen in Nachbarschaft des Metalles in Betracht gezogen werden. Die Berechnungen beruhen auf manometrischen und galvanometrischen Messungen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 7. 458—68.) BREHMER.

A. de Hemptinne, *Über die Reduktion von Metalloxyden unter Einfluß dunkler elektrischer Entladung. V. Mitteilung.* (IV. Vgl. Bull. Acad. roy. Belgique [5] 7. 458; vorst. Ref.) Die früheren quantitativen Bestat. beziehen sich auf die Veränderung des H_2 -Vol. Vf. bestimmt nun den Gewichtsverlust der Metallelektrode durch den Einfluß der dunklen elektrischen Entladung. Der benutzte App. ist größer als die früher angewendeten. Die obere Elektrode bestand aus Cu, die untere aus einer mit fein gepulvertem Bleidioxid bedeckten Aluminiumplatte. Die äußeren Seiten der beiden Elektroden waren mit einem dünnen Glimmerplättchen bedeckt, um die Stromverluste auf ein Minimum zurückzuführen. Vf. arbeitet zunächst wieder in einer H_2 -Atmosphäre und stellt in einer Reihe von Verss. die Gewichtsverluste mit großer Genauigkeit fest. Beim Arbeiten mit N, blieben die Elektroden unverändert. Beim Austausch dieses Gases gegen CO war degegen eine Gewichtszunahme festzustellen. Der auch in diesem Falle durch Red. eingetretene Gewichtsverlust war wahrscheinlich durch B. einer beträchtlichen Menge von Kohlenstoffoxyd aufgehoben: es wurde nach Einw. der dunklen elektrischen Entladung die Ggw. einer pulverförmigen, braunen Substanz auf der oberen Elektrode beobachtet, auf der unteren war dieselbe neben dem PbO_2 für das Auge nicht bemerkbar. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 7. 590—95. 7/11. 1921.) BREHMER.

G. Holst und E. Oosterhuis, *Über die elektrische Leitung in Gasen.* (Physica 1. 78—87; Physikal. Ber. 2. 1095—96. Ref. PETER PRINGSHEIM. — C. 1922. I. 1259.) PFLÜCKE.

Horace H. Poole, *Die Natur der elektrischen Leitfähigkeit des Glases.* (Vgl. Philos. Magazine [6]. 42. 488; C. 1922. I. 168.) In ein Glasrohr, das am Ende in eine dünnwandige Kugel von etwa 1,8 cm Durchmesser ausgeblasen war, wurde eine verd. Lsg. von $CaCl_2$ gefüllt, die mit etwas Phenolphthalein versetzt war. Tauchte man nun dieses Rohr in einen wassergefüllten Becher und brachte eine Elektrode innen und außen an, so war die Stärke des Stromes bei 8000 Volt etwa 10 Mikroampere. War die innere Elektrode Anode, so war die Farbe im Rohr ein tiefes Pinkrot, war die äußere Elektrode Anode, so zeigte sich nach sechs Minuten Entfärbung. Es ist daher zu schließen, daß bei den angegebenen Stromstärken und Zimmertemp. keine elektrolytische Leitung im Glase eintritt. (Nature 107. 584—85.) H. R. SCHULZ.*

J. J. Saslawsky, *Beziehungen zwischen Kontraktion chemischer Verbindungen und ihren anderen Eigenschaften.* Vf. hat gefunden (Ber. Polytechnikum Iwanowo-Wosniessensk Nr. 1), daß bei beständigen Verbb. das Vol. halb so groß ist, wie die Voll. der sie bildenden elementaren Komponenten (die normale Kontraktion).

Tabelle I.

	K	D.	C
CH_3COOH	0,001 80	1,07	0,62
$CH_2ClCOOH$	0,155	1,39	0,69
$CHCl_2COOH$	5,14	1,52	0,79
CCl_3COOH	121	1,62	0,88
$CH_3 \cdot NH_2 \cdot COOH$	sehr klein	1,1607	0,55
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,001 34	1,016	0,60
$CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot COOH$	0,005 56	1,228	0,63
$CH_3 \cdot COSH$	0,046 9	1,074	0,76

Tabelle II.

	K	$D.$	C
Anilin	0,000 000 011	1,038	0,61
Benzylamin	0,002 4	0,990	0,60
Methylamin	0,050	0,699	0,57
Dimethylamin	0,74	0,686	0,57
Dipropylamin	0,102	0,756	0,55
Diäthylamin	0,126	0,726	0,55
Koniin	0,132	0,86	0,53

Bei Säuren und Basen trifft dieses nicht zu: Säuren zeigen eine kleinere als die n . Kontraktion, Basen eine größere. Bei diesen Verbb. besteht ein Zusammenhang zwischen elektrischem Leitvermögen K u. der Kontraktionskonstante C (Tabelle I. und II.). Bei den Säuren wächst mit K auch C , bei Basen findet die entgegengesetzte Beziehung statt. Sulfide, Arsenide, Legierungen zeigen eine sehr geringe Kontraktion.

Bei Li_2SO_4 , die keine Hydrate bilden, ändert sich die Kontraktionskurve gleichmäßig mit der Änderung der Kontraktion, bei Hydratbildungen zeigen hingegen die Kontraktionskurven Knicke, so daß wir in ihnen ein neues Mittel besitzen, um über das Vorhandensein von Hydratbildungen zu urteilen. (Ber. Polytechnikum Iwanowo-Woziensensk Nr. 6. 407—12. Januar.)
OEHRN.

E. Bouty, *Die elektrische Festigkeit*. (Vgl. a. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 731; C. 1921. I. 825.) Vf. gibt eine zusammenfassende Übersicht über Methode und Ergebnisse seiner zahlreichen Arbeiten über die elektrische Festigkeit (Widerstand gegen das Einsetzen der Stromleitung) von Gasen, insbesondere. Best. des Minimalwertes des elektrischen Feldes, welches den gasförmigen Isolator zum Leiter macht unter Berücksichtigung von Druck- und Temp.-Einfluß. Bei der Unters. wurden die Gase in einen flachen Glasballon zwischen Kondensatorplatten gebracht u. die Feldstärke bestimmt, bei der die Gasmasse zu leuchten begann. Bis auf die fehlende Schichtung ist dieses Leuchten analog den Leuchterscheinungen in Gasen zwischen metallischen Elektroden. Schließlich wurden der Einfluß der Dicke der Gasschicht und der Gefäßoberfläche auf die elektrische Festigkeit untersucht. Als Sitz des Widerstandes gegen die Leitung wurden die Atome bzw. die Moleküle selbst erkannt, und die Festigkeit zeigte sich umso größer, je schwerer und komplizierter das Molekül gebaut ist. (Ann. de Physique [9] 16. 5—34. Juli-August 1921.)
KYROPOULOS.

J. Kendall, *Die Abnormalität starker Elektrolyte und die Ionentheorie von Ghosh*. Die Arbeit stellt eine ziemlich ablehnende Kritik der GHOSHschen Theorie starker Elektrolyte dar. Die Voraussetzungen der Theorie von GHOSH werden als miteinander unvereinbar bezeichnet. GHOSH halte auf Grund der Vorstellung, daß die Ionen in einer Li_2SO_4 im Mittel so wie in einem Kristallgitter angeordnet sind, die mittlere gegenseitige Energie A der Ionen berechnet. Vf. zeigt, daß diese Rechnungsweise nicht richtig ist. Eine genauere Rechnung liefert für A einen im Zahlenfaktor verschiedenen Wert. Benutzt man diesen korrigierten A -Wert und eine etwas abgeänderte Formel, so erhält man für niedere Konz. für das Leitfähigkeitsverhältnis angenäherte Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, während für höhere Konz. sich Abweichungen ergeben. Sodann diskutiert Vf. noch folgende Hauptpunkte: 1. Sind alle Elektrolyte desselben Typus gleich stark jonisiert, wie es nach GHOSH sein müßte? Die Experimente scheinen dagegen zu sprechen. Die gute Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Werte bei GHOSH beruht zum Teil darauf, daß bei der Art und Weise, wie GHOSH seine

Formeln geprüft hat, die Werte für $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ bei einer $\frac{1}{100}$ n. Lsg. zwangsweise übereinstimmen müssen und die Formel nur in einem geringen Intervall von Konz. geprüft wurde. 2. Die Temperaturabhängigkeit von $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$. Die von GHOSH zur Berechnung derselben benutzten Größen haben sich als unrichtig erwiesen; mit den richtigen Größen ergibt sich keine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. 3. Die elektrische Leitfähigkeit in nicht wss. Lsgg. Die Annahme von GHOSH, daß $N(C_2H_5)_4J$ in zwei $[N(C_2H_5)_4]^+$ -Ionen und ein J_2^- -Ion spaltet, wird als willkürlich bezeichnet.

4. Die Berechnung des VAN'T HOFFSchen Faktors i . Setzt man in der Formel von ARRHENIUS $i = 1 + \alpha \left(\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty} \right)$ für α die experimentell gefundenen Werte ein (nicht die nach GHOSH berechneten), so ergibt diese Formel eine etwas bessere Übereinstimmung mit der Erfahrung, als die Formel von GHOSH. 5. Die Leitfähigkeit starker Säuren: Die Annahmen von GHOSH sind mit dem Verh. starker Säuren bei höheren Temp. nicht mehr verträglich.

6. Die Ionisation schwacher und mittelstarker Säuren. 7. Die elektrische Leitfähigkeit reiner Salze in festem und geschmolzenem Zustand. 8. Die Leitfähigkeit von Salzen in Mischungen von Pyridin und W. In allen diesen Punkten ergibt eine genauere Prüfung der Theorie auch erhebliche Abweichungen von den Experimenten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 717—38. April. [9/1.] New York [N. Y.]) MARK.

J. J. Thomson, *Anwendung der chemischen Elektronentheorie auf feste Körper*. Die äußeren Elektronen verbinden ein Atom mit solchen gleicher oder verschiedener Art in festen Körpern. Die Volumeinheit des festen Körpers wird dann eine bestimmte Menge derartiger Elektronen enthalten, und man kann fordern, daß diese Elektronen so verteilt werden, daß sie mit den Atomen ein System im stabilen Gleichgewicht bilden. Es wird zunächst der Fall gleichartiger Atome, d. h. der Elemente, betrachtet. Ist das Atom einwertig, so ist die Zahl der Elektronen gleich derjenigen der Atome; bei zweiwertigen Atomen doppelt so groß usw. Dadurch wird die Gestalt der Elementarzelle bestimmt. Sollen die Zellen gleich u. ähnlich sein und den Raum kontinuierlich erfüllen, so gibt es nur vier mögliche Typen für die Zellen, nämlich Parallelepipeda, die für gleichartige Atome in Würfel übergehen, hexagonale Prismen, Rhombendodekaeder und Würfeloctaeder. Bei Verb., also ungleichartigen Atomen, tritt eine Verzerrung der Zellen ein, die die kontinuierliche Raumerfüllung allerdings noch bestehen läßt. Die Krystallform der Elemente verschiedener Wertigkeit stimmt mit den entwickelten Anschauungen über den Aufbau der Zellen überein. Betrachtung der Stabilität der Verteilung führt zur Berechnung der Polarisierbarkeit der festen Körper, der Größe der potentiellen Energie der Volumeinheit, der latenten Schmelzwärme einwertiger Elemente, der Kompressibilität dreiwertiger Elemente usw. Die berechneten Konstanten stimmen mit den gefundenen gut überein. (Philos. Magazine [6] 43. 721—57. April.) BYK.

Walter Grotrian, *Elektronenstoß und geschichtete Entladung*. Bei Zusammenstoßen von Elektronen mit Hg-Atomen erfordert die Anregung der Resonanzlinie 2536 Å. eine kinetische Energie der Elektronen, die sie beim Durchfallen von 4,9 Volt erreichen. Nach FRANCK u. GROTRIAN (Ztschr. f. Physik 4. 89; C. 1922. I. 793) tritt an Stelle der Emission des Lichts die Wellenlänge 2536 Å., bei höheren Drucken des Hg-Dampfes eine Verb. eines angeregten mit einem n. Atom auf, die unter Emission einer Bandenstrahlung, deren Hauptintensität im Grünen liegt, wieder zerfällt. Vf. erwartet daher bei höheren Hg-Drucken das Auftreten dieser

grünlich leuchtenden Bandenstrahlung an den Stellen, an denen der entsprechende unelastische Zusammenstoß der Elektronen mit den Atomen vorauszusagen ist. Der experimentelle Nachweis gelingt dem Vf. folgendermaßen. In einem elektrisch geheizten Rohr mit Glühkathode u. Quecksilberanode treten grün leuchtende Schichten in einem Voltabstande von $V = 4,90 \pm 0,05$ Volt auf, wobei die mit der Resonanzspannung genau übereinstimmende Schichtpotentialdifferenz äußerst bequem und genau durch Änderung der Schichtenzahl mit der an den Elektroden angelegten Spannung bestimmt wird. Wesentlich ist der Nachweis, daß die beobachtete geschichtete Entladung ohne Stoßionisation erfolgt, also nur reines Anregungsleuchten im Sinne von BOHR darstellt. Schlüsse auf die n. geschichtete Entladung im Geißlerrohr lassen sich wegen der dort auftretenden Komplikation der Stromleitung durch Elektronen und Ionen noch nicht ziehen. Zum Schluß beschreibt der Vf. das Auftreten und die Struktur einer Emissionsbande des Quecksilbers bei $\lambda = 2349$ und $\lambda = 2317$, die bisher nur von WOOD in Absorption beobachtet war. (Ztschr. f. Physik 5. 148—58.)

FRANCK.*

R. Ladenburg, *Die quantentheoretische Deutung der Zahl der Dispersionselektronen*. Im Anschluß an Überlegungen von EINSTEIN hat FÜCHTBAUER (Physikal. Ztschr. 23. 73; C. 1922. I. 1161) den quantitativen Zusammenhang zwischen Stärke der Absorption und Wahrscheinlichkeit der Quantenübergänge aus dem energiereicheren Zustand i in den energiereicheren Zustand k berechnet. Vf. führt hier auf Grund einer EINSTEIN'schen Beziehung für das Strahlungsgleichgewicht die Wahrscheinlichkeit der spontanen, mit Emission verknüpften Übergänge $k \rightarrow i$ ein und erhält so eine quantentheoretische Deutung der für Absorption, Dispersion und Magnetorotation maßgebenden „Zahl der Dispersionselektronen“ \mathcal{N} . Die bekannte rasche Abnahme dieser Zahl mit der Nummer des Seriengliedes (nachgewiesen an der Balmererie des Wasserstoffs und der Hauptserie der Alkalielemente) bedeutet eine entsprechende Verringerung der Übergangswahrscheinlichkeit und hängt damit zusammen, daß die Zahl verschiedener Bahnen, in die Übergänge stattfinden können, mit steigender Quantenzahl erst rasch und dann langsamer zunimmt. Aus dem zweiten Quantenzustand, dem Resonanzzustand, ist nur der eine Übergang in den Normalzustand möglich, so daß hier Übergangswahrscheinlichkeit und reziproker Wert der mittleren „Lebensdauer“ identisch sind. Die annähernde Übereinstimmung der Zahl \mathcal{N} für diese Linien (die Resonanzlinien der Alkaliserie) mit der Atomzahl N bedeutet, daß die mittlere Lebensdauer der Atome im Resonanzzustand annähernd gleich der Abklingungszeit klassischer Resonatoren der betreffenden Schwingungszahl ist. (Ztschr. f. Physik 4 451—68.)

LADENBURG.*

W. Molthan, *Über die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante eines Zn-Phosphors durch Licht*. Berichtigung einiger numerischer Daten in der früheren Abhandlung (Ztschr. f. Physik 4. 262; C. 1921. III. 754) des Vf. (Ztschr. f. Physik 5. 284. 1921.)

PFLÜCKE.

Sir J. Alfred Ewing, *Über Modelle ferromagnetischer Induktion*. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 42. I. 97—128. 20/2. — C. 1922. I. 1261.)

BYK.

Ph. Théodoridès, *Paramagnetische wasserfreie Verbindungen im festen Zustande und das Magneton*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 715; C. 1921. I. 274. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 3. 5; C. 1921. III. 844.) Die magnetischen Konstanten werden in dem Temperaturintervall von 0—600° bestimmt; bei tieferen Temp. würden kristallmagnetische Effekte störend wirken. Die Versuchsanordnung ist etwa die von WEISS. Die Absolutwerte der Magnetisierungskoeffizienten sind durch Vergleich mit dem von FOEX u. KOPP gemessenen $Mn_2P_2O_7$ erhalten worden. Die Versuchsfehler für den spezifischen Magnetisierungskoeffizienten X sind $< 0,35\%$, die CURIE'sche Konstante läßt sich auf 0,5—1% genau bestimmen, die Atommomente auf 0,25—0,5%.

Die spezifischen Magnetisierungskoeffizienten, ausgedrückt in $X \cdot 10^6$, für die Kationen der folgenden Verbb. bei 25° sind:

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	CoSO_4	MnSO_4	MnO	MnCl_2	CoCl_2	NiCl_2
56,21	62,25	88,72	67,46	110,96	96,29	45,57

Die Änderung des Koeffizienten mit der Temp. t ist bei allen genannten Verbb. reversibel und gehorcht dem verallgemeinerten CURIESchen Gesetz. Die $1/X-t$ -Kurven von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CoSO_4 und MnSO_4 bilden je zwei parallele Geraden, die bei 260 , 275 , bzw. 275° durch einen reversiblen Knick verbunden sind. Die bei diesen Temp. stattfindende geringe Änderung des Curiepunktes wird durch eine Strukturänderung der Sulfate oder einen Austausch geringer Wassermengen mit der Umgebung erklärt. Die Magnetisierung des Cr_2O_3 erfolgt nicht proportional dem Felde. Die $1/X-t$ -Kurve bildet bei 60° ein reversibles Minimum, und wird bei 150° geradlinig. Die l. c. für Co^{++} im Sulfat angegebene Zahl der Magnetonen trifft auch für das Chlorid zu. Die Messungen an NiCl_2 geben für Ni^{++} von $0-125^\circ$ als Zahl der Magnetonen $16,03$, von $150-500^\circ$ $16,92$. Das Molekularfeld der Oxyde ist wie das der Sulfate negativ. Die Curietemp. erscheint demnach negativ u. ein Übergang vom Paramagnetismus zum Ferromagnetismus unmöglich. Für die Chloride liegt der Curiepunkt zwischen 0 und 70° absol. In diesem Intervall müßten sie also ferromagnetisch werden, vorausgesetzt, daß kristallmagnetische Effekte das Bild nicht verschieben. (Journ. de Physique et le Radium [6] 3. 1—19. Jan. 1922. [8/12 1921].) WOHL.

Lise Meitner, Über die verschiedenen Arten des radioaktiven Zerfalls und die Möglichkeit ihrer Deutung aus der Kernstruktur. Die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit sind bereits früher (Naturwissenschaften 9. 423; C. 1921. III. 847) mitgeteilt. (Ztschr. f. Physik 4. 146—56; ausführl. Ref. vgl. Physikal. Ber. 2. 1138—39. Ref. HAHN.) PFLÜCKE.

H. Rausch von Traubenberg, Über eine Methode zur direkten Bestimmung der Reichweite von α -Strahlen in festen Körpern. (Ztschr. f. Physik 2. 268—76; Physikal. Ber. 1. 1597. Ref. MEITNER. — C. 1921. I. 710.) PFLÜCKE.

Fritz Weigert, Über einen neuen Effekt der Strahlung. 4. und 5. Mitteilung. (3. vgl. Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 623; C. 1920. I. 103.) (Ztschr. f. Physik 2. 1—12. 3. 437—59; Physikal. Ber. 1. 1215. 2. 645—46. Ref. v. HALBAN. — C. 1921. III. 917.) PFLÜCKE.

J. Koenigsberger, Berechnung des Einflusses freier Ionen auf die Umladung der Kanalstrahlen. Verss. des Vfs. mit A. RÜTTENAUER (vgl. Physikal. Ztschr. 22. 193; C. 1921. III. 925) hatten gezeigt, daß unter den üblichen Versuchsbedingungen weder die Umladungsweglänge noch der Gleichgewichtszustand bei Kanalstrahlen von der Intensität der Strahlen, also auch nicht von der Zahl der freien Ionen (teilweise Elektronen) auf dem Wege der Strahlen abhängt. Dies wird hier theoretisch aus der vereinfachten Differentialgleichung für Diffusion mit Zylinderkoordinate für die üblichen Versuchsbedingungen bestätigt. Es ergibt sich in einem derartigen Fall die Zahl der jeweils freien Ionen auf 1 cm Länge des Strahlenbündels mit dem Querschnittsradius $0,15$ cm bei $5 \cdot 10^{-3}$ mm Druck für eine Anordnung mit sehr starken Kanalstrahlen $= 10^7$, während die Zahl der Gasmoleküle in demselben Raum unter diesen Bedingungen $2,4 \cdot 10^{13}$ beträgt. Daher sind in Übereinstimmung mit den Verss. die Zusammenstöße mit freien Ionen gegenüber denen mit Gasmolekülen verhältnismäßig sehr selten und ohne Bedeutung. Die Wiedervereinigung ist, verglichen mit der Diffusionswrkg., geringfügig. (Ztschr. f. Physik 4. 284—87.) KOENIGSBERGER.*

P. P. Ewald, Zum Reflexionsgesetz der Röntgenstrahlen. (Vgl. Physikal. Ztschr. 21. 617; C. 1921. I. 712.) In der LAUESchen Theorie der Röntgeninterferenzen u. daher auch bei der Ableitung der BRAGGSchen Reflexionsformel ist die gegenseitige

Beeinflussung der in den Atomen des Krystallgitters anzunehmenden Dipole nicht berücksichtigt. Diese Beeinflussung ist aber, wie aus dem Bestehen einer gewissen Eindringungstiefe folgt, nicht gering, sondern von der gleichen Größe, wie die Erregung durch die Primärwellen. Eine Erweiterung der Theorie in diesem Sinne hat der Vf. (Ann. der Physik 54. 519) durchgeführt. Es werden die Resultate mitgeteilt, soweit sie sich auf den Vorgang der Reflexion an einer Krystalloberfläche beziehen, und mit den Befunden von STENSTRÖM u. HJALMAR (Ztschr. f. Physik 1. 439; C. 1921. I. 553) bzgl. der Abweichungen von der BRAGG'schen Reflexionsformel verglichen. (Ztschr. f. Physik 2. 332–42. 1920; ausführl. Referat vgl. Physik. Ber. 3. 59–60. Referent HERTZ.) PFLÜCKE.

B. W. Wood, Fluorescenz und Photochemie. Nach PERRIN besteht ein enger Zusammenhang zwischen Fluorescenzfähigkeit und photochemischer Empfindlichkeit. Vf. hat für eine Reihe fluoreszierender Lsgg. die photochemische Zers. verfolgt. Mit Hilfe von Sonnenlicht, das durch eine Linse kurzer Brennweite konz. war, wurde *Eosin* in 2–3 Minuten zers., während die Zers. von *Rhodamin* mehrere Stdn. erforderte. Das erste Zersetzungsprod. ist im allgemeinen eine gefärbte, nicht fluoreszierende Substanz, die erst bei weiterer Lichtwrkg. vollständig entfärbt wird. In reinem Zustand läßt sich das zersetzliche Zwischenprod. nicht gewinnen. Doch gelingt seine Reindarst. einigermaßen bei Wahl geeigneter Konz. u. rechtzeitigem Aussetzen der Belichtung. Die Absorptionsspektren der fluoreszierenden Substanzen in den verschiedenen Stadien der Zers. wurden an der in ein prismatisches Gefäß gefüllten Lsg. mittel: eines Quarzspektrographen aufgenommen. Man erhält hierbei die Absorptionskurve sowie ihre Lage im Spektrum. Die Zwischenprodd. bezeichnet Vf. als Photverb. Das citronengelbe Fluorescein (Uranin) liefert z. B. eine orangefarbene Photoverb. *Rhodamin* bleicht in wss. Lsg. ohne B. einer gefärbten Photoverb. aus; in methyl- oder äthylalkoh. Lsg. dagegen bildet sich ein stark grün fluoreszierendes Zwischenkörper und eine vollständig von der des Ausgangskörpers verschiedene Absorptionskurve. Das aus der zur Trockne verdampften alkoh. Lsg. erhaltene Zwischenprod. fluoresciert grün auch in wss. Lsg. Durch einen besonderen Vers. wird nachgewiesen, daß das grün fluoreszierende Prod. nicht etwa bereits in dem ursprünglichen *Rhodamin* vorhanden ist u. nur durch eine zweite fluoreszierende, schneller ausbleichende Substanz maskiert wird. Bei *Phloxin* tritt lediglich allmähliche Ausbleichung ein, ebenso bei *Resorufin*. *Acridinorange* verhält sich wesentlich wie Fluorescein. *Naphthalinrot* bleicht in alkoh. Lsg. gleichmäßig aus; in wss. tritt eine Fällung einer Substanz ein, die, in A. gel., mit der gleichen Färbung fluoresciert wie die ursprüngliche alkoh. Lsg. Nach PERRIN (Ann. de physique [9] 10. 133; C. 1919. I. 687) sollte die Fluorescenzintensität allgemein unabhängig von der Temp. sein. Hingegen findet Vf., daß in wss. Lsg. die Fluorescenz von *Rhodamin* bei 100° verschwindet. *Eosin* zeigt keinen derartigen Temperatureffekt. Vf. überzeugt sich durch einen besonderen Vers., daß die Proportionalität zwischen der Intensität des erregenden und des Fluorescenzlichtes noch bis zu so außerordentlich großen Verschiedenheiten der absol. Intensität wie $\frac{1}{1,000,000}$ gilt. Nach PERRIN wird jedes überhaupt zur Fluorescenz beitragende Molekül die gleiche Fluorescenzintensität liefern, so daß die Unterschiede in der Fluorescenzhelligkeit durch die Zahl der fluoreszierenden Moleküle bedingt wären. Andererseits besteht die Möglichkeit, daß alle Moleküle mit gleicher und mit der Intensität des erregenden Lichtes wachsender Intensität fluoreszieren. Da nach PERRIN mit der Fluorescenz des einzelnen Moleküls eine chemische Zers. verbunden ist, kann man seine Theorie dadurch prüfen, daß man untersucht, ob die Fluorescenz stets der chemischen Zers. proportional geht. Starke *Eosin*lsgg. fluoreszieren nicht u. werden chemisch nicht zers., was für die Auffassung von PERRIN spricht. Dagegen zers. sich eine auf 100° erhitzte und dann nicht mehr fluoreszierende Lsg. von *Rhodamin* immer noch

chemisch, ein Resultat, das mit der Theorie von PERRIN in Widerspruch scheint. Eine Entscheidung läßt sich demnach noch nicht herbeiführen. Große Intensitäten des erregenden Lichtes in kurzer Zeit wirken für gleiche Energie stärker als schwächere Intensitäten während längerer Zeit. (Philos. Magazine [6] 43. 757—65. April. JOHNS HOPKINS Univ.)

BYK.

B. I. Wawilow und W. L. Lewschin, *Zur Frage über polarisiertes Fluorescenzlicht von Farbstofflösungen.* (Vgl. F. WEIGERT, Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. [3] 1. 100; C. 1921. III. 697.) Zur Nachprüfung der Verss. von WEIGERT untersuchten Vf. eine Reihe von typischen fluoreszierenden Farbstofflösungen, unter anderem *Erythrosin* und *Rose Bengale*, die nach WEIGERT den größten Polarisierungseffekt zeigen, mittels des Polarisokops. Die Beobachtung wurde bei Erregung mit vertikal, d. h. senkrecht zur Beobachtungsrichtung schwingendem Lichte, mit horizontal schwingendem und bei Erregung mit natürlichem Lichte ausgeführt. Außer den oben angeführten Farbstoffen wurden noch *Fluorescein*, *Rhodamin S*, *Rhodamin Scharlach G*, *Rhodamin B extra*, *Aeskulin*, *Chlorophyll* (äth. Lsg.) untersucht. In allen Fällen der Fluorescenz von bedeutender Helligkeit gibt es, wenn die Lsgg. sorgfältig präpariert sind, keine oder nur schwache Spuren von Polarisation. Im Verh. zum Polarisationszustand des erregenden Lichtes ist der beobachtete Effekt dem TYNDALL-Phänomen in allen Einzelheiten ähnlich. Das erste Ergebnis widerspricht dem Schluß von WEIGERT, wonach entgegen der üblichen Definition, die kein polarisiertes Fluorescenzlicht kennt, das vollkommen depolarisierte Fluorescenzlicht den Ausnahmezustand darstellt. Das zweite Ergebnis führt zu der Annahme, daß man es bei der von WEIGERT beobachteten Erscheinung mit einer solchen zu tun hat, die mit dem TYNDALL-Effekt dem Wesen nach übereinstimmt. Die Anwesenheit des TYNDALL-Lichtes, die in stark fluoreszierenden Lsgg. unbemerkt bleiben kann, erwirbt in schwach fluoreszierenden Lsgg. große Bedeutung. Zur Bestätigung dieser Auffassung werden noch einige Verss. angestellt. Es gelang den Vf., auch eine von Polarisation freie Lsg. von *Erythrosin* zu bereiten. Die WEIGERTschen Verss. erklären sich insbesondere durch den kolloidalen Charakter seiner Farbstofflsgg., der zu TYNDALL-Effekten führt. (Physikal. Ztschr. 23. 173—76. 15/4. [28/2.] Moskau, Physikal. Lab. d. Wiss. Inst.)

BYK.

E. L. Nichols und D. T. Wilber, *Luminescenz einiger im elektrischen Lichtbogen sublimierter Oxyde.* (Vgl. auch Proc. National Acad. Sc. Washington 6. 693; C. 1921. III. 1106.) Mit Hilfe eines Kohlelichtbogens durch Sublimation erhaltene dünne Schichten der Oxyde von Ca, Mg, Zn, Zr, Si und Al, die bei gewöhnlichen Temp. nicht photoluminescieren, luminescieren bei hohen Temp. unter Flammenerregung, und der Einw. von Kathodenstrahlen, wobei bei fortschreitendem Temperaturanstieg die Farbe des Luminescenzlichtes sich ändert. Die Luminescenz der Oxyde von Pb, B, Ba und Sr ist sehr matt, während die Oxyde von Ce, Th, Ti, Cu, Mg, Bi, Cd und U überhaupt nicht luminescieren. Das Luminescenzlicht des CaO besteht aus zwei breiten, übereinandergreifenden Banden, einer roten, die bei niedrigeren Temp. vorherrschend ist, und einer grünen, die erst von etwa 150° an merkliche Intensität annimmt. Die rote Bande erreicht ihr Maximum bei ungefähr 280°, die grüne bei etwa 425°. Die oberen Temperaturgrenzen sind im allgemeinen für jede einzelne Bande bei Flammenerregung u. bei Erregung durch Kathodenstrahlen die gleichen. Die bereits erwähnte, im allgemeinen gegen das violette Ende gerichtete Farbverschiebung des Luminescenzlichtes wird lediglich durch die verschiedenen Temperatureigenschaften der einzelnen Banden, nicht aber durch eine Verschiebung dieser Banden selbst bedingt. Manche Banden werden schon bei relativ hohen Drucken durch Kathodenstrahlen intensiv erregt, während andere erst bei niedrigeren Drucken erscheinen, so daß bei fortschreitender Evakuierung Intensität und

Farbe des Lumineszenzlichtes Änderungen erleiden. (Physical Review 17. 707 bis 717.) HARRY SCHMIDT.*

N. Bohr, *Über die Quantentheorie der Linienspektren*. (Teil I u. II.) (Vgl. Nature 107. 104; C. 1922. I. 78. Philos. Magazine [6] 26. 1; C. 1913. II. 1006, sowie Bibliographie C. 1921. I. 971.) Einleitend formuliert Vf. die Grundlagen seiner Theorie der Linienspektren folgendermaßen. Ein Atomsystem kann dauernd nur in gewissen Zuständen bestehen, die diskontinuierlichen Werten der Energie entsprechen. Jede Energieänderung des Systems einschließlich Emission und Absorption elektromagnetischer Strahlung muß durch vollständigen Übergang zwischen zwei derartigen Zuständen stattfinden. Diese Zustände bezeichnet BOHR als die stationären des Systems. Die während eines Überganges absorbierte Strahlung ist monochromatisch und besitzt die Frequenz ν , die durch die Bedingung gegeben ist: $E' - E'' = h\nu$, wo h die PLANCKSche Konstante und wo E' u. E'' die Energiewerte in den beiden Zuständen sind, zwischen denen der Übergang stattfindet. In den stationären Zuständen gilt infolge der Strahlungslosigkeit nicht die gewöhnliche Elektrodynamik. Dagegen soll die Bewegung der Elektronen in ihnen nach den Gesetzen der gewöhnlichen Mechanik erfolgen, wobei auf die durch die Relativitätstheorie bedingten Modifikationen Rücksicht zu nehmen ist. Als einfachsten Fall behandelt Vf. Systeme mit einem Freiheitsgrad, auf den er die EHRENFESTSche Adiabatenhypothese, von ihm Prinzip der mechanischen Transformierbarkeit genannt, und die Grundsätze über die Wahrscheinlichkeit der einzelnen Zustände als Kriterium für die Häufigkeit der Übergänge aus einem stationären Zustand in den anderen anwendet. Die EHRENFESTSche Adiabatenhypothese besagt, daß ein unendlich langsamer, den klassischen mechanischen Gleichungen entsprechender Übergang aus einem stationären Zustand wieder zu einer Reihe stationärer Zustände führt. An dem ersten einfachen Beispiel illustriert Vf. zugleich den wichtigen neuen Gedanken dieser Arbeit, das sogenannte Korrespondenzprinzip. An sich besteht nach der BOHRschen Quantentheorie keine allgemeine Beziehung zwischen den Umlaufdauern der Elektronen in den stationären Zuständen u. der Frequenz der beim Übergang zwischen zwei solchen emittierten Strahlung. Wohl aber ist das der Fall für Bahnen mit sehr großen Quantenzahlen, bei denen sich das Verhältnis der Frequenzen zweier aufeinander folgender stationärer Zustände nur sehr wenig von 1 unterscheidet. Für große n geht also die Quantentheorie der Strahlung nach BOHR in die klassische als ihren Grenzfall über. Im stationären Zustand läßt sich die Bewegung der Teilchen nach beliebigen Richtungen mit Hilfe einer FOURIERschen Reihe in eine Summe harmonischer Schwingungen zerlegen, so daß die Koordinate des Teilchens (1) $\xi = \sum C_r \cos 2\pi(\tau\omega t + c_r)$, wobei ω die Periode der betreffenden Teilbewegung, t die Zeit, C_r u. c_r Konstanten u. τ irgendeine positive ganze Zahl ist. Nach der klassischen Theorie der Strahlung hätten wir die Emission eines Linienspektrums mit den Frequenzen $\tau\omega$ zu erwarten. Da nach der gewöhnlichen Elektrodynamik die Strahlungsintensitäten, die den verschiedenen Werten von τ entsprechen, direkt durch die Koeffizienten C in (1) bestimmt sind und da für große n klassische und Quantentheorie übereinstimmen sollen (Korrespondenzprinzip), so müssen in diesem Falle diese C die Wahrscheinlichkeiten des freiwilligen Überganges aus einem stationären Zustand in den benachbarten bestimmen. C_r bestimmt so die Übergangswahrscheinlichkeit aus einem stationären Zustand, für den $n=n'$, in einen Nachbarzustand, für den $n=n''=n'-\tau$. Festgelegt sind damit nicht n' u. n'' einzeln, sondern die Differenz $n' - n'' = \tau$. Vf. dehnt nun seinen Grundsatz der Korrespondenz zwischen klassischen und Quantenzuständen hypothetisch auch auf mäßige Werte von n aus, indem er annimmt, daß auch für diese die Amplitude der harmonischen zu einem bestimmten Wert von τ gehörigen Schwingungen ein Maß für die Wahrscheinlichkeit des

Überganges zwischen zwei Zuständen geben soll, für die $n' - n'' = \tau$ ist. Insbesondere sollen Übergänge nicht vorkommen, für die das zu $n' - n''$ gehörige C_τ verschwindet. Im Falle eines einfachen harmonischen Resonators nach PLANCK ist $C_\tau = 0$ für alle τ mit Ausnahme von $\tau = 1$. Danach sollten hier Übergänge nur für solche Zustände des Resonators möglich sein, für die n sich nur um eine Einheit ändert. Danach wird die Frequenz jeder von einem solchen Resonator emittierten oder absorbierten Strahlung gleich seiner konstanten Eigenfrequenz ω_0 . Hierfür sprechen auch einige Beobachtungen an den Absorptionsspektren zweiatomiger Gase.

Bei Systemen von mehreren Freiheitsgraden beschränkt sich Vf. zunächst auf die bedingt periodischen Systeme im Sinne von SCHWARZSCHILD und EPSTEIN. Bei einer bedingt periodischen Bewegung geht das System zwar nicht wie bei einer wirklich periodischen Bewegung mehr als einmal durch irgend eine Lage hindurch. Aber es kommt im Laufe der Zeit jeder beliebigen Lage, d. h. jedem beliebigen Wertesystem der Koordinaten, beliebig nahe. Für solche Systeme läßt sich eine natürliche Verallgemeinerung des Satzes angeben, daß das Wirkungsintegral ein ganzes Vielfaches des PLANCKschen Wirkungsquantums ist. Läßt man sich an einem System von mehreren Freiheitsgraden allmählich ein äußeres Kraftfeld herstellen, so erfolgt die Rk. gegen dieses äußere Feld nicht nach den Sätzen der klassischen Mechanik. Dieser unmechanische Vorgang führt zu einem stationären Zustand, wobei die durch das äußere Feld hinzutretende Energie zu der Frequenz der langsamen Bahnänderung eine ähnliche Beziehung besitzt wie die Energie und Frequenz im Falle eines periodischen Systems von einem Freiheitsgrad. Die Sonderstellung degenerierter Systeme innerhalb der bedingt periodischen liefert die Möglichkeit, zwei verschiedene stationäre Zustände eines gegebenen Systems mechanisch miteinander zu verknüpfen. Die Theorie der mechanischen Transformierbarkeit der stationären Zustände gibt die Möglichkeit, die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Zustände eines bedingt periodischen Systems zu studieren. Um ein Auswahlprinzip zwischen den denkbaren Übergängen zu erhalten, wird wieder das Korrespondenzprinzip des Vf. benutzt. Als Beispiel für die Beziehung zwischen der Quantentheorie und der gewöhnlichen Theorie der Strahlung im Falle bedingt periodischer Systeme dient die Behandlung des Einflusses eines schwachen störenden Kraftfeldes auf das System.

Die so entwickelte allgemeine Theorie bedingt periodischer Systeme auf Grundlage des Korrespondenzprinzips wird im zweiten Teil der Abhandlung auf das Wasserstoffspektrum angewandt. Das Problem der Fixierung der stationären Zustände eines periodischen Systems von mehreren Freiheitsgraden, das durch ein schwaches äußeres Feld gestört wird, kann nicht unmittelbar auf Grundlage der Adiabatenhypothese behandelt werden, indem man den Einfluß in Betracht zieht, den nach der klassischen Mechanik die langsame Herstellung des äußeren Feldes auf die Bewegung eines willkürlich gewählten stationären Zustandes des ungestörten Systems ausüben würde. Dies rührt daher, daß die stationären Zustände des gestörten Systems durch eine größere Anzahl von außermechanischen Bedingungen als die stationären Zustände des ungestörten Systems charakterisiert sind. Wenn die Änderungen der Bahn durch ein äußeres Feld periodisch oder bedingt periodisch sind, so ist auf Grund des Korrespondenzprinzips zu erwarten, daß die Beträge der durch das äußere Feld hinzutretenden Energie in den stationären Zuständen zu den kleinen Störungsfrequenzen in einem ähnlichen Verhältnis stehen wie die Energie und Frequenz in den stationären Zuständen eines periodischen oder bedingt periodischen Systems. Die Bewegungsgleichungen des gestörten Systems werden nur in besonderen Fällen durch Separation der Variablen gelöst werden können. Im allgemeinen Falle muß die Fixierung der stationären Zustände des gestörten

Systems durch direkte Unters. der Zusatzenergie des Systems und ihrer Beziehung zu den langsamen Bahnänderungen auf Grund der astronomischen Störungstheorie behandelt werden. Dabei kann man sich für die Zwecke der Quantentheorie mit den säkularen Störungen begnügen. Die Fixierung der stationären Zustände läßt sich dabei formell auf diejenige eines mechanischen Systems mit einer geringeren Anzahl von Freiheitsgraden zurückführen. Bei gestörten Systemen wird man im allgemeinen keine so scharfe Definition der Schwingungszahlen zu erwarten haben wie bei solchen, bei denen eine Separation der Variablen möglich ist. Die Methode ist im Falle von zwei Freiheitsgraden darum bequem anwendbar, weil hier meist die säkularen Störungen einfach periodisch sind. Für mehr als zwei Freiheitsgrade führt die Methode der säkularen Störungen nur zum Ziel, wenn die Störungen wenigstens bedingt periodisch sind. Mit Rücksicht auf die Anwendungen auf das H-Atom zeigt Vf., daß diese Bedingung für ein äußeres störendes Feld erfüllt ist, wenn dieses axiale Symmetrie um eine Achse durch den Atomkern besitzt. Die Verhältnisse vereinfachen sich, wenn das äußere Kraftfeld ein zentrales Feld mit dem Atomkern im Zentrum ist. Dann kann die Trennung der Variablen nach SOMMERFELD in Polarkoordinaten vollzogen werden. Vom Standpunkt der Störungstheorie bildet es ein Beispiel für ein degeneriertes gestörtes System. Polarisation und Intensität werden auch bei der Störungsrechnung durch das Korrespondenzprinzip des Vf. geliefert. Zum Schluß der allgemeinen Betrachtungen über gestörte Systeme bespricht Vf. den Einfluß eines zweiten äußeren gegen das erste schwachen Feldes auf das Spektrum eines periodischen Systems, wenn dieses bedingt periodische, säkulare Störungen erfährt.

Als Anwendungen seiner Theorie behandelt Vf. die Feinstruktur der H-Linien, den Stark- und den Zeeman-Effekt. In jedem einzelnen Fall wird nicht nur auf die Frequenzen, sondern auch auf die Intensitäts- und Polarisationszustände eingegangen, was das Korrespondenzprinzip ermöglicht. Auch kombinierte elektrische und magnetische Felder werden in Betracht gezogen, wobei es auf ihre relative Stärke für den Charakter der zu beobachtenden Effekte ankommt. Bei homogenen Feldern kommt es auch auf den Winkel der beiden Kraftlinienrichtungen an. Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum setzt Vf. in Beziehung zu freien hyperbolischen Elektronenbahnen, bei denen im Gegensatz zu den gebundenen, elliptisch laufenden Elektronen eine Quantenbedingung nicht auftreten soll, so daß es nicht zur B. scharfer Spektrallinien, sondern eines kontinuierlichen Spektrums kommt. (Danske Vid. Selsk. Skrifter, nat. og mat. Afd. [8] 4. 1—100. 27/4. 1918.) BYK.

Maurice de Broglie, *Über die Corpuscularspektren der Elemente*. Vf. hat seine früheren Unters. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1157; C. 1922. I. 1218) mit einem größeren App., der eine beträchtlichere Dispersion der Corpuskularspektren gestattete, wiederholt. Der größte Durchmesser der kreisförmigen Bahnen der Corpuskeln in einem Magnetfeld betrug bis zu 26 cm, so daß die photographische Platte auf eine Länge von 24 cm nutzbar gemacht werden konnte. Zur Erzielung eines geeigneten ausgedehnten und gleichförmigen Magnetfeldes erwies sich bis zu der Feldstärke 200 Einheiten ein Solenoid ohne Eisenkern als geeignet. Für Corpuskeln mit einem Quantum von 15000 Volt kann die Dispersion leicht 130 Volt pro mm erreichen, für das Quantum 45000 Volt sogar 600 Volt, und die Dispersion kann für Corpuskula von schwacher Restenergie noch viel größer werden. Die mit einer Coolidge-Röhre mit einer Antikathode aus W, die besonders auf die 4 Linien α , α_1 , β und γ der K-Serie reagiert, und mit Strahlern aus Ag, Sn, Au und U erhaltenen Corpuskularspektren werden mitgeteilt. Durch Einschaltung passender Schirme, die eine selektive Absorption ausüben (z. B. Schirme mit einem Gehalt an seltenen Erden, wie Nerytterbium mit der Ordnungszahl 70) zwischen Röntgenröhre und den App. kann man gewisse Strahlen (im angegebenen Beispiel die β - und

γ -Strahlen der K-Serie) aus dem Strahlenbündel und damit die durch Reflexion an dem Strahler entstandenen Strahlen entfernen und auf diese Weise den Ursprung der einzelnen Strahlen bestimmen. Die Absorption der Corpuskeln durch materielle Teilchen scheint bis zu einem gewissen Grad selektiv zu sein und jedes Mal eine plötzliche Zunahme zu erfahren, wenn das Quantum der Strahlen wächst, da die Kathodenstrahlen von wachsender Geschwindigkeit die Emission neuer Serien von Röntgenstrahlen auslösen, wenn ihre Energie zunimmt. Gegenüber der allgemeinen Absorption ist indes diese Wrkg. wegen des geringen Betrags, den die Umwandlung der kathodischen Energie in die Energie der Röntgenstrahlen besitzt, sehr klein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 939—41. 3/4.)* BÖTTGER.

D. Rogestvsky, *Dubletts in Spektralserien*. Mit bezug auf die Resonanzverss. von WOOD u. MOHLER (Philos. Magazine [6] 37. 456; C. 1919. III. 483) an den D-Linien weist Vf. auf eigene Verss. über die Dispersion der Alkalidämpfe hin. Bei allen ersten Dubletts von Na, K, Rb u. Cs ergab sich für das Verhältnis der Dispersion der gleiche Wert 2, unabhängig von der D; für die zweiten Glieder waren die Verhältniszahlen einfach, aber verschieden: 2(?); 2; 2,5; 4. Die Zahlen 3 und 7 ergaben sich für die dritten Glieder von Rb u. Cs. TOUROVEROW fand die gleiche Zahl 2 für die D-Linien bei der Temp. des Lichtbogens. (Nature 107. 203—4.) LADENBURG.*

A. Dauvillier, *Beitrag zum Studium des Elektronenaufbaus der schweren Atome und ihrer Spektrallinien*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 137; C. 1922. I. 1213.) Vf. hat die Unters. der L-Strahlung auf die Elemente Au, Pt, Ir, Os und W ausgedehnt und besonders vergleichende Intensitätsmessungen ausgeführt. In einer Tabelle sind die Wellenlängen der L-Strahlung für die Elemente U, Au, Pt, Ir, Os und W zusammengestellt. Die Intensitäten der untersuchten Linien werden im einzelnen in ihrer Beziehung zur Elektronenanordnung in den Atomen besprochen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 647—49. 17/10.* 1921.) KY.

Ann Catherine Davies, *Die minimalen Elektronenenergien, die der Erregung der Heliumspektren entsprechen*. Die Verss. wurden unternommen, um die Minimalspannungen zu bestimmen, bei welchen Linien der gewöhnlichen Seriensysteme des Funken- und des Bandenspektrums von He bei verschiedenen Bedingungen des Druckes und der D. des Elektronenstromes erhalten werden konnten. Dabei sollte geprüft werden, ob die Verb. des Bandenspektrums mit dem He-Molekül mit den neueren Vorstellungen über die B. des Moleküls vereinbart werden könne. Zwei verschiedene Formen von App. wurden zur Unters. der Erregung des He-Spektrums verwandt; der eine war bestimmt, Unterschiede in der Spannung aufzufinden, die zur Erregung der verschiedenen Linien nötig ist, der andere zur Erzeugung von He-Bogen niedriger Spannung. Bei dem letzteren App. lieferte ein dünner W-Faden die erregenden Elektronen. Das Spektrum wurde mit einem HILGER-Wellenlängenspektrometer untersucht. Die beobachteten Potentialdifferenzen unterlagen sämtlich einer Korrektur für die Geschwindigkeit der Elektronenemission des W-Drabtes. Das He war durch Holzkohle in fl. Luft von Verunreinigung befreit, und in der Tat erschien von fremden Linien höchstens H_{β} . Unter ganz besonderen Umständen erschien auch die Linie 5461 des Hg. Die Spannungen, bei denen die Linien von Ortho-Helium und Para-Helium zuerst auftraten, änderten sich stark mit den Vers.-Bedingungen. Sie schwanken zwischen 25,2 Volt, der Ionisierungsspannung, und 20,4 Volt. In einzelnen Fällen bleiben die einmal erzeugten Linien bis zu Spannungen von 13 Volt herunter bestehen. Die Erregungsspannung hängt wesentlich vom Druck ab. In vielen Fällen erscheinen die Ortho- und Para-Helium-Serien plötzlich und zwar alle Linien gleichzeitig, und es tritt ein Diskontinuität in der Stromspannungskurve auf. Doch gab es manchmal auch ein allmähliches Erstarren der Intensität bei wachsender Elektronenenergie. Nach theoretischen

Vorstellungen sollen die Hauptserien des Ortho- und Para-Heliums in Bahnen ihren Ursprung haben, auf die ein Elektron des He-Atoms infolge der 20,4 und 20,2 Volt-Zusammenstöße gehoben wird. Es ist dann zu unterscheiden zwischen Linien, die einem Zusammenstoß des Atoms mit einem einzelnen Elektron, und solchen, die einer kumulierend wirkenden Mehrheit von Zusammenstößen ihren Ursprung verdanken. Die Aufrechterhaltung von Linien unterhalb 20,4 Volt weist auf Atome von abnormer, leicht ionisierbarer Beschaffenheit. Je nach den Erzeugungsbedingungen wurden drei verschiedene Werte für die Minimalspannung gefunden, bei der die Linie 4686 erhalten werden konnte. Bei 80 Volt erschien sie visuell oder photographisch bei einem He-Druck von 1—2 mm. Bei wesentlich höheren Drucken war 80 Volt der Grenzwert nur bei nicht zu hohen Stromdichten. Bei höheren Stromdichten und höheren Drucken verschob sich die Grenze nach 54 Volt. Hierbei trat das Bandenspektrum deutlich hervor, im Gegensatz zu den Verhältnissen, unter denen 80 Volt als Grenze erschien. Endlich ergab sich unter gewissen Umständen noch eine Grenze bei 50,8 Volt. Das Bandenspektrum ist an das Auftreten einer zweiten Diskontinuität in der Stromspannungskurve geknüpft. Sie konnte durch Erhöhung der Drahttemperatur bei nicht zu niedriger Spannung hervorgerufen werden. Als Grenze gehört zu dem He-Bandenspektrum die von 20,4 Volt. Zur Erzeugung der Ortho- und Para-Heliumlinien ist die Ionisation des Atoms erforderlich. Dieser Befund widerspricht der BOHRschen Theorie der Strahlung, während die übrigen konstatierten Tatsachen ihr entsprechen. Man kommt so zu einer Auswahlregel, die der ursprünglichen BOHRschen Theorie fremd ist. Das Bandenspektrum scheint aus einem He₂-Molekül herzustammen, das seinerseits aus einem abnorm konstituierten He-Atom stammt. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 100. 599—620. 1/3. 1922. [16/12. 1921.] Englefield Green, Holloway College.)

BYK.

Paul Knipping, *Zehn Jahre Röntgenspektroskopie*. Vf., der neben FRIEDRICH die ersten LAUE-Diagramme aufgenommen hat, schildert die Methoden der Röntgenspektroskopie, deren er 5 unterscheidet. Die letzte, lichtelektrische Methode ist vom Vf. gemeinsam mit FRANCK (vgl. Ztschr. f. Physik 1. 320; C. 1921. III. 1392) aufgefunden worden. Sie ist dadurch charakterisiert, daß man aus einem als Kathode dienenden Glühdraht Elektronen austreten läßt, die unter dem Einfluß eines variierbaren Beschleunigungsfeldes beschleunigt auf die Anode fallen, wo sie Strahlung erzeugen, die durch die lichtelektrische Erregung an einer Auffangevorrichtung nachgewiesen wird. Man kann mit dieser Methode die Lücke zwischen den kürzesten ultravioletten Wellen (250 Å) und den bis dahin weichesten Röntgenstrahlen ausfüllen. Mit ihr sind Wellenlängen bis zu 375 Å aufwärts erreicht werden. (Naturwissenschaften 10. 366—69. 21/4. Berlin-Dahlem.)

BYK.

W. Kossel, *Über die Ausbildung der Röntgenserien mit wachsender Ordnungszahl*. (Vgl. Naturwissenschaften 8. 978; C. 1921. III. 512.) Mit Hilfe der von SIEGBAHN und seinen Schülern (Physikal. Ztschr. 17. 318; C. 1916. II. 549) beobachteten Frequenzen von $K-\beta$ u. $K-\alpha$ kann der direkt nur bis zum Zn herab beobachtete Verlauf von $L-\alpha$ bis zum Na herab verfolgt werden. Es wird gezeigt, daß er erstens dort unmittelbar an die von FRANCK u. HERTZ zu 16 Volt beobachtete Anregespannung des Ne anschließt, zweitens von Na an völlig stetig ist. Darin wird eine rein spekt. Bestätigung des zunächst aus dem Valenzverhalten gezogenen Schlusses gesehen, daß die zweite Elektronenschale von innen beim Neon noch die äußerste ist und nach dem Na in ihr keine plötzliche Umwandlung mehr geschieht. Analoges scheint für M (dritte Schale) zu gelten. (Ztschr. f. Physik 2. 470—78.)

KOSSEL.*

C. V. Raman, *Über die Erscheinung des von Sir David Brewster beobachteten „leuchtenden Spektrums“*. Vf. hat früher (Philos. Magazine [6] 38. 568 [1919]) die

Erklärung einer Leuchterscheinung diskutiert, die eintritt, wenn eine kleine helle Lichtquelle direkt gegen einen dunklen Hintergrund betrachtet wird, u. besonders die ausgesprochenen Unterschiede zwischen den Fällen, in welchen die Lichtquelle weißes bezw. monochromatisches Licht emittiert. In beiden Fällen zeigt die Lichtquelle einen Beugungshof. Aber die Struktur des Hofes ist in den Fällen wesentlich verschieden. Diese Tatsachen u. die vom Vf. dafür gegebene Erklärung gibt eine einfache Deutung für eine vor langem von Sir DAVID BREWSTER (Philos. Magazine, September 1867) mitgeteilte Beobachtung, die bisher noch nicht befriedigend gedeutet worden ist. BREWSTER beobachtete, daß, wenn ein Spektrum einer kleinen hellen weißen Lichtquelle entworfen und direkt mit dem Auge betrachtet wird, ein Lichtfleck in der Verlängerung des Spektrums weit jenseits des Violett erscheint. Vf. bringt seine Beobachtung auf eine Form, die zeigt, daß es sich im Falle von BREWSTER um Beugung durch die Augenmedien selbst handelt. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 42. 24—25. [27/12. 1921.] Calcutta, Univ.) BYK.

F. K. Richtmyer, *Die Gesetze der Absorption der X-Strahlen*. Vf. beobachtet wie früher (vgl. Physical Review 17. 264; C. 1921. III. 757) die Absorption monochromatischer Röntgenstrahlen im Wellenlängengebiet 0,13—0,7 Å.-E. in Ag, Al, Cu, Mo, Pb u. H₂O. In einer Tabelle werden die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Sodann leitet Vf. das allgemeine Absorptionsgesetz für den Absorptionskoeffizienten pro Atom ab. Für die Existenz einer J-Strahlung wurde bei Ag, Al, Cu, Mo u. H₂O keinerlei Andeutung gefunden. Absorptionsmessungen an W. bis herunter zu 0,093 Å.-E. ergaben keine Annäherung an die sehr kleinen Werte, die bei harten γ -Strahlen von RaC gefunden wurden. (Physical Review [2] 18. 13—30; ausführl. Ref. vgl. Physik. Ber. 2. 1242. Ref. BEHNKE.) PFLÜCKE.

Otto Koppius, *Ein Vergleich der Thermionen- und photoelektrischen Arbeitsfunktion aus Platin*. Nach der Theorie von RICHARDSON kann man aus der Sättigungsstromstärke und der Temp. einer Glühkathode die Austrittsarbeit eines Elektrons aus einem gegebenen Material berechnen. In gleicher Weise läßt sich diese Arbeit aus der Grenzwellenlänge von Licht, die bei Bestrahlung einer Kathode gerade noch einen Photoeffekt bewirkt, nach der EINSTEINschen Gleichung für die Lichtelektrizität bestimmen. Vf. versucht diese zwei Werte an einem Platindraht unter den gleichen Bedingungen zu vergleichen. Er findet bei reinem Pt für den lichtelektrischen Prozeß 4,80 Volt, während WILSON für die glüh-elektrische Emission 5,0 Volt angibt. Bei oxydbedeckten Elektroden läßt sich keine von der Temp. unabhängige Grenzwellenlänge feststellen, obgleich die glüh-elektrischen Verss. für eine definierte Austrittsarbeit sprechen. (Physical Review [2] 17. 395—97.) FRANCK.*

B. M. Sen, *Über die kinetische Theorie der festen Körper (Metalle) und die Verteilung der Wärmeenergie*. I. Die Theorie ist eine klassische. In einem festen Körper werden je 14 Moleküle symmetrisch um ein Zentralmolekül gruppiert. Die Temp. wird entsprechend der Gastheorie durch die mittlere äußere kinetische Energie des Moleküls bestimmt. Die Gesamtenergie zerfällt in drei Teile, diejenige der äußeren kinetischen Energie, der kinetischen Rotationsenergie innerhalb des Moleküls und der potentiellen Energie der intramolekularen Kräfte. Aus der spezifischen Wärme, der Kompressibilität u. dem linearen Ausdehnungskoeffizienten läßt sich die Amplitude der Molekularschwingung für Cu zu der Größenordnung 10^{12} berechnen. (Philos. Magazine [6] 43. 672—82. April. Dacca College [Bengalen].) BYK.

K. L. Wismer, *Die Druckvolumenbeziehung überhitzter Flüssigkeiten*. Mittels eines besonders konstruierten App. konnten durch eine FRITZ KÖHLERSche Druckpumpe auf die zu untersuchende Fl. (Å., C₂H₅Cl, Isopentan), die sich in einer in einem Thermostaten auf die gewünschte Temp. erhitzten U-Röhre befand, Drucke bis 50 Atmosphären ausgeübt und dann plötzlich reduziert werden. Die höchsten

Überhitzungstemp. bei Atmosphärendruck, die mittels dieses App. erreicht wurden, waren: beim Ä. 143° , beim Isopentan 136° , beim C_2H_2Cl 126° . Die kleinsten Drucke, die sich mit fl. Ä. oberhalb 143° erreichen lassen, nehmen mit steigender Temp. zu. Die Punkte liegen auf einer geraden Linie, die nach dem kritischen Punkt und dem von J. MEYER (1911) erreichten — 72 Atmosphärenpunkt hin gerichtet ist. Ferner wurden beim Ä. und beim C_2H_2Cl für je 3 Temp. ($121,5$, $127,9$ und $133,8^{\circ}$, bezw. $99,6$, $109,7$ und $117,4^{\circ}$) eine Anzahl zusammengehöriger Werte von Vol. und Druck gemessen, wobei die Drucke bis auf 1 Atmosphäre herabgemindert wurden. Die diese Messungen darstellenden Kurven verlaufen nahezu linear und lassen nicht das Bestreben erkennen, bei niedrigen Drucken, wenn die Grenze der Überhitzung erreicht ist, scharf umzubiegen. Die tatsächlich sich ergebenden Kurven weichen sehr stark von VAN DER WAALS' theoretischer Kurve ab. (Journ. Physical. Chem. 26. 301—15. April 1922. [Juni 1921.] Univ. v. Toronto.) BÖTTGER.

Edm. van Anbel, *Über eine Beziehung zwischen den absoluten Schmelzpunkten, Siedepunkten und kritischen Temperaturen der Körper*. Vf. berechnet die Konstante r in der von PRUDHOMME (Journ. de Chim. physique 18. 359; C. 1921. III. 1182) angegebenen Beziehung und findet sie in der Tat nahezu gleich 1 für Quecksilberchlorid, -bromid und -jodid, $SbCl_3$, $SbBr_3$, Al_3Br_3 , Al_3J_3 . Dagegen wird sie für metallisches Hg mit der vermutlichen kritischen Temp. dieses Elementes nur 0,512. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 7. 469—72. 6/8. 1921.) BYK.

Clark S. Robinson, *Beziehung zwischen der Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit bei der Destillation*. Die Ausführungen von PIRON (Sugar 24. 131; C. 1922. III. 16) hierüber sind nicht neu; sie sind bereits von Lord RAYLEIGH (Philos. Magazine [6] 4. 521; C. 1902. II. 1400), LEWIS (Journ. Ind. and Engin. Chem. 1. 522; C. 1910. I. 894) u. in dem Buche des Vfs. (MAC GRAW-HILL, 1922) gemacht worden. (Chem. Metallurg. Engineering 26. 581—82. 29/3. Cambridge [Mass.], Inst. of Technology.) RÜHLE.

E. Brody, *Zur Theorie der spezifischen Wärmen in der Nähe eines Umwandlungspunktes*. Die meisten thermodynamischen Systeme sind so beschaffen, daß die Schwankungen um den Gleichgewichtszustand keinen Beitrag zur Energie des Systems liefern. Die Wahrscheinlichkeit einer Energieschwankung ist eine gerade Funktion der Energieschwankung selbst, daher verschwindet ihr Mittelwert. Aber bei einem System in der Nähe des Umwandlungspunktes ist das nicht der Fall. Die Schwankungen lassen sich molekulartheoretisch nicht behandeln mangels einer kinetischen Theorie der Fl. und des Schmelzvorganges. Doch gelingt eine solche Behandlung durch den EINSTEIN'schen Kunstgriff der Umkehrung des BOLTZMANN'schen Prinzips. Es wird so eine Formel für den Anteil der Schwankungen an der spezifischen Wärme in unmittelbarer Nähe des F. entwickelt, der sich als unabhängig von der Schmelzwärme und um so größer ergibt, je kleiner die M. des Körpers ist. Im Prinzip bietet dieser Schwankungsanteil der spezifischen Wärmen die Möglichkeit einer Methode zur Berechnung der LOSCHMIDT'schen Zahl. Der behandelte Effekt muß bei sehr feinkörniger Struktur der Materie besonders merkbar sein. Hierfür spricht, daß plötzlich abgeschreckte Metalle, die ein sehr feines Korn haben, eine etwas größere spezifische Wärme zeigen als langsam abgekühlte. Die Schwankungen sollten auch eine Opalescenz in der Nähe des Umwandlungspunktes hervorrufen. (Physikal. Ztschr. 23. 197—99. 1/5. [31/3.] Göttingen.) BYK.

M. Padoa, *Untersuchungen über spezifische Wärmen*. II. (I. vgl. Gazz. chim. ital. 50. II. 312; C. 1921. III. 588.) Wie Vf. gezeigt hat, besitzen polymerisierte feste Körper eine merklich geringere spezifische Wärme als andere nicht polymerisierte, was auf das Vervielfachen und Zusammenfallen der interstomaren Bindungen zurückzuführen ist. Im Anschluß daran liegt es nahe zu vermuten, daß die niedrige

spezifische Wärme derjenigen Elemente, welche dem Gesetz von DULONG-PETIT nicht gehorchen, auf eine große Zahl derjenigen Bindekräfte hindeutet, welche das Gitter des betreffenden Stoffes zusammenhalten. Wenn es gelänge, diese Bindungen zu schwächen, jedoch nicht bis zum Einsturz des Krystallgitters, so wäre als Folge dieser Schwächung ein Ansteigen der spezifischen Wärme zu erwarten. In einer festen Lsg. des fraglichen abnormalen Stoffes in einem dem DULONG-PETITSchen Gesetz gehorchenden Stoff ist eine solche Schwächung realisiert; man kann also durch Beobachtung der spezifischen Wärme solcher Lsgg. die Richtigkeit der oben gemachten Annahme prüfen. Eine Lsg. von C in Fe eignet sich zu solchen Beobachtungen nicht, da die Löslichkeit zu gering ist, wohl aber eine Lsg. von Si in Fe. Die Best. der spezifischen Wärme wurde nach BUNSEN durchgeführt; als spezifische Wärme des Fe wurde 0,119 cal angenommen, was einer Atomwärme von 6,64 entspricht. Es ergibt sich aus den Messungen, die an verschiedenen verd. Lsgg. gemacht wurden, daß die spezifische Wärme des Si mit der Verdünnung der Lsg. ansteigt, was der obigen Anschauung gut entspricht. Einen ganz analogen Effekt zeigte eine Lsg. von S in Se, wobei die Atomwärme von 5,78 bis 7,03 anstieg. Die spezifische Wärme des Se wurde hierbei mit 0,08394 in Rechnung gesetzt. (Gazz. chim. ital. 52. I. 25—29. Januar 1922. [Sept. 1921.]. Cagliari, Univ.)

MARK.

R. T. Glazebrook, *Die spezifischen Wärmen von Luft, Wasserdampf und Kohlensäure*. WOMERSLEY (Proc. Royal Soc. London [A] 100. 483; C. 1922. IV. 6) hatte in einer Veröffentlichung gleichen Titels die Messungen von HOLBORN u. HENNING (Ann. der Physik 23. 809; C. 1907. II. 1585) im Temperaturbereich von 200—1000° herangezogen. Vf. stellt fest, daß WOMERSLEY bei der Umrechnung dieser Werte (c_p) auf C, Fehler unterlaufen sind, die bis zu 8% ausmachen, ferner daß die eigenen Messungen WOMERSLEYS eine größere Streuung zeigen, als der von ihm angegebenen Fehlergrenze von 1—2% entspricht. (Proc. Royal Soc. London [A] 101. 112—14. 1/4. [6/3.].)

SIMON.

William D. Harkins und Lathrop E. Roberts, *Die stufenweise Verdampfung in ihrer Beziehung zur Oberflächenstruktur. VII. Mitteilung über die Orientierung der Moleküle in Oberflächen*. (VI. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 35; C. 1921. III. 256.) Jede mechanische Zerteilung einer Fl. kann als erster Schritt einer Verdampfung aufgefaßt werden, da letztere die weitestgehende mechanische Zerteilung darstellt. Daher kann ein Teil der Verdampfungsenergie immer direkt in Form mechanischer Arbeit geleistet werden, welche sich als freie Oberflächenenergie der vergrößerten Oberfläche wiederfindet, während die Wärmeenergie als latente Wärme erhalten bleibt. Die Verdampfung zerfällt also in 2 Schritte: 1. Schritt: Zerteilung der Fl. in viele kleine Tropfen; 2. Schritt: Austreten der einzelnen Moleküle durch die Oberfläche dieser Tropfen; die Energieanteile beider Schritte sollen berechnet werden.

Hierzu muß zunächst die Zahl der Moleküle in der Oberfläche selbst geschätzt werden, was durch Vergleich mit den Werten geschieht, die LANGMUIR (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 1848; C. 1918. I. 984) für Flüssigkeitshäute auf W. erhalten hat. Es sind $1,7$ bis $4,8 \times 10^{14}$ pro cm^2 . Mit Hilfe dieser Zahlen werden die Energieanteile der einzelnen Schritte berechnet und in einer Tabelle dargestellt. Es wurden diese Werte für CCl_4 , Ä., Bzl., Chlorbenzol, Methylformiat, N. O, W. Hg, Essigsäure, A. u. CH_3OH in den Temperaturbereichen von 293° abs. bis 500° abs. bestimmt. Im Gegensatz zu einer Reihe anderer Forscher, welche die STEFANsche Regel (Ann. der Physik 29. 655. [1896]) als annähernd richtig ansehen, folgt aus den Verss. der Vf., daß dies nicht der Fall ist. Während nämlich nach STEFAN die Arbeit, welche geleistet werden muß, um ein Molekül in die Oberfläche der Fl. zu bringen, gleich der halben Verdampfungswärme sein soll, ist hier das

Verhältnis dieser beiden Energiegrößen eine mit der Temp. zunehmende Funktion, da die erstere Arbeit bis zur kritischen Temp. fast konstant bleibt, während die *Verdampfungswärme* mit steigender Temp. stark abnimmt. Die Temperaturabhängigkeit beider Größen wird dann genauer diskutiert und in Kurven dargestellt. Dann wird eine modellmäßige Deutung dieser Verhältnisse bei den verschiedenen Fl. gegeben und gezeigt, daß für unsymmetrische Moleküle (z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$) die Austrittsenergie aus der Oberfläche wesentlich größer ist als die Eintrittsenergie in die Oberfläche, während bei symmetrischen Molekülen diese beiden Größen gleich sind, was daher kommt, daß zur B. der Oberfläche nur der „leichte“ Teil des Moleküls in die Oberfläche gebracht wird, während zur Entfernung daraus auch der „schwere“ Teil entfernt werden muß. Daraus kann man schließen, daß die Moleküle in der Oberfläche geordnet sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 653—70. April 1922. [20/8. 1921.] Chicago [Illinois].) MARK.

Jean Cabannes, *Beziehung zwischen dem Polarisationsgrade und der Intensität des durch anisotrope Moleküle zerstreuten Lichtes. Neue Bestimmung der Avogadroschen Konstante.* Die Formeln von RAYLEIGH für die Diffusion des Lichtes durch die Moleküle von Gasen setzen Isotropie der Moleküle voraus. Da diese indes für Luftmoleküle jedenfalls nicht zutrifft, so verallgemeinert Vf. die RAYLEIGHsche Formel für anisotrope Moleküle. Für Moleküle, in denen sich die Elektronen nur nach einer einzigen Richtung verschieben können, ist die zerstreute Intensität 3,6mal so groß wie nach der ursprünglichen RAYLEIGHschen Formel. Kennt man die Transparenz der Atmosphäre sowie die Diffusion des Lichtes durch die kugelförmigen Moleküle des A, so läßt sich auf Grund dieser Theorie die Konstante von AVOGADRO (LOSCHMIDTSche Zahl) berechnen. Vf. findet für sie $(6,90 \pm 0,25) \cdot 10^{23}$, ein Wert, der ein wenig über dem von MILLIKAN und merklich bei demjenigen von PERRIN liegt. Man hat hier eine gute molekulartheoretische Anwendung der klassischen Mechanik und Elektrodynamik mit kontinuierlicher Energieabsorption und Emission. Die Quantentheorie erscheint in diesem Falle nicht auf molekulare Systeme anwendbar. (Journ. de Physique et le Radium (6). 1. 129—142. November. [15/10.] 1920. Marseille, Faculté d. Sciences.) BYK.

Léon Schames, *Vorläufige Notiz über eine alle Aggregatzustände umfassende Zustandsgleichung und das Wirkungsgesetz der Moleküle.* (Vgl. auch Ztschr. f. Physik 1. 198; C. 1920. III. 786. Physikal. Ztschr. 22. 644; C. 1922. I. 673). Die theoretischen Ausführungen des Vfs. handeln sich darum, 1. die innere potentielle Energie Φ in der Zustandsgleichung als Funktion von v festzulegen und auf die Möglichkeit einer theoretischen Ableitung dieser Funktion aus dem Elektronenaufbau des Moleküls hinzuweisen; 2. die Änderung von Φ beim Übergang aus dem isotropen in den anisotropen Zustand zu bestimmen; 3. auf die Abhängigkeit der Stoßfunktion $\sum \alpha_i$ von der Molekülkonstitution aufmerksam zu machen. Die Werte von $\sum \alpha_i$ werden für das periodische System der Elemente zusammengestellt. Im Gegensatz zur üblichen Auffassung wird die Zahl der Außenelektronen von der vierten Sphäre an als bis zu 16 gehend angenommen und es wird die Anordnung der Elektronen im Zusammenhang mit der Krystallform kurz diskutiert, wobei für Cu, Ag, Au auf vierfache, für Zn, Cd, Hg auf dreifache Agglomeration geschlossen wird. Auch für einige reguläre Krystalle wird die Stoßfunktion berechnet. Das Ansteigen der Stoßfunktion scheint im wesentlichen bedingt durch das Wachsen der Elektronenzahl, in erster Linie der Außenelektronen. (Ztschr. f. Physik 1. 376 bis 384; ausführl. Ref. vgl. Physikal. Ber. 1. 998—99. Ref. SCHAMES.) PFLÜCKE.

E. F. Armstrong, *Enzymwirkung im Lichte der neuzeitlichen Theorien der Katalyse.* (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 110; C. 1922. III. 110.) Zusammenfassende Erörterung der spaltenden und aufbauenden Wrkg. der *Enzyme* und der Theorie dieser Wrkg. (Brewers Journ. 58. 223—24. 15/5. [15/3*].) RÜHLE.

B. Anorganische Chemie.

K. A. Hofmann, *Über die Wirkungsweise des Platins bei der Sauerstoff-Wasserstoffkatalyse und über die Verwendung von Titanschwefelsäure zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs.* Die B. von Wasser aus H_2 und O_2 am Pt-Kontakt wird dadurch bewirkt, daß am Pt als H_2 -Pol die zutretenden O_2 -Moleküle zu W. reduziert werden, wobei eine vorausgehende ausgiebige Sättigung des Pt mit O_2 , besonders günstig wirkt. Ob hierbei die Wasserbildung direkt oder über die B. von H_2O_2 , vor sich geht, konnte bisher nicht entschieden werden. Vf. zeigt, daß die Rk. stufenweise nach dem Schema $O_2 + 2H = H_2O_2$; $O_2H_2 + 2H = H_2O$ vor sich geht. Das hierbei auftretende H_2O_2 wird zwar durch die zweite Rk. äußerst schnell weggeschafft, doch läßt es sich bei Einbaltung gewisser Versuchsbedingungen mit Hilfe der Titanrk. nachweisen. Die erwähnte günstige Wrkg. der Vorbeladung des Katalysators mit O_2 beruht auf der schnellen Umladung des Pt zu einem besonders wirksamen Wasserstoffpol und wird durch galvanische Platinierung des Metalles noch gefördert. — Die Versuchsanordnung besteht aus einem U-Rohr, dessen einer Schenkel die platierte Tonröhre und das Gaszuführungsrohr enthält. Man füllt eine aus Titansäure und H_2SO_4 bereitete Titansulfatlg. ein. Die durch H_2O_2 hervorgerufene Gelbfärbung dieser Lsg. ist gegen das platierte Rohr tagelang beständig. Die Geschwindigkeit der B. von W. am Kontakt wird durch die Abnahme des Gasvolums gemessen. Um das Auftreten von H_2O_2 während der Rk. nachzuweisen, wurde zunächst der Katalysator mit O_2 gesätt.; läßt man nun Knallgas hinzutreten, so bildet sich nach einigen Minuten ein gelber Fleck, der aber bald wieder verschwindet, da dann die reduzierende Wrkg. des H_2 -Soles zu überwiegen beginnt. Bei wiederholter Knallgasfüllung wird die Reduktionswrkg. schwächer und die Gelbfärbung bleibt demgemäß länger bestehen. Wenn die Gelbfärbung verschwindet, tritt an ihre Stelle die bräunlich violette Farbe des Titansulfates, welche beweist, daß nunmehr lebhaftere H_2 -Wrkg. stattfindet. Die Geschwindigkeit der katalysierten Rk. hängt mit dem Auftreten der beiden Färbungen zusammen; sie ist am größten, wenn sich keinerlei Färbung zeigt, weil dann die ganze Wrkg. des Katalysators auf die Rk. ausgeübt wird und das Titansulfat überhaupt den Katalysator nicht beansprucht. Hierauf wurden Verss. angestellt, bei welchen das Tonrohr galvanisch platinirt wurde; der fördernde Einfluß einer Vorbehandlung mit O_2 zeigt sich auch hier sehr deutlich. Für das Auftreten nachweisbarer Mengen H_2O_2 liegen aber die Verhältnisse hier ungünstiger, weil durch die galvanische Platinierung die reduzierende Tätigkeit des H_2 nach $H_2O_2 + 2H = 2H_2O$ gesteigert wird, doch läßt sich besonders nach wiederholter Füllung mit Knallgas auch hier die Titanrk. beobachten. Die Anwesenheit von Platinoxyden wirkt störend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1265—74. 13/5. [30/3.] Berlin, Techn. Hochschule.)

MARK.

A. Kratzer, *Eine spektroskopische Bestätigung der Isotopen des Chlors.* Berichtigende Bemerkung zu einer früheren Mitteilung (Ztschr. f. Physik 3. 460; C. 1921. III. 701) des Vfs. (Ztschr. f. Physik 4. 476; Physikal. Ber. 2. 696. Ref. SWINNE.)

PFLÜCKE.

W. Steubing, *Die Entstehung des Jodbandenspektrums und seine Lage nach der Quantentheorie.* (Vgl. Ann. der Physik [4] 64. 451; C. 1921. III. 451.) Ausgangspunkt ist die Erfahrung des Vfs., daß das Fluoreszenzbandenspektrum von J und das in der positiven Lichtsäule des Glimmstromes entstehende, sowie das durch Kathodenstrahlen erzeugte spektral identisch sind, sowie die Hypothese, daß dies Spektrum durch Neutralisierung und Wiedereinigung der ionisierten Atome zur Molekel entsteht. Es wird nun die Energie der Frequenz des kurzwelligen Endes des Bandenspektrums der Halogene gleichgesetzt der BORNschen „Zerlegungswärme“,

d. h. der Energie der Dissoziation u. Ionisierung, einer neutralen Halogenmolekel. Die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Erfahrung ist angenähert gegeben. (Ztschr. f. Physik 1. 426–30.) SWINNE.*

F. W. Bergatrom, *Der Dampfdruck von Schwefeldioxyd und Ammoniak*. Mittels eines App. zur Messung von Dampfdrucken unterhalb 900 mm und bei niedrigen Temp. ermittelte Vf. die Sättigungsdrucke von NH_3 u. von SO_2 in dem Temperaturgebiet, welches sich von etwas oberhalb des n. Kp. gelegenen Temp. bis zur Erstarrungstemp. erstreckte. In jeder Messungsreihe wurden zwei verschiedene Proben der beiden Verbb. benutzt, die sorgfältig gereinigt wurden; die Messungsergebnisse stimmen in ausgezeichneter Weise überein. Sie sind in den folgenden Zusammenstellungen enthalten, in denen p den Sättigungsdruck in mm bei t° bedeutet.

SO_2 :									
$t = -5$	-10	-15	-20	-25	-30	-35	-40	-45	-50°
$p = 947$	762	607	478	373	286	217	162	120	87
$t = -55$	-60	-65	-70	fest	-75	-80	-85	-90°	
$p = 62$	43	30	$19,9$	—	$12,8$	$8,0$	$4,1$	$2,5$	

NH_3 :								
$t = -30,0$	$-30,2$	$-33,7$	$-38,3$	$-43,0$	$-47,8$	$-50,2$	$-52,8^\circ$	
$p = 903,3$	$891,0$	$751,3$	$593,6$	$460,0$	$350,8$	$304,4$	$261,4$	
$t = -58,6$	$-65,0$	$-67,3$	$-73,3$	$-76,5$	$-79,9$	$-84,4$	$-77,9^\circ$	
$p = 182,2$	$117,4$	$101,2$	$64,8$	$50,6$	$37,2$	$24,2$	$45,5$	

77,9° ist der aus der Dampfdruckformel berechnete Tripelpunkt des NH_3 . (Journ. Physical Chem. 26. 358–76. April.) BÖTTGER.

Max Bodenstern, *Bildung und Zersetzung der höheren Stickoxyde*. Vf. bestimmt im Anschluß an frühere Arbeiten (Ztschr. f. Elektrochem. 24. 183; C. 1918. II. 333. Ztschr. f. angew. Ch. 31. 145; C. 1918. II. 885) mit seinen Mitarbeitern die Gleichgewichte $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ (Friedrich Boës) u. $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ (Frl. Lindner) u. die Geschwindigkeit der Rkk. $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ (Frl. Lindner) und $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$ (Ramstetter). Es wird im wesentlichen die vom Vf. und CRAMER (Ztschr. f. Elektrochem. 22. 327; C. 1916. II. 871) beschriebene Quarzapparatur mit Spiralmanometer als Nullinstrument benutzt. Für Temp. bis 200° diente ein Ölbad, für höhere ein elektrischer Ofen, die Temp. wurden durch Quecksilber-, bezw. elektrische Widerstandsthermometer gemessen. Das Ausgangsmaterial war Tetroxyd, das in den App. in kleinen Kügelchen gebracht wurde, die dann zerstoßen wurden. In „Entnahmekügelchen“ konnte nach einer Versuchsreihe etwas Tetroxyd kondensiert werden, so daß nach Abschmelzen des Kügelchens eine neue Meßreihe mit schwächerer Füllung angeschlossen werden konnte. Die Best. der eingeführten Gasmenge wurde bei 150° vorgenommen, dort ist der Zerfall des Tetroxyds fast vollständig, der des Dioxyds unbedeutend, so daß zur Berechnung der erforderlichen Korrekturen frühere Gleichgewichtsmessungen von NATANSON (Ann. der Physik 24. 454. 27. 606; C. 85. 292. 86. 658) und BODENSTEIN u. KATAYAMA (Ztschr. f. physik. Ch. 69. 26; C. 1910. I. 143) benutzt werden konnten. Die Berechnung der Dissoziationsgrade erfolgte aus dem gemessenen Druck unter Benutzung des idealen Gasgesetzes.

Das Gleichgewicht $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ wurde zwischen 9 und 115° in 6 Versuchsreihen gemessen. Die Resultate lassen sich gut durch folgende Formel wiedergeben (p in Atmosphären):

$$\log \frac{p^2_{\text{NO}_2}}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \log K_p = -\frac{2692}{T} + 1,75 \log T + 0,00483 T - 7,144 \cdot 10^{-6} T^2 + 3,062.$$

Sie stimmen mit denen von WOURTZEL (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1397; C. 1920. I. 450) sehr gut überein. Für die Wärmetönung folgt daraus 12900 cal. bei 340°.

Das Gleichgewicht $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ wurde in 5 Versuchsreihen zwischen 220 und 550° bestimmt (bei 600° fand schon Zerfall in Stickstoff und Sauerstoff statt). Die Gleichung:

$$\log \frac{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2} = \log K_p = -\frac{5749}{T} + 1,75 \log T - 0,00050 T + 2,839$$

gibt die Resultate sehr gut wieder. Die Wärmetönung berechnet sich zu 26300 cal. bei 293°. Vf. versucht aus diesen Messungen die NERNST'schen chemischen Konstanten zu berechnen, doch läßt eine Darst. der Versuchsergebnisse durch Gleichungen ohne Kenntnis der spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer zuviel Spielraum, um eine genauere Berechnung zu gestatten. Vf. erhält für die chemische Konstante des NO_2 3,5–3,8, für die des N_2O_4 3,1–4,5.

Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit von $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ erfolgte mit der gleichen App., wie bei der früheren Messung (Best. der Druckänderung im Reaktionsgefäß mit Bromnaphthalinmanometer) (l. c.), jedoch wegen der höheren Temp. (140–390°) im elektrischen Ofen. Die Geschwindigkeitskonstante wird nach einer Gleichung der dritten Ordnung berechnet. Die Resultate der 30 Versuchsreihen schließen an die früheren (0–90°) sehr gut an. Die Geschwindigkeit nimmt mit steigender Temp. weiter, jedoch verlangsamt ab, um schließlich nahezu temperaturunabhängig zu werden.

Die Geschwindigkeit der umgekehrten Rk. konnte zwischen 319 und 383° bei Drucken von höchstens 40 mm Hg verfolgt werden. Das Bromnaphthalinmanometer wurde durch ein Luftpolster vor dem NO_2 geschützt, an Stelle von Hähnen wurden zwei Platinventile verwendet. 16 Vers. ergaben ein Ansteigen der Geschwindigkeitskonstanten auf das 1,5-fache für 10° Temp.-Steigerung. Der Quotient aus beiden Geschwindigkeitskonstanten ergibt in guter Übereinstimmung die Gleichgewichtskonstante.

Vf. wendet sich gegen die Behauptung von TRAUTZ (Ztschr. f. Elektrochem. 22. 104; C. 1916. I. 1006), daß wahre trimolekulare Rkk. unmöglich seien, da die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes von 3 Molekülen zu gering sei. Er zeigt durch eine Überschlagsrechnung für die Rk. $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, daß bei 0° 10²-mal so viel Zusammenstöße stattfinden, als zur Rk. führen. Er zeigt ferner, daß sich aus der Veränderlichkeit der Dauer der Zweierzusammenstöße mit der Temp. — u. damit der Wahrscheinlichkeit der Dreierzusammenstöße — die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temp. erklären läßt. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 68–123. 17/3. [Jan.] Hannover, Techn. Hochsch.) SIMON.

F. Henning und W. Heuse, *Über die Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten von Helium, Wasserstoff und Stickstoff*. Die mittleren Spannungs- u. Ausdehnungskoeffizienten der genannten Gase wurden zwischen 0 und 100° gemessen, und zwar in Abhängigkeit vom Eispunktdruck p_0 (in mmHg) der Gase, der zwischen 1,12 und 0,22 m Hg bei den verschiedenen Beobachtungsreihen betrug. Bezeichnet man den Ausdehnungskoeffizienten mit α , den Spannungskoeffizienten mit β , so lassen sich die Ergebnisse der Unters. durch folgende Formeln darstellen:

$$\begin{array}{ll} \text{für He} & \alpha \cdot 10^7 = 36604 - 19p_0 \quad \beta \cdot 10^7 = 36604 - 4p_0 \\ \text{„ H} & \alpha \cdot 10^7 = 36604 - 12p_0 \quad \beta \cdot 10^7 = 36604 + 17p_0 \\ \text{„ N} & \alpha \cdot 10^7 = 36604 + 127p_0 \quad \beta \cdot 10^7 = 36604 + 134p_0 \end{array}$$

Hiernach ergibt sich der Ausdehnungs- und Spannungskoeffizient eines idealen Gases zu $\gamma = 0,0036604$ u. die Temp. des absoluten Nullpunktes zu $t_0 = -1/\gamma = -273,20^\circ$. (Ztschr. f. Physik 5. 285–314.) HENNING.*

B. Glocker, *Über die atomare Streuung von Natrium und Chlor*. Bei einem Vergleich mit den von W. L. BRAGG und seinen Mitarbeitern (Philos. Magazine [6] 41. 309; C. 1921. I. 713) theoretisch aus der Atomstruktur berechneten Streukurven ergeben sich so große Abweichungen, daß sich BRAGG zur Einführung der Hypothese einer radialen Schwingungsbewegung der äußeren Elektronen veranlaßt sieht. Bei einer genauen Durchrechnung unter Berücksichtigung diskreter Ladungen anstatt einer homogenen Verteilung der Ladung auf eine Kugeloberfläche findet Vf. eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten und der experimentellen Kurven, so daß die BRAGG'sche Hypothese der radialen Schwingungen durchaus entbehrlich ist. (Ztschr. f. Physik 5. 389—92; Physikal. Ber. 2. 1167. Ref. GLOCKER.) PFLÜCKE.

A. Reis, *Berechnung der Sublimationswärmen der Alkalihalogenide aus ihrem Gitterbau*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 26. 408; C. 1921. III. 993.) Durch Anwendung des von BORN für Atomionengitter gegebenen Schemas auf Salzdämpfe kann man die Sublimationswärmen von Salzen berechnen. Sie betragen für die Alkalihalogenide etwa 32% der Ionisierungsenergie, für die Li-Salze bedeutend weniger. (Ztschr. f. Physik 1. 294—98. [8/3.] 1920. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) PFLÜCKE.

Carl Benz, *Zur Photochemie des Thallochlorids*. II. (I. vgl. Helv. chim. Acta 2. 704; C. 1920. I. 604.) Ebenso wie beim Ag können auch beim Tl auf rein chemischem Wege synthetische schiefergraue *Thallophotochloride* dargestellt werden, die den natürlichen Prodd. im Aussehen und Verb. vollständig entsprechen. In einer gesätt. sd. Lsg. von $TlCl$ in W. wird $FeSO_4$ gel. und dann zu der b. Lsg. ein Überschuß von 25%ig. NH_3 zugesetzt. Der schwarze Nd., ein Gemisch von Thallophotochlorid mit Eisenhydroxyden, wird mit HCl behandelt, bis alle Fe-Verbb. herausgelöst sind. Das zurückbleibende Thallophotochlorid ist schiefergrau u. hält sich auch so ohne nennenswerte Aufhellung beim Erhitzen mit 38%ig. HCl . Durch Rk. von $CuCl$ auf $TlNO_3$, konnte im Gegensatz zum Ag kein synthetisches Thallophotochlorid erhalten werden, ebensowenig durch Erwärmen von frisch gefälltem $TlCl$ mit Natriumbypophosphitlsg. — Durchbelichtete *Thallochloride* von schwarzbrauner Farbe enthalten infolge Photolyse als primäres Reaktionsprod. mehr oder minder reiche, graue bis schiefergraue *Thallophotochloride*, daneben gelbe intermediäre *Thallo-Thallichloride* nach dem allgemeinen Schema: $6TlCl + Licht = Photochlorid + TlCl_3 \cdot 3TlCl$, und außerdem durch Nebenrk. entstandenes *Thallichydroxyd*. Diese Phasen charakterisieren den Lichtprozeß in den Fällen, wo die Farbenskala graubraun-dunkelgraubraun-schwarzbraun durchlaufen wird, d. h. in erster Linie bei der Belichtung des Thallochlorids in trockenem Zustand, unter W. und zahlreichen neutralen Salzlsgg. Dazu gehören wss. Lsgg. von Natriumbypophosphit, Natriumselenit, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $SnCl_2$, $FeSO_4$, n. Natriummolybdat, Natriumwolframat; dagegen unterbleibt die Photochloridbildung unter $Pb(NO_3)_2$, Uranyl-nitrat, Natriummetsavanadat, $Hg(NO_3)_2$ u. $HgCl_2$. $FeCl_3$ hemmt ebenfalls vermutlich wegen Oxydation des $TlCl$. $KClO_3$ wirkt stark verzögernd (nach langer Belichtung nur graubraun). Wird $TlNO_3$, dem eine geringe Menge $Pb(NO_3)_2$ beigesetzt ist, mit KCl gefällt, so bleibt das ausgeschiedene und ausgewaschene $PbCl_2$ -haltige $TlCl$ unter W. besonnt weiß. Ein geringer $PbCl_2$ -Gehalt genügt, um die Lichtempfindlichkeit des $TlCl$ auszuschalten, selbst Spuren beeinträchtigen den photochemischen Effekt in hohem Grade namentlich bei der Belichtung unter W., weniger unter NH_3 und den anderen sensibilisatorisch wirkenden Stoffen. $TlCl$ fällt aus $TlNO_3$, dem etwas $AgNO_3$ beigegeben ist, verändert sich, unter W. belichtet, zunächst etwa in der Farbenskala des $AgCl$. Die Schlußfärbung ist dunkelbraun. — Die Photochloridbildung und die B. von Thallichydroxyden unterbleiben unter Mineralsäuren. Unter HNO_3 , verd. H_2SO_4 , verd. und konz. HCl entstehen bei der Belichtung nur Thallo-Thallichloride. Bei Belichtung des $TlCl$ unter HCl , die gewisse organische

Substanzen enthält, entstehen jedoch Thallophotochloride, z. B. unter HCl mit Glycerin- oder Pyridinzusatz, aber merklich langsamer als unter reinem Glycerin u. Pyridin. Wird das TiCl mit der HCl-Pyridinlsg. (1 Vol. 38%ig. HCl + 1 Vol. Pyridin bis $\frac{2}{3}$ Vol. 38%ig. HCl auf $\frac{1}{3}$ Vol. Pyridin) vor der Exposition erhitzt, so geht das TiCl teilweise in Lsg. und scheidet sich beim Erkalten über der Grundmasse wieder ab. Bei der Belichtung schwärzt sich zunächst nur der ungelöst gebliebene Teil des TiCl, die aus der Lsg. wieder abgeschiedene Oberschicht bleibt weiß; es scheint demnach bei der letzteren eine Verb. des TiCl mit Pyridinchlorhydrat vorzuliegen. Erst nach längerer Bestrahlung schwärzen sich auch die aus der Lsg. ausgeschiedenen Thallochloride. Aber nicht nur der Zusatz fl. organischer Stoffe, sondern auch fester Substanzen, wie Phenylhydrazinchlorhydrat, Thiosinamin, Acetanlid, löst bei der Belichtung unter HCl die Thallophotochloridbildung aus. In Lsgg. nicht flüchtiger Mineralsäuren, wie unter wss. Borsäurelsg., färbt sich das TiCl allmählich grau. Unter Eg. bleibt das TiCl anfangs weiß und wird nach längerer Belichtung zuerst blaßgelb, später graut es aber auch an. Unter Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure in konz. wss. Lsgg. färbt sich das TiCl in der Sonne sofort grau und schwarz. Ebenso wie die freien Säuren wirken ihre Salze, neutrales weinsaures Kalium u. Ammonium, citronensaures Kalium, neutrales oxalsaures Kalium etc. Bei der Belichtung unter Weinsäure etc. bildet sich infolge ihrer reduzierenden Eigenschaften nur das Photochlorid, ohne die sonst bei der Belichtung des trockenen oder wss. Thallochlorides entstehenden Thallo-Thallichloride. Wird nach dem Durchbelichten zu der Oxalsäure-Citronensäure-Weinsäure oder neutralen Kaliumtartratlsg. HNO₃ (1,38) unter Umschütteln zugefügt, so bleibt die dunkle Färbung bestehen, ein Beweis für die Photonatur des lichtgeschwärzten TiCl, daneben bilden sich Thallo-Thallichloride. Die reduzierende Wrkg. der organischen Oxyssäuren und ihrer Salze hemmt sonach die sonst sogleich einsetzende Oxydation des TiCl durch HNO₃. Unter alkoh. Lsgg. der Oxyssäuren wird das TiCl im Sonnenlicht ebenfalls alsbald grau und schwarz. Das TiCl zeigt jedoch nicht nur unter den Lsgg. vieler Oxyssäuren und ihrer Salze, sondern auch unter wasserlöslichen aromatischen Säuren und substituierten organischen Säuren (z. B. durch NH₂- und SO₂H-Gruppen) bzw. ihrer Salze einen hohen Grad der Lichtempfindlichkeit. Eine auffallend schnelle und kräftige Schwärzung erfährt das TiCl unter konz. wss. Mandelsäure. Ferner schwärzt es sich unter wss. Lsgg. von Asparaginsäure und deren Na-Salz, von Salicylsäure, sulfanilsaurem Na, anissaurem Na, Protocatechusäure, Opiansäure. TlBr erlangt unter den Lsgg. der Oxyssäuren bzw. ihrer Salze dieselbe stark erhöhte Empfindlichkeit wie TiCl, während das TlJ weitaus unempfindlicher bleibt. — TiCl wird im Sonnenlicht in alkal. Medium unter KOH oder Sodalsg., sowie auch unter Rb(OH)-Lsg. rasch schwarz und später braunschwarz. Die braunschwarze Mischfärbung rührt von beigemengtem braunem Thallihydroxyd her, das sich durch unmittelbare Zers. der beim Belichtungsvorgang mit entstehenden Thallo-Thallichloride durch KOH bzw. Na₂CO₃ bildet. Nach dem Herauslösen des Thallihydroxydes mit Eg. resultiert das schiefergraue Thallophotochlorid. — Einige weitere organische Substanzen wirken schwärend in Licht auf das TiCl ein, so Formalin, Aceton, wss. Lsg. von Traubenzucker, Mannit, 50%ig. Phenol, Thiosinamin, Chinolin, Phenylhydrazin, Atropin, Resorcin, Phenylglykokoll, Guanidinchlorhydrat, Benzaldehyd, Furfurol färben nur dunkelgrau. Vanillin in wss. Lsg. übt keine merkliche sensibilisatorische Wrkg. aus, während unter Zimtaldehyd überhaupt keine Veränderung vor sich geht. Mit organischen Farbstoffen, wie Eosin, gefärbtes TiCl bleicht im Licht aus und wird dann grau. — Rein chemische Unterss. mit TiCl. Für eine Verwendung der Thallohalogenide sind Fixiermittel von Wichtigkeit. TiCl ist in W. nur in der Hitze l., ebensowenig kommt NH₃ als Fixiermittel in Frage. In 33%ig. Äthylamin ist TiCl swl. Mit

wss. Lsgg. von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oder Thiocarbamid bilden sich weiße voluminöse Komplexe. Mit konz. wss. Thosinaminlg. entsteht keine unl. Komplexverb., es geht vielmehr ein erheblicher Teil des TiCl_3 in Lsg., das übrige löst sich beim Erhitzen. Beim Erkalten keine Ausscheidung, dagegen Fällung von TiCl_3 mit HCl . Betrachtlicher ist die Löslichkeit in Natriumhypophosphit- und $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. namentlich beim Erwärmen. Aus der Mercurinitratlg. scheidet sich beim Erkalten eine komplexe Hg-Verb. aus, lange, weiße, lichtbeständige Nadeln aus h. W. TiCl_3 geht unter HNO_3 (1,38) schon bei gewöhnlicher Temp. unter Gelbfärbung in intermediäre Thallo-Thallichloride über. TiBr_3 reagiert mit HNO_3 unter B. roter intermediärer Thallo-Thallibromide. (Helv. chim. Acta 4. 950—60. 1/12. [12/10.] 1921. Lugano.) WEG.

L. Bourgeois, *Über eine einfache Methode zur Herstellung von kristallisiertem Gips*. Man löst in der Hitze CaSO_4 in einem Gemisch von 3 Vol. HNO_3 von 40° Bé. u. 1 Vol. W. bis zur Sättigung. Aus dem Filtrat scheiden sich nach etwa 8 Tagen Prismen von etwa 15 mm Länge aus, die sich durch ihre Durchsichtigkeit von den faserigen und verfilzten Gipskristallen unterscheiden, die aus HCl , NaCl - oder Natriumhyposulfitlgg. auskristallisieren. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 31. 160 bis 161. Februar 1922 [23/12. 1921.]) WEGE.

John Albert Newton Friend und John Horace Dennett, *Die Geschwindigkeit des AuflöSENS von Eisen in verdünnter Schwefelsäure ohne und unter Rühren der Flüssigkeit*. (Vgl. FRIEND, Journ. Chem. Soc. London 119. 932; C. 1921. III. 1063.) Die Temperaturkurve der Auflösungsgeschwindigkeit ist eine Hyperbel. — Die Kurve für Konz.-Gewichtsverlust zeigt bei Konz. von 2-n. und 3-n. H_2SO_4 einen Knick. — Bei gleicher Geschwindigkeit des Rührers geben verschiedene Konz. der Säure fast gleiche Resultate. — Ein Zusatz von Kolloiden vermindert die Geschwindigkeit der Auflösung. (Journ. Chem. Soc. London 121. 41—44. Jan. 1922. [12/11. 1921.] Birmingham, Municipal Technical School.) SONN.

Frederick L. Browne und J. Howard Mathews, *Die Koagulierwärmere des Eisenoxydhydrosols*. Verd. man Eisenoxydhydrosole wechselnder Reinheit (gemessen durch den Quotienten aus der Anzahl g -Äquivalente Fe_2O_3 pro Liter durch die Anzahl g -Äquivalente Cl pro Liter), so beobachtet man eine meßbare Wärmeentw., bis die Reinheit größer als 21 oder 22 wird. Jenseits dieser Grenze ist die Verdünnungswärme gleich Null. Trägt man die Verdünnungswärme pro g -Äquivalent Cl im Sol als Ordinaten die Konz. des Cl in dem Sol für Sole mit 1,4 und 0,6 g -Äquivalenten Fe_2O_3 pro Liter als Abszissen auf, so zeigt die entstehende Kurve denselben Verlauf wie diejenige, welche den Verlauf der Verdünnungswärme von FeCl_3 -Lsgg. verschiedener Konz. darstellt. Das thermische Verh. der FeCl_3 -Lsgg. beim Verdünnen bestätigt die von GOODWIN (Physical Review 11. 193) gelegentlich der Ermittlung der Leitfähigkeiten dieser Lsgg. gemachten Beobachtungen, daß die Hydrolyse des FeCl_3 in zwei Stufen erfolgt, von denen die erste eine momentane, die zweite eine langsam verlaufende Rk. ist. Beim Mischen der Lsgg. von FeCl_3 mit denjenigen verschiedener Elektrolyte wurden sehr beträchtliche Wärmeänderungen beobachtet. Die Koagulierwärmere von Eisenoxydhydrosolen wechselnder Reinheit beim Vermischen mit Lsgg. von $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2SO_4 , NaCl , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, NaOH u. H_2SO_4 wurden gemessen. Die Kurven, welche die Koagulierwärmere als Funktion der Reinheit darstellen, zeigen einen mit der Natur der koagulierenden Substanz stark wechselnden Verlauf. In den meisten Fällen ist die Koagulierwärmere positiv, beim Na_2SO_4 u. NaCl ist sie für Sole geringerer Reinheit negativ. Mit zunehmender Reinheit nimmt die Koagulierwärmere ab und wird schließlich (außer bei der H_2SO_4 , wahrscheinlich infolge der dann erfolgenden Auflösung des Fe_2O_3) verschwindend klein. Die Kurven, welche die Koagulierwärmere als Funktion der Konz. des koagulierenden Stoffes darstellen, zeigen einen glatten Verlauf und lassen an der Stelle der Grenzkonz.

keinen Knick erkennen. Die beim Koagulieren von Eisenoxydhydrosolen durch Elektrolyte auftretenden Wärmewrkgg. rühren von der Wrkg. der in dem koagulierenden Stoff enthaltenen Elektrolyte auf die Elektrolyte des Sols, insbesondere des FeCl_2 , her; die beim Koagulieren des Fe_2O_3 eintretende Änderung der Dispersität ruft keine Wärmeänderung hervor, die pro g -Äquivalent mehr als 1—2 cal. beträgt. Eine der Lösungswärme der Krystalloide analoge Peptisierungswärme existiert beim Eisenoxydhydrosol nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2336—52. November [15/7.] 1921. Madison [Wisconsin], Univ. Wisconsin.) BÖTTGER.

John Arnold Cranston und Robert Alexander Burnett, *Die Adsorption von Thorium B und Thorium C durch Eisenhydroxyd*. Mc COY und VIOL (Philos. Magazine [6] 25. 340; C. 1913. I. 1574) haben gefunden, daß ein in schwach saurer sd. Lsg. mit Fumarsäure gefällter Nd. von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus einer Lsg. von im radioaktiven Gleichgewicht befindlichem ThB und ThC vorwiegend ThC mitreißt. Es wird der Einfluß der $[\text{H}^+]$ auf das Verhältnis ThB:ThC im $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Nd. untersucht. Der Nd. wird durch Aufkochen einer Lsg. des akt. Präparats in 15—25 ccm HCl von höchstens $\frac{1}{10}$ Normalität erzeugt, zu der 3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Fumarsäure und 3 ccm ca. 0,2%ig. FeCl_2 -Lsg. zugefügt sind. Im radioaktiven Gleichgewicht sind ThB und ThC im Verhältnis 10,6:1 vorhanden. Das Verhältnis ThB:ThC im Nd. nimmt von 1,2 bei einer $[\text{H}^+]$ des Filtrats von 0,0085 Grammionen/Liter bis 16,9 bei $[\text{H}^+] = 0,0037$ zu; bei Anwendung von 0,003-n. HCl und fumarsaurem Na steigt das Verhältnis bis 37,7. In den stärkst sauren Lsgg., in denen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ noch gefällt werden kann, sinkt es bis 0,4. Die kontinuierliche Veränderlichkeit von ThB:ThC mit der $[\text{H}^+]$ spricht gegen die B. einer Verb. von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mit der akt. Substanz. Zur Reindarst. von ThC ist die Methode nur oberhalb einer gewissen $[\text{H}^+]$ zu gebrauchen. Weiter wird zu einer Lsg. des akt. Präparates in 25 ccm HCl oder in der Lsg. eines KH_2PO_4 - Na_2HPO_4 -Gemisches 1 ccm dialysiertes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sol zugefügt und der Nd. durch einen Tropfen Na_2SO_4 -Lsg. erzeugt. Die Unterss. erstreckten sich bis herab zu $[\text{H}^+] = 10^{-6}$. Das Verhältnis ThB:ThC in Nd. ändert sich mit der $[\text{H}^+]$ im Filtrat ähnlich wie in den ersterwähnten Verss. Die ThB/ThC- $[\text{H}^+]$ -Kurve besitzt in beiden Fällen an der Stelle einen Wendepunkt, wo ThB/ThC den Wert des radioaktiven Gleichgewichts hat. Die Kurvenformen ähneln auffallend derjenigen, die HEVESY (Philos. Magazine [6] 23. 628; C. 1912. I. 1960) bei der Abscheidung von ThB und ThC auf Elektroden von wechselndem Potential gegen die Lsg. erhalten hat. Auch diese Kurve hat in dem Punkte, wo die Menge ThB zu ThC im Gleichgewichtsverhältnis steht, einen Wendepunkt. Für diese Lage der Wendepunkte fehlt bis jetzt die Erklärung. Die Abnahme von ThB:ThC im Nd. mit wachsender $[\text{H}^+]$ erklären Vf. so, daß bei sehr geringer $[\text{H}^+]$ beide akt. Stoffe als negative Kolloide in Lsg. vorhanden sind und daß mit zunehmender $[\text{H}^+]$ ThB als das weniger edle Element zuerst in den Ionenzustand übergeht, daß das positive $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Kolloid aber nur den Anteil akt. Stoffe bei der Fällung mitreißt, der als entgegengesetzt geladenes Kolloid vorliegt. (Journ. Chem. Soc. London 119. 2036—44. Dezember [10/10.] 1921. Glasgow.) WOHL.

Arthur B. Lamb und Victor Yngve, *Die Stärke der Kobaltamminbasen und Werners Theorie der Basen*. Vf. maßen bei 0 und bei 25° die molekulare Leitfähigkeit verschiedener konz. Lsgg. von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2\text{Br}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})\text{Br}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OH})_2$, $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OH})_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3](\text{OH})_2$, $1,2[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2](\text{OH})_2$, $1,6[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$ u. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)]\text{OH}$, sowie von Salzen dieser Basen, leiteten aus den Ergebnissen der letzteren Messungen die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung her und ermittelten den Dissoziationsgrad der Basen. Es ergab sich, daß es sich hier um sehr starke Basen handelt, von denen einige ebenso stark dissoziiert sind wie die Alkalien; daß der Ersatz von NH_3 durch

Äthylendiamin auf die Stärke der Basen keinen nennenswerten Einfluß ausübt; daß dagegen der Ersatz von NH_3 durch H_2O eine deutliche und fortschreitende Abnahme der Stärke bewirkt; daß die Substitution von Säuregruppen keine ausgesprochene Wrkg. auf die Stärke hat, vielleicht deshalb, weil die elektrostatische Wrkg. der Abnahme der Valenz der chemischen Wrkg. des Säureradikals das Gleichgewicht hält; u. daß beim Hexamminkobaltdihydroxyd kein deutlicher Unterschied bei der Ionisation der einzelnen OH-Gruppen bemerkbar ist. Die Ergebnisse der Verss. sind zum Teil mit der WERNERSCHEN Theorie der Basen nicht im Einklang; Vf. schlagen deshalb einige Abänderungen dieser Theorie vor. Für die Leitfähigkeitsmessungen werden Gleichungen abgeleitet und angewandt, welche zeigen, wie die Leitfähigkeit des im W. gel. CO_2 bei der Best. der Leitfähigkeit von Basenlsgg. zahlenmäßig zu berücksichtigen ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2352—66. November [20/7.] 1921. Cambridge [Massachusetts], Harvard Univ.)

BÖTTGER.

P. Chevenard, *Die Wärmeausdehnung des Chroms und der Chrom-Nickellegierungen in einem ausgedehnten Temperaturintervall.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1655; C. 1922. I. 1223.) Vf. hat die Wärmeausdehnung von aluminothermisch dargestelltem Cr gemessen und bis 900° einen sehr schwach nach der Temperaturachse gekrümmten Verlauf gefunden. Von Ni-Cr-Legierungen wurden die mit 1,5 bis 15,6% Cr untersucht. Steigende Cr-Zusätze verschieben die magnetische Umwandlung des Ni (Curiepunkt) zu immer tieferen Temp., die Diskontinuität des Umwandlungspunktes wird immer weniger ausgeprägt und der Winkel, den die beiden Kurven der Wärmeausdehnung miteinander bilden, flacht sich immer mehr ab. Der Einfluß von Cr auf die Wärmeausdehnung des Ni für Temp. zwischen 0 und 900° ist in zwei Diagrammen zusammengestellt. Vf. vermutet als Ursache des stärkeren Einflusses des Cr-Gehaltes bei höheren Temp. die B. der Verb. Ni_3Cr_2 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 109—12 9/1.) KY.

W. Dominik, *Die Scheelesche Reaktion $2\text{NaCl} + 4\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + 3\text{PbO} + 2\text{NaOH}$ in Anwendung für Kaliumchlorid.* Vf. untersuchte die Bedingungen der Rk. zwischen KCl und PbO. Da Mischungen, welche 30 g oder mehr PbO auf 100 ccm Lsg. enthalten, zu einer schwer zu verarbeitenden M. erstarren, wurden bei den Verss. nicht mehr als 20 g PbO auf 100 ccm KCl-Lsg. verwendet und die nach erfolgter Rk. filtrierte Fl. mit neuen Mengen PbO bis zur Erreichung des Gleichgewichts versetzt. Die Verss. führten zu folgenden Ergebnissen: 1. Zur Erhaltung von 1 g KOH wird praktisch ca. 16 g PbO notwendig. 2. Die Abhängigkeit des Gleichgewichtes zwischen KOH und KCl läßt sich bei Zimmertemp. durch die Gleichung:
$$K = \frac{\text{KOH}}{\text{KCl}} = \frac{1}{0,422 + 0,074 [\text{OH}]} - 1$$
 ausdrücken. Bei Zimmertemp. beträgt die maximal erreichbare Konz. von KOH 112 g KOH im Liter. 3. Die Regeneration von PbO mit Kalkmilch ist praktisch nicht durchführbar. Auch führt die Behandlung mit $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ nicht zum Ziele. Am zweckmäßigsten läßt sich PbO mit Ammoncarbonat in Ggw. von überschüssiger Kohlensäure regenerieren; es entstehen NH_4Cl und PbCO_3 , welches bei 300° mit überschüssigem Wasserdampf behandelt, PbO zurückbildet. Bei Benutzung dieses Regenerationsverfahrens in die Methode technisch anwendbar. (Przemysł Chemiczny 6. 25—36. Februar.)

LORIA.

W. E. Hughes, *Untersuchung über die elektrolytische Abscheidung des Bleies aus Mathers Perchloratbad.* I. *Die Struktur des abgeschiedenen Metalls.* Vf. berichtet über die Ergebnisse einer mikr. Unters. des nach dem Verf. von F. C. MATHERS (A. P. 931944 vom 4/8. 1909) abgeschiedenen metallischen Pb. Das Ätzen erfolgte elektrolytisch unter Anwendung der Lsg. von HClO_4 als Elektrolyt und eines Cu-

Drahtes als Kathode. Vf. gelangt zu dem Ergebnis, daß das nach dem erwähnten Verf. abgeschiedene Pb. eine zusammengesetzte Struktur zeigt. Es besteht aus einem wabenartigen Gitter, in dessen Zellen sich ein Netzwerk befindet. Die Atome des abgeschiedenen Metalls zeigen also eine bestimmte Anordnung, die Struktur ist nicht amorph, und bei der Entstehung waren sonach neben den als Kohäsionskräfte bezeichneten noch richtende Kräfte tätig. Das im Elektrolyt befindliche Kolloid vermindert die Größe der abgeschiedenen Körner und bewirkt, daß das aus dem MATHERSchen Perchloratbad abgeschiedene Pb in einer Weise wächst, die von der gewöhnlichen Art und Weise, in der elektrolytisch sich abscheidende Metalle wachsen, gänzlich verschieden ist. Die Abscheidung des Kolloids in dem Metall erfolgt nicht willkürlich, sondern in einer Weise, daß es eine zusammenhängende Schicht (oder deren mehrere) zu bilden vermag; es ist also in dem Metallnd. nicht in Form einer Anzahl sehr kleiner Stücke enthalten, die lediglich, wie es der Zufall fügte, von den abgeschiedenen Metallteilchen eingeschlossen wurden. Die Beobachtungen sprechen dafür, daß nur eine Kolloidschicht im Metallnd. enthalten ist. (Journ. Physical. Chem. 26. 316—323. April 1922. [Nov. 1921]. London, Imperial Coll. Royal School of Mines). BÖTTGER.

H. Nagaoka und Y. Sugiura, *Die Struktur der Wismutlinien*. Die Untersuchung der Feinstruktur der Wismutlinien ergab, daß die Satelliten auch bei Bi auf beiden Seiten der Hauptlinie liegen, wenn auch nicht mit gleicher Intensität. Wie bei Hg u. Cd finden sich auch in der Feinstruktur des Bi bestimmte Frequenzdifferenzen $\delta\nu$, die, bzw. deren Vielfache bei allen drei Linien wiederholt mit einigen Prozenten Genauigkeit auftreten. Bei der Hauptlinie von 4722, die endliche Breite besitzt, wurde subjektiv mit dem Stufengitter ein Flackern beobachtet, das nur schmale Teile der Linie betraf, so daß diese Hauptlinie wohl als enge Häufung von drei oder vier Linien aufzufassen ist. (Astrophysical Journ. 53. 339—48; Physikal. Ber. 2. 1165—66. Ref. OLDENBERG.) PFLÜCKE.

Carl Benz, *Lichtreaktionen des Titans, Cers und der Erdsäuren*. TiO_2 , CeO_2 und Nb_2O_5 besitzen unter verschiedenen organischen Fl. und reduzierenden Lsgg. eine zum Teil sehr beträchtliche Lichtempfindlichkeit, indem sie zu gefärbten, niedrigeren Oxydationsprodd. reduziert werden. Am besten eignet sich für diese Lichtredd. beim TiO_2 Glycerin, auch konz. wss. Lsgg. von Mannit, Quercit, Traubenzucker, alkoh. Lsgg. von Weinsäure, Citronensäure, Mandelsäure, Atropin, ferner Phenylhydrazin. In geringerem Grade verändert sich TiO_2 unter fl. KW-Stoffen, z. B. Xylol, sowie unter Benzaldehyd, noch schwächer unter Cuminol, Zinnaldehyd und Furfurol. HCl (38%ig.) wirkt im Licht ebenfalls reduzierend, ebenso $SuCl_2$ -Lsg.; dagegen verliefen Verss. mit Pyridin resultatlos. Ähnlich verhält sich CeO_2 und Nb_2O_5 . Im letzteren Falle ist im Gegensatz zum TiO_2 , alkoh. Atropinlsg. wirkungslos. Es ist nicht anzunehmen, daß die Photoreduktion bis zum Metall führt, da die entsprechenden Lichttrkk. bei dem Zwischenglied der Titan-Cerreihe, dem Zr, das keine niedrigeren Oxyde bildet, ausbleiben. Trotz der Verunreinigung des Nb_2O_5 , nämlich Zinnsäure, Wolframsäure, Zirconerde und Titansäure bzw. ihrer Anhydride, die ebenfalls zum Teil lichtempfindlich sind, handelt es sich beim Nb_2O_5 in Anbetracht der Stärke der Lichtwrkg. und der Tiefe des Farbentones zweifellos um eine Eigenreduktion. Im Gegensatz zum Nb_2O_5 ist das Ta_2O_5 weniger empfindlich. Niobhaltiges Tantal säureanhydrid reagiert aber wie Nb_2O_5 . Da sich die beiden in der Regel zusammen vorkommenden Erdsäuren nur schwierig vollständig voneinander trennen lassen, dürfte das Ta_2O_5 überhaupt im Licht unveränderlich sein und die beobachtete Grautönung an sonst reinem Ta_2O_5 durch Niobspuren verursacht werden. Die Lichttrk. wäre sonach ein zweckdienliches Mittel, um die beiden Erdsäuren zu unterscheiden. Vd_2O_5 wird ebenfalls im Lichte unter den genannten organischen Substanzen reduziert. Recht unempfindlich ist ThO_2 .

Braunes *praseodymhaltiges Neodymoxyd* wurde unter Glycerin längere Zeit ohne Erfolg belichtet, desgleichen unter Phenylhydrazin. Dagegen verschwindet die Braunfärbung beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und geht in lichtblaugrau über. Es findet also mit dem Farbenwechsel jedenfalls eine Red. der dunklen Praseodymperoxyde zu gelbem *Praseodymoxyd* (Pr_2O_3) statt, so daß die lichtblaue Farbe des Neodymoxyds zum Vorschein kommt, die in den gewöhnlichen unreduzierten Gemischen, selbst wenn ihr Praseodymgehalt nur gering ist, durch die außerordentliche Färbekraft des schwarzen Praseodymperoxyds verdeckt wird. Bi_2O_3 und Sb_2O_3 sind unter den genannten organischen Fl. im hohen Maße lichtempfindlich und werden reduziert. (Helv. Chim. Acta 4. 961—68. 1/12. [12/10.] 1921. Lugano. WEGE.

Horace L. Wells, *Einige komplexe Goldchloride*. I. *Pollards Ammonium-Silber-Goldchlorid*. (Vgl. POLLARD, Journ. Chem. Soc. London 117. 99; C. 1920. I. 876.) Vf. versetzte die zur Darst. des Tripelsalzes von POLLARD empfohlene Lsg. mit viel HCl, erhitze und erhielt daraus sowohl durch Abkühlen, als auch durch Einengen auf dem Dampfbad das Salz in durchsichtigen braunroten Krystallen von ca. 1—2 mm Durchmesser. Auf Grund zahlreicher übereinstimmender Analysen schreibt er ihm die Zus. $(NH_4)_6Ag_2Au_3Cl_{17}$ zu. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 3. 257—59. April [Febr.] New Haven, Conn., Yale Univ.) DEHN.

H. L. Wells, *Einige komplexe Goldchloride*. II. *Caesium-Tripelsalze*. (I. vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 3. 257; vorst. Ref.) Vf. hat aus verd. HCl-sauren Lsgg., die viel überschüssiges $CsCl$ enthielten, durch Abkühlen sowohl, als auch durch Eindampfen fünf isomorphe Tripelsalze von der Zus. $Cs_4Me_2^1Au_3^{III}Cl_{13}$, bezw. $Cs_4Me^1Au_3^{III}Cl_{12}$ erhalten, von denen die einwertige Metall enthaltenden Verbb. dunkler gefärbt waren, als die Verbb. mit zweiwertigem Metall. — *Caesium-Silber-Aurichlorid*, $Cs_4Ag_2Au_3^{III}Cl_{12}$. Aus $CsCl$, $AgNO_3$ u. $HAuCl_4$. Schwarze mkr. Krystalle. Zersetzen sich mit W. unter Abscheidung von $AgCl$ in gelbes $CsAuCl_4$; beständig in konz. HCl. — *Caesium-Zink-Aurichlorid*, $Cs_4ZnAu_3^{III}Cl_{12}$. Aus viel $CsCl$, viel $ZnCl_2$ und wenig $HAuCl_4$. 3—4 mm große prismatische Krystalle von gelber bis dunkelroter Farbe. Zers. sich durch k. W. unter Abscheidung von $CsAuCl_4$, das nach Zusatz von mehr W. wieder aufgelöst wird. Bildet mit $Cs_4Ag_2Au_3^{III}Cl_{12}$ schwarze Mischkrystalle. — *Caesium-Cupri-Aurichlorid*, $Cs_4Cu^1Au_3^{III}Cl_{12}$. Aus $CsCl$, $CuCl_2$ u. $HAuCl_4$. Beim Abkühlen der Lsg. als schwarze, einen hellbraunen Strich gebende Krystalle; durch Fällen mit konz. HCl als hellbrauner Nd. — *Caesium-Mercuri-Aurichlorid*, $Cs_4Hg^1Au_3^{III}Cl_{12}$. Aus $CsCl$, $HgCl_2$ u. $HAuCl_4$ bei Ggw. von etwas HNO_3 . Orangerote Kryställchen. Durch überschüssiges $HgCl_2$ entstehen orangebraune Mischkrystalle des Tripelsalzes mit *Caesium-Mercurichlorid*, Cs_4HgCl_2 (vgl. WELLS, Amer. Journ. Science, SILLIMAN 44. 225), von welchem letzterem 1,426 Tle. bei 17° in 100 Tln. W. l. sind. Bei Abwesenheit von HNO_3 wurde das Tripelsalz teilweise durch das Filtrierpapier reduziert, u. es entstanden dunkelbraune bis schwarze durchscheinende oder undurchsichtige Prodd., die außer $Cs_4HgAu_3^{III}Cl_{12}$ u. $CsHgCl_2$ $Cs_4Au_2^1Au_3^{III}Cl_{12}$ (s. u.) enthielten. — *Caesium-Auro-Aurichlorid*, $Cs_4Au_2^1Au_3^{III}Cl_{12}$. Aus $CsCl$ u. $AuCl$ nach dem Aufkochen und Filtrieren. Schwarze Kryställchen. Zers. sich mit W. unter Abscheidung von Gold in $CsAuCl_4$; beständig in konz. HCl. — *Caesium-Aurichlorid*, Cs_4AuCl_4 , wurde beim Erhitzen auf 320° schwarz und hatte 1,68% an Gewicht verloren, nach dem Erhitzen bis zum F. betrug der Gewichtsverlust 9,56%. *Kaliumaurichlorid*, $KAuCl_4$, wurde dagegen beim Erhitzen höchstens rotbraun. — *Caesium-Calcium-Aurichlorid* konnte nicht dargestellt werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 3. 315—26. Mai [März]. New Haven, Conn., Yale Univ.) DEHN.

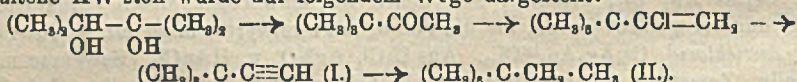
Rosenhain, Archbutt und Hanson, *Berichtigung zum 11. Bericht der Kommission für die Untersuchungen über Aluminiumlegierungen*. (Vgl. Metal Ind. [London]

19. 357; C. 1922. I. 250.) Die Berichtigung betrifft den Gehalt an Si im Eutektikum im Diagramm der binären *Al-Si-Legierungen*. (Rev. de Métallurgie 19. 184. März.) DITZ.

D. Organische Chemie.

Alfred Gillet, *Bemerkung über den zweiwertigen Kohlenstoff*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 226; C. 1921. III. 1227.) Nach kurzer Besprechung der verschiedenen Reaktionstypen, bei denen die Möglichkeit einer intermediären B. von Methylenderivv. mit zweiwertigem C besteht, weist Vf. auf eine Arbeit von MOUREU und BONGRAND über Kohlenstoffsubnitrid (Ann. de Chimie [9] 14. 5; C. 1920. III. 766) hin, aus der hervorgeht, daß die Unterschiede zwischen den Kpp. der gesätt. Verbb. und der entsprechenden ungesätt. Verbb. nur sehr gering sind, wenn die Substituenten ihren elektrisch neutralen Charakter nicht verändern oder ihn nur schwach nach der negativen Seite verschieben, während bei Verbb. mit stark elektronegativen Substituenten diese Differenzen plötzlich sehr groß werden. Diese Erscheinung, für die Vf. viele weitere Beispiele anführt, betrachtet er als einen Beweis dafür, daß diese ungesätt. Verbb. mit stark negativen Substituenten in Form von Derivv. des Methylens vorliegen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 329–36. Dez. [25/10.] 1921.) OHLE.

H. van Risseghem, *Synthese des Trimethyläthylmethans*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 8; C. 1921. III. 401.) Dieser bereits von MARKOWNIKOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1445; C. 99. I. 180) aus tertiärem *Butyljodid* u. $Zn(C_2H_5)_2$ erhaltene KW-stoff wurde auf folgendem Wege dargestellt:

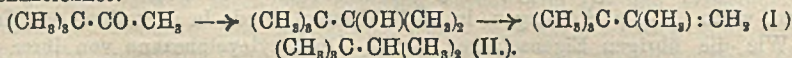


Für *Pseudobutylacetylen* (I.) wurden folgende Konstanten gefunden: F. $-81,2^\circ$, Kp_{760} $37,75^\circ$; D_4^{20} $0,6899$, D_4^{15} $0,6737$, $n_D^{20} = 1,37518$, $n_D^{15} = 1,37725$, $n_D^{10} = 1,38313$ (bei 15°), woraus folgt: $M_a = 27,907$, $M_D = 28,046$, $M_\beta = 28,435$. Daraus ergaben sich für die dreifache Bindung die Inkremente $J_a = 2,506$, $J_D = 2,539$, $J_\beta = 2,657$. — *Trimethyläthylmethan* (II.) wurde aus I. durch katalytische Red. mit Pt-Schwarz in Eg. gewonnen. Seine physikalischen Konstanten sind: F. $-98,2^\circ$, Kp_{760} $49,7-49,75^\circ$, D_4^{20} $0,6678$, D_4^{15} $0,6538$, $n_D^{15} = 1,36972$, $n_D^{10} = 1,37158$, $n_D^{15} = 1,37615$, $n_D^{10} = 1,37964$, woraus folgt $M_a = 29,780$, $M_D = 29,914$, $M_\beta = 30,243$, $M_\gamma = 30,493$ in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 62–66. Februar. Brüssel, Univ.) OHLE.

G. Chavanne und P. Becker, *Über die Dimethylcyclohexane*. Vf. haben die 3 isomeren *Xylole* in Ggw. von Pt reduziert, wobei Hexahydroverbb. entstanden, die verschieden waren von denjenigen, die EYKMAN (Chem. Weekblad 8. 651; C. 1911. II. 1029) bei Verwendung von Ni als Katalysator erhalten hatte (die physikalischen Konstanten dieser Substanzen sind in Klammern gesetzt). Die von den Vf. dargestellten Dimethylcyclohexane haben folgende Konstanten: *o-Verb.*: Kp_{760} $128,4-129,5^\circ$ ($125,7^\circ$), E. $-57,5^\circ$ (bei -80° noch nicht erstarrt), D_4^{20} $0,814$, D_4^{15} $0,8015$, D_4^{30} $0,789$ (D_4^{15} $0,7875$). — *p-Verb.*: Kp_{760} $123,4-123,7^\circ$ ($119,9$ bis $120,3^\circ$), E. $-84-85^\circ$ ($32-33^\circ$). Durch fraktioniertes Ausfrieren wurden aus diesem Präparat Krystalle von D_4^{15} $0,795$ ($0,769$) erhalten, während die Mutterlauge D_4^{15} $0,781$ ($0,777$) hatte. — *m-Verb.*: Kp_{760} $119,5-122,3^\circ$ (Kp_{765} $119-121^\circ$), E. $-86-90^\circ$ (erstarrt nicht bei -80°); fraktioniertes Ausfrieren dieses Prod. lieferte Krystalle von D_4^{15} $0,7728$ und eine Mutterlauge von D_4^{15} $0,7759$ ($0,775$ bis $0,776$). — Die katalytische Red. der *Xylole* führt also zu Gemischen der betreffenden Paare von stereomeren Dimethylcyclohexanen, in denen je nach der Wahl des Katalysators und der Temp. die cis- oder trans-Form überwiegt. Nur bei der

Hydrierung des o-Xylols entstehen nahezu einheitliche, aber verschiedene Prodd. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 95–98. März. [18/1.] Brüssel, Univ.) OHLE.

G. Chavanne und B. Lejeune, *Ein neues Heptan: das Trimethylisopropylmethan*. Die Etappen der Darst. dieses KW-stoffes sind durch folgende Formeln gekennzeichnet:



Das 3-Trimethyl-2-methylpropylen-(I) (I.) hat folgende physikalische Konstanten: Kp. 78–80° (BUTLEROW), E. –110,2°, D.¹⁵ 0,7101, D.⁰ 0,7235 ± 0,0001, n_D¹⁵ = 1,4032, n_D¹⁵ = 1,4059, n_B¹⁵ = 1,4119, n_F¹⁵ = 1,4164. Die Verb. addiert 1 Mol. Br unter B. des 3-Trimethyl-2-methyl-1,2-dibrompropans, Krystalle vom F. 36–37°. Mit HBr entsteht das bereits bekannte Pentamethylbromäthan (vgl. KASCHIRSKY, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 13. 87), u. bei der Oxydation mit CrO₃ in Eg. bei ca. 80° bilden sich Pinacolin u. Pentamethyläthanol. — Die Red. des ungesätt. KW-stoffes zum Trimethylisopropylmethan wurde mit Pt-Schwarz in Eg. unter Kühlung vorgenommen. — Das Trimethylisopropylmethan (II.) hat den Kp.₇₆₀ 80,75°, E. –25°, D.¹⁵ 0,6945, D.⁰ 0,7065 ± 0,0001, n_D¹⁵ = 1,3903, n_D¹⁵ = 1,3923, n_B¹⁵ = 1,3971, n_F¹⁵ = 1,4008. Die Verb. reduziert bei gewöhnlicher Temp. langsam Permanganat u. gibt mit HNO₃ (D. 1,075) ein kristallisiertes Nitroderiv., jedoch in so schlechter Ausbeute, daß die Reindarst. nicht gelang. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 98 bis 102. März. [18/1.] Brüssel, Univ.) OHLE.

G. Chavanne und H. van Risseghem, *Die Viscositäten einiger Kohlenwasserstoffe*. Vf. haben von den in der Tabelle aufgeführten KW-stoffen die Viscositäten bei verschiedenen Temp. bestimmt. Über die Darst. des Trimethyläthylmethans, (CH₃)₃C·C₂H₅, des Trimethylisopropylmethans, (CH₃)₃C·CH(CH₃)₂, und des entsprechenden Heptens, (CH₃)₃C·C(CH₃):CH₂, sowie der 3 Dimethylcyclohexane (vgl. die vorst. Ref.) betreffs der übrigen KW-stoffe siehe VAN RISSEGHEM (Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 8; C. 1921. III. 401).

	0°		15°		20°	25°	30°
	D.	Visc.	D.	Visc.	Visc.	Visc.	Visc.
Isohexan	0,6711	0,003 71	0,6583	0,003 24	0,003 10	0,002 95	0,002 80
3-Methylpentan	0,6819	0,003 94	0,6690	0,003 39	—	0,003 07	0,002 92
Diisopropyl	0,6794	0,004 95	0,6662	0,004 09	0,003 85	0,003 61	0,003 42
Trimethyläthylmethan	0,6677	0,004 77	0,6541	0,003 97	0,003 75	0,003 51	0,003 30
Trimethylisopropylmethan	0,7065	0,003 02	0,6945	0,006 34	0,005 99	0,005 49	0,005 06
(CH ₃) ₃ CCH ₂ ·C : CH ₂	0,7235	0,006 27	0,7102	0,005 09	0,004 80	0,004 45	0,004 21
Cyclopentan	0,7646	0,005 72	0,7503	0,004 77	0,004 56	0,004 27	0,004 06
Methylcyclopentan	0,7666	0,006 65	0,7528	0,005 45	0,005 21	0,004 84	0,004 56
Cyclohexan	fest	—	0,7830	0,010 43	0,009 6	—	0,007 97
Methylcyclohexan	0,7868	0,009 76	0,7737	0,007 80	—	—	0,006 27
Dimethylcyclohexane:							
ortho (Pt)	0,814	0,016 04	0,8016	0,011 95	—	—	0,009 16
ortho (Ni)	0,7975	0,011 70	0,7853	0,009 05	—	—	0,007 22
meta (Pt)	0,7852	0,008 74	0,773	0,007 02	—	—	0,005 78
meta (Ni)	0,789	0,009 32	0,7766	0,007 50	—	—	0,006 07
para (Pt)	0,8075	0,013 07	0,7952	0,009 94	—	—	0,007 76
para (Ni)	0,787	0,010 5	0,7743	0,008 13	—	—	0,006 55

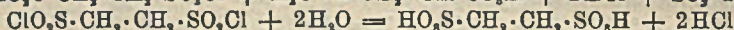
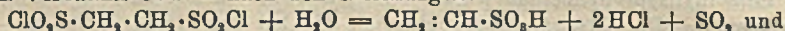
Für die KW-stoffe mit offener Kette ergibt sich aus den angeführten Daten folgendes: Je größer die Anzahl der Methylseitenketten und je höher die Symmetrie des Moleküls, desto größer die Viscosität. Die Isomeren mit größter Viscosität haben gleichzeitig den höchsten F. und den niedrigsten Kp. — Die Viscosität der Cyclopentane ist gegenüber den Pentanen mit offener Kette be-

trächtlich erhöht. Der Eintritt von CH_3 -Gruppen in den 5-Ring vermindert die Viscosität nicht wie beim Bzl., sondern steigert sie. — Die Viscosität des Cyclohexans ist größer als die des Bzl. und die des Hexans mit offener Kette. Der Eintritt einer CH_3 -Gruppe erniedrigt sie, der der 2. CH_3 -Gruppe wirkt gleichsinnig, wenn er in m-Stellung erfolgt, ist jedoch von einer Erhöhung der Viscosität begleitet, wenn er in p-Stellung u. in noch höherem Grade in o-Stellung stattfindet.

Wie die übrigen Eigenschaften der 3-Dimethylcyclohexane von ihrer Darstellungsweise abhängen (vgl. vorvorst. Ref.), so zeigt auch die Viscosität in jedem Paar der Isomeren charakteristische Unterschiede. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 87—94. März. [18/1.] Brüssel, Univ.)

OHLE.

Percival Walter Clutterbuck und Julius Berend Cohen, *Die aliphatischen Sulfonamide*. Teil I. Bei der Rk. von Äthandisulfonylchlorid mit W., A., wss. NH_3 , gasförmigem NH_3 bei Ggw. wasserfreier Lösungsm., aliphatischen und aromatischen Aminen wird immer SO_2 frei. — Beim Kochen mit W. verlaufen 2 Bkk. — im Verhältnis 9:1 — nach den Gleichungen:



Die Äthylensulfonsäure lagert leicht HCl , HBr und W. an. Das Säurechlorid gibt mit Anilin das Monosulfanilid, $\text{CH}_2 = \text{CH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, und Anilinäthansulfonanilid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, die auch aus dem Disulfonylchlorid erhalten wurden (AUTHENRIETH u. RUDOLPH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3469; C. 1901. II. 1302; KOHLER, Amer. Chem. Journ. 19. 745; C. 97. I. 20). — Äthan-, α,β -Propan-, α,γ -Propan- und α,ε -Pentandisulfonylchlorid wurden mit Aminen in Rk. gebracht.

Experimentelles. Für die Darst. von Äthylen, Propylen u. Butylen wurden die Alkohole mit sirupöser H_3PO_4 auf 195° bzw. 240° u. 265° erhitzt. — Propylen- und Butylendibromid zers. sich beim Kochen mit einer gesätt. Lsg. von Na_2SO_3 (2 Moleküle) in Olefin und NaSO_4 . — Die Disulfonylchloride wurden dargestellt durch Erhitzen der sorgfältig getrockneten Na-Salze mit PCl_5 . Die Chloride kristallisieren aus Ä., Chl_f und Bzl. in blättrigen Krystallen. — Äthandisulfonylchlorid, F. 91° . — α,β -Propandisulfonylchlorid, F. 48° . — α,γ -Propandisulfonylchlorid, F. 45° . — α,ε -Pentandisulfonylchlorid, F. 66° . — Äthylenmonosulfonamid, $\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$. Nadeln, F. 87° . — α,γ -Propandisulfonamid. Aus W. oder A. blättrige Krystalle, F. 169° . — α,ε -Pentandisulfonamid. F. 131° . — Äthylensulfonanilid. Aus A. blättrige Krystalle, F. 69° . — α,γ -Propandisulfonamid. F. 129° . — Methylderiv. F. 151° . — α,ε -Pentandisulfonanilid. F. 121° . — Methylderiv. F. 100° . — p-Toluidinoäthansulfotoluididchlorhydrat. Nadeln, F. 165° . — Phenylhydrazinoäthansulfonylphenylhydrazidchlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{HCl} = \text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{ClS}$. Aus E. Nadeln, F. 188° unter Zers. — α,γ -Propandisulfonyldiphenylhydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_2$. Aus wss. Aceton Nadeln, F. 177° unter Zers. — α,γ -Propandisulfonyldihydrazid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_2$. Aus A. + wenig W. Nadeln, F. 105° unter Zers. — α,ε -Pentandisulfonyldihydrazid, $\text{C}_5\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$. Nadeln, F. 115° unter Zers. (Journ. Chem. Soc. London 121. 120—28. Jan. 1922. [16/11. 1921.] Leeds, Univ.)

SONN.

Giorgio Renato Levi, *Chlorite des Ammoniums und einiger Ammoniumsubstituenten*. Vf. konnte die Chlorite des Ammoniums und Tetramethylammoniums in festem Zustande, die des Mono-, Di- und Trimethylamins nur in konz. Lsg. darstellen. — Ammoniumchlorit, NH_4ClO_2 . Aus Bariumchlorit u. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ durch Einengen des Filtrats im Vakuum über CaCl_2 . Lange prismatische, blaßgelbe Nadeln. Luftbeständig. Zers. sich beim Erhitzen und explodiert durch Schlag nach der Gleichung: $2\text{NH}_4\text{ClO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; durch schweflige Säure wird das Chlorit zu NH_4Cl reduziert. — Monomethylaminhydrochlorid konnte Vf.

aus Monomethylaminhydrosulfat und Bariumchlorit nach dem Filtrieren weder durch Eindunsten im Vakuum, noch durch Fällern mit A. und Ä., noch durch Abkühlen auf -15° in fester Form erhalten. Überschüssiges Methylamin verhinderte die sonst beim Konzentrieren eintretende Zers.; die konz. Lsg. detonierte schwach, wenn sie auf einen h. Eisenblock gegossen wurde. Die *Di- und Trimethylaminhydrochlorite* verhielten sich hinsichtlich Darst. und Eigenschaften ganz analog; die Trimethylaminsalzlsg. war am unbeständigsten. — *Tetramethylammoniumchlorit*. $N(CH_3)_4ClO_2$. Aus Bariumchlorit und Tetramethylammoniumsulfat. Farblose, sehr zerfließliche Krystalle, die ebenfalls durch Schlag explodieren. Ihre wss. Lsg. reagiert neutral. — In konz. wss. Lsg. geben alle Verbb. mit $AgNO_3$ einen gelben krystallinen Nd. von Ag-Chlorit. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 52—55. 22/1. Mailand, Kgl. Polytechnikum.)

DEHN.

Henry George Denham, *Subsalze des Wismuts*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 115. 109; C. 1919. III. 319). Durch Dest. von CH_3J mit dem nach dem etwas abgeänderten Verf. von TANATAR (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 27. 437; C. 1901. II. 332) dargestellten Wismutsuboxyd, BiO , wobei der früher vom Vf. benutzte App. Anwendung fand, wurden die folgenden Verbb. isoliert: 1. *Wismutsuboxyjodid*, 2 BiJ_2 , 3 BiO , im Reaktionsgefäß zurückbleibend. Ziegelrot, bei 300° noch nicht flüchtig. Wird, bei Luftabschluß auf 350° und höher erhitzt, dunkel und inhomogen und erlangt beim Abkühlen seine frühere Homogenität nicht wieder; wahrscheinlich tritt Zerfall in das Metall und basisches Trijodid ein. Die gesätt. wss. Lsg. gibt nach dem Filtrieren mit H_2S eine kaum wahrnehmbare Schwärzung, mit $AgNO_3$ eine ebenso schwache Opalescenz. H_2SO_4 , $C_2H_4O_2$, HCl und $NaOH$ bewirken eine Zers. in Metall und ein stärker l. Salz des dreiwertigen Bi. Es ist in A. und der wss. Lsg. von KJ unl. und reduziert die saure Lsg. von $KMnO_4$. Die Leitfähigkeit seiner wss. Lsg. ist erheblich größer als diejenige der wss. Lsg. des basischen Wismutjodids, $BiOJ$. 2. *Wismutsubjodid*, BiJ_2 , dicht beim Austritt aus dem Ofen wahrnehmbar. Hellrote nadelförmige Krystalle des rhombischen Systems, die sich verflüchtigen lassen. Mit W , welches von gel. O_2 befreit ist, bildet es eine Lsg., welche die Rkk. auf Bi und J stärker zeigt, als die Lsg. des Wismutsuboxyjodid. Bei Abwesenheit von O_2 wird es vom A u. CH_3J zu einer gelben, von der Lsg. von KJ zu einer rotgelben, der $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. ähnlichen Fl. gel. Es reduziert die wss. Lsg. von Jod und die saure Lsg. von $KMnO_4$ sehr schnell. Beim Erhitzen über 400° zers. es sich in sich verflüchtigendes BiJ_2 und zurückbleibendes Bi. 3. Aus dem gelben Destillat scheidet sich in fl. NH_3 ein weißer, käsiger Nd. ab, der sich beim Erhitzen auf Zimmertemp. wieder löst. Die Lsg. bleibt bei Luftabschluß unverändert; bei Luftzutritt scheidet sich aus ihr ein weißer, später gelb werdender Nd. ab, der in A. unl. ist und kräftig reduzierend wirkt. Wahrscheinlich enthält das Destillat außer wechselnden Mengen des flüchtigen BiJ_2 noch *Wismutdimethyl*, $Bi(CH_3)_2$, welches sich leicht zu dem ebenfalls stark reduzierend wirkenden Dimethoxy-Wismut, $Bi(OCH_3)_2$, oxydiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2367—2371. November. [22/7.] 1921. Brisbane [Australien], Univ. v. Queensland.)

BÖTTGER.

André Dubosc, *Die Propionsäure. Ihre Salze, Ester und Abkömmlinge*. Es wird mit der Beschreibung der Bromsubstitutionsprodd., u. zwar der α,α -Dibrompropionsäure, der α,β -Dibrompropionsäure, der β,β -Dibrompropionsäure und der Tri- u. Tetrabrompropionsäuren u. ihrer Salze fortgefahren (vgl. Rev. des produits chim. 25. 145; C. 1922. I. 1362). (Rev. des produits chim. 25. 223—24. 15/4.)

Percy Brigl und Edgar Fuchs, *Über die Lignocerinsäure und ihre Derivate*. Die bisher beschriebene Lignocerinsäure des Buchenholzteers ist nicht einheitlich. Sie enthält 2 um 11° verschieden schmelzende Tetrakosansäuren $CH_3 \cdot (CH_2)_{22} \cdot CO_2H$. Die hoch schmelzende Lignocerinsäure vom F. 85° ist identisch mit der aus Behen-

säure synthetisch erhaltenen n. Tetrakosansäure-1 (vgl. BRIGL, Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 161; C. 1916. I. 836). Neben der freien Lignocerinsäure ist im Buchenholzteeer noch ein Wachs beobachtet, das *Lignocerin*, $C_{48}H_{96}O_2$, der Lignocerinsäureester des Lignocerinalkohols. Auch das Wachs ist ein Gemenge. Seine saure Komponente enthält neben niedrig schmelzender Lignocerinsäure auch die hoch schmelzende. Auch der Lignocerinalkohol, ein primärer Alkohol, $C_{24}H_{50}O$, wird mit verschiedenen FF. beobachtet. Die analytische Zus. ist jedoch stets die eines Tetrakosanol. Kali führt ihn in niedrig schmelzende Lignocerinsäure über. Das neu dargestellte n. Tetrakosanol-1 ist bisher nicht mit einer Fraktion des Lignocerinalkohols zu identifizieren. Die bei der Lignocerinsäure und beim Lignocerinalkohol beobachtete Isomerie läßt sich möglicherweise durch die Annahme einer spiralförmigen Anordnung der C-Atome erklären. Das Tetrakosanol läßt sich mit Tetrakosansäure leicht zu einem Wachs vereinigen, wenn man das Chlorid der letzteren mit dem Tetrakosanol bei Ggw. von Chinolin in Chlf.-Lsg. erhitzt. Das erhaltene Wachs hat F. 79,5°. In gleicher Weise wurde auch *Cetylpalmitat* vom F. 53° und das *Dozokosanolbehenat* vom F. 75°, perlmutterglänzende Schüppchen, erhalten.

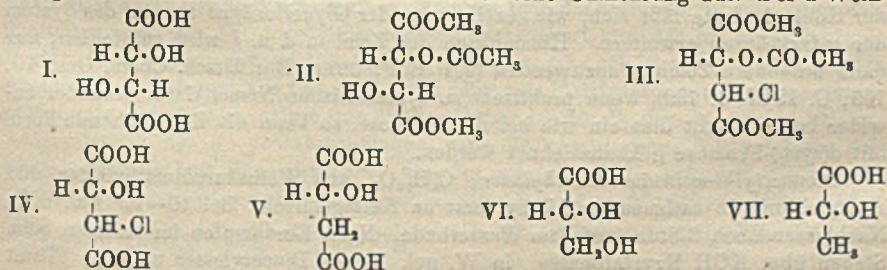
Rohllignocerinsäure. Buchenholzteeerohparaffin, eine braunschwarze, zähfl., mit festen Teilchen durchsetzte M., wird mit der 4-fachen Menge Aceton durchgerührt und abzentrifugiert, wobei die festen Bestandteile wenig gefärbt zurückbleiben. Zur Trennung der darin enthaltenen Lignocerinsäure von den neutralen Prodd. verwandelt man jene in das Pb-Salz, indem man die M. aus 500 g Teer in 1,5 l A. h. l. und mit einer h. Lsg. von 100 g Bleiacetat in 250 ccm A. fällt. Der getrockneten Fällung, ein Gemisch von lignocerinsäurem Pb, Lignocerin und KWstoffen, wurden durch Extraktion mit Ae. die neutralen Prodd. entzogen. Man versetzt das Pb-Salz in wss. Suspension mit HCl, wobei sich die freie Säure als erstarrendes Öl abscheidet, befreit dieses durch mehrmaliges Umschmelzen vollständig vom Pb und krystallisiert aus h. Benzol. F. der Rohsäure 78°, Ausbeute 2–6% des Ausgangsmaterials. — *Reinigung der Lignocerinsäure* konnte durch Wasserdampfdest. und durch Dest. der Methyl ester nicht erreicht werden. Eine Trennung gelang jedoch durch fraktionierte Fällung der Mg-Salze. Die aus den einzelnen Fraktionen der Mg-Salze dargestellten Säuren zeigten eine regelmäßige Abstufung der FF. Komplizierter war die Reinigung durch fraktionierte Krystallisation, die am ehesten so ausgeführt wird, daß man die Rohsäure in der 8-fachen Menge Pyridin löst, das dabei zwischen 16 und 18° ausfallende Pyridinsalz in die Säure überführt, welche aus Essigester, A., Toluol und Chlf. umkrystallisiert wird. Die höher schmelzende Lignocerinsäure vom F. 85° konnte so rein erhalten werden. Ihre Methyl- und Phenyloster waren identisch mit denen der synthetischen Tetrakosansäure. Methyl ester $C_{24}H_{50}O_2$. Aus Aceton in verfilzten Krystallschüppchen. F. 60°, w. l. in den meisten organischen Lösungsm., besser in Chlf. und Ae. — Phenyloster $C_{24}H_{50}O_2$, aus dem mit $SOCl_2$ dargestellten Chlorid und Phenol. Drusen von Nadeln aus A. und Essigester, F. 69°. Zl. in organischen Lösungsm. Die niedrigschmelzende Lignocerinsäure erhält man am besten durch Oxydation des Lignocerinalkohols. Ihr Methyl ester schmilzt bei 56°, ihr Pb-Salz bei 116°. — *Lignocerin* $C_{24}H_{50}O$. Der Ae.-Extrakt des lignocerinsäuren Pb wird verdampft, der Rückstand zuerst aus Chlf., dann aus Essigester umkrystallisiert. Perlmutterglänzende Schüppchen vom F. 74–75°, Ausbeute 1,6–1,7% des Teers. Der F. liegt beim Umkrystallisieren aus 350 Teilen absol. A. bei 79°. Mit alkoh. KOH entstehen Lignocerinsäure und -alkohol. — *Lignocerinalkohol*, $C_{24}H_{50}O$, aus Ae. Nadeln, seidenglänzende Schuppen vom F. 73–76°, wahrscheinlich ein Gemisch von Isomeren. Wl. in organischen Lösungsm., etwas besser nur in Chlf., Benzoat, amorph, F. 50–56°. Acetat aus A. in verfilzten Nadeln, F. 57°. Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. oder Natronkalkkali entsteht die niedrig schmelzende

Lignocerinsäure. Mit dem synthetischen Tetrakosanol und anderen Alkoholen $C_{24}H_{50}O$ ist der Lignocerinalkohol nicht identisch. — *n. Tetrakosanol-1. Behensäurephenylester*, verfilzte Nadelchen aus A. und Essigester vom F. 66° , wird mit Na und A. in Dokosanol und dieses in Tetrakosansäure vom F. 85° verwandelt. Der Phenylester der letzteren wird mit Na + A. reduziert, das Tetrakosanol mit Ae. extrahiert. F. $77,5^\circ$. Acetat, F. 57° , kugelige Aggregate von Nadeln. Benzolat aus Aceton, Nadeln vom F. $61,5^\circ$. (Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 280—311. 20/4. [4/2.]. Tübingen, Physiol.-Chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Fabrege, *Über eine Darstellungsmethode des Wismutcitrats und -tartrats*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 139; C. 1922. II. 1095.) Neutrales Bi-Nitrat, gel. in Essigs., ad 500 verd., filtriert, Zusatz von 67 g Na-Citrat in 600 dest. W. Waschen des Nd. mit 90%ig. A., Trocknen bei 60° . — Weinsaures Bi ebenso mit 97 g weinsaurem Na in 600 dest. W. (Journ. Pharm. et Chim. [7.] 25. 341—44. 16/4. [2/2.*]. Marseille, École de Med.) MÜLLER.

W. E. Calk, *Die katalytische Hydrierung von d-Glucose*. Vorläufige Mitteilung. Es läßt sich aus der Reaktionsfähigkeit der Zuckermoleküle erwarten, daß unter dem Einfluß eines geeigneten Katalysators Hydrogenisation der Hydroxylgruppen eintritt. Da man anzunehmen hat, daß die Zucker in neutraler und saurer Lsg. einen Lactonring bilden und nur in alkal. Lsg. eine offene Kette besitzen, wird man die Hydrierung vorzugsweise in alkal. Lsg. versuchen. Hierbei müßte d-Glucose in d-Sorbitol übergehen. 200 ccm einer 25%ig. d-Glucose Lsg. in $n/8$ KOH wurde mit Wasserstoff in Ggw. von 3 g Platinschwarz behandelt. Das übliche Schütteln wurde durch sehr rasches Einleiten des Wasserstoffs ersetzt. Erhalten wurde *d-Sorbitol* $73-75^\circ$ und *d-Mannitol* 166° . Die Isolierung der Reaktionsprodd. erfolgte nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 3684. [1890]) und MEUNIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 110. 579 [1890]). Das verwendete Pt-Schwarz war nach WILLSTÄTTER dargestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 859—61. April. [19/1.] Ann Arbor [Michigan].) MARK.

Karl Freudenberg und Fritz Brauns, *Die Konfiguration der einfachen α -Oxysäuren*. Nach Feststellung der sterischen Zusammengehörigkeit von linksdrehender Äpfelsäure zu rechtsdrehender Glycerin- u. Milchsäure (FREUDENBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2017; C. 1914. II. 563) wurde jetzt ein klarer Übergang von der Weinsäure, deren Konfiguration von der Glucose abgeleitet ist, zur Äpfelsäure gefunden. Zwar ist rechtsdrehende Äpfelsäure durch Red. von d-Weinsäure erhalten worden (BREMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 861), aber in minimaler Ausbeute und unter Bedingungen, die eine WALDENSche Umkehrung nicht ausschließen. Folgender Übergang erwies die bisherige Annahme als richtig: d-Weinsäure wurde in Monoacetylweinsäureester (II.), dieser mit Thionylchlorid und Pyridin (DARZENS, C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1601; C. 1911. II. 196) in III. übergeführt. Die Chloräpfelsäure (IV.) daraus ging bei gelinder Red. (vgl. LOSSEN, LIEBIGS Ann. 348. 273; C. 1908. II. 1179) in rechtsdrehende Äpfelsäure (V.) über. Die Rkk. verliefen mit guten Ausbeuten u. schließen eine WALDENSche Umkehrung aus. Der d-Wein-



säure und d-Äpfelsäure schließen sich die linksdrehenden Formen der Glycerinsäure (VI.) und Milchsäure (VII.) an.

In Erörterung der Gesetzmäßigkeiten bei sterischen Reihen ergibt sich, daß das Verh. der 4 Oxyssäuren im ganzen der Konfiguration entspricht. Auch hier ist das α -C-Atom für die Drehungsrichtung maßgebend (vgl. HUDSON, KOMATSU, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1141; C. 1919. III. 778; CLOUGH, Journ. Chem. Soc. London 113. 526; C. 1919. I. 713). Die für die Säuren, sowie Derivv. aufgestellte biologische Spaltungsreihe (MC KENZIE, HARDEN, Journ. Chem. Soc. London 83. 424; C. 1903. I. 1122) stimmt mit der chemisch festgestellten sterischen Reihe überein. Bezüglich der auf dem Glycerinaldehyd basierenden Systematik der Monosen von WOHL und MOMBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 460; C. 1917. I. 852) wird die von ihnen nach E. FISCHERS Nomenklatur aufgestellte Tabelle unter Berücksichtigung eines Vorschlags E. FISCHERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 3221; C. 95. I. 81) und der Schreibweise WOHLs folgendermaßen vereinfacht:

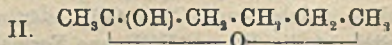
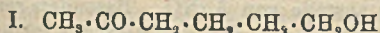
	+++ d-Ribose	+++ d-Allose
		+++ - d-Altrose
++ d-Erythrose		++ - d-Glucose
	++ - d-Arabinose	++ - - d-Mannose
+ d-Glycerinaldehyd		+ - + l-Gulose
	+ - + l-Xylose	+ - + - l-Idose
+ - l-Threose		+ - - d-Galactose
	+ - - d-Lyxose	+ - - - d-Talose

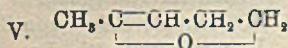
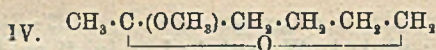
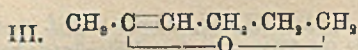
Der Zusammenstellung entsprechen die Auf- und Abbaurkk. Zu jeder Monose gehört ein epimeres Paar nächst höherer Monosen, denen stets das Osazon gemeinsam ist. Neben dem CO des als *Stammform* oder *Prototyp* zu bezeichnenden Vertreters in jedem epimeren Paare steht ein positives C-Atom, dagegen ist die *epimere Form* oder der *Epityp* an dieser Stelle stets negativ. In all diesen Zuckern besteht in der positiven Formulierung der dem CO am fernsten stehenden α -Gruppe Übereinstimmung. Für die Benennung der mit l-bezeichneten Gulose, Idose, Xylose u. Threose war die Gulose maßgebend; die durch Umkehrung des α -Systems der d-Glucose gebildete nannte E. FISCHER d-Gulose. Nach WOHLs Systematik aber ist sie l-Gulose zu benennen (vgl. ROSANOFF, Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 114; C. 1906. I. 1004; KÜSTER, Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 221; C. 1903. I. 567). Für Idose, Xylose u. Threose folgt das gleiche. Der Hauptgrund, daß die Umbenennung noch nicht eingebürgert ist, beruht darauf, daß die nunmehrige d-Threose bei der Oxydation l-Weinsäure liefern muß, was nur einen scheinbaren Widerspruch bedeutet. Ebenso entspricht der d-Erythrit der l-Weinsäure. Auch die nach E. FISCHER von den mit l-bezeichneten Formen der 4 Zucker sich ableitenden Säuren u. Alkohole dürfen demnach mit d bezeichnet werden, das gleiche gilt für Sorbose und Xyloketose. Die auf dem Glycerinaldehyd aufgebaute systematische Nomenklatur der Kohlenhydrate läßt sich, wie gezeigt, von der Glycerinsäure aus um das System der α -Oxyssäuren erweitern. Hinsichtlich der Zeichen d u. l wird empfohlen, nur dann besondere Zeichen anzuwenden (vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 105; C. 1907. I. 799), wenn praktische u. systematische Nomenklatur einander zuwider laufen. Tritt dies ein wie bei der Fructose, so kann die linksdrehende Form mit d(syst.)-Fructose gekennzeichnet werden.

Monacetyl-d-weinsäuredimethylester, $C_6H_{12}O_7$, aus Weinsäuredimethylester und Acetylchlorid in essigsäurem Methyl erst im Kältegemisch. Bei 10–15° Rk., beim Nachlassen noch 3 Stdn. auf dem Wasserbade. Nach Eindampfen im Vakuum beim Stehen über KOH Krystallmasse, in W. gel. (etwas Diacetylmethyl ungel.). Filtrat

im Vakuum eingeengt. Aus Ä. F. 83–84°, ll. in A., CH₃OH, Aceton, Chlf. u. w. Ä.; wl. in k. W., swl. in Lg., $[\alpha]_D^{24} = +7,57^\circ$ (in W.). — *Acetylchloräpfelsäure-dimethylester*, C₈H₁₁O₈Cl, aus dem vorigen in Chlf. u. Pyridin im Kältegemisch mit Thionylchlorid. Bei Zimmertemp. erstarrende M. auf 110° erhitzt; Entw. von Chlf. und SO₂. Nach 15 Min. dunkelbraune M. mit W. u. Ä. geschüttelt, äth. Lag. mit verd. H₂SO₄, dann W. und verd. NaHCO₃-Lsg. Im Vakuum dest. S durch Lösen in CH₃OH mit Hg entfernt. Öl, Kp_{9–10} 139–140°; D.²⁵ 1,298; $[\alpha]_D^{25} = +3,1^\circ$. Wahrscheinlich ein Gemisch von 2 stereoisomeren Formen. Wird von HCl in CH₃OH verseift. Im Vakuum eingedampfte Fl. in W. gel. mit einem von einem Pt-Draht unwickelten Zinkstab k. reduziertes Zn-Salz mit H₂S zers., Filtrat im Vakuum eingeengt, gibt *d*-Äpfelsäure (über 80%). Aus Essigester. $[\alpha]_{Hg}^{17}$ gelb in W. (8,1%) = +2,18°; (54,5%) = –1,84°; in Aceton 5,90°; in Pyridin 30,6°. *Bisphenylhydrazid* (E. FISCHER u. PASSMOORE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2728; C. 89. II. 1046), Zers. 221–222°, $[\alpha]_{Hg}^{18}$ gelb in Pyridin = +17,27°. Methylester aus roher Säure (E. FISCHER und SPEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 3252; C. 96. I. 429) in *d*-Malamid, F. 156–157°, überführbar. $[\alpha]_{Hg}^{20}$ gelb in W. = +40,1°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1339–52. 13/5. [11/3.] Freiburg i/B., Univ.) BENARY.

Max Bergmann und Arthur Mückeley, Über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zucker und ihre Umwandlungen. IV. Glucosidartiges Derivat eines einfachen Ocyketons, des *δ*-Aceto-*n*-butylalkohols nebst Bemerkungen über die Struktur des Rohrzuckers. (III. vgl. BERGMANN, SCHOTTE, LECHINSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 158; C. 1922. I. 449) Dem *δ*-Aceto-*n*-butylalkohol (LIPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 3280; LIEBIGS Ann. 289. 181; C. 96. I. 370) kann Konst. I. oder II. zukommen, da er ein cyclisches Anhydrid, wahrscheinlich III. liefert, andererseits Deriv., die sich von I. ableiten; vermutlich ist er ein Gemisch beider Formen. Mit geringe Mengen HCl enthaltendem CH₃OH liefert er schon in einer Konz. der Säure von n/2000 bei Zimmertemp. das glucosidartige Halbacetal IV., das umgekehrt von verd. wss. Säure, schon k. n/2000 HCl völlig zers. wird. Ähnlich ist das Verh. des *γ*-Acetopropylalkohols. Aus den Eigenschaften von IV. ergibt sich, daß die am Rohrzucker festgestellte leichte Spaltbarkeit keineswegs nur mit einem äthylenoxydartigen Ringsystem (vgl. HAWORTH u. LAW, Journ. Chem. Soc. London 109. 1314; IRVINE und ROBERSON, Journ. Chem. Soc. London 109. 1305; C. 1917. I. 1076. 1075) zusammenzuhängen braucht, sondern auch bei Ketosiden anderer Struktur sich zeigt. Zudem entfärben Acetobutylalkohol u. sein Halbacetal KMnO₄ leicht auch in neutraler Lsg. (Äthylglucosid, BERGMANN, MÜCKELEY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2150; C. 1921. III. 1155) nur bei alkal. Rk. Demnach ist beim Rohrzucker die Struktur des Fructoseresates unsicher geworden und bedarf neuer Best.; ebenso bei anderen Fructosederiv., wie *Raffinose*, *Inulin*, *Lävulosan*. Die B. des Halbacetals aus Acetobutylalkohol wurde quantitativ durch Acetylierung des unverbrauchten Alkohols mit einer Lsg. von Essigsäureanhydrid in Pyridin verfolgt (vgl. VEBLEY und BÖLSING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3354; C. 1921. II. 1223). Nach der Acetylierung wurde mit W. versetzt und die freie Eg. titriert. Bei den Spaltungsverss. von IV. wurde erschöpfend ausgeäthert und das in Ä. Gelöste mit Pyridin in Essigsäureanhydrid acetyliert. IV. entsteht auch aus dem Anhydrid des Acetobutylalkohols mit CH₃OH und einer Säure als Katalysator, deren Konz. etwas größer als bei dem A. selbst sein muß. Daher ist die B. des Anhydrids bei der Acetalisierung des A. unwahrscheinlich. Die Best. von deren Verlauf beim Anhydrid geschah mit Benzopersäure, die das unverbrauchte Anhydrid glatt zu V. oxydiert (vgl. BERGMANN, SCHOTTE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 440; C. 1921. I. 660).





δ-Aceto-*n*-butylalkohol (vgl. LIPP, l. c., ZELINSKY, MOSEB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2684; C. 1902. II. 590) red. neutrale oder alkal. KMnO_4 .

Lsg. rasch. Auch mit Br rasche Rk. unter B. von viel HBr. $n_D^{21} = 1,4438$, $D_4^{21} = 1,0072$, M_D (offene Form) 31,443, ber. (cyclische) 30,875, gef. 31,387. — Anhydro-*δ*-aceto-*n*-butylalkohol (III.) addiert leicht Br über 2 Atome hinaus. Benzopersäure oxydiert momentan zu 2,3,2,6-Dioxiadoxan (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2157; C. 1921. I. 1156). — Cycloacetobutylalkoholmethyläther (2-Methoxy-2,6-oxido-hexan), $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ (IV.), bei 1-stdg. Stehen von I. mit $n/2000$ HCl in CH_3OH , Entfernen von HCl mit AgCO_3 und Dest., wobei das Acetal mit dem CH_3OH überg. Im Destillat Hauptmenge des Acetals mit W. und K_2CO_3 abgeschieden. Kp_{760} 76°, $n_D^{20} = 1,4273$, bezw. 1,4272, $D_4^{20} = 0,94642$, $n_D^{21,5} = 1,4264$, $D_4^{21,6} = 0,94445$, $M_D = 35,32$ (ber. 35,61). Leicht bewegliche, etwas brennend schmeckende Fl., riecht stark nach Campher, ist sehr flüchtig. $n/2000$ HCl zers. bei 20° in wenigen Minuten völlig. Nimmt 4 Br leicht auf unter B. von viel HBr, so daß Sprengung der glucosidischen Bindung wahrscheinlich. B. des Acetals auch aus dem Anhydrid des *δ*-Acetobutylalkohols bei 1-stdg. Stehen mit 0,004% HCl-baltigem CH_3OH . Bei Verfolgung der Acetalisierung (s. o.) wurde $\frac{1}{2}$ Stde. bei 0° aufbewahrt und noch an Acetobutylalkohol gefunden: bei $n/2000$ HCl 5,5%, $n/2500$ 11,0%, $n/3000$ 29,3%, $n/4000$ 78,1%, in reinem CH_3OH 97,5%. Bestst. beim Anhydrid ergaben unter gleichen Bedingungen als unverändert bei $n/2500$ 81,1%, $n/2000$ 22,9%, $n/1500$ 3,8%, $n/1000$ 0,33% Anhydrid. Dabei entspricht 1 Mol. Benzopersäure 1 Mol. Anhydrid. Um Acetylierung durch gebildete Benzoesäure zu vermeiden, wurde in Ggw. von Alkalibicarbonat gearbeitet, das Benzoesäure, nicht aber Persäure abstumpft. Bei Best. der Spaltung des Acetals wurde es mit ca. 10-facher Menge wss. HCl $\frac{1}{2}$ Stdn. bei 0° geschüttelt. Es spalteten $n/1000$ 97,78%, $n/2000$ 58,1%, $n/3000$ 49,2%. — Das Anhydrid III. färbt Fichtenholz bei Ggw. starker Säuren intensiv rot, desgleichen der Acetobutylalkohol selbst u. sein Acetal. Der rote Stoff ist ein wl. Oxoniumsalz. Durch Waschen mit W. oder durch NH_3 -Dämpfe wird er völlig entfärbt, mit HCl-Dampf kehrt die Färbung wieder. Die Rk. erinnert an das Verh. der Anthocyane (WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2867; C. 1914. II. 1356). Die gleiche Farbrk. zeigt der *γ*-Aceto-*n*-propylalkohol sowie sein Anhydrid (V.) (LIPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1200; C. 89. II. 24.) Das gleiche Verhalten von III. und V. ist für das Glucal (BERGMANN, SCHOTTE, LECHINSKY, l. c) und ähnliche Verbb. von Bedeutung. Zur Annahme der furoiden 1,4-Struktur des Glucals reichen die früheren Gründe nicht mehr aus und dessen Ringsystem, sowie aller damit in Verbindung gebrachter Glucoside und Polysaccharide bedürfen neuer Prüfung, speziell Entscheidung über 1,4- oder 1,5-Struktur. Die bisherigen Formeln für die Methylglucoside sollen bis zum Beweis anderer Konst. beibehalten werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1390—1403. 13/5. [29/3.] Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Lederforschung u. Faserstoff-Chemie.) BEN.

B. Fosse, *Synthese eines stickstoffhaltigen Körpers in Pflanzen, der Cyanwasserstoffsäure, durch Oxydation des Ammoniaks und der Kohlenhydrate, des Glycerins oder des Formaldehyds.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 175; C. 1922. I. 1227.) Bringt man zu einer Lsg. von AgNO_3 in konz. NH_3 und Glycerin pulverisiertes KMnO_4 , so erhält man positive Berlinerblaurk. Dasselbe ist der Fall bei Verwendung von Glucose, Dextrin, Stärke, Cellulose, in SCHWEITZERS Reagens gel., Glycerin oder Formaldehyd und $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$; oder mit HgO anstelle von AgNO_3 . Besonders reichlich ist die B. von HCN aus Formaldehyd. Vf. glaubt, daß das HCN der Pflanzen

auf ähnliche Weise entstehen könne. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1370—72. 19/12.* 1921.)

SCHMIDT.

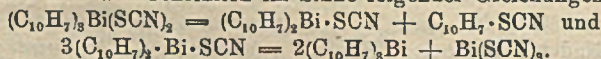
Paul Askenasy und Frithjof Grude, *Über die Einwirkung von Stickstoff auf Gemenge von Baryumoxyd und Kohle bei hoher Temperatur.* Über stark gepresste Gemenge von BaCO_3 und reiner Holzkohle oder Graphit (ohne Bindemittel) wurde bei Temp. bis zu 1600°N_2 geleitet. Die Bindung des Elementes verläuft schon bei 1400° mit praktisch brauchbarer Geschwindigkeit; in 15 Minuten werden etwa 60% des vorhandenen Ba als Cyanid-Cyanamidgemisch in überschüssigem N_2 gebunden. In Übereinstimmung mit CARO (Ztschr. f. angew. Ch. 23 2405; C. 1911. I. 875) und im Gegensatz zu EWAN und NAPIER (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 467; C. 1913 II. 933) halten Vff. die B. von BaC_2 als primäre Rk. für erwiesen. Aus dieser Verb. entsteht dann unter den von ihnen angewandten Bedingungen zuerst stets viel $\text{Ba}(\text{CN})_2$, welches dann sekundär in BaC_2N_2 übergeht. Die B. von $\text{Ba}(\text{CN})_2$ erreicht schon bei niederer Temp. ($1300\text{--}1400^\circ$) in 15—30 Minuten (bis 65%) ein Maximum, welches auch bei 1600° nicht überschritten wird. Die B. von BaC_2N_2 nimmt mit steigender Temp. rasch zu. Zu der auch von THORSELL (Ztschr. f. angew. Ch. 33. 234; C. 1921. II. 219) unterstützten Annahme von EWAN und NAPIER, es bilde sich zuerst ein basisches Cyanid, liegt keinerlei Veranlassung vor. Auch von einer merklichen Flüchtigkeit des BaC_2N_2 ist keine Rede. Unter den von den Vff. gewählten Bedingungen verläuft die Stickstoffbindung reproduzierbar und am besten bei einem größeren Überschuss an Kohle. Bei Mangel an Kohle bleibt relativ nicht die Cyanid-, wohl aber die Cyanamidb. zurück. Ein loses Gemenge von BaCO_3 und Kohle reagiert viel langsamer als die mittels Hochdruckpressung hergestellten Briquets. Verunreinigungen der Kohle (SiO_2 oder Al_2O_3) hemmen den Verlauf der Rk. Fe wirkt nicht förderlich und stört die Reduzierbarkeit. BaO und C ergibt etwa die gleiche Aufnahme von N_2 wie aus BaO und C bei relativ niederer Temp. erzeugtes, nicht geschmolzenes 55%ig. Carbid. Auch das Verhältnis $\text{Ba}(\text{CN})_2$: BaC_2N_2 ist in beiden Fällen etwa dasselbe. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 113—151. 1/3. 1922. [31/7. 1921]. Karlsruhe (Baden) Techn. Hochschule.) BÖ.

Dorothy Goddard und Archibald Edwin Goddard, *Organische Derivate des Thalliums.* Teil IV. *Einwirkung von Thalliumchloriden auf das Grignardreagens und auf organische Derivate von Zinn, Blei und Wismut.* (III. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 36; C. 1922. III. 141). *Thalliumdiphenylbromid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TlBr}$. Zu 23,8 g Brombenzol und 3,2 g Mg in trockenem Ä. werden langsam 10,3 g TlCl_3 im selben Lösungsm. unter Eiskühlung gegeben. Nach Aufhören der heftigen Rk. $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad und Zers. mit W. Aus Pyridin durchschmelzende mkr. Nadeln, schmelzen nicht bei 290° . Unl. in A., Chlf., Bzl., Aceton, PAe, Eg. und Essigester. — *Thallium-di-o-tolylchlorid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClTl}$. Es werden zu 10 g o-Bromtoluol und 1,4 g Mg 4,8 g TlCl_3 in trockenem Ä. zugegeben. Aus Pyridin dünne mkr. Nadeln, die bei 230° nicht schmelzen. — *Thalliumdi-p-tolylbromid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{BrTl}$. Analog dem o-Deriv. Aus Eg. schwach gelbe Nadeln. Unl. in allen organischen Lösungsmm. außer Pyridin ebenso wie die entsprechende o-Verb. — *Thalliumdi- α -naphthylbromid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{BrTl}$. Analog den vorigen Verb. aus α -Bromnaphthalin. F. 272° . L. in k. Pyridin, zl. in Essigester, wl. in A., CCl_4 u. Eg., unl. in Toluol. — Durch $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ wurde Thallochlorid quantitativ zu metallischem Tl reduziert. — 2,75 g *Tetraäthylzinn* in Ä. mit 3,6 g TlCl_3 gekocht ergab glänzende Krystalle mit einem körnigen Pulver. H. filtriert blieben 1,35 g eines Nd. von unerträglichem Geruch, der mit W. TlCl_3 und *Thalliumdiäthylchlorid* lieferte. Der Rückstand des abgedampften Filtrats ergab, mit NH_3 behandelt, Thallihydroxyd und eine weiße feste Masse, wahrscheinlich Zinndiäthylxyd. — 3 g *Tetraphenylzinn* in Toluol wurden mit 3,32 g TlCl_3 in Ä. $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Die ausgeschiedene dicke weiße Masse wurde mit A. ausgezogen, wobei unverändertes Tetraphenylzinn

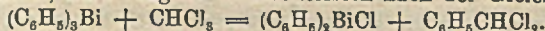
zurückblieb. Das alkoh. Filtrat gab 0,55 g *Thalliumdiphenylchlorid*. Das Xylol-filtrat lieferte 0,1 g *Zinndiphenyloxychlorid*, $(C_6H_5)_2Sn(OH)Cl$, F. 187°, 0,28 g *Zinn-triphenylchlorid* und eine Mischung von *Zinndiphenylchlorid* und *Zinntriphenylchlorid*. — Thallochlorid reagiert nicht mit Tetraphenylzinn. — 1,71 g *Bleitri-äthylchlorid* wurden mit 1,71 g $TlCl_3$ in Ä. 1½ Stdn. gekocht. Schwach gelbe Nadeln mit einer körnigen Masse schieden sich ab, die in Thallochlorid und *Bleidi-äthylchlorid*, $(C_2H_5)_2PbCl_2$, auseinander getrennt wurden. — Die Einw. von $TlCl_3$ auf *Tetraphenylblei* ergab *Bleidiphenylchlorid* und *Thalliumdiphenylchlorid*. — *Tri-p-tolywismut* mit $TlCl_3$ führte zu sehr wenig Di-p-tolychlorwismut (?) u. *Thallium-di-p-tolychlorid*, $C_{14}H_{14}ClTl$. Schm. nicht bei 296°. Umkrystallisierbar aus Pyridin, wl. in A. und Aceton, unl. in Chlf., PAe., Toluol und alkoh. NH_3 . — *Tri-α-naphthylwismut* lieferte mit $TlCl_3$ *Di-α-naphthylchlorwismut*, F. 168° und *Thalliumdi-α-naphthylchlorid*, $C_{20}H_{14}ClTl$. L. in b. Pyridin, wl. in Eg., Essigester, Chlf. und A., unl. in Ä., Aceton, Bzl. und CCl_4 . — Metallisches Thallium gibt mit Tetraphenylblei in Xylol nur kleine Mengen von Thallihydroxyd, eine organ. Thalliumverb. konnte nicht isoliert werden. (Journ. Chem. Soc. London 121. 256–61. Febr. [6/1.] Edgbaston, Birmingham, Univ.)

BEHRLE

Frederick Challenger und John Frederick Wilkinson, *Organische Derivate des Wismuts*. Teil V. *Die Beständigkeit der Halogen-, Cyan- und Thiocyanerivate der tertiären aromatischen Wismutverbindungen*. (IV. vgl. CHALLENGER u. ALLPRESS, Journ. Chem. Soc. London 119. 913; C. 1921. III. 1077.) Die *Dihalogenide* der Bi-Verbb. zers. sich nach den Gleichungen: $(C_6H_5)_3BiX_2 = (C_6H_5)_2BiX + C_6H_5X$ oder $2(C_6H_5)_3BiX_2 = (C_6H_5)_2Bi + C_6H_5BiX_2 + 2C_6H_5X$ u. $2(C_6H_5)_3Bi = 3C_6H_5 \cdot C_6H_5 + 2Bi$ (bei höherer Temp.). — Aus $(C_6H_5)_2BiCl_2$ und KF entsteht in wss.-alkoh. Lsg. $(C_6H_5)_3BiF_2$; letzteres wird durch C_6H_5-MgBr zu $(C_6H_5)_2Bi$ reduziert. — KF, HF verwandelt das Dichlorid, ebenso KF das $(C_6H_5)_2BiBr$ in $(C_6H_5)_2Bi$. — $(C_6H_5)_2BiBr$ reagiert in sd. A. mit $AgNO_3$ unter B. von $AgBr$, Wismutoxynitrat und zuweilen $(C_6H_5)_2Bi$; in der Kälte liefert die Rk.: Bi, Wismutsalze, Diphenyl, $AgBr$ und $Ag-$ Bleithiocyanat und $(C_6H_5)_2BiBr$ setzen sich in alkoh. Lsg. um zu $(C_6H_5)_2Bi$ und $(C_6H_5)_2Bi-SCN$. — *Diphenylthiocyanwismut* wird aus $(C_6H_5)_2BiCl_2$ oder $(C_6H_5)_2BiBr$ und KCy in wss.-alkoh. Lsg. erhalten, ebenso aus trockenem $(C_6H_5)_2BiCl_2$ und $AgCN$ bei gelindem Erwärmen. Mit $AgSCN$ reagierte das Dichlorid in der Kälte nicht; mit $Pb(SCN)_2$ bei 85° wurde C_6H_5SCN gebildet, in alkoh. Lsg. außerdem *Diphenylthiocyanwismut* und $(SCN)_X$. — Beim Schütteln von $(C_6H_5)_3Bi$ mit $(CN)_2S$ in trockenem Ä. entsteht *Wismutthiocyanat*, *Diphenylthiocyanwismut* und *Phenylthiocyanat*. — Bleithiocyanat und *Tri-α-naphthylwismutdichlorid* in sd. A. geben *α-Naphthylthiocyanat* und *Tri-α-naphthylwismut*; das hypothetische, unbeständige *α-Naphthylthiocyanwismut* zers. sich wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichungen:



α-Naphthylthiocyanat wurde auch aus *Tri-α-naphthylwismut* u. Thiocyan erhalten: $(C_{10}H_7)_3Bi + 3(SCN)_2 = 3C_{10}H_7 \cdot SCN + Bi(SCN)_3$. — Aus *Tri-α-naphthylwismutdichlorid* wird durch KCy in sd. A. oder beim Schütteln mit KCN in Bzl.-Suspension das Cl entfernt. — Bei der Darst. von $(C_6H_5)_2BiCl_2$ aus $(C_6H_5)_3Bi$ und Cl in Chlf.-Lsg. entsteht in geringer Menge auch $(C_6H_5)_3BiCl$. — $(C_6H_5)_3BiCl_2$ wird durch $KCNO$ durch Erhitzen in A. zu $(C_6H_5)_3Bi$ reduziert. — Die Cl-Additionsprodd. von β -Tetrachloräthan und gewisser Si-KW-stoffe geben mit $(C_6H_5)_3Bi$ das *Diphenylchlorwismut*; Chlf. reagiert wahrscheinlich nach der Gleichung:

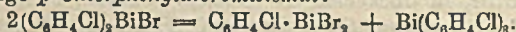


$C_6H_5CH_2 \cdot MgCl$ (6 Moleküle) u. *Diphenylbromwismut* geben $(C_6H_5)_3Bi$ u. anorganische Bi-Verbb. — Das aus $BiCl_2$ und Benzoldiazoniumchlorid erhaltene *Prod.* hat anscheinend die Zus. $BiCl_2, 2C_6H_5N_2Cl +$ Krystallwasser (1–3 Moleküle); die *Verbb.*

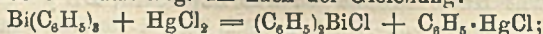
aus *p*-Toluol- und α - und β -Naphthalindiazoniumchloriden sind bei 100° etwas beständiger.

Experimentelles. *Triphenylwismutdifluorid*, $C_{18}H_{18}F_2Bi$. Aus Chlf. + PAe. und Aceton kristallisiert, F. 158,5—159°; die Schmelze wird bei 200° trübe. — Ll. in Aceton, Chlf. u. Ä., weniger in PAe. — Aus Aceton monokline Krystalle; $a:b:c = 2,0201:1:1,1163$; $\beta = 85^\circ 42'$. — *Diphenylcyanwismut*, $C_{18}H_{10}NBi$. Aus A. und dann aus h. Chlf. kristallisiert, F. 208° unter Schwarzfärbung bei 210°. — *Diphenylthiocyanwismut*, $C_{18}H_{10}NSBi$. Aus A. u. Aceton hellgelbe Krystalle, F. 122 bis 122,5°. — Mäßig l. in A. und den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von PAe. Monoklin; $a:b:c = 2,4969:1:3,0590$; $\beta = 75^\circ 54'$. — α -Naphthylthiocyanat, $C_{11}H_7NS$. Aus PAe. farblose M., F. 54°. — *Diphenyl- α -naphthylwismutdichlorid*, $C_{22}H_{17}BiCl_2$. Aus der Wismutverb. und Cl in alkoholfreiem Chlf. Hellgelbe Krystalle, F. 141—142°. L. in Chlf., unl. in Aceton. — *Prod.* aus $BiCl_2$ u. $C_6H_5N_2Cl$ in schwach salzsaurer Lsg. — Orangebl., unl. in organischen Lösungsmitteln, ll. in W. und verd. HCl. Zers. sich lebhaft bei 100°. — *Verb.* $BiCl_2$, $3C_6H_5N_2Cl$ + Krystallwasser. Weiß, kristallinisch. (Journ. Chem. Soc. London 121. 91—104. Jan. 1922. [17/11. 1921.] Manchester, Univ.) SONN.

Frederick Challenger und Leslie Randal Ridgway, *Organische Derivate des Wismuts. Teil VI. Darstellung und Eigenschaften von tertiären aromatischen Wismutverbindungen und ihre Reaktion mit organischen und anorganischen Halogenverbindungen.* (V. vgl. CHALLENGER und WILKINSON, Journ. Chem. Soc. London 119. 91; vorst. Ref.) — Die Halogenatome von *Tri-p-chlorphenylwismut* reagieren nicht mit $C_6H_5 \cdot MgBr$ oder NH_3 bei 160°; es gibt kein Dijodid, sondern bildet *Di-p-chlorphenyljodwismut* u. *p*-Chlorjodbenzol. — *Tri-p-chlorphenylwismutdichlorid* und *Tri-p-bromphenylwismutdibromid* geben mit feuchtem Ag_2O die entsprechenden Bismuthine. — Alle Verb. vom Typus $BiRX_3$ und BiR_2X liefern mit alkoh. NH_3 Bismuthin und $Bi(OH)_3$. — In sd. Bzl. verwandelt sich *Di-p-chlorphenyldibromwismut* in das unbeständige *p*-Chlorphenyldibromwismut:



$BiCl_2$ und $C_6H_5CH_2 \cdot MgCl$ geben bei Ggw. von Luft $BiOCl$ und Benzaldehyd. — Additionsprod. von tertiären Bismuthinen mit Alkylhalogeniden ließen sich nicht darstellen. — Bei gewöhnlicher Temp. reagieren Gemische von $C_6H_5CH_2Cl$ und Triphenylwismut oder *Tri- α -naphthylwismut* lebhaft miteinander; im ersteren Fall unter B. von HCl u. $C_6H_5CH_2C_6H_5$. — *Tertiäre aromatische Bismuthine* lagern *Acylchloride* nicht an, sondern reagieren mit ihnen in den meisten Fällen unter B. von Ketonen und Verb. der Zus. BiR_2X oder $BiRX_2$. — $(C_6H_5)_3Bi$ und $HgCl_2$ setzen sich in trockener äth. Lsg. um nach der Gleichung:



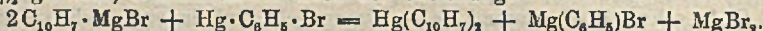
durch W. wird $(C_6H_5)_2BiCl$ zerlegt in $BiOCl$ und $2C_6H_6$. — Die Rkk. von *Organometallverb.* mit *anorganischen Halogenderiv.* in äth. Lsg. bei Zimmertemp. sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

1	$(C_6H_5)_3Bi$	PCl_3	$(C_6H_5)_2BiCl$; $(C_6H_5)_2PCl_2$; $(C_6H_5)_3PCl$
2	"	$AsCl_3$	$(C_6H_5)_2BiCl$; $(C_6H_5)_2AsCl_2$; $(C_6H_5)_3AsCl$
3	"	$SbCl_3$	$(C_6H_5)_2BiCl$; $(C_6H_5)_2SbCl_2$
4	"	$BiCl_3$	$(C_6H_5)_3BiCl$
5	"	$HgCl_2$	$(C_6H_5)_2BiCl$; $Hg(C_6H_5)Cl$
6	"	$TiCl_3$	$(C_6H_5)_2BiCl$; $(C_6H_5)_3TiCl^*$
7	"	$CuCl_2$	$(C_6H_5)_2BiCl$; Cu_2Cl_2 ; kein $(C_6H_5)_3BiCl_2$
8	"	$AgNO_3$	Wahrscheinlich $AgNO_3$, $2Ag \cdot C_6H_6$
9	$(C_{10}H_7)_3Bi$	$AsCl_3$	$(C_{10}H_7)_2AsCl$; $BiOCl$ und $C_{10}H_8$
10	$(C_6H_5)_3Sb$	$BiCl_3$	$Sb(C_6H_5)_3Cl_2$; Bi_2Cl_4 (?)
11	"	$TiCl_3$	$Sb(C_6H_5)_3Cl_2$; $TiCl^*$

12	$(C_6H_5)_3Sb$	$CuCl_2$	$Sb(C_6H_5)_2Cl_2$; Cu_2Cl_2
13	$(C_6H_5)_3As$	$BiCl_3$	Wahrscheinlich ein Additionsprod.; Geruch nach Halogenphenylarsinen.
14	$(C_6H_5)_3N$	$BiBr_3$	Grüne feste M., die durch W. in $(C_6H_5)_3N$ u. $BiOCl$ verwandelt wird.
15	$(C_6H_5)_2Hg$	$BiBr_3$	$Hg(C_6H_5)Br$; $Bi(C_6H_5)_3$
16	„	$SbCl_3$	$Hg(C_6H_5)Cl$; $Sb(C_6H_5)_2Cl_2$; $Sb(C_6H_5)_2Cl$

*) Privatmitteilung an den Vf. von A. E. GODDARD.

Aus $Hg(C_6H_5)_2$ und Tri- α -naphthylbismuthin entsteht beim Erhitzen auf 200° *Quecksilberdi- α -naphthyl*, $(C_6H_5)_2Bi$ und *Diphenyl- α -naphthylwismut*. In ähnlicher Weise reagiert *Tri-p-tolylwismut* mit $Hg(C_6H_5)_2$ bei 180° , während es mit Hg -di- α -naphthyl unverändert bleibt. — Aus α -Naphthyl- $MgBr$ und $Br \cdot Hg \cdot C_6H_5$ wird $Hg \cdot (C_{10}H_7)_2$ gebildet, wahrscheinlich nach der Gleichung:



Durch Schmelzen von Tri- α -naphthylwismut u. Triphenylwismut bei 190° entsteht leicht *Diphenyl- α -naphthylwismut*, während die erste Verb. mit Tri- p -tolylarsin bei 200° nicht reagiert.

Experimentelles. *Tri-p-chlorphenylbismuthin*, $C_{18}H_{11}Cl_3Bi$. Aus $p-Cl \cdot C_6H_4 \cdot MgBr$ und $BiCl_3$ in trockenem Ä. Aus Essigester u. Aceton, F. 116° . Ll. in den meisten organischen Lösungsm., wl. in A. und PAe. — *Dichlorid*, $C_{18}H_{11}Cl_5Bi$. Aus Chlf. + PAe. feste M., F. 141° ; ll. in Bzl. — *Dibromid*, $C_{18}H_{11}Cl_2Br_2Bi$. F. 105° . Im Gegensatz zum Dichlorid spaltet es beim Erhitzen auf 100° Dihalogenbenzol ab. — *Di-p-chlorphenyljodwismut*, $C_{18}H_9Cl_2JBi$. Roter Nd. und eine gelbe feste M. Beim Umkrystallisieren aus Chlf. + PAe. scheidet sich mit den gelben Krystallen, F. 139° , eine rote, feste Verb. aus, ll. in den meisten organischen Lösungsm. Der bei der Rk. abgeschiedene rote Nd. wird bei 150° schwarz, schm. aber nicht. — *Di-p-chlorphenylbromwismut*, $C_{18}H_9Cl_2BrBi$. Aus Tri- p -chlorphenylwismut u. $BiBr_3$ in trockenem Ä. Aus Ä. umkryst., F. 159° . — Wird durch W. leicht zers. — *p-Chlorphenyljodbromwismut*, $C_6H_4ClBr_2Bi$. Gelbe feste M., F. 244° , wl. in h. Bzl. und Chlf., fast unl. in allen anderen Lösungsm. — *Tri-p-bromphenylwismut*, $C_{18}H_{11}Br_3Bi$. Aus A. + Essigester weißes, körniges Pulver, F. 149° . Sl. in Ä., Chlf., Aceton, Essigester, weniger in PAe. und A. — *Dichlorid*, $C_{18}H_{11}Cl_2Br_2Bi$. Krystalle aus PAe. + Chlf., F. 155° . Ll. in Chlf., Bzl., Aceton, unl. in PAe. — *Dibromid*, $C_{18}H_{11}Br_2Bi$. Aus Bzl. + PAe. schwach gelbliche M., F. 107° . (Journ. Chem. Soc. London 121. 104–20. Januar 1922. [17/11. 1921.] Manchester, Univ.)

SONN.

Robert Downs Haworth und Arthur Lapworth, *Die direkte Acetalisierung von Aldehyden*. An Stelle von HCl kann man NH_4Cl als Katalysator im FISCHERschen *Acetalisierungsprozeß* benutzen; entwässert man den A., dem noch Bzl. hinzugesetzt ist, im Laufe der Rk. über $CaCl_2$ bei 110 – 120° , so werden die Ausbeuten noch besser. K. wss. Lsgg. von $NaHSO_3$ haben keine Einw. auf die Acetale der gesätt. Reihe; sie verändern die Acetale von Zimtaldehyd und Citronellal wenig. Vf. reduzieren m -Nitrobenzaldehyddiäthylacetal durch alkal. $Na_2S_2O_4$ zu *m-Aminobenzaldehydacetal*.

Experimentelles. *m-Aminobenzaldehyddiäthylacetal*. Fast unl. in W. — *Phenylcarbamid*: $CHO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus Acetal und Phenylcarbimid. F. 168° . — *Phenylhydraron von vorstehender Verb.*, $C_{20}H_{13}ON_4$. Gelbe Krystalle, F. 196° . — *Benzoyl-m-aminobenzaldehyd*, $CHO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. F. 115 – 116° . — *Phenylhydraron*, $C_{20}H_{17}ON_3$. F. 212° . (Journ. Chem. Soc. London 121. 76–85. Jan. 1922. [1/12. 1921.] Manchester, Univ.)

SONN.

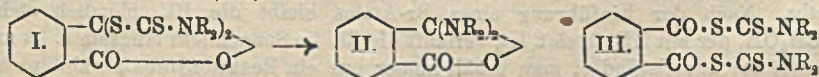
George W. Balziss und A. Proskouriakoff, *Organische Nitroverbindungen, die Quecksilber enthalten*. Vf. berichten über ihre Verss. welche die Darst. von

Hg-haltigen Nitroverb. zum Ziel haben und im Anschluß an die Erforschung des Mercurophens (Hydroxymercuri-o-nitrophenolates) unternommen wurden. Vff. sind zur Überzeugung gelangt, daß die baktericide Wrkg. durch die Nitrogruppe eine Steigerung erfährt, was im Widerspruch zu der Theorie EERLICHs steht. Die Einführung des Hg in den Benzolkern gelingt durch Erwärmen von Nitrophenol mit Mercurioxyd oder -acetat durch mehrere Stdn., wobei meist eine Mischung von Mono- und Disubstitutionsprod. entsteht. Alle dargestellten Verb. gehören der Gruppe der sogenannten Halbkomplexverb. an; es ist in ihnen das Hg einerseits an den Benzolkern, andererseits an ein Halogen oder an eine OH-Gruppe gebunden. Die Festigkeit der Ringbindung des Hg variiert stark; sie ist aber bei allen Verb. so groß, daß sie von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ bei Zimmertemp. durch 30 Min. nicht angegriffen werden, während sie bei 80° alle innerhalb derselben Zeit HgS liefern. Die Ringstellung des Hg ist noch nicht festgelegt, doch ist es sehr wahrscheinlich, daß das Hg-Atom entweder in o- oder in p-Stellung zum Hydroxyl eintritt.

4-Acetoxymercuri-2-nitrophenol, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{HgN}$, wird erhalten, wenn man Mercuriacetatlg. tropfenweise zu einer w. Lsg. von Natrium-o-phenolat hinzufügt. Es entsteht augenblicklich ein orangeroter Nd., der später gelb wird. Man trennt von der Fl. und erhält die in den meisten Lösungsm. unl. Substanz; l. nur in Eg. — *4-Chlormercuri-2-nitrophenol*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{NClHg}$ wurde auf analoge Weise in Form eines aus CH_3OH krystallisierenden Prod. erhalten und konnte analysiert werden. — *Natriumhydroxymercuri-o-nitrophenolat*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{NNaHg}$, aus dem Einwirkungsprod. von Mercuriacetat auf o-Nitrophenol durch Lösen in verd. NaOH. Krystalle aus W. — *2-Acetoxymercuri-4-nitrophenol*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{HgN}$. Wss. Lsgg. äquimolekularer Mengen von Natrium-p-nitrophenolat und Hg-Acetat werden 2 Stdn. gekocht. Dann wird aus Eg. umkrystallisiert und getrocknet. Das Prod. ist immer eine Mischung von Mono- und Disubstitutionsprod. — *2-Chlormercuri-4-nitrophenol*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{NClHg}$. Nach demselben Verf. hergestellt; läßt sich aus $50\%_{\text{ig}}$ H. umkrystallisieren und rein erhalten. — *4-Acetoxymercuri-2-nitroresorcin*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{NHg}$, durch halbstündiges Kochen äquimolekularer Mengen von Mercuriacetat und 2-Nitroresorcin, ll. in W., A. und Ä. — *4-Chlormercuri-2-nitroresorcin*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{HClHg}$, blaßgelbes, amorphes Pulver, welches auf dieselbe Weise dargestellt wird, wie die anderen Verb.; l. in A., Ä., Bzl. und CHCl_3 . — *5-Nitrosalicylsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{N}$. Eine Lsg. von Salicylsäure in Eg. wurde mit HNO_3 (D. = 1,5) bei 20° unter Rühren nitriert. Nach $\frac{1}{2}$ Std. nimmt die Lsg. eine dunkelrote Farbe an. Man gießt auf Eis und erhält einen gelben Nd. der nach 1 Stde. filtriert werden kann. Dann reinigt man durch Lösen in h. W. und Auskrystallisieren F. bei 228° . — *3-Chlormercuri-5-nitrosalicylsäure*, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{NClHg}$, durch Erhitzen von Nitrosalicylsäure mit Mercurioxyd in W. während 12 Stdn.; orangerotes Pulver aus CH_3OH umkrystallisierbar. — *Diacetoxymercuri-5-nitrosalicylsäure*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{NHg}$. Auf demselben Weg erhältlich; unl. in W., A., Ä. und Bzl. zl. in NaOH. — *3,5-Dinitrosalicylsäure*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_7$, wurde nach HÜBNER (LIEBIGs Ann. 195. 45. [1879]) mit folgender Modifikation dargestellt: an Stelle über das Ba-Salz zu reinigen, krystallisiert man aus h. W. um. Sowohl Hg-Acetat als auch HgO geben damit Hg-Verb. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 787–93. April 1922. [23/8. 1921.] Philadelphia [Pennsylvania].)

MARK.

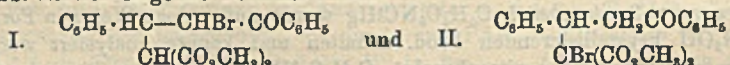
Julius v. Braun und Wilhelm Kaiser, *Zur Kenntnis der beiden isomeren Phthalylchloride*. Aus a. *Phthalylchlorid* entsteht durch Umsetzung mit dithiocarbaminsauren Salzen selbst unter vorsichtigsten Arbeitsbedingungen ohne besondere Farbscheinungen *Phthalamide* (I. \rightarrow II.), aus s. *Phthalylchlorid* tief gelb gefärbte *Phthalylidithiourethane* (III.).



IV. 3.

Versuche. *N*-Piperidyl-*S*-phthalylidithiourethan (III.), $C_{20}H_{24}O_2N_2S_4$. Das klebrige Urethan bleibt nach dem Verreiben mit A. ziemlich rein zurück. Wl. in A. u. Ä., ll. in Chlf.; fällt daraus mit A. als feines Pulver von leuchtend gelber Farbe, F. 123°. Ausbeute 20–25%. — *N,N'*-Dipiperidylphthalamid, $C_{18}H_{24}O_2N_2$ (II.). Aus vorst. Verb. in der Wärme in wenigen Augenblicken, langsam aber auch schon in der Kälte. Außerordentlich krystallisationsträge; beim Abkühlen mit fl. Luft eine harte Krystallmasse, F. 52–54°. — *N*-Dimethyl-*S*-phthalylidithiourethan, $C_{14}H_{16}O_2S_2N_2$. Aus Chlf. durch Füllen mit A. als feines, gelbes Pulver. F. 107°. — *N,N'*-Tetramethylphthalylamid, $C_{12}H_{16}O_2N_2$. F. 121–122°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1305–10. 13/5. [21/3.] Frankfurt a. M., Univ.) SONN.

E. P. Kohler, Die Einwirkung von Brom auf gewisse δ -Ketonensäureester. Wenn Br auf δ -Ketonester einwirkt, ersetzt es mit großer Leichtigkeit ein H-Atom, wobei die Bromierung in der Kälte in diesem Punkt scharf stehen bleibt. Führt man die Rk. in Chlf. oder CCl_4 aus, so erhält man stets ein Gemenge von 2 isomeren Monobromverb. in ziemlich gleicher Menge. Beide spalten leicht HBr ab und gehen in Cyclopropanderivate über; das Br muß also entweder in α - oder γ -Stellung sich befinden. Die vom Dimethylbenzoylphenylpropylmalonat sich ableitenden Br-Verb. können folgende Formeln haben:



Die γ -Verb. I besitzt 2 asymmetrische C-Atome, so daß die 2 gefundenen Br-Verb. zwei stereoisomere Typen der Formel I sein können; es ist aber auch möglich, daß die eine die α - und die andere die γ -Form darstellt. Beide Verb. geben dieselbe ungesättigte Verb., doch zeigt sich, daß dieses Prod. ein Cyclopropanderivat ist, welches sich durchaus wie eine ungesättigte Verb. verhält. Wenn die α -Stellung besetzt ist, erhält man stets nur eine Verb., während man bei freier α -Stellung stets 2 Isomere erhält. Auch über die Thiocyanate der Verb. gelang eine Konstitutionsbest. nicht. Der Hauptunterschied der beiden Isomeren Br-Verb. liegt in ihrem Verb. beim Erhitzen. Wenn man das leichter schmelzende Isomere unter vermindertem Druck erhitzt, beginnt es bei 125° ein Gas abzuspalten u. zers. sich bei 150°; der Rückstand nach der Gasentwicklung ist ein Ketolactonester, woraus folgt, daß das Ausgangsprod. in γ -Stellung bromiert war. Das höher schm. Bromierungsprod. ist wesentlich beständiger; es zers. sich erst bei 200°. Schließlich wurde noch eine dritte Monobromverb. entdeckt, welche die Verhältnisse wesentlich klärte. Erhitzt man das niedrig schm. Isomere (F. 102°) mit Br in Chlf. so erhält man eine geringe Menge einer bei 120° schm. Substanz, die ein Dibromderivat darstellt. Durch Red. mit alkoh. KJ erhält man daraus ein bei 77° schm. Monobromderivat, welches ebenso wie das bei 102° schm. bei 150° in einen Ketolactonester übergeht, also das stereoisomere zweite γ -Bromderivat ist. — *Methyl- β -phenyl- γ -benzoyläthylmethylmalonat*, $C_{21}H_{21}O_5$, aus Benzalacetophenon durch Kochen mit Natriummethylat und Alkylmalonester. Beim langsamen Abkühlen nach 1-stdg. Erhitzen krystallisieren Nadeln aus, die in den meisten Lösungsm. zll. sind, F. 121–122°. — *Methyl- β -phenyl- γ -(4-bromobenzoyläthylmethylmalonat*, $C_{21}H_{21}O_5Br$, wird auf analoge Weise erhalten. Feine Nadeln wl. in allen Lösungsm., F. 89°. — *Methyl- β -phenyl- γ -(4-methoxybenzoyläthylmethylmalonat*, $C_{22}H_{24}O_6$. Aus Methylidimethylmalonat und *Benzal-p-methoxyacetophenon*. Feine Nadeln; F. 120–122°. Zur Bromierung dieser Verb. wurden folgende Methoden angewendet: Bromierung in einem Lösungsm., welches HBr wenig löst, verläuft schnell und in der Kälte quantitativ. Nach der Einführung eines Br-Atoms bleibt die Rk. plötzlich stehen. In CH_2OH , der mit HBr gesätt. ist, verläuft die Rk. im Sonnenlicht langsam u. ist auch hier oft nur unvollständig; man erhält immer nur ein Reaktionsprod., während man

im ersten Fall stets eine Mischung erhält. Mit jeder der beschriebenen Verb. wurden beide Methoden versucht. — *Methyl-β-phenyl-γ-brom-γ-Benzoyläthylmethylmalonat*, $C_{21}H_{11}O_5Br$, swl. in Ä., ll. in Chlf. Nadeln, F. 156—157°. Zers. sich bei 190° bei raschem Erhitzen. — *Methyl-β-phenyl-γ-brom-γ-(4-bromophenyl-äthylmethylmalonat)*, $C_{21}H_{13}O_5Br_2$, Nadeln, F. 140°. — *Methyl-β-phenyl-γ-brom-γ-(4-methoxybenzoyl)äthylmethylmalonat*, $C_{23}H_{23}O_5Br$, Nadeln, F. 151°, beim raschen Erhitzen zers. es sich bei 190°. — Das Br ließ sich mit Hilfe von KCSN durch CSN ersetzen und es wurde eine Verb. von der Formel $C_{21}H_{19}O_5CN$ und dem F. 133° erhalten. — *Methyl-β-phenyl-γ,γ-dibrom-γ-benzoyläthylmalonat*, $C_{20}H_{18}O_5Br_2$, durch Bromierung aus dem niedriger schm. Monobromkörper; Blättchen, F. 126°. — *Methyl-β-phenyl-γ-brom-γ-benzoyläthylmalonat*, $C_{20}H_{19}O_5Br$. Eine methylalkoholische Lsg. des γ,γ-Dibromprod. wird mit KJ in Essigsäure 4 Std. gekocht und nach Abdestillieren des überschüssigen CH_3OH in W. gegossen. Dann wird mit Ä. extrahiert, gewaschen, getrocknet und nach Abdestillieren des Ä. mit Pae. gefällt. Man erhält Nadeln und Blättchen; die Nadeln sind mit *Phenylbenzoyläthylmalonat* identisch; die Blättchen sind die gesuchte Verb. vom F. 76—77°. Mit Kaliumacetat erhitzt erhält man unter HBr-Abspaltung ein Cyclopropanderiv. vom F. 72°. — *Methylphenylbenzoylbutyrolactoncarboxylat*, $C_{19}H_{16}O_5$, durch Erwärmen der γ-Bromverb., F. 93°. — *Methylmethylphenylbenzoylbutyrolactoncarboxylat*, $C_{20}H_{18}O_5$. Die γ-Bromverb., die durch Addition von Estern der Methylmalonsäure an ungesättigte Ketone entsteht, verliert Methylbromid rasch bei verhältnismäßig tiefen Temp. Man erhält 90% des Lactonesters vom F. 108°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 840—47. April. [9/1.] Cambridge [Massachusetts].)

MARK.

J. Böseken, *Über die Bedeutung der Bildung von komplexen Borsäureverbindungen (und von Actonverbindungen) für das Studium der Konstitution und Konfiguration der mehrwertigen Alkohole und der Oxyssäuren. Beitrag zur Kenntnis der Chemie im Raum.* Die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von Borsäurelsgg. in Ggw. von mehrwertigen Alkoholen und Phenolen, von Oxyssäuren, Keto-säuren usw. beruht auf der B. von komplexen Borsäuren, deren Acidität größer ist als die der Komponenten zusammengenommen. Dabei hat der chemische Charakter des organischen Anteils nur einen sekundären Einfluß auf die Stärke der Komplexsäuren. Diese hängt vielmehr in erster Linie von der Lage der OH-Gruppen ab. Die Ergebnisse der zahlreichen Unterss. des Vf. finden eine einheitliche Erklärung, wenn man folgende 3 Annahmen den Betrachtungen zugrunde legt: 1. Die Komplexverb. bilden sich nur dann, wenn die 2 OH-Gruppen in derselben Ebene und auf der gleichen Seite der C-Atome liegen, an die sie gebunden sind. In diesem Falle liefern die gesätt. aliphatischen Alkohole auch cyclische Verb. mit Aceton. — 2. Die Moleküle sind nicht starr, sondern in ständiger Bewegung. — 3. Gleiche Gruppen stoßen sich ab. — Bei den Glykolen kommen die OH-Gruppen auf Grund der Voraussetzung 3 äußerst selten in eine zur Komplexb. günstige Lage. Sie verbinden sich daher nur sehr schwer mit Aceton u. erhöhen die Leitfähigkeit der Borsäure nicht. Mit steigender Zahl der im Mol. vorhandenen OH-Gruppen nimmt indessen die Leitfähigkeit entsprechend zu. Bei den cyclischen Glykolen mit 5 Ringgliedern ist die Beweglichkeit der OH-Gruppen derart beschränkt, daß die cis-Formen sehr leicht mit Borsäure bezw. mit Aceton Komplexverb. liefern, während die trans-Formen nicht in Rk. treten. Die 5 Ringatome liegen meist in ein und derselben Ebene. — In der Saccharose, Raffinose u. den Methylglucosiden ist die Lage der OH-Gruppen eine sehr ungünstige; denn die an den C-Atomen des Furanringes haftenden OH Gruppen befinden sich in trans-Stellung, u. für die Seitenkette $CHOH \cdot CH_2OH$ gilt das beim Glykol Gesagte. Die Mutarotation eines reduzierenden Zuckers beruht auf der Wanderung der OH-Gruppe 1 von einer Seite der Ringebene zur andern. Die Änderung der Leitfähigkeit des Systems

Borsäure: Zucker während der Mutarotation gestattet also einen Rückschluß auf die Konfiguration des α - u. β -Isomeren. Geht man nämlich von der α -Form aus u. beobachtet bei der Einstellung des Gleichgewichtes eine Zunahme der Leitfähigkeit, so folgt daraus, daß die OH-Gruppen 1 und 2 in der α -Form sich ursprünglich in trans-Stellung befanden, also keine Komplexverb. eingehen konnten, in der β -Form hingegen auf der gleichen Seite der Ringebene gelagert und, somit befähigt sind, sich mit Borsäure zu vereinigen und dadurch den Anstieg der Leitfähigkeit zu bewirken. — Die cis-Formen der cyclischen Glykole mit 6 Ringgliedern geben keine Borsäureverbb., addieren dagegen Aceton. Daraus folgt, daß die OH-Gruppen nur selten die von der Annahme 1 geforderte Stellung einnehmen. Die C-Atome des Ringes können also nicht alle in einer Ebene liegen, was auch SACHSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1363) aus der VAN'T HOFFSchen Theorie auf rechnerischem Wege abgeleitet hat. Weiterhin ergibt sich aber daraus, daß das Kohlenstoffskelett des Ringes nicht starr ist, sondern beweglich sein muß. — Die stereomeren 1,2-Cycloheptandiole reagieren beide sowohl mit Borsäure als auch mit Aceton. Der Siebenring ist also noch biegsamer als der Sechsring. — In den Weinsäuren und ihren Derivv. stoßen sich die COOH-Gruppen stärker ab als die OH-Gruppen, was bei den opt.-akt. Säuren eine größere Anhäufung von sauren Gruppen als bei der inakt. Form zur Folge hat. Diese ist daher eine schwächere Säure als die opt. Isomeren. — Die o-Derivv. des Bzl. erhöhen die Leitfähigkeit der Borsäure, die m- u. p-Derivv. dagegen nicht. Da die Aciditätszunahme sehr bedeutend ist, müssen die OH-Gruppen eine sehr günstige Stellung zueinander einnehmen. In Anbetracht der abstoßenden Wrkg. gleicher Substituenten ist diese Tatsache nur dadurch zu erklären, daß der Bzl.-Ring ein völlig starres Gebilde ist und infolgedessen jene abstoßende Kraft nicht zur Geltung kommen kann. — Die aliphatischen α -Oxysäuren bedingen im Gegensatz zu ihren β - und γ -Isomeren eine große Erhöhung der Leitfähigkeit der Borsäure. Die Carboxylgruppe ist in wss. Lsg. hydratisiert. — Die α -Ketosäuren bewirken ebenfalls eine beträchtliche Zunahme der Leitfähigkeit der Borsäure. In konz. Lsg. liegen sie in hydratisierter Form, $RC(OH)_2 \cdot C(OH)_2$, vor, die bei Verdünnung wieder zerfällt. — Die Amidgruppe hat in neutraler oder schwach saurer Lsg. immer die Konfiguration $-CO-NH-$. Die cyclischen Amide und Ureide, z. B. *Chinoxalin* bzw. *Dialursäure* haben keinen aromatischen Charakter. — Die aromatischen o-Oxysäuren üben eine starke positive Wrkg. auf die Leitfähigkeit der Borsäure aus, während die Isomeren ohne Einfluß sind. Vf. zieht daraus den Schluß, daß auch in diesem Fall die Carboxylgruppe als Hydrat vorliegt, andererseits die Lage der OH Gruppen zueinander trotz der β -Stellung eine äußerst günstige ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 40. 553—67. Sept.—Okt. [23/8.] 1921. Delft, Techn. Hochsch.)

OHLE.

J. Böeseken (mit B. B. C. Felix). *Der Einfluß einiger α -Ketosäuren auf die elektrische Leitfähigkeit der Borsäure.* In früheren Arbeiten (vgl. BÖESEKEN u. VAN TONNINGEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 187. 40. 553; C. 1921. I. 808 und vorst. Ref.) hatte Vf. dargetan, daß die Fähigkeit der aliphatischen α -Ketosäuren, infolge der B. von Komplexverb. die Leitfähigkeit der Borsäure zu erhöhen, nicht auf dem Übergang in die Enolform beruhen kann, sondern auf eine Hydratation der CO-Gruppe zu $C(OH)_2$ zurückgeführt werden muß, da auch die *Trimethylbrenztraubensäure*, für die keine Tautomerisationsmöglichkeit mehr besteht, eine Zunahme der Leitfähigkeit von Borsäurelsgg. bewirkt. Vf. untersuchen nun das Verh. einiger aromatischer α -Ketosäuren, die gleichfalls nicht in die Enolform übergehen können, und zwar werden die *Benzoylameisensäure*, die *Mesitylglyoxalsäure* u. die *Phthalonsäure* in den Kreis der Unters. gezogen. Das Anwachsen der Leitfähigkeit ist bei allen 3 Säuren deutlich ausgeprägt, nimmt jedoch mit der Verdünnung stark ab. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Werte zusammengestellt. ∇ bedeutet

die molekulare Verdünnung, Δ die Differenz zwischen beobachteter und durch Addition der einzelnen Leitfähigkeiten von Säure und Borsäure erhaltenen Leitfähigkeitswerte in KOHLRAUSCH-HOLBORN-Einheiten $\times 10^5$ und K^{25} die Dissoziationskonstante bei 25°.

Substanz	V	Δ	K^{25}
$C_6H_5COCOOH$	15	+ 84	0,048
$C_6H_5(CH_3)_3COCOOH$	30	+ 46	0,046
$C_6H_4(COOH)COCOOH$	5	+194	0,027
$C_6H_4(COOH)CHOH$	25	+120	0,00021

COOH

Diese Ergebnisse zeigen, daß auch die aromatischen α -Ketosäuren in konz. Lsg. als Hydrate vorliegen und ihnen die Konst. $R \cdot C(OH) \cdot C(OH)_2$ zuerteilt werden muß.

Das Nitril der Benzoylameisensäure wurde durch Kondensation von Benzoylchlorid und HCN mittels Pyridin in äth. Lsg. dargestellt, wobei ein Überschuß von Pyridin zu vermeiden ist, da es die Polymerisation des Nitrils bewirkt. Die Verseifung desselben zur Benzoylameisensäure wird mit konz. HCl ausgeführt. — Die Mesitylgyloxalsäure stellten Vf. auf folgendem Wege dar: Aceton \rightarrow Mesitylen \rightarrow Mesitylmethylketon \rightarrow Mesitylgyloxalsäure. Die Darst. von Mesitylen versuchen die Vf. durch Leiten von Acetondämpfen über akt. Al_2O_3 . Zwei verschiedene Präparate desselben gelangen zur Verwendung. Das eine wurde aus $Al_2(SO_4)_3$ durch Fällung mit NH_3 , das andere aus Al-Amalgam und feuchtem Ä. erhalten. Das letzte Präparat bewährte sich besser, doch blieben in beiden Fällen die Ausbeuten an Mesitylen hinter den nach dem bekannten Verf. mit H_2SO_4 erzielten zurück. — Die Mesitylgyloxalsäure wird aus Mesitylmethylketon durch Oxydation mit 3%ig. $KMnO_4$ -Lsg. bei 0° gewonnen. Mehrere Male aus Bzl. umkristallisiert, schm. sie bei 114—116°. Als Nebenprod. entsteht dabei Mesitylgyloxylsäure vom F. 152°. Die Leitfähigkeitswerte dieser Säure sind in der Tabelle mit aufgeführt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 568—75. September-Oktober [30/8.] 1921. Delft, Techn. Hochschule.)

OHLE.

J. Böseken (mit P. Ouwehand), *Der Einfluß der Borsäure auf die Leitfähigkeit der Phenolcarbonsäuren.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 568; vorst. Ref.) Die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der o-Phenolcarbonsäuren durch $\frac{1}{2}$ molekulare Borsäurelsgg. ist sehr groß. Sie kann zur Unterscheidung dieser Säuren von ihren Isomeren dienen. Die Dissoziationskonstanten ($K^{25} \times 10^4$) u. die Leitfähigkeitserhöhungen (Δ , ausgedrückt in KOHLRAUSCH-HOLBORN-Einheiten $\times 10^5$) der untersuchten Säuren sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich (V = molekulare Verdünnung):

Substanz ($V = 64$)	$K^{25} \times 10^4$	Δ	Δ korr.
1. $C_6H_4(OH)(COOH)^2$	10,8	+1264	+1400
2. $C_6H_4(OH)(COOH)^3$	0,80	— 68	—
3. $C_6H_4(OH)(COOH)^4$	6,29 ⁵	— 44	—
4. $C_6H_3(OH)_2(COOH)^1$	4,5	+1501	+1605
5. $C_6H_3(OH)_2(COOH)^2$	11,8	+1102	+1245
6. $C_6H_3(OH)_2(COOH)^3$	0,33	+ 105	+ 150
7. $C_6H_3(OH)_2(COOH)^4$	0,4	+ 11	+ 97

Die Leitfähigkeitszunahme der Salicylsäure (1), der Resorcylsäure (4) und der Hydrochinoncarbonsäure (5) beruht auf der B. von cyclischen Komplexverb. mit 6 Ringgliedern, woran sich die COOH-Gruppe und die o-ständige OH-Gruppe beteiligen. Die 3,4-Dioxybenzoesäure (6) und Gallussäure (7) bilden dagegen Komplex-

verb. mit 5 Ringgliedern unter Beteiligung zweier v. OH-Gruppen ohne Mitwirkung der COOH-Gruppe. Diese drückt im Gegenteil den Wert für Δ herab, wie aus der folgenden Gegenüberstellung hervorgeht:

Substanz	Verdünnung	Δ
Pyrogallol	1 : 32	+101
Gallussäure	1 : 32	+ 28

(Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 574—77. September-Oktober [30/8.] 1921. Delft, Technische Hochschule.) OELE.

J. Bössekens, *Die Unterscheidung der α -Oxysäuren $R_1\text{CHOHCOOH}$ und $R_1R_2\text{COHCOOH}$ mit Hilfe der Borsäuremethode und die Atomanordnung dieser Substanzen im Raum.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 553ff.; vorst. Reff.) Unter den α -Oxysäuren nimmt bzgl. der Leitfähigkeitserhöhung durch Borsäure die *Glyoxylsäure* eine Sonderstellung ein. Während sich nämlich die molekulare Leitfähigkeitserhöhung (Δ) für die α -Oxysäuren mit der Verdünnung nicht wesentlich ändert, nimmt sie bei der Glyoxylsäure beträchtlich zu. In der folgenden Tabelle sind die Werte für die mittlere Δ und für K^{25} einiger α -Oxysäuren zusammengestellt. Die mit *) versehenen Werte sind bereits veröffentlicht worden.

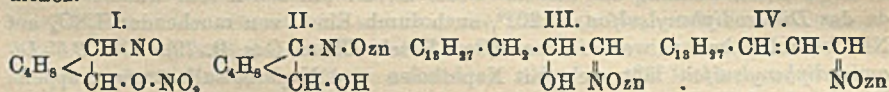
Substanz	mittl. Δ	$K^{25} \times 10^4$	Substanz	mittl. Δ	$K^{25} \times 10^4$
$\text{CH}_2\text{OHCOOH}^*$	—	1,54	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CHOHCOOH}^*$	316	2,13
$\text{CH}_2\text{CHOHCOOH}^*$	298	1,38	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}^*$	372	4,3
$(\text{CH}_2)_2\text{COHCOOH}^*$	888	1,07	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COHCOOH}^*$	797	9,0
$(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COHCOOH}$	1144	1,24	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2 > \text{COHCOOH}^*$	580	11,8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHOHCOOH}^*$	334	1,89	$\text{COOHCH}_2\text{CHOHCOOH}$	340	3,78
$\text{CH}_2\text{OHCHOHCOOH}^*$	338	2,8	$(\text{COOHCH}_2)_2\text{COHCOOH}$	777	8,5
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHOHCOOH}^*$	493	1,55	d- $(\text{CHOHCOOH})_2^*$	733	10,2
$\text{C}_6\text{H}_{10} > \text{COHCOOH}$	1041	0,54	rac. „ „ *)	659	6,8

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die disubstituierten Glyoxylsäuren durch Borsäurezusatz eine etwa doppelt so große Leitfähigkeitserhöhung erfahren, wie die monosubstituierten, und zwar steigt der Einfluß des Substituenten mit seinem Mol.-Gew. Bei aromatischen Substituenten gilt diese Regel indessen nicht mehr.

Vf. schließt daran eine Erörterung der sterischen Verhältnisse. Er betrachtet diese Säuren als Derivv. der Glyoxylsäure, deren beide C-Atome gleichsam die Angelpunkte des Moleküls darstellen. Um ihre Verbindungslinie als Achse schwingen die Substituenten um eine Gleichgewichtslage, u. zwar die des einen C-Atoms unabhängig von denen des anderen C-Atoms. Die Einstellung der Gleichgewichtslage hängt von den zwischen den einzelnen Substituenten wirkenden anziehenden und abstoßenden Kräften ab. Die Attraktion zwischen ihnen und den OH-Gruppen wächst mit ihrem Mol.-Gew. Beim H kommt sie indessen kaum zur Geltung. Darauf ist die Sonderstellung der Glyoxylsäure zurückzuführen, bei der die Einstellung der Gleichgewichtslage lediglich von den abstoßenden Kräften der OH-Gruppen bestimmt wird. Die Folge davon ist, daß sie sich so weit als möglich voneinander entfernen u. so für die Komplexbildung mit Borsäure die ungünstigste Stellung einnehmen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 578—81. September-Oktober [6/9.] 1921. Delft, Technische Hochschule.) OELE.

Alfred Schaarschmidt, Maximilian Veidt und Franz Schlosser, *Zinkhaltige Reaktionsprodukte aus Additionsverbindungen von Stickoxyden an Olefine.* Die aus Chlorparaffinen durch HCl-Abspaltung entstehenden Olefine liefern mit Stickoxyden Additionsprodd., bei deren Red. mit Zn-Staub u. NH_3 in A. Zn-haltige Prodd. entstehen. Dieselben sind unl. in W., all. in Eg. u. lassen sich aus A. oder Ä. umkrystallisieren. Ebenso verhielten sich die Olefine der Braunkohlenteeröle. Zur Aufklärung wurde dann das Verh. der einheitlichen Olefine *Cyclohexen* und *Ceten* untersucht. Die

Ergebnisse stimmen damit überein, daß aus *Cyclohexen* durch Addition von Stickoxyden ein *Nitrosomitrat* (I.) entstanden und bei der Red. Oximb. und Verseifung der Nitratgruppe eingetreten ist, das Zn-Salz also der Formel II. entspricht. Das bei der Red. entstehende Zn-freie Öl wäre dann entweder ein stereoisomeres Oxyoxim oder ein durch weitere Red. entstandenes Oxyhydroxylamin. Beim *Ceten* scheint neben der analogen B. des Oxyoxim-Zn-Salzes (III.) durch das Zn-Salz eines durch W.-Abspaltung entstehenden ungesätt. Oxims (IV.) gebildet zu werden, die neue Methode kann zur Isolierung charakterisierter Prodd. und zur Trennung von Gemischen gesätt. u. ungesätt. KW-Stoffe sowie zur Ortsbest. von Doppelbindungen dienen.



Versuche. Die aus Chlorparaffin bei 280–320° entstehenden Olefine lieferten keine einheitlichen Prodd. — *Cyclohexenpseudonitrosit*, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$, aus Cyclohexen und N_2O_4 in PAe. bei 0°, Krystalle aus Eg., F. 145°. Liefert mit 80%ig. A. und Zn-Staub beim Einleiten von NH_3 ein in Ä. l. Öl von der annähernden Zus. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, das sich nicht reinigen ließ, u. eine in verd. A. wl. Verb. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{Zn}$, die sich ebenfalls nicht reinigen ließ, aber mit H_2S in Eg. eine Verb. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ als flockigen Nd. mit W. ergab. *Ceten* lieferte beim Einleiten von NO_2 unter Kühlung und analoger Red. eine in A. l. feste Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}$ und eine in A. wl. Verb. ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}_2$)Zn. Krystalle aus A., F. 90–93°. Letztere ergab mit H_2S in Eg. eine feste Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}$. — *Cetenpseudonitrosit*, $\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{O}_6\text{N}_4$, aus Ceten und N_2O_4 in PAe. bei –15°, Krystalle, F. 85°, lieferte bei der Red. eine Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2\text{Zn}$, Krystalle aus Ä., F. 80–81°. Aus dieser entstand mit H_2S in Eg. eine Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{ON}$, Krystalle aus Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1103–12. 13/5. 1922. [11/7. 1921.] Berlin, Techn. Hochschule.)

POSNER.

L. Alessandri, *Einwirkung von Nitrosoderivaten auf ungesättigte Verbindungen*. (Vorläufige Mitt. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 62; C. 1915. I. 1210.) Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, aus *Estragol* und Nitrosobenzol im Dunkeln, goldgelbe, prismatische Nadeln aus A., F. 165°, zwl. in A., swl. in Ä., verbarzt am Licht. — Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$, aus *Methyleugenol* und Nitrosobenzol, gelbe Prismen (Sterne) aus PAe., F. 154°, zll. in A., zers. sich am Licht. — Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ aus *Myristicin* und Nitrosobenzol, gelbe, lichtempfindliche Blättchen aus A., F. 180°. — *Apiolacrolein* (?) (CH_3O)₂(CH_2O)₂ $\text{C}_6\text{H}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CHO}$ (?), aus *Apiol* und Nitrosobenzol, goldgelbe Nadeln aus A., F. 137°, reduziert FEHLINGSche Lsg. und KMnO_4 (*Oxim* $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$, Krystalle aus Bzl., F. 172°). Daneben entstand außer Azoxybenzol *Apiolaldehyd* (?). — Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ [*N-Phenyläther des Asarylaldoxims*, (CH_3O)₂^{2,4} $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{O}$ (?)]. Aus *Asaron* u. Nitrosobenzol, hellgelbe Prismen aus Lg., F. 125°, aus Bzl. benzolhaltige Nadeln vom F. ca. 80°, lichtempfindlich, reduziert KMnO_4 . Liefert mit NH_2OH *Asarylaldoxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, rechtwinklige Blättchen aus A., F. 137°, und beim Kochen mit verd. H_2SO_4 *Asarylaldehyd*; er entsteht auch aus *Asarylaldehyd* und Phenylhydroxylamin. — *Isosafrol* liefert mit Nitrosobenzol Prodd. der Oxydation und Red., von denen nur Piperonaloxim isoliert werden konnte. Nitrosobenzol reagiert auch lebhaft mit *Kautschuk*, doch konnte die Rk. nicht aufgeklärt werden. Erhalten wurde eine amorphe Verb. $\text{C}_{55}\text{H}_{51}\text{O}_2\text{N}_6$ (?), die bei ca. 140° erweicht und sich bei 150° zersetzt. (Gazz. chim. ital. 51. II. 129 bis 144. August [Juni] 1921. Florenz, Ist. di studi superiori.)

POSNER.

Eugen Grandmougin, *Über das Diphenylsulfon (Sulfobenzid)*. Dieser Körper bildet sich als Nebenprod. bei der Sulfurierung von Bzl., speziell dann, wenn man rauchende Säure anwendet. Nitriert man Sulfobenzid, so erhält man ein *Dinitro-*

prod. vom F. 201°, welches sich zu einem *Diaminokörper* reduzieren läßt (F. 168°), dessen Konst. durch Überführung in das entsprechende Diphenol (F. 187°) nachgewiesen wurde. Dieses Diphenol wurde schon von HEFELMANN (Journ. f. prakt. Ch. 1. 1591. [1885]) dargestellt und hatte F. 179°. Es erweist sich auch identisch mit dem Körper, den M. TASSINARI (Gazz. chim. ital. 19. 345) erhielt, als er ein Dioxithiobenzol oxydierte, welches er aus einem Oxybromthiobenzol erhalten hatte, das durch Einw. von Chlorschwefel auf p-Bromphenol entstanden war. Da die Dioxypodd. mit den Stellungen 2,2' und 4,4' bekannt sind und bei 165°, bezw. 239° schm., so müssen die OH-Gruppen in dem neuen Körper *Dioxydiphenylsulfon*, F. 187°, in der Stellung 3,3' stehen. Diese Konst. war schon sehr wahrscheinlich, da das *Dinitrodiphenylsulfon*, F. 201°, auch durch Einw. von rauchender H₂SO₄ auf Nitrobenzol erhalten werden kann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 79). Das 3,3'-*Diaminodiphenylsulfon* läßt sich mit Naphtholen und Naphtholsulfosäuren kuppeln. Die dabei erhaltenen Farbstoffe sind den entsprechenden Anilinfarben an Nuance sehr ähnlich, während bei den Farbstoffen, welche sich vom 4,4'-*Diaminodiphenylsulfon* ableiten, ein bedeutenderer Einfluß der SO₂-Gruppe auf die Farbnuance besteht. Es ist die Färbkraft der 4,4'-*Diaminodiphenylsulfonderiv.* bedeutend geringer, als die der entsprechenden 4,4'-*Diamidothioanilin-* oder Benzidinfarbstoffe. Man sieht daraus, daß für den Farbstoffcharakter in erster Linie die Gruppierung der Atomgruppen im Molekül maßgebend ist. Es folgt eine Zusammenstellung der FF. der Präparate aus der 3,3'-Reihe einerseits und aus der 4,4'-Reihe andererseits:

	3,3'	4,4'
Dinitrodiphenylsulfon	201°	282°
Diamidodiphenylsulfon	168	174
Diacetyldiamidodiphenylsulfon	211	280
Dioxydiphenylsulfon	186—187	239
Dichlordiphenylsulfon	108	147
Dibromdiphenylsulfon	119	172
Dijoddiphenylsulfon	158	197

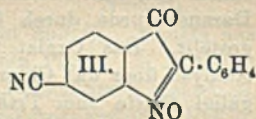
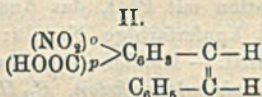
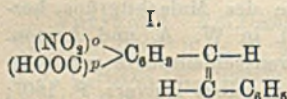
(C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 168—71. 16/1.*)

MARK.

Eugen Grandmougin, *Über einige neue Derivate des Sulfobenzids (Diphenylsulfons)*. Es werden die Methoden zur Darst. der früher (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 168; vorst. Ref.) beschriebenen Körper näher besprochen. Die 4,4'-substituierten Derivv. erhält man am besten durch Einw. von rauchender H₂SO₄ auf die entsprechenden Benzolderivv., z. B. 4,4'-*Dioxydsulfobenzid* aus Phenol usw. Die 3,3'-NO₂-Substitutionsprodd. bekommt man auf dieselbe Weise und durch Nitrieren von Sulfobenzid selbst. Aus dem Dinitroprod. sind die anderen 3,3'-Substitutionsprodd. nach bekannten Methoden darstellbar. 3,3'-*Dichlorsulfobenzid* bildet gelbe Krystalle, F. 108° und sd. unzersetzt bei 8 mm Druck; 3,3'-*Dijodsulfobenzid*: gelbe Krystalle aus A., F. 158°. Zur Darst. des 4,4'-*Dinitrosulfobenzids* muß man einen Umweg wählen: man erhält es durch Oxydation des *p,p'*-*Dinitrodiphenylsulfides*, welches man aus Na₂S und p-Chlornitrobenzol bekommt. In der gleichen Weise kommt man zum 2,2'-*Dinitrosulfobenzid*, wenn man vom o-Chlornitrobenzol ausgeht; Oxydation mit Bichromat in der Kälte ergibt das 2,2'-*Dinitrosulfobenzid*; weiße Krystalle aus Eg. F. 189°. Auch unsymmetrisch substituierte Derivv. des Sulfobenzides wurden untersucht. So das *o,p*-*Dinitrophenyl-β-naphthylsulfon* durch Kondensation des 1,2,4-Chlordinitrobenzols mit β-Naphthalinsulfosäure mit Hilfe von alkoh. NH₃ in der Hitze. Blaßgelbe Krystalle aus Eg., F. 228°, swl. in A. Das technische Interesse aller dieser Körper zur Darst. von Farbstoffen ist wegen ihrer schweren Zugänglichkeit gering. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 393—95. 6/2.* [30/1.*])

MARK.

B. Stoermer und H. Oehlert, *Zur Kenntnis der stereoisomeren Stilbenderivate.*
 Die Gewinnung der labilen Stilbenderivv. aus den stabilen Verb. durch ultra-
 violettes Licht begegnet im Gegensatz zu dem Verh. der ungesätt. Säuren oft er-
 heblichen Widerständen. In vielen Fällen wurden nur geringe Ausbeuten an Allo-
 verb. erhalten, und *o-Nitro-p-amino-* sowie *p-Nitro-o-aminostilben* waren gar nicht
 umwandelbar. In manchen Fällen konnten die sehr leicht veränderlichen allo-
 Aminoderivv. durch alkal. Red. der allo-Nitroverb. erhalten werden. Das allo-
p-Aminostilben ist so labil, daß es sich schon bei der Überführung in das Chlor-
 hydrat umwandelt. Dagegen konnten unter besonderen Vorsichtsmaßregeln sein
 Acetyl- und Benzoylderiv. erhalten werden. Die FF. der labilen Formen lagen in
 allen Fällen tiefer als die der stabilen; die Unterschiede, auch der Löslichkeit,
 waren zum Teil beträchtlich. Den stabilen Formen dürfte die Konfiguration z. B.
 I., den labilen die andere, z. B. II. zukommen Öfters wurde Farbverschieden-
 heit der stereoisomeren Stilbenderivv. beobachtet; meist sind die labilen Formen
 tiefer gefärbt als die stabilen, bei der *o-Nitrostilbencarbonsäure* wurde jedoch das
 Gegenteil beobachtet. Ein eigenartiger Fall von Farbendimorphismus oder
 -trimorphismus ergab sich beim hellgelben stabilen *o,p-Dinitrostilben*. Dasselbe
 geht bei der Behandlung mit Phenylhydrazin teilweise in eine rote Form vom
 gleichen F. über, und beide Formen werden bei Sonnenbestrahlung braun, ohne
 den F. zu verändern. *allo-Dinitrostilben* geht mit Schwefelammonium in *stabiles*
o-Nitro-p-aminostilben über. *o-Nitro-p-cyanstilben* liefert bei der Belichtung kleine
 Mengen eines orangeroten Prod., das sich aber als *Cyanphenylisatogen* (III.) erwies,
 also durch intramolekulare Oxydation entstanden war.



Versuche. *o,p-Dinitrostilben*, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. *Stabile Form*, hell-
 gelb, F. 140°, Löslichkeit in Bzl. 3,7% bei 20°, liefert bei Bestrahlung (Hg-Lampe)
 ca. 20% *allo-o,p-Dinitrostilben*, citronengelbe Krystalle, F. 127°, Löslichkeit in Bzl.
 11,79% bei 20°. — *o-Amino-p-nitrostilben*, aus der Dinitroverb. mit SnCl_2 in Eg.,
 F. 142,5°. — *o-Nitro-p-aminostilben*, aus der Dinitroverb. mit Schwefelammonium,
 F. 110°. Beide vorstehenden Verb. und ihre Acetylverb. ließen sich nicht in
 allo-Formen umlagern, noch ließen sich letztere durch Red. der allo-Dinitroverb.
 erhalten. Auch mit Br liefert die allo-Dinitroverb. nur das stabile Dibromid. —
p-Nitrostilben, gelbe Nadeln, F. 155°, lieferte bei der Bestrahlung 3% *allo-p-Nitro-*
stilben, bräunlichgelbe, quadratische Krystalle, F. 65°, sl. in Bzl., Chlf., A., Ä., Eg.
 — *p-Aminostilben*, aus der Nitroverb. mit FeSO_4 u. NH_3 , Krystalle aus A., F. 151°. —
allo-p-Aminostilben, analog aus der allo-Nitroverb., gelbrotes Öl, sl. in den
 meisten Lösungsm. — *Acetyl-p-aminostilben*, farblose Krystalle, F. 225°. — *allo-*
Acetyl-p-aminostilben, aus der allo-Base mit Pyridin und Essigsäureanhydrid, gelbe
 Krystalle aus A., F. 134°, ll. in den meisten Lösungsm., zwl. in Ä., unl. in W.,
 geht am Tageslicht leicht in die stabile Form über. — *Benzoyl-p-aminostilben*, farb-
 lose Krystalle aus Bzl, F. 244–245°. Löslichkeit in Bzl. 0,11% bei 26°. — *allo-*
Benzoyl-p-aminostilben, gelbe Nadelbüschel, F. 154°, Löslichkeit in Bzl. 0,75% bei
 26°. — *o-Nitro-p-cyanstilben*, $(\text{NC})(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus *o-Nitro-p-tolu-*
nitril und Benzaldehyd, F. 170°, lieferte bei der Bestrahlung *Cyanphenylisatogen*,
 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$ (III.), orangerote Krystalle aus Eg. und A., F. 224°; ein allo-Nitrocyan-
 stilben konnte nicht erhalten werden. — *o-Nitrostilben-p-carbonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{COOH}$,
 aus dem Nitrocyanstilben mit alkoh. NaOH, tiefgelbe Nadeln
 aus A., F. 233°, liefert bei der Bestrahlung *allo-o-Nitrostilben-p-carbonsäure*, hell-

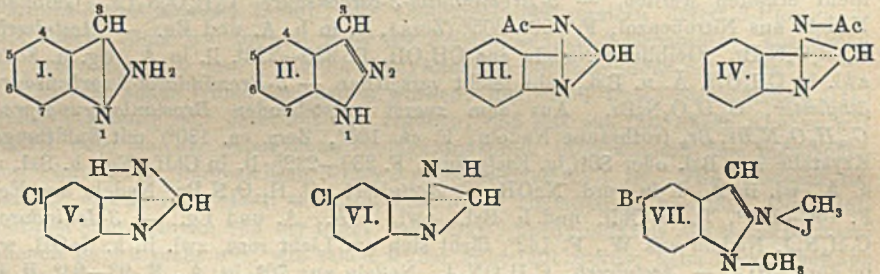
gelbe Krystallbüschel aus A., F. 158°. — *Stabiler Methylester*, Nadeln, F. 122°, *allo-Methylester*, anscheinend rechteckige Krystalle, F. 91°. — *Stabiler Äthylester*, Nadeln, F. 124—125°. — *allo-Äthylester* wurde nur als Öl erhalten. — *o-Aminostilben-p-carbonsäuremethylester*, $C_{16}H_{15}O_2N$. Aus dem Nitroester mit $FeSO_4$ und NH_3 , citronengelbe Nadeln aus A., F. 130°, l. in Ä., Bzl. und h. A., wl. in Säuren, die Lsg. in Ä. fluoresciert blau. — *allo-o-Aminostilben-p-carbonsäuremethylester*, analog aus dem allo-Nitroester, dunkelgelbe bis hellbraune Nadelbüschel, F. 95°, Löslichkeit und Fluorescenz wie bei der stabilen Form. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1232—43. 3/5. [14/3.] Rostock, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

B. R. Benschaw und Nellie M. Naylor, *Farbstoffe, welche den Furanring enthalten*. Nach kurzer historischer Übersicht schildern Vff. ihre Verss. zur Darst. solcher Farbstoffe. Schon O. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 1626. [1877]) hatte nach der Entdeckung des Malachitgrüns Furfurol mit Dimethylanilin zu kondensieren versucht. Er fand dabei, daß die Leukobase der entsprechenden Verb., das *Tetramethyldiaminodiphenylfurylmethan*, gelb gefärbt ist. Die Verss. der Vff. zeigen, daß diese Verb. eine Absorptionsbande im sichtbaren Teil des Spektrums hat. Die dem Malachitgrün entsprechenden Verb.: das Zinkdoppelsalz und das Oxalat, sind tiefer gefärbt, als das Malachitgrün selbst. Es wurden außerdem noch andere Furananalogo der Farbstoffe hergestellt, so das dem Alizarin gelb A entsprechende *Trihydroxyphenylfurylketon*; es bildet graue, braune und gelbe Metalllacke. Verss., auch ein Furanaloges des Anthragallols herzustellen, schlugen fehl. — *Tetramethyldiaminodiphenylfurylmethan*, $C_{21}H_{29}N_3$, wurde durch Kondensation von Furfurol mit Dimethylanilin erhalten; Kondensationsmittel war $ZnCl_2$. Daraus wurde durch Oxydation mit PbO_2 das Analogo des Malachitgrüns hergestellt. Das Oxalat bildet kupferfarbige Nadeln; wl. in W., A. und Aceton. Analyse über das Chloroplatinat. — Kondensation von Brenzschleimsäure mit Pyrogallol führte zum *Trihydroxyphenylfurylketon*, $C_{12}H_9O_4$: gelbes Pulver; F. 160°; l. in A. und Aceton. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 862—64. April. [21/1.] New York.) MARK.

K. v. Auwers und H. Lange, *Über halogenierte Indazole und Raumisomerie bei freien Indazolen*. Für die Zwecke dieser Arbeit war es zunächst notwendig, die meist unbekannte Konst. der bisher dargestellten Halogenindazole zu ermitteln und den Verlauf der Halogenierung von Indazolen zu untersuchen. *Dichlorindazol* vom F. 240° und *Dibromindazol* vom F. 243—244° wurden als 3,5-Derivv. (vgl. I.) erwiesen. Die allgemeinen Ergebnisse der Unters. sind folgende: 1. Die beiden Ringe des *Indazols* werden ungefähr gleich leicht halogeniert, u. zwar in 3- u. 5-Stellung (I.). Man erhält daher durch direkte Halogenierung vorzugsweise die 3,5-*Diderivv.*, während die Darst. der Monoderivv. auf diesem Wege nicht gelingt. — 2. 3-*Monohalogenindazole* entstehen aus Indazolsilber mit Cl, Br und J. — 3. 5-*Monohalogenindazole* erhält man aus 2-Acetylundazol mit Cl und Br. Der Säurerest verhindert also die Halogenierung in 3-Stellung. — 4. CH_3 -Gruppen an einem der beiden N-Atome (I. und II.) erleichtern die Halogenierung und ziehen das Halogen in ihre Nähe. — 2-*Methylandazol* liefert daher ein 3-*Monobromderivv.*, 1-*Methylandazol* liefert schließlich ein 3,5,7-*Tribromindazol*, während das Indazol selbst nur 2 Br aufnimmt. — 5. Der chemische Charakter des Indazols wird durch Eintritt eines Halogens in den Benzolring wenig verändert. — 6. Eintritt von Halogen in den Pyrazolring schwächt den basischen Charakter; die 3-Halogenderivv. sind ausgesprochen sauer. — 7. Die 3,5-*Diderivv.* sind sehr schwache Basen, scheinen aber auch schwächer sauer zu sein als die 3-Monoderivv., was aber möglicherweise mit den Löslichkeitsverhältnissen der Na-Salze zusammenhängt.

Es ist früher (v. AUWERS und SCHWEGLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1211; C. 1920. III. 350) gezeigt worden, daß die 2-*Acylderivv. des Indazols* in zwei raum-

isomeren Formen auftreten, die durch die Formeln III. und IV. dargestellt werden. Diese Isomerie wird, wie jetzt bei den Acetylderiv. des 5-Brom- u. 5-Jodindazols bestätigt wurde, durch Substitution im Benzolkern nicht beeinflusst; nur die Beständigkeit der labilen Verbb. wechselt mit Art und Stellung der Substituenten. Dagegen machen beliebige Substituenten in 3-Stellung die Existenz labiler 2-Acetyl-deriv. unmöglich. Die Ursache hierfür und die Konfiguration der stereoisomeren Verbb. ließ sich noch nicht bestimmen. Bei der Verseifung der stereoisomeren Formen von 2-Acetyl-5-chlor- (und -5-brom-)indazol wurden je zwei verschiedene 5-Chlor- und 5-Bromindazole erhalten, die ebenfalls als raumisomere Formen im Sinne der Formeln V. u. VI. gedeutet werden müssen. Von 5-Chlorindazol konnte die labile Form, die an sich ziemlich beständig ist, später infolge von Keimwrkg. nicht wieder erhalten werden. Ähnliche Beobachtungen wurden beim 5-Bromindazol gemacht.



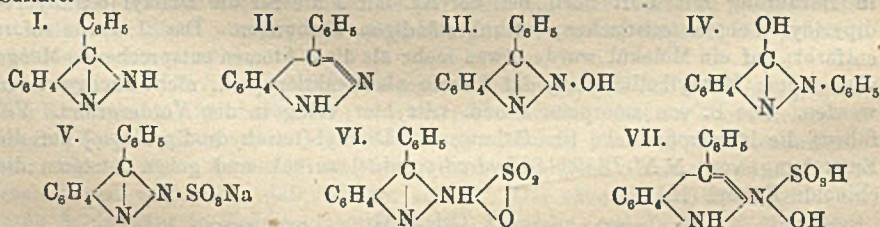
Versuche. 3,5-Dichlorindazol, $C_7H_4N_2Cl_2$, aus Indazol und Cl_2 , Nadeln aus Xylol, F. 240°, ll. in A. und Ä., swl. in k. NaOH, gibt kein Pikrat. — 2-Acetylverb., $C_9H_8ON_2Cl_2$, Nadeln aus CH_3OH , F. 122—123°, beim Reiben stark elektrisch, riecht auffallend. — 3-Chlorindazol. Aus o-Hydrazinbenzoesäureanhydrid u. $POCl_3$, F. 148°. — Acetylverb., Nadeln aus PAe., F. 67°, sehr leicht verseifbar. — 5-Chlorindazol (V. u. VI.). Labile Form, durch Verseifung der Acetylverb., Krystalle aus W., F. 119—120°. — Stabile Form, Nadeln, F. 143—144°, ll. in A., Ä., Eg. u. Bzl. Beide Formen lieferten das gleiche Pikrat, Krystalle aus W. oder Bzl., F. 194 bis 195°, ll. in A., zwl. in Ä. — Stabile Acetylverb., $C_9H_8ON_2Cl$, Krystalle aus A., Ä. oder Bzl., F. 143—144°. — 3,5-Dibromindazol, Nadeln aus Xylol, F. 243—244°. — Acetylverb., $C_9H_8ON_2Br$, Nadeln aus A., F. 132°, ll. in den meisten organischen Lösungsm. — 5-Bromindazol. Labile Form. Aus Bromindazol-3-carbonsäure durch Erhitzen, aus Nitroso-p-brom-o-acetoluid beim Erwärmen mit Bzl. oder aus der Acetylverb. durch Verseifung. Nadeln aus W. + A., F. 124—125°. — Stabile Form, F. 132—133°. Beide Formen lieferten das gleiche Pikrat, gelbe Warzen (Nadeln), F. 195—196°. — Chlorhydrat, amorphes Pulver aus Ä., F. ca. 167—170°. — 2-Acetyl-5-bromindazol, $C_9H_8ON_2Br$. Stabile Form. Aus 5-Bromindazol mit sd. Essigsäureanhydrid oder aus 2-Acetyllindazol und Br in Eg. Nadeln aus A. oder CH_3OH , F. 143—144°, ll. in h. A. und Ä. — Labile Form. Aus Bromindazolsilber und Acetylchlorid oder Bromindazol in Pyridin und Acetylchlorid unter Kühlung. Nadelchen oder Blättchen aus Ä., F. 137—138°, ll. in Bzl. und Eg., zwl. in A. u. Ä. — [Nitroso-p-brom-o-acetoluid, $(CH_3)_2(Br)C_6H_3(N[NO]CO \cdot CH_3)$]. Aus Bromacetoluid in Eg. und N_2O_5 -Gas, gelbliche Schuppeben aus CH_3OH + W., F. 68—69°, ll. in den meisten Lösungsm. — 3-Bromindazol, $C_7H_5N_2Br$, Nadeln, F. 141—142°, ll. in verd. Laugen, swl. in konz. Säuren. — Acetylverb., $C_9H_8ON_2Br$, Nadeln aus A., F. 83—84°, ll. in Ä., Eg., Bzl., wl. in A., sehr leicht verseifbar. — 1-Methyl-5-bromindazol, $C_8H_7N_2Br$, Tafeln oder Blättchen aus Lg., F. 111—112°, ll. in A., Bzl., Eg. und konz. HCl, wl. in Ä. — 3,5-Dibromindazol liefert mit CH_3J bei 100°

unter partieller Red. das *5-Brom-1-methylindazol-2-jodmethylat* (VII.), bräunlichgelbe Blättchen aus A., F. 221°, das beim Erhitzen vorstehendes 1-Methyl-5-bromindazol liefert. — *1-Methyl-3,5-dibromindazol*, Nadeln aus A. oder Lg., F. 105—107°, ll. in Bzl., swl. in k. konz. HCl. — *1-Methyl-3,5,7-tribromindazol*, $C_8H_5N_3Br_3$, Nadeln aus A., F. 168—168,5°, ll. in Bzl., unl. in konz. HCl. — *2-Methyl-3-bromindazol*, $C_8H_7N_3Br$, Nadeln oder Blättchen aus verd. A., F. 82—83°, wl. in W. u. konz. HCl, ll. in den meisten Lösungsmm. — *2-Methyl-5-bromindazol*, $C_8H_7N_3Br$. Aus 5-Bromindazol durch Methylierung, Nadeln aus Lg., F. 97—97,5°, ll. in A., Eg., Bzl. und 2-n. HCl, zwl. in Ä. Liefert mit Br *2-Methyl-3,5-dibromindazol*, $C_8H_5N_3Br_2$, Blättchen aus A., F. 133—134°, ll. in Bzl., Eg. und konz. HCl. — *3-Brom-5-methylindazol*, $C_8H_7N_3Br$, Nadeln aus Lg., F. 158—159°, ll. in organischen Lösungsmm. und 2-n. Alkali, wl. in konz. HCl. — *2-Acetylindazol-3-carbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{13}O_3N_3$, F. 89,5—90,5°, ll. in den meisten organischen Lösungsmm. Eine labile Form konnte nicht erhalten werden. — *5-Bromindazol-3-carbonsäure*, $C_8H_5O_3N_3Br$. Gelbliche Nadeln aus Nitrobenzol, F. 303—305° (Zers.), ll. in h. A. und Eg. — *Acetylverb.*, $C_{10}H_9O_3N_3Br$. Gelbliche Nadeln aus CH_3OH , F. 220—223°, ll. in A., Eg. u. Soda, zwl. in CH_3OH , Ä. u. Bzl., sehr leicht verseifbar. — *5-Bromindazol-3-carbonsäureäthylester*, $C_{10}H_9O_3N_3Br$. Aus dem zuerst entstehenden *Bromanlagerungsprod.* $C_{10}H_9O_2N_3Br_2$ (rotbraune Nadeln, F. ca. 105°, Zers. ca. 130°) mit Sulfitlauge. Krystalle aus Bzl. oder 80%ig. Essigsäure, F. 230—232°, ll. in Chlf., Eg., h. Bzl. u. h. A., wl. in Ä., l. in verd. NaOH. — *Acetylverb.*, $C_{12}H_{11}O_3N_3Br$, Nadeln aus Eg., F. 166—167°, ll. in Chlf. und h. Bzl., zwl. in Ä., A. und Eg. — *3-Jodindazol*, $C_7H_5N_3J$, Nadeln aus W., F. 142°, färbt sich am Licht rosa, zwl. in k. NaOH, wl. in konz. HCl. — *Acetylverb.*, $C_9H_7ON_3J$. Nadeln aus 70%ig. A., F. 93—94°, ll. in A., Ä., Bzl., zwl. in CH_3OH . — *5-Aminoindazol*, $C_7H_7N_3$, aus 5-Nitroindazol mit $FeSO_4$ und NH_3 , Nadeln aus W., F. 170—172° (Rotfärbung, vorher Bräunung und Erweichen), färbt sich an der Luft rot. Liefert über die Diazoniumverb. *5-Jodindazol*, $C_7H_5N_3J$, Blättchen aus W., F. 157—159°, ll. in A., Eg. und konz. HCl, zwl. in Ä. u. 2-n. HCl. — *Acetylverb.*, $C_9H_7ON_3J$. *Stabile Form*, mit Essigsäureanhydrid, derbe Krystalle aus A., F. 144—145°, ll. in Ä. u. Eg. — *Labile Form*, mit Acetylchlorid und Pyridin, F. 120°, wurde nicht ganz rein erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1139—73. 13/5. [2/3.] Marburg, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. v. Auwers und K. Hüttenes, *Über 3-Phenylindazol und 2-Oxy-3-phenylindazol*. Die kürzlich mitgeteilte Auffindung stereoisomerer 2-Acylderivv. von Indazolen legte die Frage nahe, ob auch die Indazole selbst in räumlich verschiedenen Formen auftreten können. Es wurden daher die beiden Modifikationen des *3-Phenylindazols* (AUWERS und SONDHEIMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1255; C. 96 II. 34) genauer untersucht. Es ergab sich, daß man es hier nicht wie bei den Acylverb. mit einer ausgesprochen stabilen und einer ausgesprochen labilen Modifikation zu tun hat, sondern daß es für jedes der beiden Phenylindazole ein oder — für die niedriger schm. Modifikation — mehrere Temp.-Bereiche gibt, in denen es beständiger ist als das andere. Da auch beim Aufbewahren keine Umwandlung eintritt, darf Stereoisomerie als ausgeschlossen gelten. Da nach dem Verb. der beiden Substanzen auch Polymorphie nicht anzunehmen ist, muß man schließen, daß beide Phenylindazole im Sinne der Formeln I. und II. strukturisomer, ihre Schmelzen und Lsgg. aber wechselnde Gleichgewichte der beiden Desmotropen sind. Beim Umkrystallisieren aus Lg. vom Kp. 90—100° erhält man, besonders durch Impfen, regelmäßig die Modifikation vom F. 108°, die beim Schmelzen oder längerem Erhitzen auf 103° in die Form vom F. 115—116° übergeht. Die umgekehrte Umwandlung erfolgt beim Destillieren und beim Kochen mit einem genügend hochsd. Lösungsm., z. B. Lg. vom Kp. 120—130°. Beide Formen liefern dasselbe Chlorhydrat und dasselbe Acetylderiv., dagegen scheinen bei der Darst.

der Pikrate immer Gemische zu entstehen, die beim Umkrystallisieren einem gemeinsamen Gleichgewicht zustreben. Ähnlich wie bei der Alkylierung des Indazols (AUWERS u. SCHAICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1738; C. 1921. III. 1240) entstehen aus dem 3-Phenylindazol je nach den Bedingungen und je nach der Natur des Halogenalkyls 1- oder 2-Derivv. oder Gemische beider, doch ist hier die Neigung zur B. der 1-Verbb. stärker als bei der Stammsubstanz. Wie bei den Alkylderivv. des Indazols sind auch hier die Pikrate der 2-Reihe schwerer l. in Ä. und schm. höher, als die der 1-Reihe, ferner sind die 2-Alkylderivv. stets die stärkeren Basen, dagegen sind die *Pikrate der 1-Alkyl-3-phenylindazole* im Gegensatz zu allen übrigen bisher dargestellten nicht gelb, sondern intensiv rot, wahrscheinlich infolge lockerer Bindung der Pikrinsäure unter dem Einfluß der Raumerfüllung des benachbarten C_6H_5 . Die 1-Alkylderivv. des 3-Phenylindazols sind mit überhitztem Dampf flüchtig, die 2-Derivv. nur spurenweise. 1- u. 2-Methylphenylindazol geben mit CH_3J das gleiche 1,2-Dimethyl-3-phenylindazoliumjodid, das beim Erhitzen 1-Methyl-3-phenylindazol liefert. Mit Chlorameisensäureestern liefert 3-Phenylindazol ebenso leicht wie Indazol *Ester der 3-Phenylindazol-2-carbonsäure*, aus denen bei hoher Temp. 1- und 2-Alkyl-3-phenylindazole nebeneinander entstehen.

Es war schon früher beobachtet worden, daß das 2-Oxy-3-phenylindazol (III.) wenig beständig ist. Jetzt hat sich ergeben, daß das aus ihm durch Kochen mit NaOH oder Na_2CO_3 entstehende Umlagerungsprod. identisch mit dem inzwischen von FREUNDLER dargestellten 3-Oxy-2-phenylindazol (IV.) ist. Von Interesse ist, daß in diesem Fall Alkali eine BECKMANNsche Umlagerung bewirkt. Die sulfithaltigen Mutterlaugen von der Darst. des 2-Oxy-3-phenylindazols aus o-Aminobenzophenon liefern nicht nur, wie schon früher mitgeteilt wurde, beim Stehen geringe Mengen von 3-Phenylindazol, sondern unter bestimmten Bedingungen das *Na-Salz der 3-Phenylindazol-2-sulfosäure* (V.). Dasselbe gibt mit konz. HCl nicht die freie Sulfosäure, sondern ein Sulfoxyd (VI), das in W. und Laugen unl. ist, aber in alkoh. Lsg. sauer reagiert, und dann vielleicht der Formel VII. entspricht, mit Alkali aber als Sulfoxyd wieder ausgefällt wird. Letzteres entsteht auch aus 3-Phenylindazol oder dessen Ag-Salz mit Chlorsulfonsäureester. Im Gegensatz dazu gibt das Na-Salz der 3-Methylindazol-2-sulfosäure mit HCl glatt die freie Sulfosäure, die beim Erhitzen in schwefelzsaures 3-Methylindazol übergeht. 3-Methylindazol u. Indazol selbst geben auch mit Chlorsulfonsäureester nur die betreffenden Sulfate.



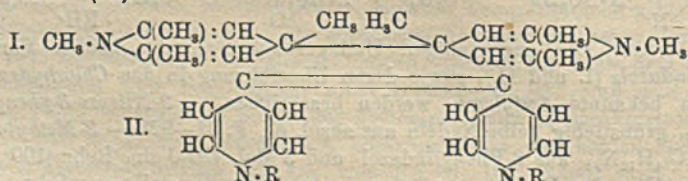
Versuche. Die gegenseitigen Umlagerungsverss. der beiden Formen des 3-Phenylindazols (I. und II.), sowie deren Überführung in das *Chlorhydrat* und in die schon bekannte *Acetylverb.* werden beschrieben. — 2-Nitroso-3-phenylindazol, $C_{13}H_9ON$, grünstichig gelbe Nadeln aus absol. A., F. 91—92°. — 2-Methyl-3-phenylindazol, $C_{14}H_{13}N_2$, aus 3-Phenylindazol und 3 Mol. CH_3J im Rohr (100°, 7 Stdn.) Reinigung über das Pikrat, anscheinend monokline Krystalle aus PAe, F. 47 bis 49°, Kp., 210—213°, ll. in den üblichen organischen Lösungsmm. — *Pikrat*, hellgelbe Nadeln aus A., Körner aus Bzl., F. 186—187°, zwl. in A. und Bzl., wl. in Ä. — 1-Methyl-3-phenylindazol, $C_{14}H_{13}N_2$, aus 3-Phenylindazol in CH_3OH mit $1/2 Na$ und 1 Mol. CH_3J am Rückflußkühler mit Hg-Verschluß (2 Stdn.). Reinigung

durch Dampfdest, rhombische Krystalle aus PAc., F. 78,5–80°, Kp.₁₂ ca. 207°. — *Pikrat*, C₂₀H₁₅O₇N₅, rotes, erstarrendes Öl, sll., F. ca. 91–95°. — *1,2-Dimethyl-3-phenylindazoliumjodid*, C₁₅H₁₅N₃J, aus beiden vorstehenden Verb. mit 3 Mol. CH₃J im Rohr (100°, 12 Stdn.). Krystalle aus absol. A., F. 189–190°. — *2-Äthyl-3-phenylindazol*, C₁₅H₁₄N₂. Reinigung über das Pikrat, gelbes Öl, Kp.₁₀ 193–195°. — *Pikrat*, gelbe Nadeln aus Lg. oder Bzl., Rosetten aus A., F. 160–162°. — *1-Äthyl-3-phenylindazol*, wurde nicht rein dargestellt. — *Pikrat*, tiefrot, sehr zersetzlich. — *2-Allyl-3-phenylindazol*, aus Phenylindazol und Allylbromid bei 100°. — *Pikrat*, gelbe Krystalle aus A., F. 138–140°. — *1-Allyl-3-phenylindazol*, C₁₆H₁₄N₂, aus dem Ag-Salz und Allyljodid in Ä. bei 50°, gelbes Öl, Kp.₁₂ ca. 215–216°. — *Pikrat*, rot, zersetzlich.

3-Phenylindazol-2-carbonsäuremethylester, C₁₅H₁₃O₂N₂, Nadeln aus CH₂OH, F. 112 bis 113°, ll. in A. und Eg., zwl. in CH₃OH, wl. in Bzl. — *Äthylester*, C₁₇H₁₅O₂N₂, Nadelrosetten, F. 83–84°, Löslichkeit wie beim Methylester. — *3-Oxy-2-phenylindazol* (IV.), Krystalle aus Ag, Eg. oder Bzl., F. ca. 212°, liefert bei der Oxydation mit CrO₃ in Eg. Azobenzol-o-carbonsäure. — *Methyläther*, C₁₄H₁₂ON₂, blau fluoreszierende Blättchen oder Tafeln aus Lg. oder Ä., F. 95–96°, ll. in A., Eg., Bgl. — *Acetylverb.*, durch Erhitzen mit Acetylchlorid, Krystalle aus Lg., F. 90 bis 91°. — *Benzoylverb.*, C₂₀H₁₄O₂N₂, Nadeln aus A., F. 180–181°, ll. in Eg., zwl. in A., wl. in Ä. und Bzl. — *Na-Salz der 3-Phenylindazol-2-sulfosäure* (V.). Blättchen. — *Ba-Salz*, C₂₆H₁₆O₆N₂S₂Ba, Krystalle aus W. — *3-Phenylindazol-2-sulfoxoxyd*, C₁₅H₁₀O₃N₂S (VI.), entsteht auch direkt aus Phenylindazol mit 2 Mol. Chlorsulfonsäureester, Nadeln aus Eg., F. 195–196°, ll. in A., wl. in Ä., swl. in Bzl. — *3-Methylindazol-2-sulfosäure*, C₈H₈O₂N₂S + 2H₂O, Nadeln aus W. + HCl, F. 102–103°, zll. in W., A. und Eg., swl. in Bzl., F. wasserfrei 185–190°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1112–38. 13/5. [2/3.] Marburg, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

H. J. Backer, *Reaktion der α-Sulfopropionsäure mit einigen aromatischen Monaminen und Diaminen*. (Vgl. Rev. trav. chim. Pays-Bas. 40. 582; C. 1922. I. 1338). Richtigstellung eines im Referat nicht enthaltenen Druckfehlers. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 40. 700. 15/11. 1921.) RICHTER.

Bruno Emmert und Otto Werb, *Über N,N'-Dimethyl-[tetrahydro-γ,γ'-dikollidyl]*. Die alkoh. Lsg. des N,N'-Dimethyl-[tetrahydro-γ,γ'-dikollidyls] (I), welches Vff. durch Behandeln von s. Kollidinjodmethylat mit Na-Amalgam erhielten, gab weder in Berührung mit Luft noch bei der Rk. mit J die für die Dialkyl-[tetrahydrodipyridyle] charakteristischen, luftunbeständigen Färbungen. Das J wurde sofort entfärbt; auf ein Molekül wurde etwas mehr als die 2 Atomen entsprechende Menge verbraucht; Methylkollidiniumjodid konnte als Reaktionsprod. nicht nachgewiesen werden. Die B. von amorphen Prodd. tritt hier völlig in den Vordergrund. Vff. führen die luftempfindliche Blaufärbung der Dialkyl-[tetrahydrodipyridyle] auf die Entstehung von N,N'-Dialkyl-[dihydrodipyridile] zurück und geben letzteren die chinoid Formel (II).



Versuche. s. *Kollidinjodmethylat*. Aus W. oder A. langgestreckte Prismen. — *Chloroplatinat*, C₁₈H₁₈N₂Cl₆Pt. Aus W. orangegelbe, flächenreiche Gebilde. — *N,N'-Dimethyl [tetrahydro-γ,γ'-dikollidyl]*, C₁₈H₂₈N₂. Alle Operationen wurden in CO₂-Atmosphäre ausgeführt. Verharzt an der Luft innerhalb 12 Stdn. vollständig,

bei längerem Liegen auch unter CO_2 . F. nach vorhergehender Dunkelfärbung 154–155°. Recht wl. in A., viel leichter in Chlf., Ä., Bzl. u. Pyridin. Die Lsgg. sind farblos, bei längerem Stehen an der Luft, schneller beim Erwärmen, werden sie gelb oder rot; die Lsg. in Pyridin wird schließlich grün oder auch violett. AgNO_3 wird sofort reduziert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1352–58. 13/5. [13/3.] Würzburg, Univ.) SONN.

K. L. Moudgill, *Bromchinaldine*. 6-Bromchinaldin wurde folgendermaßen dargestellt: Eine Mischung von 10 g *p*-Bromanilin und 13 g konz. HCl wird unter Kühlung mit 6 g *Paraldehyd* versetzt, 3 Stdn. auf 100° erwärmt, nach Zusatz von 500 g W. nochmals zur Koagulation des Aldehydharzes erhitzt, die Fl. alkal. gemacht, mit Dampf dest.; das Rohprod. wird mit Acetanhydrid behandelt und das 6-Bromchinaldin vom Acetanilid durch Extraktion mit Chlf. getrennt. — Das *Jodmethylat* krystallisiert aus A. in grünlichgelben Nadeln vom F. 237° unter Zers. *Jodäthylat* F. 218°. — Bei der Kondensation von *m*-Bromanilin mit Paraldehyd konnte nur eines der beiden möglichen Isomeren gefaßt werden. Es krystallisiert aus PAe. in Blättchen vom F. 77°. Es wurden dargestellt: das *Jodäthylat*, F. 217°, das *Nitrat*, F. 102°, die *Doppelsalze* mit ZnCl_2 in W. l. Nadeln vom F. 268°, mit SnCl_4 , Blättchen unl. in W., und mit HgCl_2 , in W. l. Nadeln vom F. 245°, schließlich das *Pikrat*, aus Aceton gelbe Blättchen vom F. 207°, unl. in A. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2257–58. Oktober. [6/4.] 1921. Trivandrum [Indien], The Maharaja's College.) OHLE.

J. B. Johnson und Roger Adams, *2-Phenylchinolin-4-carbon-6-arsinsäure*. Diese Arsinsäure wird durch Kondensation von *Arsanilsäure*, *Benzaldehyd* und *Brenztraubensäure* dargestellt. Ein Phenyl-diketopyrrolidinderiv. entsteht dabei nicht. Aus A. gelbes Pulver vom F. 186–87° unter Zers. Die Säure bildet ein neutrales Dinatriumsalz und ein schwach alkal. Trinatriumsalz. Sie gibt schwer l. Cu-, Ag-, Pb-, Hg-, Cd-, Co- und Fe-Salze. — Beim Erhitzen in Äthylbenzoat spaltet sie CO_2 ab. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2255–57. Oktober [28/11.] 1921. Urbana [Illinois], Univ.) OHLE.

Walter Theodor Karl Braunnholtz, *Reaktionen der Phosphazine*. (Vgl. STAUDINGER und BRAUNHOLTZ, Helv. chim. Acta 4. 897; C. 1922. I. 1372.) Es wurde versucht, durch N-Abspaltung aus Phosphazinen (STAUDINGER und MEYER, Helv. chim. Acta 2. 619; C. 1920. I. 651) zu einigen sonst schwer herstellbaren Ketenen zu gelangen, die Rk. trat aber entweder gar nicht ein oder führte zu weitgehender Zers. Bei der Einw. von SO_2 auf einige Phosphazine war es möglich, ein primäres Additionsprod. zu isolieren.

Versuche. *Triphenylphosphinbenzophenonazin*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}:\text{N}:\text{N}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, gelbliche Krystalle, F. 173° unter Zers.; reagiert nicht mit CO_2 . Mit der äquimolekularen Menge *Phenyl-i-cyanat* entwickelt sich rasch eine rote Färbung (anscheinend von einer unbeständigen Additionsverb. herrührend), die bald durch ein dunkles Rotbraun ersetzt wird, ohne daß N-Entw. auftritt. Der zähe braune Rückstand wird durch Ä. getrennt in *Triphenylphosphinoxyd*, Krystalle, unl. in Ä., F. 153–154°, Ausbeute 70%, und eine bräunlich gelbe, amorphe Masse, die nicht krystallisiert darzustellen war und aus Ä. + A. als blaß rötlichgelbes Pulver, F. 170–175° unter vorherigem Dunkeln, erhalten wurde. Analyse und Mol.-Gew. deuten auf ein Polymeres der Formel $(\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3)_x = (\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}:\text{N}:\text{N}:\text{C}[\text{C}_6\text{H}_5]_2)_x$. Beim Erhitzen über den F. tritt Zers. unter Abspaltung von Phenylcarbylammin ein. — Analog der vorigen verläuft die Rk. des Phosphazins mit *Phenyl-i-thiocyanat*. Es entsteht eine vorübergehende bläulichgrüne Farbe, und in 80% Ausbeute läßt sich *Triphenylphosphinsulfid*, F. 156–158°, isolieren. Dieses entstand auch in 80–85% Ausbeute bei der Einw. von CS_2 auf das Phosphazin. Daneben wurde eine braune, amorphe Masse erhalten, die mehrmals aus Ä. mit A. gefällt schließlich gelb wurde

und unter vorherigem Dunkeln bei 150—156° (Zers.) schmolz. Die Analyse ergab die Zus. $C_{37}H_{20}N_4 = (C_6H_5)_2C:N:N:C:N:N:C(C_6H_5)_2$. Mit konz. HCl wird das Carbodiimidderiv. in Benzophenon und Hydrazin gespalten. — Verb. $C_{81}H_{45}N_8P, SO_2$. Aus dem Phosphazin mit SO_2 in der Kälte. Gelbe Masse, verliert leicht SO_2 unter Rückbildung des Phosphazins. — Warme SO_2 macht aus dem Phosphazin Stickstoff frei, und aus den Reaktionsprodd. kann Triphenylphosphinoxyd und -sulfid, Schwefel und Benzophenon isoliert werden, die beiden letzteren wahrscheinlich als Zers.-Prodd. des intermediär gebildeten $(C_6H_5)_2CSO$. — Mit Thionylanilin erwärmt, spaltete das Phosphazin Stickstoff ab unter B. von Triphenylphosphinoxyd und -sulfid. Daneben wurde wenig einer farblosen festen Masse und ein gelblichgrünes Öl erhalten. Estere war l. in Ä. und h. A., F. 168—170°, Zers. oberhalb des F. unter B. von Tetraphenyläthylen. Das Öl löste sich in Ä., A. und Eg., unl. in PAe. und HCl, zers. sich bei der Dest. im Vakuum unter B. von Benzophenon und Phenylcarbylamin. — Mit *Diphenylketen* setzt sich das Phosphazin um in Triphenylphosphinoxyd (66% Ausbeute) und einen orangefarbenen Rückstand, l. in den gewöhnlichen Lösungsmm. außer A. und PAe. Mit HCl gab er Benzophenon, Hydrazin und eine zähe, braune Masse, die wahrscheinlich polymeres Diphenylketen darstellte. — Mit Stickstoffperoxyd gab das Phosphazin eine farblose Substanz, F. 195—198°, unl. in A., und ein rötlichgelbes Prod., l. in A., das bei ca. 80° explodierte. — *Triphenylphosphinglyoxylesterazin*, $(C_6H_5)_3P:N:N:CH:CO_2C_2H_5$ (STAUDINGER und MEYER, Helv. chim. Acta 2. 619; C. 1920. I. 651). Aus Triphenylphosphin und Diazocessigester beim Zusammenmischen. Kleine, farblose Kristalle; F. 113—114°. Reagiert mit Phenyl-i-cyanat u. -thiocyanat sowie CS_2 und SO_2 analog dem vorigen Phosphazin. Gibt auch die Additionsverb. mit Schwefeldioxyd, $C_{22}H_{11}O_3N_2P, SO_2$. — *Triphenylphosphinmesozalsäurediäthylesterazin*, $(C_6H_5)_3P:N:N:C(CO_2C_2H_5)_2$. Aus Triphenylphosphin und Diazomalonester. Orangefarbene, sirupöse Masse. Gibt mit Phenyl-i-cyanat teerige Prodd. — *Triphenylphosphinbenzaldehydazin*, $(C_6H_5)_3P:N:N:CHC_6H_5$. Aus Triphenylphosphin mit Phenyldiazomethan in Ä. Kristalle vom F. 141—142° (Zers.). Gibt mit h. wss. A. Triphenylphosphinoxyd, Hydrazin und Benzaldazin. Wird durch feuchte Luft langsam hydrolysiert. Die Rkk. mit CS_2 , Phenyl-i-cyanat und -thiocyanat verlaufen wie bei den vorhergehenden Verb. (Journ. Chem. Soc. London 121. 300—5. Febr. 1922. [23/12. 1921.] Zürich, Techn. Hochschule.)

BEHRLE.

H. G. Derx, *Über sterische Strukturformeln von chemischen Stoffen im allgemeinen*. Vf. wendet sich gegen die von I. I. LYNST ZWICKER (Chem. Weekblad 19. 158 bis 162; C. 1922. I. 1339) vorgeschlagene räumliche Formulierung verschiedener komplizierter organischer Verb. und weist diese Verss. als noch nicht genügend experimentell begründet zurück. (Chem. Weekblad 19. 189—90. 6/5. [18/4.] Delft.)

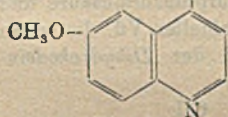
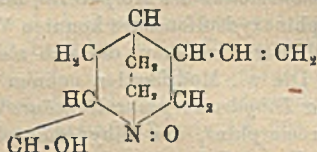
MARK.

A. Goris und P. Costy, *Das Hyoscyamin und sein Sulfat. Darstellung und Racemisation*. Zur Trennung des Hyoscyamins von Atropin dient zweckmäßig die verschiedene Löslichkeit in k. Bzn.; in 100 g Bzn. von 15° lösen sich 9,214 g Atropin, aber nur 0,920 g Hyoscyamin; das so gereinigte Hyoscyamin zeigt in absol. A. $[\alpha]_D = -20,72^\circ$, in 50% ig. A. $[\alpha]_D = -21,89^\circ$, in 20% ig. A. $[\alpha]_D = -23,43^\circ$. In gleicher Weise sind die Sulfate durch die verschiedene Löslichkeit in A. (bei 15° 2,36 g Hyoscyaminsulfat, aber 34,93 g Atropinsulfat in 100 g) zu trennen. Die Umwandlung von kristallinischem Hyoscyamin in Atropin durch Einw. der Wärme erfolgt bei 100° nur in sehr geringem Umfang; sie wird stark erhöht, wenn das Hyoscyamin vorher in wenig Chlf. gel. u. dadurch eine Veränderung des physikalischen Zustands herbeigeführt wird. Bei 106° schreitet die Umwandlung entsprechend der Dauer des Erhitzens fort, bei 118° ist nach 2 Stdn. alles Hyoscyamin in Atropin übergegangen. In gel. Zustand geht die Umwandlung

leichter in wss. als in alkoh. Lsg. vor sich; jedoch erwies sich das Hyoscyaminsulfat in wss. Lsg. auch bei längerem Erhitzen als beständig. (Bull. Sciences Pharmacol. 29. 113—21. März.)

MANZ.

Edmund Speyer und Alfred Gustav Becker, *Über die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Chinaalkaloide*. Bei der Einw. von 30%ig. H_2O_2 auf Chinin erhielten Vf. eine basische Verb. von der Zus. $C_{20}H_{24}O_3N_2$, die sie als *Chininoxyd* bezeichnen und der sie nebenstehende Formel geben.



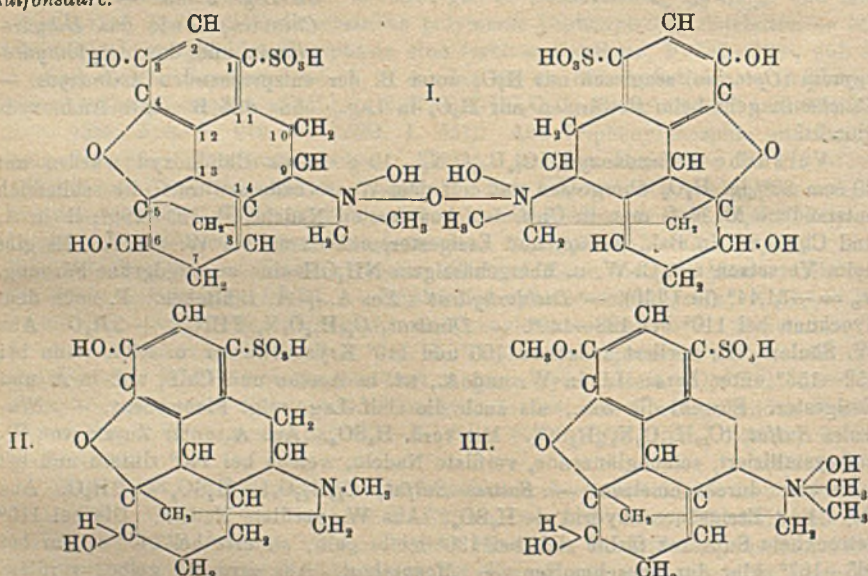
— Durch SO_2 wird sie in das Chinin zurückverwandelt. — Bei der katalytischen Hydrierung mittels Pd-H wurde nur der Vinylrest abgesättigt. Das *Dihydrochinonoxyd* scheidet wie das Chinonoxyd aus angesäuerter JK-Lsg. J ab. — Auch das *Chinidin*, sowie das *Dihydrocuprein* und das *Äthylidihydrocuprein* (*Optochin*) reagieren mit H_2O_2 unter B. der entsprechenden *Aminoxyde*. — *Cinchonin* geht beim Erwärmen mit H_2O_2 in Lsg., ohne daß B. eines Aminoxyds eintritt.

Versuche. *Chinonoxyd*, $C_{20}H_{24}O_3N_2$. 10 g reines Chininoxyd wurden mit 20 ccm 30%ig. H_2O_2 übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt; die schließlich entstandene M. löste man in Chlf. — Aus Aceton Nadeln, F. 195—196°; ll. in A. und Chlf., wl. in Bzl., Aceton und Essigester, nahezu unl. in W. und Ä. Es gibt beim Versetzen mit Cl-W. u. überschüssigem NH_4OH eine smaragdgrüne Färbung. $\alpha_D = -31,44^\circ$ (in Chlf.). — *Dichlorhydrat*. Aus A. + Ä. Blättchen. F. nach dem Trocknen bei 110° bei 138—140°. — *Dinitrat*, $C_{20}H_{24}O_3N_2, 2HNO_3 + 3H_2O$. Aus W. Säulen. Es verliert zwischen 100 und 110° Kristallwasser u. schm. dann bei 152—153° unter Zers. Ll. in W. und A., wl. in Aceton und Chlf., unl. in Ä. und Essigester. Sowohl die wss., als auch die Chlf.-Lsg. zeigt Fluorescenz. — *Neutrales Sulfat*, $(C_{20}H_{24}O_3N_2)_2H_2SO_4$. Mit verd. H_2SO_4 . Aus A. unter Zusatz von W. umkristallisiert, seidenglänzende, verfilzte Nadeln, welche bei 140° sintern und bei 146° klar durchschmelzen. — *Saures Sulfat*, $C_{20}H_{24}O_3N_2, H_2SO_4 + 2H_2O$. Aus Oxyd und Essigsäureanhydrid + H_2SO_4 . Aus W. verfilzte Nadeln. Die bei 110° getrocknete Substanz färbt sich bei 130° leicht gelb, sinterte bei 140° u. war bei 165—167° klar durchgeschmolzen. — *Monopikrat*. Aus verd. A. gelbe, verfilzte Nadeln; Sinterung bei 156°, F. 158°. — *Diperchlorat*, $C_{20}H_{24}O_3N_2, 2HClO_4$. Aus h. W. hellbraun gefärbte Blättchen, F. 193°. Die wss. Lsg. zeigte stark blauviolette Fluorescenz. — *Dihydrochininoxyd*. Gelbes Öl. Das *Dinitrat* kristallisiert. — *Chinidinoxyd*, $C_{20}H_{24}O_3N_2$. Aus absol. A. derbe Oktaeder, F. 205°. Ll. in A. und Chlf., etwas schwerer in Bzl. und Aceton, unl. in Ä. und W. — *Monopikrat*, $C_{18}H_{21}N_5O_{10}$. Aus verd. A. verfilzte Nadeln, F. 152°. — *Dihydrocupreinoxyd*, $C_{18}H_{21}O_8N_2$. Aus A. + wenig W. derbe Prismen, die sich bei 185° leicht gelb färbten, bei 195° sich bräunten und bei 198—202° durchschmolzen. Ll. in A. und Chlf., wl. in Bzl., unl. in W. u. Ä. — *Äthylidihydrocupreinoxyd*, $C_{21}H_{30}O_9N_4$. Aus verd. A. Nadeln; Sinterung bei 135°, F. 150°. Ll. in A., Bzl. und Chlf., wl. in Ä., unl. in W. — *Dinitrat*, $C_{21}H_{30}O_9N_4$. Aus A. büschelförmig angeordnete Säulen vom Zers. Punkt 153°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1321—29. 13/5. [24/3.] Frankfurt a/M., Univ.)

SONN.

Edmund Speyer und Günther Becker, *Zur Kenntnis des Morphins*. Für die früher (vgl. FREUND u. SPEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 497; C. 1915. I. IV. 3.

1173) beschriebene *Morphinhydratoxydsulfonsäure* stellen Vff. Formel I. auf. Aus ihr wurde durch katalytische Hydrierung nach PAAL die gleiche Säure (α -*Dihydromorphinsulfonsäure* II.) erhalten, wie aus der „*Morphinhydratsulfonsäure*“. — Die früher als *Dihydromorphinhydratsulfonsäure* bezeichnete Verb. enthält das W. nur als Krystallwasser. Durch diesen Befund dürfte der „*Morphinhydratoxydsulfonsäure*“ die Bezeichnung „*bimolekulare Morphinoxysulfonsäure*“ und der *Morphinhydratsulfonsäure*“ die Bezeichnung „*monomolekulare Morphinsulfonsäure*“ zukommen. Bei der Red. des Na-Salzes der Morphinoxysulfonsäure konnten Vff. eine wl. Verb., bei der Red. der freien Säure eine ll. Verb. isolieren, die sich als isomer erwiesen und die Zus. $C_{17}H_{21}O_6NS$ besaßen. Die wl. Modifikation nennen Vff. „*gewöhnliche Dihydromorphinsulfonsäure*“, die ll. „ *α Dihydromorphinsulfonsäure*“. Letztere wurde auch aus dem Aminoxyd des Dihydromorphins, der Dihydromorphin-N-oxydsulfonsäure, durch Red. mit SO_2 erhalten. Durch Behandeln der Morphinsulfonsäure und der α -Dihydromorphinsulfonsäure mit JCH_3 und alkoh. Kali erhielten Vff. die schon bekannten *Methylhydroxyde* der *Kodeinsulfonsäure* (III.) und der *Dihydrokodeinsulfonsäure*.



Versuche. *Morphinsulfonsäure*, $C_{17}H_{19}O_6NS + H_2O$. Verliert beim Erhitzen auf $170-180^\circ$ das W. — α -*Dihydromorphinsulfonsäure* (II), $C_{17}H_{21}O_6NS$. Aus der durch Red. der Morphin-N-oxyd-sulfonsäure mit SO_2 gewonnenen Morphinsulfonsäure und der bimolekularen Morphin-N-oxyd-sulfonsäure (I.) nach PAAL, oder aus der bimolekularen Dihydromorphin-N-oxyd-sulfonsäure mit H_2SO_4 . Aus 50%ig. A. feine Schuppen; sie schwärzen sich zwischen $338-350^\circ$ und zers. sich oberhalb 360° . *Nitroprod.* Durch Erwärmen mit verd. HNO_3 (D. 1,05) auf dem Wasserbade. Amorph, F. zwischen 250 und 260° . Ll. in W. u. A. — *Gewöhnliche Dihydromorphinsulfonsäure*. Zur Reinigung aus seiner Lsg. in NH_4-OH mit verd. HCl ausgefällt. Schwärzt sich zwischen $301-306^\circ$. Feine Nadeln. — *Dihydromorphin-N-oxyd*, $C_{17}H_{21}O_4N$. Aus 50%ig. A. Tafeln; Sinterung bei 257° ; Zersetzung bei 261° . — *Dihydromorphin-N-oxyd-sulfonsäure*, $C_{24}H_{44}O_{15}O_6S_2$. Aus NH_4OH umgefällt. Prismen; Schwärzung bei 334° ; Zersetzung oberhalb 360° . — *Kodeinsulfonsäuremethylhydroxyd* (III), $C_{19}H_{25}O_7NS$. Aus w. W. Nadeln, bei 282° sinternd; Zersetzungspunkt 284° . — *Dihydrokodeinsulfonsäuremethylhydroxyd*, $C_{19}H_{27}O_7NS$. Aus

w. W. Blättchen, Zersetzungspunkt 280—286°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1329 bis 1339. 13/5. [24/3.] Frankfurt a. M., Univ.)

SONN.

Ernst Späth, *Über die Anhaloniumalkaloide. III. Konstitution des Anhalins.* (II. vgl. Monatshefte f. Chemie 42. 97; C. 1922. I. 1041.) Vf. konnte jetzt endgültig nachweisen, daß *Anhalin* mit dem *Hordenin* (α, p -Oxyphenyl- β -dimethylamino-äthan) identisch ist; es hat also die Zus. $C_{10}H_{15}ON$ und nicht, wie HEFFTER angegeben hat, $C_{10}H_{17}ON$. Der wirksame Bestandteil des Malzes findet sich demnach auch in der Cactee Anhalonium fissuratum. — *Anhalin* (*Hordenin*), F. 116 bis 117°. — *Pikrat*, $C_{10}H_{15}O_6N_4$, Krystalle, merklich l. in W., sintert bei 138°, F. 139 bis 140°. — *Pikrolonat*, $C_{20}H_{22}O_6N_8$, goldgelbe Krystalle aus verd. A., F. 219 bis 220°. — *Jodmethylat*, F. 229—230°. — *Jodhydrat der Acetylverb.*, Krystalle aus W., F. 175—176°. (Monatshefte f. Chemie 42. 263—66. 22/12. [9/6.] 1921. Wien, Chem. Lab. d. Univ.)

POSNER.

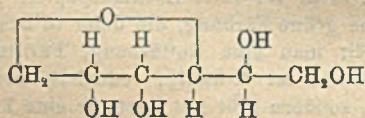
E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

Hartwig Franzen und Rudolf Ostertag, *Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen. XVIII. Mitteilung. Über die durch Bleiacetat fällbaren Säuren der Vogelbeeren (Pirus aucuparia).* (XVII. vgl. FRANZEN u. KEYSER, Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 166; C. 1922. I. 48.) Die durch Bleiacetat fällbaren und durch Ä. extrahierbaren Säuren der Vogelbeeren bestehen fast ausschließlich aus *Äpfelsäure*; wahrscheinlich sind auch noch Spuren von *Citronensäure* und vielleicht auch solche von *Bernsteinsäure* vorhanden. Das von LIEBIG (LIEBIGS ANN. 5. 141) behauptete V. erheblicher Mengen Weinsäure und Citronensäure in diesen Früchten ist nicht zutreffend. (Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 150—65. 20/4. [14/1.] Karlsruhe, Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.)

GUGGENHEIM.

Arthur George Perkin und Yoshisuke Uyeda, *Vorkommen eines krystallinen Tannins in den Blättern von Acer ginnala.* Die Blätter von *Acer ginnala* enthalten ein *krystallinisches Tannin* (*Acertannin*), ein *amorphes Tannin*, etwas *Ellagsäure*, eine Spur *Quercetin* u. anscheinend eine kleine Menge eines *Catechins*. — *Acertannin* liefert bei der Hydrolyse mit 5%ig. H_2SO_4 2 Moleküle Gallussäure u. *Aceritol* nach der Gleichung: $C_{20}H_{20}O_{13} + 2H_2O = 2C_7H_6O_6 + C_6H_{12}O_5$. Die Gallussäurereste sind beide esterartig mit dem Zucker verbunden. Es ist mit den bekannten Gallustanninen nicht identisch. — Das *Aceritol* hat weder die Eigenschaften einer Aldose, noch einer Ketose, sondern stellt wahrscheinlich einen *Anhydrohexit*, ein Deriv. des Mannits oder Sorbits, dar (vgl. z. B. nebenstehende Formel).



Experimentelles. *Acertannin*, $C_{20}H_{20}O_{13}, 2H_2O$. Man extrahiert 500 g der lufttrockenen Blätter von *Acer ginnala* 2-mal mit 3 l sd. absol. A. (3 Stdn.), dampft auf etwa 200 ccm ein, fügt 250 ccm W. hinzu und destilliert den A. ab. Zur Entfernung von Chlorophyll und Wachs äthert man aus und schüttelt, nachdem man 15 g $NaHCO_3$ hinzugefügt und kurze Zeit CO_2 eingeleitet hat, 6-mal mit Essigester aus. Der Rückstand nach dem Verdampfen des Essigesters wog 36,9 g; aus dem Ä. konnten noch 8,7 g gewonnen werden. Das Rohprod. löst sich zum größten Teil in der doppelten Menge w. W.; beim Kochen wird die M. halbfest infolge Abscheidung von Krystallen; sie werden nach dem Erkalten abgesaugt. — Aus W. prismatische Nadeln, F. 164—166°. Bei 125° gibt es ein Molekül, bei 140° das zweite Molekül W. ab. — Das *wasserfreie Tannin* ist hygroskopisch; es nimmt beim Stehen über Nacht 3 Moleküle W. auf. — Aus 50%ig. A. schwach bräunliche

Prismen, $C_{20}H_{30}O_{13}, 4H_2O$; sie geben bei $100^\circ 3\frac{1}{2}$ Moleküle, bei 125° alle 4 Moleküle W. ab. — Swl. in k. W. (annähernd $0,2\%$), wl. in sd. W. (1:30), ll. in A., wl. in k. Aceton; gibt mit Bleiacetat einen Nd. und mit $FeCl_3$ Blaufärbung. Es bildet ein swl. K-Salz und fällt Gelatine u. basische Farbstoffe. $[\alpha]_D^{15}$ in Aceton: $+20,55^\circ$. — *Acetylacertannin*, $C_{20}H_{14}O_{13}(C_2H_3O)_8 = C_{26}H_{26}O_{21}$. Mit Essigsäureanhydrid und Pyridin in der Kälte. Aus CH_3OH Nadeln, F. $154-155^\circ$. — *Aceritol*, $C_6H_{12}O_6$. Mäßig l. in A.; daraus Prismen. Die aus der Lsg. in 6 Tln. h. W. durch Eindunsten im Exsiccator gewonnenen großen Krystalle wurden gemessen: monoklin; $a : b : c = 0,8334 : 1 : 0,5692$; $\beta = 109^\circ 59'$. Dest. fast ohne Zers. $[\alpha]_D^{19} = +39^\circ$ (1% ig. wss. Lsg.). — *Tetracetylacertitol*, $C_6H_8O_6(C_2H_3O)_4$. Mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid bei Ggw. einer Spur $ZnCl_2$ 10 Min. erhitzt. Aus CH_3OH und dann aus Bzl. und PAe. umkrystallisiert, feine Nadeln, F. $74-75^\circ$. Ll. in Bzl. und A. — Das nicht krystallisierte Tannin — in der wss. Mutterlauge von Acertannin — enthielt hauptsächlich ein Galloyl- oder mehrere Galloylaceritole, daneben ein Flavonolglucosid u. wahrscheinlich ein Catechin. — Die lufttrockenen Blätter von *Acer ginnala* enthielten $14,5\%$ Gerbstoff, $23,1\%$ in W. l., nicht tanninartige M., $51,3\%$ in W. Unlösliches u. $11,1\%$ W. Reines Acertannin in 5- oder 10% ig. Lsg. färbt gebeizte (Fe) Baumwolle tiefblau oder schwarz an. (Journ. Chem. Soc. London 121. 66-76. Jan. 1922. [25/1. 1921.] Leeds, Univ.) SONN.

Armand Castille, Studie über die Zusammensetzung von *Aristolochia Siphon*. Beschreibung der Pflanze, die im Altertum und Mittelalter zu den volkstümlichen Heilmitteln gehörte. Aus dem Stengel isolierte Vf. durch PAe.-Extraktion und Behandlung mit A. ein äth. Öl, das dem Holz seinen charakteristischen Geruch verleiht. Mit Ä. erhält man ein rotes öliges Harz. Der alkoh. Auszug enthält weder Glucoside noch Alkaloide; auch die Blätter enthalten keine Alkaloide. Aus der Wurzel lassen sich $3,9\%$ Öl durch Extraktion mit PAe. gewinnen. D.²³ $0,1922$; E. $25-30^\circ$. Ll. in den üblichen organischen Lösungsm., bis auf A. Refraktometerzahl 88 bei 25° ; 79 bei 40° , VZ. 189-195; Jodzahl 103-105; REICHERT-MEISSLERSche Zahl 2,1. Ä. entzieht der Wurzel das oben erwähnte ölige Harz und eine gelbe bittere Substanz. Mit A. erhält man einen gelben krystallinischen Körper; die *Aristolochinsäure*, ca. 1% der Wurzel. Der alkoh. Auszug wird eingedampft, der Rückstand mit NaOH aufgenommen, filtriert; daraus wird mit verd. HCl allmählich die *Aristolochinsäure* gefällt, die nach nochmaliger Reinigung mit PAe. aus wasserfreiem A. beim Verdunsten in gelben Nadeln bezw. prismatischen Tafeln erscheint; unl. in k. W., CCl_4 , CS_2 , Kohlensäureester, etwas l. in h. W., ll. in den üblichen organischen Lösungsm. Die Lsg. in h. W. rötet Lackmuspapier, mit konz. H_2SO_4 gibt die in Eg. gel. Substanz eine grüne Färbung, die dann in Braun übergeht. Mit konz. H_2SO_4 und HNO_3 erhält man eine Rotfärbung, FRÖHDES Reagens gibt eine Braunfärbung. Die Substanz ist N-haltig, reduziert weder FEHLINGSche noch ammoniakalische Silberlsg., sondern gibt mit letzterer eine krystallinische Fällung. (Journ. Pharm. de Belgique 4. 125-28. 19/2. 141-43. 26/2. Löwen.) BACHSTÉZ.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

L. Rosenthaler, σ -Emulsin (*Oxynitrilase*), δ -Emulsin (*Oxynitrilase*), *Carbolygase*. Vf. wendet sich gegen die Äußerung von NORDEFELDT (Biochem. Ztschr. 118. 15; C. 1922. I. 50), daß σ - und δ -Emulsin nicht existieren. Wie Vf. bereits früher hervorgehoben hat, besteht die Wrkg. dieser Fermente nicht in der Vereinigung von Benzaldehyd u. HCN bezw. in der Spaltung des Oxynitrils, sondern darin, daß diese Prozesse, die auch ohne das Enzym stattfinden, im asymmetrischen Sinne beeinflußt werden. — Auch die Erklärung von KIBBLE u. WIELAND, daß der Zerfall des d-Nitrils deshalb rascher erfolgt als der des l-Nitrils, weil ersteres

in größerer Konz. vorhanden sei, ist nicht stichhaltig, da sie keine Auskunft darüber geben kann, warum aus rac. Benzaldehydcyanhydrin durch Emulsin das l-Nitril entsteht. — Ferner weist Vf. in bezug auf die Carboligase von NEUBERG u. HIRSCH darauf hin, daß auch bei der Cyanhydrink. eine fermentative Verknüpfung von C-Atomen stattfindet. Die Auffassung, daß die Oxynitrile nicht den Charakter fester Kohlenstoffketten haben, sondern eher die Eigenschaften von Anlagerungsprodd., bestreitet Vf. mit der Begründung, daß die Verbb. der Aldehyde mit Halogenwasserstoffsäuren, Eisen- und Cobaltcyanwasserstoff als Oxoniumverbb. aufzufassen sind, während sich die Oxynitrile zu den entsprechenden Carbonsäuren verseifen lassen, womit die C—C-Bindung sichergestellt sei. Ferner erinnert Vf. daran, daß eine Dissoziation unter Auflösung von C—C-Bindungen auch beim Hexaphenylmethan vorkommt. (Biochem. Ztschr. 128. 606—7. 28/3. 1922. [1/12. 1921.])

OHLE.

C. Neuberg und J. Hirsch, *Zur Klassifizierung der Carboligase*. Vf. widerlegen die Ansicht ROSENTHALERS (Biochem. Ztschr. 128. 606; vorst. Ref.), daß die Carboligasewrkg. der fermentativen Oxynitrilsynthese gleichzustellen sei. 1. Benzaldehyd und HCN vereinigen sich auch freiwillig ohne Ferment miteinander. Ferner sind die beschleunigenden Faktoren bei dieser Synthese nicht enzymatischer Natur. Dagegen verbinden sich Benzaldehyd und Acetaldehyd weder freiwillig noch unter Anwendung von Kondensationsmitteln zum Phenylbrenztraubenalkohol. — 2. ist Acetaldehyd nur im status nascens zu dieser Synthese befähigt. — 3. Die Rk. zwischen Benzaldehyd und HCN ist umkehrbar, dagegen die zwischen Benzaldehyd und Acetaldehyd nicht, weder unter dem Einfluß der Hefe, noch durch chemische Mittel. — 4. Die Carboligase verknüpft mehrgliedrige C-Ketten miteinander, während bei der Cyanhydrink. keine C-Ketten-Verknüpfung stattfindet. — 5. Die Auffassung der Oxynitrile als Anlagerungsprodd. ist geläufig (vgl. das Handbuch von MEYER-JACOBSON u. LAPWORTH, Journ. Chem. Soc. London 85. 1206; C. 1904 II. 1119). — 6. Der Vergleich der Cyanhydrine mit dem Hexaphenyläthan ist aus verschiedenen Gründen unzutreffend. (Biochem. Ztschr. 128. 608—9. 28/3)

OHLE.

J. Stoklasa, *Einfluß von Selen und Radium auf die Keimung von Getreide*. Samen von Hordeum distichum, Triticum vulgare, Secale cereale, Avena sativa und Vicia faba wurden bei Ggw. von Na_2SeO_3 oder Na_2SeO_4 zum Keimen gebracht. Im Gegensatz zum Selenit mit seiner hohen Giftigkeit ist das Seleniat der Keimung günstig. Die bereits erwiesene günstige Wrkg. von Ra auf das Wachstum äußert sich auch in einer Abschwächung bei Se-Giftigkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1075—77. 18/4.)

LEWIN.

Alphonse Labbé, *Der Entwicklungszyklus von Dunaliella salina*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1074; C. 1921. III. 360.) An Salinen läßt sich folgender Entwicklungsengang von Dunaliella salina Dunal verfolgen: Im Winter bei Ggw. von Süßwasser gedeihen die Chlorosporen. Im Lauf des Sommers, wenn das im Frühjahr eingelassene Meerwasser immer stärker verdunstet, geht die Umwandlung in Erythrosporen vor sich, diese letzteren vermehren sich lebhaft und erzeugen die rote Färbung, es bleiben aber immer auch einige Chlorosporen am Leben, nur werden sie in dem stark konz. W. sehr klein. Aus den Erythrosporen können sich keine Chlorosporen zurückbilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1689—90. 27/6.* 1921.)

SCHMIDT.

S. Kostytschew, *Studien über Photosynthese*. IV. Die CO_2 -Assimilation der Leguminosen. (III. vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 39. 334; C. 1922. I. 759.) In gasometrischen Versa. bei erhöhtem CO_2 -Gehalt ist die CO_2 -Assimilation bei Leguminosen bedeutend stärker als bei den übrigen Pflanzen, die überhaupt nur

geringe Unterschiede zeigen. Auf nitrathaltigem Boden wachsende Pflanzen assimilieren stärker als andere Exemplare derselben Art auf nitratfreiem Boden. Nitrate steigern die Assimilationsmenge in kurzdauernden Verss. nicht. Trotz Wurzelknöllchen haben *Alnus*arten dieselbe Assimilationsenergie wie andere, freien N nicht assimilierende Pflanzen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 40. 112—20. 27/4. 1922. [5/12. 1921].) RAMMSTEDT.

Fr. Rambousek, *Auftreten von Schädigern und Krankheiten der Zuckerrübe*. Vf. berichtet über Massenauftreten der *Drahtwürmer* und dadurch bedingte Schädigungen von Rübenpflänzchen, sowie über das V. der *Wintersaateule* und der schwarzen *Blattlaus*. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 46. Beilage: Prager Zuckermarkt 226—27. 11/5.) RÜHLE.

Fr. Rambousek, *Rübenschädlinge und -krankheiten im Jahre 1921*. Es wird weiter (vgl. Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 46. 357; C. 1922. III. 168) über eigene Beobachtungen am *Rübenzünsler*, betreffend Zucht, Generationswechsel, Größe u. Aussehen berichtet. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 46. 375 bis 378. 11/5. Prag, Vers.-Stat. Zuckerind.) RÜHLE.

D. Rywosz, *Katalyse des H_2O_2 durch Bakterien*. Unterss. an fakultativen Anaerobiern sprechen dafür, daß Leben in einer O_2 -Atmosphäre eine Bedingung für B. von Katalase im Organismus ist. Die gebildete Katalase schützt die Bakterien gegen nicht zu große H_2O_2 -Mengen. (Przeglad epidemjol. 1. 525—29. 1921. Warschau, Bakteriolog. Inst. der Univ.; Ber. ges. Physiol. 12. 297. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

I. Walker Hall und A. D. Fraser, *Die Wirkung verdünnter Säuren auf Bakterienwachstum in optimaler Wasserstoffionenkonzentration*. Herst. der optimalen $[H^+]$, $pH = 7,6$, in möglichst einfach zusammengesetzten Nährböden durch Zusatz verschiedener Säuren in verd. Lsgg. ist von Einfluß auf das Wachstum, das, von individuellen Unterschieden der einzelnen Bakterienarten abgesehen, im allgemeinen durch Milchsäure und HNO_3 begünstigt, durch Salicyl-, Butter- und Phosphorsäure behindert wird. (Journ. of pathol. and bacteriol. 25. 19—25. Bristol, Univ.; Ber. ges. Physiol. 12. 414. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

O. T. Avery und Hugh J. Morgan, *Die Wirkung der accessorischen Bestandteile des Pflanzengewebes auf das Bakterienwachstum*. (Vgl. THJÖTTA u. AVERY, Journ. Exp. Med. 34. 455; C. 1922. I. 422.) Die wirksamen Substanzen, die Wachstum des Influenzabacillus ohne Blut ermöglichen, finden sich außer in Kartoffeln (l. c.) auch in Bananen, gelben u. weißen Rüben, Karotten, Runkelrüben, Pastinaken. Sie wirken auch auf andere Bakterien (Pneumokokken usw.) wachstumsfördernd u. verbreitern gegenüber gewöhnlicher Bouillon die $[H^+]$ -Wachstumsbreite. Anaerobe Bakterien kommen in Pflanzensaftnährböden unter aeroben Bedingungen zur Entw. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 113—14. 1921. New York City, Hosp. of the ROCKEFELLER Inst. f. med. res.; Ber. ges. Physiol. 12. 413. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

L. Panisset und J. Verge, *Wirkung von Natriumhyposulfit auf die Entwicklung von Mikroben*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 100; C. 1922. I. 900) $Na_2S_2O_3$ -Lsgg. haben auch in relativ hoher Konz. keinen hemmenden Einfluß auf die Entw. pathogener Mikroben. (C. r. soc. de biologie 86. 848—49. 29/4.* Alfort, École vét.) LEWIN.

Oswald Kentish Wright, *Die Wirkung des Hefewachstumsstimulans*. Die Verss. des Vfs. lassen darauf schließen, daß „Bios“ nicht wie ein Vitamin die Hefe in stand setzt, durch seine Ggw. oder durch seine Ausnutzung $(NH_4)_2SO_4$ zu assimilieren, sondern daß die Hefe ausschließlich auf Kosten des „Bios“ wächst, bis ein gewisser Grad der Konz. erreicht ist, und daß von da ab die Hefe in stande ist, $(NH_4)_2SO_4$ zu assimilieren. (Biochemical Journ. 16. 137—42. [30/1.] LISTER Inst. u. Kings College f. Women.) ARON.

J. Glaja und B. Males, *Über den Sauerstoffverbrauch und das Gärungsvermögen der mit Toluol und Fluor behandelten Hefe*. Die mit Toluol behandelte Hefe zeigt einen gesteigerten O_2 -Verbrauch. Die Hefeatmung wurde im Respirationsapp. nach REGNAULT-REISET für kleine Tiere gemessen. Auch mit NaF behandelte Hefe zeigt eine der lebendigen Hefe entsprechende Atemgröße. Beim Kochen wird die Atmung gehemmt. Mit dem O_2 -Verbrauch geht B. von CO_2 einher. (C. r. soc. de biologie 86. 703—5. 1/4.* Belgrad, Lab. de Physiol.) LEWIN.

J. Glaja, *Lebende und mit Toluol behandelte Hefe verhält sich in gleicher Weise gegenüber dem Zuckergehalt des Nährbodens. Über die der Membran beraubte Hefe*. (Vgl. GIAJA und MALES, C. r. soc. de biologie 86. 703; vorst. Ref.) Bestimmt man die Intensität der Gärung auf calorischem Wege, so zeigt sich bei lebender Hefe ein anderes Verh. gegenüber der Zuckerkonz. des Substrats als bei mit Toluol behandelter Hefe. Auf die produzierte CO_2 -Menge bezogen, zeigen aber lebende und abgetötete Hefe das annähernd gleiche Verh. Bei Zuckerkonz. zwischen 1 und 10% wird die Gärung nicht beeinflusst. Das Invertin der abgetöteten Hefe zeigte größere Aktivität als die Zymase. Die Kohlenhydratmembran der Hefezelle wird durch den Verdauungssaft von *Helix pomatia* aufgelöst. Einige Stdn. nach Auflösung der Membranen zeigt sich bei lebenden, wie mit Toluol abgetöteten Hefen eine Abnahme der Gärung. Der durch Hydrolyse der Zellmembran freigewordene Zucker wird durch Autofermentation vergoren. (C. r. soc. de biologie 86 705—7. 708—9. 1/4.* Belgrad, Lab. de Physiol.) LEWIN.

Carl Neuberg und Heinz Ohle, *Zur Kenntnis der Carboligase*. IV. Weitere Feststellungen über die biosynthetische Kohlenstoffkettenverknüpfung beim Gärungsvorgang. (III. vgl. Biochem. Ztschr. 127. 327; C. 1922. I. 1333.) Die Darst. des *l*-Phenylacetylcarbinols, $C_6H_5 \cdot CHO \cdot COCH_3$, gelingt leicht über seine Bisulfitverb., die zu diesem Zwecke nicht isoliert zu werden braucht. Die filtrierte Gärfl. wird mit Ä. erschöpfend ausgeschüttelt, der äth. Anteil stark eingeeengt, zur Entfernung von Säuren (Benzoesäure und Fettsäuren) mit Sodalg. behandelt und schließlich 5—6-mal mit einer ca. 25%ig. Bisulfitlg. ausgeschüttelt. Die Trennung ist infolge der beträchtlichen Dissoziation der Bisulfitverb. nicht quantitativ. Die Bisulfitverb. wird mit $NaHCO_3$ in der Kälte zerlegt und das Ketol mit Ä. ausgeschüttelt. Das durch Dest. im Vakuum gereinigte Prod. hat den Kp_{12} 124—125° und $\alpha_D^{25} = -181,87^\circ$, $D_{10,5}^{16,5}$ 1,107, $n_D^{20} = 1,5315$. Durch Spuren von Alkali wird die Substanz sehr schnell racemisiert, wobei sich die Lsg. gelb färbt. Diese Farbe verschwindet jedoch beim Schütteln mit Luft augenblicklich.

Die Ausbeuten an Ketol wechselten bei Anwendung verschiedener Hefen. Die besten Erfolge lieferte Senshefe mit einer Ausbeute von 21—22,5 g rohem *l*-Phenylacetylcarbinol aus 100 g Benzaldehyd. — Das Semicarbazon des *l*-Phenylacetylcarbinols hat den F. 194° und $[\alpha]_D^{18} = +215,78^\circ$ (Pyridin). — Das Thiosemicarbazon konnte nennmehr ebenfalls in opt.akt. Zustände gewonnen werden (vgl. NEUBERG u. HIRSCH, Biochem. Ztschr. 115. 282; C. 1921. III. 44). Sein F. schwankt je nach der Art des Erhitzens zwischen 200 u. 207° (unter Zers.). $[\alpha]_D^{20} = +228,78^\circ$ (Pyridin). Es ist l. in 300 Tln. sd. W. und ll. in Pyridin, in den sonst gebräuchlichen Lösungsm. swl. — Zur quantitativen Best. des Ketols eignete sich weder die Titration mit FEHLINGScher Lsg. oder ähnliche Methoden, noch die gravimetrische Best. als *p*-Nitrophenylosazon. Jedoch lieferte seine Abscheidung als Thiosemicarbazon brauchbare Resultate. — Als Nebenprod. der Biosynthese wurde noch *Dioxopropylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, festgestellt, das in Form seines *Phenylhydrazons* vom F. 145—146° und seines *Oxims* vom F. 115,5° isoliert wurde. Das entsprechende *Phenylmethyläthylenglykol* konnte nicht gefaßt werden. Vermutlich ist es jedoch in der hochad. Fraktion des nach Ausschütteln mit $NaHSO_3$ -Lsg. verbleibenden äth. Anteils enthalten. — *Benzylester der α -Naphthylcarbaminsäure*,

$C_9H_7 \cdot CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, aus A. Nadeln vom F. 133,5°. (Biochem. Ztschr. 128. 610—18. 28/3. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. für experimentelle Therapie.)
OHLE.

T. Redman, *Die Klassifizierung einiger Lactose vergärender, aus Käsen, Wassern und Milch isolierter Organismen*. 66 Stämme. Nach MAC CONKEYS Methode wurden zunächst 4 Gruppen gebildet (Verh. zu Saccharose u. Dulcit). Jede dieser Gruppen wurde in Untergruppen geteilt nach ihrem Verh. gegenüber Adonit, Inulin, Inosit, Gelatine, zur Indolrk. und zur VOGES-PROSKAUERSchen Rk. Außerdem wurden noch andere Zuckerarten u. Alkohole geprüft, die aber auf die Gruppierung keinen Einfluß ausübten. 20 der geprüften u. auf diese Weise gruppierten Kulturen zeigen Übereinstimmung mit Colibacillen aus menschlichen oder tierischen Fäces. 45 Stämme wurden zur Herst. agglutinierender Sera benutzt, ferner drei typische Colistämme aus menschlichen Fäces. Es sollte auf diese Weise versucht werden, die einzelnen Stämme nach ihrer Herkunft zu differenzieren. Die Ergebnisse kreuzweiser Agglutinationsvers. werden in Tabellen angeführt; sie zeigen neben deutlichen Gruppenrk. auch deutliches Übergreifen auf andere Gruppen; im allgemeinen aber so verschiedenartiges Verh., daß eine sichere Differenzierung auf diesem Wege nicht möglich erscheint (Journ. of pathol. and bacteriol. 25. 63—76. Liverpool, Univ.)
SELIGMANN.**

A. Boquet und L. Nègre, *Über die antigenen Eigenschaften von Methylalkohol-extrakten des Tuberkelbacillus und der Lecithine*. Durch Injektion von Eierlecithin vorbehandelte Kaninchen liefern ein Serum, das in Ggw. von Lecithin, Tuberkulin, Methylalkoholextrakt von Tuberkelbacillen und von Diphtheriebacillen Komplement bindet. In Ggw. von Methylalkoholextrakten von Bacillus subtilis trat die Bindung nicht ein. Negativ war auch die Rk. mit dem WASSERMANNschen Antigen. Die Lecithinemulsionen verhalten sich demnach wie Methylalkoholextrakte des Tuberkelbacillus. Die Antigennatur der alkob. Bacillenextrakte ist an die Ggw. von Phosphatiden gebunden. Im Methylalkoholextrakt des Tuberkelbacillus scheint ein Lipoid zu existieren, das sich hinsichtlich seiner Antigeneigenschaften wie Eierlecithin verhält. (C. r. soc. de biologie 86. 717—19. 1/4.* Inst. PASTEUR.) LEWIN.

Norbert v. Geseher, *Über cellulosezersetzende Bakterien*. Cellulose wird durch gemeinsame Tätigkeit von Stäbchen und Kokken zersetzt. Die Mehrzahl der bisher untersuchten Cellulosebakterien ist nur dann wirksam, wenn 2 oder mehr Arten von Bakterien in Symbiose vereinigt sind. Die Cellulosezerersetzer sind bei 30—60° besonders tätig, alkal. Rk. fördert, schwach saure hemmt ihre Tätigkeit. Es gibt weitverbreitete Bakterien, die unter aëroben Bedingungen eine lebhaft Cellulosezers. hervorrufen. (Faserforschung 2. 28—40.)
SÜVERN.

Marin Mollard, *Über eine neue, durch Sterigmatocystis nigra bedingte Gärung*. Die genannte Mucedinee vermag aus Zucker Citronensäure abzuspalten, z. B. bei ungenügendem Gehalt des Nährbodens an N. Ist zu wenig P vorhanden, so wird auch Oxalsäure produziert. Durch unvollständige Zus. des Nährbodens konnte Vf. noch andere Intermediärprodd. des Stoffwechsels nachweisen. So entstand bei Mangel an N und allen Mineralsalzen eine monobasische d-Glucosidsäure. Wird der K-Gehalt herabgesetzt, so häuft sich Oxalsäure an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 881—83. 27/3.)
LEWIN.

3. Tierchemie.

Gabriel Bertrand und B. Vladesco, *Über den Zinkgehalt der Organe des Kaninchens und einiger Wirbeltiere*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 915; C. 1922. I. 878.) Die wichtigsten Organe der Säugetiere und Fische, Muskeln, Leber, Nieren, Herz, Lungen, Darm und Blut, enthalten im allgemeinen 20—40 mg Zn pro kg frischer Substanz; die gleichen Organe von Vögeln etwa das Doppelte.

Im Vogelei ist das gesamte Zn (etwa 1mg) im Gelben enthalten, während das Weiße kaum eine kleine Spur enthält. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 268—72. März. [1/2.]) ARON.

Paul Cristol, *Zink und Krebs*. Krebsgewebe zeigte einen relativ hohen Gehalt an Zn, was Vf. auf die erhöhte Zell- und Kerntätigkeit zurückführt. Es ist anzunehmen, daß Zn bei der Hydrolyse der Phosphatide und der Nucleinsäuren die Rolle eines Katalysators spielt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 887—89. 27/3.) LEWIN.

Charles Powell White, *Kupfer in Tumoren und normalen Geweben*. Ebenso wie Mn ist Cu ganz allgemein im Tier- und Pflanzenreich verbreitet. Es findet sich u. a. in Samen, Eiern, im fötalen und erwachsenen Gewebe und ebenso in Tumoren (Carcinome, Sarkome, Fibroide, Dermoide usw.), u. zwar ist der Cu-Gehalt in degenerierenden erhöht. Diese Allgemeinverbreitung hat sicher eine physiologische Ursache, vielleicht katalytische Prozesse (?). (Lancet 201. 701—3. 1921. Manchester, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 337. Ref. WOLFF.) SPIEGEL.

L. Debuquet, *Zusammensetzung eines Nasensteines*. Ein Nasenstein von 0,028 g bestand zu 79,5% aus $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ u. zu 10,7% aus CaCO_3 . (Journ. Pharm. et Chim. [7] 25. 305—6. 1/4. Hôpital du Val-de-Grâce.) MANZ.

A. Bömer und H. Merten, *Beiträge zur Kenntnis der Glyceride der Fette und Öle*. X. *Die Glyceride des Gänsefettes*. Das verwendete Gänsefett besaß F. 36,7°, VZ. 196,8, Jodzahl 66,2. Es wurden zunächst die gesättigten (festen) von den ungesättigten (fl.) Fettsäuren nach den Verf. von TORTELLI u. RUGGERI mit Ä. und von FARNSTEINER mit Bz. getrennt; dabei zeigte sich, daß das untersuchte Gänsefett an ungesättigten Fettsäuren im wesentlichen Ölsäure enthielt. Die Trennung der gesättigten Fettsäuren geschah mittels fraktionierter Fällung mit Mg. und B-Acetat nach HEINTZ (vgl. J. KÖNIG, Chemie der menschlichen Nahrungs- u. Genußmittel, 4. Auflage, 1910. 3. I. 394); danach liegen an gesättigten Fettsäuren nur *Palmitin-* u. *Stearinsäure* vor; die von KLIMONT u. MAYER als Margarinsäure angesprochene Säure ist nur das eutektische Gemisch dieser beiden Säuren. Die Trennung der im Gänsefett vorliegenden *Glyceride* geschah nach dem Verf. der fraktionierten Lsg. (vgl. BÖMER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 353; G. 1909. I. 1598). Danach wurde im Gänsefette gefunden als schwerlöslichstes Glycerid in sehr geringer Menge β -*Palmitodistearin*, korr. F. 63,5 (51,6) 63,4°, ferner *Stearodipalmitin*, korr. F. 57,6 (47,0) 57,6°, etwa 3—4%; *Diioleostearin*, etwa 5%, *Diioleopalmitin* etwa 30%; *Triolein*, etwa 45%. Wahrscheinlich sind in den Fraktionen FF. 27—32° auch noch Glyceride mit 1 Molekül Ölsäure u. 2 Molekülen gesättigte Fettsäuren vorhanden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 43. 101—37. 15/2. 1922. [20/9.* 1921]. Münster i. W.) RÜHLE.

Robert Henry Aders Plimmer und John Lewis Rosedale, *Verteilung der Enzyme im Verdauungstrakt der Hühner*. Über die Verteilung der verschiedenen

	Kropf	Vor- magen	Pankreas	Gesamt- darm	Duo- denum	Ileum	Caecum
Invertase	0	0	.	+	.	.	0
Diaatase	+	0	+	+	.	.	+
Lactase	+	0	.	0	.	.	.
Lipase	+
Protease in neutralem Medium wirksam	0	0	+ gering	0	0	0	0
„ „ saurem „ „	(+)	+	+ weniger rasch	+	+	+	0
„ „ alkal. „ „	0	0	+ rasch	(+)	+	(+)	0

Enzyme in den einzelnen Abschnitten des Verdauungstraktes gibt umstehende Tabelle Aufschluß.

Im Gegensatz zu den Säugetieren hat das Huhn im Pankreas ein Trypsin, das sowohl in alkal., wie sauren Medien wirksam ist, und ein Enzym im Darm, das sogar am stärksten in saurer und weniger stark in alkal. Lsg. Eiweiß spaltet. (Biochemical Journ. 16. 23—26. 1922. [20/12. 1921.] Univ. Aberdeen. North of Scotland Agric. College.)

ARON.

Adolf Müller, *Studien zur Frage der Adsorption des Pepsins durch Fibrin*. Die durch Fibrin aus einer Pepsinlsg. adsorbierten Pepsinmengen sind gering und durch Waschen mit Eiswasser entfernbar. Es handelt sich nur um eine Durchtränkung des Fibrins, nicht um spezifische Anreicherung. (Beitr. z. Physiol. 2. 1—4; Ber. ges. Physiol. 12. 411. Ref. JACOBY.)

SPIEGEL.

Marc Bridel und Marie Braecke, *Über die Gegenwart von Rohrzucker und Aucubin in den Körnern von Melampyrum arvense L.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 414; C. 1921. III. 1248.) Läßt man auf die Körner des Wachtelweizens nach der Methode von BOURQUELOT Emulsin und Invertin einwirken, so kann man Rohrzucker und Aucubin nachweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1403—5. 19/12.* 1921.)

SCHMIDT.

Th. Bokorny, *Einige weitere Ernährungsversuche mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen*. Verss. mit Anilin bei Hefe waren erfolglos. Verss. mit neutralen 0,1%ig. o- und p-Toluidinsulfatlsgg. hatten folgende Resultate: Die p-Verb. schädigte bzw. tötete Algen u. Tiere schon nach 6 Stdn., die o-Verb. nicht. Nach 24 Stdn. waren in der p-Lsg. alle Pflanzen u. Tiere abgestorben, in der o-Lsg. fand sich noch Leben, das auch nach 3 Tagen noch nicht ganz erloschen war, jedoch kann auch o-Toluidin von Hefe nur schwer als N-, gar nicht als C-Quelle verwendet werden, während *Aspergillus* dasselbe als N-Quelle gut verwertet, ein wenig auch als C-Quelle. Nicht neutralisierte 0,1%ig. Lsgg. von o-Toluidin hatten kein positives Ergebnis. Von Anisidin ist die p-Verb. die unschädlichere, in 0,1%ig. Lsg. ist sie für Hefe eine N- aber keine C-Quelle, während ein nicht näher bezeichneter Schimmelpilz den C zu verwerten scheint. 0,1%ig. Lsgg. von p- und o-Dimethyltoluidinsulfat töteten nach 12 Stdn. sämtliche Organismen; in 0,02%ig. Lsgg. blieben Tiere und Algen 24 Stdn. am Leben. — Aminobenzoesäure tötet in 0,05%ig. Lsg. innerhalb 24 Stdn. *Vaucherien*, *Spirogyren* und *Infusorien* noch nicht; *Cladophora* starb ab. Nach 72 Stdn. waren noch viele der eingesetzten Organismen lebendig. Benzoessäure ist giftiger, 0,1% wirkt binnen 24 Stdn. tödlich, auch nach dem Neutralisieren. Verss. mit Hefe und Aminobenzoesäure ergaben negatives Resultat. — In einer 0,1%ig. Lsg. von p-Nitranilin wuchsen weder *Saccharomyces* noch andere Pilze. — Saccharin wirkt noch in 0,5%ig. neutraler Lsg. schädlich und binnen mehrerer Tage tödlich; sogar bei 0,1%ig. Lsg. war noch eine schädliche Wrkg. auf Infusorien und Copepodenlarven zu erkennen. Dulcin wirkt in 2%ig. Lsg. binnen 3 Tagen etwas schädlich auf niedere Tiere, in 0,5%ig. Lsg. nicht schädlich auf Mikroorganismen. Rohrzucker schädigt in 2%ig. Lsg. die Mikroorganismen nicht. Dulcin und Saccharin sind C-Quellen für Algen. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1922. 493—94. 9/5. 497—98. 10/5.)

RAMMSTEDT.

René Legroux und J. Jimenez, *Wachstumsfaktor in den Kulturen von Leishmania Donovanii*. Als wesentlich für die Züchtung der genannten Organismen in Ggw. von Blut erwies sich ein aus den Leucocyten extrahierbarer Stoff von ähnlichen Eigenschaften wie der für Züchtung der Influenzabacillen (vgl. LEGROUX u. MESNARD, C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 901; C. 1920. III. 99) wichtige. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1423—25. 19/12.* 1921.)

SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

Efr. Ernström, *Über den Temperaturkoeffizienten der Stärkespaltung und die Thermostabilität der Malzamyrase und des Ptyalins.* Bei der Best. der Malzamyrasewrkg. in Acetatgemisch bei 37° wurde die Lage der optimalen Rk. zu $p_H = 5$ gefunden, die optimale Zone zwischen $p_H = 4-6$. Der Optimalpunkt der Ptyalinwrkg. im Phosphatgemisch liegt bei 37° bei $p_H = 6,5$. Die Malzamyrasewrkg. ist von der Ggw. geringerer Mengen NaCl nicht abhängig. In einer 0,026-n. NaCl-Lsg. zeigt sich eine geringe Abnahme, welche bei wachsender Konz. zunimmt. Ptyalin ist ohne NaCl unwirksam. Die optimale Wrkg. liegt bei einer Konz. von 0,017. Das Optimum erstreckt sich von 1-1,6% und stimmt sehr gut mit dem physiologischen NaCl-Gehalt des Speichels überein. Malzamyrase und Ptyalin sind bei 0° noch unwirksam. Der Wert des Temperaturkoeffizienten sinkt bei beiden Fermenten bei Erhöhung der Temp. und ist zwischen 10 und 30° konstant. Für Malzamyrase hat der Koeffizient A der ARRHENIUSschen Temperaturformel im Gebiet von 0-10° einen Wert von etwa 18000, 10-20° 13000, 20-30° 12000 und 30-40° 8000. Für Ptyalin bei optimaler NaCl-Menge wurden folgende Werte der Konstante A gefunden: im Gebiet 0-10° 16000, 10-20° 13000, 20-30° 11500, 30-40° 9000, 40-45° 8000. Bei höherer Temp. zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der NaCl-Konz. Die Konstante A steht in keiner Beziehung zur Acidität. Malzamyrase, welche durch Erhitzung teilweise inaktiviert wurde, wird nicht wieder aktiv und ist am stabilsten in einem Phosphatgemisch von $p_H = 5,9$. In Na- und Ca-Acetatgemisch wurde das Maximum der Stabilität bei $p_H = 5,5$ gefunden. Das Ptyalin ist am stabilsten in einem Phosphatgemisch von $p_H = 6,0$ bis 6,1 und in einer 0,1%ig. NaCl-Lsg. Bei 54-56° sinkt die Aktivität der Malzamyrase durch eine 1-stdg. Erhitzung auf die Hälfte der Aktivität bei 37°. Die Tötungstemp. des Ptyalins liegt bei optimalem p_H und in 0,01-n. NaCl-Lsg. bei etwa 56,5°, ohne NaCl bei 51,5-52°. Durch 1-stdg. Erhitzen wird die Malzamyrase bei 45° nur sehr wenig inaktiviert, bedeutend stärker bei 1-stdg. Erhitzen bei 50°. Bei 1-stdg. Erhitzen auf 55° beträgt die Inaktivierung 50%, bei 60° ist sie nach 1 Stde. vollständig. Die Inaktivierung verläuft nicht nur als monomolekulare Rk., sondern schneller, als der Formel $k_e = \frac{1}{t} \log \frac{k_0}{k_t}$ entspricht. Ptyalin verhält sich ähnlich. Bei sinkender Enzymkonz. nimmt die Inaktivierungsgeschwindigkeit zu. Bei Verdünnung des Enzyms von 1:1 bis 1:5 wird die Reaktionsgeschwindigkeit um 30% vermindert. Erhitztes Enzym zeigt keine Regeneration beim Zusammenwirken mit aktivem Ferment. (Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 190-263. 20/4. [21/1.] GU.

A. Richaud, *Über die Wirkung von Verdauungssäften auf β -Benzyl-d-Glucosid.* Speichel und Pankreassaft greifen Benzylglucosid nicht an. Auch durch HCl in einer dem Magensaft entsprechenden Konz. wird das Glucosid nicht gespalten. Gegenüber dem Emulsin der Darmsehleimbaut ist die untersuchte Substanz ebenfalls resistent. (C. r. soc. de biologie 86. 770-72. 8/4.* Paris, Fac. de Méd.) LEWIN.

K. Bialaszewicz, *Über die Rolle der Katalase bei der Atmung der Embryonen.* Vf. fand entgegen der Ansicht LOEWS bei Froschembryonen keine Beziehung zwischen Atmungsintensität und Menge der Katalase, obwohl die Empfindlichkeit des Zellplasmas gegenüber H_2O_2 mit der Geschwindigkeit der Atmung zunahm. (Trav. du lab. de physiol. de l'Inst. M. NENCKI 1. Nr. 8. 12 Seiten. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 339. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

W. R. Hess und N. Messerle, *Untersuchungen über die Gewebeatmung bei Avitaminose.* Bei Wiederholung der früher (Vgl. HESS, Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 284; C. 1922. I. 475.) ausgeführten vergleichenden Unters. des Atmungsvermögens verschiedener Gewebearten beriberikrankter und n. Tauben mit verfeinerter Methodik

bestätigte sich die früher beobachtete ausgeprägte Atmungsinsuffizienz des Avitaminosegewebes. Als methodisches Resultat ergab sich eine bedeutende Abhängigkeit der Atmungsintensität von dem Grad der Zerkleinerung des Gewebes, ferner von der Menge der im System vorhandenen Puffersubstanzen. Die Kontrolle der Reaktionsänderung im atmenden System erweist, daß auch dieser durch Säureb. bedingte Prozeß bei Avitaminosegewebe verzögert ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 176—89. 20/4. [21/1.] Zürich, Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Robert Robison, *Der Wert der Gelatine in Bezug auf den Stickstoffbedarf des Menschen*. In Selbstvers. hat Vf. festzustellen versucht, in wie weit die Gelatine imstande ist, einer praktischen N-freien Nahrung zugesetzt, die N-Abgabe des Körpers herabzusetzen, also N einzusparen. Die Grundnahrung, ein Gemisch aus Maisstärke, Dextrin, Agar-Agar, Milchzucker, Rohrzucker, Butter, Lebertran, Citronensaft, Tee und Wermut mit anorganischen Salzen, wurde periodenweis mit und ohne Gelatinezusatz genossen, und die N-Ausscheidung verfolgt. In den Gelatineperioden war die N-Abgabe nur um 12 bis höchstens 16% gegenüber den N-freien Perioden herabgesetzt. (Biochemical Journ. 16. 111—30. [23/1.] LISTER ARON.

William S. McCann, *Der Eiweißbedarf bei Tuberkulose*. Unter 10 Tuberkulösen wurde 9-mal das N-Minimum zu 2,5—4,5 g pro Tag, d. h. 0,041—0,093 g pro kg festgestellt, in einem Fall zu 9,4 g = 0,267 pro kg. In den erstgenannten Fällen betrug die Energiezufuhr das 1,1—2,4-fache des Erhaltungsumsatzes und wurde zu 39—70% durch Kohlenhydrate gedeckt. Zuweilen gelingt es, N-Gleichgewicht mit 37—44 g Eiweiß zu erzielen, wovon die Hälfte tierisches ist. Dabei muß durch reichliche Fett- und Kohlenhydratzufuhr die Energiezufuhr das 1,7 bis 2,4-fache des Erhaltungsumsatzes betragen. Positive N-Bilanz kann bei Bettlägerigen mit 60—90 g erzielt werden, wobei die Energiezufuhr weniger als das 1,7-fache des Erhaltungsumsatzes betragen kann. Am besten für den Eiweißansatz bei den bettlägerigen Tuberkulösen erwiesen sich 60—90 g Eiweiß bei 2500 Calorien täglicher Zufuhr. (Arch. of internal med. 29. 33—58. New York, RUSSEL SAGE Inst. of Pathol.; Bellevue Hosp.) LOEWY.**

Jan Belehradek, *Einfluß der katabolischen Produkte des Muskels auf den anabolischen Prozeß*. Wurden Kaulquappen mit Froschmuskelsubstanz aus Muskeln ernährt, die vorher tetanisirt worden waren, so wurde das Wachstum der Larven bedeutend gefördert. Die katabolischen Prodd. der Muskeltätigkeit scheinen also einen hormonartigen Einfluß auf den allgemeinen Stoffaufbau auszuüben. (C. r. soc. de biologie 86. 811—12. 29/4.* Prag, Physiol. Inst. der KARLS-UNIV.) LEWIN.

Robert Henry Aders Plimmer, **John Lewis Rosedale**, **Arthur Crichton** und **Robert Bayne Topping**, *Die Aufzucht von Kücken nach dem intensiven System*. I. Teil. *Die Vitaminbedürfnisse*. (Vorläufige Versuche.) Kücken können in der Gefangenschaft mit einer aus Hafermehl u. Milch bestehenden Nahrung großgezogen werden, wenn der Kost der Faktor A (in Form eines Hefeextraktes („Marmite“), der Faktor B in Form von Lebertran und der Faktor C in Form von Citronensaft) zugefügt werden. Für 11 Tiere waren täglich auf 30 g Hafermehl 0,5 g Marmite, 5 ccm Lebertran, 30 ccm Citronensaft erforderlich. Kücken sind gegen den Mangel an Faktor B sehr empfindlich. Die „Beinlähme“ beruht wahrscheinlich hierauf. Die erforderliche Menge des Faktors B geht anscheinend der Kohlenhydrat- und Fettmenge parallel. Das für Hühner notwendige Grünfutter liefert vor allem den Faktor B. (Biochemical Journ. 16. 11—18. 1922. [20. 12. 1921.] Univ. Aberdeen, North of Scotland College of Agric.) ARON.

Robert Henry Aders Plimmer, **John Lewis Rosedale**, **Arthur Crichton** und **Robert Bayne Topping**, *Die Aufzucht von Kücken nach dem intensiven System*. II. Teil. *Die Wirkung von „gutem“ Eiweiß*. (I. vgl. Biochemical Journ. 16. 11:

vorst. Ref.) Intensives Wachstum wurde bei einem Eiweißgehalt der Nahrung von 1:3 erhalten vor allem wenn an den wichtigen Aminosäuren reiche „gute“ Eiweißkörper verwandt wurden, wie Caseinogen u. Lactalbumin. Von derartig aufgezogenen Küchlein begannen die Hähne schon nach 49 Tagen zu krähen, die Hennen nach 139 Tagen zu legen. (Biochemical Journ. 16. 19—22. 1922. [20/12. 1921.] Univ. Aberdeen, North of Scotland College of Agric.) ARON.

Amy L. Daniels, *Kann Hefe als Quelle für antineuritiches Vitamin in der Säuglingsernährung benutzt werden?* Vgl. beobachtete bei Verabreichung von 3—5 g Trockenhefe an atrophische Säuglinge meist schwere Durchfälle und Gewichtsabfall. (Amer. Journ. of dis. of childr. 23. 41—50; Ber. ges. Physiol. 12. 373. Ref. GRÖRGY.) SPIEGEL.

H. Steenbock und Mariana T. Sell, *Fettlösliches Vitamin. X. Weitere Beobachtungen über das Zusammentreffen des fettlöslichen Vitamins mit gelben Pflanzenfarbstoffen.* (Vgl. STEENBOCK, SELL und BOUTWELL, Journ. Biol. Chem. 47. 303; C. 1921. III. 1359.) Weiße Bataten und weiße Karotten enthalten im Gegensatz zu den gefärbten Arten nur sehr wenig fettlösliches Vitamin. Die Spitzen weißer Karottenwurzeln, welche mit Chlorophyll und gelbem Pigment etwas gefärbt sind, sind reicher an fettlöslichem Vitamin als der Rest, welcher nur halb so viel Pigment enthält. Grüne Kohlblätter, aus dem Herz von Kohlköpfen entnommen, erwiesen sich viel reicher an fettlöslichem Vitamin als weiße Blätter, aus den gleichen Stellen entnommen; diese enthielten nur etwa $\frac{1}{10}$ der Pigmentmenge der grünen Kohlblätter. (Journ. Biol. Chem. 51. 63—76. März. [6/1.] Univ. of Wisconsin.) ARON.

Arthur William Bacot und Arthur Hardon, *Vitaminbedürfnisse von Drosophila. I. Vitamine B und C.* Die Entw. von Drosophila aus ihren Eiern bei Ernährung mit einem Gemisch aus Caseinogen, Rohrzucker, Stärke und Salzen erfordert die Ggw. des Faktors B in Form eines Hefeextraktes oder weniger wirksam eines alkoh. Weizenkeimlingsextraktes. Vitamin C (Citronensaft) ist völlig ohne Einfluß auf das Wachstum und die Entw. und kann fehlen. Ob ein Faktor A enthaltendes Fett (Butter) oder nur überhaupt irgendein Fett der Nahrung zugesetzt werden muß, ist noch zu untersuchen. (Biochemical Journ. 16. 148—52. [30/1.] LISTER Inst.) ARON.

Franz Groebfels, *Unzureichende Ernährung und Hormonwirkung. 1. Mitteil. Untersuchungen über den Effekt der gegenseitigen Beeinflussung unzureichender Ernährung und Schilddrüsenfütterung auf das Wachstum und die Entwicklung von Froschlarven.* Wss. Extrakt von Schilddrüsen hemmt das Wachstum und beschleunigt die Entw. von Froschlai. Die Wrkg. ist um so größer, je eiweißreicher die Extrakte sind. Hundemuskelbouillon und „Biotose“ (vitaminreiches Präparat der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel) hemmen das Wachstum und die Entw. der Tiere. Durch Erhitzen im Autoklaven vitaminarm gemachter Extrakt wirkt stärker hemmend als n. Extrakt. Für die stark hemmende Wrkg. wird eine besondere Substanz angenommen, die bei Behandlung der Drüse im Autoklaven entsteht. Zureichende Ernährung vorher vitaminarm ernährter Froschlarven vermag das Wachstum der Tiere zu steigern. Diese Steigerung tritt auch auf, wenn gleichzeitig Schilddrüsenextrakt einwirkt, beeinflußt aber die entwicklungsbeschleunigende Wrkg. der Schilddrüse nicht. (Ztsch. f. Biologie 75. 91—120. 15/4. 1922. [2/8. 1921.] Hamburg, Physiol. Inst.; Allgem. Krankenh. Eppendorf.) ARON.

Sudhindra Nath Ghose, *Die Prüfung einiger indischer Nahrungsmittel auf ihren Vitamingehalt.* Reiner indischer „Ghee“, eine Art Käse aus gesäuerter Kuh- oder Büffelmilch, erwies sich als eine ebenso wirksame Quelle für Vitamin A als reine Butter, dagegen war umgeschmolzener „Ghee“ unwirksam u. veränderte oder unreine Proben nur in großen Quantitäten wirksam. Einige vegetabilische Öle, wie Cocusöl und Senfö, waren, in Mengen von 10—20% der Kost zugesetzt, eine aus-

reichende Quelle des Vitamins A für Ratten. Verschiedene Linsenarten erwiesen sich als reich an Vitamin B. Gebleichten reinen weißen indischen Mehlen fehlt Vitamin B, ungebleichte rohe Sorten enthalten aber reichliche Mengen. (Biochemical Journ. 16. 35—41. 1922. [3/1.] London, Univ. College.) ARON.

H. C. Sherman, V. K. La Mer und H. L. Campbell, *Die Wirkung der Temperatur und der Wasserstoffionenkonzentration auf die Geschwindigkeit der Zerstörung des antiskorbutischen Vitamins (Vitamin C)*. Kocht man Tomatensaft, dessen natürliche $p_H = 4,3$ ist, 1 Stde., so sind 50% seiner Wirkungskraft zerstört, 4-std. Kochen zerstört 68%. Bringt man p_H auf 5,1—4,9, so werden durch 1-std. Kochen 58% zerstört; bei $p_H = 11:65\%$. Wird das Kochen im O_2 -Strom ausgeführt, so ist die Zerstörung viel beträchtlicher. Auch bei 10° wirkt stärkere Alkalität zerstörend, wie schon HARDEN und HESS fanden. (Proc. National Acad. Sc. Washington 7. 279—81. 15/9. [29/7.] 1921. Columbia Univ., Dep. of Chem.) SCHMIDT.

P. J. van Gulik, *Mikroskopische Untersuchung über die Lokalisation der Kaliumverbindungen in einigen Organen des Hahnes bei Avitaminose*. Die K-Verteilung in den Geweben zeigte bei der experimentellen Polyneuritis gallinarum keine Abweichung von den auch bei gewöhnlicher K-armer Diät obwaltenden Verhältnissen. Der vielfach behauptete Zusammenhang zwischen K und den Vitaminen folgt also nicht aus den vorliegenden Verss. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 6. 328—35. 25/3. 1922. [15/7. 1921.] Amsterdam, Lab. d'Histol.) LEWIN.

W. v. Buddenbrock und G. v. Rohr, *Einige Beobachtungen über den Einfluß der Temperatur auf den Gasstoffwechsel der Insekten*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 218; C. 1922. I. 1304.) Die Kurven des O_2 -Verbrauchs von Puppen von Fliegen und Schmetterlingen bei steigenden Tempp. zeigen wie bei DIXIPPUS geradlinigen Verlauf, nur im Anfang eine Krümmung. Bei anscheinend bewegungslosen, sich häutenden Schmetterlingsraupen ist die Kurve gleichmäßig gekrümmt, wie bei Krogh's Tenebrionkurve. Diese Raupen sind aber nicht so völlig bewegungslos wie Puppen. Die Stoffwechselkurve bei Ruhe ist eine gerade Linie. Die KROGH'sche Kurve entspricht mehr der des Ruhestoffwechsels frei beweglicher Tiere. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 468—72. 20/4. [10/2.] MÜLLER.

H. Staub, *Untersuchungen über den Zuckerstoffwechsel des Menschen*. II. u. III. Mitt. (I. vgl. Ztschr. f. klin. Med. 91. 44; C. 1921. III. 1440.) II. Wie nach älteren Unterss. beim Tier, sinkt auch beim Menschen im Hunger Toleranz und Assimilation für Kohlenhydrate. Von bedeutendem Einfluß ist hierbei der Ernährungszustand infolge des Glykogengehaltes der Leber. Vf. nimmt als Ursache der Veränderungen Störungen in der B. von Fermenten an, die eine Funktion des Substratangebotes sein soll.

III. Es ließ sich mit Sicherheit erweisen, daß während der Arbeit Traubenzucker verbraucht wird. Dabei findet ein Transport von Zucker aus den Depots zur Verbrauchsstelle statt. Nach längerer Eiweiß-Fettkost ist die Assimilation für Glucose herabgesetzt. (Ztschr. f. klin. Med. 93. 89—122. 123—40. Basel, Med. Klin. d. Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 374—75. Ref. STRAUSS.) SP.

A. I. Ringer, *Über Antiketogenese*. Von den Abbauprodukten der Glucose fand Vf. diejenigen antiketogenetisch unwirksam, die mit der Glucose durch umkehrbare Rkk. verknüpft sind, also Glycerinaldehyd, Dioxyceton, Methylglyoxal, Milchsäure und Brenztraubensäure, deutlich wirksam dagegen Acetaldehyd und Alkohol. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 97—99. 1921. New York City, MONTEFIORE Hosp.; Ber. ges. Physiol. 12. 235—36. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Emil A. Werner, *Eine Theorie für die Bildungsweise von Harnstoff in Pflanzen und Tieren*. Cyansäure in ihrer Beziehung zum Auf- und Abbau von Eiweißkörpern. (Vgl. WERNER u. FEARON, Journ. Chem. Soc. London 117. 1356; C. 1921. I. 443.) Auf Grund eigener und fremder Unterss. kommt Vf. zu folgender Anschauung von

der Bedeutung des Harnstoffs im pflanzlichen und tierischen Stoffwechsel: Auch in den Pflanzen kommt er wahrscheinlich ebenfalls als Endprod. des Eiweißstoffwechsels vor. In der entwickelten Pflanze überwiegt die Eiweißsynthese, weshalb sein V. in ihr seltener und wohl meist nur zufällig ist. In den Samen und Keimlingen wird er häufiger gefunden, gleichzeitig kommt daneben auch Urease vor, die den Harnstoff in Isocyan säure und NH_3 zerlegt, Stoffe, aus denen die Pflanze wieder Eiweiß aufbauen kann. Der Stoffwechsel des Keimlings gleicht dem tierischen; zunächst lebt die junge Pflanze von den aufgehäuften Reservestoffen, die sie abbaut. Dabei entsteht aus dem Eiweiß Harnstoff, der aber nicht wie beim Tier ausgeschieden wird, sondern nach Zerlegung durch die Urease zur Eiweißsynthese erneut verwertet werden kann. Die Isocyan säure kann leicht unter Hydrolyse in CO_2 u. NH_3 gespalten werden. Die Assimilation des NH_3 ist nach Vf. eng verknüpft mit der CO_2 -Assimilation. Formaldehyd, das erste Assimilationsprod. der CO_2 , kondensiert sich mit NH_3 zu $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-NH}_2$, woraus unter Abspaltung von W. Cyanamid $\text{H}_2\text{C:NH}$ entsteht, welches dann zu Isocyan säure oxydiert wird. Damit stimmt die Beobachtung überein, daß Ammoniumcarbonat auf gewisse Pflanzen, wie Gerste, Weizen und Zwiebel, schädlich wirkt, diese schädliche Wrkg. aber aufgehoben werden kann, wenn den Pflanzen gleichzeitig Rohrzucker oder Glycerin zugeführt wird. Auch im tierischen Stoffwechsel nimmt Vf. an, daß der Harnstoff bei dem oxydativen Abbau des Eiweißes über Isocyan säure als Vorstufe gebildet wird. Dieselbe hat sich bloß deswegen nach Ansicht des Vfs. noch nicht nachweisen lassen, weil sie sofort nach dem Entstehen in Harnstoff übergeführt wird. Die B. von NH_3 bei dem Abbau der Aminosäuren hält Vf. nicht für ausgeschlossen, sie ist aber nach seiner Theorie nicht unbedingt notwendig. Auch die Harnsäure läßt sich als Deriv. von 3 Molekülen Isocyan säure und einem $-\text{C}=\text{C}-\text{NH}$ -Rest auffassen. Neben der Isocyan säure kommen auch noch andere Quellen, wie z. B. Arginin, für die Harnstoffb. in Betracht. (Dublin Journ. of med. science 4. 577—94.) FELIX.**

E. Peters, *Serumeiweißuntersuchungen im Hochgebirge*. Die refraktometrisch nachweisbaren Veränderungen sind nicht gleichsinnig, eine Wrkg. des Hochgebirges kann daraus nicht eindeutig gefolgert werden. (Ztschr. f. physikal. u. diätet. Therapie 25. 548—51. 1921. Davos, Dtsch. Heilst.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 385. Ref. MÜLLER.) SPIEGEL.

Cl. Regaud, *Einfluß der Bestrahlungsdauer auf die durch Radium im Hoden verursachten Veränderungen*. In Verss. an Stieren fand Vf., daß die Wirksamkeit der Bestrahlung mit der Dauer derselben ohne Erhöhung der Dosen wächst. (C. r. soc. de biologie 86. 787—90. 8/4.* Inst. du Radium.) LEWIN.

E. Joltrain und René Benard, *Haemoklastische Krisen, hervorgerufen durch therapeutische Dosen von Röntgenstrahlen und Radium*. Die Radiotherapie brachte in mehreren Fällen schockartige tiefgehende Veränderungen im Blutbilde hervor (Sturz der Leukozytenziffer, Verkürzung der Blutgerinnungszeit, Senkung des refraktometrischen Index). (C. r. soc. de biologie 86. 784—86. 8/4.*) LEWIN.

Léon Goldemberg, *Experimentell durch Fluor erzeugter Kropf*. Weiße Ratten, die zu einer aus Weißbrot, Milch und W., gelegentlich auch gekochten Kartoffeln bestehenden Nahrung 6—8 Monate lang täglich je 2—3 mg F erhielten, zeigten Vergrößerung der Schilddrüse auf das 5—6fache, daneben epitheliale oder tubuläre Nephritis. Bei größeren Dosen traten schwere Vergiftungserscheinungen auf. (Semana med. 28. 628—32. 1921; Ber. ges. Physiol. 12. 394. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

Hans Schmidt, *Antimon in der neueren Medizin*. Referate von 300 Arbeiten über Antimon aus 1906—1921. (Beihefte z. Arch. f. Schiffs- und Tropenhygiene 26. Nr. 1. 68 Seiten. 10/5. Sep. v. Vf. Dresden.) MÜLLER.

J. Gautrelet, *Über persistierende vasomotorische Reaktion nach Einführung gewisser Substanzen (besonders von Kolloidmetallen) in die Blutzirkulation*. (Vgl. C.

r. soc. de biologie 85. 915; C. 1922. I. 655.) Die hypotensive Wrkg. der Thionin-Nigrosin-Injektion wird auch durch *Elektrargol* aufgehoben. Durch *Pepton* und Kolloidmetalle wird danach eine vasomotorische Rk. ausgelöst, durch welche die hypotensive Wrkg. aufgehoben wird. Vf. bringt diese Tatsache in Zusammenhang mit der Antishockwrkg. dieser Substanzen. (C. r. soc. de biologie 86. 757—60. 8/4.* École des Hautes Études, Faculté de Méd.) LEWIN.

H. Violle, *Die therapeutischen Kolloide und die Anaphylaxie*. Tiervers. ergaben keine Anaphylaktisierung nach Injektion von Kolloidmetallen, besonders von *Elektrargol*. (C. r. soc. de biologie 86. 807—8. 29/4.*) LEWIN.

F. Klaus und S. G. Zondek, *Kurze vorläufige Mitteilung über Versuche betreffend die Rolle der Elektrolyte beim Herzschlag, die Wirkung des Kochsalzes bei Verblutung und den sogenannten Tonusstrom*. Ernährt man ein isoliertes Froschherz mit einer Ringerlsg., deren Gehalt an K erhöht ist, so nimmt die Kontraktionsstärke der Ventrikelmuskulatur schnell ab. Bei vermehrtem Ca-Gehalt dagegen nimmt die Kontraktionsstärke zu. Prüft man auf der Höhe der Wrkg. die Nährlsg. des Herzens auf ihren Gehalt an H^+ und OH^- , so zeigt sich, daß beim K-Herzen eine Vermehrung der OH^- , beim Ca-Herzen dagegen eine Vermehrung der H^+ stattgefunden hat. Weiterhin werden Vers. beschrieben, aus denen hervorgeht, daß die Gewebe sich aktiv der Kationen des Blutes bemächtigen können. (Klin. Wchschr. 1. 996—97. 13/5. Berlin, Charité.) BORINSKI.

Alice C. Evans, *Eine gepufferte physiologische Salzlösung*. Die gewöhnliche physiologische NaCl-Lsg. zeigt je nach Herst. in weichem oder hartem Glase Schwankungen der Rk., die biologisch bedeutungsvoll sein können. Vf. empfiehlt daher einen Ausgleich durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ des SÖRENSENschen Phosphatgemisches zu 0,9%ig. NaCl-Lsg. Die Mischung ist natürlich nicht brauchbar für Verss., bei denen Ca-Salze in Wirksamkeit treten. (Journ. of infect. dis. 30. 95—98. Washington, U. S. public health service; Ber. ges. Physiol. 12. 416. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

W. J. R. Heinekamp, *Die Wirkung von Kaliumsalzen auf die Medulla bei Durchströmung der Schildkröte (Pseudomys Troosti) mit Kaliumsalzen*. K hat zentrallähmende Wrkg., es ruft Herzhemmung hervor. Ob der Vagus dabei beteiligt ist, ist in vorliegenden Verss. fraglich. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 19. 239—45. April 1922. [27/8.] 1921.). Univ. of Illinois, Pharmakol. und Therap. Lab.) MÜLLER.

Robert Lévy, *Über den Chlorgehalt des Blutes und der Gewebssäfte nach Zufuhr von Kalium- und Calciumchlorid*. Das durch Gaben von $CaCl_2$ und KCl eingeführte Cl verhält sich wie das als NaCl aufgenommene; es geht schnell in die Gewebssfl. über, und erst nach Erreichen einer gewissen Konz. hierselbst steigt der Cl-Gehalt des Blutes. (C. r. soc. de biologie 86. 870—72. 29/4. [7/4.*] Straßburg, Medizin. Klinik B.) LEWIN.

Robert Lévy, *Über den Einfluß von Calciumchlorid mit Kochsalz auf die Blutkonzentration*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 870; vorst. Ref.) Nach oraler und intravenöser Zufuhr von $CaCl_2$ erfolgt eine mit der Diurese parallel laufende Konz. des Blutes. NaCl dagegen führt zur Blutverdünnung. (C. r. soc. de biologie 86. 873—75. 29/4. [7/4.*] Straßburg, Medizin. Klinik B.) LEWIN.

René Hansknecht, *Über den Antagonismus zwischen Kalium- und Natriumsalzen im Phänomen der Hydratation*. (Vgl. LÉVY, C. r. soc. de biologie 86. 870. 873; vorst. Ref.) Vf. untersuchte die Wrkg. von $NHCO_3$ und $KHCO_3$ auf die Prozesse der Hydratation. Es bestätigte sich der antagonistische Effekt von Na und K. Cl spielt bei dem Phänomen nur eine untergeordnete Rolle. (C. r. soc. de biologie 86. 878—80. 29/4. [7/4.*] Straßburg, Medizin. Klinik B.) LEWIN.

A. Buschke und Bruno Peiser, *Die Wirkung des Thallium auf das endokrine System*. Verss. zeigten, daß durch Thalliumfütterung bei Ratten eine starke Störung der inneren Sekretion bewirkt wird. Die Tiere werden in ihrer Entw. und in dem Geschlechtstrieb gehemmt, und das psychische Verb. ist gelegentlich alteriert. In 3 Fällen konnte bei der Obduktion eine vollständige Atrophie der Hoden festgestellt werden. Ebenso wurden schwere Störungen der Nebennieren beobachtet. Die antihydrotische Wrkg. des Thalliums ist vielleicht in einer Funktionsstörung der Schilddrüse (Hypothyreose) zu suchen. (Klin. Wchschr. 1. 995. 13/5. Berlin, Rudolf-Virchow-Krankenh.)

BORINSKI.

A. Forbes, R. Mc Intosh und W. Sefton, *Über die Wirkung der Äthernarkose auf die elektrische Tätigkeit des Nerven*. Wird eine Katze bis zur letalen Dose mit Ä. narkotisiert, so liefern die motorischen Nerven noch n. Aktionsströme. Auch am isolierten Nerv-Muskelpreparat bleibt nach Einw. von Ä. der Aktionsstrom mindestens, solange Muskelkontraktionen erfolgen. Nervenimpuls und elektrische Störung scheinen eng zusammenzuhängen. (Amer. Journ. Physiol. 40. 503—13. 1/6. [27/3.] 1916. Harvard Med. School, Lab. of Physiol.)

LEWIN.

Fred M. Smith, *Die Wirkung der Nitrite auf den Coronarkreislauf*. Nitroglycerin beseitigte in einem Teile der Fälle die durch Abbindung der Blutzufuhr bei mangelhafter Ausbildung der Kollateralen aufgetretene Cyanose. Die aus einem eröffneten distalen Zweige der linken Coronararterie ausfließende Blutmenge wurde durch NaNO₂ bald gesteigert, bald verringert, bald gar nicht beeinflußt. (Arch. of internal med. 28. 836—40. 1921. Chicago, RYSH med. coll.; Presbyterian Hosp.; Ber. ges. Physiol. 12. 264—65. Ref. ATZLER.)

SPIEGEL.

Auguste Lumière und Henri Conturier, *Natriumoleat bei den Erscheinungen des Shocks*. Durch intravenöse Injektion von Na-Oleat in steigenden Dosen kann man alle Symptome des anaphylaktischen Shocks hervorrufen. Na₂S₂O₃ unterdrückt den durch das Oleat bewirkten Shock. Mischt man Na-Oleat mit BaSO₄ oder einem Antigen, so tritt ein schwererer Shock auf. Daraus folgt, daß das Na-Oleat nicht ein Schutzmittel gegen den Shock ist, wie KOPACZEWSKI und VAHRAM (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 250; C. 1919. III. 651) annehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 530—32. 26/9.* 1921)

SCHMIDT.

L. Panisset und J. Verge, *Über die Wirkung von Novarsenobenzol beim Hunde*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 487; C. 1922. I. 1050.) Die toxische Dosis für den Hund beginnt bei 15 g pro kg Lebendgewicht, die therapeutische Dosis beträgt 1—2 cg. An Hundestaupe erprobt, zeigte sich kein therapeutischer Einfluß des Novarsenobenzols. (C. r. soc. de biologie 86. 846—47. 29/4.* Alfort, École vét.)

LE.

Jean Oliver und Ethel Douglas, *Biologische Reaktionen mit „Arsphenamin“*. I. *Der Mechanismus seiner rote Blutkörperchen in vitro agglutinierenden Wirkung*. Salvarsannatrium in 2%ig. Lsg. wirkt auf 5%ig. Suspension von Blutkörperchen in 0,9%ig. NaCl-Lsg. bei 37° innerhalb 2 Stdn. in Verdünnungen bis zu 1 : 64 = 0,011%. Bei 1 : 256 = 0,002% tritt keine Wrkg. mehr ein. Die Blutzellen des Menschen sind etwas empfindlicher, die des Huhns weniger empfindlich als die von Ratte, Rind, Meerschweinchen, Kaninchen, Frosch und Schaf. — Salvarsan wird von den Zellen adsorbiert. — Nur bei Ggw. von Elektrolyten tritt Agglutination ein. — Die Dispersität der Salvarsanlg. ändert sich bei Zusatz von Elektrolyten. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 19. 187—98. März 1922. [5/8. 1921.]. San Francisco, LELAND STANFORD JR. Univ., Med. School.)

MÜLLER.

Jean Oliver und So Sabro Yamada, *Biologische Reaktionen mit „Arsphenamin“*. II. *Die Schutzwirkung hydrophiler Kolloide auf die Agglutination der roten Blutkörperchen durch „Arsphenamin“*. (I. vgl. OLIVER und DOUGLAS, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 19. 187; vorst. Ref.) Viele hydrophile Kolloide (Stärke, Eieralbumin, Gummi, Gelatine, Serum) hemmen die Blutkörperchenagglutination

durch Salvarsan genau so, wie sie andersartige Agglutinationen hemmen. Die Höhe dieser Hemmung geht parallel der ZSIGMONDYschen Goldzahl. Sowohl die Adsorption von Salvarsan an den Erythrocyten, wie die Wrkg. der Elektrolyte mit Salvarsan wird gehemmt. (Journ. Pharm. and. Exp. Therapeutics 19. 199—206. März 1922. [5/8. 1921.]. San Francisco, LELAND STANFORD JR. Univ., Med. School.) MÜLLER.

Walter G. Christiansen, *Der Schwefelgehalt von Arsphenamin, seine Beziehung zur Synthese und Giftigkeit*. I. Um einen Zusammenhang zwischen dem S-Gehalt und der Giftigkeit von Arsphenamin zu finden, wurden eine Reihe von Präparaten durch Red. von 3-Nitro-4-hydroxyphenylarsinsäure mit Hydrosulfid unter verschiedenen Bedingungen hergestellt. Es entstanden auf diese Weise Körper, deren Giftigkeit sehr schwankte. Es ist also hier kein direkter Zusammenhang zwischen Giftigkeit u. Total-S-Gehalt, doch ist immerhin zu bemerken, daß die am wenigsten giftigen Prodd. 1%, die giftigsten bis zu 3% S enthielten. Vermutlich kommt die Giftwrkg. nur einem Teil des vorhandenen S zu, welcher als ganz bestimmte Verb. auftritt; der übrige S ist ungiftig. Da man, wie erwähnt, sehr verschiedene giftige Präparate erhält, wenn man die Reduktionsbedingungen der Nitrogruppe variiert, kann man den Schluß ziehen, daß die Art der Red. der Nitrogruppe auch die Art der Bindung des S beeinflußt. Beim Studium dieser Frage ergab sich: 1. Aus reiner Aminosäure bereitetes Arsenamin enthält am wenigsten S und ist am wenigsten giftig; 2. reduziert man die Nitrosäure unter möglichst günstigen Bedingungen, so erhält man ein Prod., welches etwas giftiger ist und auch mehr S enthält; 3. wird die Nitrosäure unter ungünstigen Verhältnissen reduziert, so ist das entstehende Arsphenamin sehr S haltig u. sehr giftig. Zwischen dem Gesamtschwefelgehalt und der Giftigkeit besteht aber keine eindeutige Beziehung, da Präparate mit verschiedenem S-Gehalt die gleiche Giftigkeit besitzen können. Nur derjenige Teil des S-Gehaltes hat einen großen Einfluß auf die Giftwrkg., der als Überschuß in dem Prod. enthalten ist, wenn die Red. der Nitrogruppe unter den günstigsten Bedingungen stattgefunden hat. Die S-Best. wurden nach der Carbonatperoxydmethode durchgeführt; die Giftwrkg. aus der tödenden Dosis bei weißen Mäusen bestimmt. Derjenige Teil des S, welcher sich in den Präparaten als Überschuß befindet, dürfte in Form der Sulfosäure enthalten sein, denn nur bei denjenigen Präparaten, bei denen die Red. der Nitrogruppe nur unvollständig durchgeführt war, ließ sich die Sulfosäure des Arsphenamins (vgl. KING, Journ. Chem. Soc. London 119. 1107. 1414; C. 1921. III. 1352. 1353) isolieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 847—54. April. [17/1.]. Boston [Massachusetts].) MARK.

Walter G. Christiansen, *Der Schwefelgehalt von Arsphenamin und seine Beziehung zur Synthese und Giftwirkung*. II. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 847; vorst. Ref.) Beim Vergleich von stark S-haltigem, sehr giftigem, durch Red. mit Hydrosulfid aus 3-Nitro-4-hydroxyphenylarsinsäure erhaltenem Arsphenamin mit stark S-haltigen Präparaten, die aus einer Mischung von 3-Amino-4-hydroxyphenylarsinsäure und 3-Amino-4-hydroxy-5-sulfosäure bereitet waren, zeigten sich gewisse Unterschiede in den beiden Prodd. Diese Unterschiede bestehen in dem verschiedenen Temperatureinfluß auf die B. des Nd. und dem Maß, in dem sich die Sulfosäure aus der methylalkoh. Lsg. abscheidet. Es zeigt sich, daß sich der Nd. nur sehr langsam absetzt, wenn man das Arsphenamin I. (nach der ersten Methode) darstellt. Eine genaue Prüfung des Sedimentationsvorganges ergab, daß bei allen Temp. die Fällung aus konz. Lsgg. rascher vor sich geht, als aus verd. und daß bei konstant gehaltener Konz. eine Temperaturzunahme die Fällung sehr beschleunigt. Arsphenamin II., dessen S-Gehalt hauptsächlich als Sulfosäure vorhanden ist, fällt ungleich rascher aus methylalkoh. Lsg. aus; auch hier wirken Konz. und Temp. in demselben Sinne, wie oben. Besonders gesteigert wird die Sedimentationsgeschwindigkeit durch Zufügen von methylalkoh. HCl, wie durch

eine Reihe von Verss. gezeigt wurde. Arsphenamin I. ist wesentlich giftiger als das Präparat II. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 854—59. April. [7/1.] Boston [Massachusetts].) MARK.

Max Turoid, *Umkehr der Adrenalinwirkung auf den überlebenden Uterus durch Ionenverschiebung*. Der Einfluß des Adrenalins auf den Tonus u. die automatischen Bewegungen des Menschen- und Meerschweinchenuterus im graviden und nicht-graviden Zustand, in n. Ringerlsg. und bei K- oder Ca-Überschuß ergibt sich aus folgender Übersichtstabelle:

		Normal-Ringer	Ca-Überschuß	K-Überschuß
Meerschweinchen				
Nicht gravid	Adrenalin	Hemmung	Erregung	Hemmung
Nicht gravid			Erregung	Hemmung
Gravid	Adrenalin	Hemmung	Erregung	Hemmung
Gravid			Erregung	Hemmung
Mensch				
Nicht gravid	Adrenalin	Erregung	Hemmung	Erregung
Nicht gravid			Hemmung	Erregung
Gravid	Adrenalin	Erregung	Hemmung	Erregung
Gravid			Erregung	Hemmung

(Arch. f. Gynäkol. 115. 600—10. Wien, Pharmakol. Inst. d. Univ.; Ber. ges. Physiol. 12. 427. Ref. NEUSCHLOSS.) SPIEGEL.

Henry L. Ulrich und Harold Rypins, *Eine Mitteilung über Adrenalinhyperglykämie beim Menschen*. Da beim Menschen nicht wie beim Hund eine Bluteindickung nach Suprareninjektion erfolgt, ist die Hyperglykämie davon unabhängig. Blutkreatinin und Blutbarnstoff ändern sich dabei unregelmäßig. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 19. 215—20. April 1922. [14/8. 1921.]. Univ. of Minnesota.) MÜLLER.

W. J. R. Heinekamp, *Durchströmung der Medulla der Schildkröte (Pseudomys troostii) mit Adrenalin*. (Vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 16. 247; C. 1921. I. 189.) Bei Schildkröten wurde das Zentralnervensystem isoliert, alle Blutgefäße wurden unterbunden, dann künstlich durchströmt. Suprarenin erzeugt auch so, der Fl. zugesetzt, teilweise oder völlige Hemmung des Herzschlages. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 19. 131—34. März 1922. [28/7. 1921.]. Univ. of Illinois, Pharmakol. Lab.) MÜLLER.

Arthur D. Hirschfelder und Herman H. Jensen, *Die pharmakologische Wirkung einiger Äther und Ester des Saligenins*. (Vgl. HART und HIRSCHFELDER, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1688; C. 1922. I. 1286.) Die lokalanästhetische Wrkg. des Benzylalkohols und seiner Derivv. wird herabgesetzt, wenn in der CH₂-Gruppe H-Atome substituiert werden. Bei Substitution der beiden H wird die Wrkg. völlig aufgehoben. Es wurden 3 Gruppen von Substanzen untersucht, nämlich: 1. Äther des Saligenins mit Substitution am Phenolhydroxyl (Äthyl-, Butyl-, Amyl- und Benzyläther). — 2. Ester des Saligenins mit Substitution am Phenolhydroxyl (Acetyl- und Benzoyl-ester). — 3. ein Ester mit Substitution an beiden Hydroxylen (Dibenzoylsaligenin). Zur Unters. wurden Emulsionen der öligen Lösungen mit Gummi arabicum verwendet. An Fröschen erwiesen sich alle Verb. giftiger als Saligenin. Die lokalanästhetische Wrkg. (an der Haut des Froschbeins) begaun 2—5 Min. nach der Einw. und hielt 10—25 Min. an, nur beim n. Butyläther dauerte sie 1—2 Stdn., also länger wie bei Saligenin selbst. Der Dibenzoyl-ester war unwirksam. Alle Substanzen zeigen lokale Reizwrkg., besonders der Butyläther, am wenigsten die Dibenzoylverb. Am isolierten Kaninchendarm trat Hemmung ein, besonders stark beim Amyl- und Benzyläther. Bei intravenöser

Injektion zeigte sich stets Blutdrucksenkung, die aber bei den einzelnen Verbb. nach Dauer und Stärke sehr verschieden war. Durchströmung der Froschgefäße ergab gefäßverengende Wrkg., während Saligenin und Benzylbenzoat die Gefäße erweitern. Vermutlich handelt es sich um eine Reizung der arteriellen Gefäße. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 145—48. 1921. Minneapolis, Univ. of Minnesota.)

FLURY.**

Arthur D. Hirschfelder und L. J. Pankow, *Erhöht die Einführung einer Athoxygruppe in aromatische Verbindungen ihre baktericide Wirkung auf Pneumo- und Gonokokken?* Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Hydrocupreinen führte bei Salicylsäure, Phenolsulfosäure, p-Aminophenol, p-Nitrophenol, Saligenin die Einführung von OC_2H_5 keine Steigerung der Wrkg. herbei. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 64—67. 1921. Minneapolis, Univ. of Minnesota; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 426. Ref. JOACHIMOGLU.)

SPIEGEL.

J. W. C. Gunn und Morris Goldberg, *Die Wirkung von Salicylaten auf den Uterus.* Salicylsaures Na erregt den Uterus, aber meist nur in höheren Dosen, als im Blut bei Behandlung von Gelenkrheumatismus vorhanden sein können. Wenn in solchen Fällen Abort erfolgt, so ist die Krankheit die Ursache, nicht das Arzneimittel. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 19. 207—13. April 1922. [12/8. 1921.] Capstadt, Univ., Pharmacol. Dept.)

MÜLLER.

A. S. Loevenhart, J. Y. Malone und H. G. Martin, *Beobachtungen über Atemreizung: Die Wirkung von Atemreizen auf die Atmung nach Lähmung durch vermehrten Hirndruck mit besonderer Beachtung von Cyanatrium.* Nach Lähmung des Atemzentrums durch erhöhten Hirndruck wirken 1—3 mg NaCN am sichersten und schnellsten direkt erregend auf das Atemzentrum, unabhängig von der Kreislaufwrkg. Die Reizung dauert bei Hunden meist nur 1 Minute und kann beliebig oft wiederholt werden (0,1 n. Lsg. in 0,9%ig. NaCl-Lsg. intravenös). Bei Dauerinfusion (0,5 ccm in der Minute) hält die Reizung an. Strychnin wirkt nicht so sicher, die Wrkg. hält bei Einzelinjektion länger an als bei NaCN. — Atropin wirkt höchst unsicher und auch schwach auf das Atemzentrum. Die Herzvaguslähmung ist schädlich. — Kaffein und Milchsäure sind eher schädlich als nützlich bei künstlich herabgesetzter Tätigkeit des Atemzentrums. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 19. 13—47. Febr. 1922. [16/7. 1921.] Univ. of Wisconsin, Pharmkol. Lab.)

MÜLLER.

Erich W. Schwartze, *Beobachtungen über die Widerstandskraft der Ratte gegen wiederholte Strychnininjektionen.* Vergleicht man in größeren Reihen die Zahl der Überlebenden mit den Toten, so sieht man mit Sicherheit die große Widerstandskraft der Ratte gegen Strychnin, sowohl nach subcutaner wie stomachaler Gabe. Dasselbe findet man bei wiederholten Injektionen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 19. 49—58. Febr. 1922. [16/7. 1921.] U. S. Dep. of Agricult.)

MÜLLER.

H. H. Dale, *Bemerkung über die beim Katzenherzen beobachtete Umkehr der Vaguswirkung durch Chinidin.* In Paraldehydnarkose zeigen Katzen während der Erholungszeit von einer Chinidindosis, durch welche die Vagusreizung zeitweise unwirksam gewesen war, eine Umkehr der Vaguswrkg. derart, daß der Herzrhythmus während der Vagusreizung beschleunigt und in der Zeit zwischen den Reizungen verlangsamt ist. Die Wrkg. gleicht der von DALE, LAIDLAW und SYMONS beschriebenen des Nicotins. Der Paraldehyd scheint den Effekt zu begünstigen. (Heart 9. 87—89. 1921. Hampstead, Nat. Inst. f. med. res.)

WACHHOLDER.**

Ludwig Kofler und Alfred Perutz, *Beiträge zur experimentellen Pharmakologie des männlichen Genitales.* IV. Mitteilung. *Zur Pharmakologie der Samenblase.* Die isolierte, überlebende Samenblase der Ratte ist in der Zeit von Mitte Februar bis Mitte September, wenn die Tiere im Winter warm gehalten wurden, schon ca. 4 Wochen früher gut entwickelt und pharmakologisch beeinflusbar.

Adrenalin und *Tenosin* steigern den Tonus und regen die Rhythmik an. *Pilocarpin* und *Physostigmin* wirken nur auf die Rhythmik. *Atropin* und *Morphin* vermögen Bewegungen nicht auszulösen, sondern lähmen in großen Gaben die durch *Physostigmin* oder *Adrenalin* erzeugte Rhythmik. Das autonome Gangliensystem der Samenblase ist gegenüber dem Samenstrang biologisch schwächer entwickelt. (Dermatol. Ztschr. 34. 150—54. 1921. Wien, Pharmakognost. Inst. der Univ.; Ber. ges. Physiol. 12. 408. Ref. JOACHIMOGLU.) SPIEGEL.

T. Lewis, A. N. Drury und C. C. Iliescu, *Einige Beobachtungen über Atropin und Strophanthin*. Eingehende Beschreibung und Erörterung der Wrkg. beider Substanzen auf Vorhof und Ventrikel. (Heart 9. 21—53. 1921. London, Univ. coll. Hosp. med. school; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 389—90. Ref. E. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

A. P. Dustin und J. Chapeauville, *Untersuchungen über die „kinetische Welle“*, hervorgerufen bei der Maus durch intraperitoneale Injektion von *Serin*, *CO₂-Globulin* und *Seringlobulin*. Nach intraperitonealer Injektion von 1—2 ccm Serum tritt in verschiedenen Organen nach 4 Tagen eine „Welle von Karyokinesen“ auf. Nach *Serin*, *Globulin* oder einem Gemisch beider fanden Vff. in Thymus, Lymphdrüsen, PEYERschen Plaques viele Mitosen, weniger in der Milz. (C. r. soc. de biologie 86. 953—54. 6/5. [29/4.*] Brüssel, Anat. pathol. Inst.) MÜLLER.

S. Yabe, *Die Kreislaufwirkung von Diphtherietoxin*. Phenolfreies Diphtherietoxin von hoher Giftigkeit wirkt bei Katzen erst nach vielen Stdn. auf Herz und Atmung. Verss. zu früherer Zeit als nach ausgesprochener Intoxikation sind falsch. Man muß n. und kranke Tiere vergleichen und sieht dann zentrale Kreislauf-lähmung beginnen. Direkte peripherische Kreislaufswrkg. oder Herzwrg. fehlte. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 19. 1—11. Febr. 1922. [15/7. 1921] Edinburgh, Pharmakol. Lab.) MÜLLER.

Pierre Rijlant und Jacques Sweerts, *Einfluß subcutaner Traubenzuckerinjektionen auf die Herzarbeit des Frosches*. Traubenzucker, zu Ringerlsg. gesetzt, verbessert die Leitung und Elastizität des Herzmuskels des Frosches. 5—6 ccm isotonischer Traubenzuckerlsg. subcutan stärken die 1—7 Tage später entnommenen Herzen. Ähnlich wirken 4 ccm *Gelbeimulsion* (10 g auf 40 Ringerlsg.). Die Herzen von Winterfröschen schlagen dann regelmäßiger und länger. (C. r. soc. de biologie 86. 952—53. 6/5. [29/4.*] Brüssel, Physiol. Inst.) MÜLLER.

Rinaldo Pellegrini, *Wirkung des Blutes, des Plasmas, der roten Blutkörperchen, der normalen und der asphyktischen, auf den isolierten Darm*. Es wird gezeigt, daß sich häufig sowohl im gesamten peripheren Blute wie in Plasma, Serum und Blutkörperchen Stoffe finden, die auf den isolierten Darm dem *Adrenalin* entgegengesetzt wirken. Sie werden nicht erst durch einen Gerinnungsprozeß gebildet, da sie oft auch im durch Citrat oder Hirudin ungerinnbar gemachten Blute vorkommen, wechseln individuell stark an Quantität und sind thermostabil. Durch Asphyxie nehmen die betreffenden Eigenschaften von Blut usw. häufig zu. (Arch. internat. de physiol. 17. 209—26. 1921. Parma, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 317. Ref. SLUYTERS.) SPIEGEL.

P. Nolf, *Der thromboplastische Shock des Vogels*. (Vgl. Arch. internat. de physiol. 16. 374; C. 1922. I. 1251.) Wird Vogelplasma mit Chlf. gemischt und einige Stdn. bei 37° gehalten, so erleidet es tiefgehende Veränderungen, die auch erhalten bleiben, wenn durch langausgedehnte Verdampfung im Uhrglas bei 0° alles Chlf. entfernt worden ist. Das Serum solchen Plasmas ist für Vögel noch toxisch. Wird es schnell intravenös injiziert, so tötet es durch Thrombenbildung im Herzen und in den Gefäßen. Bei langsamer Einverleibung setzt es die Blutgerinnbarkeit stark herab; gleichzeitig kommt es zu Blutdrucksenkung und intravasculärer Hämolyse. Die Erscheinungen sind um so ausgeprägter, je reicher das

Serum an Thrombin ist. Der Organismus antwortet auf eine Thrombinvergiftung. Die herabgesetzte Gerinnbarkeit nach der Injektion ist Folge einer Verminderung der Muttersubstanzen des Fibrins und des Thrombins beim Empfänger, nicht etwa die Folge vermehrter Antithrombinbildung. Es handelt sich also um eine inkomplette Defibrinierung des Empfängerblutes durch die Injektion des Serums. Vorhergehende Leberexstirpation ändert nichts am Verlauf der Vergiftung. Werden Leber und Verdauungsröhre exstirpiert, so folgt auf die Seruminjektion eine allgemeine Thrombosierung des gesamten Blutgefäßapp. N. Serum besitzt deutlich neutralisierende Eigenschaften gegenüber den koagulierenden und giftigen Eigenschaften des Chlf.-Serums. Entfernt man einem Vogel einen Teil seines Plasmas, so unterliegt er dem Chlf.-Serum viel leichter. — Plasma oder Serum, die mit Chlf. gesätt. sind, verursachen nach intravenöser Injektion schwersten Shock (Gefäßblähung, Ungerinnbarkeit des Blutes), auch wenn sie kein Thrombin enthalten. Die Giftigkeit beruht auf toxischen Protein-Chlf.-Komplexen. (Arch. internat. de physiol. 17. 271—336.) SELIGMANN.**

Walter Arnoldi und Erich Leschke, *Die Wirkung der aus endokrinen Drüsen hergestellten Präparate auf den Gaswechsel*. Die Ergebnisse unter dem Einfluß verschiedener derartiger Prodd. waren sehr wechselnd, was durch das jeweilige Verh. des Stoffwechsels, besonders des Kohlenhydratstoffwechsels, bedingt sein dürfte. Bei hoher Dosierung der Präparate soll der Abbau den Aufbau überwiegen, sonst der Aufbau gefördert werden. (Ztschr. f. klin. Med. 92. 364—75. 1921. Berlin, II. med. Univ.-Klin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol 12. 380. Ref. LOEWY.) SP.

L. Stern, F. Battelli und J. Jauffret, *Über die Wirkung von Injektionen von Hypophysen-, Schilddrüsen- und Milzextrakten in die lateralen Ventrikel des Gehirns*. Es wurden wss. Extrakte der genannten drüsigen Organe bei Hund und Meerschweinchen injiziert. Das Extrakt des Hinterlappens der Hypophyse bewirkt nach einigen Minuten zunehmende Somnolenz; die Wrkg. des Extrakts vom Vorderlappen war sehr gering. Milzextrakt verursacht unmittelbar nach der Injektion starke muskulöse und allgemeine Erregbarkeit mit nachfolgender Paresie und Prostration. Beim Hunde bestand auch starke Speichelabsonderung. Ähnlich wie Milzextrakt wirkte *Muskelextrakt*, nur bedeutend schwächer. Die Wrkg. von Schilddrüsenextrakt war unbestimmt. (C. r. soc. de biologie 86. 753—54. 8/4.* Genf, Inst. de Zool. de l'Univ.) LEWIN.

F. Battelli und L. Stern, *Über die Wirkung von Injektionen von Zirbeldrüsen-, Nebennieren-, Leber-, Hoden- und Ovarienextrakten in die lateralen Ventrikel des Gehirns*. (Vgl. STERN, BATELLI und JAUFFRET, C. r. soc. de biologie 86. 753; vorst. Ref.) Zirbeldrüsenextrakt bewirkt beim Hunde eine bald vorübergehende Somnolenz mit leichter Temp.-Steigerung; beim Meerschweinchen ist letztere vorherrschend. Das Zirbeldrüsenextrakt steht in dieser Hinsicht im Gegensatz zum Hypophysenhinterlappenextrakt. Rindenextrakt der Nebennieren führt bei Meerschweinchen nach kurzer Phase der Erregbarkeit zu Prostration; beim Hunde kommt es nur zu Somnolenz. Das Extrakt der Marksubstanz bewirkt ausgesprochene Paralyse oder Paresie, je nach der Konz., auch leichte Temp.-Steigerung, dann Somnolenz, Senkung der Temp. und Rückkehr zur Norm. Leberextrakt ruft gesteigerte Erregbarkeit hervor, ebenso beim Meerschweinchen Hodenextrakt des Meerschweinchens, das beim Hunde wirkungslos blieb. Ovarienextrakt der Kuh war von unbeständiger Wrkg. Übererregbarkeit, Erbrechen und Temp.-Steigerung kamen zuweilen vor. Depressorisch wirkten danach Hinterlappen der Hypophyse, Zirbeldrüse, Nebenniere; excitatorisch wirkten Schilddrüse, Leber, Milz, Hoden, Ovarien. (C. r. soc. de biologie 86. 755—56. 8/4.* Genf, Lab. de Physiol.) LEWIN.

M. E. Rose, *Acidosis bei chirurgischer Anästhesie*. Bei Lokalanästhesie mit *Novocain* tritt Acidose selten und geringer als bei Allgemeinanästhesie auf. (Ill-

nois med. Journ. 41. 6—9. Minneapolis [Minnesota]; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 384. Ref. LOEWY.) SPIEGEL.

Ferdinand Winkler, *Die Amylnitrit-Mischnarkose*. In Tierverss. ergab sich als günstigstes Narkosegemisch Mischung von 6 Teilen Amylnitrit mit 1000 Teilen Narkoseäther, Kp. 34—35,5°. Bei seiner Anwendung fehlt das Excitationsstadium oder ist es sehr gering, erfolgt das Analgesiestadium früh, tiefe Narkose verhältnismäßig spät. Bei Aussetzen der Narkose sofort wieder Bewußtsein, Übelkeit und Erbrechen fehlen. Auch Alkoholiker vertragen die Mischung gut. (Ztschr. f. urol. Chirurgie 8. 151—64. Wien, Bundes-Lehrerakad.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 314. Ref. GLASS.) SPIEGEL.

V. Kollert und W. Starlinger, *Über die Einwirkung einiger Diuretica auf das Fibrinogen*. Aus den Unters. der Vf. geht hervor, daß eine Reihe der wichtigsten Diuretica auf die Eiweißkörper des Blutes einen bedeutenden Einfluß im Sinne eingreifender Quellungsänderungen besitzen. Ob diese Eigenschaft mit der diuretischen Fähigkeit in Zusammenhang steht, ist nicht bewiesen. Sicher ist, daß die Beeinflussung der Eiweißkolloide nicht den einzig möglichen Weg diuretischer Einw. darstellt, wie das Beispiel des Novasurols zeigt. (Wien. klin. Wchschr. 35. 439—41. 11/5. Wien, 2. med. Univ.-Klin.) BORINSKI.

Hermann Weskott, *Zur Behandlung chronischer Gelenkerkrankungen mit Schwefelöl*. Bericht über wenig günstige Erfahrungen mit der von MEYER-BISCH (Münch. med. Wchschr. 68. 516; C. 1921. III. 365) empfohlenen 1%ig. S-Ölemulsion. (Münch. med. Wchschr. 69. 674—75. 5/5. Aachen, Landesbad der Rheinprovinz.) BO.

Zieler und Georg Birnbaum, *Über Yatren mit besonderer Berücksichtigung zweier Fälle von akuter gelber Leberatrophie nach dessen intravenöser Anwendung*. Yatrenlg. ist in größeren Gaben, zumal bei intravenöser Anwendung, stark giftig. Bei innerlicher und subcutaner bezw. intravenöser Yatrenanwendung ist deshalb genau auf die geringsten Nebenerscheinungen, besonders von seiten der Leber zu achten. Vor und während der Behandlung ist der Urin auf Urobilin, Urobilinogen, Leucin und Tyrosin zu untersuchen. Kranke mit den Zeichen einer Leberschwäche sind von der Behandlung auszuschließen. Tägliche oder noch häufigere Gaben sind zu vermeiden. Einzelgaben von 0,5 Yatren werden zweckmäßig nicht überschritten. Für die Wundbehandlung hat sich Yatren bewährt. Die intravenöse Yatrenbehandlung des Trippers bietet keine besonderen Vorteile. (Münch. med. Wchschr. 69. 664—66. 5/5. Würzburg, Univ.-Klin. für Haut- und Geschlechtskrankh.) BORINSKI.

Frank P. Underhill und Louis Errico, *Der Einfluß von Abführmitteln auf die Blutkonzentration*. Kaninchen sind für Verss. über Änderung der Blutkonz. durch Eingabe von Abführmitteln nicht zu brauchen. Die Salze wirken entweder gar nicht oder zugleich allgemein giftig. Bei Hunden ist die Zunahme der Blutkonz., gemessen am Hämoglobin, nach Gabe von salinischen Abführmitteln per os in der 2. Stde. sehr ausgesprochen. Zunahme um 15—20%. Pflanzliche Abführmittel (*Ricinöl*, *Cascara sagrada*) erzeugen keine Bluteindickung trotz starken Durchfalles in der 4.—5. Stde. Sie reizen den Darm lokal, rufen beschleunigte Passage und Verminderung der Wasserresorption hervor. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 19. 135—43. März 1922. [31/7. 1921.] New Haven, Yale Univ.) MÜLLER.

M. Loeper und E. M. Binet, *Vergleich der Wirkung einiger Abführmittel auf die Cholesterinämie*. Na_2SO_4 als stark cholagog wirkendes Mittel wirkt stärker auf die Cholesterinabfuhr aus dem Blut als *Rhabarber* und *Phenolphthalein* bei Kranken mit Behinderung der Gallenabsonderung. (C. r. soc. de biologie 86. 903—4. 6/5.* Paris.) MÜLLER.

Jay Frank Schamberg, George W. Raiziss und John A. Kolmer, *Chemotherapeutische Betrachtungen des 5- und 3wertigen Arsens*. Als größte noch er-

tragene Gabe fanden Vff. bei weißen Ratten für *Na-Arsenit* 3, *Na-Arsenat* 50, *Atoxyl* 120, *Nitrooxyphenylarsinsäure* 88, *Aminooxyphenylarsinsäure* 114, *Salvarsan* 110, *Neosalvarsan* 280 mg. Nach Infektion mit *Trypanosoma equiperdum* zeigten Arsenit, Arsenat, *Diäthylarsinsäure*, Nitrooxyphenylarsinsäure keinen therapeutischen Erfolg, Atoxyl bei 12, Aminooxyphenylarsinsäure bei 8,25, *Aminooxyphenylarsenoxyl* bei 2,4, Salvarsan bei 2 und Neosalvarsan bei 3—4 mg pro kg. (Journ. of the Amer. med. assoc. 78. 402—4. Philadelphia, Dermatol. res. Inst.; Ber. ges. Physiol. 12. 424—25. Ref. JOACHIMOGLU.) SPIEGEL.

Frank P. Underhill und Stanton H. Davis, *Die Arsenausscheidung nach periodischer Verabfolgung von Arspnenamin und Neoarsphenamin*. Nach wiederholter Injektion der gleichen Menge Salvarsan oder Neosalvarsan steigt die Menge des im Harn wie im Kot ausgeschiedenen As. Es wird angenommen, daß As zunächst im Körper zurückgehalten wird, bis die Gewebe damit gesätt. sind. Nach Erreichung dieser Sättigung (etwa nach der 4. Injektion) würde man in der Praxis wohl kleinere Gaben anwenden können. (Arch. of dermatol. and syphilol. 5. 40 bis 50. New Haven, Yale Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 425. Ref. JOACHIMOGLU.) SPIEGEL.

Stlasny, *Erfahrungen über Novatropin in der Augenheilkunde*. An Stelle von Atropin und Homatropin hat sich Novatropin in der Augenheilkunde gut bewährt. (Wien. med. Wchschr. 72. 871—72. 13/5. Wien, RAINER-Spital.) BORINSKI.

Al. Ionescu, *Beiträge zum Studium der Vergiftungen durch Bariumchlorid*. Vf. teilt mit, daß in Rumänien in den letzten drei Jahren zahlreiche Vergiftungen durch BaCl₂ vorgekommen sind, und daß sich beim Studium seiner Giftwrkg. folgendes ergeben hat: ALOY u. COURNET u. a. stellten fest, daß die tödlich wirkende Giftmenge sehr gering ist (0,09 g, bezw. 0,01 g); die größte Menge davon nehmen nach LIROSSIER die Knochen auf; auf dem Wege dorthin erregen und verändern sie infolge Diffusion (nach ZOETHOUT) und Absorption (nach THOULET) wohl namentlich das motorische Nervensystem. (Bulet. Soc. de Chimie din România 3. 94—97. 1922. [1/6. 1921.]) DEHN.

Efsio Luigi Tocco, *Über die Vergiftung durch Carlina gummifera*. Die Carlina ist eine Komposite und in Europa, Kleinasien und Nordamerika weit verbreitet. Carlina gummifera kommt in Italien allenthalben auf Bergen und in Niederungen vor, sie blüht fast den ganzen Sommer hindurch, die Wurzel enthält einen harzigen, gummiähnlichen Saft von angenehmem Geruch. Die Pflanze enthält atraktylsaures Kalium in einer Menge von $\frac{1}{2}\%$, eine kristallinische Substanz von der Zus. C₂₀H₂₁O₁₈K₃S₂. Die Pflanze ist giftig für die gewöhnlichen Versuchstiere und den Menschen. Von dem atraktylsauren Kalium sind 0,25 g für Kaninchen, 0,20 g (pro kg. Körpergewicht [?]) für den Hund die tödliche Dosis bei subcutaner Anwendung, per os sind die Dosen etwas höher. Das Gift wird langsam resorbiert und ausgeschieden, es wirkt hauptsächlich auf das Zentralnervensystem, zuerst erregend, dann lähmend. Die bei den verschiedenen Formen der Vergiftung auftretenden Symptome werden beschrieben. (Rif. med. 36. 742—45. 1920. Messina, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 317. Ref. WACHTEL.) SPIEGEL.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

H. Vignes und L. Cornil, *Thyreoidinsuffizienz und Sterilität*. Der Zusammenhang wird klinisch dargetan. (C. r. soc. de biologie 86. 850—51. 29/4.*) LEWIN.

Hirotschi Hashimoto, *Über die sekretorische Funktion des Pankreas in Beziehung zur Schilddrüse*. I. Die Wirkung von Schilddrüsenfütterung bei Ratten auf die sekretorische Tätigkeit des Pankreas. II. Wirkung der Thyreoidektomie bei Ratten auf die sekretorische Funktion des Pankreas. I. Bei Verfütterung kleiner Mengen Schilddrüse zeigten die Ratten eine Steigerung der Pankreassekretion, bei Fütterung

größerer Mengen Störung der Pankreasfunktion. II. Die Verss. beweisen, daß die Pankreasfunktion durchaus mit der Menge von im Blute kreisenden Schilddrüsensekret zusammenhängt. Vermehrung letzterer bewirkt Hyperfunktion des Pankreas, Abnahme ein Nachlassen der Funktion. Die Wrkg. des Thyreoidins ist wahrscheinlich keine spezifische, sondern eine allgemein stimulierende. (Amer. Journ. Physiol. 60. 357—64. 365—70. 1/4. 1922. [19/11. 1921.] Tokyo, Imperial Univ.) LE.

Geza Hetényi, *Untersuchungen über die harnstoffbildende Tätigkeit der Leber bei Leberkranken*. Bei gewissen pathologischen Zuständen der Leber, ausgesprochen bei atrophischer Cirrhose, beiluetischer Hepatitis und bei Ikterus catarrhalis, nicht bei einfachem mechanischen Stauungsikterus, ist die Synthese eingeführter NH_4 -Salze zu Harnstoff verlangsamt. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 138. 193—99. Budapest, III. med. Univ.-Klin.; Ber. ges. Physiol. 12. 377. Ref. DRESEL.) SPIEGEL.

Harry Bakwin, *Über die Bedeutung der Hydrämie bei der Harnausscheidung*. Bei Kindern fand Vf. nach Aufnahme von W. eine mäßige Hydrämie ohne Diuresis. Nach Zufuhr von Mineralw. bestand ausgesprochene Blutverdünnung und Oligurie. Die Hydrämie also bedingt nicht notwendig Diuresis. (Amer. Journ. Physiol. 60. 343—47. 1/4. [3/1.] Cornell Univ. Med. College; New York Nursery and Child's Hosp.) LEWIN.

G. N. Stewart und J. M. Rogoff, *Die Wirkung von Arzneimitteln auf die Absonderung von Epinephrin durch die Nebennieren*. VIII. *Morphin*. (VII. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 17. 227; C. 1921. III. 378.) Subcutan oder intravenös beigebrachtes Morphin bewirkt bei Katzen bis zu 10fache Zunahme der Suprareninausschwemmung aus der Nebenniere. Bei Hunden fand sich dies, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Grade. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 19. 59—85. Febr. 1922. [18/7. 1921.] Western Reserve Univ.) MÜLLER.

G. N. Stewart und J. M. Rogoff, *Der Einfluß von Muskularbeit auf normale Katzen verglichen mit Tieren, denen der größte Teil der Nebennieren exstirpiert war, mit besonderer Berücksichtigung der Körpertemperatur, des Pulses und der Atemfrequenz*. Wenn auch der Suprarenin gehalt der Nebennieren durch starke Körperarbeit abnimmt, so fand sich doch kein Unterschied bei n. und operierten Tieren. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 19. 87—95. Febr. 1922. [25/7. 1921.] Western Reserve Univ.) MÜLLER.

G. N. Stewart und J. M. Rogoff, *Der Einfluß des Morphins auf normale Katzen und Tiere, denen der größere Teil der Nebennieren exstirpiert war, mit besonderer Berücksichtigung der Bluttemperatur, des Pulses und der Atemfrequenz und des Blutzucker gehalts*. Steigerung der Körpertemp., wie bei n., so bei operierten Tieren. Sie geht der Zunahme des Blutzuckers oder der Abnahme der Muskelkraft nicht ganz parallel. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 19. 97—130. Febr. 1922. [25/7. 1921.] Western Reserve Univ.) MÜLLER.

F. A. Hartman, R. H. Waite und E. F. Powell, *Über die Beziehung der Nebennieren zur Ermüdung*. Die Ermüdungsrk. an der enervierten Pupille blieb bei Katzen aus, denen beide Nebennieren entfernt waren oder bei denen eine Nebenniere belassen und enerviert wurde. Die Pupillenerweiterung bei Ermüdung wird also durch Adrenalin bedingt. Es scheint eine wichtige Rolle in der Steigerung der muskulären Tätigkeit zu spielen. (Amer. Journ. Physiol. 60. 255—69. 1/4. 1922. [15/12. 1921.] Buffalo, Dep. of Physiol.) LEWIN.

A. Tournade und M. Chabrol, *Einfluß der totalen Nebennierenexstirpation und der Transfusion von Blut aus der Nebennierenvene auf den Blutdruck; Tatsächlichkeit einer Adrenalinsekretion unabhängig von jeder Splanchnicusreizung*. Totalnierenexstirpation führte zu progressiver Senkung des Blutdrucks, der durch Transfusion von Nebennierenvenenblut prompt gesteigert werden konnte. Die Bedeutung

der Adrenalinämie steht außer Frage. (C. r. soc. de biologie 86. 840—41. 29/4.* Algier, Fac. de Méd.) LEWIN.

H. Beumer und H. Hellwig, *Über die Bedeutung der Milz bei Injektionen von Adrenalin und Natrium nucleicum in Wechselbeziehung zueinander*. Nach Adrenalininjektionen tritt bei Kaninchen relative und absol. Lymphocytose, der später eine Polynucleose folgt, auf. Auch nach Erzeugung einer starken polynucleären Leukocytose durch Natr. nuclein. bewirkt Adrenalin Lymphocytose. Milzexstirpation beeinflusst weder die Lymphocytose noch die Polynucleose. Bei der Adrenalinwrkg. dürfte entgegen der Ansicht von FREY der Milz nur ein geringer Einfluß zukommen, eher an Beeinflussung des gesamten lymphatischen App. zu denken sein. (Monatsschr. f. Kinderheilk. 22. 457—71. 1921. Düsseldorf, Akad. Kinderklin.; Ber. ges. Physiol. 12. 383. Ref. BENJAMIN.) SPIEGEL.

C. Oehme, *Über die Regulation des Wasserhaushaltes im Tierkörper und die Durstempfindung*. Zum Verständnis der Durstempfindung muß angenommen werden, daß eine nervöse Verb. der tieferen Zentren, die vermutlich sympathischer Natur sind, mit dem sensiblen Vaguskerne und mit vorläufig nicht näher bestimmbar Rindenbezirken besteht. Daß die lokale Durstempfindung im Rachen durch erhöhte Spannung und gehäufte Spontankontraktionen der Schlund- und Speiseröhrenmuskulatur entsteht, konnte Vf. bei eigenen Verss. nicht bestätigen. Jedenfalls wird das Allgemeingefühl des Durstes durch chemischen Reiz auf dem Blutweg vermittelt und in seiner Entstehung bestimmt durch das Verhältnis des W. zur Menge gel. Substanz. (Naturwissenschaften 10. 154—58. 17/2. Bonn.) SCHMIDT.

D. Daniélopou, A. Radovici und A. Carniol, *Rolle des vegetativen Systems bei der Entstehung der Hypertonie der willkürlichen Muskeln, Wirkung von Adrenalin und Chlorcalcium*. In einem Fall von spastischer Paraplegie durch Kompression des Rückenmarks bewirkten intravenöse Injektionen von 1 ccm 1:1 Million bis 1:20000 verd. *Suprarenin* zunächst Steigerung des Spasmus und Beschleunigung des Fußklonus, darauf einige Male leichte Abnahme der Muskelspannung. — 5 ccm 10% ig. CaCl_2 Lag., intravenös injiziert, erzeugten sofort eine mehrere Stdn. anhaltende Abnahme des Tonus und Verschwinden des Fußklonus. — Vf. erklären die Wrkg. so, daß *Suprarenin* und Ca vornehmlich Sympathicus-, aber auch Parasympathicuserreger sind und daß der Muskeltonus durch parasympathische Fasern gesteigert, durch sympathische verringert wird. (C. r. soc. de biologie 86. 625—27. 18/3. 1922. [1/12. 1921.*] Bucarest, II. med. Klinik.) MÜLLER.

D. Daniélopou, A. Radovici und A. Carniol, *Rolle des vegetativen Systems bei der Entstehung der Hypertonie der willkürlichen Muskeln, Wirkung von Atropin und Eserin*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 625; vorst. Ref.). 1 mg *Atropin*, intravenös injiziert, bewirkte Zunahme des Tonus, Beschleunigung des Fußklonus. Nach etwas größeren Dosen folgte darauf Abnahme der Muskelsteifigkeit und Verringerung des Klonus. *Eserin* erzeugte nur Zunahme der Erregungssymptome. Bei gesteigerter Erregbarkeit des parasympathischen Systems treten die Erregungssymptome stärker hervor, als die Lähmung. (C. r. soc. de biologie 86. 628—30. 18/3. 1922. [1/1921.*] Bucarest.) MÜLLER.

D. Daniélopou, A. Radovici und A. Carniol, *Rolle des vegetativen Systems bei der Entstehung der Hypertonie der willkürlichen Muskeln. Wirkung von Adrenalin, Eserin und Atropin nacheinander*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 625. 628. vorst. Ref.) Hat man die Erregbarkeit des parasympathischen Systems durch *Eserin* gesteigert, bewirkt darauffolgende *Suprarenin*injektion Steigerung der Steifheit und des Klonus. Umgedreht erzeugt *Eserin* nach Tonusabschwächung durch *Suprarenin* noch stärkere Abnahme der Erscheinungen. — Nach *Suprarenin*abschwächung trat auf *Atropin* nur noch stärkeres Schwinden der Kontraktionen ein. — Die Verss. be-

stätigen die Annahme, daß der willkürliche Muskel doppelte autonome Innervation besitzt, eine sympathische, tonusabschwächende, und eine parasympathische, tonussteigernde. (C. r. soc. de biologie 86. 630—32. 18/3. 1922. [1/12. 1921.*] Bucarest.) MÜLLER.

D. Daniélopou, A. Radovici und A. Carniol, *Rolle des vegetativen Systems bei der Entstehung der Hypertonie der willkürlichen Muskeln. Wirkung von Sympathicus und Parasympathicus. Auftreten der Amphotonie.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 625 ff.; vorst. Ref.) Hypertonie der willkürlichen Muskulatur ist die Folge des Vorherrschens von parasympathischen über sympathische Reize. Man sollte diese Doppelinnervation bei pathologischen Fällen mehr beachten. Vagotonie und Sympathicotonie sind nicht reinen Erregbarkeitssteigerungen der einen Nervenart zuzuschreiben, sondern Symptome des Vorherrschens der einen über die andere. (C. r. soc. de biologie 86. 632—34. 18/3. 1922. [1/12. 1921.*] Bukarest.) MÜLLER.

Erich Meyer und Richard Seyderhelm, *Beziehungen zwischen Herzgröße und Blutzusammensetzung.* Durch Aderlaß von 30—40 ccm tritt bei Kaninchen Verkleinerung des Herzens ein, in den nächsten 24—36 Stdn. wieder verschwindend, am stärksten, wenn die Serumkonz. den tiefsten Punkt erreicht hat. Injektion von physiologischer NaCl-Lsg. nach dem Aderlaß stellt die Herzgröße nicht schneller wieder her, wohl aber solche von Gummi arabicum-Lsg., die ohne Aderlaß das Herz vergrößert. Wiederholte kleine Aderlässe können Vergrößerung des Herzens herbeiführen. (Verh. d. Dtsch. Ges. f. inn. Med. 1921. 376—78. [April* 1921.]; Ber. ges. Physiol. 12. 388. Ref. DRESEL.) SPIEGEL.

A. S. Loevenhart, B. H. Schlomovitz und E. G. Seybold, *Die Bestimmung der Kreislaufzeit bei Kaninchen und Hunden und ihre Beziehung zur Reaktionszeit der Atmung auf Cyannatrium.* Für die VIERORTSche Methode der Best. der Kreislaufzeit eignen sich Li-Salze besonders, da Li leicht spektroskopisch nachweisbar ist. Auch Hexamethylentetramin ist nach HEENER (verd. Blut mit verd. H₂SO₄ dest.; Probe mit konz. H₂SO₄ mit Fe₂Cl₆ und Caseinogen, purpurrote Färbung) leicht quantitativ bestimmbar. — Bei Kaninchen dauerte es von einer Ohrwandvene bis zur anderen im Durchschnitt 4,71, beim Hund an der Jugularis externa 7,8 Sekunden. — Wenn man den Eintritt der Reizung des Atemzentrums nach NaCN benutzt, ergaben sich bei Kaninchen 3,97, bei Hunden 8,66 Sekunden. Die Reaktionszeit gegen NaCN ist beim Kaninchen 84%, beim Hund 111% der Kreislaufzeit. VIERORDT hatte 7,46 Sekunden für Kaninchen gefunden. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 19. 221—38. April 1922. [20/8. 1921.] Wisconsin, Univ., Pharmakol. Lab.) MÜLLER.

Walther Schmitt, *Untersuchungen zur Physiologie der Placentargefäße.* An überlebenden Placentargefäßen erwies sich Adrenalin sehr wenig erregend. Konz. von 1:2000000 Suprarenin oder Paraneprhin waren meist noch unwirksam. Bei einer Konz. von 1:20000 betrug die stärkste Verkürzung 4%; eine Dilatation der Gefäße trat nie ein. BaCl₂ bewirkt in 1,7—2%ig. Konz. energische Kontraktion, Histamin in Konz. von 1:2000000. Durch langsame Temperaturerhöhung bis 30° wird Verkürzung der Gefäße bewirkt, bei weiterer Temperatursteigerung auf 45° Verlängerung. Tetanisierende Reduktionsströme bewirken anhaltende Kontraktion. Im Blutserum erfolgt eine langsam verlaufende, aber starke Kontraktion. Am empfindlichsten sind die Gefäße den Blutgasen gegenüber. O₂ verkürzt, CO₂ und N erschaffen die Gefäße. Das abweichende Verh. von Adrenalin deutet darauf hin, daß der anatomische Angriffspunkt des Adrenalinreizes in der Gefäßwand ein anderer ist, als der der anderen Reize. Im Gegensatz zur vasokonstriktorischen Wrkg. von Histamin, Pituglandol mit BaCl₂, sowie der vasodilatatorischen Wrkg. von Amylnitrit war Adrenalin ganz unwirksam. (Ztschr. f. Biologie 75. 19—78. 15/4. 1922. [28/9. 1921.] Würzburg, Physiol. Inst.; Univ.-Frauenklin.) LEWIN.

Dorothy Josephine Krause, *Über den Wassergehalt der Gewebe bei der experimentellen Beri-Beri*. Bei der Polyneuritis gallinarum findet sich in den Organen keine Vermehrung des Wassergehaltes, abgesehen vielleicht von einer geringen Vermehrung in der Haut. Bei polyneuritischen Tauben dagegen ist der Wassergehalt im Darm, im Herzen, in den Lungen, Muskeln und Nieren und in der Haut gesteigert. Ähnlich ist die Wasserzunahme bei Inanition. Bei einem Meerschweinchen mit Beri-Beri war der Wassergehalt der Gewebe nicht vermehrt, einige Male aber bei Beri-Beriratten. (Amer. Journ. Physiol. 60. 234—43. 1/4. 1922. [28/11. 1921.] Chicago, Hull Physiol. Lab.) LEWIN.

Š. van Creveld und K. I. Feringa, *Schwankung des Gesamtvolumens des Blutes nach oraler Wasserzufuhr*. In Verss. an Kaninchen fanden Vf. mittels der colorimetrischen Methode, daß 1 Stde. nach Zufuhr von W. per os das Vol. des Blutes erheblich vergrößert war. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 6. 317—27. 25/3. Groningen, Lab. de Physiol.) LEWIN.

Erich Leschke, *Der Stoffaustausch zwischen Blut und Gewebe und seine Beeinflussung durch das Nervensystem*. Der W.- und Molenaustausch zwischen Blut und Gewebe unterliegt einmal der peripheren Regelung durch die Capillaren, deren Funktion durch fortlaufende Verfolgung der molaren Blutzus. nach intravenöser Injektion hypertonischer Lsg. geprüft wird, ferner der nervösen Beeinflussung durch die sympathischen Zentren und Bahnen des Hirnstammes. (Verh. d. Dtsch. Ges. f. inn. Med. 1921. 433—35. [April 1921.*]. Berlin, II. Med. Univ.-Klin.; Ber. ges. Physiol. 12. 388. Ref. DRESEL.) SPIEGEL.

W. H. Howell, *Über die Struktur des Fibringels und die Theorien der Gelbildung*. Bei der Gerinnung von Säugetierblut u. dem Blute anderer Vertebraten kommt es zur B. von Fibrinadeln von einer Länge von 10—30 μ . Vf. nennt das n. Gerinnsel ein krystallinisches Gel. Nur das Blut der Invertebraten liefert ein strukturloses Gel. Aber durch Erhöhung der Alkalinität des Säugetierblutes läßt sich das Fibrinogen dahin modifizieren, daß es ein strukturloses Gel liefert. Jenseits einer gewissen maximalen Alkalinität führt Thrombin zu keiner Gelbildung mehr, verursacht aber noch eine Erhöhung der Viscosität. Kataphoreseverss. zeigten, daß das Fibrinogen teils positive, teils negative Ladung zeigen kann. Die positive Ladung entspricht dem Phänomen der Agglutination unter dem Einfluß des Thrombins, die negative Ladung einem Prozeß der Gelierung ohne sichtbare Aggregation von Teilchen. Vf. erklärt die \pm Ladung des Fibrinogens mit der Annahme der elektrischen Adsorption von H^+ oder OH^- . Das ultramkr. Bild des Fibringels läßt sich aus der Wabentheorie nicht erklären, d. h. aus dem Einschluß einer fl. Phase innerhalb fester Septa. Die Geleigenschaft ist wahrscheinlich nicht auf Oberflächenspannung in den Flüssigkeitsschichten zwischen den Nadeln zurückzuführen, sondern auf die Oberflächenwrkg. der Fibrinaggregate auf das W. Die beiden Wrkgg. des Thrombins, Aggregation der Teilchen u. eigentliche Gelierung, stehen unter dem bestimmenden Einfluß der Absorption von OH^- u. H^+ von Seiten der Fibrinogenteilchen. (Amer. Journ. Physiol. 40. 526—45. 1/6. [4/4.] 1916. JOHNS HOPKINS Univ., Physiol. Lab.) LEWIN.

Robert Wodon, *Über den Reststickstoff des Blutes*. Die Enteiweißung mit Metaphosphorsäure liefert für Harnstoff, Harnsäure und Amino-N Werte, die fast mit denen übereinstimmen, die man bei Trichloressigsäure- u. Wolframatenteiweißung erhält. Im Filtrat des Metaphosphorsäurend. bleibt aber ein N-Körper, der verschieden ist von dem, der im Filtrat der anderen Fällungen vorhanden ist. Dieser Körper läßt sich durch Ä. ausziehen. Es handelt sich wahrscheinlich um eine Substanz aus der Gruppe der Phosphatide. (C. r. soc. de biologie 86. 740—42. 1/4. [25/3.*] Brüssel, Lab. d. Chim. Biol.) LEWIN.

Felix Klenitz, *Über Albumosen im Blut*. Das V. von nicht koagulierbaren, biuretgebenden Eiweißspaltprodd. ist nicht an fieberhafte Zustände gebunden oder für bestimmte Erkrankungen charakteristisch, sondern kann sich auch in n. menschlichem und tierischem Blute finden. (Verh. d. Dtsch. Ges. f. inn. Med. 1921. 416 bis 421. [April 1921.*]. Königsberg, Med. Univ.-Klin; Ber. ges. Physiol. 12. 385. Ref. DRESEL.) SPIEGEL.

William Palmer Lucas, Bradford French Dearing, Hal B. Hoobler, Anita Cox, Martha R. Jones und Francis Scott Smyth, *Blutuntersuchungen beim Neugeborenen. Morphologisches, Chemisches, Koagulation, Urobilin und Bilirubin*. (Vgl. LUCAS und DEARING, Amer. Journ. of dis. of childr. 21. 96; C. 1921. III. 570.) Zwischen ikterischen und nichtikterischen Kindern konnte im Gegensatz zu HELMANN kein Unterschied im Gehalt des Blutes an *Hämoglobin* und *Blutkörperchen* festgestellt werden. Bei Blut aus dem Sinus longitudinalis ist der Hämoglobingehalt etwas höher als bei solemem aus peripheren Gefäßen. Der Rest-N geht von 37 mg in 100 ccm Blut am 1. Tage allmählich auf ca. 27 mg am 12. Tage herab. Auch für Harnstoff, *Harnsäure* und *Kreatinin* geben die Werte langsam herab, während diejenigen für Zucker in der gleichen Zeit von 0,6 auf 0,8%, und für CO₂ von 54 auf ca. 60 Vol.-% steigen. Die mittlere Koagulationszeit, ca. 15 Min. in den ersten Lebenstagen, etwa am 4. Tage noch etwas steigend, sinkt dann langsam auf ca. 9 Min. im Verlaufe der folgenden 8 Tage. Bestat. des Gallenfarbstoffs nach einem colorimetrischen Verf. von HOOPEE und WHIPPLE bestätigen die bereits von anderen festgestellte Tatsache, daß bereits vor Auftreten des sichtbaren Hautikterus im Nabelschnurblute und im Blute des 1—2 Tage alten Neugeborenen Gallenfarbstoff vorhanden ist. (Amer. Journ. of dis. of childr. 22. 525—59. 1921. Berkeley, Univ. of California med. school; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 381—82. Ref. YLPPÖ.) SPIEGEL.

Walther M. Boothby und Irene Sandiford, *Über die Kohlensäurespannung und die prozentuale Sättigung des Hämoglobins im venösen Blut während der Ruhe und der Arbeit. I. Die Regulierung der Zirkulationsbeschleunigung*. (Vgl. BOOTHBY und BERRY, Amer. Journ. Physiol. 37. 378; C. 1915. II. 962.) Die vorliegenden Bestat. wurden nach der Methode von CHRISTIANSEN, DOUGLAS u. HALDANE vorgenommen und lieferten Kurven, die von den früher erhaltenen abwichen. Die Differenzen erklären sich aus dem durch den Rückstrom des Blutes bedingten Fehler. (Amer. Journ. Physiol. 40. 547—53. 1/6. [6/4.] 1916. Boston [Mass.], PETER BENT BRIGHAM-Hosp.) LEWIN.

Karl Bierring, *Variationen in der Zahl der Erythrocyten bei gesunden Personen*. Vf. fand die Erythrocytenzahlen sowohl bei Männern als bei Frauen von Tag zu Tag nicht unerheblich schwankend. (Acta med. scandinav. 55. 584—88. 1921; Ber. ges. Physiol. 12. 382. Ref. GROLL.) SPIEGEL.

Ardrey W. Downs, *Der Blutdruck bei Blutungen und seine Wiederherstellung*. Die Blutdrucksenkung nach Blutungen ist nicht immer proportional der verlorenen Blutmenge. In Verss. an Kaninchen fand Vf., daß zunächst der Verlust von 5 ccm Blut pro kg Körpergewicht den Blutdruck nicht beeinflusse. Bei Entnahme von je weiteren 5 ccm bis zu 25 ccm sinkt der Blutdruck progressiv, und zwar um etwa 6 mm Hg pro 5 ccm. Danach aber wird die Drucksenkung beschleunigt, bis es bei Verlust von 40 ccm pro kg Körpergewicht zu Shock kommt. Durch Injektion physiologischer NaCl-Lsg. wird der n. Blutdruck wieder hergestellt. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 52. 498; C. 1921. I. 62). (Amer. Journ. Physiol. 40. 522—25. 1/6. [31/3.] 1916. Philadelphia, Medico-chir. College.) LEWIN.

Erich Krasemann, *Blutalkalescenzuntersuchungen bei gesunden und kranken (insbesondere intoxizierten) Säuglingen*. Bei Neugeborenen und ganz jungen Säuglingen sowie im Nabelschnurblut besteht ein acidotischer Zustand. Besonders acido-

tische Werte ergaben Blutproben von Frühgeburten. Die Blutalkalescenz ist bei fettreicher Nahrung niedriger als bei kohlenhydratreicher; eine Hungeracidose konnte nicht festgestellt werden. Infektionen, fieberhafte Erkrankungen der Atmungs- und Verdauungswege führen zu erhöhter Blutalkalescenz. Ante exitum und bei Verschlimmerung des Zustandes weist das Blut acidotische Werte auf. Zu Beginn der alimentären Intoxikation steigt zunächst die Blutalkalescenz an, wird aber bei voll ausgeprägten Intoxikationssymptomen acidotisch. Eine prognostische Bedeutung konnte der Alkalescenzbestimmung nicht zugesprochen werden. (Jahrb. f. Kinderheilk. 97. 85—102. Rostock, Univ.-Kinderklin.; Ber. ges. Physiol. 12. 384—85. Ref. GYÖRGY.)

SPIEGEL.

Santi Racchiusa, *Beitrag zum Studium der unvollständigen Ernährung*. 2. *Analytische Untersuchungen über den Trockenrückstand und verschiedene Stickstofffraktionen des Blutes von mit poliertem Reis ernährten und von hungernden Tauben*. (1. vgl. CIACCIO, Ann. di clin. med. 10. 60; C. 1921. I. 109.) Der Trockenrückstand des Blutes der Reistauben ist ein wenig gegenüber dem der Kontrollen erhöht, während der der Hungertauben tiefer liegt. Der N-Gehalt ist in bezug auf die Trockensubstanz bei Reistauben stark vermindert, bei Berechnung auf frische Substanz tritt das weniger hervor. Bei den Hungertauben ist es gerade umgekehrt. Der nichtannin-fällbare N ist in beiden Fällen erhöht. NH₃ ist bei beiden Arten auf das 8—9fache gesteigert. Auch die Aminosäuren erfahren in beiden Fällen eine erhebliche Vermehrung, die bei den Hungertauben stärker hervortritt. Alle Befunde deuten auf einen vermehrten Eiweißabbau hin. (Ann. di clin. med. 11. 271—78. 1921. Messina, Univ.; Ber. ges. Physiol. 12. 229—30. Ref. SCHMITZ.)

C. Ciaccio und G. Iemma, *Beitrag zum Studium der unvollständigen Ernährung*. 3. *Analytische Untersuchungen über das Verhalten der Fettsubstanzen des Blutes bei unvollständig ernährten und bei hungernden Tieren*. (2. vgl. RACCHIUSA, Ann. di clin. med. 11. 271; vorst. Ref.) Für die Phosphatide ergibt sich eine Aufklärung der Unterschiede zwischen den bisher angeführten Zahlen. Dieselben sind teilweise unzuverlässig, weil mit Aceton ohne Zugabe eines zweiwertigen Kations gefällt wurde (partielle Ausfällung der Phosphatide), zum Teil, weil nicht unter vermindertem Druck eingeeengt oder nach der Ä.-Extraktion noch mit PAe. extrahiert wurde (Verlust von Fettsäuren). Man muß vielmehr mit Aceton + MgCl₂ fällen, die alkoh. Lsgg. unter vermindertem Druck einengen und die Fettsäuren nur mit Ä. aufnehmen. Es wurde bei fortgesetztem Hunger eine sehr deutliche Abnahme der Fette, besonders in der Phosphatidfraktion gefunden, während nach 3 Tagen die Zunahme sowohl der Neutralfette als die der Phosphatide erheblich war. Bei den Hunden wurde nach 6 Tagen eine leichte Vermehrung der gesamten, eine Verminderung der Phosphatidfettsäuren festgestellt. Von den vitaminfrei ernährten Tieren zeigten die Tauben eine deutliche Zunahme der Phosphatide, eine etwas weniger ausgesprochene des Gesamtfettes, die Hunde eine Verminderung der Phosphatide gegenüber einer Vermehrung der gesamten Fettsäuren. Als Mittel der Normalwerte ergab sich bei den Tauben 0,678% gesamte, davon 0,317% acetone-fällbare Fettsäuren, bei den Hunden 0,376 bzw. 0,403% gesamte, 0,230 bzw. 0,239% Fettsäuren der Acetonfällung. (Ann. di clin. med. 11. 260—70. 1921. Messina, Univ.; Ber. ges. Physiol. 12. 226—27. Ref. SCHMITZ.)

SPIEGEL.

E. Toenniessen, *Über die Beziehungen des Blutzuckers zur Blutacidität und ihre Bedeutung für die diabetische Hyperglykämie*. Es besteht ein deutlicher Zusammenhang zwischen Blutacidität und Blutzucker. Steigerung der Blutacidität bewirkt Ansteigen, Verminderung der Acidität Sinken des Blutzuckers. Wahrscheinlich ist dies auf eine Förderung bzw. Hemmung der Zuckeroydation zurückzuführen. Beim Diabetiker sind diese Beziehungen viel schärfer ausgeprägt als beim Normalen, weshalb sich die Rk. auf geringe Säurezufuhr eventuell differential-

diagnostisch gegenüber andersartigen Glykosurien verwenden läßt. Der Einfluß der Acidität auf den Blutzucker ist jedoch weder beim Normalen noch beim Diabetiker so stark, daß die Hyperglykämie wesentlich durch die Säurewrkg. von Abbauprodd. und dadurch verhinderte Zuckeroxydation erklärt werden könnte. Es gibt hochgradige Acidosen, z. B. bei Schrumpfnieren und Anämie, ohne Hyperglykämie, und es gelingt beim Diabetiker nicht, durch Herabsetzung der Acidose die Hyperglykämie zu beseitigen. Vielleicht ist die diabetische Hyperglykämie hauptsächlich durch die spezifische chemische Wrkg. der Abbauprodd. bedingt, und die Verschiebung des beweglichen Stoffwechselgleichgewichts in der Richtung zum Traubenzucker auf diese Wrkg. zurückzuführen. (Verh. d. Dtsch. Ges. f. inn. Med. 1921. 270—77. [April* 1921.] DRESEL.**)

Pietro Sisto, *Untersuchungen über Cholesterinämie*. II. Mitteilung. *Krankheiten der Nieren und der Gefäße; Arteriosklerosen*. V. Mitteilung. *Allgemeine Betrachtungen*. (III. vgl. Riv. crit. di clin. med. 21. 409; C. 1921. III. 140.) II. Bei chronischer parenchymatöser und interstitieller Nephritis fand sich meist beträchtliche Erhöhung des Cholesteringehaltes, unabhängig von der Eiweißausscheidung, der Blutdruckerhöhung und der Schwere der Erkrankung. Bei Arteriosklerose zeigte etwa $\frac{1}{2}$ der Fälle leicht erhöhte, der Rest n. Werte; kein Zusammenhang mit Höhe der Blutdrucks oderluetischer Infektion.

V. Auf Grund der umfangreichen Literatur werden die Quellen des Cholesterins, die Art seiner B. im Organismus, die regelnden Faktoren und die möglichen Ursachen der bei vielen Krankheiten beobachteten Hypercholesterinämie erörtert. (Giorn. di clin. med. 2. 210—17. 1921; Ann. di clin. med. 11. 14—30. 1921. Turin, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 254. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

Ruth C. Theis, *Der Eiweißgehalt von Gesamtblut und Plasma bei Krebs*. Der Eiweißgehalt des Gesamtbluts hängt in so hohem Grade von der vorhandenen Hämoglobinmenge ab, daß pathologische Schwankungen sich besser im Plasma oder Serum ausdrücken. Die Unters. des Blutes von 43 Patienten mit malignen Tumoren der verschiedensten Art ergab, daß die Unterschiede im Eiweißgehalt von Plasma und Serum gegenüber dem n. Durchschnitt nicht höher waren als bei anderen Krankheiten. Die Grenzen lagen zwischen 5 und 8%. (Journ. of cancer res. 6. 127—30. 1921. New York, HUNTINGTON fund; ROOSEVELT Hosp.) SCHEITZ.**)

Rich. Ege, *Untersuchungen über das osmotische Verhalten der Blutkörperchen*. Das Vol. des Blutkörperchens ist abhängig von der [H] der äußeren Fl. Die Blutkörperchen schwellen in einer sauren und schrumpfen in einer basischen Fl. Diese Volumenveränderung ist, wie direkte Bestt. der Gefrierpunktdepression in der äußeren Fl. und in den hämolytierten Blutkörperchen zeigen, bedingt durch eine Vermehrung der Anzahl der osmotisch aktiven Komponenten im Innern der Blutkörperchen infolge des Säurezusatzes. (Klin. Wechschr. 1. 997—98. 13/5. Kopenhagen, Physiol. Inst. der Univ.) BORINSKI.

Ernst Wiechmann, *Weitere Untersuchungen über die Durchlässigkeit der menschlichen roten Blutkörperchen*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 189. 709; C. 1921. III. 895.) Auch nach CO₂-Durchleitung durch das Blut werden unter den verschiedensten äußeren Bedingungen Cyanol, Lichtgrün FS, Setapolin und Ponceau 2 B von menschlichen roten Blutkörperchen, die in der Lsg. suspendiert sind, nicht merklich aufgenommen. Durch Digifolin und weniger deutlich durch Strophanthin wird die Durchlässigkeit der menschlichen roten Blutkörperchen für Br-Ionen und die Hämolyse durch Hypotonie gehemmt. Die veringerte Resistenz, welche mit 0,95% NaCl-Lsg. ausgewaschene Blutkörperchen gegen hypotonische NaCl-Lsgg. im Gegensatz zu nicht ausgewaschenen Blutkörperchen zeigen, kann durch Zusatz von Digifolin oder Strophanthin zur Waschl. erheblich erhöht werden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 435—47. 20/4. [27/1.] München, I. Mediz. Univ.-Klin.) ARON.

J. de Haan, *Amöboide Bewegung und Phagocytose*. Beide Vorgänge sind durchaus verschieden voneinander. Die Phagocytose nennt Vf. einen statischen Prozeß, eine Rk., die einem Gleichgewicht zustrebt, unter Beteiligung des Leukocyten, des Substrats und des phagocytierten Körpers. Die amöboide Bewegung dagegen spielt sich nur am Leukocyten ab. Der Einfluß der Temp. auf beide Prozesse zeigt sich zwischen 15 und 25° in ungefähr gleicher Weise beschleunigend. Daraus folgt aber keine Analogie zwischen Phagocytose und amöboider Bewegung, da bei Anwendung von 0,9%ig. NaCl-Lsg. die Pseudopodienbildung durch Temp. nicht beeinflusst wurde. Die unterste Temp.-Grenze für den Eintritt der Phagocytose liegt bei 15°; bei höheren Temp. erfolgt die Beschleunigung der Phagocytose nur, wenn das Substrat und das zu phagocytierende Objekt eine Phagocytose gestatten. Die erste Phase der Phagocytose stellt sich dar als eine Adhäsion. Die weitere Abhängigkeit der Phagocytose von der Temp. beruht auf Veränderungen in der Oberflächenspannung. Bei niederen Temp. hindert wahrscheinlich die höhere Viscosität der Leukocyten die Phagocytose. Es mag dann zur Adhäsion von Körperchen, doch nicht zur Ingestion derselben kommen. Wie wenig ein strenger Parallelismus zwischen Phagocytose und amöboider Bewegung besteht, zeigt sich, wenn man statt der Stärke Kohle phagocytieren läßt oder das Serum inaktiviert. Die Phagocytose nimmt dann einen ganz anderen Charakter an, während die amöboide Bewegung unverändert bleibt. Viel weiter gehend ist der Unterschied zwischen beiden Phänomenen hinsichtlich der Abhängigkeit von den Ionen und von den Kolloiden der Umgebung. Bei der Phagocytose besteht in dieser Beziehung eine strenge Abhängigkeit. Für die amöboide Bewegung fand Vf., daß in einer 0,9%ig. NaCl-Lsg. die Pseudopodien vollständig fehlen und auch durch Zusatz von CaCl₂ nicht hervorgerufen werden. Im alkal. Ultrafiltrat des Mediums blieben die Pseudopodien gleichfalls aus. Aber auf Zufuhr von CO₂ erschienen sie, wie in n. Serum, wenn die CO₂-Konz. der des Serums entsprach. Es besteht hier also ein von den Serulkolloiden unabhängiger Einfluß auf die amöboiden Bewegungen. In Fll., die NaHCO₃ enthalten, bilden sich Pseudopodien, während K und Ca fast ohne Einfluß bleiben. Mit dem Gehalt an HCO₃ nimmt die Zahl der Pseudopodien zu. Ganz ohne Einfluß sind natürlich die Kolloide nicht auf amöboide Bewegungen, die wirksamen Prinzipien sind jedoch HCO₃ und H₂CO₃. Auch dem Serum fremde Kolloide, wie 7%ig. Gummi arabicum-Lsg., können amöboide Bewegung auslösen, aber nur bei neutraler Rk. Eine zu hohe [H⁺] hemmt die B. von Pseudopodien. (Archives néerland d. Physiol. de l'homme et des animaux 6. 388—419. 25/3. Groningen, Lab. de Physiol.) LEWIN.

Erich Wittkower, *Nachtrag zu meiner Arbeit „Klinische und experimentelle Untersuchungen zur Blutplättchenfrage“*. (Vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 25. 73; C. 1922. I. 305.) Vf. hat in seiner oben zitierten Arbeit sich nur auf die Erythrocytentheorie von ARNOLD, SCHWALBE, MAXIMOW u. a. bezogen, eine Nachprüfung der W. SCHILLINGSchen Befunde soll späteren Unterss. vorbehalten bleiben. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 26. 250. 6/3. 1922. [8/12. 1921.] Berlin.) SCHMIDT.

B. Kramer, F. F. Tisdall und J. Howland, *Die klinische Bedeutung der Calciumkonzentration im Serum von Kindern und die möglichen Fehlerquellen bei ihrer Bestimmung*. (Vgl. Amer. Journ. of dis. of childr. 22. 431; C. 1922. I. 1253.) Die Ca-Konz. im Serum von Kindern beträgt sehr konstant 10—11 mg-%, nur bei Tetanie und Nephritis ist sie niedriger. Daß auch bei Rachitis der Mittelwert niedriger erscheint, wird auf die häufig dabei auftretende latente Tetanie zurückgeführt, im übrigen auf die zahlreichen Fehlerquellen bei der Ca-Best. hingewiesen. (Amer. Journ. of dis. of childr. 22. 560—64. 1921. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.; Ber. ges. Physiol. 12. 387. Ref. GYÖRGY.) SPIEGEL.

A. Marie, *Über die Bestimmung von Harnstoff in verschiedenen Seren*. Nach

der Methode von FOSSE fand Vf. den Wert für Blutharnstoff erhöht bei Infektionen. Frisches Pferdeserum enthielt 0,28 g Harnstoff pro Liter; Heilsera hatten 0,6 g. Nach Injektion von Heilseren stieg der Blutharnstoff beim Kaninchen. Auch die Injektion von *Nebennierensubstanz* führte zur Erhöhung des Harnstoffspiegels. (C. r. sec. de biologie 86. 772—73. 8/4.)*

LEWIN.

P. Armand-Delille, P. Hillemand und Ch. Lestocquoy, *Schwankungen des Antikörpergehalts im Serum von Tuberkulösen*. Die Schwankungen zeigen individuell und in den verschiedensten Stadien der Krankheit eine große Breite. (C. r. soc. de biologie 86. 780—82. 8/4.)*

LEWIN.

Luigi Sani, *Über die Darstellung eines ausschließlich hämolytischen Antihundeserums*. Entgegen einer Angabe von FROUIN konnten weder aus Eidotter, noch aus Eiereiweiß, noch aus gewaschenen Hammelblutkörperchen durch Behandlung mit Aceton Antigene für Erzeugung hämolytischer Sera gegen Blutkörperchen von Hund, Huhn oder Pferd beim Kaninchen gewonnen werden. (Pathologica 14. 113—16. Bologna, Univ.; Ber. ges. Physiol. 12. 419. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

Sebastiano Zisa, *Die celluläre Immunität der roten Blutkörperchen gegen Pyrocin*. Bei mit Pyrocin vorbehandelten Tieren haben die Blutzellen erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen die hämolytische Wrkg. des Giftes, vom Vf. als echte Immunität, nicht als besonders erhöhte Widerstandsfähigkeit neugebildeter Zellen aufgefaßt. Auch in vivo werden die Zellschädigungen durch das Gift viel geringer und leichter reparabel. Die Möglichkeit der B. von Antikörpern im Serum ist nicht auszuschließen. (Arch. di patol. e clin. med. 1. 165—93. Bologna, Univ.; Ber. ges. Physiol. 12. 303. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

V. Cesare Piazza, *Phenollipoide (Guajacolreihe)*. Wie früher (Ann. di clin. med. 8—9. Nr. 4) beschriebene Verb. von Phenol mit Lipoiden verhalten sich auch solche von Guajacol mit den in A. u. Ä. 1. Lipoiden von Eidotter u. Gehirn mit Cholesterin, Lecithin, Campher u. Kombinationen dieser Stoffe. Sie können im Reagensglase nicht wieder in die Ursprungsstoffe zerlegt werden und bewahren zum Teile die Fähigkeit, die ursprünglichen Lipoide sowie *Tetanus-* u. *Diphtherietoxine* zu binden, wie auch die keimhemmenden Eigenschaften des Guajacols. (Ann. di clin. med. 11. 187—221. 1921. Palermo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 12. 428. Ref. WACHTEL.)

SPIEGEL.

Auguste Lumière, *Über die Art der Anfälle, die durch Injektion von Epileptiker Serum erzeugt werden*. Im Gegensatz zu PAGNIEZ, MOUZON und TURPIN (C. r. soc. de biologie 85. 1049; C. 1922. I. 663) hat Vf. bei der Injektion von Epileptiker Serum an 5 Meerschweinchen 4 Todesfälle gesehen, das 5. Tier war gravid. Die Stärke der Giftigkeit ist wohl abhängig von der Schwere der Anfälle und davon, ob das Blut kurz vor oder nach einem Anfall oder in der Zwischenzeit genommen wurde. Gegen weniger toxische Sera kann man die Tiere wie gegen den anaphylaktischen Shock schützen. Vf. glaubt daher, für die Krankheit eine Reizung des Gehirns durch einen veränderten physikalischen Zustand, bezw. Ausflockung verantwortlich machen zu können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1500—1. 27/12.* 1921.)

SCHMIDT.

Arthur F. Coca, Ernest F. Russell und William H. Baughman, *Die Reaktion der Ratte auf Diphtherietoxin mit Beobachtungen über die Technik der Römerschen Methode zur Prüfung von Diphtherietoxin und -antitoxin*. Die Immunität der Ratte gegen intraperitoneal injiziertes Diphtherietoxin beruht nicht auf Vorhandensein von Antitoxin. Die Immunität ist übrigens nicht absol., die Ratte (Tiere von > 400 g) stirbt an der 4000-fachen letalen Meerschweinchendosis. Durch geeignete Vorbehandlung konnte denn auch Produktion von Antitoxin in geringem Umfange erreicht werden. Vff. führen aber nicht auf diese die Resistenz der Ratte zurück, sondern auf die Eigenschaft der Zellen, das Eindringen des Giftes ver-

hindern zu können; diese Eigenschaft wird durch den größeren Toxingehalt des Serums 6 Stdn. nach der Injektion gegenüber dem des Meerschweinchens bei gleicher Behandlung erwiesen. (Journ. of immunol. 6. 387—98. 1921. Cornell Univ. med. coll.; New York Hosp.; Ber. ges. Physiol. 12. 420. Ref. SCHICK.) SP.

G. Favreul und L. Fortineau, Behandlung einiger akuter Infektionen mit Pyocyaneusvaccine. Die Vaccine wurde aus sterilisierten Pyocyaneuskulturen hergestellt und in Mengen von 0,5—1 ccm injiziert. Eine einzige Injektion heilte Furunkulose, Pyodermatosen, Erysipel und wirkte günstig bei puerperaler Septikämie. (C. r. soc. de biologie 86. 774. 8/4.)*

LEWIN.

E. Nicolas und P. Rinjard, Das Impfen der Rinder gegen die Rinderpest. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 166; C. 1922. II. 56.) Vff. schlagen vor, die Impfung mit einer Dosis eines gut bekannten Serums vorzunehmen, da nach dem bisher geübten Verf. von KOLLE und TURNER die geimpften Tiere die Krankheit weiter verbreiten konnten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1428—29. 19/12.* 1921.)

SCHMIDT.

Ernst P. Pick, Die Anaphylaxie in ihrer Beziehung zu Störungen des Verdauungsapparates. Zusammenfassender Vortrag über das Wesen und die Entstehung der Anaphylaxie bezw. Idiosynkrasie sowie die Möglichkeiten ihrer therapeutischen Behandlung. (Wien. med. Wchschr. 72. 761—65. 29/4. 858—61. 13/5.) Bo

S. G. Hedln, Die proteolytischen Enzyme des Eiweißharns. Das im eiweißhaltigen Harn enthaltene Harneiweiß oder Casein, verdauende Ferment konserviert sich besser, wenn der Harn mit schwacher Säure ($pH = 5,3 - 6,3$) behandelt wird, als wenn man denselben Harn bei schwach alkal. Rk. aufbewahrt. Offenbar enthält der frische Harn eine Substanz, welche bei alkal. Rk. das proteolytische Ferment allmählich inaktiviert. Bei saurer Rk. wird dieser Hemmungskörper zerstört und kann sich bei nachheriger Alkalinisierung nicht mehr geltend machen. Andererseits läßt sich das durch den Hemmungskörper inaktivierte proteolytische Ferment durch Ansäuern nicht wieder reaktivieren. Auch die tryptische Spaltung von Casein und Pepton wird durch alkal. Harn gehemmt. Saurer Harn ist ohne Einfluß. (Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 264—79. 20/4. [28/1.])

GUGGENHEIM.

Ludwig Kast und Hilda M. Croll, Beobachtungen über die Zuckerausscheidung im Urin bei Gesunden und Kranken. Kohlenhydratreiche Diät hat auch beim Gesunden eine größere Zuckerausscheidung (nach BENEDICT u. OSTERBERG im Harn von 24 Stdn. bestimmt) zur Folge als solche mit wenig Kohlenhydraten. Bei verschiedenen Krankheiten außer Diabetes konnte keine außerordentliche Vermehrung oder Verminderung bei gewöhnlicher Diät festgestellt werden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 84. 1921. New York City, New York postgrad. med. school and hosp.; Ber. ges. Physiol. 12. 393. Ref. DRESEL.)

SPIEGEL.

W. H. Veil, Über eine mineralische Stoffwechselförderung beim Diabetes mellitus. Es wird über Störungen des Cl-Stoffwechsels bei Diabetes berichtet. (Verh. d. Dtsch. Ges. f. inn. Med. 1921. 284—87. [April* 1921.]; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 376. Ref. DRESEL.)

SPIEGEL.

J. Munk, Diabetes mellitus und Diabetes insipidus. Ketosis und Acidosis der Diabetiker sind streng auseinanderzuhalten. Aus den Säurewerten des Harns wurde nach einer auf AMBARD'S Unterss. sich gründenden, empirisch festgestellten Prüfungsformel der in der Frage über etwaiges Vorhandensein einer Acidosis aus-

schlaggebende Dicarbonatgehalt des Blutplasmas bestimmt: $80 - \sqrt{\frac{D}{W} \sqrt{C}}$, in welcher $C = \text{Konz. freier Säure} + \text{NH}_3$, als Zahl der cem $\frac{1}{10}$ -n. pro Liter bestimmt, D die ausgeschiedene Menge freier Säure $+ \text{NH}_3$, in der wirklichen oder theoretischen 24-stdg. Periode, und W das Körpergewicht des Patienten ist. Der

Fehler dieses Bestimmungsmodus beträgt höchstens 10%. Diabetes insipidus bei einem 6-jährigen Mädchen wurde durch MEROCKSche *Hypophysistabletten* anscheinend vollständig geheilt. (Nederl. Maandschr. v. Geneesk. 5. 253—68. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 376. Ref. ZEEHUISEN.) SPIEGEL.

Harold Borchardt, *Über das Vorkommen von Gallensäuren beim Ikterus und den Ikterus dissociatus*. In letzter Zeit ist besonders von französischen Autoren über das häufige V. von Ikterus dissociatus berichtet worden, d. h. von Ikterusfällen, in denen die Gallensäuren im Blut und Harn fehlen. Vf. haben mit Hilfe des TRAUBESchen Vicostalagmometers die Oberflächenspannung im Harn und Serum ikterischer untersucht und konnten auf diese Weise nachweisen, daß von 100 Fällen nur 1 Fall von chronischem hämolytischem Ikterus und 1 Fall von perniziöser Anämie keine Gallensäureausscheidung zeigten. Der mechanische Ikterus war demnach nie dissoziiert. Die gegenteiligen Befunde beruhen auf der Unzuverlässigkeit der von den anderen Autoren zum Nachweis der Gallensäuren angewendeten HAYSchen Rk. (Klin. Wchschr. 1. 988—91. 13/5. Charlottenburg-Westend, Städt. Krankenhaus.) BORINSKI.

Domenico Zibordi, *Das Chromogen des Gallenrotes als Anzeichen von Cholorie im Urin der Haustiere*. Das von FITTIPALDI (Rif. med. 1906. Nr. 32) im ikterischen Harn sowie in Galle neben dem roten Farbstoff aufgefundenen, zu diesem gehörigen Chromogen konnte Vf. im Harn eines ikterischen Hundes sowie in Galle von Schaf, Ochs, Hund und Schwein nachweisen. (Biochim. e terap. sperim. 8. 360—62. 1921. Napoli, Scuola sup. di med. veterin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 394. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

G. Dorner, *Über Cholesterinurie und Indigourie*. Zusammenfassender Vortrag unter Berücksichtigung der vorliegenden Literatur und Beschreibung von 2 selbst beobachteten Fällen, bei welchen Cholesterin in Krystallform im Harn entleert wurde. Bei denselben Kranken wurden in dem frischen Harnsediment auch blaue, krystallinische MM. gefunden, die sich z. T. zu baumförmig verzweigten Gebilden zusammenfügten und aus Harnindigo bestanden. (Münch. med. Wchschr. 69. 661—62. 5/5. Leipzig, Med. Klin.) BORINSKI.

O. Schumm, *Über das Porphyrin des Harns bei Bleivergiftung*. Das Absorptionsspektrum des bei Bleivergiftung im Harn ausgeschiedenen Porphyrins stimmt mit demjenigen des *Harnhämatorporphyrins*, $C_{40}H_{36}N_4O_{16}$, nicht überein. Die Hauptstreifen liegen bei $\mu\mu$ 593,0 und 550,0, der Streifen II bei $\mu\mu$ 573,0 und zwar sowohl im negativen Harn wie bei der Lsg. des nach GARROT isolierten Porphyrins in 25%ig. HCl. Das Porphyrin verhält sich also wie *Kotporphyrin*, $C_{38}H_{36}N_4O_8$. Der Farbstoff läßt sich bei essigsaurer Rk. mit Ae. extrahieren. In $\frac{1}{10}$ n. KOH zeigte er 4 Streifen, $\mu\mu$ 618,0, 566,0, 540 und 505,0. Hierbei ist von besonderer Bedeutung die gegenüber dem Harnhämatorporphyrin stark abweichende Lage des spektrographisch sehr genau bestimmbaren Violetstreifens. Der Harn der Patienten war sehr dunkel, aber nicht rot gefärbt. Rotfärbung trat nach Ansäuern mit HCl auf. Die Ausscheidung von Kotporphyrin bei Pb-Vergiftung unterscheidet diese Porphyrinurie von anderen, z. B. der *Sulfonalporphyrinurie*, bei welcher Harnporphyrin ausgeschieden wird. Vf. hält es für möglich, daß in Fällen hochgradiger Porphyrinurie im Harn hauptsächlich Harnhämatorporphyrin ausgeschieden wird, während die viel kleineren Mengen, die man bei Porphyrinurie geringeren Grades findet, und ebenso die Spuren Porphyrin im Harn Gesunder ganz oder überwiegend aus Kotporphyrin bestehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 139—49. 20/4. [13/1.] Hamburg-Eppendorf, Allg. Krankenh.) GUGGENHEIM.

Cl. Regaud, *Der alternierende Rhythmus der Zellvermehrung und die Radiosensibilität des Hodens*. Bei der Röntgenbestrahlung des Hodens zeigt sich ein ge-
20*

wisser rhythmischer Wechsel in der Sensibilität der Spermatogonien. (C. r. soc. de biologie 86. 822—24. 29/4* Inst. du Radium.) LEWIN.

Gaetano Viale, *Die Anwesenheit von Aminosäuren in der Milch*. 100 cem Kuhmilch enthalten durchschnittlich 8,6 mg Aminosäuren-N, nach den Farbkrk. in Form von Tryptophan u. Cystin. Sie entstammen nicht fermentativer Spaltung der Eiweißkörper, sondern sind als natürliche Sekretionsprodd. der Milchdrüsen aufzufassen (keine Vermehrung bei 12- bis 24-stdg. Aufbewahrung bei 40°). NH₃ wurde in frischer Milch nicht gefunden. (Biochim. e terap. sperim. 8. 321—24. 1921. Torino, Univ.; Ber. ges. Physiol. 12. 371. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

S. Leroy Palmer, *Die Wirkung von Hitze auf die Calciumsalze und die Labgerinnungsfähigkeit der Kuhmilch*. Bei der Erhitzung der Milch gehen kolloidal gel. Ca-Salze in einen anderen Zustand über. Auf dieser Veränderung kann es aber nicht beruhen, wenn solche Milch durch Lab nicht zur Gerinnung gebracht wird. Denn wenn man kolloidales CaHPO₄ zu erhitzter Milch hinzufügt, wird sie nicht durch Lab beeinflusbar, wohl aber durch Zufügung von CaCl₂ oder HCl. Offenbar ist die Labgerinnung der Milch eine chemische und eine kolloidale Rk. Anscheinend stört die Erhitzung die n. Gerinnung des Ca-Paracaseinats. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 137—42. St. Paul, Univ. of Minnesota.) JACOBY**.

Maki Takata, *Untersuchungen über Cetacea. II. Über die Milch des Finnwals*. Unters. an 2 l Milch von Balaenoptera physalis L., weiß mit leichtem Stich ins Rote, ziemlich dickfl. von etwas fischigem Geruch und schwach süßlichem Geschmack. In 1 cem 7 Millionen Milchkügelchen von 3—7,4 μ Durchmesser, keine Colostrumkörperchen oder fremdartige Gebilde. D.¹¹ 1,046, amphoter gegen Lackmus, p_H = 6,67 bei 18°, Viscosität 30 mal so groß als die von W., Δ = 0,714°. Beim Kochen Gerinnung zur Gallerte, durch Säurezusatz feinflockige Ausscheidung wie bei Frauenmilch. SCHARDINGERSche Rk. deutlich positiv. In 100 cem fanden sich in g Trockensubstanz 38,14, Gesamt-N 1,995, Casein 8,200, Albumin 3,566, Globulin 0,182, NH₃ 0,016, Aminosäuren-N 0,005, Harnstoff 0,041, Kreatin 0,011, Kreatinin 0,014, Fett 22,241, Milchsücker 1,785, Citronensäure 0,008, Asche 1,656, Fe₂O₃ 0,0038, J 0,0008. Die Ergebnisse werden mit denen anderer Forscher, denen aber zu wenig Untersuchungsmaterial zugrunde lag, zusammengestellt. (Tōhoku Journ. of exp. med. 2. 344—54. 1921. Sendai, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 178—80. Ref. PESCHECK.) SPIEGEL.

Herbert Ernest Woodman und John Hammond, *Notiz über die Zusammensetzung einer Flüssigkeit, welche aus den Eutern unbelegter Färsen erhalten wurde*. Vf. fanden in den Eutern jungfräulicher Färsen geringe Mengen einer Sekretion, welche die charakteristischen Proteine des Colostrums und sehr geringe Mengen von Fett, Lactose und Proteose enthält. Hieraus folgt, daß der Beginn der Tätigkeit der Brustdrüsen der Milchkuh nicht notwendigerweise von der Trächtigkeit abhängig ist, sondern zu den Vorgängen der Brunstzeit in Beziehung stehen kann. Wegen ihres Globulingehaltes ähneln diese Fl. mehr dem Colostrum als der Milch. (Journ. Agricult. Science 12. 97—102. Jan. [13/1.] Cambridge Univ.) BERJU.

Makoto Sudzuki, *Untersuchungen über Cetacea. III. Über die Perikardialflüssigkeit des Seiwals*. (II. vgl. TAKATA, Tōhoku Journ. of exp. med. 2. 344; vorvorst. Ref.) Die Perikardialfl. von Balaenoptera borealis Less. war klar, nahezu farblos, klebrig, frei von morphotischen Bestandteilen, schwach alkal. gegen Lackmus, D. 1,010—1,017, Δ = 0,69—0,70°. Der Eiweißgehalt ist niedriger als beim Menschen. Spontane Gerinnung tritt nicht ein. Milchsäurerk. deutlich, unentschieden, ob Fleisch- oder Gärungsmilchsäure. Mittlere Zus. von 100 cem in g: Trockensubstanz 2,2—2,56; Gesamt-N 0,29—0,32; Eiweiß 1,08—1,15; Harnstoff 0,06—0,13; Harnsäure 0,003—0,004; Kreatin 0,0006—0,001; Kreatinin 0,0031—0,0038; Aminosäure-N 0,01 bis 0,012; Zucker 0,09—0,1; Fett 0,07—0,08; Unverseifbares 0,006—0,007; Cholesterin

vorhanden; NH_3 0,003—0,007; Cl 0,4—0,44; P_2O_5 0,024—0,025; SO_2 0,05—0,06; Na_2O 0,49—0,5; K_2O 0,07—0,08; Ca 0,01—0,011; Mg 0,0018—0,002; Fe -Spur. (Tōhoku Journ. of exp. med. 2. 355—56. 1921. Sendai, Univ.; Ber. ges. Physiol. 12. 180. Ref. PESCHECK.) SPIEGEL.

C. Pasch, *Die Beziehung des Glykogengehalts zur Reaktion des Scheidensekretes beim Weibe und einigen Haustieren*. Im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Menschen konnte Vf. am Scheidensekret von Meerschweinchen, Kaninchen u. Kühen stets alkal. Rk. feststellen, dementsprechend niemals das V. eines mit dem DÖDERLEINschen Scheidenstäbchen identischen, grampositiven Bacillus. Vf. bringt dies mit dem Fehlen von Glykogen im Scheidenschleimhautepithel der genannten Tierarten (mkr. Unters. nach BEST) in Zusammenhang. (Zentralbl. f. Gynäkol. 46. 375—77. Leipzig, Hyg. Inst. der Univ.; Ber. ges. Physiol. 12. 408. Ref. KRZYWANEK.) SPIEGEL.

W. H. Jansen, *Studien über Gewebssflüssigkeit beim Menschen*. Es wird über Verss. berichtet, deren Ausfall Vf. auf einen größeren Gehalt an Eiweißkörpern im menschlichen Gewebssaft, als bisher angenommen wurde, schließen läßt. (Verh. d. Dtsch. Ges. f. inn. Med. 1921. 382. [April* 1921]; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 388. Ref. DRESEL.) SPIEGEL.

W. Mestrezat und A. Magitot, *Über die Beschaffenheit neugebildeten Kammerwassers*. Nach Abfluß des Kammerwassers bildet sich beim Tiere frisches, das stark eiweißhaltig ist und spontan gerinnt; es hat Exsudatcharakter. Menschliches Kammerwasser verhält sich ähnlich, gelangt aber schneller als tierisches zu physiologischem Gleichgewicht. (C. r. soc. de biologie 86. 657—59. 25/3. Paris, Inst. PASTEUR; Clin. ophthalm. de LARIBOISIÈRE.) LEWIN.

B. G. Pearce, *Über das Auftreten von Zucker in den Sekreten des Verdauungskanalns nach Verabfolgung von Phlorrhizin*. Im n. Pankreas- und Magensaft, sowie im Speichel des Hundes findet sich keine reduzierende Substanz, wohl aber bei Phlorrhizindiabetes. Im Pankreasfaft handelte es sich um Dextrose. (Amer. Journ. Physiol. 40. 418—25. 1/5. [26/2.] 1916. Chicago, Univ. of Illinois, Lab. of Physiol.) LEWIN.

B. G. Hoskins und R. E. Lee Gunning, *Pankreasausfall und vasomotorische Erregbarkeit*. (Vgl. HOSKINS und ROWLEY, Amer. Journ. Physiol. 37. 471; C. 1915. II. 964. HOSKINS und RANSON, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 7. 375; C. 1916. I. 72.) An Hunden studierten Vff. die Wrkg. der Pankreasextirpation auf die Adrenalinbeeinflussung des Blutdrucks. Eine Correlation zwischen Blutdruck und Pankreasfunktion, also eine Sympathicotonie war nicht nachzuweisen. Die auf Grund der Pupillarrk. aufgestellte LOEWISCHE Theorie der endokrinen Wechselwrkg. mit Bezug auf das Pankreas findet hier keine Stütze. (Amer. Journ. Physiol. 41. 79—84. 1/7. [6/5.] 1916. Northwestern Univ. Med. School.) LEWIN.

A. Tournade und M. Chabrol, *Die Adrenalinämie im Gefolge der Splanchnicusreizung ist Ausdruck einer neurogenen sekretorischer Funktion der Nebennieren*. Bewiesen wurde dies durch Verss. an Hunden, die durch Nebennieren-Jugularis-Anastomose vereinigt waren. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 315; C. 1922. I. 895.) Die adrenalinogene Funktion der Nebenniere steht unter der sekretorischen Innervation des Splanchnicus. (C. r. soc. de biologie 86. 776—78. 8/4.* Algier, Lab. de Physiol.) LEWIN.

A. Tournade und M. Chabrol, *Der Vorgang der physiologischen Adrenalinämie: Das Für und Wider*. An ihren anastomosierten Hunden beweisen Vff. (vgl. C. r. soc. de biologie 86. 776; vorst. Ref.) einwandfrei das Bestehen einer wahren physiologischen Adrenalinämie, womit die Behauptung von GLEY hinfällig wird, daß Adrenalin kein wahres Sekretionsprod. sei. (C. r. soc. de biologie 86. 778—80. 8/4.* Algier, Lab. de Physiol.) LEWIN.

6. Agrikulturchemie.

Hans Kappert, *Vorläufige Ergebnisse der Anbauversuche mit verschiedenen Leinsorten und Zuchtstämmen im Sommer 1921*. Holländischer weißer Lein erwies sich als ertragreich und widerstandsfähig. (Faserforschung 2. 46—58.) SÜVERN.

B. Perotti, *Beiträge zur Kenntnis der Schwarzkrankheit oder Getreidemüdigkeit der Ackerböden*. Exakte Verss. ergaben als Ursache des anormalen Verh. eine vollständige Verschiebung der Mikrofauna bzw. -flora des Bodens, indem vor allem die Pilzarten gegenüber den N-verarbeitenden Bakterien überwiegen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 288—92. 1919.) GRIMME.

Hj. v. Feilitzen und E. Nyström, *Über den Anbau verschiedener Kulturpflanzen auf stark humussaurem Hochmoor ohne Kalkung*. Zur Ermittlung der Kalkbedürftigkeit der wichtigsten Getreide- und Grasarten erhielten 120 Parzellen des stark sauren Bodens des Versuchsfeldes, um dessen saure Rk. nicht abzuschwächen, vorwiegend physiologisch saure Düngemittel (Superphosphat, Kainit und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) als Grunddüngung und die eine Hälfte dieser Parzellen außerdem noch 3000 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pro ha. Eine ganze Anzahl von Gräsern hatte auch auf den ungekalkten Böden recht befriedigende Erträge gegeben. Als säureempfindlich erwiesen sich die Rispengräser und Trespensarten. Die Wiesenhülsenfrüchte, Getreidearten und weißer Senf versagten fast vollständig im ersten Versuchsjahre (1918) und ebenso die Ackerhülsenfrüchte mit Ausnahme der Pferdebohne, Solerbse und Lupine; doch wurden, nachdem die Erde ein Jahr gelegen hatte, die Erträge besser. Von den Hackfrüchten hatten die Kartoffeln auf dem ungekalkten Boden einen höheren Ertrag gegeben als auf dem gekalkten. Am empfindlichsten zeigten sich die Futterrüben, deren Ertrag durch das Kalken um das Zehnfache gesteigert wurde. Ferner gab Buchweizen auf sämtlichen ungekalkten Parzellen bedeutend höhere Erträge als auf den gekalkten. Hanf war äußerst empfindlich gegen die Säure des Bodens, und der Ertrag erhöhte sich durch das Kalken um das Vierfache. Die elektrometrische Messung des Säuregrades auf den gekalkten und ungekalkten Parzellen zeigte, daß das Kalken mit 3000 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pro ha die $[\text{H}^+]$ nicht wesentlich beeinflußt hatte, doch hatte, wie der Vers. zeigt, schon diese geringe Herabsetzung genügt, um den Boden für den Anbau geeignet zu machen. (Svenska Mosskultur föreningens Tidskrift 1921. 85; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B 1. 95. 1922. Ref. HUNNIUS.) BERJU.

M. Losbner, *Gesteigerte Gaben von Ammoniakalaun zum Blaufärben der Hortensien*. Vf. findet, daß bei einer Gabe von 20 g Ammoniakalaun eine gute Blaufärbung der Hortensien zu erreichen ist. Bei gleichzeitiger Gabe von Düngersalzmischungen ist Vorsicht geboten. Vf. berichtet ferner über seine Beobachtung, daß Alaungaben bei den nächstjährigen vegetativen Nachzuchten eine Nachwirkg. zeigen. (Ber. über die Tätigkeit der gärtn. Vers.-Anst. der Landwirtschaftskammer Bonn 4/5. 8. 1920/21; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 1. [Abt. B.] 94. 1922. Ref. HÖSTERMANN.) BERJU.

Gerlach, *Über die Notwendigkeit und Wirkung einer Düngung mit künstlichen Düngemitteln neben Stalldünger*. Vf. gibt eine Übersicht der Ergebnisse seiner langjährigen Düngungsverss. auf den Versuchsgütern bei Posen. Nach diesen haben die N-Salze die größten Ertragssteigerungen bewirkt und ist eine weitere Erhöhung der N-Düngung unbedingt erforderlich. Die Erhöhung der P_2O_5 -Gaben über die gebräuchliche Menge hat sich im allgemeinen nicht als notwendig erwiesen. Aller Wahrscheinlichkeit nach hätten wir an diesem Dünger sparen können. Unzweckmäßig erscheint es jedoch, diese Düngung dort, wo sie schon während des Krieges unterblieben ist oder herabgesetzt wurde, noch auf weitere Jahre hinaus gänzlich zu unterlassen, besonders bei starkem Hackfruchtbau und reichlicher Ver-

wendung der N-Salze. Auf Mittelböden wird eine Herabsetzung der bisherigen K-Gaben nicht richtig sein, im Gegenteil ist eher anzunehmen, daß sich bei starkem Hackfurchtbau mit einer Steigerung der N-Düngung eine Erhöhung der K-Düngung notwendig erweisen wird. Aus den Ergebnissen der Kalkverss. lassen sich keine allgemeinen Schlüsse ziehen. Wie hoch die Düngung mit Stickstoff und Kalisalzen sowie mit P_2O_5 auf den verschiedenen Gütern zu bemessen ist, kann nur auf Grund mehrjähriger, dort ausgeführter Verss. mit Sicherheit festgestellt werden. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 72—85. Frankfurt a. O.) BERJU.

J. Hansen, *Die Stickstoffdüngung der Weiden*. Vf. bestimmte durch Messung der Milcherträge von 18 in 2 Gruppen eingeteilten Kühen die durch Düngung mit 1 und 2 dz $(NH_4)_2SO_4$ pro ha neben einer gemeinschaftlichen Grunddüngung mit 4 dz Thomasmehl und 2 dz 39,3%_{ig}. Kalisalz gegen ungedüngt erzielten Mehrerträge. Ohne N aber mit Grunddüngung wurden erhalten + 371 kg Milch, mit 1 dz $(NH_4)_2SO_4$ + 600,5 kg, mit 2 dz $(NH_4)_2SO_4$ + 1052 kg. Die Fettgehalte der Milch waren in den gedüngten und ungedüngten Parzellen gleich groß. Sämtliche Kühe hatten während ihres Weideganges auf den mit N gedüngten Parzellen an Lebendgewicht abgenommen, doch waren diese Abnahmen mit Ausnahme eines Falles so gering, daß sie praktisch von unwesentlicher Bedeutung sind. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 49—72. Königsberg i. Pr.) BERJU.

O. Engels, *Über die Art der Anwendung der Kalidüngung*. Vf. gibt Überblick über die bewährtesten Verwendungsarten der Kalidüngungsmittel im allgemeinen und die Auswahl der einzelnen Kalisalze für die verschiedenen Bodenarten und Pflanzkulturen. (Ernährung d. Pflanze 18. 65—67. 1/5. Speyer a. Rh.) BERJU.

Hj. von Feilitzen und **E. Nyström**, *Die Wirkung verschiedener Kalisalze bei gleichzeitiger Düngung mit verschiedenen Stickstoffdüngemitteln*. Vff. haben Verss. über die Düngewrkg. von Kainit, 37%_{ig}. Kalisalz und KCl im Verein mit $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, $CaCN_2$ und ohne N-Beigabe auf Moorboden, der einige Jahre keine K-Düngung erhalten hatte, angestellt. Die Erträge der 3 angewandten Versuchspflanzen, Gerste, Flachs und Raygras zeigten in Abhängigkeit von den verschiedenen Formen der K-Düngemittel und ihrer wechselnden Kombination mit Na-freien und Na-haltigen N-Düngemitteln keine nennenswerten Unterschiede. (Mooskulturförernings Svenska Tidskrift 1921. 145; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung 1. [Abt. B.] 90. 1922. Ref. HUNNIUS.) BERJU.

M. Loebner, *Ein Düngungsversuch mit Kopfsalat*. Um die Hornspäne zu ersetzen, stellte Vf. Düngungsverss. mit Fischmehl (8% N) und Schlammdünger (2,4% N) zu Kopfsalat in Kastentreiberei an, und kommt zu günstigen Ergebnissen mit Schlammdünger (750 g auf 1 qm) und Fischmehl (100 g auf 1 qm) und zu noch besseren Resultaten bei der doppelten Menge des letzteren. (Bericht der gärtner. Vers.-Anst. der Landwirtschaftskammer in Bonn 4/5. 18. 1920/21; Ztschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung 1. [Abt. B.] 94. 1922. Ref. HÖSTERMANN.) BERJU.

B. Pater, *Ein neuer Schädling an Melissa officinalis*. Eine Kultur der Zitronenmelisse wurde durch eine plötzlich auftretende sechsfüßige schwarze Käferlarve in kurzer Zeit vernichtet. (Pharm. Zentralbl. 63. 207—8. 13/4. Klausenburg.) MA.

E. Maurin, *Vermehrung des Allylisulfocyanats (Allylsenföls) im schwarzen Senf durch die Düngerwirkung des Schwefels*. Die Düngung des Bodens mit 10 g Schwefel auf den qm bewirkte bei Brassica nigra eine erhebliche Förderung der Entw. der Pflanzen und eine Erhöhung der Ausbeute an Samen um 25%. Der Gehalt der Samen an Allylisulfocyanat betrug 1,02% in den mit S gedüngten Pflanzen gegenüber 0,91% in Vergleichspflanzen. (Bull. Sciences Pharmacol. 29. 76—78. Februar. Toulouse.) MANZ.

Nazareno Strampelli, *Untersuchungen über den Getreidebrand (Tilletia Caries)*. Vf. liefert den Nachweis, daß der Brand vor allem die Keimpflänzchen befällt und

daß die Sporen meistens schon mit dem Saatgut in die Erde kommen. Geeignete Saatgutbeize ist unbedingt notwendig, dgl. Auswahl widerstandsfähiger Getreidesorten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 151—53. [19/9.*] 1919.) GRI.

Vittorio Peglion, *Über das Verhalten einiger Weizensorten gegenüber der Brandkrankheit*. Zusammenstellung der Prüfungen zahlreicher Weizensorten auf Brandfestigkeit. Am besten erwies sich die Sorte Bologna, am schlechtesten Romanello. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 398—400. 1919.) GRIMME.

Albert Boerger, *Beizversuche mit Uspulun in Uruguay*. Bei Prüfung der fungiciden Wrkg. des Uspuluns gelangte Vf. zu folgenden Ergebnissen: Die Bekämpfung des Steinbrandes bei Weizen gelang in allen Kombinationen von Zeitdauer und Konz. der Uspulunlsg. zur vollsten Zufriedenheit. Die Wrkg. auf die Triebkraft des Weizens kann bei längerer Dauer des Bades als bedingt erwiesen gelten. Eine Ertragsteigerung wurde bei Weizen nicht erzielt. In den mit Cucurbitaceen angestellten Freilandvers ist eine Steigerung der Wachstumsfreudigkeit sowohl bei auflaufenden Kürbissen als auch bei Melonen wahrscheinlich. Bei den Melonen zeigte sich dazu eine außergewöhnlich günstige Wrkg. auf die Keimfähigkeit des Saatgutes, die aber einer nochmaligen Prüfung bedarf. Bei Maisaatgut war eine deutliche Förderung nur bei längerer Wrkg. des Uspulunbades zu erkennen. (Angew. Botanik 3. 321—50. Nov.—Dez. 1921. La Estanzuela [Depto. Colonia, R. O. del Uruguay], Staatl. Saatzuchtanst.) RAMMSTEDT.

L. Ravaz und G. Vergé, *Über das Wachstum des Mehltaus der Weinrebe*. Prüft man die desinfizierende Wrkg. von H_2SO_4 , $CuSO_4$, $CaSO_4$, Na_2CO_3 und einer Mischung von $CuSO_4$ mit etwas Kalkwasser gegenüber Kulturen von *Plasmopara viticola*, so zeigt sich die letzte am brauchbarsten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1421—23. 19/12.* 1921.) SCHMIDT.

G. Bredemann, *Versuche über Erhöhung der Keimkraft unserer Hanfsaat durch Beizung*. Vf. glaubt, die Beizung unbefriedigend keimender Saaten mit Uspulun für die Praxis empfehlen zu können. 25 g auf 1 l W. ist die richtige Konz. (Faserforschung 2. 58—63.) SÜVERN.

T., *Bekämpfung des Flachsrostes*. Alle Spreu, die Reste des trocknenden Flachses auf dem Speicher und die Abfälle beim Riffeln sind zu verbrennen, weil sie reichlich Pilzsporen enthalten. Die Saat kann gefahrlos verwendet werden, weil sie keine Sporen enthält, sie muß aber frei von Stengel- und Blattstückchen sein. (Faserforschung 2. 82—83.) SÜVERN.

F. Bibliographie.

Andés, L. A., *Praktisches Rezeptbuch für die gesamte Lack- und Farbenindustrie*. Praktisch erprobte Vorschriften für die Herstellung u. Anwendung aller Lacke, Firnisse, Polituren, Anstrichfarben usw. 3. Auflage. Wien 1922. 8. VII u. 374 SS. Mark 60.

Stavenhagen, A., *Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 2. umgearbeitete Auflage. Stuttgart 1922. Lex. 8 X u. 543 SS. mit Abbildungen. Mark 100.

Torande, L. G., BERNARD COURTOIS et la découverte de l'iode. Paris 1922. Fr. 15.

Voisin, J., *Les métaux précieux*. Paris 1922. 8. Fr. 25.

Warren, Ch. H., *A manual of determinative mineralogy*. New York 1922. 8. Doll. 2.

Weule, K., *Chemische Technologie der Naturvölker*. Anfänge der Naturbeherrschung II. Stuttgart 1922. 8. 85 SS. mit 12 Abbildungen. Mark 9,60.