

# Chemisches Zentralblatt.

1922 Band III.

Nr. 12.  
(Wiss. Tell.)

20. September.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Chas. B. Lipman, *Eugene Woldemar Hilgard*. † 8/1. 1916. Nachruf und Würdigung seiner Verdienste als Forscher und Lehrer. (Internat. Mittell. f. Bodenkunde 11. 161—65. 1921.) BERJU.

Bernard Dyer, *Alfred Hill* †. Nachruf. (Analyst 47. 233—35. Juni.) RÜ.

A. Dauvillier, *Beitrag zur Kenntnis der Struktur der Elemente mit mittlerer Kernladungszahl*. Die Messungen beziehen sich auf *Au*, *Ce* und *Sb*. Die beiden letzteren Elemente zeigen im Gegensatz zu den schweren Elementen ein einfaches Röntgenspektrum. Für *Sb* wird ein O-Niveau nachgewiesen. Die beiden Regionen des N-Niveaus (diejenige, die durch die Gerade K-Sb, u. diejenige, die durch die Gerade W-U definiert ist) treffen sich im Gebiet der seltenen Erden, etwa bei der Kernladungszahl 66. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1458—61. 27/12.\* 1921.) BYK.

A. Dauvillier, *Die Analyse der Elektronenstruktur der Elemente*. Die vorliegende Abhandlung stellt im wesentlichen die theoretischen und experimentellen Grundlagen der in einem späteren Teil im einzelnen wiederzugebenden röntgenspektrographischen Unterss. des Vfs. dar. Bei der ausführlich erörterten Klassifikation der Elemente stellt Vf. statt der Maximalvalenz die Anzahl der Oberflächenelektronen in den Vordergrund und begründet dies eingehend. Hierauf wird die experimentelle Methode dargestellt, die sich einerseits aus den Vorstellungen vom Atombau und seinen Beziehungen zum Röntgenspektrum für die Best. der Anzahl der Oberflächenelektronen ergibt, andererseits die MOSELEYSche Beziehung und das Kombinationsprinzip benutzt. Vf. studierte so ausführlich die L-Serien von 7 Elementen. Die Apparatur wird in allen Einzelheiten beschrieben. Die Röntgenröhre bestand zwecks bestmöglicher Isolation aus Quarz und war vom Typus der Coolidge-röhre; Glühdraht und Antikathode waren leicht auswechselbar, als Fenster diente ein Glimmerblatt. Der Spektrograph und die Auswertung der Photogramme werden kurz beschrieben. (Journ. de Physique et le Radium [6] 3. 154—77. Mai. [1/4.] KY.

W. Herz, *Dichte und Temperatur*. III. (II. vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 25. 215; C. 1919. III. 409.) Bei *homologen Verbb.* wachsen die DD. der gesätt. Dämpfe beim Kp. mit dem Mol.-Gew.; die Differenzen der DD. nehmen in derselben Reihenfolge zu. Das Verhältnis der *D. eines gesätt. Dampfes* zur entsprechenden *D. eines höheren Homologen* nimmt mit wachsender Temp. zuerst ab und steigt dann wieder an. Das D.-Verhältnis einer Fl. und ihres gesätt. Dampfes bei einer bestimmten Temp. wird bei homologen Verbb. mit zunehmendem Mol.-Gew. größer. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 116—18. 1/3. [14/1.] Breslau, Univ.) BREHMER.

P. V. Wells, *Die Dicke geschichteter Seifenhäutchen*. (Vgl. auch Ann. der Physik [9] 16. 69; C. 1922. III. 207.) Es ist festgestellt, daß als Elementarschicht bei dünnen Flüssigkeitshäutchen, speziell bei *Ölsäure*, eine bimolekulare Schicht von  $4 \cdot 10^{-7}$  cm Dicke zu betrachten ist. Für das Verh. eines Schmiermittels ist diese Tatsache von Bedeutung insofern, als die bimolekularen Schichten sich hinsichtlich der Reibungsvorgänge anders verhalten müssen als größere Mengen des Schmiermittels, in denen die Moleküle ungeordnet sind. (Physical Review [2] 18. 157—58. 1921; Physik. Ber. 3. 452. Referent H. R. SCHULZ.) PFLÜCKE.

**Hugh A. Mc Guigan**, *Liesegangringbildungen*. Vf. faßt die Hauptpunkte seiner Theorie, wie folgt, zusammen: Fügt man zu einer  $K_2Cr_2O_7$  enthaltenden Gelatine  $AgNO_3$  Lsg., so entstehen konzentrische Ringe, weil das Ion in der Gelatine relativ unbeweglich ist. Das  $Ag$ -Ion wandert fort und erzeugt durch Fällung einen Ring. Eine Zone auf der Chromatseite des Ringes wird dadurch frei von Chromation und eine entsprechende Zone auf der Silberseite vom  $Ag$ -Ion. Das Wachstum des Ringes unterbleibt so lange, bis das Silber wieder durch den Nd. wandert und in den chromathaltigen Teil der Gelatine gelangt, worauf sich der Vorgang wiederholt. (Science [N. S.] 55. 100—1; ausführl. Ref. vgl. Physik. Ber. 3. 453. Ref. BÖTTGER.) PFLÜCKE.

**W. Moeller**, *Die Beziehungen zwischen Hydrolyse und Adsorption V*. Die in der ersten Arbeit (Collegium 1920. 109; C. 1920. IV. 490) über die Beziehungen zwischen den Adsorptionerscheinungen bei Hautpulver und Säuren erhaltenen Ergebnisse wurden bei entsprechenden Verss. mit Gelatine anstatt Hautpulver bestätigt. Es wurde ferner festgestellt, daß dabei ebenfalls bei den organischen Säuren Rückwärtsadsorption der Abbauprod. durch den unveränderten Teil der Gelatine stattfindet und daß die Wrkg. der Mineralsäuren selbst in sehr verd. Lsg. ein hydrolytischer Vorgang ist und nebenher Adsorptionerscheinungen verlaufen, dagegen bei organischen Säuren lediglich ein Adsorptionvorgang vorliegt und die hydrolytischen Erscheinungen in den Hintergrund treten. (Ztschr. f. Leder-u. Gerbereichem. 1. 160—65. Febr. 183—88. März-April.) LAUFFMANN.

**L. F. Curtiss**, *Physikalische Eigenschaften von dünnen Metallschichten*. III. *Der Einfluß der Temperatur auf die Änderung des Widerstandes der Wismutschichten in einem magnetischen Felde*. Mehrstündiges Erhitzen von nach dem Spritzverfahren auf Glas hergestellten dünnen Metallschichten im Vakuum auf  $210$ — $220^\circ$  verminderte ihren elektrischen Widerstand um etwa  $40\%$ , derselbe blieb dann aber konstant. Die Widerstandsänderung so vorbehandelter Wismutschichten wurde im Magnetfeld bei Temp. von  $-190$  bis  $230^\circ$  und bei Feldstärken bis  $18000$  Gauß beobachtet. Mit steigendem Magnetfeld wächst der Widerstand erst schnell, dann langsamer. Die Widerstandsvergrößerung ist um so stärker, je tiefer die Temp. ist. Bei  $-190^\circ$  wurde der Widerstand durch ein Feld von  $17000$  Gauß um  $60\%$  erhöht. (Physical Review [2] 18. 255—74; Physik. Ber. 3. 467. Ref. MEISSNER.) PFLÜCKE.

**Kurt Emil Müller**, *Ein Beitrag zur Theorie der Elektrizitätsströmung in anisotropen Körpern*. Vf. untersucht mathematisch die Strömung im Raume bei punktförmigen und bei linearen Elektroden, sowie die Strömung in Platten. Schon in den behandelten, verhältnismäßig einfachen Fällen, denen, allerdings unter Voraussetzung der nötigen Abstraktionen, das Hauptanwendungsgebiet zufällt, ergeben sich ganz erhebliche mathematische Schwierigkeiten. Diese betreffen weniger die Behandlung der Funktionen der Koordinaten, als vielmehr der Funktionen der drei Leitfähigkeiten für die drei Richtungen des Raumes. Wahrscheinlich sind die größte Anzahl der bei den isotropen Körpern klassisch gewordenen Leitfähigkeitsprobleme bei den anisotropen überhaupt unlösbar. Bei beliebigen Elektrodenformen und vorgelegten Körperbegrenzungen läßt sich allgemein zunächst nur sagen, daß in den Bedingungsgleichungen der Potentialtheorie an Stelle der Skalare die analogen Tensoren treten. (Ann. der Physik [4] 67. 201—11. 17/5. [20.2.] Berlin.) BYK.

**W. Kossel**, *Über die Erscheinungen an der Kathode selbständiger Gasentladungen*. Während die Bedingungen des Entstehens der Kathodenstrahlen gut untersucht sind, ist der feinere Aufbau des elektrischen Feldes im Dunkelraum noch zweifelhaft. Seiner Aufklärung dienen die vorliegenden Unterss. des Vfs., die ihren Ausgangspunkt ursprünglich in einer technischen Problemstellung hatten. Vf. zeigte, daß sich die Entladung durch ein elektrisches Hilfsfeld an der Kathode

beeinflussen läßt, welches die dort entstehenden Elektronen vom Eintritt in die Entladung abhält. Hierzu genügten bereits Spannungen von wenigen Volt, die schon völlige Umsteuerung der Elektronen bewirkten und so ihre überwiegend kleine Geschwindigkeit erwiesen. Besonders wurden die Verhältnisse in He untersucht und gefunden, daß das Dunkelraumleuchten in diesem vorwiegend durch die Elektronenbewegungen bestimmt wird. Vf. zeigte weiter, daß die Existenz eines „Kathodensprungs“ an Austrittsgeschwindigkeiten der Elektronen von vielen Zehnern oder Hunderten von Volt gebunden wäre, wofür sich im Experiment kein Anhalt bietet. Vf. diskutiert die Vorgänge, die einen Kathodensprung vortäuschen können, und kommt insbesondere zu dem Schluß, daß die bisher gebräuchlichen Sonden einen solchen vorzutäuschen geeignet sind, da sie selbst dem Bombardement der Kanalstrahlen ausgesetzt, im übrigen aber von der Kathode isoliert sind und ihre Aufladung auch hinter der Kathode noch die Hälfte des Kathodenfalls betragen kann. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 18. 326—78. 8/6. 1922. [25/8. 1921.]) KY.

J. B. Johnson, *Bemerkung zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums aus dem Schroteffekt*. Der auffallende Mangel an Übereinstimmung der Versuchsergebnisse von SCHOTTKY und HARTMANN (Ztschr. f. Physik 2. 206; C. 1921. III. 260) mit SCHOTTKYS Theorie hat den Vf. veranlaßt, dessen Rechnungen durchzuprüfen. Die Wahrscheinlichkeitstheorie wird in einer dem Vf. bedenklich erscheinenden Weise seitens SCHOTTKYS angewandt. Vor allem wird das Resultat durch einen Rechenfehler verfälscht. Durch Beseitigung des Rechenfehlers wird die Übereinstimmung zwischen SCHOTTKYS Theorie und SCHOTTKYS und HARTMANNs Verss. erheblich besser. Das Ergebnis zeugt für die Richtigkeit der SCHOTTKYschen Annahme, daß das Entweichen jedes einzelnen Elektrons als unabhängiges Elementarereignis im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung anzusehen ist. (Ann. der Physik [4] 67. 154—56. 27/4. [16/2] Vers.-Lab. d. American Telephone and Telegraph Co. und der Western Electric Co.) BYK.

B. Bär, *Über die scheinbaren Unterschreitungen des elektrischen Elementarquantums bei Ladungsmessungen an submikroskopischen Partikeln*. (Ann. der Physik [4] 67. 157—200. 17/5. [27/1.]. — C. 1922. I. 1124) BYK.

Albert Nodon, *Über die lichterzeugende Wirkung der Ultrastrahlungen*. Vf. fand, daß die Sonne, sowie die höheren atmosphärischen Schichten sehr durchdringende Strahlungen aussenden, die die Entladung elektrisierter Körper hervorrufen. Photographische Platten, die in einer lichtundurchlässigen Papierumhüllung dem Sonnenlicht ausgesetzt wurden, zeigten bei Belegung mit Folien aus Fe, Zn, Al und Mg, bzw. bei Benutzung dieser Metalle als „Fenster“ innerhalb der Papierumhüllung, keine Schwärzung. Sie zeigten eine intensive Schwärzung an der Belegungsstelle, wenn diese aus Pb oder Uranoxyd bestand. Durch Abdecken der wirksamen Belegungen mit Papp-, Holz-, Glas- oder Al-Platten wurde die Intensität der Schwärzung merklich verringert. Die Aktivität der Strahlung war an verschiedenen Tagen verschieden groß und ließ sich auch des Nachts nachweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1061—62. 18/4.)\* KYROPOULOS.

Karl Göggel, *Über die lichtelektrische Wirkung bei den Erdalkalischwefelphosphoren*. Zweck der Arbeit war die Feststellung der spektralen Verteilung der als Ursache der Phosphoreszenzerregung erkannten lichtelektrischen Wirkg. bei wohldefinierten Phosphoren unter Ausnutzung der von LENARD u. SAELAND (Ann. der Physik [4] 28. 476; C. 1909. I. 1222) gemachten Erfahrungen u. unter Anwendung feinerer Hilfsmittel. Die Versuchsanordnung unterscheidet sich von der der genannten Autoren in folgenden Punkten. An die Stelle der Glasröhre trat eine Quarzröhre, um die im Vakuum auszuführenden Unterss. auch auf kürzerwelliges ultraviolettes Licht ausdehnen zu können. Der Phosphor wurde mit spektral zer-

legtem Licht erregt statt mit farbfiltrierte. Er wurde in sehr dünner Schicht aufgetragen, um seinen Mangel an Leitvermögen unschädlich zu machen. Gleichzeitig mit der Erregung wurde der Phosphor ausgelöscht, um ihn in möglichst unerregtem Zustand zu halten; denn die lichtelektrische Wrkg. nimmt mit zunehmender Erregung ab. Die Empfindlichkeit des angewandten Elektrometers wurde so hoch wie möglich gesteigert, um sowohl das Leitvermögen des Phosphors möglichst wenig zu beanspruchen, als auch um möglichst nahe dem ganz unerregten Zustande zu bleiben. Von Regenerationsmitteln, wie LENARD und SAELAND sie anwenden mußten, kann dann ganz abgesehen werden. Als Lichtquelle diente ein horizontaler Nernststift, als Lichtquelle für das auslöschende Licht eine regulierbare elektrische Kohlebogenlampe. Die Unterlage für die dünne Phosphorschicht sollte frei von lichtelektrischem Effekt sein; innerhalb des untersuchten Wellenlängegebietes erwies sich hierzu Klempnerlot als Überzug der Phosphorpfanne als geeignet. In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen nimmt im Gegensatz zu den Metallen die lichtelektrische Wrkg. bei den Phosphoren langsamer zu als die Lichtintensität. Das Fehlen der Proportionalität erklärt sich aus der schlechten Leitfähigkeit. Zur Messung der spektralen Verteilung der lichtelektrischen Wrkg. n. Phosphore wurde zunächst die Verteilung bei nur erregendem Licht, dann bei gleichzeitiger Auslöschung mit Rot u. schließlich bei gleichzeitiger Auslöschung mit Grün festgestellt. Die lichtelektrische Wrkg. von merklicher Größe setzt am violetten Ende des sichtbaren Spektrums ein und steigt mit abnehmender Wellenlänge rasch an wie bei den Metallen. Über diesen n. lichtelektrischen Effekt ist aber in denjenigen Wellenlängegebieten, in denen die d-Maxima der Phosphoreszenzerregung liegen, ein selektiver lichtelektrischer Effekt gelagert. Die Benutzung des auslöschenden Lichtes steigert nicht nur die elektrometrisch beobachtbare lichtelektrische Wrkg. überhaupt, sondern auch die relativen Höhen der Maxima. Vergleicht man die Maxima der lichtelektrischen Wrkg. mit den Maxima des Nachleuchtens, wie sie an denselben Phosphorproben zu beobachten waren, so sieht man bei CaBi  $\alpha$  nahe Übereinstimmung, bei SrBi  $\alpha$  jedoch eine Verschiebung der lichtelektrischen Maxima gegenüber denen des Nachleuchtens gegen Rot hin. Dies ist nach der Theorie von LENARD zu erwarten. Maxima der lichtelektrischen Wrkg. haben sich überall dort gezeigt, wo die Maxima der Dauererregung derjenigen Zentren zu erwarten waren, die bei den Verss. am meisten in Betracht kamen. Der Zusammenhang zwischen Phosphoreszenzerregung und lichtelektrischer Wrkg. ist also durchaus bestätigt gefunden worden. Um den Einfluß der Zentrengröße auf die lichtelektrische Wrkg. festzustellen, wurde ein  $\frac{1}{10}$ -n. CaBi-Phosphor untersucht. Die Wrkg. war sehr viel kleiner als die eines n. von derselben Dicke. Eine auch nur einigermaßen genaue Verteilungskurve des  $\frac{1}{10}$ -n. Phosphors aufzunehmen, war aus diesem Grunde unmöglich. An druckzerstörten Phosphoren wurden die drei in Betracht kommenden Modifikationen studiert, die noch ungefärbte, die gefärbte u. die wieder entfärbte. Lichtelektrische Wrkg. und Färbungsprozeß gehen nach den Verss. des Vfs. sowohl in ihrem zeitlichen Verlauf, wie in ihrer spektralen Verteilung parallel. Die gesamte lichtelektrische Wrkg., welche der d- u. der u-Erregung zusammen entspricht, hat gleichzeitig auch dieselbe spektrale Verteilung wie die erregende Absorption, d. h. wie diejenige Lichtabsorption im Phosphor, die mit vollzogener Erregung verschwindet, die also dem Lichtenergieverbrauch zur Erregung entspricht. Daraus folgt, daß d- und u-Erregung, das sind die Nachleuchten bewirkenden Erregungen, in der Tat in der Abtrennung von Elektronen bestehen, die auch nach außen hin entweichen können. Eine der Fluorescenz entsprechende lichtelektrische Erregung wurde nicht gefunden. Es werden also bei dieser keine Elektronen aus dem Leuchtzentrum herausbefördert. Die Beobachtungen mit gleichzeitiger Auslöschung der Phosphore erlauben den Schluß, daß Entweichen und Wiedezurück-

kehren von Elektronen aus den in den Phosphoreszenzzentren gebundenen Metallatomen auf ganz verschiedenen, voneinander unabhängigen Bahnen stattfinden können. Druckzerstörte Phosphore zeigen nur  $n$ , keine selektive lichtelektrische Wrkg. (Ann. der Physik [4] 67. 301—19. 23/5. [13/2] Heidelberg, Radiolog. Inst. d. Univ.) BYK.

A. Kratzer, *Die Gesetzmäßigkeiten der Bandensysteme.* (Ann. der Physik [4] 67. 127—53. 27/4. [28/1.] — C. 1922. I. 726.) BYK.

A. Hörnle, *Über Zentren und räumliche Verteilung der Lichtemission der Metalle, besonders im elektrischen Bogen.* Die vorliegende gekürzte Dissertation des Vfs. umfaßt im wesentlichen die Unters. der räumlichen Verteilung des ultravioletten Teiles der Lichtemission des elektrischen Metallbogens, die Unters. des Hg-Lichtbogens im Vakuum, Vergleiche der räumlichen Verteilungen der Lichtemission bei verschiedenen Elementen, sowie Unters. der Temperaturverhältnisse im elektrischen Lichtbogen. Bei der Unters. wurde ein senkrechter Lichtbogen benutzt, als obere (negative) Elektrode diente Homogenkohle, die untere, positive Elektrode bestand entweder aus dem zu untersuchenden Metall selbst oder aus einer ausgehöhlten Kohle, die ein Salz des Metalls enthielt. Die Lichtbögen in Luft zeigten sämtlich die von LENARD gefundene schichtweise Verteilung der Emission nach Hohlflammen, der Hg-Bogen im Vakuum zeigte sie jedoch nicht. Neu untersucht wurden im Ultraviolett: Li, Na, K, Ca, Ba, Cu, Zn, Al, Mg, Hg. Die Einteilung der Serien nach ihrer räumlichen Verteilung im Bogen wird allgemein tabellarisch durchgeführt. Es wurde gezeigt, daß die Temp. des Bogens von der Natur des eingeführten Metalls derart abhängt, daß sie mit zunehmender Emissivität seiner Atome abnimmt, was durch die mit der Emissivität zunehmende Leitfähigkeit des Bogens erklärt wird. Die gewählte Einteilung der Serien entspricht gleichzeitig einer Einteilung nach der zur Emission erforderlichen Temp. Zur Emission der Hauptserie genügt die tiefste Temp., der Emission der ersten, zweiten usw. Nebenserien entsprechen wachsende Temp., so daß mit steigender Strombelastung der Bogenlampe immer neue Linien auftreten. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik. 18. 297—326. 8/6. 1922. [25/7. 1921.] Heidelberg, Radiolog. Inst.) KYROPOULOS.

D. Coster, *Über das Kombinationsprinzip und das Stokessche Gesetz in den Röntgenstrahlenserien.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1176. 174. 378; C. 1922. I. 5. 797.) Im  $L$ -Spektrum der Elemente Ta, W, Tl, Th u. U wurde eine neue Linie  $\gamma_6$  gefunden (1,1100; 1,0720; 0,8417; 0,6301; 0,5926 Å.-E.) Für Bi u. Pb fällt  $\gamma_6$  mit  $\gamma_5$  zusammen, für Au, Pt u. Ir mit  $\gamma_2$ . Neu gemessen wurden die Absorptionsfrequenzen  $M_1, M_2, M_3$  für Bi,  $M_4$  u.  $M_5$  für U u. Th, deren Werte tabellarisch zusammengestellt werden (vgl. auch Ztschr. f. Physik 5. 139; C. 1922. I. 727). Als Werte für  $\beta_6$  von Th u. W wurden 1,2506 und 1,2208 ermittelt, entgegen früher angenommenen Zuordnungen. Damit gilt auch für diese Elemente das STOKESSCHE Gesetz. (Physical Review [2] 19. 20—23; ausführl. Ref. vgl. Physik. Ber. 3. 489. Ref. BEHNKEN.) PFLÜCKE.

Arthur H. Compton, *Die Breite der Röntgenstrahlenspektrallinien.* (Physical Review [2] 19. 68—72; Physik. Ber. 3. 489. Ref. BEHNKEN. — C. 1922. III. 107.) PFLÜCKE.

G. E. M. Jauncey, *Die Wirkung der Dämpfung auf die Breite der Röntgenstrahlenspektrallinien.* Die auf Dämpfung beruhende Breite irgendeiner Wellenlänge ist  $1,2 \times 10^{-4}$  Å.-E. (Physical Review [2] 18. 322. 19. 64—67; ausführl. Ref. vgl. Physik. Ber. 3. 489. Ref. BEHNKEN.) PFLÜCKE.

Louis de Broglie, *Über die Theorie der Absorption der X-Strahlen durch Materie und das Korrespondenzprinzip.* Für die Wahrscheinlichkeit  $A_{11}$ , der Rückkehr eines Atoms aus dem Zustande mit der Energie  $\epsilon_1$  in einen anderen mit der

kleineren Energie  $\varepsilon_2$  bei der Temp.  $T$  soll die Beziehung gelten:  $A_{12} = \alpha(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) T$ , die Konstante  $\alpha$  läßt sich auf Grund des BOHR'schen Korrespondenzprinzips berechnen. Der Koeffizient des BRAGG-PIERCE'schen Gesetzes wird aus universellen Daten des Elektrons und der Strahlung berechnet und in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1456—58. 27/12.\* 1921.)

BYK.

William Duane und R. A. Patterson, *Über die Absorption der Röntgenstrahlen durch chemische Elemente mit hoher Atomzahl.* (Vgl. auch DUANE, FRICKE und STENSTRÖM, Proc. National Acad. Sc. Washington 6. 607; C. 1921. III. 757.) Die Messungen der kritischen Absorptionsfrequenzen wurden auf Elemente hoher Atomzahlen (bis Th u. U) ausgedehnt, sodann unter Hinzunahme der Messungen anderer Forscher das Kombinationsprinzip und die SOMMERFELD'sche Feinstrukturformel geprüft. (Physical Review [2] 15. 546—47; ausführl. Ref. vgl. Physik. Ber. 3. 489. Ref. BEHNKEN.)

PFLÜCKE.

Alfred Fröhlich, *Das logarithmische Achsenkreuz in der Wärmelehre.* Wenn man eine Gleichung von der Form  $y = ax^m$  logarithmiert, nimmt sie die Form  $\log y = \log a + m \cdot \log x$ , das ist die Gleichung einer geraden Linie. Da sich die meisten Gleichungen der Wärmelehre auf diese Form bringen lassen, können die Wärmevergänge als gerade Linien mit verschiedenen Neigungen dargestellt werden, in einem Achsenkreuz, dessen Achsen logarithmisch geteilt sind. (Die Wärme 45. 225—28. 5/5. 241—43. 12/5. Berlin-Eichkamp.)

NEIDHARDT.

E. Ariès, *Über das Maximum der Verdampfungswärme.* Vf. zeigt, daß sowohl aus der klassischen Thermodynamik, als auch aus dem NERNST'schen Wärmetheorem die Existenz eines Maximums der Verdampfungswärme zu folgern ist, welches im Temp.-Gebiete zwischen absol. Nullpunkt und kritischer Temp. liegen muß. Der Beweisführung des Vfs. liegt die Annahme zugrunde, daß die Fl. in dem betrachteten Temp.-Gebiet so weit entfernt sind vom kritischen Punkte, daß ihre Dämpfe den idealen Gasgesetzen gehorchen. Die Frage, ob die Verdampfungswärme beim absol. Nullpunkt Null oder endlich ist, bleibt offen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1050—53. 18/4.\*]

KYROPOULOS.

Jean Villey, *Die adiabatische Verflüssigung der Flüssigkeiten.* BRUHAT (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 127) hat die folgenden beiden Sätze mit thermodynamischer Begründung aufgestellt: Die Verdampfungswärme einer Fl. soll beim absol. Nullpunkt einer endlichen Grenze zustreben. Ferner soll unabhängig vom Anfangszustand eine hinreichend weitgetriebene adiabatische Ausdehnung stets zur Verflüssigung, ja sogar zur vollständigen Verflüssigung führen. ARIÈS hat (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 896 [1920]) diese Aufstellungen angegriffen, indem er die Zulässigkeit der benutzten Näherungen in den thermodynamischen Gleichungen bestritt. Demgegenüber zeigt Vf., daß man zum gleichen Ergebnis wie BRUHAT auch mit Hilfe der kinetischen Vorstellungen kommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1453—55. 27/12.\* 1921.)

BYK.

O. Faust, *Binäre Flüssigkeitsgemische.* Vf. diskutiert eine Arbeit von G. C. SCHMIDT (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 71; C. 1922. I. 617), welcher eine statische Methode zur Messung des Dampfdruckes beschreibt, die der von ZADWIDZKI (Ztschr. f. physik. Ch. 35. 129; C. 1900. I. 1005) beschriebenen dynamischen Methode vorzuziehen sei. Vf. verweist auf die von BECKMANN und seinen Mitarbeitern (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 543; C. 1907. I. 1382) ausgeführten Messungen, bei denen die Fehlerquellen der dynamischen Methode ganz oder teilweise behoben wurden und vergleicht nach geeigneter Umrechnung die experimentellen Befunde für die Dampfdrucke von *Acton-Chloroformgemischen* von G. C. SCHMIDT einerseits und BECKMANN und FAUST andererseits (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 235;

C. 1915. I. 130) mit den von ZADWIDZKI berechneten Werten. Als Konz. wurde der Molenbruch Aceton gewählt. Verglichen wurde der Quotient  $\frac{\pi}{P}$ , wo  $\pi$  der gemessene Dampfdruck und  $P$  der nach der Mischungsregel berechnete ist. Hierdurch werden die Unterschiede der Dampfdrucke der beiden Komponenten und auch der Temp.-Einfluß auf den Dampfdruck eliminiert, so daß nur noch der Einfluß der Temp. auf die chemische Zus. übrig bleibt. Nach dem Verlauf der Kurven (Molenbruch Aceton/Dampfdruck) kommt den Werten von BECKMANN die größere Wahrscheinlichkeit zu. Den Einwänden SCHMIDTS gegen die Gültigkeit der DOLEZALEKschen Theorie (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 191; C. 1910. 982) bzgl. des Einflusses der Temp. auf den Verlauf der Dampfdruckisothermen steht die Tatsache einer recht guten Anlehnung an die experimentellen Befunde entgegen. Auch zur Widerlegung der anderen DOLEZALEKschen Sätze scheinen die Darlegungen SCHMIDTS nicht auszureichen. (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 94—102. 20/4. 1922. [Nov. 1921.] Premnitz.) BREHMER.

Ernst Beckmann und Otto Liesche, *Nachwort zu vorstehender Abhandlung*. Kurze Stellungnahme zu den Ausführungen von FAUST (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 94; vorst. Ref.). Vf. stellen das Problem der Abhängigkeit der *Dampfdruckisothermen* von der Temp. in folgender Form dar: Moleküle einer Verb. *Aceton-Chloroform* setzen den normalen (nach der Mischungsregel berechneten) Dampfdruck  $P$  einer idealen Aceton-Chloroformmischung auf den Wert  $\pi$  herab, so daß im Sinne des RAOULTschen Gesetzes die relative Dampfdruckverminderung  $P - \pi/P$  oder  $1 - \pi/P$  gleich oder wenigstens angenähert proportional dem Molenbruch der Acetonchloroformverb. in der Lsg. ist. Da nach FAUST (l. c.) der Bruch  $\pi/p < 1$  sich mit wachsender Temp. der Zahl 1 nähert, so wird die vorstehend formulierte, relative Dampfdruckerniedrigung, also auch der Molenbruch, d. h. die Konz. des Verb.-Prod. mit steigender Temp. kleiner. (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 102—3. 20/4. 1922. [Nov. 1921.] Berlin-Dahlem.) BREHMER.

H. Cassel, *Über den Dampfdruck binärer Gemische*. Vf. wendet sich gegen G. C. SCHMIDT (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 71; C. 1922. I. 617), der aus dem Ergebnis seiner *Dampfdruckmessungen* auf die Ungültigkeit der DOLEZALEKschen Theorie schließt (vgl. auch FAUST, Ztschr. f. physik. Ch. 101. 94; vorvorsteh. Ref.), und führt aus, daß die genannte Theorie als ein Spezialfall der von PLANCK (Thermodynamik, 3. Aufl. 1911, S. 278) im Anschluß an das NERNSTsche Wärmetheorem entwickelten Theorie der beliebig stark konz. Lsgg. betrachtet werden kann, in welche sie verschiedene Beschränkungen einführt. Aus den Ableitungen des Vfs. geht hervor, daß das Abweichen der Dampfdrucke idealer Gemische von der Gradlinigkeit bei höheren Temp. nicht im Widerspruch zu den DOLEZALEKschen Anschauungen steht. Der Befund G. C. SCHMIDTS, daß bei tiefen Temp. alle Flüssigkeitsgemische Gerade geben, erklärt sich dadurch, daß mit den Dampfdrucken der reinen Stoffe auch der von Gemischen im allgemeinen kleiner wird. Je niedriger die Temp. ist, um so kleiner werden ihrem absoluten Werte nach die Abweichungen des Totaldrucks von der Mischungsregel ausfallen. (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 104—8. 20/4. 1922. [Dez. 1921.] Charlottenburg, Techn. Hochschule.) BREHMER.

Alfred Schulze, *Binäre Flüssigkeitsgemische*. Vf. führt aus, daß die von G. C. SCHMIDT (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 71; C. 1922. I. 617) gegen die DOLEZALEKsche Theorie (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 191; C. 1910. 982) erhobenen Einwände nicht stichhaltig sind, sondern vielmehr die Folgerungen aus dieser Theorie gut durch dessen Messungen bestätigt werden. Die Tatsache, daß die Isothermen zweier Fl. Gerade geben können, auch wenn sie nicht aus Einfachmolekülen bestehen, kann nichts gegen die Richtigkeit der Theorie beweisen, da die Gerad-

linigkeit auch durch Übereinanderlagerung zweier chemischer Vorgänge bewirkt werden kann, wie z. B. bei dem Gemisch *Methylalkohol-A.*, wo neben der Erscheinung der Assoziation auch eine gegenseitige Bindung der Moleküle eintritt. Auch das Abweichen der Dampfspannungen idealer Gemische bei höheren Temp. vom geradlinigen Verh. steht nicht in Widerspruch zur DOLEZALEKSchen Theorie (vgl. CASSEL, Ztschr. f. physik. Ch. 101. 104; vorst. Ref.). Zu den Einwendungen gegen den zweiten Satz der Theorie bemerkt Vf, daß allerdings die absol. Abweichungen von der Mischungsregel mit zunehmender Temp. größer werden, weil die Absolutwerte der Dampfdrucke auch wesentlich höher sind, daß dagegen die relativen Abweichungen, die hier einzig und allein in Frage kommen, mit wachsender Temp. abnehmen. Vf. zeigt weiter, daß sich der dritte DOLEZALEKSche Satz mit den experimentellen Befunden SCHMIDTS deckt; er wendet dazu die Betrachtungsweise von FAUST an (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 94; C. 1922. III. 810), der die relativen Abweichungen durch den Quotienten  $\frac{\pi}{p}$  darstellt. (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 109—16. 20/4. [11/2.] Charlottenburg.)

BREHMER.

Alwyn Pickles, *Mitteilungen über Katalysatorgifte.* (Vgl. Chem. Age 6. 586; C. 1922. III. 209.) Bericht über die Wrkg. von CO und CO<sub>2</sub> als Katalysatorgifte bei verschiedenen Temp. CO ist bedeutend giftiger gegen Katalysatoren als CO<sub>2</sub>. Bei metallischen Katalysatorgiften spielt auch die Oxydationsstufe eine Rolle, so ist Arsenit giftiger als Arseniat. (Chem. Age 7. 164—65. 5/8.)

GRIMME.

## B. Anorganische Chemie.

Paul Pascal, *Magnetochemische Konstitutionsbestimmungen in der anorganischen Chemie. Die Säuren des Phosphors.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 712; C. 1922. III. 326.) Ausdehnung der früheren Unterss. auf P-haltige Verb., aus deren magnetischen Suszeptibilitäten die Suszeptibilitäten der Säureradikale in der früher beschriebenen Weise bestimmt wurden. Die Befunde sind in Übereinstimmung mit den Formulierungen: PO(OH)<sub>2</sub> u. RPO(OH)<sub>2</sub>. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 457—60. 13/2.\*)

KYROPOULOS.

Alfons Klemenc und Friedrich Pollak, *Über die Zersetzung der salpetrigen Säure.* Es wird gezeigt, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit der HNO<sub>2</sub> (gemessen an der Abnahme des Permanganattiters) von der Geschwindigkeit, mit der das NO aus der Lsg. entweicht, und somit auch vom NO-Druck abhängt, welcher sich über der Lsg. befindet. Es wird zunächst angenommen, daß der undissoziierten HNO<sub>2</sub> ein erheblicher NO-Druck zukommt, woraus folgen würde, daß die Geschwindigkeit der Zers. proportional der undissoziierten HNO<sub>2</sub> ist. Diese Gesetzmäßigkeit wurde unter den verschiedensten Bedingungen experimentell bestätigt.

Auf Grund der von BOHR gemessenen Invasions- und Evasionskoeffizienten für CO<sub>2</sub> wird das angenäherte Ergebnis erhalten, daß in wss. Lsg. die Konz. des freien NO ungefähr gleich der undissoziierten HNO<sub>2</sub> zu setzen ist. — Leitet man N<sub>2</sub> durch die wss. Lsg. der HNO<sub>2</sub>, so wird die Geschwindigkeit der Zers. erhöht; die Konstante steigt mit zunehmender Gasgeschwindigkeit an, welche letztere bis auf 4 Liter pro Min. gesteigert werden konnte. Die Geschwindigkeit des unmittelbaren Zerfalls der HNO<sub>2</sub> konnte nicht bestimmt werden, sie verläuft wahrscheinlich unmeßbar schnell. Die vorübergehende Existenz dieser sich spontan zersetzenden Verb. in wss. Lsg. ist in ihrer Wechselwrkg. mit dem Lösungsm. zu suchen. — Der Temp.-Quotient der Rk. steht in Übereinstimmung mit den Größen, welche die Löslichkeit eines Gases bestimmen. — In mineralaurer Lsg. zeigt sich eine Zunahme der Geschwindigkeitskonstante mit der Konz. der Säure, welche Vf. durch die Annahme zu erklären versucht, daß die auseinanderstrebenden Bausteine OH<sup>-</sup> und NO den Widerstand um so leichter überwinden, je größer die Wahrscheinlichkeit ist, daß



NO an ein H-Ion grenzt. Bei der Essigsäure tritt diese Erscheinung nicht deutlich hervor. — Katalysatoren können die Geschwindigkeit der Zers. der  $\text{HNO}_3$  wegen der physikalischen Natur des gemessenen Vorganges nicht beeinflussen. (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 150—71. 20/4. [30/1.] Wien, Univ.) BREHMER.

D. F. Twiss, *Bemerkung über die Zusammensetzung von Antimongoldschwefel*. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 20; C. 1922. II. 1070.) Gegenüber den neueren Unterss. von SHORT und SHARPE (India Rubber Journ. 63. 379; C. 1922. I. 916), LUFF und PORRITT (Journ. Soc. Chem. Ind. 40. T. 275; C. 1922. II. 774), KIRCHHOF (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 114. 266; C. 1921. I. 805) u. a. ist die Arbeit von KLENKER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 59. 150. 353; C. 99. I. 818. II. 9) in Gefahr überschauen zu werden, weshalb Vf. die Ergebnisse der Unterss. KLENKERS näher erörtert. Danach wird der höchste Gehalt an  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  erreicht, wenn man eine Lsg. von  $\text{H}_2\text{S}$  in W. im Überschusse zu einer k. Lsg. von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  gibt. Das dabei erhaltene Prod. enthält 38% S in Verb. und 40%  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Die wesentlichsten Umstände, die die Zus. dieses Nd. beeinflussen, sind der Säuregrad und die Temp. Die Ergebnisse KLENKERS, wengleich sie das V. von  $\text{Sb}_2\text{S}_4$  nicht ausschließen, lassen auch noch eine andere Deutung der Versuchsergebnisse zu, nämlich einer Mischung von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , und es ist der Schluß von SHORT und SHARPE (l. c.), daß in dem Sb-Sulfide des Handels kein höheres Sulfid als  $\text{Sb}_2\text{S}_4$  vorkomme, verfrüht und unberechtigt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 171—72. 31/5.) RÜHE.

Otto Oldenberg, *Die Feinstruktur der roten Wasserstofflinie und ihr Zeeman-Effekt*. Die Quantentheorie des ZEEMAN-Effekts fordert für die Feinstruktur der H-Serienlinien, daß jede einzelne Komponente n. ZEEMAN-Effekt aufweist. Vf. prüft die Theorie an der roten Linie  $\text{H}_\alpha$ . Als Spektralapparat diente nach Vorzerlegung des Lichtes durch ein Prismenspektroskop ein 33-plattiges Stufengitter von HILGER, zur Aufnahme panchromatische Platten von WRATTEN und WAINWRIGHT. Ein vor den Spalt der Vorzerlegung gestellter Nikol gestattet gesonderte Beobachtung der p-Komponenten und s-Komponenten des ZEEMAN-Effektes. Das GEISSLER-Rohr wurde durch die Bohrung der Magnetpole, also parallel zu den Kraftlinien gelegt, wodurch eine seitliche Verdrängung der Stromlinien vermieden wurde. Für die Messung der Intensitätskurve der Spektrallinien wendet Vf. eine besondere Methode an, die für jede gleichbleibende Intermitenz anwendbar ist. Zeitliche Intensitätsschwankungen des GEISSLER-Rohres sind dabei unschädlich. Eine örtliche Änderung der Intensität längs des Rohres wird durch eine Kontrollaufnahme ohne die Intensitätsstufen berücksichtigt. Die Aufnahmen wurden mit Einfachordnungsstellung des Stufengitters ausgeführt, um die Verzerrung der Intensitätskurve durch den Einfluß des Stufengitters zu vermeiden. Die Fehlerquellen, die teils speziell die Stufengitteraufnahmen, teils allgemein die Messung enger unscharfer Dubletts beeinträchtigen, werden zur Aufklärung von Widersprüchen zwischen früheren Messungen eingehend untersucht. Bei Unters. von  $\text{H}_\alpha$  ohne Magnetfeld mit Kühlung durch fl. Luft glaubt das Auge beide Komponenten völlig getrennt durch einen nicht geschwärzten Zwischenraum wahrzunehmen. Doch spielen hier Kontrastwirkungen als optische Täuschung eine große Rolle. Die wahre Aufspaltung wird durch Zerlegung in zwei GAUSSsche Fehlerkurven zu 0,140 Å erhalten und stimmt gut mit der Theorie. Bei der Messung des ZEEMAN-Effektes handelt es sich in erster Linie um Aufklärung des von EROCHIN (vgl. Ann. der Physik [4] 42. 1054; C. 1914. I. 453) beobachteten anomalen Zusammenrückens der beiden p-Komponenten, die nach der Theorie nverschoben bleiben, bei wachsendem Magnetfeld. Eine solche Erscheinung ist entweder durch Verbreiterung der einzelnen Komponenten oder durch tatsächliches Zusammenrücken zu erklären. Eine Entscheidung wird möglich, wenn man aus der Schwärzungskurve die Intensitätskurve konstruiert und

in zwei Exponentialkurven zerlegt. Der Vers. entscheidet für bloße Verbreiterung, wenigstens für schwächere Felder. Für stärkere Felder fließen die Komponenten zu einer Linie zusammen, die schmäler ist, als daß sie als Summe der beiden ursprünglichen, nunmehr verbreiterten aufgefaßt werden kann. Die ZEEMAN-Aufspaltung der s-Komponenten ist für kleine Felder  $n$ ; für starke Felder zeigen auch sie ein Verschwinden der Feinstrukturaufspaltung. Diese Beobachtungen zusammen mit Messungen an  $\text{He}^+$  geben, falls sie nicht durch Änderung des Intensitätsverhältnisses der Komponenten erklärt werden können, den Eindruck eines PASCHEN-BACK-Effektes, der für kleine Felder von  $n$ . Aufspaltung der einzelnen Feinstrukturkomponenten ausgeht. Die Möglichkeit eines unbeabsichtigten STARK-Effektes wird nachgeprüft. Zunächst zeigt ein Vergleich des ZEEMAN-Effektes von H,  $\text{He}^+$  und Zn, daß gerade die gegen STARK-Effekt empfindlichen Linien im Magnetfeld unscharf werden. Gegen den Zusammenhang mit dem STARK-Effekt spricht andererseits ein sicher erkennbarer Gegensatz zwischen der magnetischen Verengung des Wasserstoffdoublets und seiner Erweiterung durch große Stromdichte. Jedenfalls entsteht kein STARK-Effekt dadurch, daß das Magnetfeld das Potentialgefälle in der Kapillare erhöht, und ebensowenig durch Wärmebewegung der Atome quer zum Magnetfeld. (Ann. der Physik [4.] 67. 253—77. 23/5. [18/3.] München, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

E. L. Nichols und H. L. Howes, *Emissionsbanden von Erbiumoxyd, eine Bestätigung*. Eine Beobachtung von W. G. MALLORY wird bestätigt, nach der glühendes *Erbiumoxyd* bei  $1000^\circ$  in drei Spektralbereichen, im Rot, Grün u. Blau, größere Energie emittiert als ein schwarzer Körper gleicher Temp. Zur Erklärung wird angenommen, daß Luminescenz sich über die Temperaturstrahlung lagert. (Science [N. S.] 55. 53; Physik. Ber. 3. 483. Ref. OLDENBERG.) PFLÜCKE.

G. Borelius und F. Gunneson, *Über eine neue Art von Umwandlungen in Eisen*. Vf. untersuchen Umwandlungen in Fe und Fe-Legierungen nach einer thermoelektrischen Methode. Diese besteht darin, daß man die Fe-Proben auf verschiedene Temp. erhitzt und dann schnell abkühlt, worauf die Thermokraft-Änderungen bei Zimmertemperatur gemessen werden. Diese Thermokräfte als Funktionen der Erhitzungstemperaturen bilden die Grundlage für Schlüsse bzgl. Umwandlungen. Als Material dienten technische Fe-Proben aus den Eisenwerken von Arpi in Hagfors sowie in Surahammar. Die Wärmebehandlung der Proben geschah in einem elektrischen Ofen mit einem Hohlzylinder aus Fe als Kern, der mit Chromnickeldraht bewickelt war. Dann folgt nach außen zu eine Asbestpackung und endlich ein wassergekühltes Metallrohr. In den Ofen wird ein Cu-Zylinder mit einer Ausbohrung für die Fe-Proben eingelegt. Ein Quarzrohr dient als Handhabe und als Schutz für die Drähte eines Thermoelements, mit dem die Temp. im Cu-Zylinder gemessen wird. Die Temp. blieb bei der Regulierung der Stromstärke auch bei hohen Temp. auf 1 bis  $2^\circ$  konstant. Die Thermokräfte der erhitzten Proben gegen nicht erhitzte wurden als Funktion der Erhitzungstemperatur aufgetragen. Das reinste zur Verfügung stehende Fe war ein in einem Vers.-Ofen umgeschmolzenes Lancashire-Fe der Zus. Mn 0,04, Si 0,00, C 0,00, P 0,020, S 0,005%. In den Thermokraft-Kurven wechseln Gebiete, wo sie glatt verlaufen, mit solchen ab, wo sie deutliche Unstetigkeiten aufweisen. Wenn auch die Formen und Lagen der Kurven von der Art der Aufnahmen und von der Temp., bei der die Erhitzungen beginnen, sehr abhängig sind, so treten doch die Unstetigkeiten in den verschiedenen Kurven stets in denselben Temp.-Gebieten auf. Hier geschieht ohne Zweifel eine Umwandlung, die, da ihre Natur noch unbekannt ist, die Vf. einfach als Z Umwandlung bezeichnen. Weitere Aufnahmen wurden an einem Si-legierten Transformatorblech der Zus. Si 3,96, Mn 0,13, C 0,06, P 0,032 und S 0,015% gemacht. Die Biegungen des Bleches, an denen thermoelektrische Bearbeitungseffekte

zu vermuten sind, wurden von der Unters. ausgeschlossen. Das Material erleidet nach Ausweis der Messungen deutliche zeitliche Veränderungen, wie ein Jahr auseinanderliegende Verss. zeigen. Bei einer Erhitzungstemperatur von  $530^{\circ}$  ist ein besonders starker Sprung der Thermokraft-Kurve von nahezu 3 Mikrovolt per Grad zu bemerken. Vf. unterscheiden zwischen Umwandlungsgebieten, die etwa  $65$  bis  $75^{\circ}$  einnehmen, und umwandlungsfreien Zwischengebieten. Die Umwandlungsgebiete treten in Abständen von etwa  $100^{\circ}$  bis herauf zu  $800^{\circ}$ -auf. Ähnliche Ergebnisse wurden an einem Dynamoblech der Zus. Si 1,04, Mn 0,32, C 0,09, P 0,077 und S 0,054 erhalten. Ferner wurden noch eine weitere Anzahl von Fe-Sorten mit wechselnden Mengen von Ni, Mn, Si und C untersucht. Überall wurden die Umwandlungerscheinungen wiedergefunden. Doch waren die Kurven oft so verwickelt, daß es nicht möglich war, die einzelnen Umwandlungsgebiete voneinander zu unterscheiden. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß, wie es öfters in technischem Fe der Fall ist, mehrere der genannten Stoffe gleichzeitig in beträchtlichen Mengen zugegen waren. Mitgeteilt wird noch eine an einem Fe mit einem beträchtlichen C-Gehalt in Form von Carbide aufgenommene Kurve. Charakteristisch ist der Abfall der Kurve beim sogenannten Perlitpunkt (etwa  $700^{\circ}$ ), wo sich das Eisencarbid in Fe auflöst. Das Fe hatte die Zus. Mn 0,42 Si 0,11, C 0,36, P 0,02 und S 0,01%. Die Unstetigkeit des Perlitpunktes hat einen ganz anderen Charakter wie die Z-Umwandlungen. (Ann. der Physik [4] 67. 227—35. 17/5. [16/2.] Lund, Physikal. Inst. d. Univ.)

Вук.

G. Borelius, *Über eine neue Art von Umwandlungen in Eisen.* (Zweite Mitteilung). (Vgl. BOEHLIUS und GUNNESON, Ann. der Physik [4] 67. 227; vorst. Ref.) Um die Z-Umwandlungen aufzuklären, waren Unters. an gut definierten Fe-Proben erforderlich. HERÄUS (Hanau) hat für den Vf. Proben von vakuumgeschmolzenem Elektrolyteisen in Drahtform hergestellt, die sehr rein und homogen waren und frei von Verunreinigungen, soweit es sich um Legierungen handelte. Die Thermokraft-Messungen wurden hier an 1 mm-Drähten ausgeführt. Die Erhitzungsdauer betrug 15 Minuten, u. die Messung der Thermokraft geschah etwa 10 bis 15 Minuten nach der Abkühlung. Orientierende Unters. wurden an einer vakuumgeschmolzenen Legierung von Elektrolyteisen mit 0,5% Si vorgenommen. Wahrscheinlich sind die hier ausbleibenden, an technischem Fe immer gefundenen Unstetigkeiten durch im Fe gel. Gase verursacht. Um dies zu bestätigen, wurden die reinen Fe-Proben bei hohen Temp. verschiedenen Gasen ausgesetzt. Drähte, die in trockenem  $H_2$  während 5 Stdn. bei  $700^{\circ}$  gehalten wurden, zeigten wieder deutliche Unstetigkeiten, die aber noch ziemlich kleine Amplituden von 0,05 Mikrovolt pro Grad aufwiesen. Bei Erhitzung in Leuchtgas wurden schon nach 2,5 Stdn. und bei etwa  $600^{\circ}$  viel größere Amplituden von etwa 0,2 Mikrovolt pro Grad erhalten. Da diese Wrkg. weder von  $H_2$ , der nur wenig absorbiert wird, noch von KW-stoffen, die als solche von Fe gar nicht aufgenommen werden, herrühren kann, ist sie wahrscheinlich auf Absorption von C aus den KW-stoffen u. auf Absorption des dritten, größeren Bestandteiles des Leuchtgases, CO, zurückzuführen.  $H_2$ -haltiges Elektrolyteisen zeigt viele, wenn auch kleine Amplituden von kaum 0,1 Mikrovolt pro Grad. Die Breite der Umwandlungsgebiete ist bei den tieferen Temp.  $30^{\circ}$ , bei den höheren etwa  $60^{\circ}$ . Die Zwischengebiete zeigen die charakteristischen, nach unten konkaven Kurvenstücke. Der Si-Gehalt des Fe ist von wesentlicher Bedeutung für die Größe der durch Gase hervorgerufenen Unstetigkeiten. Vf. gibt mathematische Formeln für die Abhängigkeit der Z-Umwandlungen von der Temp. an. Fe mit größerem Gehalt an C gibt charakteristische Thermokraftkurven, in denen sich der Perlitpunkt wieder bemerklich macht. Die Erhitzung geschah hier in Leuchtgas. Die Z-Umwandlungen treten in der Temp.-Abhängigkeit der Thermokraft nicht hervor. Vielmehr ist das zeitraubende Abschrecken der Fe-Proben für das deutliche Hervor-

treten der Erscheinungen notwendig. Eine Erscheinung, die wahrscheinlich mit den Z-Umwandlungen zusammenhängt, ist die Tatsache, daß stark  $H_2$ -haltiges Elektrolyteisen bei Erhitzung seinen Gehalt an  $H_2$  nicht allmählich, sondern sprunghaft bei einer ganzen Reihe von Temp. abgibt. Da Entweichen des  $H_2$  mit Wärmeabgabe verbunden ist, so treten die genannten Temp. in der Abkühlungs- oder Erwärmungskurve hervor. Auch die Temp. Funktionen einer ganzen Reihe Festigkeits-, Härte-, Elastizitäts- und Schalleigenschaften zeigen Anomalien, die möglicherweise mit den Z-Umwandlungen zusammenhängen. Die Frage nach den eigentlichen Trägern der Z-Umwandlung ist experimentell noch unentschieden. Vf. nimmt aus theoretischen Gründen an, daß sie an das Atomgitter des Fe gebunden ist und daß die Fremdstoffe, also vor allem die Gase, nur für die Irreversibilität der Umwandlung, die die Analysenmethode des Vf. voraussetzt, verantwortlich sind. Vf. will die Erscheinungen quantentheoretisch durch quantenhafte Verteilung der Energie auf die schwingenden Atome des Atomgitters des Fe erklären. (Ann. der Physik [4] 67. 236—52. 17/5. [16/2.] Lund, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

W. Kartschagin, *Über die selektive Absorption elektromagnetischer Wellen in Eisendrähten und über die magnetische Permeabilität des Eisens.* (Vgl. ARKADIEW, Physikal. Ztschr. 22. 511; C. 1922. I. 180.) Die Existenz der Eigenschwingungen der Elementarmagnete im Bereiche größerer Wellenlängen als der bisher untersuchten wird geprüft. Als Methode wurde die Messung der Absorptionskoeffizienten der Wellen an zwei parallelen Drähten gewählt. Nachdem die Wellenlänge in Cu-Draht gemessen war und man sich von ihrer Reinheit überzeugt hatte, wurden mit der betreffenden Wellenlänge Beobachtungen an Fe-Drähten angestellt. Der Absorptionskoeffizient wird für die Wellenlängen 2—42 m Länge bestimmt. Für das untersuchte Gebiet wurde eine selektive Absorption der Wellenenergie in Fe-Drähten gefunden. Die scheinbare magnetische Permeabilität des Fe, wie sie sich aus dem Absorptionskoeffizienten berechnet, schwankt zwischen 1,13 und 219 und hängt vom Drahtdurchmesser ab. (Ann. der Physik [4] 67. 325—36. 23/5. [19/1.] Moskau, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

P. A. Ross, *Messungen des kritischen Potentials der M-Linien im Röntgenstrahlenspektrum des Bleis.* Vf. mißt die Mindestanregungsspannungen für 5 M-Linien des Bleis. Die Werte sind tabellarisch wiedergegeben. (Physical Review [2] 18. 336; ausführl. Ref. vgl. Physik. Ber. 3. 490. Ref. BEHNKEN.) PFLÜCKE.

J. F. Cullen und T. E. Harper, *Die elektrolytische Herstellung von Bleiarseniat.* (Vgl. TAFTAR u. GRANT, Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 311; C. 1922. III. 699.) Nachprüfung der Methode von TAFTAR und GRANT. Bleiarseniat des Säuretyp ist krystallinisch und suspendiert sich gut in W., während das basische Prod. amorph ist. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 651. Juli. [4/5.] Midvale [Utah], N. S. Smelting, Ref. u. M. Co) GRIMME.

Arthur W. Gray, *Kontraktionen und Ausdehnungen der Amalgame mit der Zeit.* (Vgl. auch Physical. Review [2] 15. 524; C. 1921. II. 552.) Die von sechs Legierungen erhaltenen Späne wurden durch Siebe sortiert und an verschiedenen Proben daraus die bei 37,5° eintretende Volumenänderung (Reaktionsausdehnung) beobachtet. Die bei ihnen verwendeten Einstampfdrucke variierten von 25 bis 1600 kg, die Beobachtungszeit erstreckte sich bis zu vielen Monaten. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit wachsendem Anstampfdruck zu, doch ist sein Einfluß bei kleineren Drucken ausgesprochener; die Zeit zum Erreichen des ersten Maximums schwankt dabei von einem Monat bis 10 Minuten. Auch der Einfluß der Teilchengröße wird bei höherem Druck weniger ausgesprochen. Der beim Stampfen von Hand verwendete Druck schwankt von 17—234 kg und beträgt im Mittel 64 kg. Bei einer zinkfreien, grobkörnigen Legierung betrug die Zeit zum

Erreichen des ersten Maximums mehr als ein Jahr bei einer Ausdehnung von 0,48%, bei einer zinkhaltigen dagegen nur  $\frac{1}{2}$  Stde. (Physical Review [2] 18. 108 bis 113. 1921; Physik. Ber. 3. 464. Ref. BERNDT.) PFLÜCKE.

G. A. Hemsalech und A. de Gramont, *Bemerkungen und Versuche über das Auftreten von Funkenlinien (verlängerte Linien) im Bogen. II. Magnesium, Zink und Cadmium.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 43. 287; C. 1922. I. 1100.) Mg eignet sich besonders zu den Verss. nicht nur wegen seiner astrophysikalischen Bedeutung, sondern auch, weil es nicht weniger als vier verschiedene Typen von Strahlungen besitzt. Zwei dieser Typen fassen Vf. als Bogenlinien zusammen. Es wird der Einfluß einer Flüssigkeitsschicht, und zwar von W., Paraffinöl und Glycerin, auf die Linien der verschiedenen Typen untersucht, sowohl bei Mg wie auch bei Zn und Cd. Die Emission der Funkenlinien erscheint unabhängig von der Natur der Fl. Im Hochspannungsbogen ist die Lebensdauer der Funkenlinien des zweiten Typus besonders groß, und beim Übergang des Bogens zwischen Mg-Polen treten die Rydberglinien besonders hervor. Während der Abnahme der wirksamen elektrischen Kräfte ändert sich der Charakter des Spektrums plötzlich bei bestimmten elektrischen Kräften, als ob die strahlenden Zentren dabei plötzliche Veränderungen erführen. Messungen der Schichtdicke der Fl. am Ende der ersten Emissionsphase im Zusammenhang mit der Bewegungsgeschwindigkeit der oberen Elektrode zeigen, daß die Erscheinungen zu Anfang der ersten Phase von derselben Größenordnung der Dauer wie das Oscillationsstadium des Kapazitätsfunken sind, während dessen eine kräftige Emission von Funkenlinien stattfindet. Die bei den Verss. verwandten verschiedenen Gasatmosphären unterscheiden sich dadurch, daß bei den einen (Luft und  $N_2$ ) ein stetiger Bogen zwischen Metallelektroden sich herstellen läßt, während bei der anderen Gruppe ( $H_2$ ,  $O_2$  und Kohlegas) nur kurzdauernde Bogenblitze erhalten werden. Das Aufblitzen der Bogenlinien erklären Vf. durch die B. eines Vakuums während der Aufwärtsbewegung der oberen Elektrode. In fl. Luft treten gewisse Linien besonders stark hervor. Beobachtungen an  $H_\alpha$  u.  $H_\beta$  stützen die Auffassung, daß das starke elektrische Feld während der Trennung der Elektroden von Einfluß auf die Erscheinungen ist. Vf. teilen tabellarisch ihre Messungen der einzelnen Linien am Quarz-, Uviol- und Glasspektrographen mit. Besonders ausführlich werden bzgl. der Deutung durch elektrische Felder die Beobachtungen an der Mg-Linie 4481 Å. diskutiert. (Philos. Magazine [6] 43. 834—71. Mai 1922. [Juli 1921.] Manchester. Paris.) BYK.

Oscar Collenberg und Sven Bodfors, *Über die Reduktions- und Oxydationswirkungen von Wechselströmen. Eine Studie über die Reaktionskinetik in heterogenen Systemen. Die Auflösung von Metallen in Eisenaunlg.* verläuft nach der Theorie von NERNST, die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen nach dem Gesetz einer monomolekularen Rk. Die Konstanten der Rkk. für Cu, Cd, Sn und Fe sind trotz der großen elektrochemischen Verschiedenheiten ziemlich gleich; abweichend verhält sich Zn. Noch mehr tritt diese Übereinstimmung hervor, wenn die in denselben Zeiten erhaltenen Effekte in Äquivalenten gerechnet miteinander verglichen werden. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System im Verhältnis der Diffusion genügend schnell verläuft, dürfte dieses Resultat generelle Gültigkeit haben.

Das Prod. aus der Viscosität und der Reaktionskonstante ist (von Zn abgesehen) konstant. — Bei der Wechselstromelektrolyse ist in dem untersuchten Intervall (85 bis 550 Perioden/Sekunde) der Einfluß der Periodenzahl sehr klein. Die Ggw. des Wechselstromes führt keine prinzipielle Änderung des Verlaufes der Rk. herbei, nur eine kleine Verzögerung der Gesamtausbeute. Der Effekt der Wechselstromelektrolyse ist hauptsächlich als Diffusionsvorgang aufzufassen. (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 117—49. 20/4. [5/1.] Drontheim, Techn. Hochschule.) BREHMER.

Herbert Schönborn, *Über die Dehnung von Wolframeinkristalldrähten*. Die Einkristallwolframdrähte von 70 und 90  $\mu$  Durchmesser wurden horizontal ausgespannt (auf eine freie Länge von 287 mm) in der Mitte belastet und die dabei auftretende Durchbiegung mittels Hebel, Spiegel, Fernrohr und Skala beobachtet. Der Elastizitätsmodul von Wolframeinkristalldrähten wurde zu 34920 kg/qmm und der von gezogenen Wolframdrähten zu 34370 kg/qmm gefunden. (Ztschr. f. Physik 8. 377—81; Physik. Ber. 3. 449. Referent BERNDT.) PFLÜCKE.

C. J. Smithells, *Die Wirkung der Verunreinigungen auf die Rekristallisation und das Kornwachstum*. (Kurzes Ref. nach Engineering vgl. C. 1922. III. 28.) Nach Besprechung der Darst. und der Zus. des verwendeten Wolframs werden die Ergebnisse an Hand von Schlibbildern erörtert. Im Metall ungel. bleibende Verunreinigungen, wie  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , seigern beim Glühen, entsprechend hohe Temp. und ausreichende Zeit vorausgesetzt, aus u. hindern das Kristallwachstum. Bei Gw. eines Alkalimetalls (Na), das sich mit W und O zu „Bronzen“ vereinigt, die in W l. sind, findet ein übernormales Kornwachstum statt, aber nur dann, wenn außer Na noch eine zweite, unl. Verunreinigung vorhanden ist. Es wird eine „Dampfdruckhypothese“ erörtert, wonach das Kornwachstum nach der Rekristallisation durch einen der Dest. analogen Vorgang eintritt. Das Wachstum eines Kornes auf Kosten der benachbarten wird dann stattfinden, wenn sein Dampfdruck erniedrigt ist. Die Erniedrigung des Dampfdruckes kann durch eine gel. Substanz verursacht sein. Durch Zusatz einer unl. Substanz wird dieser Prozeß begünstigt, da diese das Wachstum der n. Körner verzögert. Diese Hypothese wird an Hand der einschlägigen Literatur erörtert und verallgemeinert. Anschließend eine Diskussion, an der sich H. C. H. CARPENTER u. der Vf. beteiligten. Es folgen nachträgliche Bemerkungen über den gleichen Gegenstand von ULICK R. EVANS, ZAY JEFFRIES und dem Vf. (Journ. Inst. Metals 27. 107—48.) DITZ.

David L. Webster, *Kritische Potentiale der L-Serien des Platin*. (Physical Review [2] 15. 238; Physik. Ber. 3. 490. Ref. BEHNKEN. — C. 1920. III. 404.) PFL.

### C. Mineralogische und geologische Chemie.

Francesco Ranfaldi, *Über den Cölestin des Sternkorallenkalks der Provinz Messina*. I. und II. Mitteilung. Mineralogisch-kristallographische Beschreibung von farblosen, glasglänzenden, halbdurchsichtigen (Tremonti) bzw. milchig weißen bis gelblichen durchscheinenden (Tal Marro) Cölestinkristallen, die, zusammen mit Calcitkristallen, Geoden im Korallenkalkstein von Tremonti und vom Tale Marro auskleiden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 430—33. [21/5.\*] 468—72. [3/6.\*] Messina, Mineralog. Inst. d. Univ.) BISTER.

W. Petrascheck, *Kohlengeologie der österreichischen Teilstaaten*. I. Die Kohle führenden Formationen. Vf. behandelt das Silur und Devon, das Carbon, das Carbon der Alpenländer, das Carbon der Sudetenländer, das Perm, die Trias und die Kreide nebst den darin vorkommenden Leitfossilien und Versteinerungen. (Montan. Rundsch. 14. 279—83. 1/7. 299—305. 16/7. 321—25. 1/8. Leoben.) RO.

Ion P. Voitesti (übersetzt von Friedrich Trauth), *Grundzüge der Geologie Rumäniens mit besonderer Berücksichtigung der östlichen Karpathen*. (Vgl. Petroleum 18. 533ff.; C. 1922. III. 484.) Das Petroleum benutzt bei seinem Aufstieg aus der Tiefe die gleichen Dislokationsspalten, in denen auch die Salzmassive emporgedrungen sind. Die Petroleumlagerstätten haben sich an beiden Seiten der Frakturzone gebildet, indem das Erdöl unter dem Drucke tektonischer Kräfte alle porösen Gesteine der von der Fraktur betroffenen Formationen durchtränkt hat, soweit diese nicht durch undurchlässige Schichten getrennt oder durch die tonige tektonische Breccie verstopft worden sind. Die reichsten Erdöllagerstätten erscheinen in solchen Regionen, in denen die erwähnten Dislokationsspalten durch die empor-

gedrungenen Salzmassive sehr erweitert worden sind. Dies ist an Stellen starker Gebirgsstauchung geschehen; daraus folgt, daß sich die ergiebigsten Petroleumlager in der unmittelbaren Nachbarschaft der Salzmassive finden. Das Aufdringen der Salzmassive und die Migration des Petroleums scheint sich unter dem Einflusse der mächtigen gebirgsbildenden Bewegungen zu Ende des Pliocäns und zu Beginn des Quartärs vollzogen zu haben. — Vf. behandelt dann weiterhin die außerhalb der Karpathen gelegenen Regionen (die podolo-russische Tafel, die geologische Struktur der Dobrutscha — kristalline Schiefer, Eruptivgesteine und paläozoische Formationen, Devon, Untercarbon, Granit, Perm, Mesozoikum, Juraformation, Kreide, Tertiär, Quartär, Diluvium, Alluvium —). (Petroleum 18. 798—804. 1/7. 858—61. 10/7. Klausenburg, Wien.)

ROSENTHAL.

George Steiger, *Kaliumsalze aus Westtexas*. Einige Analysen von *K-Salzen*, die aus Bohrlöchern stammen, die zum Zwecke der Mutung auf Erdöl niedergebracht waren. Infolgedessen sind die Proben nicht einwandfrei entnommen, da die Möglichkeit nicht ausgeschaltet worden ist, daß die Proben durch die Einw. von W. verändert worden sind, und daß in verschiedener Tiefe entnommene Proben miteinander mehr oder weniger vermischt wurden. Die Proben (29), die aus Tiefen zwischen 935 und 2425 Fuß stammen, enthielten (%): 1. Salze 18,7—99,9,  $K_2O$  in der Probe 2,6—11,2,  $K_2O$  in 1. Salzen 2,6—16,1,  $MgO$  (6 Proben) 1,30—4,12. Das  $K_2O$  scheint in der Hauptsache als Polyhalit vorzukommen. (Chem. Metallurg. Engineering 26. 175—76. 25/1. U. S. Geological Survey.)

RÜHLE.

Cullen W. Parmelee, *Das Vorkommen von Fullererde bei Olmstead, Ill.* Die Ausbeutung des V. und die Aufbereitung der Fullererde für den Handel damit werden kurz erörtert. (Chem. Metallurg. Engineering 26. 177. 25/1. Illinois, Univ.)

RÜHLE.

N. B. Davis, *Der Derry-Feldspatsteinbruch*. Vf. beschreibt das nördlich Buckingham (Quebec) beim Lièvre-Fluß entdeckte und aufgeschlossene Lager von reinem Kalifeldspat. Es hat  $15 \times 90$  m wagerechte Ausdehnung über Tage und enthält Feldspatkrystalle bis 9 m Länge und 4,5 m Durchmesser. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 5. 294—98. Juni. [25/3.] Ottawa [Canada], O'BRIEN and FOWLER.) MOYE.

A. Johannsen, 1. *Vorschläge zu einer quantitativen mineralogischen Klassifikation von Eruptivgesteinen*. — 2. *Verbesserte quantitative mineralogische Klassifikation von Eruptivgesteinen*. Die Bestst. hierzu werden nach der ROSIWAL-Methode ausgeführt (vgl. N. Jahrb. f. Mineral. 1922. I. 191; C. 1922. IV. 656.) Die Klassifikation soll die chemische nicht ersetzen, sondern ergänzen. In der ersten Abhandlung werden die Grundlagen für die Einteilung vorgeschlagen, in der zweiten mit geringen Änderungen festgelegt und eine entsprechende Nomenklatur angegeben. Als Haupteinteilungsprinzip dient das Verhältnis der „Leucocrates“ (Quarz, Feldspäte, Feldspatvertreter usw., helle Glimmer u. einige andere zum Teil seltenerer Nebengemengteile) zu den „Mafites“ (dunkle Glimmer, Amphibole und Pyroxene, Olivin, Eisenerze und andere einzeln aufgeführte dunkle Mineralien). Es werden 4 Klassen unterschieden mit 100—95%, 95—50%, 50—5% und 5—0% „Leucocrates“. Bei den 3 ersten Klassen werden nach der Natur des Plagioklasses 4 Ordnungen unterschieden, bei der 4. Klasse erfolgt die Unterscheidung in Ordnungen nach dem Gehalt an Eisenerzen. — Eine weitere Unterteilung in Familien erfolgt bei den Klassen 1—3 durch das verschiedene Verhältnis von Quarz, Feldspatvertretern, Orthoklas oder Plagioklas. In der Klasse 4 und deren Ordnungen 1—3 wird die Teilung in Familien nach dem Verhältnis von Olivin:Pyroxen: Biotit + Amphibol vorgenommen, während in deren Ordnung 4 nicht weiter in Familien eingeteilt wird. Ein Beispiel der Berechnung, sowie eine Übersichtstabelle mit den zugehörigen neugebildeten Familiennamen ist angefügt. (Journ. of Geol. 25.

63—97. 1917. 27. 1—62. 1919; N. Jahrb. f. Mineral. 1922. I. 193—99. 13/5. Ref. OSANN.) SPANGENBERG.

F. S. Sinnatt und N. Simpkin, *Die anorganischen Bestandteile der Kohle unter besonderer Berücksichtigung der Flöze von Lancashire*. II. Teil. *Das Eisen in Kohle*. (I. vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 40. T. 1; C. 1921. III. 608.) Die Verbindungsform, in der Fe in verschiedenen Kohlen vorkommt, wechselt innerhalb weiter Grenzen. Im allgemeinen ist die Menge Fe, die aus Kohle mit W. in Lsg. gebracht werden kann, gering, in besonderen Fällen kann aber ein ganz beträchtlicher Teil Fe durch W. gel. werden. Noch mehr schwankt die durch HCl in Lsg. gebrachte Menge Fe. Das in HCl l. Fe ist wahrscheinlich wenigstens in zwei Formen vorhanden, als Ankerit und als Ferrocyanat; beide können mit Pyriten vergesellschaftet sein. Vorherrschend, aber auch in großen Schwankungen, kommt Fe als Pyrit in Kohle vor. Silicateisen ist in gewissen Kohlen völlig abwesend, in anderen kommt es bis zu 10%, des gesamten Eisengehaltes vor. (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 164—67. 31/5. [3/3.\*] 188. 15/6.) RÜHLE.

Karl Friedl, *Die Entstehung des karpatischen Erdöls*. Die Verbreitung der Ölvorkommnisse Galiziens deckt sich in auffallender Weise mit der Verbreitung des Menilitschiefers; in der alpinen Flyschzone fehlt das Öl gänzlich, obgleich zwei der wichtigsten karpatischen Ölhorizonte, der Inoceramenschichten und das Eocän, in völlig gleicher Ausbildung auch in ihr vorhanden sind. Die Flyschgesteine sind an den Stellen, wo sie Öl führen, vollkommen gleich mit solchen von anderen Stellen, die keine Spur von Öl enthalten. Obwohl der Flysch sich seiner Entstehung nach schlecht zum Ölmuttergestein eignet, führt er doch stellenweise große Mengen Öl. Das Öl ist aber aus dem Menilitschiefer entstanden u. erst sekundär in den Flysch eingewandert. An manchen Stellen (Boryslaw) sind alle Sandsteine der Flyschserie von der Kreide bis ins Oberoligocän gleichermaßen mit chemisch beinahe gleichem Erdöl getränkt, was nicht zu verstehen wäre, wenn es sich an Ort und Stelle gebildet haben sollte. Die größte Öllagerstätte Galiziens gehört der tiefsten karpatischen Decke an; die höchsten Flyschdecken erweisen sich fast als ölleer, weil der größte Teil des gebildeten Öls in den tieferen Decken geblieben ist. Letzterer ist in der Regel sehr paraffinreich und arm an leichteren Bestandteilen, während das Öl der höheren Decken sehr benzinreich und paraffinarm zu sein pflegt, was sich daraus erklärt, daß das Öl auf seiner Wanderung eine Anreicherung an leichter beweglichen Bestandteilen erfahren hat. (Petroleum 18. 893—903. 20/7. Boryslaw.) ROSENTHAL.

W. Petraseheck, *Neue Erfahrungen und Richtlinien zur Erdölgeologie in den Karpathen*. Die Tuffite bilden Einlagerungen, die auf den tiefsten Teil der mächtigen und einförmigen Miocän-schichten beschränkt sind; sie bilden ein Hilfsmittel, welches es ermöglicht, im Miocänvorlande Antiklinalen aufzufinden und die Tiefe bis zur Basis des Miocäns annähernd abzuschätzen. (Petroleum 18. 933—36. 1/8. Leoben.) ROSENTHAL.

Bartels, *Die Erdölvorkommen auf der Halbinsel Taman*. Vf. behandelt die allgemeinen geographischen und geologischen Verhältnisse der Halbinsel Taman, woran sich die Beschreibung der wichtigsten Erdölvv. anschließt (Kapustina Balka, Neftanaja-Gora, Strelka, VV. am Ufer des Schwarzen und Asowschen Meeres, die VV. des Anapagebirges, sonstige VV.). Wenn auch die Tektonik der Tamanhalbinsel durchweg für das Auftreten von Naphtha als günstig anzusehen ist, so wird dieser Umstand doch durch die starken Zuflüsse von salzhaltigem W. illusorisch gemacht. Die Ergiebigkeit der bisher bekannten Aufschlüsse und Bohrungen ist allgemein als wenig hoffnungsvoll zu bezeichnen; ihre wirtschaftliche Bedeutung ist deshalb wenig aussichtsreich. (Petroleum 18. 989—92. 10/8. Berlin.) ROSENTHAL.



D. Butescu, *Die Analyse des Mineralwassers „Lythia“*. Dieses Mineralwasser, das aus der Quelle Tamaseu im Departement Bihor, Transsylvanien, stammt, reagiert gegen Lackmus alkal., hat eine D. 1,0048 und folgende chemische Zus.:  $\text{CaSO}_4$  0,0859 g,  $\text{MgBr}_2$  0,00057 g,  $\text{MgJ}_2$  0,0049 g,  $\text{CaCl}_2$  0,0140 g,  $\text{CaCO}_3$  0,3382 g,  $\text{MgCO}_3$  0,5497 g,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  0,3765 g,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1,4402 g,  $\text{SiO}_2$  0,0508 g,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  0,0145 g, in Form von Dicarbonat gebundene  $\text{CO}_2$  1,1619 g, mechanisch gel.  $\text{CO}_2$  3,3640 g. Alle Zahlen beziehen sich auf 1000 ccm der Fl. (Bulet. Soc. de Chimie din România 4. 26–34. Januar/April 1922. [3/3. 1921.] Bukarest, Univ.)

OHLE.

## D. Organische Chemie.

Josef Holluta, *Der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion und seine physikalisch-chemischen Grundlagen. I. Die Reaktion Permanganat-Ameisensäure in schwach saurer Lösung*. Es wird die Reaktionsordnung, das Geschwindigkeitsgesetz und die Temp.-Abhängigkeit der Permanganatred. durch Ameisensäure in schwach saurer, von fremden Anionen freier Lsg. festgelegt und ein Schema festgestellt, welches möglichst alle Einflüsse berücksichtigt. Dieses Schema stimmt in mehreren Punkten mit dem von SKRABAL (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 42. 60; C. 1904. II. 1601) überein, charakterisiert jedoch den Reaktionsverlauf genauer.

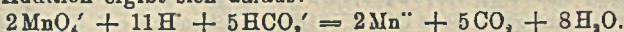
Die Verss. zur Best. der Reaktionsordnung am Beginn der Einw. ergaben trotz vielfach störender Einflüsse, daß in der ersten Phase vorwiegend eine Rk. gemessen wird, in der ein Molekül Permanganat ein Molekül Ameisensäure oxydiert. Zur Erklärung dieser niedrigen Reaktionsordnung nimmt Vf. eine stufenweise Red. des Permanganats zu Manganionen an. Da die Ameisensäure pro Mol zwei Oxydationseinheiten zu ihrer vollständigen Oxydation verbraucht, so kann das intermediär entstehende und unmeßbar rasch weiter reagierende Reduktionsprod. nur 5-wertig angenommen werden:  $2(\text{MnO}_4' + \text{HCO}_2' = \text{MnO}_4''' + \text{CO}_2 + \text{H}')$  meßbar;  $2\text{MnO}''' + 8\text{H}' = \text{MnO}_4' + \text{Mn}''' + 4\text{H}_2\text{O}$  unmeßbar rasch. Vf. verweist auf das von AUGER (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 470; C. 1910. I. 1417) beschriebene Salz  $3,5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und schließt aus seinen spektroskopischen Unters., daß auch hier eine selbständige Oxydverb. des 5-wertigen Mn vorliegt. — Die Art der obigen Formulierung erklärt gleichzeitig auch die beobachtete Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender  $[\text{H}']$ -Konz. Bei Zusatz von KOH wird die Konz. der freien Formationen und damit auch die Geschwindigkeit der gemessenen Rk. erhöht. — Als Ursache von Störungen, die sich hauptsächlich in dem anfänglichen Ansteigen der Geschwindigkeitskonstante äußern, ist das intermediäre Auftreten von Manganionen (bezw. Manganikomplexen) anzusehen, deren Entstehung sowohl durch Zers. des fünfwertigen Mn, als auch durch eine Rk. zwischen Permanganat und Manganionen zu erklären ist.

Eine Unters. der Geschwindigkeitsverhältnisse in der zweiten Phase der Gesamttrk. ist infolge des heterogenen Charakters des dann vorliegenden Systemes sehr erschwert. Aus den Verss. von TOWER, SMITH u. INGLIS (Ztschr. f. Elektrochem. 9. 226; C. 1903. I. 864) über die elektrolytische Red. des  $\text{MnO}_2$  in schwach saurer Lsg., ebenso wie aus den Unterss. von SKRABAL über die Oxydationswrkg. von Mangan-superoxydkomplexen geht indessen hervor, daß die Ionen des 4-wertigen Mn die Oxydation ausüben. — Vf. bestimmt durch 2 Verss. den Temp.-Koeffizienten der Rk.:  $\text{MnO}_4' + \text{HCO}_2' = \text{MnO}_4''' + \text{H}' + \text{CO}_2$ , und stellt als Gesamtergebnis aus seinen eigenen Verss. und den schon früher bekannten Tatsachen folgendes Schema zusammen:

1.  $2(\text{MnO}_4' + \text{HCO}_2' = \text{MnO}_4''' + \text{H}' + \text{CO}_2)$  . . . . . meßbar langsam,
2.  $2\text{MnO}_4''' + 8\text{H}' + 5\text{HCO}_2' = \text{MnO}_4' + \text{Mn}(\text{HCO}_2)_2'' + 4\text{H}_2\text{O}$  . . . . . momentan,
3.  $\text{Mn}(\text{HCO}_2)_2'' = \text{Mn}''' + 5\text{HCO}_2'$  . . . . . Gleichgewicht,
4.  $2\text{Mn}''' + \text{HCO}_2' = 2\text{Mn}'' + \text{H}' + \text{CO}_2$  . . . . . rascher als 1,

5.  $2(2\text{Mn}^{+++} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}^{++} + \text{Mn}(\text{OH})_2 + 4\text{H}^+)$  . . . . . unmeßbar rasch,  
 6.  $\text{MnO}_2' + 4\text{Mn}^{++} + 8\text{H}^+ = 5\text{Mn}^{+++} + 4\text{H}_2\text{O}$  . . . . . unmeßbar rasch,  
 7.  $2[\text{Mn}(\text{OH})_2 + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{++} + 4\text{H}_2\text{O}]$  . . . . . Gleichgewicht,  
 8.  $2(\text{Mn}^{++} + \text{HCO}_2' = \text{Mn}^{++} + \text{H}^+ + \text{CO}_2)$  . . . . . sehr langsam.

Durch Addition ergibt sich daraus:



(Ztschr. f. physik. Ch. 101. 34–53. 20/4. 1922. [14/11. 1921.] Brünn, Deutsche Hochschule.)

BREHMER.

Ad. Grün und Th. Wirth, *3,1-Decylensäure, eine bisher unbekannte Säure aus der Butter*. Die Vermutung, daß in den Fetten niedere ungesätt. Säuren enthalten sind, bestätigte sich bei Unters. des *Butterfettes*. Dabei wurde bis jetzt nur eine solche als *3,1-Decylensäure* charakterisierte Säure in sehr geringer Menge (aus 550 kg Butter kaum 40 g) isoliert. Da es kein zuverlässiges Verf. zur Trennung der homologen Fettsäuren und von gesätt. und ungesätt. bisher gibt, erfolgte die Isolierung durch Überführung des Säuregemisches in die Methylester, dann Bromierung, wobei der ungesätt. Ester ein viel höher sd. Bromderiv. gab, als der gesätt. Ester (Caprinsäure). Das Bromderiv. wurde mittels Zn und alkoh. HCl in den Ester der ungesätt. Säure zurückverwandelt (vgl. GRÜN und JANKO, Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 41. 553; C. 1921. IV. 1239). Die Konst. der Säure gemäß  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  ergab sich aus der Hydrierung mit Palladiummohr von Ester oder Säure zu Caprinsäure, sowie der Oxydation der Säure mit  $\text{KMnO}_4$ , CrO, oder des Methylesters mittels  $\text{O}_2$  in  $\text{CHCl}_3$  zu *Azelainsäure* u. *Ameisensäure*. Nach der Art der Aufarbeitung des Butterfettes ist anzunehmen, daß die Decylensäure ursprünglich darin enthalten ist. Über ihre Funktion ist noch kein abschließendes Urteil möglich. Sie oder eines ihrer Derivv. nuanciert zweifellos den *Geruch* des Fettes, vielleicht spielt die Verb. auch beim *Ranzigwerden* eine gewisse Rolle. — Aus dem Butterfett lassen sich durch Extraktion die Glyceride der Fettsäuren von niederem Mol.-Gew. anreichern, die Gemische kann man in die Methylester verwandeln u. die Ester fraktioniert dest. Die Isolierung der Decylensäure ist auch aus dem direkt durch Methanolyse des Butterfettes selbst erhaltlichen Estergemisch möglich. Zur Trennung des Fettes von den übrigen Bestandteilen der Butter wurde diese in Ggw. von etwas PAe. geschmolzen, das Fett von der wss. Schicht u. dem Casein abgehebert u. filtriert. Veresterung mit ca. 1,5% HCl in sd.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Fraktionierung der Ester ergab ein Estergemisch Kp.<sub>15</sub> bis 100°, Jodzahl 1 u. ein Kp.<sub>15</sub> 100–140°, Jodzahl 9,8. Die Abtrennung der ungesätt. Säuren wurde zunächst nach der Bleisalzmethode versucht, aber nur eine Anreicherung der ungesätt. Säuren erzielt. Auch keine völlige Abtrennung mittels der Li-, Na-, K- oder  $\text{NH}_4$ -Salze. Die nach dem Bleisalzverf. erhaltenen Säuregemische mit hoher Jodzahl wurden in die Methylester verwandelt und in  $\text{CHCl}_3$  bromiert. Bei der Dest. unter 7 mm Druck ging die Hauptmenge der Ester der gesätt. Säuren bei 160° über, dann geringe Mischfraktionen von 160–185°, endlich *Dibromcaprinsäuremethylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_2$ , scharf bei 185–186°, als geruchloses Öl. Bei 3-stdg. Erhitzen mit 5-n. methylalkoh. HCl und granuliertem Zn, Veresterung von wenig gebildeter freier Säure mit 1%ig. HCl in  $\text{CH}_3\text{OH}$  Isolierung von *3,1-Decylensäuremethylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , dünnfl., von schwachem, aber typischem angenehmen Geruch. Kp.<sub>15</sub> 115–116°. — *3,1-Decylensäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , beim Verseifen des Esters mit Alkali Ansäuern, Ausäthern und Konz. des Auszuges. Wenig viscosc Fl., Geruch ähnlich dem der rohen Caprinsäure und der Undecylensäure, aber feiner und intensiver. Spielend l. in den gebräuchlichen Fettlösungsmm.,  $\text{NH}_3$ , Laugen und organischen Basen. F. unter 0°, Kp.<sub>4</sub> 142°, praktisch von dem der Citronellsäure nicht verschieden. Jodzahl 142,4. Bei längerem Lagern sinken die Jodzahl und die Neutralisationszahl, beide proportional, etwa im Verhältnis 1:2. Dabei allmählich Ge-

ruch nach Decalacton (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2206; nachst. Ref.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2197—2205. 8/7. [12/5.] Aussig a. E., Chem. Lab. d. GEORG-SCHICHT-A.-G.)

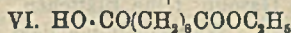
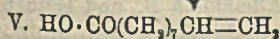
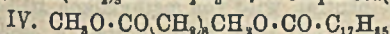
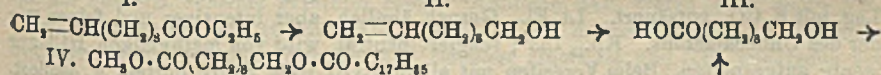
BENARY.

Ad. Grün und Th. Wirth, *Synthese der 9,11-Decylensäure*. Sie gelang erstens ausgehend von der Undecylensäure. Deren Äthylester (I.) gab bei der Red. nach BOUVEAULT u. BLANC (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 1210; C. 1905. II. 1701) das Undecen-1-ol-11 (II.). Dieses ließ sich nach Schutz der OH-Gruppe durch Veresterung mit Eg. oder  $H_2SO_4$  zu der um 1 C-Atom ärmeren Oxysäure (III.) abbauen. Beim Vers. der Umwandlung von acetylierten Oxycaprinsäureestern bei der Dest. unter Entw. von Essigsäure in Decylensäureester erwies sich der Methylester als zu beständig. Auch der Amylester gab dabei kaum  $\frac{1}{8}$  der berechneten Menge Olefinsäure. Die freie Acetyloxycaaprinsäure spaltet zwar bei der Dest. reichlich Essigsäure ab, aber neben Decylensäure entstehen innere Ester der Oxysäure. Auch der Ersatz der alkoh. OH-Gruppe durch Cl u. Abspaltung von HCl ergab unbefriedigende Resultate. Dagegen führte die Dest. des (Stearyl-*l*-oxy-)caaprinsäuremethylesters (IV.) ohne B. lästiger Nebenprodd. zu Stearinsäure und Decylensäuremethylester, der leicht 9,11-Decylensäure (V.) liefert. Die Darst. der Säure gelang zweitens aus Sebacinsäure über deren Monäthylester (VI.) durch Red. mit Na u. A. zu der *i*-Oxycaprinsäure (III.). V. erwies sich als identisch mit der aus dem Butterfett isolierten Säure (vgl. GRÜN und WIRTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2197; vorst. Ref.).

I.

II.

III.

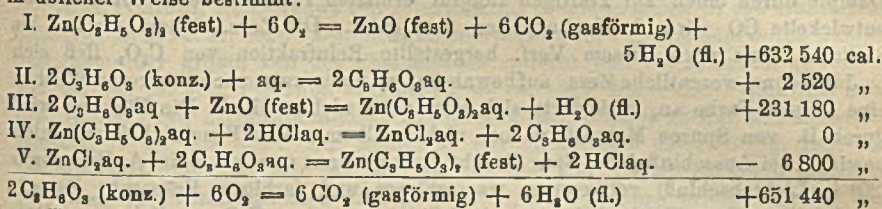


*Undecylensäure*. Bei der Darst. (HALLER, C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 466; C. 1907. I. 1438) empfiehlt sich, Ricinolsäuremethyl- oder -äthylester in ein auf 250° erhitztes Quarzglasröhrchen langsam tropfen zu lassen und die Dämpfe von Undecylensäureester, Önanthol und unverändertem Ester durch ein h. Quarzrohr zu leiten. Ausbeute an Ester ca. 68%. — *Undecenol*,  $C_{11}H_{22}O$  (II.), aus I. in w. A. mit Na. Klare Fl. in W. gegossen und A. abgetrieben. Öl abgehoben. Kp. 250°, Kp.<sub>3</sub> 122°, F. — 7°, eisblumenähnliche Blättchen (*Acetat*, vgl. ALBERTI und SMIECINSZEWSKI, Monatshefte f. Chemie 27. 417; C. 1908. II. 596). — *Undecenolschwefelsäureester*, aus Undecenol in Ä. unter Eiskochsalzkühlung im  $CO_2$ -Strom beim Zutropfen von Chlorsulfonsäure. In Eiswasser gegossen, mit  $K_2CO_3$  neutralisiert. Unverändertes Undecenol und wenig Chlorundecen mit Ä. ausgeschüttelt. Wss. Lsg. gibt, erhitzt mit  $BaCl_2$ , beim Einengen des Filtrats *undecenolschwefelsaures Ba*,  $(C_{11}H_{21}OSO_3)_2Ba$ , aus schwach essigsaurem W. Krystallblättchen. Bei längerem Kochen Hydrolyse. Freie Säure wl. in Ä., ll. in W., beim Erhitzen der wss. Lsg. Abspaltung von  $H_2SO_4$ . — *i*-Oxycaprinsäure (*Decanol-10 säure-1*),  $C_{10}H_{20}O_2$  (III.), Oxydation des Undecenolacetats in sd. Eg. mit  $CrO_3$  oder mit  $KMnO_4$  oder  $Ca(MnO_4)_2$  liefert beim Verd. mit W., Ausziehen mit  $K_2CO_3$ , Ansäuern u. Ausäthern die rohe Acetyloxyssäure, die mit sd. methylalkoh. HCl unter Abspaltung des Acetylrestes u. Veresterung den Methylester der Oxysäure, durch Dest. unter 10 mm Druck gereinigt, lieferte. Daraus freie Säure, aus PAe. + Ä. glashelle, nach dem Trocknen verwittrte Krystalle, F. 75°, zwl. in Ä., swl. in PAe. Beim Erhitzen W.-Abspaltung unter B. eines inneren Esters. — *Methylester*,  $C_{11}H_{22}O_2$ , Kp.<sub>7</sub> 154°, F. 34,5°, talgig von nur schwachem Estergeruch. — *Amylester*,  $C_{15}H_{30}O_2$ , Kp.<sub>3</sub> 179—180°. — *i*-Acetyloxycaaprinsäure,  $C_{11}H_{22}O_4$ , Kp.<sub>15</sub> 213°. Unter Atmosphärendruck bei 320° Abspaltung von Essigsäure u. B. von wenig Olefinsäure — *Methylester*,  $C_{13}H_{24}O_4$ , fast geruchlose, wenig viscose Fl. Kp.<sub>17</sub> 175°, Kp.<sub>10</sub> 163°. Bei Dest. unter Atmosphären-

druck bei 295–300° praktisch unverändert, bei längerem Erhitzen allmählich Zers. unter Entw. von Eg. — *Amylester*,  $C_{17}H_{33}O_2$ , Kp.<sub>15</sub> 210°. Bei rascher Dest. bei gewöhnlichem Druck Kp. 310–312° unter geringer Zers. Beim Erhitzen unter Rückfluß Zers., schneller als beim Methyl ester, unter B. von Decylensäure, bezw. -amylester. — Besser wie das Acetylundecenol oxydiert man den Schwefelsäureester, am einfachsten die wss. Lsg. des durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf Undecenol erhaltenen Reaktionsprod. nach Entfernen des Ä. mit  $KMnO_4$  zur *l*-Oxycaprinsäure. — *l*-Chlorcaprinsäuremethyl ester,  $C_{11}H_{21}O_2Cl$ , mit  $PCl_5$  aus dem Methyl ester in Chlf. unter Eiskühlung. Kp.<sub>15</sub> 153°. Bei 1-stdg. Kochen mit konz. KOH hauptsächlich Rückb. von Oxyssäure. Sd. Chinolin bewirkt Eliminierung von Cl, aber nur zum Teil in gewolltem Sinne. — *γ*-(Stearyl oxy)-caprinsäuremethyl ester,  $C_{28}H_{56}O_4$  (IV.), beim Schm. von Oxycaprinsäuremethyl ester mit Stearinsäurechlorid auf dem Wasserbade im  $CO_2$ -Strom. Aus  $CH_3OH$  wachsartig weiche, kugelige Aggregate, F. 43°. — *γ*,*l*-Decylensäure,  $C_{10}H_{18}O_2$  (V.), bei Dest. der Stearylverb. Zers. gegen 270°, Destillat verseift. Mit PAc. Abtrennung von Stearin- und etwas Oxycaprinsäure. In PAc. l. neben wenig gesätt. Säure und Zersetzungsprod. Reinigung durch Bromierung (vgl. vorst. Ref.), Kp.<sub>8</sub> 143°, *Methyl ester*, Kp.<sub>13</sub> 117°. Die Decylensäure ist ähnlich der Undecylensäure (SHUKOW und SCHESTAKOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 838; C. 1908. II. 1415) zur Lactonb. befähigt. *Decalacton*,  $C_{10}H_{18}O_3$ , aus der Säure mit 80%ig.  $H_2SO_4$  8 Stdn. bei 90°. Nach Zugabe von Eis  $\frac{1}{4}$  Sde. auf dem Wasserbade erwärmt, dann in W. gegossen u. ausgeäthert. Äth. Lsg. mit  $K_2CO_3$  entsäuert. Ll. Fl. Geruch ähnlich, aber intensiver und feiner wie der des Undecalactons. Kp.<sub>15</sub> 153°; reagiert neutral, wird von methylalkoh. HCl nur wenig aufgespalten. Beim Verseifen mit alkoh. KOH freie Säure mittels Ä. isoliert. Aus Gasolin feine Blättchen, F. 44°, geruchlos. Allmählich B. und Geruch von Lacton. Wahrscheinlich liegt ein  $\gamma$ -Lacton vor. — *Undecalacton* (vgl. SHUKOW u. SCHESTAKOW, l. c.), Kp.<sub>8</sub> 173–174°. — *Oxyundecansäure*, glänzende Schuppen aus Ä.-PAc., F. 49–50° (SH. u. SCH. F. 34°). Mit  $CrO_3$  B. einer *Ketosäure*, feine Nadelchen, F. 78°, Neutralisationszahl 283 (berechnet 282). *Semicarbazon*, F. 122°. — Aus der Decylensäure wurden noch andere Deriv., wie Glycerid, Cholesterinester, Aldehyd hergestellt, von homologen Olefinsäuren bereits die  $\zeta$ , $\eta$  Octylensäure,  $\eta$ , $\delta$ -Nonylensäure u.  $\alpha$ , $\lambda$ -Dodecylensäure. — *Sebacinsäuredimethyl ester*,  $C_{11}H_{21}O_4$ , aus Ä. Nadeln, bei Unterkühlung Prismen, F. 27–28° (H. MEYER, Monatshefte f. Chemie 22. 421; C. 1911. II. 527; nach WILSON, Journ. Chem. Soc. London 29. 315, F. 36°, bezw. 38°). — *Diäthylester*,  $C_{14}H_{28}O_4$ , Kp.<sub>7</sub> 172°. Fl. von sehr zartem angenehmem Geruch. — *Sebacinsäuremonomethyl ester*,  $C_{13}H_{25}O_4$  (VI.), aus Dialkylester in konz. alkoh. Lsg. mit berechneter Menge doppelt n. alkoh. KOH bei kurzem Erwärmen. Kristallbrei in Eiswasser gel., neutraler Ester ausgeäthert, Seifenlag. angesäuert und ausgeäthert. Mit PAc. (darin gut l.) von Sebacinsäure getrennt. Undeutliche Kristalle, F. 36°, Kp.<sub>15</sub> 210°, bei Dest. bei gewöhnlichem Druck intramolekulare Zers. zu freier Sebacinsäure und Diäthylester. Darst. von Sebacinsäuremonomethyl ester analog. — Red. mit Na und sd. A. zur *l*-Oxycaprinsäure (III.) am besten mit dem K-Salz des Monoäthylesters. A. zum Teil abdest., mit W. versetzt, ausgeäthert. Rückstand von Oxyssäure und Dicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid gekocht, Acetyloxy-caprinsäure (vgl. oben) mit Lg. ausgezogen. Daraus Decylensäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2206–18. 8/7. [12/5.] Außig a. E., Chem. Lab. d. GEORG SCHICHT-BENARY.)

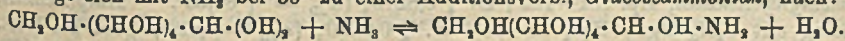
Otto Meyerhof, *Die Verbrennungswärme der Milchsäure*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 191. 128; C. 1922. I. 153.) Da die Verbrennung der kristallisierten Säure infolge mangelnder Reinheit derselben keine zuverlässigen Resultate ergibt, wurde die Verbrennungswärme der Säure aus der des Zn-Salzes berechnet. Da es für die Frage der *Muskelenergetik* auf die Verbrennungswärme der verd.

Säure ankommt, wurde der durch die folgenden Gleichungen gekennzeichnete Weg eingeschlagen. Die für die einzelnen Rkk. angeführten Wärmetönungen wurden in üblicher Weise bestimmt:



Für 1 Mol. Milchsäure (konz. = 74%) ergibt sich also der Wert 325 720 cal. und daraus für 1 g Milchsäure aq. 3601 cal. Dieses Resultat steht in gutem Einklang mit dem von STOHMANN für *Glykogen* ermittelten Verbrennungswert u. der bei dem physiologischen Abbau des *Glykogens* zur Milchsäure auftretenden Wärmetönung. (Biochem. Ztschr. 129. 594–604. 23/3. [27/2.] Kiel, Univ.) OHLE.

Arthur B. Ling und Dinshaw Rattonji Nanji, *Die Wirkung von Ammoniak und Aminverbindungen auf reduzierende Zucker. I. Die Wirkung von Ammoniak aus Dextrose und Lävulose*. Wird  $\text{NH}_3$  als Gas oder in wss. Lsg. mit Dextrose, geschmolzen oder in wss. Lsg., bei 35–40° in Berührung gebracht, so bildet sich eine Verb. beider; wird nun weiter auf 100° erhitzt, so tritt eine heftige exotherme Rk. ein unter B. schwarz gefärbter Stoffe. Ähnliche Rkk. treten ein, wenn  $\text{NH}_3$  durch Aminoverbb. ersetzt wird. Die Verss. der Vff. erstreckten sich auf die erste Stufe der Verb. zwischen *Dextrose* und *Lävulose* einerseits und  $\text{NH}_3$  andererseits bei 35° und auf die Art der dabei entstehenden Stoffe. Die Ergebnisse sind: *Dextrose* vereinigt sich mit  $\text{NH}_3$  bei 35° zu einer Additionsverb., *Glucoseammoniak*, nach:



Die Verb. reduziert alkal. Cu- und Ag-Lsg. unter B. eines Metallspiegels. In Lsg. besteht sie in einem Zustande der Dissoziation, denn ihr spezifisches Drehungsvermögen ist dasselbe wie das des freien Zuckers. Eine wss. Lsg. des Zuckers, hergestellt in Form eines Sirups aus *Glucoseammoniak*, reduziert bei gewöhnlicher Temp.  $\text{KMnO}_4$ , was auf B. von  $\gamma$ -*Glucose* hinweist (vgl. IRVINE, FYFE und HOGG, Journ. Chem. Soc. London 107. 524; C. 1915. II. 266). Dieser Zucker besteht aus einem Gemische von Aldose und Ketose im Gleichgewichte, das von der Rk. der Lsg. abhängt; in einer Lsg. von  $\frac{1}{4}$ -n.  $\text{HCl}$  sind 100% Aldose vorhanden. Wird *Lävulose* mit  $\text{NH}_3$  behandelt, so geht sie zum Teil in Aldose über, die sich mit  $\text{NH}_3$  verbindet. Es ist möglich, daß völlige Umwandlung in *Dextrose* stattgefunden hat, wenn das Drehungsvermögen den niedrigsten Wert erreicht hat. Die Lsg. verhält sich in jeder Weise dem aus *Dextrose* entstandenen Erzeugnisse ähnlich. Wird das  $\text{NH}_3$  hieraus entfernt, so verbleibt ein Gemisch von Aldose u. *Lävulose* im Gleichgewichte (s. o.). (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 151–55. 31/5. [30/3.]\* Birmingham, Univ.) RÜHLE.

Erwin Ott und Karl Schmidt, *Über die präparative Darstellung des Kohlenoxyds in größerem Maßstab und die Eigenschaften des reinen Kohlenoxyds*. Die Behauptung von STOCK und STOLZENBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 498; C. 1917. I. 1078), daß für die praktische Darst. von  $\text{C}_2\text{O}_2$  das Verf. aus Malonsäure und  $\text{P}_2\text{O}_5$  dem aus Diacetylweinsäureanhydrid (OTT, LIEBIGS Ann. 401. 160. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2389; C. 1914. I. 124. II. 924) überlegen sei, ist nicht zutreffend. Die Ausbeute bei der pyrogenen Spaltung des Anhydrids in einem geeigneten App. (Zeichnung im Original) beträgt 41%, nach STOCK und STOLZENBERG höchstens 25%. Zur Darst. von  $\text{C}_2\text{O}_2$  wird rohes Diacetylweinsäureanhydrid (WOHL und ÖSTERLIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1144; C. 1901. I. 1273) in dem durch

eine Kapselpumpe dauernd trotz des starken CO-Stroms unter 11 mm Druck gehaltenen App. durch Erhitzen gegen 200° in starkem Sieden erhalten und die Dämpfe durch einen zur kräftigen Rotglut erhitzten Pt-Draht zers. Das dauernd entwickelte CO wird durch Anzünden vernichtet. Die Zers. dauert etwa 6 bis 8 Stdn. Eine nach diesem Verf. hergestellte Reifraktion von  $C_8O_2$  ließ sich  $\frac{1}{4}$  Jahr ohne wesentliche Zers. aufbewahren, es nahm zwar nach mehreren Wochen eine braune Farbe an, veränderte sich aber dann nicht weiter. Die Färbung wird durch B. von Spuren Malonsäure bei nicht vollkommenem Feuchtigkeitsausschluß bewirkt, bei Ausschluß jeder Spur Feuchtigkeit gewinnt man ein beim Aufbewahren (20° in Lichtabschluß) vollkommen wasserklares und farbloses Präparat. Danach beruht die geringe Haltbarkeit von mit  $P_2O_5$  gewonnenem  $C_8O_2$  zweifellos auf Verunreinigung durch Phosphorverb., vermutlich Spuren von  $P_4O_6$  (vgl. SCHENCK, MIHR und BANTHIEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1518; C. 1906. I. 1774). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2126—30. 8/7. [29/4.] Münster, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

**Efsio Mameli, Löslichkeit von Calciumsulfat in Gegenwart von benzolsulfosaurem Calcium.** CaO dient als Neutralisationsmittel bei verschiedenen Sulfonierungsprozessen. Die erhaltenen Calciumsulfonate sind oftmals durch  $CaSO_4$  verunreinigt. Vf. konnte nachweisen, daß benzolsulfosaures Calcium imstande ist,  $CaSO_4$  in mehr oder minder großen Mengen zu lösen, steigend mit der Konz. des Sulfonats u. der Temp. (Giorn. di Chim. ind. 4. 293—96. Juli [Mai] Parma, Univ.) GR.

**Akira Ogata und Chuji Miyashita, Über die Homologen des Menthols.** *Methylmenthol* (1,5-Dimethyl-2-isopropylcyclohexanol), aus Menthon durch  $CH_3 \cdot MgJ$ , Kp. 83°, D.<sup>16</sup><sub>4</sub> 0,8991,  $[\alpha]_D = +9,74^\circ$ . Spaltet bei Kochen unter gewöhnlichem Druck oder durch Erwärmen mit  $ZnCl_2$  leicht W. ab unter Übergang in 1-Methylen-2-isopropyl-5-methylcyclohexan, Kp. 181—182°, D.<sup>18</sup><sub>4</sub> 0,8273,  $[\alpha]_D = +87,25^\circ$ . — *Äthylmenthol*, analog mit  $C_2H_5 \cdot MgJ$ , Kp. 84—85°, D.<sup>17</sup><sub>4</sub> 0,9040,  $[\alpha]_D = +10^\circ$ , geht bei Dest. unter gewöhnlichem Druck teilweise in Menthon über, bei Erwärmen mit  $ZnCl_2$  und folgender Dest. im  $CO_2$ -Strom in 1-Äthyliden-2-isopropyl-5-methylcyclohexan, Kp. 58 bis 59°, D.<sup>16</sup><sub>4</sub> 0,8304,  $[\alpha]_D^{14} = +34,79^\circ$ . — *Propylmenthol*, Kp. 94—96°, D.<sup>16</sup><sub>4</sub> 0,804,  $[\alpha]_D^{14} = +34,79^\circ$ , liefert durch Abspaltung von W. zwei isomere KW-stoffe, wahrscheinlich durch Stellung der Doppelbindung unterschieden: a) Kp. 46—50°, D.<sup>16</sup><sub>4</sub> 0,8124,  $[\alpha]_D = +3,09^\circ$ . — b) Kp.<sub>11</sub> 49—29° (?), D.<sup>16</sup><sub>5</sub> 0,8318,  $[\alpha]_D = +32,43^\circ$ . (Journ. Pharm. Soc. Japan 1922. Nr. 484. 4—5. Juni.) SPIEGEL.

**Yasuhiko Asahina und Takeo Tsukamoto, Über Hydratation von Caryophyllen.** Die Hydratation des Caryophyllens gelingt nach dem Verf. von ASCHAN (Ä. + Schwefelsäuremonohydrat) viel leichter u. rascher als nach BERTEAM. Der erhaltene *Caryophyllenalkohol*, bisher für inaktiv gehalten, ist schwach linksdrehend, sein Phenylurethan ziemlich stark rechtsdrehend. Aus dem sodaalkal. Destillationsrückstand ließ sich nach Ansäuern ein vorher als Äthersulfat zurückgebliebenes, völlig inaktives Isomeres vom F. 117° abtreiben. Entsprechend der Nomenklatur von DEUSSEN schlagen Vf. vor, diesen Alkohol als  $\alpha$ -, den schon bekannten als  $\beta$ -Caryophyllenalkohol zu bezeichnen.

$\beta$ -Caryophyllenalkohol,  $C_{15}H_{26}O$ , Nadeln (aus PAe.), F. 94—95°,  $[\alpha]_D = -5,8^\circ$  (5% in A.). Phenylurethan, F. 135°,  $[\alpha]_D = +50,5^\circ$  (2% in A.). —  $\alpha$ -Caryophyllenalkohol, meist Blättchen (aus PAe.), ll. in den gewöhnlichen Lösungsm., in Acetonlg. gegen  $KMnO_4$  beständig. Lsg. in Essigsäureanhydrid durch konz.  $H_2SO_4$  nicht gefärbt. Bei Kochen mit Ameisensäure keine Trübung. Kalte konz.  $HNO_3$  löst leicht ohne stürmische Rk., Reagens von DENIGÈS wird nicht verändert. Liefert mit  $P_2O_5$  nach WALLACH Cloven. Phenylurethan des  $\alpha$ -Alkohols ist wie dieser völlig inaktiv, F. 180°. — Ölige Nebenprod. bei Dest. des  $\beta$ -Caryophyllenalkohols: a) Kp. 254,5°, Kp.<sub>3</sub> 93—98°, D.<sup>16</sup> 0,9237,  $\alpha_D^{18} = -31,76^\circ$ ,  $n_D^{18} = 1,5037$ . — b) Kp. 259°

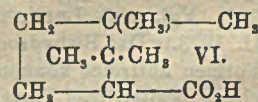
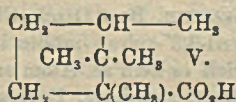
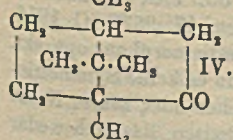
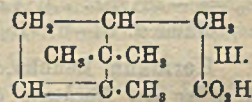
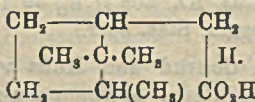
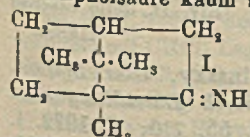
Kp.<sub>10</sub> 98–105°, D.<sup>18</sup> 0,9283,  $\alpha_D^{18} = -33,68^\circ$ ,  $n_D^{18} = 1,4997$ . (Journ. Pharm. Soc. Japan 1922. Nr. 484. 1–4. Juni.)

SPIEGEL.

A. B. Penfold, *Abscheidung von Piperiton aus dem ätherischen Öl von Eucalyptus dives* (vgl. C. 1922. II. 886). Durch fraktionierte Dest. im Vakuum oder durch Dampfdest. kann der größte Teil des Phellandrens entfernt und ein Rohprod. gewonnen werden, das ca. 90% Piperiton enthält,  $\alpha_D = \text{ca. } -43^\circ \text{ bis } -46^\circ$ . Wird das Rohprod. durch Dest. bei gewöhnlichem Druck erhalten, so zeigt es nur eine schwache Drehung:  $-0,4^\circ \text{ bis } -1^\circ$ . Zur Reindarst. werden 400 ccm einer 30%ig. Lsg. von reinem Na-Disulfit, 280 ccm 90%ig. Piperiton und 80 ccm Methylalkohol gemischt, 3–7 Tage in Zwischenräumen durchgeschüttelt, bis Mischung erfolgt ist, die wss. Lsg. vom ungel. Öl abgehoben und mit 20–25%ig. NaOH-Lsg. das Piperiton in Freiheit gesetzt. Oder 300 ccm des 90%ig. Ketons werden unter Zusatz von Phenolphthalein mit 1 l einer 35%ig. Na-Disulfitlsg. geschüttelt, das freiwerdende Alkali von Zeit zu Zeit mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert, die wss. Lsg. wie oben behandelt. Das so erhaltene reine Piperiton hat Kp.<sub>10</sub> 106–108°, Kp.<sub>760</sub> 229–230° (unkorr.), Kp.<sub>760</sub> 235° (korr.), D.<sup>18</sup> 0,9393, D.<sup>20</sup> 0,9348,  $\alpha_D$  wechselnd von  $-0,4^\circ \text{ bis } -50,2^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4837$ . — Oxim, F. 117–118°. — Oxaminoxim, F. 169–170°. — Semicarbazon, a) F. 225–226°, b) F. 175–176°, c) racemisch, F. 188–189°. — Benzylidenverb., F. 61°. — Bisnitroverb., F. 96–97°. (Perfumery Essent. Oil Record 13. 266–67. 21/7.)

HESSE.

P. Lipp, *Vergleich der  $\alpha$ -Campholansäure mit Mahla-Tiemanns Dihydrocampholensäure und mit Isocampholsäure*. Durch Umlagerung des Campherimins (I.) erhielten MAHLA und TIEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1929; C. 1900. II. 331) ein Nitril und durch dessen Verseifung Dihydrocampholensäure (II.). VAN KREGTEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 36. 64; C. 1916. II. 387) erhielt bei Verss., die Säure aus  $\alpha$ -Campholensäure (III.) durch Hydrierung nach SABATIER darzustellen,  $\alpha$ -Campholensäure, deren Identität mit Dihydrocampholensäure strittig blieb. Vf. hat nun gefunden, daß Amid und Anilid der aus d,l- $\alpha$ -Campholensäure durch Pt-Katalyse nach FOKIN-WILLSTÄTTER gewonnenen d,l- $\alpha$ -Campholensäure, die auf Grund der Vorstellungen von SKITA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1792; C. 1920. III. 920) als cis-Form anzusprechen ist, verschieden sind von den entsprechenden Derivv. der Dihydrocampholensäure. Dagegen ist trans-d,l- $\alpha$ -Campholensäureamid, aus Campholensäureamid nach FOKIN-WILLSTÄTTER, identisch mit Dihydrocampholensäureamid. — Bei der Ringspaltung des Camphers (IV.) mit Alkalien entsteht außer Campholsäure (V.) als Nebenprod. Isocampholsäure (GUERBET, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 12. 905. 13. 769). Eine Identität von Isocampholsäure mit Dihydrocampholensäure, wie MAHLA und TIEMANN sie vermuteten, ist nach Verss. des Vfs. an inaktivem Material ausgeschlossen. Man könnte daher mit BLANC (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 352; C. 98. I. 1278) eine intramolekulare Umlagerung (Formel VI.) annehmen. Jedoch hat auch die Annahme von Stereoisomerie mit Campholsäure eine gewisse Wahrscheinlichkeit, da nach vergleichenden Leitfähigkeitsmessungen Isocampholsäure kaum stärker dissoziiert ist als Campholsäure u. die Ausbeute an



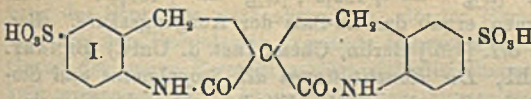
Isocampholsäure bei höherer Temp. und längerer Versuchsdauer wächst. Die schwerer esterifizierbare Campholsäure würde dann der bei der Aufspaltung des Camphers zunächst zu erwartenden cis-Form entsprechen, die eine ungewöhnliche Blockierung der Carboxylgruppe mit Methylgruppen aufweist. Unerklärlich bleibt einsteilen, daß Campholsäure- und Isocampholsäurechlorid leicht 1 Mol. Br unter HBr-Entw. verbrauchen.

Experimenteller Teil (mit P. Rütten u. E. Büttgenbach). *d,l*  $\alpha$ -Campholen-säure (III). Über das Amid gereinigt. Kp.<sub>15</sub> 148,2–149,2° (korr.). — Amid. F. 115 bis 116° (korr.). — *d,l*-cis- $\alpha$ -Campholensäure, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (II). Durch Hydrierung über Ni bei 200° oder besser mit Pt-Mohr in Ä. Kp.<sub>14</sub> 150,9–151,2° (korr.). D.<sup>20</sup>, 0,9750; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,45973. Addiert kein Br in Chlf. Gegen 5%ig. alkal. KMnO<sub>4</sub> nur 1 Min. beständig. — Chlorid, Kp.<sub>16</sub> 102–104°. — Amid, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ON. Blättchen aus Bzl., F. 129–130° (korr.). — Anilid, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>ON. Flache Prismen aus Bzl.-Päe. F. 140–141° (korr.). — *d,l*-trans- $\alpha$ -Campholensäureamid, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ON. Aus  $\alpha$ -Campholensäureamid in Ä. + CH<sub>3</sub>OH mit Pt-Mohr. Rechteckige Blättchen aus h. W. mit 29° Auslöschungsschiefe. F. aus Bzl. 124,5–125° (korr.). Zwl. in h. W. — Inakt. Dihydrocampholsäure, Kp.<sub>15</sub> 149–150°. — Chlorid, Kp.<sub>14</sub> 103,5–105,5° (korr.). — Amid, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ON. F. aus Bzl. 125–125,5°, Misch-F. mit trans- $\alpha$ -Campholensäureamid 124,5–125,5°. Auslöschungsschiefe der Blättchen aus h. W. 29°. — Anilid, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>ON. F. 136–137° (korr.). — Inakt. Isocampholsäure, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Durch Kalischmelze von *d,l*-Campher (30 Stdn, 300–310°). Öl, Kp.<sub>11</sub> 140–142° (korr.). Beständig gegen Br in Chlf. Reines Na-Isocampholat wird in wss. Lsg. durch CO<sub>2</sub> fast ebenso leicht zerlegt wie Na-Campholat. — Chlorid, Kp.<sub>10</sub> 88–89° (korr.). Reagiert leicht mit Br bei 100°. — Amid, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ON. Krystalle aus h. W., F. 109–110° (korr.). Auslöschungsschiefe 34°. — Anilid, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>ON. F. 137–139° (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1883–92. 17/6. [7/4.] Aachen, Techn. Hochsch.) Br.

F. La Face, *Ätherische Öle aus wildwachsenden Pflanzen Calabriens*. Aus einer Anzahl solcher Pflanzen wurden Öle gewonnen, ihre unten angegebenen Eigenschaften festgestellt und mit denen anderer Darst. verglichen: *Äth. Öl aus Calamintha Nepeta Savi*, Ausbeute: 1,88%, D.<sup>15</sup> 0,9350,  $\alpha_D^{15} = +16^\circ$ , SZ. 0,56, VZ. 11,3, AZ. 57,87, n<sub>D</sub> = 1,4854, l. in 2 Vol. 70%ig. A. Gehalt an Pulegon: 46%. — *Poleyöl* aus *Mentha Pulegium* L., Ausbeute: 1,75%, D.<sup>15</sup> 0,931,  $\alpha_D = +33^\circ$ , n<sub>D</sub> = 1,4805, VZ. 7,47, AZ. 33,6, l. in 1,7 Vol. 70%ig. A., Gehalt an Pulegon: 52%, daneben wahrscheinlich wenig Menthon. — *Origanumöl*, aus O. vulgare var. viride. Ausbeute 0,35%, D. 0,918,  $\alpha_D = -1^\circ 40'$ , n<sub>D</sub> = 1,4991, l. in 2 Vol. 80%ig. A. Phenolgehalt: 45%. — *Artemisiaöl* aus *Artemisia arborescens* L., Ausbeute 0,2%, D.<sup>15</sup> 0,943, SZ. 10,5, VZ. 24,83, AZ. 47,6, intensiv blau gefärbt. — *Äth. Öl aus Mentha aquatica*. D. 0,955,  $\alpha_D = +44^\circ 36'$ , n<sub>D</sub> = 1,4895, SZ. 0,56, VZ. 72,8, AZ. 87,73, l. in 0,6 Vol. 85%ig. A. — *Rosmarinöl* aus nicht blütentragenden Zweigen. Ausbeute: 0,35%, D. 0,9405,  $\alpha_D = -8^\circ 12'$ , SZ. 0,68, VZ. 7,47, AZ. 32,66, l. in 9 Vol. 85%ig. A. — *Äth. Öl aus Inula graveolens*. Ausbeute 0,02%, D. 0,965,  $\alpha_D = -28^\circ$ , SZ. 2,1, VZ. 154,93, AZ. 263,2, n<sub>D</sub> = 1,4790. (Riv. It. delle essenze e profumi 4. 64–67. 15/6. Reggio, Staz. sper.) HESSE.

Hermann Leuchs, Eva Conrad und Hans v. Katinszky, *Über Spirane*. X. *Über den Nachweis der besonderen Spiranasymmetrie durch Darstellung eines optisch-aktiven Spirans*. (IX. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 710; C. 1922. I. 964. Vgl. auch LEUCHS und LEMCKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2575; C. 1914. II. 1273.) Das Bishydrocarbostyryl-3,3'-spiran müßte in 2 enantiomorphen, opt.-akt. Formen auftreten können, obgleich es kein as. Atom enthält, da es keine Symmetrieebene besitzt. Bei Vers. zur Darst. spaltbarer Derivv. basischer oder saurer Natur wurde mit Br ein als pp'-Verb. anzusehendes Dibromderiv. erhalten, das sich weder





sulfurieren noch nitrieren ließ, mit Cl ein o,p,o',p'-Tetrachlorderiv. HNO<sub>3</sub> gab eine Dinitroverb., wobei Eintritt in die beiden p-Stellungen

anzunehmen ist, Nitriergemisch lieferte eine Tetranitroverb., wohl mit Nitrogruppen in p- u. o-Stellung. Die Spaltung gelang bei der Disulfosäure (I.), wohl der p,p'-Verb., mittels Chinin.

*Bis-(p-bromdihydrocarbostyryl)-3,3'-spiran*, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus Spiran mit Br in h. Eg. Glänzende, sechsseitige Blättchen, schm. bei 300° noch nicht; swl. in den h. Alkoholen u. in h. Eg., unl. in Laugen u. verd. Säuren. Keine Färbung in A. mit FeCl<sub>3</sub>. — *Bis-(o,p-dichlordihydrocarbostyryl)-3,3'-spiran*, C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, in Eg. mit Cl bei 80–90°. Sechsheitige Blättchen, verändert sich bis 290° noch nicht, swl. auch in h. Eg. In der Mutterlauge feine Nadeln, wahrscheinlich einer anderen Form. — *Bis-(p-nitrodihydrocarbostyryl)-3,3'-spiran*, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, beim Erhitzen des Spirans mit harnstoffhaltiger HNO<sub>3</sub>, 1 Stde. auf 70°. Sechsheitige, gelbe Blättchen, mit Eg. ausgekocht, aus Aceton. Bleibt bis 290° unverändert. Swl. in h. Alkoholen, sonst kaum. Scheidet sich aus h. konz. HNO<sub>3</sub> aus; ll. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mit W. wieder gefällt. In alkoh. oder wss. Kali stark gelb l. — *Bis-(o,p-dinitrodihydrocarbostyryl)-3,3'-spiran*, C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, bei 2-tägigem Stehen des Spirans bei 0° mit einem harnstoffhaltigen HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gemisch. Rotbraune Nadeln, mit Aceton ausgekocht, dann aus Aceton, schwach gelblich. Färbt sich von 280° an hellbraun ohne zu schm. Äußerst wl. in den h. Alkoholen, swl. in h. Eg., sonst kaum. L. in ca. 150 Teilen Essigsäureanhydrid. Aus h. HNO<sub>3</sub> Nadeln. In NH<sub>3</sub> und A. gelb l., auch in Ggw. von NaOH. In wss. Laugen, besonders w. gelbrot l., daraus leuchtend gelbe Nadeln von Salzen, l. in w. W. — *Bisdihydrocarbostyryl-3,3'-spiran-6,6'-disulfosäure*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (I.), aus dem Spiran mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 2-tägigem Stehen. Fl. in W. gegossen, mit BaCO<sub>3</sub> gekocht, Filtrat im Vakuum eingengt. Nd. des *Ba-Salzes*, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ba, Rest mit A. gefällt. Aus W. mit 8H<sub>2</sub>O, tafelige, vielflüchtige Krystalle; aus W. mit A. Prismen, meist mit 12–16% W. wss. Lsg. schwach sauer. Mit AgNO<sub>3</sub>, Pb-Acetat oder FeCl<sub>3</sub> keine Ndd. *Freie Säure* mit wss. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in geringem Überschuß. Filtrat im Vakuum eingengt, nach Zugabe von 5-n. HCl über KOH eingedunstet. Glänzende, schiefe, vierseitige Tafeln, sl. in W., weniger in 5-n. HCl (1:5), noch weniger in 12-n. HCl. In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erst ll., dann Nd. kleiner Prismen; ll. in den Alkoholen. Sintert stark bei 80°, F. 105–115° unter Entw. von Wasserdampf (kein CO<sub>2</sub> bis 240°), wird bei 140–150° fest, gelb von 220° an, schäumt gegen 260° auf. Enthält lufttrocken 26,45% W., eine andere Probe 17,05%, aus stärkerer Säure fünfseitige Blättchen, sinterten von 80° an nur wenig, F. ca. 255° unter Zers. Spaltung mit Chinin (1:1) in CH<sub>3</sub>OH. Die Krystallisation muß ziemlich früh (nach 18–24 Stdn.) unterbrochen werden, da nur die erste Fraktion, etwa 1/4, einen Überschuß an rein gewinnbarer Komponente enthielt. Aus 50% ig. CH<sub>3</sub>OH bei mehrtägiger Krystallisation feine Nadeln des Monochininsalzes der l. Säure. Daraus mit NH<sub>3</sub> und Ausschütteln mit CHCl<sub>3</sub> Lsg. des *Diammoniumsalzes*, nach Entfernen von überschüssigem NH<sub>3</sub> und CHCl<sub>3</sub> [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –182°. *Ba-Salz*, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ba + 6H<sub>2</sub>O, beim Eindampfen der Lsg. mit Ba(OH)<sub>2</sub> im Vakuum, Aufnehmen in W., Einleiten von CO<sub>2</sub> u. Einengen des Filtrats. Aus h. W., worin sl., schwere, harte, vier- oder sechsseitige Täfelchen, [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> = –189,6° (in W.). *Freie l. Säure* in W. sl. Sirup, beim Anreiben mit 5-n. HCl Nadeln, lufttrocken mit 6H<sub>2</sub>O. [α]<sub>D</sub><sup>14</sup> = –233,8° (in W.). Sintern über 200° schwach, F. 230–235° unter Aufblähen. — *d-Ba-Salz*, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ba, beim Verwandeln der späteren Fraktionen des Chininsalzes in das Ba-Salz und Entfernen des wl. d,l-Salzes, in den Mutterlauge. Schiefe Tafeln,

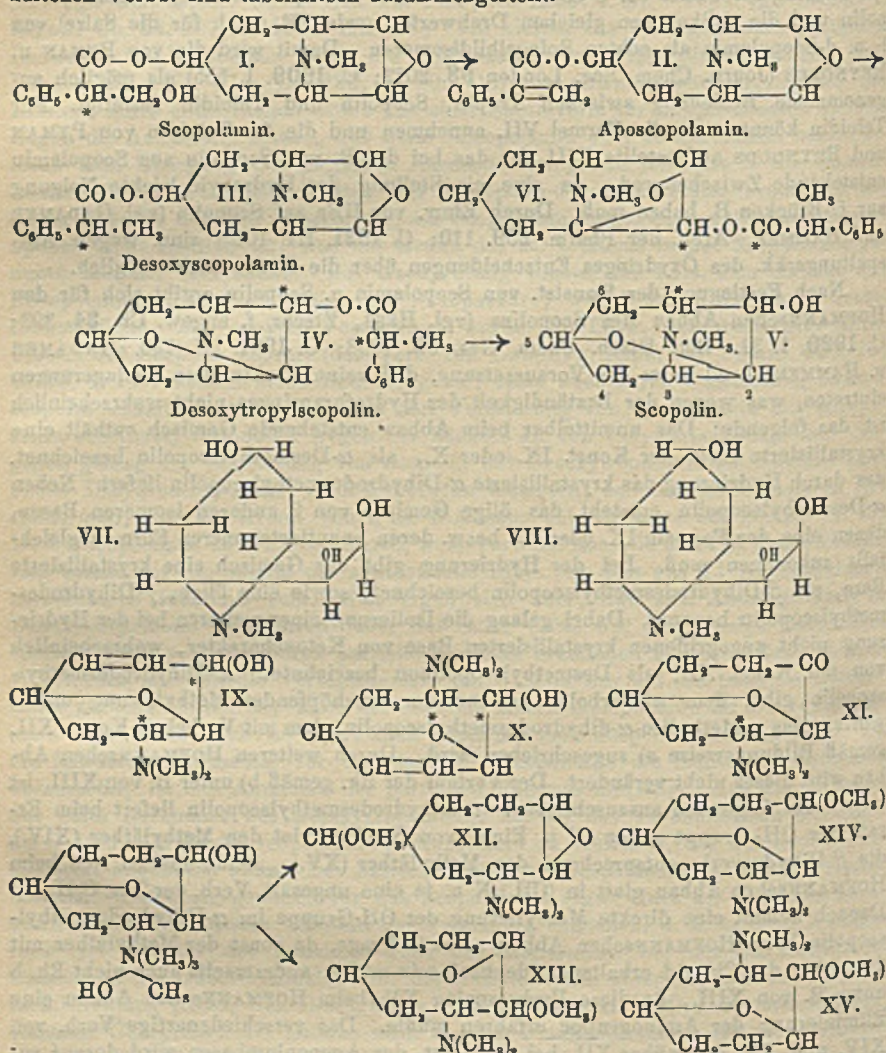
auf Ton abgepreßt, mit 16% W.  $[\alpha]_D^{17.5} = +192,2^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{19} = +189,5^{\circ}$ . — Vereinigung der beiden aktiven Formen ergab das Ba-Salz der Ausgangssäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2131—39. 8/7. [1/5.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

Kurt Heß und Ottmar Wahl, *Die Konstitutionen des Scopolamins und Scopolins. Der Hofmannsche Abbau des Scopolins (VI. Mitteilung über das Scopolin)*. (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1958; C. 1920. I. 31. V. [?] vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 34. 393; C. 1921. III. 790.) Vff. hielten das Vorliegen eines partiellen Racemats im Scopolamin nach der Auffassung von KING (Journ. Chem. Soc. London 115. 476. 974; C. 1920. I. 80. 710) für unwahrscheinlich, da sie die Existenz eines einheitlichen Esters aus einer Racemverb. für ausgeschlossen hielten. Gegen die Auffassung sprach, daß beim l-Scopolamin oder seinen Salzen beim Umlösen kein Übergang des partiellen Racemats wenigstens teilweise in die Komponenten l-Scopolin-l-tropasäureester und d-Scopolin-d-tropasäureester beobachtet ist, ferner daß das durch W.-Abspaltung aus Scopolamin entstehende d,l-Aposcopolamin optisch nicht spaltbar ist, was auf Grund des as. C-Atoms in der Scopolinkomponente möglich sein müßte. Zur Nachprüfung diente der Vers. zum Aufbau des l-Scopolamins aus d,l-Scopolin und l-Tropasäure, wobei nur l-Scopolamin resultieren dürfte. Zur exakten Veresterung wurde die Einw. von Acetyltropasäurebromid auf Scopolin geprüft (dem Vers. von LUBOLDT, Arch. der Pharm. 236. 33; C. 98. I. 1197 kommt keine Bedeutung zu), dabei aber durch Umesterung Acetylscopolin erhalten. Auch der Vers. zur Veresterung von d,l-Scopolin mit Atropasäure scheiterte, vermutlich wegen der leichten B. von Polymerisationsprodd. Dagegen gelang die Veresterung von Scopolin mit Desoxytropasäure (so benannt statt bisher Dihydroatropasäure) zu 2 trennbaren Isomeren, den enantiostereomeren Racemformen, die auf Grund von 2 as. C-Atomen bei Annahme der Konst. VI. für Desoxyscopolamin zu erwarten waren, wenn partielle Racemie nicht in Frage kommt. Lag solche vor, so mußte das synthetische Prod. mit dem aus d,l-Aposcopolamin herstellbaren identisch sein. Nun ergab sich aber, daß sich Aposcopolamin in Desoxyscopolamin überführen läßt, daß aber dabei nur eine einzige Racemform entsteht, die von den durch partielle Synthese erhaltenen isomeren Racemformen verschieden ist. Da die Verschiedenheit der 3 Ester nur auf die basische Komponente zurückzuführen ist, kann die basische Alkoholkomponente im Desoxyscopolamin und somit auch im Scopolamin nicht mit dem Scopolin identisch sein. Da die KINGSche Auffassung für die basische Komponente die Konst. des Scopolins voraussetzt, ist die Annahme der partiellen Racemie hinfällig. Aus der Existenz nur eines Racemates des Desoxyscopolamins ist auf das Vorhandensein nur eines as. C-Atoms im Desoxyscopolamin u. Scopolamin zu schließen, das nur dem Tropasäurerest angehören kann. Der basische Anteil des Scopolamins muß also s. Konst. besitzen. Da demgegenüber für das Scopolin die Ggw. eines as. C-Atoms nachgewiesen ist, muß dieses während der Verseifung entstehen, d. h. es muß Umlagerung der Struktur des basischen Teils des Scopolamins bei der Rk. stattfinden. Danach ist die frühere Annahme für die Haftstelle des ätherartigen O im Scopolin in 2,7-Stellung (HESZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1947; C. 1920. I. 31) unzutreffend, vielmehr Übergreifen der Brücke nach C-Atom 5 anzunehmen u. für die s. Anordnung der basischen Komponente im Scopolamin die isomere Brückenordnung von C-Atom 1 nach 2 u. der veresterbaren OH-Gruppe in 5-Stellung. Eine Bestätigung dieser Auffassung ergab die Verseifung (mit Baryt in sd. W.) von Desoxyscopolamin und den beiden enantiostereomeren Formen des Desoxytropyloscopoleins; die 3 verschiedenen Isomeren, Desoxyscopolamin und die beiden Racemate des Desoxytropyloscopoleins, lieferten dabei identische Prodd.: *Scopolin* und *Desoxytropasäure*. Danach ergeben sich die Formeln I.—V. als Konst. für Scopolamin, Scopolin und Deriv. Im Scopolamin ist die O-Brücke als Äthylenoxydform verhältnismäßig

veränderlich, im Scopolin als Hydrofuranring sehr beständig. Von einer Umbenennung des Scopolins wird abgesehen, da der Name eingebürgert ist und die Isolierung der dem Scopolamin zugrunde liegenden Base bisher nicht möglich war. Auf Grund der neuen Formeln erklärt sich die Unspaltbarkeit von Aposcopolamin, weil kein wirksames  $\alpha$ -C-Atom vorhanden, ebenso von natürlichem l-Scopolamin, weil ein zweites wirksames  $\alpha$ -C-Atom fehlt, ebenso die Spaltbarkeit von Benzoylscopolin und die vollkommen gleichen Drehwerte, sowie FF. (auch für die Salze) von l- u. d-Scopolamin als echten Spiegelbildisomeren. Damit wird die von PYMAN u. REYNOLDS (Journ. Chem. Soc. London 93. 2077; C. 1909. I. 555) als möglich angenommene Beziehung zwischen Tropin, Scopolin und Teloidin bestätigt. Für Teloidin könnte man die Formel VII. annehmen und die für Teloidin von PYMAN und REYNOLDS aufgestellte VIII. für das bei der B. von Scopolin aus Scopolamin entstehende Zwischenprod., da eine eis-Stellung der Hydroxyle leichte Neigung zur O-Brücken-B. haben muß. Durch Einw. von HBr auf Scopolin (vgl. GADAMER und HAMMER, Arch. der Pharm. 259. 110; C. 1921. III. 1029) sind wegen Aufspaltungsrrk. des Oxydringes Entscheidungen über die Konst. nicht möglich.

Nach Festlegung der Konst. von Scopolamin u. Scopolin ergibt sich für den HOFMANNschen Abbau des Scopolins (vgl. HESS, Ztschr. f. angew. Ch. 34. 393; C. 1920. I. 31. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1958; C. 1921. III. 790. GADAMER u. HAMMER, l. c.) unter der Voraussetzung, daß keine strukturellen Umlagerungen eintreten, was wegen der Beständigkeit des Hydrofuranringes nicht wahrscheinlich ist, das folgende: Das unmittelbar beim Abbau entstehende Gemisch enthält eine kristallisierte Base der Konst. IX. oder X., als  $\alpha$ -Desmethylscopolin bezeichnet, das durch Hydrierung das kristallisierte  $\alpha$ -Dihydrodesmethylscopolin liefert. Neben  $\alpha$ -Desmethylscopolin entsteht das ölige Gemisch von 2 anderen isomeren Basen, denen eine der Formeln IX. oder X., bzw. deren enantiostromeren Formen gleichfalls zukommen muß. Bei der Hydrierung gibt das Gemisch eine kristallisierte Base, als  $\beta$ -Dihydrodesmethylscopolin bezeichnet, sowie eine ölige,  $\gamma$ -Dihydrodesmethylscopolin benannt. Dabei gelang die Isolierung einer weiteren bei der Hydrierung nicht angegriffenen kristallisierten Base von Ketoncharakter, wahrscheinlich von der Konst. XI., als Desmethylscopolin bezeichnet.  $\alpha$ -Dihydrodesmethylscopolin gibt, dem wiederholten Abbau der erschöpfenden Methylierung unterworfen, das o-Methyliso- $\alpha$ -dihydrodesmethylscopolin, dem mit Vorbehalt Konst. XII. gemäß Bildungsweise a) zugeschrieben wird. Durch weiteren HOFMANNschen Abbau wird dieses nicht verändert. Der Verlauf der Rk. gemäß b) unter B. von XIII. ist wegen des folgenden auszuschließen.  $\alpha$ -Dihydrodesmethylscopolin liefert beim Ersatz der OH-Gruppe gegen Cl u. Einw. von Na-Methylat den Methyläther (XIV.), die  $\beta$ -Dihydroverb. entsprechend den Methyläther (XV.). Beide spalten sich beim HOFMANNschen Abbau glatt in  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  u. je eine ungesätt. Verb. der Zus.  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_1$ . Danach kommt eine direkte Methylierung der OH-Gruppe im  $\alpha$ -Dihydrodesmethylscopolin beim HOFMANNschen Abbau nicht in Frage, da sonst der Methyläther mit dem über das Chlorid erhaltenen identisch sein müßte, andererseits auch nicht Rk. b unter B. von XIII., da diese Verb. analog XV. beim HOFMANNschen Abbau eine Eliminierung der Aminogruppe erfahren müßte. Das verschiedenartige Verb. von XIV. und XV. gegenüber XII. bei der Dest. der Ammoniumbasen wird darauf zurückgeführt, daß der Äthylenoxydring in  $\Delta^2$ -Stellung einen anderen Spannungszustand für das Siebenringssystem zur Folge hat als die Hydrofuranringbrücken.  $\alpha$ -Dihydrodesmethylscopolin gibt bei Red. mit HJ und P ein gesätt. O-freies Amin, das um 2 H ärmer war, als N-Dimethylsuberylamin, es muß durch B. einer Brückenbindung entstanden sein. Bei der Hydrierung der Prodd. des HOFMANNschen Abbaus des Scopolins erfolgt entgegen früheren Annahmen nur Aufhebung einer Doppelbindung. Das früher für einheitlich gehaltene Tetrahydrodesmethyl-

scopolin enthält zum Teil  $\alpha$ -Dihydrodesmethyloscopin und war keine einheitliche Verb., ebenso nicht das  $\beta$ -Pseudodesmethyloscopin. Das Pikrat von Tetrahydro- $\beta$ -pseudodesmethyloscopin war mit keiner der jetzt rein erhaltenen Basen zu identifizieren. Die anomalen Pseudodesmethylobasen müssen als durch sekundäre Umlagerung veränderte Prodd. betrachtet werden. Die früher und neuerdings erhaltenen Verbb. sind tabellarisch zusammengestellt.



Rk. zwischen Scopolin u. Bromtropasäurebromid erst über  $130^\circ$ , ergab in Xylol nur Scopolinhydrobromid unter Verharzung des Bromids. Acetyltropasäurebromid bei  $130^\circ$  nur *Acetylscopolinbromhydrat*, F. 218–219°. — *Desoxytropasäure* ( $\alpha$ -Phenylpropionsäure) aus Atropasäure in Eg. mit Platinmohr u. H. Es werden mehr wie 2 H-Atome verbraucht. Kp. 260–262°. Geringer dickfl. Rückstand. Reinigung über das Ca-Salz. — *Bromid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OBr}$ , gelbliches, stechend riechendes Öl, Kp. 106–107°. Langsame Rk. mit k. W. Darst. mittels *Thionylbromid*, aus sd. Thio-

nylchlorid beim Sättigen mit trockenem HBr.  $Kp_{18}$  30–33°,  $Kp_{63}$  65–68°. — Einw. von Desoxytropasäurebromid auf Scopolinbromhydrat in Xylol bei 140° liefert die *Bromhydrate* von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Desoxytropylscopolein. Sirup, aus A. mit PAe. krystallinisches Pulver. Beide Salze sl. in W., ll. in h. A., wl. in k., swl. in Bzl. Trennung (etwa gleiche Mengen) durch Auslese der Krystalle aus A. oder langsames Erkalten der h. alkoh. Lsg. und Animpfen mit einer der beiden Formen. —  $\alpha$ -*Bromhydrat*,  $C_{17}H_{21}O_3NBr$ , aus A. Nadelchen, F. 205°. —  $\beta$ -*Bromhydrat*,  $C_{17}H_{21}O_3NBr$ , aus A. Blättchen, aus A. + PAe. federartig. F. 176–177°. —  $\alpha$ -Desoxytropylscopolein,  $C_{17}H_{21}NO_3$ , aus dem Bromhydrat mit  $NaHCO_3$  und Ausäthern. Aus Ä. Rhomboeder, F. 66–67°, in W. unl., sl. in A., swl. in PAe. Sehr beständig gegen  $KMnO_4$  in  $H_2SO_4$ , wie auch die  $\beta$ -Form. —  $\beta$ -Desoxytropylscopolein,  $C_{17}H_{21}NO_3$ , Darst. analog. In Ä. und PAe. leichter l. als die  $\alpha$ -Form, sonst von gleicher Löslichkeit. Aus PAe. Prismen, F. 63–64°. — *Pikrat* der  $\alpha$ -Form,  $C_{22}H_{24}O_{10}N_4$ , auch in h. A. und W. wl. Aus wss. Aceton Blättchen, F. 172°. — *Pikrat* der  $\beta$ -Form, aus W. Würfel, F. 130°. —  $\alpha$ -*Jodmethylat*,  $C_{18}H_{24}O_2NJ$ , aus A. Stäbchen, F. 195°. —  $\beta$ -*Jodmethylat*, feine Blättchen aus A., F. 183°. —  $\alpha$ -*Pt-Salz*,  $(C_{17}H_{21}NO_3)_2H_2PtCl_6$ , aus W. + Aceton gelbe Warzen, Zers. bei 155–157°. —  $\beta$ -*Pt-Salz*,  $(C_{17}H_{21}NO_3)_2H_2PtCl_6$ , F. 215° (Zers.). — Goldsalz, ölig. — *Desoxyscopolamin*,  $C_{17}H_{21}NO_3$ , aus Apocopolamin in Eg. mit Platinmohr u.  $H_2$ . Filtrierte Lsg. mit W. u.  $NaHCO_3$  versetzt, ausgeäthert. Rückstand mit w. PAe. gereinigt. Aus Ä. beim Verdunsten feine Nadelchen, F. 69°; unl. in W., ll. in A., Ä. u. w. PAe. Entfärbt  $KMnO_4$  in  $H_2SO_4$  sofort. — *Bromhydrat*,  $C_{17}H_{21}O_3NBr$ , beim Verdunsten der Lsg. in 45°/ig. HBr. Aus A. mit Ä. meist quadratische Krystalle, F. 182–183°. — *Pikrat*,  $C_{22}H_{24}O_{10}N_4$ , aus Aceton + W. dünne Blättchen, F. 209–210°, auch in h. W. u. A. wl. — *Jodmethylat*,  $C_{18}H_{24}O_2NJ$ , Blättchen, F. 219° (Zers.). — *Pt-Salz*,  $(C_{17}H_{21}NO_3)_2H_2PtCl_6$ , aus W. + Aceton gelbe Warzen, F. 220°, swl. auch in h. W. und A. — *Hofmannscher Abbau des Scopolins*. Jodmethylat (beste Darst. mit überschüssigem  $CH_3J$  in A. in einer Druckflasche) wurde in W. bei 0° mit frischgefälltem  $AgO$  digeriert, Lsg. eingedunstet im Vakuum dest. Prod. mit starker  $NaOH$  versetzt, dann ausgeäthert. Öl,  $Kp_{16}$  124–132°, besteht aus einem Gemisch von 4 Isomeren der Zus.  $C_9H_{16}NO_2$ ,  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Desmethylscopolin mit Desmethylscopolinon neben etwas Scopolin. Nur  $\alpha$ -Desmethylscopolin, F. 68–69°, identisch mit der früher als  $\alpha$ -Pseudodesmethylscopolin beschriebenen Verb. (auch Übereinstimmung in den Derivv.), ließ sich vollkommen durch Abkühlen abtrennen (die Base, F. 44 bis 45° von GADAMER u. HAMMER [Arch. der Pharm. 259. 121; C. 1921. III. 1029] aus l-Scopolin ist als l-Komponente der Racemverb. zu betrachten), die übrigen nur in Form ihrer Dihydroderivv.  $\beta$ -Dimethylscopolin ist nur bei etwa –15° fest, die anderen Verb. krystallisierten nicht. Hydrierung des Basengemisches mit Pt u.  $H_2$ , dabei stets weniger H-Verbrauch, als für eine Lückenbindung berechnet. — *Dihydro- $\alpha$ -desmethylscopolin*,  $C_9H_{17}O_2N$ , krystallisiert aus dem Destillat  $Kp_{18}$  120–126°, bei der Hydrierung. Aus PAe., F. 53°, glänzende Nadelchen. — *Pikrat*, F. 183°, aus A. (kein anderes aus reiner Base). *Jodmethylat*, F. 209–210°. — *Benzoylsterchlorhydrat*,  $C_{16}H_{22}O_2NCl$ , mit Benzoylchlorid und Pyridin beim Erwärmen. Nach dem Eindunsten Rückstand aus A. mit Ä. fällt, aus A., F. 219° (etwas Krystallalkohol entweicht bei 78°). — *O-Methyliso- $\alpha$ -dihydrodesmethylscopolin* (XII.), durch Digerieren des Jodmethylats der  $\alpha$ -Dihydrobase mit  $Ag_2O$  bei 0° und Dest. der quaternären Ammoniumbase nach dem Eindunsten im Vakuum.  $Kp_{18}$  116–120°. Daneben geringe Mengen eines stark riechenden flüchtigen N-freien Prod. — *Pikrat*,  $C_{16}H_{22}O_2N_4$ , Rhomben aus alkoh. Lsg., F. 185°. — *Jodmethylat*,  $C_{11}H_{21}O_2NJ$ , Spieße aus A., zu Warzen vereinigt, F. 240–241°. —  $\alpha$ -*Dihydrodesmethylscopolinchlorid*,  $C_9H_{16}NOCl$ , aus  $\alpha$ -Dihydrodesmethylscopolin unter Eiskühlung beim Zutropfen von Thionylchlorid, dann Erwärmen auf 60–70°. Im Vakuum eingedunstet, starke

NaOH zugegeben und ausgeäthert. Kp.<sub>13</sub> 115—118°, aus w. PAe., F. 45°. — *Pikrat*, F. 228° (Zers.). —  $\alpha$ -*Dihydrodesmethyloscopolinmethyläther*, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>, bei 7-stdg. Erhitzen des Chlorids mit Na-Methylat auf 210—220°. Kp.<sub>14</sub> 110—115°. — *Jodmethylat*, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>J, F. 174—175°, aus A. Gibt mit Ag<sub>2</sub>O in W. u. Dest. der quaternären Ammoniumbase im Vakuum (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N u. *N-freies Prod.*, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>, leicht bewegliche, angenehm blumig riechende Fl., Kp.<sub>13</sub> 70—71°, entfärbt KMnO<sub>4</sub> sofort. — Die Trennung des durch HOFMANNschen Abbau von Scopolin nach der Hydrierung erhaltenen öligen Basengemisches erfolgt nach Abtrennung der  $\alpha$ -Verb. über die Pikrate durch fraktionierte Krystallisation und Auslesen (vgl. Abbildung der Krystallformen im Original). —  $\beta$ -*Dihydrodesmethyloscopolin*, *Pikrat*, würfelförmige Krystalle, F. 153°, ll. in h. A. — Daraus *freie Base*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>, mit verd. HCl, Alkalisieren u. Ausäthern. Aus PAe. feine, glänzende Nadelchen, F. 78°. — *Jodmethylat*, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>NJ, rechteckige Blättchen, F. 249°. — *Chlorid*, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>ONCl, mit Thionylchlorid in Ä. Kp.<sub>13</sub> 122—125°, F. 33—39° aus PAe. — *Methyläther*, daraus mit 20%ig. Na-Methylatlg. in CH<sub>3</sub>OH bei 7-stdg. Erhitzen im Rohr auf 210—220°. Kp.<sub>13</sub> 110—120°, noch etwas verunreinigt. — *Jodmethylat*, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>NJ, aus A. glänzende Blättchen, F. 225,5°. Gab beim HOFMANNschen Abbau (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N und ein N-freies Öl, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>15</sub> annähernd 80°.

$\gamma$ -*Dihydrodesmethyloscopolin*, *Pikrat*, C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus wss. A. spießige Krystalle, F. 194°, in A. und W. wl. Daraus *freie Base*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>13</sub> 120—123°. — *Jodmethylat*, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>NJ, F. 171° aus A. — *Desmethyloscopolinon*, *Pikrat*, rhombische Plättchen, F. 163° aus A. Daraus *freie Base*, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>13</sub> 117—119°, glänzende zugespitzte Prismen aus PAe, F. 42°. — *Jodmethylat*, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>NJ, zu Drusen vereinigte Nadelchen, F. 233—234°. — Die Base gibt mit Semicarbazid + HCl in A. ein *Semicarbazon* des *Formaldehyds*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O, F. 257°, in W. unl., wahrscheinlich eine polymere Form. — Keine Rk. mit NH<sub>2</sub>OH oder Hydrazinhydrat. Die Base scheint daher ein Enol zu sein, wofür die B. eines *Benzoylderiv.*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>2</sub>Cl, mit Benzoylchlorid und Pyridin spricht. Prismen, aus 50%ig. A.-Ä., F. 219°. Mit k. verd. Alkali Zers. in Desmethyloscopolinon und Benzoesäure. — *Pikrat*, F. 213—214°. — Während  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dihydrodesmethyloscopolin gegen Na-Methylat bei ca. 200° beständig sind, zeigt das bei der Pikrattrennung erhaltene Basengemisch nach der Einw. von Na-Methylat einen beträchtlichen Methoxylgehalt, was durch Anlagerung von Na-Methylat an eine O-Brücke erklärt wird. — *Base*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N, beim Erhitzen von  $\alpha$ -Dihydrobase mit rotem P und HJ 10 Stdn. im Rohr auf 145—165°, Prod. mit Zinkstaub und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. gekocht. Nach Zusatz von NaOH stark narotisch riechendes Öl mit Dampf abgetrieben. Kp.<sub>17</sub> 59°, Kp.<sub>756</sub> 170—172°, über Na dest. Beständig gegen KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Gelegentlich wurde die B. eines KW-stoffes und von (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH beobachtet. Red. eines Gemisches von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Base verläuft ähnlich. — *Pikrat*, C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Nadeln, F. 157—158°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1979—2025. 8/7. [19.4.] Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.) BENARY.

**Sergius Morgulis**, unter Mitarbeit von E. W. Fuller, *Eine hydrolytische Studie über Chitin*. Die vom Vf. erhaltenen Ergebnisse sprechen nicht für die Annahme, daß Chitin ein polymerisiertes Acetylglucosamin sei. Der N ist nur teilweise in Form der NH<sub>2</sub>-Gruppe des durch verd. Säuren leicht abspaltbaren Glucosamins vorhanden, zum Teil in Form einer beständigen Verb., aus der er erst durch Behandlung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> frei wird; in der zweiten Form ist etwa  $\frac{1}{2}$  des N enthalten. Die bei der Hydrolyse erhaltene flüchtige Säure ist wahrscheinlich ein Gemenge niedrigerer Fettsäuren; ihre B. geht mit Zers. des Glucosamoleküls einher. Die höchste Ausbeute an dieser betrug etwa 81% vom Gewichte des Chitins. (Amer. Journ. Physiol. 43. 328—42. 1/5. [17/3.] 1917. Woods Hole, U. S. Fisheries Biol. Station. CREIGHTON Univ.) SPIEGEL.

B. Bleyer und R. Seidl, *Ultramikroskopische Untersuchungen an Casein*. Es

sollten vergleichende Unterss. angestellt werden zwischen Verbb. des Caseins mit Ca und den entsprechenden Paracaseinverbb. einerseits u. den bei Gleichgewichtsverss. erhaltenen Acidcaseinen von Säure- und Paracasein. Die Unterss. wurden mit einem ZEISSschen Kardioid-Ultramikroskop vorgenommen. Untersucht wurden zunächst die in W. I. Ca-Caseinate u. -Paracaseinate mit je 2,5, 1,5 u. 0,6% CaO. Bei den 3 Caseinaten nahm die Lebhaftigkeit der BROWNSchen Bewegung der Teilchen mit dem Gehalte an CaO merklich ab; bei den Paracaseinaten war die Schnelligkeit der BROWNSchen Bewegung fast doppelt so groß wie bei den Caseinaten; außerdem waren die einzelnen Teilchen der Paracaseinverbb. stets kleiner als die der entsprechenden Caseinlsg. Es zeigt sich aus den Beobachtungen, daß die Viscosität der Paracaseinlsgg. geringer und damit ihre Leitfähigkeit größer ist als die der entsprechenden Caseinlsgg., wie bereits LAQUEUR und SACKUR festgestellt haben; ferner wird dadurch die Ansicht von VAN SLYKE gestützt, daß das Mol.-Gew. des Caseins doppelt so groß ist wie das des Paracaseins. — Zur Unters. der Acidcaseine diente jeweils eine Zubereitung, die durch 3-stdg. Schütteln von je 1 g Casein oder Paracasein mit je 100 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Milchsäure oder Essigsäure und Filtration gewonnen worden war. Im allgemeinen waren hier die einzelnen leuchtenden Teilchen durchweg sehr viel größer als die der Casein-Ca-Lsgg.; die Teilchen der Acidparacaseine waren, wie bei den Erdalkalizubereitungen, in lebhafterer Bewegung begriffen und bedeutend kleiner als die der entsprechenden Säurecaseinverbb. Die lebhafteste Bewegung zeigte sich bei HCl und Milchsäure; die kleinsten Teilchen enthielt die Caseinschwefelsäure, die nach 24 Std. infolge völliger Koagulation keine Bewegung mehr erkennen ließen. — Im allgemeinen ergab sich, daß sich Casein und Paracasein den Alkalien und Erdalkalien gegenüber wesentlich anders verhalten als zu verd. Säuren, was als weiterer Beweis dafür anzusehen ist, daß es sich bei den Acidcaseinen nicht um eigentliche Verbb., sondern um Adsorptionerscheinungen handelt. (Kolloid-Ztschr. 30. 117—18. Febr. 1922. [11/11. 1921]. München.)

RÜHLE.

## E. Biochemie.

### I. Pflanzenchemie.

A. J. Jones, *Der Arsengehalt einiger mariner Algen*. Sämtliche vom Vf. untersuchten marinen Algen waren arsenhaltig. Der Arsengehalt betrug, auf As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berechnet, je nach den einzelnen Arten 7—125 Teile pro 1000000; Isländisches Moos enthielt 5—10, Agar-Agar 0,0, höchstens 1,0 Teil pro 1000000. Die Analyse-methode war die von MARSH-BERZELIUS. (Pharmaceutical Journ. 109. 86—87. 29/7. Liverpool, Lab. von EVANS SONS LESCHER und WEBB.)

LANGER.

J. J. Lijnst Zwikker, *Beitrag zur Kenntnis der Stärke*. Es ist der kolloidale Zustand der Bestandteile der Körner von 4 sorgfältig hergestellten Stärkearten (Kartoffel, Canna, Tulpe, Roggen) mit folgenden Ergebnissen untersucht worden: Für die verschiedenen untersuchten Stärkearten war der Dispersitätsgrad der Amylose verschieden; diese Unterschiede zeigten sich bei der Ultrafiltration in der Kälte hergestellter Auszüge aus mechanisch zerstörten Stärkekörnern. In der Wärme hergestellte Lsgg. zeigten bei der Ultrafiltration keine Amylose. Roggenstärke enthielt wenigstens 10% hochdispenser Amylose. Der kolloidale Zustand des Amylopektins ist verschieden; die Amylophosphorsäure erlangt ihre amylopektinartige Eigenschaft durch die Art der Kationen, die zugegen sind und die große Einw. auf die Adsorptionsfähigkeit der Stärke haben; dies konnte gezeigt werden am Tannin, Baryt und an Anilinfarben. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 605—15. 15/11. [21/9.] 1921. Amsterdam, Univ.)

RÜHLE.

J. A. Goodson, *Dakamballistärke*. Sie wird von den Indianern Britisch-

Guianas aus der Frucht des Baumes *Aldina insignis* hergestellt u. bei Dysenterie als Medizin in Form eines mit Milch oder W. durch Kochen hergestellten Schleimes genommen. Die gelbbraune Stärke zeigt u. Mk. Körner von 11–42  $\mu$  Durchmesser, von ovaler Form u. mit deutlich konzentrischen Ringen. Die Zas. war (%): W. 19,57, Fett 0,04, Protein, N  $\times$  6,25 1,25, Rohfaser 0,10, in A. u. in W. 1. Stoffe Spur, Asche 0,21, Stärke aus dem Unterschiede 78,83, nach DAVIS und DAISH (J. of Agric. Science 6. 152. [1914]) unmittelbar 76,1. (Analyst 47. 205–6. Mai. Wellcome Chemical Research Laboratories Snow Hill, E. C. 1.) RÜHLE.

T. Hedley Barry, *Öle der Gattung Aleurites*. Zur Gattung *Aleurites* der Familie der Euphorbiaceen gehören fünf wichtige Öllieferanten: *A. Fordii*, die Stammpflanze des chinesischen Holzöles, *A. montana*, welche ein dem Holzöl ähnliches Öl liefert, welches als Cantonöl gehandelt wird, *A. cordata*, welche ein nicht polymerisierendes trocknendes Öl enthält, *A. moluccana* und *A. triloba*, die Stammpflanzen des Candenutöls oder Lumbangöls und *A. trisperma*, welche in Amerika ein wichtiges Ausgangsmaterial für Anstrichöle abgibt. Botanische Beschreibungen der Stammpflanzen und Angaben über die Eigenschaften und Verwendbarkeit der Öle. (Chem. Age 7. 166–67. 5/8.) GRIMME.

## 2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

E. Schell, *Krankheiten des französischen Kastanienbaumes, insbesondere Tintenkrankheit*. Vf. bespricht die Organismen, die Holz, Blätter, Früchte usw. der Edelkastanie schädigen, und behandelt besonders Wesen, Ursache und Maßregeln zur Vermeidung der die Bäume zum Eingehen bringenden sog. „Tintenkrankheit“, die daher ihren Namen hat, daß das untere Ende des Stammes und die Wurzeln dabei eine dunkle, meist schwärzlich violette Färbung annehmen, und die wahrscheinlich durch *Mycelophagus castanea*, Mangin hervorgerufen wird. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 17. 353–59. Juli.) LAUFFMANN.

W. Moeller, *Die Hormontheorie der Gerbstoffentstehung*. Vf. kommt auf Grund von theoretischen Betrachtungen mit Bezug auf die Gerbstoffentstehung zu dem Ergebnis, daß die in den Pflanzen enthaltenen Polyphenole als pflanzliche Hormone und die aus ihnen infolge ihrer Betätigung als solche durch Autooxydation entstehenden Körper als die nach der Peptisationstheorie wesentlichen Bestandteile der gerbenden Systeme zu betrachten sind, so daß man in diesem Sinne von einer Hormontheorie der Gerbstoffentstehung sprechen kann, indem die Endprodd. der Hormonbetätigung die gerbenden Systeme sind. Vf. behandelt näher die Prodd. der Hormonbetätigung, die Überführung der Hormonprodd. in gerbende Systeme, die Beziehungen der Hormone zu den qualitativen und quantitativen Gerbstoffbestimmungsverf. und die besonderen Eigenschaften der verschiedenen Arten der Hormone. (Ztschr. f. Leder- u. Gerbereichem. 1. 64–67. Nov. 73–80. Dez. 1921. 107–114. Jan. 143–45. Febr. 171–83. März-April 1922.) LAUFFMANN.

Ernst Philipp, *Die desinfizierende Einwirkung von Ätherdämpfen auf Eitererreger*. Verss. ergaben, daß nicht nur die einzelnen Bakterienarten ganz verschieden widerstandsfähig gegen die Einw. der Ätherdämpfe sind, sondern daß auch die einzelnen Stämme innerhalb der einzelnen Arten ein verschiedenes Bild bieten. (Münch. med. Wchschr. 69. 1112–13. 28/7. Berlin, Reichsgesundheitsamt; Univ.-Frauenklin.) FRANK.

G. Wolff, *Zur Morphologie und Physiologie der Hefezellen*. Ein allgemein verständlich gehaltener kurzer Überblick. (Brennereiztg. 39. 11. 10/1.) RAMMSTEDT.

Gg. Wolff, *Die Gärungstheorie bis zur Entdeckung der Zymase*. Ein instruktiver historischer Überblick über die Gärungstheorie von LAVOISIERS u. GAY-LUSSACS Feststellung und Formulierung an, daß bei der Gärung zuckerhaltiger Lsgg. A., CO<sub>2</sub>, und Essigsäure entstehen und Zucker verschwindet, bis zur Isolierung der



Zymase durch EDUARD und HANS BUCHNER. (Brennereiztg. 39. 23. 24/1. 30. 31/1.) RAMMSTEDT.

F. Hayduck und H. Haehn, *Das Problem der Zymasebildung in der Hefe*. I. Mitteilung. (Wehschr. f. Brauerei 39. 97—100. 29/4. 105—7. 6/5. 110—13. 13/5. 118—19. 20/5. 122—23. 27/5. 128—30. 3/6. — C. 1922. III. 171.) RAMMSTEDT.

G. Wolff, *Produkte der Hefegärung*. (Brennereiztg. 39. 13—14. 17/1. — C. 1922. I. 877.) RAMMSTEDT.

Friedrich Boas, *Untersuchungen über die Mitwirkung der Lipide beim Stoffaustausch der pflanzlichen Zelle*. II. Mitteilung. (Vgl. Biochem. Ztschr. 117. 166; C. 1922. I. 413. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 40. 32; C. 1922. III. 64.) Es wird über die Wrkg. des *Solanins* und der *Gallensäuren* bezw. ihrer Salze und des Äthylmethans berichtet. Durch *Solanin* konnte Vf. einheitliche Resultate nicht erhalten, da es sowohl als Saponin als auch als glykosidische Base wirken kann; es übt sowohl starke Förderung wie starke Hemmung auf die Gärung aus, wobei allerdings der jeweilige Zustand der Hefe störend wirken kann. — Gallensaure Salze wirken sowohl lipoid- als auch eiweißlösend, in geringer Konz. stark gärungsfördernd, in starker jedoch gärungshemmend u. zelltötend. Im allgemeinen stehen sie in ihrer Wrkg. auf die Hefezelle den Saponinen sehr nahe. Besonders scharf kommt diese Eigenschaft zur Geltung in Kombination mit Neutralsalzen, wo eine fast vernichtende Wrkg. auf die Hefezelle eintritt. Hiernach ist anzunehmen, daß die Wrkg. der Gallensalze vorzüglich auf einer Änderung der Lipokolloide der Zelle und weniger auf einer Beeinflussung der Eiweißkolloide beruht. Es wurden mit folgenden Salzen Verss. angestellt: Natrium choleinicum Merck, Natrium glycocholicum Merck, Natrium taurocholicum Merck, Natrium cholicum, aus krystallisierter Cholsäure Merck hergestellt. 0,25% Gallensalze fördern die Gärung stark, 0,5% bedingen schon eine erkennbar weniger gute Wrkg., 1% vernichtet fast schon die Gärung.

Aus den Verss. der vorliegenden Arbeit und denen der oben zitierten Mitteilungen geht hervor, daß die lipoidverändernden Saponinsubstanzen ebenso wie die gallensauren Salze durch Erhöhung der Permeabilität die Gärung durch Hefe zum Teil sehr beträchtlich fördern. Dabei können diese Gärungsaktivatoren schon wegen ihrer ziemlich hohen Capillaraktivität natürlich ins Innere der Zelle eindringen. Ihre sonstige Wrkg. auf die Zelle scheint aber gering zu sein, da nur die besonders hochwirksamen Saponinsubstanzen wie *Digitonin*, *Smilacin*, *Cyclamin* die Zelle bedeutend schädigen, ebenso die gallensauren Salze, wenn sie in nennenswerter Konz. auf die Hefe wirken. Der Hauptangriffspunkt dieser Lipoidauflöckerer bleibt nach wie vor der Lipoidgehalt der Zelle. Die Wrkg. der Saponinsubstanzen und der gallensauren Salze verlief bei allen Verss. im allgemeinen sehr gleichmäßig. Dadurch erscheinen diese beiden Körperklassen in ihrer Wrkg. zusammengehörig und unterscheiden sich scharf von vielen anderen die Zelltätigkeit beeinflussenden Stoffen. — Zum Vergleich mit anderen auf Lipide wirkenden Verbb. stellte Vf. Verss. mit Äthylurethan, teils für sich, teils in Verb. mit Neutralsalzen an u. fand, daß bei längerer Versuchsdauer alle Urethanzkonz. gärungshemmend wirkten, wenn auch teilweise nur in geringem Maße. In Verb. mit Neutralsalzen macht sich im Gegensatz zur Saponinwrkg. eine deutliche, wenn auch schwache Hemmung der Urethanwrkg. geltend. Es scheint sich hier der bekannte Antagonismus zwischen Salzen und Narcoticis bemerkbar zu machen. *Chinin* in bestimmten Konz. fördert die Gärung deutlich. Chinin und Neutralsalze wie NaCl kombinieren ihre gärungsfördernde Wrkg. Ähnlich wie Chinin verhält sich *Cocainchlorhydrat*. (Biochem. Ztschr. 129. 144—52. 19/4. Weihenstephan, Landwirtschaftl. Hochschule.) RAM.

Ulrich Weber, *Beitrag zur Kenntnis der esterbildenden Hefen*. Mit 4 Hefen und 2 Organismen aus der Gruppe der Fungi imperfecti wurden Verss. über die

Bedingungen angestellt, unter denen die B. wohlriechender Ester stattfindet: *Willia Saturnus* KLÖCKER, *Willia Odessa* n. sp., *Willia Schneggii* n. sp., *Pichia suaveolens* KLÖCKER, *Oidium suaveolens* KRZEMECKI, *Sachsia suaveolens* LINDNER. Die verwendeten Kohlenhydrate, sowie Glycerin und Mannit, wurden den Lsgg. vor dem Sterilisieren zugesetzt, einwertige Alkohole, Säuren und Aminosäuren erst hinterher, unmittelbar vor der Impfung. Die Verss. wurden bei 25° vorgenommen. — Bei den obigen Organismen tritt der für n. Fälle typische Estergeruch nicht unter allen Umständen auf. Es gibt Fälle, wo trotz reichlichster Entw. B. von Ester nicht stattfindet, wie beim Wachstum in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre. Auch findet in reinem Hefewasser Wachstum statt, das zur Hautbildung führt, ohne daß wahrnehmbarer Estergeruch auftritt. Ester treten nur dann auf, wenn gleichzeitig eine Vergärung von Kohlenhydraten die zur Zerlegung des Eiweißes nötige Energie liefert oder ein anderer Vorgang, der Energie frei werden läßt, die Rolle der Zuckergärung übernimmt. Durch Zusatz verschiedener Alkohole kann eine qualitative Veränderung des Estergeruches erzielt werden. Verwendung verschiedener N-haltiger Nährmedien hat nur dann eine Änderung des Geruches zur Folge, wenn dadurch gleichzeitig andere Aminosäuren geboten werden. Nach Zusatz von Leucin tritt deutlicher Geruch nach Amylster auf. Der Estergeruch läßt sich also sowohl qualitativ wie quantitativ beeinflussen. (Biochem. Ztschr. 129. 208—16. 19/4. Weihenstephan, Landwirtschaftl. Hochschule.)

RAMMSTEDT.

A. E. Sandelin, *Über die Einwirkung einiger aus Butter isolierten Hefearten auf die Bestandteile der Milch.* In Ergänzung seiner früheren Arbeit (Annales Academiae Scientiarum Fennicae Serie A. 12. Nr. 6) hat Vf. die Einw. dieser Hefearten auch auf Casein und Milchzucker untersucht. Alle daraufhin geprüften Hefestämme waren Torulaarten im Sinne HANSENS mit Ausnahme eines Stammes, der eine *Mycoderma*art war. Wegen der Beschreibung dieser Hefestämme wird auf die frühere Arbeit (l. c.) verwiesen. Auf Grund ihrer Fähigkeit, die verschiedenen Bestandteile der Milch beim Wachstum mit und ohne *Streptococcus lactis* anzugreifen, kann man die untersuchten Hefestämme einteilen in 1. Inaktive Stämme (c, d, f, g, i), die die Milchbestandteile nur ganz wenig angreifen. — 2. Fettspalter. Stämme (a, e, j, k), die, mit *Streptococcus lactis* wachsend, das Fett spalten, die andern Bestandteile nur wenig angreifen. — 3. Fettspalter und Zuckerzersetzer. Stämme (l und m), die für sich und mit *Streptococcus lactis* wachsend das Fett zersetzen und wenn sie allein wachsen auch den Zucker; Casein wird kaum angegriffen. — 4. Zuckervergärer und Peptonisierer. Stamm (h), der Milchzucker unter Entw. von CO<sub>2</sub> vergärt und mit und ohne *Streptococcus lactis* 1. N-haltige Stoffe bildet. — 5. Zuckerzersetzer und Peptonisierer. Stamm (b), der Zucker ohne und mit *Streptococcus lactis* zers. und im ersten Falle auch 1. N-haltige Stoffe bildet. — 6. Peptonisierer und Zuckerzersetzer. Stamm (n), der ohne und mit *Streptococcus lactis* 1. N-haltige Stoffe bildet; im letzten Falle wird auch Milchzucker zers. — Auf Grund der Wachstumsart der Hefen kann man keine Rückschlüsse auf ihre physiologischen Eigenschaften ziehen; keiner der untersuchten Stämme greift gleichzeitig Fett, Zucker und Casein an. (Annales Academiae Scientiarum Fennicae, Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia, Serie A. 19. Nr. 3. 10 Seiten 3/7. 1922. [Okt. 1918]. Helsinki, Lab. d. Butterexportgenossensch. Valio m. b. H. Sep. v. Vf.)

RÜHLE.

H. A. Gins, *Mikroskopische Befunde bei experimenteller Maul- und Klauen-seuche.* Zu Verss. ist besonders das Meerschweinchen geeignet. Man findet in den erkrankten Gewebepartien Veränderungen an den Kernen der Epithelzellen und der Zellen des subepithelialen Bindegewebes. Unter Vermehrung des Chromatins sind die Kerne aufgesplittert. In den Nucleolen erscheinen bei Giemsa-Färbung

3 rote, scharf konturierte Körper. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 265—69. 12/6. Berlin, Inst. f. Infektionskrankheiten „ROBERT KOCH“.) RAWITZ.

H. A. Gins und R. Weber, *Über experimentelle Maul- und Klauenseuche*. Nach vielseitigen Erfahrungen, denen sich die Vf. anschließen, ist es keinem Zweifel unterworfen, daß beim experimentellen Studium der Maul- und Klauenseuche durch die Verwendung des Meerschweinchens große Fortschritte zu erwarten sind. Ob das Virus der natürlichen Maul- und Klauenseuche in allen Fällen auf das Meerschweinchen übertragbar ist, ist eine noch nicht gel. Frage. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 180—86. 22/5. Berlin, Inst. f. Infektionskrankheiten „ROBERT KOCH“.) RAWITZ.

Wl. Butkewitsch, *Über die Bildung der Oxalsäure und des Ammoniaks in den Kulturen von Aspergillus niger auf Pepton*. Kulturen von *Aspergillus niger* auf Pepton erzeugen Oxalsäure und  $NH_3$  in einem Verhältnis, das der Zus. des neutralen *Ammoniumoxalates* ziemlich nahe kommt. Jedoch ist  $NH_3$  meist in einem Überschuß von ca. 10% zugegen. In den jüngeren Kulturen mit saurer oder neutraler Rk. ist dieser Überschuß an andere Säuren gebunden, z. B. an solche, die sich als Zwischenstufen bei der Desaminierung der Aminosäuren bilden. In den älteren Kulturen mit alkal. Rk. liegt er in Form von *Ammoniumcarbonat* vor. — Die Hauptmenge des  $NH_3$  (ca. 90% der in 40 Tagen produzierten Quantität) entsteht in den ersten 10 Tagen. Nach der gleichen Periode ist auch das Wachstum der Pilzdecke nahezu zum Stillstand gekommen. — Das Verhältnis  $\frac{\text{Pilzdecke}}{NH_3 - N}$ ,

die sogenannte „Ammonisationsproduktivität“, erreicht gleichfalls in der 1. Periode seinen höchsten Wert. In den späteren Abschnitten der Kulturentw. vermindert sich der Wert dieses Quotienten mit zunehmendem Alter um so schneller, je reicher der Nährboden an Pepton ist. Aber auch in der 1. Periode ist sein Wert nicht konstant. Er nimmt ebenfalls mit wachsendem Kulturalter ab. — Mit steigender Temp. vermindert sich die „Ammonisationsproduktivität“. Die Verss. erstreckten sich über das Temp.-Intervall von 19—36°. — Dieselbe Abhängigkeit vom Kulturalter und der Temp. weist auch der „ökonomische Koeffizient“ auf, der die Ausnutzung der N-freien Stoffe durch den Pilz zum Aufbau seiner Gewebe charakterisiert. Dieser Parallelismus ist ein neues Argument für den engen Zusammenhang zwischen dem Desaminierungsvorgang und der Ausnutzung der C-Komplexe des Peptons durch den Pilz. Der Desaminierungsvorgang stellt demnach die Vorstufe zur Ausnutzung der Primärprodd. des Eiweißzerfalls dar. — Der Zusatz von  $ZnSO_4$  zu der Nährlsg. in einer Menge von 0,02% übte gar keinen Einfluß auf die Ausnutzung des Peptons durch den Pilz aus. Die bei *Aspergillus niger* und einigen anderen Pilzen festgestellte Beschleunigung der Mycelentw. und die Erhöhung des ökonomischen Koeffizienten durch Zn-Salze scheint offenbar nur bei Verwendung ganz bestimmter C-Quellen z. B. der Kohlenhydrate u. einiger ihnen nahestehender Verb. spezifisch zu sein. (Biochem. Ztschr. 129. 445—54. 23/5. [7/2.] Charkow, Land- u. forstwissenschaftl. Inst.) OHLE.

Wl. Butkewitsch, *Die Ausnutzung des Peptons als Kohlenstoffquelle durch die Citromycesarten*. (Vgl. vorst. Ref.) Ebenso wie *Aspergillus niger* vermögen auch *Citromycesarten* (untersucht wurden *glaber* und *citricus*) aus Pepton  $NH_3$  zu entbinden unter der Bedingung, daß ersteres die einzige C- u. N-Quelle für die Pilze bildet. Die N-Menge, die in solchen Kulturen als  $NH_3$  frei wird, erreicht 75% des Gesamt-N des Peptons. Zur Bindung dieser Base produzieren die *Citromycesarten* nicht Citronensäure, sondern Oxalsäure, jedoch nicht in ausreichendem Maße, um allen  $NH_3$  zu neutralisieren. Der  $NH_3$ -Überschuß beträgt in Kulturen von *Citromyces glaber* 16—19%, bei *Citromyces citricus* 12—14%, über-

steigt also die bei *Aspergillus niger* gefundenen Werte zum Teil erheblich, womit das frühere Auftreten der alkal. Rk. in jenen Kulturen und die stärkere Alkalität bei zunehmendem Alter gegenüber gleichaltrigen *Aspergillus niger*-Kulturen in Zusammenhang steht. Die Schwankungen der oben angeführten Werte für den  $\text{NH}_3$ -Überschuß entsprechen nicht immer der Rk. der Kulturfl., so daß man annehmen muß, daß außer  $\text{CO}_2$ , noch andere Säuren an der Bindung des  $\text{NH}_3$  beteiligt sind. — Die Hauptmenge des  $\text{NH}_3$  wird in den ersten 15 Tagen, der Periode der Mycelentw., erzeugt, und zwar beträgt sie 90–95%, der in 30 Tagen angehäuften Gesamtmenge. — Der Quotient  $\frac{\text{Pilzdecke}}{\text{NH}_3 - \text{N}}$  verändert sich in den *Citromyces*kulturen

mit zunehmendem Alter und steigender Temp. in derselben Richtung und ungefähr in den gleichen Grenzen wie bei *Aspergillus niger*. Er erreicht in der 15-tägigen Kultur bei 20° nahezu den Wert 2,5 u. ist bei 30° nach 30 Tagen auf 1 gesunken. Die Schwankungen dieses Quotienten zeigen im Zusammenhang mit den Veränderungen der Kulturbedingungen eine regelmäßige Abstufung. (Biochem. Ztschr. 129. 455–63. 23/5. [7/2.] Charkow, Land- u. forstwissenschaftl. Inst.) OHLE.

Wl. Butkewitsch, *Über die Bildung und Anhäufung der Oxalsäure in den Citromyceskulturen auf den Salzen organischer Säuren.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Verwendung von Salzen gewisser organischer Säuren als C-Quelle produzieren sowohl *Aspergillus niger* als auch *Citromyces glaber* und *citricus*, Oxalsäure. Dabei wird die Rk. der Fl. in den Kulturen von *Citromyces* schwach alkal. gegen Lackmus, bleibt dagegen sauer gegen Phenolphthalein. Die Entw. des Pilzes und die Anhäufung der Oxalsäure geht besser auf Na- als auf  $\text{NH}_4$ -Salzen vonstatten, und die Acidität der Nährlsg. bleibt im letzten Falle größer. — In noch höherem Grade hängt die Oxalsäure-B. von der Natur der Säure ab, deren Salz für die Kultur verwendet wurde. Dabei verhalten sich die drei Pilzarten derselben Säure gegenüber nicht immer gleichartig. Bei *Aspergillus niger* ist die Fähigkeit zur Anhäufung der Oxalsäure stärker ausgeprägt als bei den beiden anderen. Besonders groß ist dieser Unterschied gegenüber den Salzen der Weinsäure. *Aspergillus niger* verbraucht sie verhältnismäßig schnell und vollständig, unter gleichzeitiger B. beträchtlicher Mengen Oxalsäure. Die *Citromyces*arten produzieren unter diesen Bedingungen keine oder nur Spuren dieser Säure. Von den Salzen der anderen untersuchten Säuren, Citronensäure, Bernsteinsäure und Chinasäure führen die *Citromyces*arten besonders leicht die letztgenannte Säure in Oxalsäure über. In Nährlsgg. mit dieser Säure vermag sogar *Penicillium glaucum*, der die anderen Säuren bis zur  $\text{CO}_2$  abbaut, Oxalsäure in bedeutender Menge hervorzubringen. Dasselbe gilt für *Aspergillus oryzae* u. *Mucor stolonifer*. — Daraus scheint hervorzugehen, daß diejenigen Pilze, die eine hohe Alkalität des Mediums nicht vertragen können, durch die B. von Oxalsäure dem Steigen der Alkalität infolge Verbrauchs der organischen Säuren der Nährlsg. vorzubeugen suchen. (Biochem. Ztschr. 129. 464–76. 23/5. [7/2.] Charkow, Land- u. forstwissenschaftl. Inst.) OHLE.

Hans Geilinger, *Experimentelle Beiträge zur Mikrobiologie der Getreidemehle.* 1. Mitteilung. *Über coliarige Mehlbakterien* (Fortsetzung, vgl. Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 12. 231; C. 1922. I. 364). V. *Über die Pathogenität des „Bact. levans“ („weißer Gasbildner“).* *Über die gegenseitige Virulenzsteigerung des Bakteriengemisches Mehlcoli-Bac. perfringens. Infektionen mit gewaschenen Mehlcoliorganismen. Vorversuche betreffend die Wirkungsweise von Mehlcoli-Bouillonkulturfiltraten. Das gelb wachsende Mehlcoli als Gasbildner im Tierkörper.* Beim *Bact. levans* ist ein geringer Grad von Virulenz festzustellen, der sich von dem der gelb wachsenden Stämme nicht wesentlich unterscheidet; die von ihm erzeugten krankhaften Ver-

änderungen (Meerschweinchen) stimmen mit denen der gelben Varietät überein. Mischinfektionsverss. mit *Bac. perfringens* u. *Bact. coli* var. *luteolig.* LEHMANN und LEVY ließen deutlich synergetische Wrkg. (Virulenzsteigerung) erkennen. Infektion mit gewaschenen lebenden Mehlecolibakterien zeigt Erhöhung der tödlichen Gabe. Ein Bouillonkulturfiltrat eines Gelbecolistammes hatte „aggressive“ Wrkg. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 13. 153—69. [Juli 1921]. Bern, Lab. d. Eidg. Gesundheitsamtes.) RÜHLE.

V. van der Reis, *Die Bakterienflora des menschlichen Darmkanals*. Ausführliche Beschreibung der Forschungen auf diesem Gebiete, speziell wird die Bedeutung der Bakterien für die Ernährung von Kindern und Erwachsenen eingehend gewürdigt. Die n. Flora des gesunden Darms ist eine Vorbedingung für den ungestörten Ablauf der Verdauungsvorgänge, Abweichungen in der Keimverteilung und Einnistung darmfremder Bakterien führen zu Störungen verschiedenster Art, deren Verständnis durch die Erforschung der Darmbakterien gefördert werden kann. (Klin. Wchschr. 1. 1565—67. 29/7. Greifswald, Med. Klin.) FRANK.

#### 4. Tierphysiologie.

J. Temminck Groll, *Der Einfluß der Reaktion auf die Wirkung von Pankreasamylase*. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 6. 445—49. 25/3. — C. 1922. I. 210.) GROSZELD.

E. Sluiter, *Über die Bildung von Inulinase im Darm*. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 6. 299—303. 25/3. — C. 1921. III. 53.) GROSZ.

Dario Maestrini, *Beitrag zur Kenntnis der Enzyme*. VII. *Über das Wiederauftreten der diastatischen Wirksamkeit des menschlichen Speichels nach der Zerstörung durch Salzsäure*. (VI. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. I. 315; C. 1922. I. 101.) Läßt man menschlichen Speichel mit HCl in einer Konz. von 0,6% 2—5 Stdn. bei 45—50° stehen, so ist seine amylolytische Fähigkeit völlig verschwunden. Neutralisiert man diese Fl., so tritt sie nach mehrtägigem Verweilen im Thermostaten wieder in Erscheinung. Gleichzeitig mit dem Wiederauftreten der enzymatischen Wirksamkeit beobachtet man eine deutliche Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit der Fl. — Wendet man eine etwas stärkere HCl-Konz. an, so tritt eine Ausflockung von Mucin ein, die in Ggw. von Tierkohle beträchtlich feinkörniger ausfällt. Filtriert man diese Flockung sofort und prüft sie auf ihre diastatische Wirksamkeit, so zeigt sich, daß fast das gesamte Ptyalin in ihnen enthalten ist. Die Filtrate besitzen nur noch ein sehr geringes Stärkespaltungsvermögen und zwar ist das ohne Zusatz von Tierkohle erhaltene Filtrat etwas wirksamer als das andere, was auf die verschiedene Oberflächenentw. der beiden Ndd. zurückgeführt wird. — Aus diesen Beobachtungen zieht Vf. den Schluß, daß das Ptyalin durch Adsorption an das Mucin vor der Zerstörung durch die HCl geschützt wird, und daß das Wiederauftreten der diastatischen Wirksamkeit nach der Neutralisation der Säure durch Freiwerden des Enzyms infolge der Auflagerung der Mucinflocken zustande kommt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5.] 30. II. 237—41. [27/6.] 1921. Rom, Univ.) OHLE.

C. E. Hayden, *Orokinase und Ptyalin im Speichel des Pferdes*. *Pilocarpinchlorhydrat* vermag im Gegensatz zu einigen Literaturangaben nicht Stärke abzubauen. Ebenso wenig besitzen Hypodermaltabletten von *Pilocarpin* und *Arecolin* dieses Vermögen; sie enthalten dagegen in verhältnismäßig großen Mengen eine reduzierende Substanz. — 2 Tropfen eines im Verhältnis 1:50 verd. menschlichen Speichels bauen die Stärke in 5 ccm einer 1%ig. Lsg. bis zum Erythroextrin ab unter gleichzeitiger B. eines meßbaren Betrages von Zucker. — Der menschliche Speichel aktiviert in dieser Verd. weder den durch eine Parotististel erhaltenen noch

den gemischten Pferdespeichel. — Der menschliche Speichel hydrolysiert gekochte Stärke viel schneller als Pferdespeichel. — 2 Tropfen des im Verhältnis 1:10 verd. Mundspeichels des Pferdes greifen Stärke nicht merklich an und aktivieren auch nicht den Parotispeichel desselben. — Das Filtrat einer Suspension von gemahlenem Weizen oder Hafer enthält einen reduzierenden Zucker. Seine Menge zeigt im Durchschnitt keine Zunahme, wenn das Mehl mit Pferdespeichel behandelt wird, wohl aber wenn man menschlichen Speichel verwendet. — Extrakte aus den Drüsen und der Schleimbaut des Mundes haben keine aktivierende Wrkg. auf den Parotispeichel oder auf Extrakte aus Speicheldrüsen von Pferden. — Weizen und Hafer, die von den Tieren zerkaut und durch eine Ösophagusfistel zurückgewonnen wurden, zeigten keine Vermehrung des reduzierenden Zuckers. — Die Munddrüsen und Speicheldrüsen des Pferdes produzieren aber trotzdem ein Enzym, allerdings in sehr geringer Menge, das Stärke innerhalb von 24 Stdn. verdaut. (Amer. Journ. Physiol. 45. 461—69. 1/3. [22/1.] 1918. New York, State Veterinary College, Cornell Univ.) OHLE.

Antonino Clementi, *Über die enzymatische Desamidierung des Asparagins bei verschiedenen Tierarten und über die physiologische Bedeutung ihres Vorkommens im Organismus.* Das Ferment, das das Asparagin unter  $\text{NH}_3$ -Abspaltung in Asparaginsäure überführt, kommt nur in den Organen und Geweben derjenigen Tiere vor, die ganz oder teilweise von Pflanzennahrung leben. Bei den herbivoren und omnivoren Säugetieren findet sich dieses Ferment in der Hauptmenge in der Leber, beim Meerschweinchen auch im Blut. Nur beim Menschen fehlt es völlig. Die untersuchten Vögel (Hubn, Elster, Grasmücke, Eule) enthalten das Ferment in Leber und Niere. Dagegen konnte es nicht aufgefunden werden bei den fleischfressenden Säugern, Hund, Katze und Fledermaus, bei den Reptilen *Zamensis viridiflavus*, *Emis Europaea* und *Testudo graeca*, bei den Amphibien Triton und *Bufo vulgaris*, ferner bei einem Vertreter der Fische, *Cyprinus auritus* und schließlich bei den Wirbellosen *Helix pomata*, *Sepia* und *Ditiscus*-Arten. Das Vork. dieses Fermentes dürfte also als eine biochemische Anpassung des Organismus an die Ernährungsweise zu erklären sein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 198—200. [3/4.] 1921. Rom, Univ.) OHLE.

Ralph S. Lillie, *Die die Geschwindigkeit des Wassereintritts in befruchtete und unbefruchtete Arbaciaeier bestimmenden Bedingungen und die allgemeine Beziehung des Wechsels der Durchdringbarkeit zur Aktivierung.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 40. 249; C. 1916. II. 1042.) LOEB hatte die vom Vf. (l. c.) beobachtete Steigerung der Durchlässigkeit durch Befruchtung auf Beseitigung einer Schicht viskösen Materials zurückführen wollen, die das unbefruchtete Ei umgibt und bei der Befruchtung schwindet. Demgegenüber weist Vf. nach, daß diese Schicht den Eintritt von W. in das Ei nicht merklich hindert, daß seine Steigerung nach der Befruchtung also einer Veränderung im Ei selbst, wahrscheinlich in den Eigenschaften der Plasmamembran, zugeschrieben werden muß. Im Anschluß daran werden auch andere Fragen über die mit der Befruchtung verbundenen Vorgänge, die Einw. von Salzsgg. auf Seeigeleier usw. erörtert. (Amer. Journ. Physiol. 43. 43—57. 1/4. [19/1.] 1917. Woods Hole, Marine Biol. Lab. CLARK Univ.) SPIEGEL.

Ralph S. Lillie, *Die Vermehrung der Durchlässigkeit für Wasser bei befruchteten Seeigeleiern und der Einfluß von Cyaniden und Anaestheticis auf diese Veränderung.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 43. 43; vorst. Ref.) Während unbefruchtete Eier von *Arbacia* und *Echinarachnius* in hypertonischem Seewasser oder VAN'T HOFFscher Lsg. (30—40 at osmotischer Druck) langsam und unter Beibehaltung der runden Form schrumpfen, schrumpfen befruchtete schnell und mit Einkerbungen. In verd. Seewasser herrscht ein ähnliches Verhältnis zwischen beiden Eierarten bzgl. der Schwellung. Die Befruchtung steigert also die Durchlässigkeit der Plasmamembran für W. Künstliche B. von Befruchtungsmembranen durch Buttersäure führt zu

ähnlichen, aber mehr wechselnden Veränderungen. Die Änderung der Durchlässigkeit ist ein allmählich fortschreitender Vorgang, der in ca. 20 Minuten bei 20—22° sich vollzieht. Durch Lsgg. von KCN in M/100 bis M/400 Konz. wird er zum Stillstand gebracht oder verzögert; diese Wrkg. ist reversibel. Anästhetica (Chloralhydrat, Alkohole, Urethane, Ä.) hindern gleichfalls die Änderung in ähnlichen, zuweilen höheren Konz. als die Furchung in den gleichen Eiern. Auch diese Wrkg. ist leicht umkehrbar und äußert sich noch bei Eiern, die bereits die n. Zunahme der Durchlässigkeit nach der Befruchtung erfahren haben, durch Wiederabnahme. (Amer. Journ. Physiol. 45. 406—30. 1/3. [14/1.] 1918. Woods Hole, Marine Biol. Lab. CLARK Univ., Dep. of Biol.) SPIEGEL.

Ralph S. Lillie und Margaret L. Baskervill, *Die Wirkung von neutralen isotonischen Salzlösungen, Arbaciaeier für den aktivierenden Einfluß von hypertonischem Meerwasser empfindlich zu machen.* (Vgl. LILLIE, Amer. Journ. Physiol. 45. 406; vorst. Ref.) Behandlung unbefruchteter Arbaciaeier mit reinen isotonischen Lsgg. von NaCl oder anderen Na-Salzen für 5—10 Min. bei 20—22° steigert ihre Ansprechfähigkeit auf folgende kurze (20—45 Min.) Behandlung mit hypertonischem Meerw. erheblich. Zusatz von CaCl<sub>2</sub> zur NaCl-Lsg. kann deren Wrkg. schwächen, aber nicht aufheben, wahrscheinlich durch irgendeine Veränderung im Salzgleichgewicht, da auch reine CaCl<sub>2</sub>-Lsg. wirksam ist. Die sensitivierten Eier zeigen sonst keine Veränderung, bilden keine Befruchtungsmembranen und können 24 Stdn. und länger lebend und befruchtbar bleiben. Die Sensitivierungserscheinung wird bei Aufenthalt in Meerw. nicht rückgängig, kann darin bis zu 48 Stdn. erhalten bleiben. (Amer. Journ. Physiol. 57. 110—24. 1/3. [21/5.] 1921. Woods Hole, Marine Biol. Lab. Cleveland [Ohio], Nela Res. Lab.) SPIEGEL.

Frank R. Lillie, *Studien über Befruchtung. X. Die Wirkungen von Kupfersalzen auf die Befruchtungsreaktion bei Arbacia und ein Vergleich mit Quecksilberwirkungen.* Es ergaben sich gewisse Vergleichspunkte zwischen der Inaktivierung von Fermenten durch Schwermetallsalze und der Ausschaltung der Befruchtungskk. durch diese Salze, weshalb die Befruchtung im wesentlichen als Aktivierung einer in der Rinde des Eies enthaltenen Substanz durch das Spermatozoon betrachtet wird. CuCl<sub>2</sub> zeigte sich geeigneter als CuSO<sub>4</sub>. Lsg. 1 : 500 000 von CuCl<sub>2</sub> in Seewasser unterdrückt die Befruchtung von Seeigeln vollkommen, obwohl das Spermatozoon so beweglich ist wie in n. Seew.; nach kurzer Einw. von Cu-baltigem Seew. können die Eier in reinem Seew. noch befruchtet werden, nach längerer nicht mehr, nach 2 Stdn. zeigen die unbefruchteten Eier deutliche Schädigung (Cytolyse), in einem perivitellinen Raume tritt Pigment aus dem Ei aus. Spermatozoen vermögen nach 8 Min. Aufenthalt in Cu-Lsg. 1 : 500 000 anscheinend ohne jede Störung zu befruchten, in Lsg. 1 : 25 000 fällt nach 2 Min. das Befruchtungsvermögen rasch ab. Schwache Konz. von Cu verhindern zunächst die Furchung von Eiern nicht, doch entwickeln sich sehr wenig schwimmende Larven; mit steigender Konz. wird die Entw. früher und stärker gestört. Die Agglutination der Spermatozoen wird durch Cu-Lsg. 1 : 500 000 nicht, durch 1 : 25 000 nur wenig behindert. Wenn das von den Eiern an das Seew. abgegebene *Fertilisin* durch Cu-Zusatz gebunden und dadurch die Befruchtung unmöglich gemacht wurde, kann die Verhinderung der Entw. durch Zusatz von fertilisinhaltigem Seew. wieder aufgehoben werden. Steigerung der Acidität übt keinen günstigen Einfluß, Steigerung der Alkalinität gewährt in gewissen Grenzen Schutz gegen die Cu-Wrkg., ebenso Zusatz von Gummi arabicum oder Gelatine. Bei der künstlichen Parthenogenese des Seeigeleies wurden entsprechende Befunde erhoben. — Die Giftwrkg. des Cu ist in den früheren Stadien der Befruchtung stärker, in den späteren geringer als diejenige des Hg. (Biol. Bull. of the marine biol. Lab. 41. 125—43. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 13. 172—73. Ref. LEVY.) SPIEGEL.

**Sabato Visco**, *Über den Nährwert der Samen von Ervum ervilia*. I. Die Zus. der Samen ist folgende: N-haltige Substanz 25,94%, N-freie Substanz 52,84%, W. 12,334, Asche 3,04%, Stärke 40%, Zucker (?) 1–3%. — Bei ausschließlicher Verfütterung dieser Samen an Ratten magern die Tiere rasch ab, verweigern schließlich die Nahrung und gehen unter Störungen der Herzstätigkeit zugrunde. Das Krankheitsbild ähnelt dem des *Lathyrismus* beim Menschen, das bei einseitigem Genuß von Mehl dieser Pflanze oder der verwandten Lathyrusarten auftritt. Durch handelsübliche Vitaminpräparate und einen k. bereiteten Infus von Sorghumkleie kann die Erkrankung schnell und vollständig geheilt werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 241–44. [19/6.] 1921. Rom, Univ.) OHLE.

**Sabato Visco**, *Über den Nährwert der Samen von Ervum ervilia*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei ausschließlicher Verfütterung der Samen von Ervum ervilia stellt sich bei Tauben bald eine leichte *Polyneuritis* ein, die schnell und vollständig durch Darreichung von vitaminhaltigen Substanzen behoben werden kann. Andererseits vermögen die reifen Samen derselben Pflanze die polyneuritischen Symptome bei Tauben, die durch Fütterung mit poliertem Reis an Avitaminose schwer erkrankt waren, langsam, aber nur unvollständig abzuschwächen. Jedoch genügt eine geringe Zulage von Sorghumkleie, um sofortige und völlige Genesung herbeizuführen. Vf. schließt daraus, daß diese Samen geringe Mengen von Vitaminen enthalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 276–79. [11/8.] 1921. Rom, Univ.) OHLE.

**Sabato Visco**, *Über den Nährwert der Samen von Ervum ervilia*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Während Ratten bei der Fütterung mit dem Samenmehl von Ervum ervilia schon nach kurzer Zeit stark abmagern und schließlich sterben, wird der wss. Extrakt bei gleichzeitiger Verfütterung von Weizenmehl anstandslos vertragen. — Stoffwechselunterss. ergaben, daß bei ausschließlicher Verfütterung von Ervum-mehl die N-Ausscheidung die N-Zufuhr beträchtlich überwiegt. Da diese N-Bilanz bei fetten Exemplaren fast dieselben Werte hatte wie bei mageren Tieren, so ist nicht anzunehmen, daß diese N-Ausscheidung auf einen gesteigerten Eiweißzerfall zur Aufrechterhaltung des energetischen Gleichgewichts zurückgeführt werden muß. Augenscheinlich sind die Eiweißstoffe des Ervumamens nicht zum Aufbau des Organeißes der Ratte verwendbar. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. 379–84. 6/11. [11/8.] 1921. Rom, Univ.) OHLE.

**Shigenobu Kuriyama**, *Das Schicksal des parenteral verabreichten Rohrzuckers*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 25. 521; C. 1917. I. 95.) Während die Hauptmenge des Zuckers nach intravenöser Zufuhr bei Hunden sehr schnell durch die Nieren ausgeschieden wird, kann ein sehr geringer Teil auch durch Leber und Darmschleimhaut zur Ausscheidung gelangen. Bei Injektion genügender Mengen kann die Durchlässigkeit verschiedener Organe für Rohrzucker selbst und gleichzeitig für die Dextrose des Blutes gesteigert werden. Demgemäß braucht das früher (l. c.) zuweilen beobachtete Auftreten von reduzierendem Zucker im Harn nicht einer Inversion des injizierten Rohrzuckers zugeschrieben zu werden. Die Frage, ob eine solche Inversion stattfindet, die zur Erklärung der im Harn nicht aufgefundenen 20–30% Zucker herangezogen werden könnte, bleibt noch unbeantwortet. (Amer. Journ. Physiol. 43. 343–50. 1/5. [19/3.] 1917. New Haven, Yale Univ.) SPIEGEL.

**Alfred C. Redfield und Elizabeth M. Bright**, *Eine quantitative Untersuchung der Wirkung von Radiumstrahlen auf die Befruchtungsmembran vom Nereis*. (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 4. 297; C. 1922. I. 760.) Bekanntlich bilden die Eier des im Meere lebenden Wurmes *Nereis limbata* nach der Befruchtung eine feine Membran aus, die die Zelle vor dem Eindringen weiterer Spermatozoen schützt. Setzt man nun die unbefruchteten Eier der Einw. von Ra-Strahlen aus, so entwickelt sich diese Befruchtungsmembran in beträchtlich größerer Dicke. Da diese Größe je



nach den Versuchsbedingungen verhältnismäßig gut meßbare Unterschiede erkennen läßt, eignet sie sich zur quantitativen Unters. der physiologischen Strahlungswrkg. — Die durch die Bestrahlung hervorgerufene Veränderung ist irreversibel. — Der physiologische Effekt ist nicht dem Produkt aus Strahlungsintensität ( $I$ ) und Bestrahlungszeit ( $t$ ) proportional. Der letztere Faktor hat einen stärkeren Einfluß als die Intensität.

Vf. versuchen ihre Resultate in eine mathematische Form zu kleiden. Die von ihnen aufgestellte Gleichung  $V = a + b \log I + c \log t$  ( $V$  = Volumen der Membran) wird mit hinreichender Genauigkeit erfüllt, wenn  $I$  konstant bleibt. Dagegen ist es noch zweifelhaft, ob dieser Ausdruck Gültigkeit hat, wenn man die bei konstantem  $t$  und variierendem  $I$  erhaltenen Werte einsetzt, da die Bestst. von  $I$  mit ziemlich großen Fehlern behaftet sind. In einem Falle war jedoch die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den nach obiger Formel berechneten Zahlen sehr gut. Über die Konstanten  $a$ ,  $b$  und  $c$  läßt sich nur so viel aussagen, daß  $b$  beträchtlich kleiner als  $c$  ist. Daraus geht hervor, daß die Quantität der Strahlung in physikalischem Sinne physiologisch fast bedeutungslos ist. — Im Anfangstadium der Rk., also bei kleinen Werten von  $t$  ist die Abweichung von den berechneten Zahlen recht beträchtlich und zwar im Sinne einer verminderten Reaktionsgeschwindigkeit.

Diese Verhältnisse erinnern sehr an die Erfahrungen, die man beim Studium der Einw. des Lichtes auf die photographische Platte gemacht hat. Der Parallelismus dieser beiden Rkk. kommt auch darin zum Ausdruck, daß die obige Gleichung durch eine kleine mathematische Umformung dieselbe Form annimmt wie die von HURTER und DRIFFIELD (Journ. Soc. Chem. Ind. 9. 455) für den photographischen

Prozeß abgeleitete:  $D = \gamma \cdot \log \frac{I \cdot t}{d}$ . Setzt man nämlich  $c - b = d$ , so wird schließlich  $V = a + c \cdot \log \frac{I \cdot t}{I^c}$ . — Auch die im weiteren Verlauf der Eientw. auf-

tretenden Störungen hängen in der Hauptsache von der Bestrahlungsdauer und nicht von der Quantität der Strahlung ab. (Amer. Journ. Physiol. 45. 374—87. 1/3. [3/1.] 1918. Woods Hole, Harvard Med. School und Marine Biological Lab.) OHLE.

F. Gudzent, *Über Radiumemanationstherapie*. Zusammenfassendes Referat über die hientigen Kenntnisse der Radiumtherapie, speziell der Emanationstherapie. (Klin. Wchschr. 1. 1658—61. 12/8. Berlin.) FRANK.

Arthur Erlanger, *Behandlung der Chorea minor mit Schwefel*. Krankheitserscheinungen verschwanden nach Vf. durch wiederholte intraglutäale Injektion von 1,5—3,5 ccm einer 1%ig. S-Lsg. (S in Olivenöl). (Klin. Wchschr. 1. 1630—31. 5/8. Liebenwalde.) FRANK.

D. R. Hooker, D. W. Wilson und Helene Connett, *Die Durchströmung der Säugetiermedulla: Die Wirkung von Kohlenstoffdioxid und anderen Substanzen auf die Atmungs- und Herzgefäßzentren*. (Vgl. HOOKER, Amer. Journ. Physiol. 38. 200; C. 1915. II. 1114.) Gesteigerte Alkalinität des Durchströmungsblutes (durch  $\text{NaHCO}_3$  oder  $\text{NaOH}$ ) zeigt Tendenz, die Zentren der Medulla zu lähmen, Abnahme der Alkalinität (durch  $\text{HCl}$ , Milchsäure oder  $\text{CO}_2$ ), sie zu erregen. Dabei zeigte Blut von höherer  $\text{CO}_2$ -Spannung stärkere Wrkg. auf das Atmungszentrum als solches von niedrigerer trotz gleicher  $[\text{H}^+]$ , so daß eine spezifische Wirkung von  $\text{CO}_2$  auf dieses Zentrum angenommen werden muß. (Spätere Mitt. vgl. HOOKER, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 10. 121; C. 1919. III. 927. MACHT u. HOOKER, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 11. 63; C. 1919. III. 1019.) (Amer. Journ. Physiol. 43. 351—61. 1/5. [23/3.] 1917. JOHNS HOPKINS Univ.) SPIEGEL.

**W. Arnoldi**, *Neue Untersuchungen und Anschauungen über die Wirkung des Kohlensäurebades*. Durch Kohlensäurebäder wird in erster Linie das Elektrolytgleichgewicht des Organismus beeinflusst, die Durchlässigkeit der Zellen ändert sich u. a. auch für den Zucker, weiter tritt eine vermehrte Kohlenhydratverbrennung ein. Derartige Vorgänge werden durch thermische Kontrastwrkg., durch Reizung der Temperatursinnesnerven und durch den chemisch lokal angreifenden Effekt der  $\text{CO}_2$  auf die Haut ausgelöst. Dazu kommt noch die Aufnahme von  $\text{CO}_2$  durch Lunge und Haut in den Körper. Durch alle diese Faktoren wird vor allem der Salzhaushalt des Organismus getroffen. Dem  $\text{CO}_2$ -Bade eigentümlich gegenüber andern Bädern ist neben der lokalen chemischen Wrkg. auf die Haut die allgemeine durch Aufnahme des Gases in den Körper. Dieser allgemeine Effekt über die Elektrolyte auf den Stofftransport ist der bedeutendste. (Münch. med. Wchschr. 69. 1078—80. 21/7. Berlin, II. med. Klin. der Charité.) FRANK.

**Heinr. Zeller**, *Neosalvarsandosis und Milchezuckerinjektionen bei Rückfallfieber*. Intravenöse Einspritzungen von Milchezuckerlsgg. wirken schädigend auf die Spirillen ein, ohne sie vollkommen abzutöten. Zur sicheren Abtötung empfiehlt sich Kombination mit Neosalvarsan, 0,45—0,6 g. Die Wrkg. des Milchezuckers ist nicht auf eine Verunreinigung mit Eiweiß zurückzuführen. (Münch. med. Wchschr. 69. 1121. 28/7. Schaulen, Stadtkrankenh.) FRANK.

**K. Dresel und B. Katz**, *Der Kaliumspiegel des Blutserums und seine Beeinflussung durch verschiedene vegetative Gifte*. Die Änderungen des Blutkaliumspiegels wurden nach Einverleibung des sympathisch reizenden Adrenalins, des parasymphatisch lähmenden Atropins und des parasymphatisch reizenden Cholins geprüft. Sowohl die sympathische und parasymphatische Erregung wie die parasymphatische Lähmung waren von einer Abwanderung der K-Ionen aus dem Blutserum gefolgt. (Klin. Wchschr. 1. 1601—3. 5/8. Berlin, II. med. Univ. Klin. d. Charité.) FRANK.

**Richard Wagner**, *Über Phlorrhizinglykosurie. Nach Versuchen, die an einem Falle besonderer Kohlenhydratstoffwechselströmung angestellt wurden*. III. (II. vgl. WAGNER u. PARNAS, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 25. 361; C. 1922. I. 893.) Bei dem betreffenden Falle zeigte sich, daß die Größe der Zuckerausscheidung nach Injektion von Phlorrhizin völlig unabhängig vom jeweiligen Blutzuckerniveau ist. Bei hyperglykämischem Niveau ist dies der Fall, trotzdem der Blutzucker dabei deutlich sinkt. Es scheint also tatsächlich der Angriffspunkt der Phlorrhizinglykosurie in der Niere zu liegen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 28. 378—83. 30/6. [28/3.] Wien, Univ.-Kinderklinik.) SPIEGEL.

**A. Sigl**, *Albusol, ein neues Präparat zur Proteinkörpertherapie*. Ergänzende Bemerkung zum früheren Artikel in (Münch. med. Wchschr. 69. 743; C. 1922. III. 530.) (Münch. med. Wchschr. 69. 1090. 21/7. München, Med. Poliklin. d. Univ.) FRANK.

**P. Wels**, *Untersuchungen zur Frage der inneren Desinfektion. (Reagensglasversuche an Acridinfarbstoffen)*. Die Verss. mit Trypflavin, Rivanol und Flavizid zeigten, daß die baktericide Kraft von Blutserum durch starke Lsgg. dieser Farbstoffe verstärkt wird, steigend mit zunehmender Konz., daß sie aber durch schwache Lsgg. unter Umständen sogar vermindert werden kann, daß ferner Zusatz von Organstückchen zu den Farbstoffserumlsgg. die baktericide Kraft schwächt. Dadurch wird es wahrscheinlich, daß durch Einw. von Gewebe die baktericide Eigenschaft einer gewissen Farbstoffkonz. in ihr Gegenteil verkehrt werden kann. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 28. 347—67. 30/6. [20/3.] Kiel, Med. Klinik.) SPIEGEL.

**A. Zahn**, *Eine neue medikamentöse Therapie der Cholecystitis und Cholelithiasis mit Felamin „Sandoz“*. Felamin „Sandoz“ ist eine Kombination von Hexamethylentetramin mit dem wirksamen Prinzip von Fel tauri. Es soll nach Vf. eine hervor-

ragende cholagoge und darmregulierende Fähigkeit mit einer stark baktericiden Wrkg. verbinden. (Klin. Wchschr. 1. 1630. 5/8. Bensheim a. d. B.) FRANK.

Georg Klein und C. Aliferis, *Eine Mikrosporieepidemie in Frankfurt a/M.* Die Behandlung der Kinder erfolgte nach der auf mechanischem Wege oder mit Röntgenstrahlen vorgenommenen Epilation der Haare mit *Carboterpin*, einem in Terpeneol gel. Steinkohlenteer. Die Behandlungszeit betrug durchschnittlich etwa 3 Monate. (Klin. Wchschr. 1. 1652—54. 12/8. Frankfurt a/M., Dermatol. Univ.-Klinik.) FRANK.

Otto von Rohden, *Klinische Erfahrungen über die intravenöse Behandlung der offenen Schleimhautgonorrhoe des Weibes.* Ergebnisse von seinerzeit gemeinsam mit C. J. Gauss ausgeführten Verss. zur Behandlung der weiblichen Gonorrhoe mit intravenösen Injektionen von Kollargol, Silberpräparat 1478 von MERCK, Chrysolgan, Gonargin, Gonotropin u. Autovaccinen. Es ergab sich, daß die intravenöse Behandlung der weiblichen Gonorrhoe mit obigen Präparaten kein Allheilmittel darstellt, wenn auch die damit erzielten Erfolge die der lokalen Behandlung zu übertreffen scheinen. Am besten bewährte sich Gonargin, während sich Kollargol, Chrysolgan und Gonotropin annähernd gleich verhielten. (Münch. med. Wchschr. 69. 1148—52. 4/8. Heikendorf.) FRANK.

A. Ziegler und J. Jadassohn, *Über Neosilbersalvarsan.* In einer Vorbemerkung gibt JADASSOHN eine Kritik der Veröffentlichungen neu auftauchender Präparate. Das Neosilbersalvarsan wirkte therapeutisch gut, frappante Unterschiede gegen die älteren Salvarsanpräparate konnten nicht festgestellt werden. Die Nebenwirkungen waren denen anderer Salvarsanpräparate analog. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 979 bis 981. 21/7. Breslau, Dermatol. Klin. d. Univ.) FRANK.

Paul Classmann, *Liquitalis, ein neues Herzmittel.* Das von GEHE & Co. hergestellte Präparat enthält die in k. W. 1. Aktivglykoside des Digitalisblattes, den Gitalinkomplex und das Digitalein, also nicht das in W. unl. Digitoxin; Digintonine, Ballast- sowie reizend und hämolytisch wirkende Stoffe sind eliminiert. Nach Vf. soll Liquitalis ein recht brauchbares Präparat sein, das bei rascher und guter Digitaliswrkg. besser als manche andere die bekannten Nebenerscheinungen vermeidet. (Münch. med. Wchschr. 69. 1084. 21/7. Jena, Med. Klinik.) FRANK

Arthur Kronfeld, *Zur medikamentösen Therapie sexueller Funktionsstörungen.* Vf. verwendete bei der Behandlung sexueller Funktionsstörungen die Kombination einer Arsen-Yohimbinverb. mit einer Arsen-Strychninverb. Das unter dem Namen *Invenin* in den Handel kommende Präparat wird subcutan injiziert. Günstige Erfolge wurden erzielt bei angeborenem Triebmangel und den verschiedenen Formen der sexuellen Impotenz. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 970—72. 21/7. Berlin, Inst. f. Sexualwissenschaft.) FRANK.

Kurt Kirschmann, *Über Agarical, nebst kurzen Bemerkungen über die Behandlung der Hyperidrosis.* Der wesentlichste Faktor für die Entstehung der Hyperidrosis ist die oft zu konstatierende Kreislaufschwäche. Vf. verwendet zur Bekämpfung des Nachtschweißes Agaricaltabletten der Chemischen Fabrik GANFF, Stettin, die pro Tablette 0,0075 g Agaricin, 0,1 g Plv. Doweri und ein organ. Calciumphosphorpräparat enthalten. Nebenerscheinungen wurden nicht beobachtet. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 982—83. 21/7. Berlin.) FRANK.

A. Heffter, *Ein Fall von Meerrettichvergiftung.* Es wird ein Fall von Vergiftungserscheinungen nach Beschäftigung mit Konservierungsverss. von 5 kg frisch zerriebenem Meerrettich beschrieben. Das Krankheitsbild bot Ähnlichkeit mit leichteren Formen der Reizgasvergiftung nach Einatmung geringer Konz. gewisser Kampfgase. Die von der Vergiftung befallene Person war gegenüber dem äth. Öl des Meerrettichs nicht besonders empfindlich. (Klin. Wchschr. 1. 1561. 9/7. Berlin.) FRANK.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

**K. Aoki und M. Honda**, *Über die immunisatorische Spezifität des Magensaftes der Seidenraupen und ihre Beziehung zu den anderen Geweben.* Der Magensaft der Seidenraupen wirkt bei den Kaninchen als Antigen. Die verwandtschaftliche Beziehung des Magensaftes der Seidenraupen zu den anderen Geweben zeigt sich in folgendem: 1. Der Magensaft steht nur zum Magengewebe in Beziehung. 2. Das Magengewebe steht zum Magensaft, zum Blute u. zum Chitinepithel in Beziehung. 3. Das Blut hat nur Beziehung zum Magen- und Chitinepithelgewebe, aber nicht zum Magensaft. 4. Das Chininepithelgewebe hat Beziehung zum Blut und Magenepithelgewebe, aber nicht zum Magensaft. Ferner ergab sich: Das Magensaftantiserum zeigt sowohl die Präzipitationsrk. als auch die Komplementbindungsrk. im Magensaft sehr deutlich. Das Magensaftimmenserum wirkt ganz spezifisch. Die als Antigen wirkende Substanz des Magensaftes ist hitzeunbeständig, ist in A. leicht fällbar und in W. leicht l. Die Organspezifität ist bei Seidenraupen sehr deutlich ausgeprägt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 135—40. 13/4. Nakano bei Tokio, Forschungsinst. f. Seidenzucht.) RAWITZ.

**K. Aoki und M. Honda**, *Über die hämolytische Wirkung des Magensaftes der Seidenraupen.* Der Magensaft der Seidenraupen wirkt stark hämolytisch, wenn er mit Lecithin zusammen ist. Er verliert diese Wrkg., wenn er auf über 36° erhitzt wurde. Die hämolytisch wirkende Substanz des Magensaftes ist in A. fällbar und in W. l. Die bereits gebildete, hämolytisch wirkende Substanz ist thermostabil. Die das Lecithin aktivierende Wrkg. des Magensaftes kann durch ein Antiserum neutralisiert werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 140—43. 13/4. Nakano bei Tokio, Forschungsinst. f. Seidenzucht.) RAWITZ.

**A. Bieling, A. Gottschalk und J. Isaac**, *Untersuchungen über die Beeinflussung des Eiweißabbaues in der Leber durch unspezifische und spezifische Reize.* Vff. untersuchten den intermediären Eiweißabbau in der Leber und Muskulatur von Meerschweinchen kurze Zeit nach parenteralen Injektionen von Casein und Bakterieneiweiß. Sie fanden, daß nach subcutaner und intraperitonealer Injektion von Caseosan und Typhusvaccine bei der Mehrzahl der Versuchstiere eine in der 12. Stde. einsetzende und am 2. Tage nach der Injektion abklingende deutliche Vermehrung des unkoagulablen N in der Leber auf Kosten des koagulablen Zeleweißes nachweisbar war. Dies war noch ausgeprägter bei mit einer sensibilisierenden Injektion von Pferdeserum vorbehandelten Meerschweinchen. Bei durch Infektion mit Tuberkelbacillen infizierten u. dadurch sensibilisierten Meerschweinchen genügten nach Ausbildung der Infektion kleinste Tuberkulinmengen, um nach 12 bis 24 Stdn. den Eiweißabbau in der Leber stark zu steigern. (Klin. Wchschr. 1. 1560—61. 29/7. Frankfurt a/M., Med. Univ.-Poliklin. Würzburg, Med. Univ.-Klin. Höchster Farbwerke.) FRANK.

**Ludwig Schmidt**, *Über das Verhalten von Keimen auf der äußeren Haut gegenüber ultravioletem Lichte.* Oberflächlich liegende Hautkeime werden durch ultraviolettes Licht in einer Menge, welche noch keine schädlichen Nebenwirkungen auf der Haut hervorruft, vernichtet. Tiefenkeime sind vor der Wrkg. der Strahlen geschützt. Daran wird durch Sensibilisierung der Haut mittels Eosinspray nichts geändert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 286—90. 12/6. Freiburg i. B., Hygien. Institut.) RAWITZ.

**John P. Peters jr.**, *Kohlenstoffdioxid-Acidosis als Ursache von Herzdyspnoe.* Eine einfache Methode zur Unters. des Zustandes des Atmungsmechanismus beim Menschen bietet der Vergleich des alveolaren CO<sub>2</sub> mit den Ablesungen in der VAN SLYKESchen CO<sub>2</sub>-Pipette, die den CO<sub>2</sub>-Gehalt des Plasmas angibt. Das Verhältnis

liegt in der Norm meist zwischen 0,85 u. 1,15, bei Herzerscheinungen mit ernsthafter Dekompensierung unter 0,85. Es wird angenommen, daß dies auf gestörtem Gasaustausch zwischen Blut und Außenluft beruht und eine  $\text{CO}_2$ -Acidosis im Gefolge hat. Bei vielen derartigen Kranken zeigte sich auch eine geringe Verminderung der Plasmacarbonate, die eine milde Acidosis infolge Zunahme der gebundenen Säure annehmen läßt. Direkt ließ sich eine gesteigerte  $\text{CO}_2$ -Sättigung des Blutes nicht nachweisen. (Amer. Journ. Physiol. 43. 113—30. 1/4. [15/2.] 1917. New York, Presbyterian Hosp.; Columbia Univ.) SPIEGEL.

John P. Peters jr., *Die Reaktion des Atmungsmechanismus auf schnelle Änderungen in der Blutreaktion.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 43. 113; vorst. Ref.) Die Kombination des Verf. von FRIDERICIA (Berl. klin. Wchschr. 51. 1268), Best. des alveolaren  $\text{CO}_2$  (Alveolar), u. derjenigen von VAN SLYKE (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 12. 165), Best. der  $\text{CO}_2$ -bindenden Kraft des Blutes (Plasma), ergibt anscheinend eine einfache Methode, um den Zustand des Atmungsmechanismus und seine Beeinflussung durch Änderungen der Blutr. zu bestimmen. Das Verhältnis Alveolar: Plasma zeigt bei n. Personen unter natürlichen Bedingungen im Ruhezustande eine Variation von höchstens 10%. Sinkt es unter 0,85 oder steigt es über 1,15, so besteht eine Störung. Solche Abweichungen wurden bei kardialer Dyspnoe und vorgeschrittener Lungenkrankheit gefunden, ferner sehr häufig bei schnellen Änderungen der Blutr., hier scheint die alveolare  $\text{CO}_2$ -Spannung hinter den Plasmacarbonaten zurückzubleiben. Zuweilen kann nach Erholung von schwerer Acidose das abnorme Verhältnis wochenlang bestehen bleiben, gleichviel ob die Heilung spontan oder durch Alkalitherapie erfolgte; wahrscheinlich ist dies einer gesteigerten Empfindlichkeit des Atmungszentrums gegen die  $[\text{H}^+]$  des Blutes zuzuschreiben; dadurch werden die Alveolarmethoden zur Best. der Blutr. gerade in der Zeit, wo sie für therapeutische Zwecke am wichtigsten sind, nutzlos. (Bzgl. späterer Mitt. vgl. PETERS u. BARR, Amer. Journ. Physiol. 54. 307. 335; C. 1921. I. 546. Journ. Biol. Chem. 45. 537; C. 1921. III. 247.) (Amer. Journ. Physiol. 44. 84—108. 1/8. [20/6.] 1917. New York, Presbyterian Hosp.; Columbia Univ.) SPIEGEL.

W. H. Howell und Emmett Holt, *Zwei neue Faktoren bei der Blutgerinnung: Heparin und Proantithrombin.* Heparin ist ein aus der Leber dargestelltes Phosphatid mit einem Verhältnis  $\text{N} : \text{P} = 2,5 : 1$ . Es ist ll. in W. mit klarer gelblich bis rötlicher Farbe. Heparin hemmt die Blutgerinnung im Körper und bei der Blutentnahme und steigert auf Zusatz zu Blut, dessen Antithrombingehalt. Proantithrombin ist eine Vorstufe von Antithrombin. Heparin verwandelt es in Antithrombin. Auch aus Lymphdrüsen läßt sich Heparin gewinnen. Seine hemmende Wrkg. besteht hauptsächlich darin, daß es die Aktivierung von Prothrombin, bezw. Thrombin hemmt. Es widersteht einer Temp. von  $100^\circ$ , während Proantithrombin schon bei  $70^\circ$  zerstört wird. Durch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  oder Ammonsulfat wird Proantithrombin ausgefällt. (Amer. Journ. Physiol. 47. 328—41. 1/12. [17/10.] 1918. JOHNS HOPKINS Univ. Physiol. Lab.) LEWIN.

Alf Westergren, *Über die Stabilitätsreaktion des Blutes, nebst Vergleichswerten bei verschiedener Methodik.* Die vermehrte Senkungsgeschwindigkeit der Erythrocyten erklärt sich vor allem aus der vermehrten Globulin-(Fibrinogen)menge. Niedrig ist die Senkungsgeschwindigkeit bei der Menstruation, hoch bei Behandlung mit Thyreoidinpräparaten. Die Stabilitätsrk. ist für die Intensität von pathologischen Prozessen ein zuverlässigeres Kriterium als die Temp. (Klin. Wchschr. 1. 1359 bis 1360. 1/7. Stockholm, Krankenh. St. Erik und Söderby.) LEWIN.

Ardrey W. Downs und Nathan B. Eddy, *Secretin. II. Sein Einfluß auf die Zahl der weißen Blutkörperchen im zirkulierenden Blut.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 43. 415; C. 1922. III. 798.) Schon kleine Dosen Secretin bewirken bei sub-

cutaner Injektion einen Anstieg der Leukocyten. Der maximale Effekt tritt bei 1 ccm Secretin pro kg Körpergewicht ein. Der Leukocytenanstieg geht rasch vorüber. Secretin scheint eine Reizwrkg. auf Knochenmark und lymphatisches Gewebe auszuüben. (Amer. Journ. Physiol. 45. 294—301. 1/2. 1918. [18/12. 1917.] Montreal, Canada. MC GILL Univ.) LEWIN.

Ardrey W. Downs und Nathan B. Eddy, *Secretin*. IV. Die Zahl der roten und weißen Blutkörperchen im zirkulierenden Blut während der Verdauung. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 45. 294; vorst. Ref.) Ebenso wie nach der Verdauung beobachtet man unter der Wrkg. von Secretin einen Anstieg der Blutkörperchen infolge gesteigerter Tätigkeit des Knochenmarks. (Amer. Journ. Physiol. 47. 399 bis 403. 1/12. [24/10.] 1918. Montreal, Canada. MC GILL Univ. Physiol. Lab.) LEWIN.

B. Fujimoto, *Einfluß von Secretin auf die Zahl der roten und weißen Blutkörperchen und die Fermente, wie den Zuckergehalt des Blutes*. (Vgl. DOWNS und EDDY, Amer. Journ. Physiol. 45. 294; vorvorst. Ref.) Bei Kaninchen bewirkte die subcutane Injektion von Secretin einen Anstieg der Blutkörperchen. Auch der Katalasegehalt des Blutes nahm zu. Dagegen blieb der Gehalt des Blutes an Diastase und glykolytischem Ferment unverändert. (Amer. Journ. Physiol. 47. 342—50. 1/12. [17/10.] 1918. Tokyo, Imperial Univ. Forensic-Med. Inst.) LEWIN.

L. Aschoff und H. Kamiya, *Über die lipoidspaltende Funktion der Lymphocyten*. Verss. durch Injektion der verschiedenartigsten Antigene (Eiweißkörper, Lipide, Kohlenhydrate) unter die Haut spezifische Rkk. auszulösen, ergaben, daß nichts gefunden wurde, was irgendwie für eine spezifisch lymphocytäre Rk. auf lipoider Antigene spräche. Die Voraussetzung von WASSERMANN und BERGEL, daß die Makrophagen von den echten Lymphocyten abstammen, ist bis jetzt nicht bewiesen. Ihre Annahme, daß den echten Lymphocyten eine phagocytäre Fähigkeit zukommt, läßt sich in keiner Weise stützen. Die Existenz besonderer, nur für die Lymphocyten charakteristischer Verdauungsfermente gegen Lipide ist nicht erwiesen. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 794—96. 16/6. Freiburg, Patholog. Inst. d. Univ.) FRANK.

Julius KIB, *Zur physikalischen Chemie der Alexinbindungsreaktionen*. Vf. vertritt die Ansicht, daß sowohl die unspezifischen als auch die spezifischen Alexinbindungsrrk. *Adsorptionsphänomene* darstellen. Trotzdem diese Rkk. nicht umkehrbar sind, kann man auf sie die FREUNDLICHsche Adsorptionsformel in ihrer vereinfachten Gestalt  $x = k \cdot c^n$  anwenden. — Als Alexin wurde frisches Meer-schweinchenserum benutzt und als Einheit 0,00025 ccm desselben angenommen. Zur quantitativen Best. des Alexins dienten sensibilisierte Blutkörperchen, deren Hämolysegeschwindigkeit mit Proben von bekanntem Alexingehalt verglichen wurde. — *Typhusbacillen* adsorbieren das Alexin sehr stark und mit steigender Temp. in zunehmendem Maße. Die Adsorptionsfähigkeit einer und derselben Kultur zu verschiedenen Zeiten kann als ziemlich konstant betrachtet werden.  $\frac{1}{2}$  Normallöse Typhusbacillen adsorbieren bei 37° 100 Alexineinheiten innerhalb 2 Stdn.

Auch mit einem agglutinierenden Serum vorbehandelte Typhusbacillen adsorbieren das Alexin in derselben charakteristischen Weise. Die Intensität des Vorganges, in der obigen Formel durch  $k$  ausgedrückt, ist dagegen beträchtlich größer. Vf. zieht daraus den Schluß, daß die *Antigene* an sich schon das Alexin binden und durch Hinzutritt des Antikörpers oder durch andere spezifischen Rkk. dieses Vermögen des Antigens nur erhöht wird. Mit agglutinierenden Kaninchenserum läßt sich dieser Effekt sehr schön demonstrieren, weil es meist einen sehr hohen Agglutinititer hat und daher in winzigen Mengen angewendet werden kann, so daß durch andere Serumbestandteile hervorgerufene Nebenrrk. nicht mehr störend wirken können. Anders liegen die Verhältnisse bei Verwendung mensch-

licher Sera von Typhusrekonvaleszenten, die infolge ihres niedrigen Agglutinititers in verhältnismäßig großer Menge zu diesen Verss. genommen werden müssen. In diesem Falle tritt die Wrkg. der Antialexine sehr stark in Erscheinung, so daß der Alexingehalt des Gemisches von Menschenserum und Meerschweinchenserum beträchtlich geringer ist als die Summe der in den beiden Seren enthaltenen Alexinmengen. Zerstört man nun durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf  $56^{\circ}$  die Alexine des Menschenserums, wobei die Antialexine nur wenig geschädigt werden, so kann man mit derartigen Seren sehr schön den Nachweis führen, daß auch die Bindung von Alexin und Antialexin dem Adsorptionsgesetz gehorcht, und zwar ist der für m gefundene Wert nahezu derselbe wie jener, der für die Adsorption durch die Bacillen ermittelt worden ist.

Bei der Einw. von Typhusbacillen auf die *Alexine des Meerschweinchenserums* in Ggw. von Menschenserum tritt aber noch ein anderer Faktor störend in Erscheinung. Das Menschenserum enthält nämlich nicht nur alexinbindende Stoffe, sondern auch solche, die die Bindung des Alexins an die Bacillen verhindern. Die Anwesenheit dieser Hemmstoffe vermag aber nicht den Charakter des Adsorptionsprozesses zu verändern, wie aus der unveränderten Größe des m-Wertes hervorgeht. — Ganz analog liegen die Verhältnisse bei der Bindungsrk. bei der Rotzkrankheit und bei der WASSERMANNschen Rk. — In allen diesen Fällen schwankten die für m ermittelten Werte zwischen 0,74 und 0,82. In Anbetracht der nicht sehr großen Genauigkeit der Alexintitrierung kann man sie als praktisch konstant bezeichnen. Bei den einfacheren u. auch bei den komplizierteren Alexinbindungsrrk. bleibt also der Charakter des Adsorptionsvorganges gewahrt. Die Natur des Adsorbens und die Zus. des Mediums beeinflussen nur die Intensität der Rk. Die spezifische Bindung bildet von dieser Regel keine Ausnahme. (Biochem. Ztschr. 129. 487—502. 23/3. [11/2.] Budapest, Städt. allg. Zita-Krankenhaus.) OHLE.

Theodor Geussenhainer, *Beitrag zur Frage des Blutkalkgehaltes bei Spasmodie und Kalkzufuhr*. Zwischen n. Serum und mit Ca-Gaben vorbehandeltem Serum wurde ein deutlicher Unterschied beobachtet, und zwar rief das letztere nach Ca-Dosen von 6,0—8,0 g pro die gegenüber dem unbehandelten Serum eine Abschwächung der Kontraktionshöhe des Froschherzens hervor. Bei Ringerlsg. mit wechselndem Ca-Gehalt ändert sich die Kontraktionshöhe stets in gleicher Richtung bei allen Froschherzen. Die Stärke ist individuell verschieden; mit zunehmender [Ca $\cdot\cdot$ ] nimmt die Hubhöhe zu. Ebenso verhält sich Serum, bzw. eine mit Ca freier Ringerlsg. hergestellte Serumverdünnung, wenn Ca direkt zugegeben wird. Wird Ca per os gegeben, so verändert es das Serum derart, daß es bei Verdünnung mit Ca-freier Ringerlsg. auf das Froschherz eine schwächere Wrkg. ausübt, als das unbehandelte Serum, wodurch die Kontraktionsstärke des Herzens bedeutend herabgesetzt wird. Die Wrkg. tritt auch schon auf kleine Dosen (1,0) und zwar sehr rasch ein, da schon nach 3 Stdn. eine fast maximale Abnahme der Hubhöhe festzustellen ist. Da die Wrkg. des Ca sehr rasch abklingt, ergibt sich für die Therapie die Notwendigkeit, den Körper mit kurz nacheinander verabfolgten Ca-Gaben zu überschwemmen. (Klin. Wchschr. 1. 1457/58. 15/7. Göttingen, Univ.) BORINSKI.

E. Friedberger und A. Lasnitzki, *Untersuchungen über die Natur des heterogenetischen Präcipitins*. Vf. wollten feststellen, ob zwischen den lockeren isogenetischen und den dichten, schüppchenartigen heterogenetischen Präcipitaten Verschiedenheiten bestehen (vgl. Berl. klin. Wchschr. 25. 1248). Sie fanden, daß die bei der dichten Präcipitation beteiligten Komponenten im Ä. 1. und daß bei dieser Präcipitation sowohl ätherl. Komponenten des Antiserums wie des Antigens beteiligt sind, die wohl Lipoidcharakter haben. Die Komponenten der spezifischen Präcipitate wurden dagegen durch den Ä. kaum beeinflußt, vielleicht nur insoweit, als

bei ihrer B. die Komponenten der heterogenetischen Präcipitation eine Rolle spielen. (Klin. Wchschr. I. 1607—8. 5/8.)

FRANK.

F. Gerlach, *Übertragung der Immunität eines Geflügelcholeraerumpferdes auf das Fohlen*. Während der Trächtigkeit überträgt die Mutterstute auf den Fötus Immunität gegen Geflügelcholera. Diese Immunität hält aber nach der Geburt des Fohlens nur wenige Wochen an; sie hat den Charakter einer passiven Immunität. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 39—42. 14/3. Wien, Tierimpfstoffgewinnungsanstalt.)

RAWITZ.

Herbert Lubinski, *Die Sterilität des zur Pasteurschen Schutzimpfung verwendeten Kaninchenrückenmarkes*. Frisches wie auch getrocknetes Rückenmark rechtzeitig getöteter Tiere ist im allgemeinen steril. Infolge Unvollkommenheit technischer Hilfsmittel ist die Verunreinigung solchen Markes bei der Verarbeitung nicht mit Sicherheit zu vermeiden. Durch Aufbewahrung in Glycerin wird diese Verunreinigung beseitigt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 43—47. 14/3. Breslau, Hygien. Inst.)

RAWITZ.

Hans Opitz, *Immunisierungsversuche gegen Diphtherie beim Menschen*. Mit atoxischen Toxin-Antitoxingemischen gelingt es auch beim Menschen aktiv zu immunisieren. Der wirksame Faktor ist nicht ein in der Vaccine vorhandener minimaler Toxinüberschuß, sondern ist das durch Trennung der Verb. Toxin-Antitoxin in vivo wieder freigewordene Toxin. Die Methode der Wahl ist die Immunisierung mit schwach überneutralisierten Toxin-Antitoxingemischen. Die Verwendung hochüberneutralisierter Präparate führt zu keinem Ergebnis, da es nicht gelingt, passive und akt. Immunisierung zu kombinieren. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 262—65. 12/6. Breslau, Univ.-Kinderklin.) RA.

H. Selter, *Über Tuberkuloseschutzimpfung*. Tuberkuloseschutzimpfung ist nur möglich durch Infektion mit arteigenen Tuberkelbazillen, zweckmäßig Impfstoff aus einer in ihrer Virulenz bis zu einem gewissen Grade abgeschwächten Kultur, die im Achatmörser so weit verrieben wird, daß darin nur noch wenige Bacillen sind. Das aufgeschlossene Tuberkelbacillenprotoplasma wirkt als Aggressor und unterstützt die Infektionswrkg. der lebenden Tuberkelbacillen, die für sich allein in der in diesem Impfstoff vorhandenen Menge zur Infektion nicht genügen. Die zu verwendende Impfdosis darf die Tiere nicht erheblich krank machen u. soll höchstens zu lokalen Erscheinungen an der Impfstelle oder zu vereinzelt latenten Tuberkuloseherden, dagegen nicht zu fortschreitenden Erkrankungen der inneren Organe führen. Beim Menschen Immunität nur durch eine Infektion, am besten mit arteigenen, d. h. menschlichen Tuberkelbacillen. Vf. warnt dringend vor der Anwendung beim Menschen, bevor die experim. Grundlagen der Tuberkuloseimmunisierung nicht weiter ausgebaut sind, die Erfahrungen an Rindern müssen abgewartet werden. (Klin. Wchschr. I. 1589—92. 5/8. Königsberg, Hyg. Inst. d. Univ.) FRANK.

Robert Weiß und Emil Adler, *Das Verhalten der Standardumsatzsteigerung nach Zuckerezufuhr bei endokrinen Störungen*. Vorläufige Mitteilung, die zeigt, daß zur systematischen Prüfung des Stoffwechsels neben der Best. des Standardumsatzes auch die Unters. der spezifisch-dynamischen Wrkg. der Nährstoffe in Anwendung gebracht werden muß. (Klin. Wchschr. I. 1592—95. 5/8. Prag, Propädeut. Klinik u. deutsche Univ.)

FRANK.

Carl Bruck, *Theoretisches und technisches zur Serodiagnose der Syphilis*. Nach Auffassung des Vfs. beruht das Wesen der Luesrkk. weder auf Bindungen zwischen Antikörpern u. Lipoiden, noch auf primären Ausfällungen von Serum- oder Extraktbestandteilen, sondern auf dem mechanischen Vorgang einer Zusammenballung feinsten Lipoidteilchen durch eine im Luesserum vorhandene verklebende Komponente. (Klin. Wchschr. I. 1656—57. 12/8.)

FRANK.



N. A. Bolt und P. A. Heeres, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Bildung von Gallensteinen. I. Der Einfluß der Zusammensetzung der Durchströmungsfüssigkeit auf die Schnelligkeit der Abscheidung und die Bildung von Gallenkonkrementen.* (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 6. 355—65. 25/3. — C. 1922. I. 783.) GROSZFIELD.

W. Falta und F. Höglér, *Über das Auftreten der Aldehydreaktion im Harn nach peroraler Zufuhr von Chlorophyll.* (Vgl. Münch. med. Wchschr. 68. 1250; C. 1921. III. 1448.) Nach peroraler Zufuhr der alkoh. Chlorophyllsag. SCHÜTZ gab der Harn n. Personen keine Aldehydrk. Bei bestehender Leberschädigung fand sich gleichzeitig mit positiver Gallenfarbstoffprobe eine positive Aldehydrk. Vermutlich wird das Chlorophyll im Organismus in eine urobilinogenartige Substanz umgewandelt. (Klin. Wchschr. 1. 1357. 1/7. Wien, Kaiserin ELISABETH-Spital.) LEWIN.

A. Mader, *Der abiiurete Eiweißstickstoff in der Kuh- und Frauenmilch.* Nach den Versuchsergebnissen des Vfs. enthält die Kuhmilch 18—21 mg, Frauenmilch 51—60 mg abiiureten Eiweiß-N, der nur auf einfache oder gekuppelte Aminosäuren bezogen werden kann. Da nur die  $\text{NH}_2$ - und  $\text{COOH}$ -Gruppen in Rk. treten, darf in jedem Falle von Aminosäuren-N gesprochen werden. Daß es sich um essentielle Eiweißstoffe und nicht um abgebautes Albumin oder Casein handelt, beweist die Tatsache, daß Frauenmilch, unmittelbar nach der Entnahme untersucht, die 3-fache Menge Aminosäure-N enthält wie die meist 1tägige Kuhmilch. (Klin. Wchschr. 1. 1555—57. 29/7. Frankfurt, Univ. Kinderklinik.) FRANK.

Margarethe Stern, *Beitrag zur Entstehung der luetischen Reagine in den Lumbalfüssigkeiten.* Weder bei der auf  $55^\circ$  erhitzten, noch bei der auf Zimmertemp. gehaltenen n. Lumbalf., die mit luetischen Lymphocyten beschickt worden war, konnten auch nur Andeutungen einer WASSERMANN'schen Rk. beobachtet werden. Vf. glaubt durch seine Verss. gezeigt zu haben, daß eine Verwertung der Befunde im Sinne von WASSERMANN und LANGE (vgl. KOLLE-WASSERMANN, Bd. VII. 979), nämlich daß die Lymphocyten die Bildungsstätte der Luesreagine sind, nicht angängig ist. (Klin. Wchschr. 1. 1551—55. 29/7. Breslau, Univ. Hautklinik.) FRANK.

Daniel Konrádi, *Die Virulenz der Cerebrospinalfüssigkeit bei der menschlichen Wut.* Mit der Cerebrospinalfüssigkeit eines an Tollwut gestorbenen  $3\frac{1}{2}$ -jährigen Mädchens wurden ein Meerschweinchen und ein Kaninchen subdural, ein zweites Kaninchen intraokular infiziert. Das Meerschweinchen ging am 31. Tage an Tollwut ein, die beiden Kaninchen erkrankten erst am 52. Tage nach der Infektion und gingen dann nach 48 Stdn. zugrunde. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 113—15. 13/4. Klausenburg, PASTEUR-Institut.) RAWITZ.

Paul Jungmann, *Über eine isolierte Störung des Salzstoffwechsels.* Vf. beschreibt einen Fall von Ödem, bei dem die Abhängigkeit der Entstehung vom Nervensystem, auf Grund einer isolierten Störung des Salzstoffwechsels sichergestellt erscheint. Neben anderen endokrinen Störungen lag eine Hypophysenerkrankung vor. (Klin. Wchschr. 1. 1546—48. 29/7. Berlin, I. med. Univ. Klinik.) FRANK.

Ulrich Friedemann, *Über die bedrohliche Ausbreitung der tropischen Malaria in der einheimischen Bevölkerung und ihre Beziehung zum Salvarsan.* Nach Ansicht des Vfs. ist die Mehrzahl der in Deutschland sich häufenden Malariaerkrankungen durch eine Salvarsankur ausgelöst werden. Unbedingt muß eine gründliche Unters. des Blutes auf Parasiten, sobald eine Fieberrk. nach Salvarsan auftritt, gefordert werden. (Klin. Wchschr. 1. 1642—45. 12/8. Berlin, RUDOLF VIRCHOW-Krankenhaus.) FRANK.

## 6. Agrikulturchemie.

D. J. Hissink, *Untersuchung von Boden-Baggererdeproben aus Poldern und Seen östlich der Utrechter Vecht, in Zusammenhang mit den Plänen zur Trockenlegung* IV. 3.

dieser Seen. Beitrag zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung von Flachmoorböden. (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde 11. 166—81. 1921. Groningen. — C. 1922. I. 385.)

BERJU.

August Rippel, *Phosphorsäurewirkung auf kalkarmen und kalkreichen Böden*. An der Hand der von WAGNER mehrere Jahre hindurch fortgeführten Verss. zeigt Vf., daß die von VON WRANGELL (vgl. Landw. Jahrb. 57. 1; C. 1922. I. 1387) angenommenen Beziehungen zwischen Ca- und  $P_2O_5$ -Aufnahme bei Ca-Phosphaten unter den natürlichen Bedingungen des Ackerbodens nicht bestehen. In den vorliegenden Ca-reichen Böden war die  $P_2O_5$ -Aufnahme so ergiebig, daß sie den Ansprüchen der Pflanzen vollkommen genügte. In den kalkarmen Böden der WAGNERschen Verss. dagegen, in denen nach den Anschauungen von VON WRANGELL eine leichte Aufnehmbarkeit der  $P_2O_5$  zu erwarten war, herrschte Mangel an dieser, unter dem auch der stark aufschließende Rotklee litt. Auch diese Unters. führte zu dem Ergebnis, daß die Verallgemeinerung der AEREBOSchen Düngungsmaßnahmen abzulehnen ist. (Landw. Ztg. 71. 259—65. 1/7. u. 15/7. Breslau, Univ.) BERJU.

Renato Perotti, *Zur Kenntnis der Beziehungen der Mikroorganismen zu den grünen Pflanzen*. Ausgehend von der Erörterung der Symbiose einiger Wurzelbakterien mit ihren Wirtspflanzen wirft Vf. die Frage auf, ob sich nicht auch bei anderen Pflanzen ein selektiver Einfluß auf die Entw. der Bakterienflora der Ackerkrume bemerkbar macht. Als Versuchsobjekte wählte Vf. *Diplotaxis erucoides*, *Vicia faba*, Weizen und verschiedene Gramineen. Je 50 g dieser Pflanzen wurden nach gründlicher Reinigung und Sterilisation in 1000 ccm W. suspendiert und mit 10 ccm eines wes. Auszuges von 200 g Gartenerde mit 400 g k. W. versetzt. Diese Mischungen, die bei 20° aufbewahrt wurden, zeigten nach 20 Tagen ein sehr ungleich weit fortgeschrittenes Wachstum der Bakterienflora, die auch betreffs ihrer Zus. und Eigenschaften beträchtliche Unterschiede aufwies. Die bakteriologische Unters. ergab, daß sich in den von *Vicia faba* stammenden Kulturen 2 Bakterienarten entwickelt hatten, in der von *Diplotaxis* herrührenden 3, von denen in beiden Fällen eine Art in überwiegender Menge vorhanden war. Aus den mit den Gramineen gewonnenen Kulturen konnten 4 Arten isoliert werden, von denen 2 vorherrschten. Von den Eigenschaften der auf den Versuchspflanzen gezüchteten Bakterien wurden geprüft: 1. Das Desaminierungsvermögen, 2. die Fähigkeit zur  $HNO_3$ -B., 3. das Denitrifizierungsvermögen, 4. die N-Assimilation. 3. war bei allen Kulturen sehr schwach ausgeprägt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 233—37. [2/5.] 1921. Rom, Königl. Pflanzenpathol. Station.)

OHLE.

O. Nolte, *Die Ausnutzung von Mineralphosphaten durch Kulturpflanzen*. Bibliographie mit kurzer Inhaltsangabe der wichtigsten obiges Thema behandelnden Veröffentlichungen. (Landw. Ztg. 71. 130—33. 1/4. und 15/4. Braunschweig, Landw. Vers.-Stat.)

BERJU.

E. Blanck und F. Preiß, *Ein weiterer Stickstoffdüngungsversuch mit Tabak nebst einigen Bemerkungen zur Anlage von Versuchspartellen*. Bei Wiederholung der im vorhergehenden Jahre ausgeführten Düngungsverss. (vgl. Landw. Ztg. 69. 416; C. 1921. III. 1104) auf nebenliegenden Partellen zeigte nicht wie früher  $(NH_4)_2SO_4$  die beste Wrkg., sondern die bloße Stallmistdüngung. Dann folgen abnehmend  $CO(NH_2)_2$  und  $(NH_4)_2SO_4$ . Dieses widersprechende Ergebnis führen Vf. hauptsächlich auf ein Versehen bei der N-Düngung zurück. (Landw. Ztg. 71. 221 bis 226. 1/6. und 15/6. [April.] Göttingen.)

BERJU.

Ot. Kvas, Joh. Pitra und Jos. Urban, *Feldversuche mit gesteigerten Superphosphatgaben zur Zuckerrübe im Jahre 1921*. Die Verss., die nach Anstellung und Ergebnissen eingehend beschrieben werden, führten infolge der außergewöhnlichen Trockenheit nicht zu den erwarteten Ergebnissen; die Einw. der Düngemittel kam

nicht in dem Maße zur Geltung wie sonst. Bemerkenswert ist, daß überall die gleichen Ergebnisse erzielt wurden. Mittlere Gaben von Salpeter und  $K_2O$  riefen eine Ertragssteigerung bei der Wurzel nur um 22,8 q, beim Kraut um 13,7 q auf den ha hervor; kam daneben noch Superphosphat in gesteigerten Gaben zur Anwendung, so trat nur eine kleine Erhöhung der Wurzelerten um 6,2, 5,6 u. 11,5 q ein. Das Superphosphat konnte wegen Feuchtigkeitsmangel nicht völlig von der Rübe assimiliert werden und blieb ungenutzt im Boden. Der Zuckergehalt schwankte von 20,54 bis 20,63%. (Listy Cukrovarnické 1921/22. 337; Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 46. 463—70. 29/6.)

RÜHLE.

**Fr. Rambousek**, *Auftreten von Schädigern und Krankheiten der Zuckerrübe*. (Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 46. Beilage: Prager Zuckermarkt 233; C. 1922. III. 586.) Es wird über das Auftreten der Runkelfliege, der Gammaeule, des Rübenzünslers, der Aaskäfer, Schildkäfer, der Wintersaateteule u. a. berichtet u. Abwehrmaßnahmen angegeben. Neben einigen nur in geringerem Umfange auftretenden Schädlingen richteten insbesondere während der Zeit vom 27/6. bis 4/7. 1922 die Rüssel *Cleonus punctiventris* und *Tanimecus palliatus*, sowie die grauen Erdräupen der Wintersaateteule (*Agrotis segetum*) außerordentlichen Schaden im böhmischen und slovakischen Zuckerrübengebiete an. (Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 46. Beilage: Prager Zuckermarkt 272—73. 15/6. 232—83. 22/6. 291—92. 29/6. 301—2. 6/7.)

RÜHLE.

**V. Stehlik**, *Der rußige Schnellkäfer (*Agriotes ustulatus* Schall) und der glanzstreifige Schildkäfer (*Cassida nobilis* L.) als Zuckerrübenschädlinge*. Nähere Beschreibung beiderlei Käfer, an Hand mehrerer Abbildungen, ihres V., der Maßnahmen zu ihrer Bekämpfung und des einschlägigen Schrifttums. (Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 46. 475—79. 6/7. Semčice bei Dobrovice.)

RÜHLE.

## F. Bibliographie.

- Alliata, G.**, Die Radioaktivität im Weltbild der Äthermechanik. Leipzig 1922 8. 14 SS. Mark 6.
- Berndt, G. W.**, Physikalisches Praktikum. 3. vermehrte Auflage. (2 Teile.) Teil 1: Mechanik, Akustik, Wärme, Optik; mit 75 Figuren. Teil 2: Elektrizität und Magnetismus; mit 112 Figuren. Karlsruhe 1922. Jeder Teil Mark 70.
- Born, M.**, Der Aufbau der Materie. Aufsatz über moderne Atomistik und Elektronentheorie. 2. vermehrte Auflage. Berlin 1922. VI u. 86 SS. mit 37 Abbildungen. Mark 36.
- Breuer, C.**, Kette und Klebstoffe. Geschichtliche und technische Ausführungen. 2. vermehrte Auflage. Leipzig 1922. 8. VIII u. 228 SS. mit 9 Abbildungen Mark 100.
- Byers, H. G.**, On outline of qualitative analysis of inorganic substances including the rare elements. New York 1922. 8. Doll. 2.
- Fischer, Franz, und Schrader, H.**, Entstehung u. chemische Struktur der Kohle. 2. erweiterte Auflage. Essen 1922. 8. 63 SS. Mark 20.
- Fischer, Loth.**, Die Wärme — ein Gas! Eine neue Theorie der Wärme und der übrigen feinen Stoffe. Leipzig 1922. 8. 61 SS. Mark 38.
- Fleischer, M.**, Die Bodenkunde auf chemisch-physikalischer Grundlage. 5. neu bearbeitete Auflage. Berlin 1922. gr. 8. X u. 248 SS. mit 2 farbigen Tafeln. Gebunden. Mark 160.
- Ganswindt, Alb.**, Die Riechstoffe, ihre Geschichte, ihr Vorkommen, ihre Gewinnung, Eigenschaften, Prüfung usw. 8. neu bearbeitete Auflage von **A. Mierzinski**: Die Riechstoffe. Leipzig 1922. gr. 8. XVI u. 362 SS. mit 40 Abbildungen. Mark 150.

- Georgievics, G.**, Handbuch der Farbenchemie. 5. erweiterte Auflage. Wien 1922. gr. 8. VIII u. 504 SS. Mark 250.
- Grosse, W.**, Graphische Papiere u. ihre vielseitige Anwendung, mit leichtfaßlichen Anleitungen. Düren (1917). gr. 8. 179 SS. mit Figuren. Kart. Mark 45.
- Grube, G.**, Grundzüge der angewandten Elektrochemie der Lösungen. Dresden 1922. gr. 8. XII u. 268 SS. mit 67 Figuren. Mark 70.
- Hahn, H.**, Grundriß der Chemie für Techniker. Repetitorium der Chemie für Studierende der Ingenieurwissenschaften. Teil 1: Anorganische Chemie. 2. Auflage. Leipzig 1922. 8. 193 SS. Mark 50.
- Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden.** Unter Mitarbeit von über 400 Fachmännern herausgegeben von **E. Abderhalden**. (In 13 Abteilungen.) Lieferung 61. Berlin-Wien 1922. gr. 8. Mit Figuren.  
Lfg. 61 (Abt. III, Teil A. 2): **Lehmann, Otto**, Methoden zur Darstellung u. Untersuchung flüssiger Krystalle. (SS. 123—352 mit Fig.) Mark 117.
- Ostwald, W.**, Prinzipien der Chemie. Eine Einleitung in alle chemischen Lehrbücher. 2. anastat. Neudruck 1907. Leipzig 1922. 8. XV u. 540 SS. mit Figuren. Mark 100.
- Ostwald, Wo.**, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, mitbearbeitet von **P. Wolski**. 3. Auflage. Dresden 1922. 8. 159 SS. mit 14 Figuren. Mark 20.
- Parnicke, A.**, Die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik. 4. vermehrte Auflage. Berlin 1922. gr. 8. VIII u. 487 SS. mit 431 Abbildungen. Gebunden. Mark 250.
- Rosenthaler, L.**, Qualitative pharmazeutische Analyse. Eine Anleitung für Studierende der Pharmazie und Apotheker. Stuttgart 1922. gr. 8. VIII u. 192 SS. mit 41 Abbildungen. Mark 54.
- Ruer, R.**, Metallographie in elementarer Darstellung. 2. Auflage. Leipzig 1922. XIX u. 347 SS. mit 140 Abbildungen u. 5 Tafeln. Mark 120.
- Schöndorf, Fr.**, Wie sind geologische Karten u. Profile zu verstehen u. praktisch zu verwerten? 2. Auflage. Berlin 1922. 8. VII u. 100 SS. mit 63 Abbildungen. Mark 30.
- Schulz, Friedr. N.**, Praktikum der physiologischen Chemie. Ein kurzes Repetitorium. 6. durchgesehene Auflage. Jena 1922. 8. III u. 117 SS. mit 15 Abbildungen u. 1 farbigen Tafel. Mark 18.
- Stiny, Jos.**, Technische Geologie. Stuttgart 1922. Lex. 8. XII u. 789 SS. mit 463 Abbildungen und 1 geologischen Übersichtskarte von Mitteleuropa. Mark 270.
- Treadwell, F. P.**, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. (2 Bände.) Band I: Qualitative Analyse. 12. vermehrte Auflage. Wien 1922. 8. XIII u. 540 SS. mit 29 Abbildungen u. 3 Spektraltafeln. Mark 192.
- Tschirch, A.**, Handbuch der Pharmakognosie. Band 3. Lieferung 5 u. 6. Leipzig 1922. Lex. 8. SS. 257—352 mit Figuren u. Tafel. Jede Lieferung Mark 10.
- Tutton, E. H.**, Crystallography and practical crystal measurement. 2 volumes. London 1922. 8. £ 5,0,0.
- Vortmann, G.**, Übungsaufgaben aus der quantitativen chemischen Analyse durch Maßanalyse. 3. vermehrte Auflage. Wien 1922. 64 SS. mit 11 Figuren. Mark 15.
- Zimmermann, A.**, Botanische Mikrotechnik. 2. umgearbeitete Auflage. Herausgegeben von **H. Schneider**. Jena 1922. gr. 8. XII u. 458 SS. mit 220 Abbildungen. Mark 120.