

# Chemisches Zentralblatt.

1922 Band III.

Nr. 13.

27. September.

(Wiss. Tell.)

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Alfr. Conzetti, Dr. T. Sandmeyer †.** 15. September 1854 bis 9. April 1922. Nachruf auf TRAUGOTT SANDMEYER, den Entdecker der nach ihm benannten Rk., und Würdigung seiner Lebensarbeit. (Chem.-Ztg. 46. 549—50. 20/6.) JUNG.

**Fr. Hein, Konrad Schaefer †.** Nachruf auf den Vorstand der anorganischen Abteilung am Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 444. 8/8.) JUNG.

**W. J. Pope, Ernest Solvay †.** Nachruf. Würdigung seiner Tätigkeit auf chemisch-technischem Gebiete. (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. R. 231—32. 15/6.) RÜ.

**P. Koets, Zur Abhandlung „Alfred Werner“ des Herrn Lifschitz.** Sachliche Richtigstellung eines in der Schilderung des Lebenswerkes des Verstorbenen (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 527; C. 1921. III. 197) sich findenden Satzes. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 324. 1/7. Assen [Holland].) BÖTTGER.

**Fritz Paneth und Walter Vorwerk, Über eine Methode zur Bestimmung der Oberfläche adsorbierender Pulver.** Der Inhalt der Arbeit deckt sich mit der bereits referierten Mitteilung von PANETH (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 113; C. 1922. III. 208). (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 445—79. 30/6.) BÖTTGER.

**Fritz Paneth und Walter Vorwerk, Über die Dicke der adsorbierten Schicht bei der Adsorption von Farbstoffen an Krystallen.** Der Inhalt der Arbeit ist bereits früher (vgl. PANETH, Ztschr. f. Elektrochem. 28. 113; C. 1922. III. 209) referiert. (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 480—88. 30/6.) BÖTTGER.

**P. Debye, Adsorption an leitenden Oberflächen.** Faßt man das Molekül als ein System elektrischer Ladungen auf, so läßt sich, analog wie man durch die Spiegelungsmethode das Potential berechnen kann, das notwendig ist, um ein Elektron aus der Metalloberfläche zu befreien, auch die potentielle Energie zwischen einem unmittelbar an die Metallfläche angrenzenden Gasmolekül und seinem hinter der Fläche liegenden Spiegelbild berechnen. Die gesuchte potentielle Energie ergibt sich für Dipolmoleküle zu  $25 \cdot 10^{-14}$  erg, für Quadrupolmoleküle zu  $170 \cdot 10^{-14}$  erg. Die kinetische Energie der Schwerpunktsbewegung eines Gasmoleküls, die gleich dieser potentiellen Energie ist, würde im ersten Falle einer Temp. von  $1200^\circ$ , im zweiten Falle von  $8400^\circ$  entsprechen. Die Kräfte, die zwischen einem elektrischen Leiter und den umgebenden ungeladenen Molekülen bestehen, sind also sehr groß, und man muß daraus schließen, daß unter gewöhnlichen Umständen jedes Metall mit einer stark kondensierten Schicht des umgebenden Gases bedeckt ist. Für Isolatoren gelangt man zu ähnlichen Ergebnissen. (Physica 1. 362—64; Physik. Ber. 3. 494. Ref. LASKI.) PFLÜCKE.

**N. A. Schilow, Zur Theorie der Adhäsionserscheinungen.** Im Gegensatz zu den Rk. der anorganischen u. analytischen Chemie, die auf Ionenwrkg. beruhen, sind die Rk. der organischen und kolloidalen Chemie ganz anderer Natur. Sie beruhen auf Einww. ganzer nicht dissoziierter Moleküle, und Ioneneinfluß ist bei ihnen nur nebensächlich. Die Ähnlichkeit der Adsorptions- und Koagulationsvorgänge weist auf gemeinsame Ursachen dieser Erscheinungen hin.

Nach Vf. sind echte Adsorbente u. Kolloide komplizierte Systeme mit großer Oberfläche, die elektrische Ladungen tragen, die nicht durch Ionisierung hervorgerufen sind. Darum findet bei ihnen Ionenaustausch nur in einigen Fällen statt

als sekundäre Erscheinung. Wenn auch einzelne Elektrolyte in kolloidalen Zustand übergehen können, so finden diese Einzelfälle nur in einem Medium statt, in dem sie unl. sind und nicht dissoziieren (z. B. NaCl in Bzl.). Über den Ursprung der Ladung ist wenig bekannt. Ihr Zeichen ist von wesentlicher Bedeutung, da negative Adsorbenten sich am leichtesten mit nicht ionisiertem Molekül mit ungesätt. negativer Elektroaffinität verbinden, z. B. sind nicht ionisierte einbasische Anione aktiver als zwei- oder dreibasische. Bei positiven Adsorbenten findet das Umgekehrte statt.

So findet weder bei Adsorptions-, noch Koagulationserscheinungen Neutralisation freier Ladungen statt. Die Koagulation ist nur das Prod. der durch Einfluß des Elektrolyten veränderten Adhäsionsbedingungen des Kolloids u. der Kohäsion der einzelnen Teilchen zueinander. Der neutrale Punkt eines Kolloids entspricht darum nicht dem Moment des Fehlens einer elektrischen Ladung, sondern dem Augenblick der B. eines komplizierten Systems mit den Molekülen des adsorbierten Stoffes. Darum tritt er nicht so scharf hervor wie bei Neutralisation echter Ionenkk.

Die Fähigkeit von Elektrolyten, Kolloide zu stabilisieren, beruht auf anderer Grundlage. Hier ist die Anwesenheit eines Körpers mit energischer Elektroaffinität vom entgegengesetzten Zeichen notwendig. Außerdem dürfen die Elektrolyte nicht stark vom suspendierten Körper adsorbiert werden. Vf. hat dieses experimentell bisher nur qualitativ festgestellt. (Nachr. d. Phys.-Chem. Lomonossow-Ges. Moskau 1. Nr. 3. 1—52. 1921.) OEHREN.

N. A. Isgarischew, *Elektrochemische Untersuchungen in kolloidalen Mitteln*. Der Inhalt der vorliegenden Arbeit deckt sich mit früher referierten des Vfs. (Kolloidchem. Beihefte 14. 25; C. 1922. I. 5; ISGARISCHEW u. BERKMANN, Ztschr. f. Elektrochem. 28. 47; C. 1922. I. 791). (Nachr. d. Phys.-Chem. Lomonossow-Ges. Moskau 2. Nr. 1. 1—40. 1921.) OEHREN.

N. A. Isgarischew und G. S. Berkman, *Die Hydratation der Ionen und die Überspannung auf den Elektroden*. (Nachr. d. Phys.-Chem. Lomonossow-Ges. Moskau 2. Nr. 1. 41—56. 1921. — C. 1922. I. 791.) OEHREN.

N. Isgarischew und Sophie Berkman, *Berichtigung zu der Abhandlung „Über die Wirkung von Kolloiden auf die Überspannung“*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 28. 47; C. 1922. I. 791.) Berichtigung eines Druckfehlers. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 324. 1/7.) BÖTTGER.

N. Ernest Dorsey, *Die Bezeichnung des Radiumäquivalents*. Vf. schlägt vor, die Bezeichnung 1 Curie nicht auf die Emanation zu beschränken, sondern den Namen auf die 1 g Ra entsprechenden Mengen aller anderen Radioelemente auszu dehnen. (Nature 108. 40; ausführl. Ref. vgl. Physik. Ber. 3. 517. Ref. HAHN.) PFLÜCKE.

H. Geiger und A. Werner, *Leuchtbahnen von  $\alpha$ -Strahlen in Krystallen*. Vf. haben aus lumineszierendem künstlichen Wellemit Dünnschliffe hergestellt und die  $\alpha$ -Strahlen von Polonium unter ganz kleinen Winkeln auf die Krystallfläche auf fallen lassen. Bei etwa 400-facher Vergrößerung traten leuchtende Striche verschiedener Länge auf, die Leuchtspuren der  $\alpha$ -Strahlen in dem Krystall. Die aus der Reichweite der  $\alpha$ -Strahlen von Polonium berechnete Länge dieser Striche von 0,02 mm steht in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. (Ztschr. f. Physik 8. 191—92.) MEITNER.\*

Peter Pringsheim, *Über einen nach der Lenzschen Theorie zu erwartenden Unterschied zwischen dem Absorptionsspektrum und dem vollständigen Fluoreszenzspektrum des Joddampfes*. Von den Linien eines durch monochromatisches Licht hervorgerufenen Joddampfresonanzspektrums werden nur die ersten beim Durch-

setzen eines zweiten Joddampfrohres merklich absorbiert, und zwar mit zunehmender Ordnungsnummer in immer geringer werdendem Grade. Bei Erhitzung des Absorptionsrohres auf 350° werden auch Glieder höherer Ordnung deutlich stärker absorbiert. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der LENZschen Bandentheorie, nach der die Resonanzlinien höherer Ordnung Quantenübergängen der Atome aus dem erregten Zustand in Zustände zugeschrieben werden müssen, die bei Zimmertemp im unerregten Dampf praktisch nicht vorkommen. Dadurch erklärt sich auch die Tatsache, daß der Intensitätsschwerpunkt der Fluoreszenzbanden bei Erregung mit weißem Licht bei größeren Wellenlängen liegt als derjenige der Absorptionsbanden, u. daß die letzteren nicht einfach eine Umkehr der ersteren sind. (Ztschr. f. Physik 8 126—31.)

PETER PRINGSHEIM.\*

K. A. Wingårdh, *Untersuchungen über die Absorption der Röntgenstrahlen*. Vf. hat die Absorption monochromatischer Röntgenstrahlen von der Wellenlänge  $\lambda = 0,708 \text{ \AA.-E.}$  ( $K_{\alpha}$  von Molybdän) in einer Reihe von Elementen von C bis Pb unter gleichzeitiger Verwendung von zwei Spektrometern nach einer Nullmethode bestimmt. Bezüglich der Einzelheiten der Apparatur muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Stoffe, die sich in Elementform nicht verwenden ließen, wurden in Gestalt von Verbb. und Lsgg. untersucht und daraus der Wert der Absorptionskoeffizienten für das betreffende Element berechnet. Die Ergebnisse ließen sich darstellen durch die Formeln:

$$\frac{\mu \cdot A}{\rho} = C \cdot Z^{3,75} \quad \text{und} \quad \frac{\mu \cdot A}{\rho} = C \cdot Z^{3,44},$$

wo  $\mu$  den Absorptionskoeffizienten,  $\rho$  die D.,  $A$  das At.-Gew.,  $Z$  die Ordnungszahl des betreffenden Elementes und  $C$  eine Konstante bedeutet. Die erste Formel gilt für die Elemente von C bis Y, die zweite von Zr bis Pb. Der Sprung rührt daher, daß die benutzte Wellenlänge zwischen den  $K$ -Absorptionsgrenzwellenlängen von Y und Zr liegt. Die gefundenen Zahlenwerte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Element	Z	$\frac{\mu \cdot A}{\rho} \cdot 10^{-3}$	$\frac{\mu}{\rho}$	Element	Z	$\frac{\mu \cdot A}{\rho} \cdot 10^{-3}$	$\frac{\mu}{\rho}$
H . . . . .	1	0,001?	—	Ni . . . . .	28	2,828	48,19
C . . . . .	6	0,003	0,667	Cu . . . . .	29	2,946	46,33
N . . . . .	7	0,015	1,072	Zn . . . . .	30	3,610	55,22
O . . . . .	8	0,016	1,000	Br . . . . .	35	5,373	67,22
Na . . . . .	11	0,078	3,392	Sr . . . . .	38	8,260	94,28
Mg . . . . .	12	0,112	4,605	Y . . . . .	39	8,858	99,52
Al . . . . .	13	0,143	5,276	Zr . . . . .	40	1,703	19,70
P . . . . .	15	0,257	8,281	Mo . . . . .	42	1,966	20,48
S . . . . .	16	0,276	8,827	Ag . . . . .	47	3,322	30,79
Cl . . . . .	17	0,415	11,70	Cd . . . . .	48	3,404	30,28
K . . . . .	19	0,634	16,21	Sn . . . . .	50	4,170	35,04
Ca . . . . .	20	0,808	20,17	I . . . . .	53	5,000	39,76
Cr . . . . .	24	1,559	29,98	Ba . . . . .	56	5,683	41,36
Mn . . . . .	25	1,908	34,74	Au . . . . .	79	19,89	100,9
Fe . . . . .	26	2,062	36,93	Pb . . . . .	82	21,06	101,7
Ce . . . . .	27	2,247	38,11				

(Ztschr. f. Physik 8. 363—76.)

BEHNKEN.\*

J. A. McClelland und H. V. Gill, *Eine Untersuchung über die Ursachen der Selbstentzündung der Luft-Äther-Mischungen*. Vf. ließen Luft-Ä.-Gemische aus einem Reservoir durch plötzliches Öffnen eines Ventils axial in eine evakuierte Glasröhre einströmen. Der Gasstrom wurde von dem Ende der Glasröhre reflektiert. Durch den Zusammenstoß der primären und der reflektierten Strömung entstand

eine Temp. von 190°, und dabei entzündete sich das Gemisch. Auch der Einfluß verschiedener Versuchsbedingungen (Länge der Röhre, Vakuum, Druckdifferenz usw.) wurde untersucht. (Scient. Proc. Roy. Dublin Soc. [N. S.] 16. 109—19. 1920.)

MAX JAKOB.\*

**K. Foersterling**, I. *Spezifische Wärme und thermische Dilatation regulärer Krystalle*. II. *Elastische Konstanten und spezifische Wärme regulärer Krystalle*. In beiden Arbeiten handelt es sich um die Berechnung des Anteiles, welchen die elastischen Wellen nach DEBYE zur spezifischen Wärme eines (eventuell mehratomigen) Krystalls liefern, aus den elastischen Konstanten. Es wird zunächst eine Annäherungsmethode entwickelt und gezeigt, daß die infolge der eingeführten Vernachlässigungen zu erwartenden Fehler bei tiefsten Temp. am größten sind. In diesem Gebiete jedoch ist durch eine Interpolationsmethode nach L. HOPF und G. LECHNER (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. 16. 648 [1914]) die spezifische Wärme direkt zu berechnen. Der Vergleich gibt eine sehr gute Übereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Werte und läßt sonst den Schluß zu, daß im gesamten Temperaturintervall eine gute Annäherung durch die entwickelte Methode erreicht wird. Bei mehratomigen Krystallen, für welche allein die elastischen Daten bekannt sind, tritt zu der Energie der elastischen Wellen noch diejenige der Atom-schwingungen, welche sich in den Reststrahlfrequenzen bemerkbar machen können. Letztere sind durch die Beobachtungen von RUBENS bekannt. Für die Krystalle *Steinsalz* und *Sylvin* sind alle zur Berechnung der spezifischen Wärme nötigen Daten bekannt, bei *Flußspat* muß eine, bei *Pyrit* müssen beide „Atomfrequenzen“ erst aus dem Verlauf der beobachteten Kurven der spezifischen Wärme entnommen werden. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung ist bei den genannten Krystallen gut. Keine Übereinstimmung ergibt sich bei *Zinkblende*. Es wird weiter gezeigt, daß sich bei Krystallen vom Steinsalztypus die spezifische Wärme für höhere Temp. allein aus der Kompressibilität u. der Reststrahlfrequenz berechnet (Bromkali zwischen 80 und 230°). Die von BORN (Ann. der Physik [4] 44. 605; C. 1914. II. 197) für die elastischen Konstanten des *Diamanten* aufgestellte Relation:  $4c_{11}(c_{11} - c_{44}) = (c_{11} - c_{12})^2$  zeigt sich mit dem Wert für die charakteristische Temp.  $\Theta = 1895^\circ$  und der Kompressibilität  $k = 0,16 \cdot 10^{-12}$  nach ADAMS Journ. Washington Acad. of Sciences 11. 45; C. 1921. III. 817) nicht verträglich. Betrachtungen über die thermische Dilatation des *Diamanten*, welche den alten Wert von RICHARDS für  $k = 0,52 \cdot 10^{-12}$  zugrunde legen, sind nach der Neubestimmung von  $k = 0,16 \cdot 10^{-12}$  von ADAMS hinfällig geworden. (Ztschr. f. Physik 3. 9—18. 1920. 8. 251—56.)

FOERSTERLING.\*

**Joseph F. Shadgen**, *Wärme-Temperaturkurven von Metallen*. Die Beziehungen zwischen Wärmehalt u. Temp. werden, auf Grundlage der in deutschen Laboratorien ermittelten Werte für die spezifischen Wärmen für eine Reihe von Metallen (Fe, Ni, Co, Mn, Sb, Cr, Mo, Pt, W, Cd, Pb, Sn, Zn, Al, Cu, Au, Ag) berechnet, in Tabellen u. Kurvenbildern mitgeteilt und erörtert. Weitere Angaben betreffen neue *Bestst. der spezifischen Wärmen der Metalle im geschmolzenen Zustand*. (Iron Age 110. 218—22. 27/7.)

DITZ.

**Vladimir Njegovan**, *Über die absolute Größe der Entropie und ihre relativen Änderungen*. Vf. berechnet mittels des NERNSTschen Wärmetheorems in der PLANCKschen Fassung für eine Anzahl von Gasen ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $HCl$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2O$ ,  $Cl_2$ ,  $NH_3$ ) bei verschiedenen Temp. und Drücken die absol. Werte ihrer Entropie. Aus den Ergebnissen dieser Berechnung geht hervor, daß die relativen Änderungen der Entropien in derselben Richtung gehen wie die entsprechenden Änderungen der spezifischen Wärmen bei konstantem Vol., so daß man, falls die Temperatur- u. Druckintervalle nicht zu groß sind, einen parallelen Verlauf beider Änderungen annehmen darf. Im idealen Zustand, wenn die spezifischen Wärmen

als konstant angenommen werden, können auch die entsprechenden Werte der Entropie als konstant angenommen werden. Die irreversiblen Prozesse bedingen nicht die Zunahme der Entropie allein, sondern auch die Zunahme anderer analoger Größen (Vol., Oberfläche). (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 313—22. 1/7. [28/5.] Zagreb [Jugoslawien], Technische Hochschule.)

BÖTTGER.

**Marcel Guichard**, *Über die Adsorption in ihrer Beziehung zur Katalyse*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 212; C. 1921. III. 271.) Vf. berichtet über die Ergebnisse von Verss. über den Einfluß der Änderung der Temp., der Zeit und der Spannung des Wasserdampfes auf dessen Adsorption an  $\text{SiO}_2$ , welches durch Trocknen der aus  $\text{SiF}_4$  gefällten Kieselsäure bei  $130^\circ$  dargestellt war. Bei einigen Verss. dienten Quarzsand (Korngröße 0,1—0,3 mm) und Ni, welches durch Erhitzen von  $\text{NiC}_2\text{O}_4$  hergestellt war, als Adsorbentien. In diesen beiden Fällen war die Adsorption des Wasserdampfes äußerst gering. Die Menge des von einem pulverförmigen festen Körper adsorbierten Wasserdampfes nimmt mit der Erhöhung der Gleichgewichtstemp. oder mit der Verminderung des Gleichgewichtsdruckes ab. Diese Wrkgg. sind umkehrbar. Sie nimmt ebenso mit der Höhe der beim vorherigen Erhitzen des  $\text{SiO}_2$  angewandten Temp. oder bei konstanter Temp. mit der Dauer des Erhitzens, jedoch in nicht umkehrbarer Weise, ab. In beiden Fällen scheint es sich um die Verkleinerung der Oberfläche zu handeln, die anscheinend bei allen in fein verteiltem Zustand vorliegenden festen Stoffen unter dem Einfluß der Temperaturerhöhung und der Zeit eintritt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 647—53. Juli [3,6.]

BÖTTGER.

## B. Anorganische Chemie.

**Wilhelm Späth**, *Zur Kenntnis des Selens*. (Ztschr. f. Physik 8. 165—83; Physikal. Ber. 3. 512. Ref. P. PRINGSHEIM. — C. 1922. I. 440.) PFLÜCKE.

**John Missenden**, *Die Selen-Schwefelverbindungen*. Vf. beschreibt die Darst. der bekannten Se S-O-Verbb. (Chem. News 124. 395—96. 7/7.) JUNG.

**F. Sauerwald**, *Die ohne vorhergehende Kaltbearbeitung eintretende Kornvergrößerung in metallischen Körpern, die aus pulverförmigem Material durch Druck oder Sinterung erhalten werden*. Aus pulverförmigem Fe, Ni, Co, Cu, Ag, Al, Zn wurden in stählernen Matrizen durch Druck Pastillen von erheblicher Festigkeit hergestellt. Beim W trat erhebliche Festigkeit, d. h. die Eigenschaft beim Schleifen metallische Flächen zu geben, erst bei hohen Drucken und bei hoher Temp. ein. Wurden diese Pastillen bei steigenden Temp. in reduzierender Atmosphäre erhitzt, so trat bei den Metallen Fe, Ni, Co, W, Cu bei bestimmter Temp., die sich zwar nur in günstigen Fällen zwischen  $100^\circ$  einschließen ließ, Kornwachstum ein. Diese Temp. ist unabhängig vom Druck bei der Herst. der Körper und für ein bestimmtes Material charakteristisch. Wurden derartige Körper ohne Druck nur durch Sinterung oder durch Red. von in Pastillenform gepreßten Oxyden hergestellt, so trat die Kornvergrößerung bei derselben Temp. ein wie oben. Körper aus Al und Zn zeigten keine Kornvergrößerung. Bei der theoretischen Auswertung der Verss. wird hervorgehoben, daß die beobachtete Kornvergrößerung unmöglich die Folge einer Kaltbearbeitung sein kann. Als wesentlicher Faktor für den Eintritt und Verlauf der Kornvergrößerung in gepreßten oder gesinterten Körpern aus einem bestimmten Metall kommt lediglich die Steigerung der Temp. in Frage. Vf. denkt sich die Erscheinungen des Kornwachstums bei den in Frage stehenden Körpern nur vom Schwingungszustande der Atome in den Gittern bestimmt. Als besonders wesentlich für das Gleichgewicht zweier nebeneinanderliegender Gitter sind die nach der Symmetrie des Gitters orientierten Maxima der Schwingungsamplituden und der Wirkungsbereiche anzusehen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 122. 277—94. 12/7. [28/3.] Breslau, Techn. Hochschule, Metallhüttenm. Inst.)

ZAPPNER.

Francis Herbert Clews und Hugh Vernon Thompson, *Die Einwirkung von Natriumchlorid auf Siliciumdioxid*. Die Einw. von NaCl u. SiO<sub>2</sub> unter verschiedenen Bedingungen wurde bis 1000° untersucht. Dabei zeigte sich, daß je nach der Atmosphäre, in der das Gemenge der beiden festen Stoffe erhitzt wird, die folgenden Rkk. stattfinden:

- a)  $4x \text{ NaCl} + y \text{ SiO}_2 + z \text{ O}_2 = 2x \text{ Na}_2\text{O}, y \text{ SiO}_2 + 2x \text{ Cl}_2$   
 b)  $2x \text{ NaCl} + y \text{ SiO}_2 + z \text{ H}_2\text{O} = x \text{ Na}_2\text{O}, y \text{ SiO}_2 + 2x \text{ HCl}$   
 c)  $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$ .

Rk. a erfolgt in einem Strom trockner Luft, a, b und c erfolgen in feuchter Luft, b in feuchtem N<sub>2</sub>. In feuchter Luft ist Rk. b vorherrschend; bis 1000° ist der Umfang der Einw. jedoch gering, sie wird bei 600° soeben wahrnehmbar. Erhöhung der Temp. und Verstärkung des Feuchtigkeitsgehaltes vergrößern den Umfang der Rk. Der maßgebende Faktor ist dabei die Größe der Berührungsfläche der reagierenden Stoffe; der Gehalt an NaCl ist von nebensächlichem Einfluß. Bei 1000° wird der Quarz durch das NaCl wahrscheinlich infolge von Auflösung und Neukristallisation in Tridymit umgewandelt. Von den verschiedenen untersuchten Formen des SiO<sub>2</sub>, (Quarz, durch Fällung erhaltenes SiO<sub>2</sub>, Tridymit) wirkt der erstere bei 1000° am stärksten auf NaCl ein. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1442–48. Juli. [20/5.] Stoke-on-Trent, Central School of Science and Technology.)

BÖTTGER.

Jaroslav Milbauer und Jan Pazourek, *Die Oxydation der Sulfite in konzentrierten Lösungen*. Für die Oxydation der Sulfite in neutralen Lsgg. beliebiger Konz. sind die Co-Salze sehr gute Katalysatoren, während die bisher als die besten Katalysatoren für diesen Vorgang geltenden Cu-Salze nur in verd. und sehr reinen Lsgg. wirksam sind; schon der Luftstaub, der in die Lsgg. gelangt, macht die Cu-Salze unwirksam. Neben den Salzen des Co haben auch diejenigen des Ce u. Fe eine deutliche, wenn auch schwache positive Wirkung. Die Ggw. von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vermindert die katalytische Wrkg. des Co, erhöht dagegen diejenige des Ce. Durch einen geringen Alkaligehalt wird die Oxydation der Sulfite beschleunigt, durch einen starken dagegen sehr verlangsamt. Die Sulfite vom K, Na u. NH<sub>4</sub> werden gleich schnell oxidiert, falls die Lsgg. rein sind. Verunreinigungen verlangsamen besonders die Oxydation von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 676–78. Juli 1922. [12/5. 1921.]

BÖTTGER.

D. Hanson und Marie L. V. Gayler, *Eine weitere Studie über die Aluminium-Zinklegierungen*. (Vgl. Engineering 113. 538 ff.; C. 1922. III. 332.) Nach kurzer Besprechung der einschlägigen Literatur werden die Ergebnisse der thermischen Analyse u. der mkr. Unters. in Kurven u. Tabellen, sowie in Schlifffbildern zusammengestellt, und anschließend die Konst. der festen Legierungen erörtert. Weitere Unterss. betrafen den Einfluß der Wärmebehandlung auf die Struktur und die Härte. An der sich anknüpfenden Diskussion beteiligten sich H. C. H. CARPENTER, N. T. BELAJEW, W. ROSENHAIN, T. TURNER, W. B. CLARKE, J. L. HAUGHTON und HANSON. Es folgen Bemerkungen von A. R. PAGE u. den Vff. (Journ. Inst. Metals 27. 267–306. National Physical Lab.)

DITZ.

Dervin und Olmer, *Über das ammoniakalische Silbercarbonat*. Die nach der Formel Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 4NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O zusammengesetzte Verb. bildet sich leicht, wenn man Lsgg. des aus Ag<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> gebildeten Knallsilbers in konz. NH<sub>3</sub> an der Luft verdunsten läßt; als Nebenprod. entsteht etwas metallisches Ag. Farblose, hexagonale Kristalle, die sich an der Luft unter Verlust von W. und NH<sub>3</sub> gelb färben und sich am Licht schwärzen. Ll. in W.; die wss. Lsg. scheidet an der Luft Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, in der Wärme auch Ag ab. Beim Eindunsten der ammoniakalischen Lsg. an der Luft scheidet sich Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1662–63. 27/6 \* 1921.)

RICHTER.

C. A. Edwards und A. J. Murphy, *Die Art der Verbindung von Kupfer und Phosphor bei verschiedenen Temperaturen.* (Journ. Inst. Metals 27. 183—217. Swansea, University College. — C. 1922. III. 425.) DITZ.

Frederic William Pinkard und William Wardlaw, *Die Einwirkung von Schwefel auf Cuprochlorid.* Es wird gezeigt, daß bei der Einw. von S auf CuCl in Ggw. von verd. HCl (180 ccm der 33%ig. Säure und 320 ccm W.)  $Cu_2S$ , wahrscheinlich nach der Gleichung  $2Cu_2Cl_2 + S = Cu_2S + 2CuCl_2$  entsteht. Das so entstandene  $Cu_2S$  bildet auf dem unveränderten S eine festhaftende Schicht, welche die weitere Einw. unmöglich macht. Infolgedessen sind die Ausbeuten gering, und der unveränderte S ist schwierig zu entfernen. Die Erklärung, welche Vf. über die von ihnen beobachtete Entstehung des  $Cu_2S$  bei der oxydierenden Wrkg. des  $SO_2$  auf CuCl bei Ggw. von HCl (Journ. Chem. Soc. London 121. 210; C. 1922. III. 334) gegeben haben, wird durch die neuen Versuchsergebnisse gestützt. Bei jenen Verss. erfolgte in einigen Fällen eine vollständige Umwandlung des S in  $Cu_2S$ , was aus dem Umstand begreiflich wird, daß der S bei ihnen in einer sehr fein verteilten Form ausgeschieden wurde, so daß sich nur wenig von ihm durch das Bedecken mit  $Cu_2S$  der weiteren Einw. entzog. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1300—2. Juli [29/4.] Birmingham, Univ.) BÖTTGER.

E. B. R. Prideaux und H. W. Hewis, *Die anodische Korrosion von Wismut, mit einigen Bemerkungen über Wismutverbindungen.* Vf. erörtern eingehend die Darst. von Bi-Oxycarbonat, Bi-Oxynitrat (RUTTEN, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 30. 342; C. 1902. I. 1195) u. von  $Bi(OH)_3$  u.  $Bi \cdot OH$  (MOSEB, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 61. 379; C. 1909. I. 1147) durch Elektrolyse, die günstigsten Versuchsbedingungen und die Darst. des Xeroforms nach BARROWCLIFF u. CABE (Organic Medicinal Chemicals, S. 173) auf Grund des D. R. P. 78 889. (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 167—71. 31/5. [1/3.\*]) RÜHLE.

Gustav F. Hüttig, *Über die Säuren des Urans, Wolframs und Molybdäns.* Vortrag über die systematischen Unterss. des Vfs. (gemeinschaftlich mit SCHROEDER und KURBE, vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 121. 243. 122. 44; C. 1922. III. 543. 599) über die Existenz der Hydrate des  $UO_3$ ,  $WO_3$  u.  $MoO_3$ . Für den Abbau der  $MoO_3$ -Hydrate wurde dasjenige benutzt, das sich nach mehrmonatlichem Stehen einer salpetersauren Lsg. von Ammoniummolybdat ausscheidet. Man sieht scharf das Auftreten der Verbb.  $MoO_3 \cdot 2H_2O$  (Zersetzungstemp. =  $61^\circ$  bei  $p_{H_2O} = 19$  mm) und  $MoO_3 \cdot H_2O$  (Zersetzungstemp. =  $120^\circ$  bei  $p_{H_2O} = 17$  mm). Auch hier wird der letzte Gehalt an W. nach Art einer Adsorptionsverb. festgehalten. Beim Chromtrioxyd war zu festen stabilen Hydraten überhaupt nicht zu gelangen. Vf. teilt die mit der NERNST'schen Näherungsformel berechneten Bildungswärmen der einzelnen Hydrate mit. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 391—92. 28/7. [9/6.\*] Clausthal.) JUNG.

W. Fraenkel, *Zur Frage der Rekrystallisation reinen, mechanisch unbeanspruchten, aus dem Schmelzfluß erstarrten Goldes.* Kleine Proben (10—15 g) eines sehr reinen Goldes wurden in einer Kapelle im Knallgasgebläse so geschmolzen, daß zwischen Kapelle und Schmelze eine nicht geschmolzene Schutzschicht blieb. Abkühlen im  $H_2$ -Strome ergab vollkommen glänzende Oberflächen. Glühbehandlung nicht über  $1040^\circ$  dieser absol. spannungsfreien Proben ergab keine nennenswerte Veränderung der Größe und Form der Krystalle. Die Reinheit des Au war nicht so groß, daß das Vorhandensein von wenigen Atomdicken starken Schutzschichten zwischen den Krystallen ausgeschlossen war. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 122. 295—98. 12/7. [20/4.] Frankfurt a. M., Inst. f. phys. Chem. u. Metall. d. Univ.) ZAPPNER.

Albert W. Hull, *Krystallstruktur des Titan, Zirkonium, Cer, Thorium und Osmium.* Nach der DEBYE-SCHERRER-Methode wurde die Krystallstruktur der

Elemente Ti, Zr, Ce, Th und Os untersucht. Die Auswertung geschah mit Hilfe graphischer Schablonen zur Best. der quadratischen Form. Die Ergebnisse sind in der Tabelle enthalten:

Substanz	Krystallsystem	Gittertyp	n	a	c	a : c
Ti . . . . .	Hexagonal	Mg-Typus	2	2,97 Å	4,72 Å	1,59 ± 0,1
Zr . . . . .	"	"	2	3,23	5,14	etwa 1,59
Ce . . . . .	{ Hexagonal } { Isometrisch }	flächenzentr.	2	3,65	5,96	1,62—1,633
Os . . . . .	Hexagonal	Mg-Typus	2	2,714	4,32	1,59
Th . . . . .	Isometrisch	flächenzentr.	4	5,04		

Hierbei ist  $a$  die Länge der Grundkante,  $c$  die Höhe des hexagonalen Elementarparallelepipeds, bei den isometrischen Metallen ist  $a$  die Kante des Elementarwürfels. Ce besteht hiernach aus einem Gemenge der isometrischen u. hexagonalen Modifikation wie Co. Es ist indessen nicht sicher, ob der augenscheinliche Dimorphismus von einer Verunreinigung herrührt. Am Schluß folgen Angaben über den vermutlichen Bau der Atome der genannten Metalle, sowie eine kurze Zusammenstellung der Strukturen der Elemente der achten Gruppe. Das zweite und dritte Metall jeder Reihe: Co, Ni; Rh, Pd; Ir, Pt ist flächenzentriert kubisch, die ersten Glieder Fe, Ru, Os sind zum Teil hexagonal vom Mg-Typ (Ru, Os), zum Teil kubisch innenzentriert. (Physical Review [2] 18. 88—89; Physikal. Ber. 3. 519. Ref. SCHIEBOLD.) PFLÜCKE.

## D. Organische Chemie.

H. R. Dhar, *Induzierte Reaktionen und der Mechanismus chemischer Umsetzung.* (Vgl. Vf. und MITRA, Chem. News 123. 313; C. 1922. I. 1220.) Vortrag über die *Induzierung der Oxydation organischer Stoffe* durch  $O_2$  der Luft in Ggw. von  $Na_2SO_3$  oder  $Fe(OH)_2$  (vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 1023; C. 1922. I. 397) und die Bedeutung dieser Prozesse für die Lebensvorgänge. Auf der Beschleunigung von Oxydationsvorgängen durch Fe-Salze beruht ihre medizinische Anwendung. Vf. führt Beispiele an, bei denen Fällungsreakk. die Ausfällung anderer Stoffe induzieren. Die Lsg. von Cu in  $HNO_3$  wird durch  $HNO_2$  beschleunigt, so daß die Lsg. beim ruhigen Stehen rascher erfolgt, als wenn durch Schütteln die gebildete  $HNO_2$  durch die Lsg. verd. wird. Der Satz, daß eine chemische Umsetzung eine andere Rk. von derselben Art induziert, ist von allgemeiner Geltung. In Ggw. von sich zersetzendem Ammoniumdichromat oder Kaliumpersulfat wird die Zersetzungstemp. von Kaliumchlorat erniedrigt. Vf. erörtert den Zusammenhang von Strahlungsenergie und chemischen Rk. (Chem. News 125. 60—62. 4/8. Allahabad [Indien].) JUNG.

E. H. Butler, *Die Zersetzung von Jodoform in Lösungen mittels Strahlungsenergie.* Vf. berichtet über die Verss. PLOTNIKOWS (Ztschr. f. physik. Ch. 75. 385; C. 1911. I. 635) über die Zers. von Jodoform in Lsg. durch Licht. (Chem. News 125. 38—39. 28/7.) JUNG.

J. Klimont, *Zur Tautomerie der Ester.* (Vgl. GRÜN, Österr. Chem.-Ztg. 25. 73; C. 1922. III. 427.) Polemik. (Österr. Chem.-Ztg. 25. 95. 15/7.) JUNG.

John Missenden, *Eine Aldehydverbindung und ihre Derivate.* Bericht über Herst. und Eigenschaften von Dichloraldehyd und seine Verarbeitung auf Dichloressigsäure, Hexachloräthylxyd, Tetrachlorvinylxyd u. Tetrachlortetrabromäthylxyd. (Chem. Age 7. 78. 22/7.) GRIMME.

Väinö I. Sihvonen, *Die elektrolytische Oxydation der Weinsäure.* A) Geschichtliches über die Weinsäureoxydation. Kurze Besprechung der bisher vorliegenden Literatur. Aus den bisherigen Ergebnissen geht hervor, daß vergleich-

bare Resultate nur bei Innehaltung genau bestimmter, einheitlicher Versuchsbedingungen und umfassender sorgfältigster Analyse der gesamten Reaktionsprodd. zu gewinnen sind.

B) Die Apparatur. (Vgl. auch auch Teknill. Aikakanil. 1917. 158.) Die Spannung des elektrolysierenden Stromes schwankte je nach dem inneren Widerstand der Zelle zwischen 10 und 30 Volt. Für die Messungen der Anodenpotentiale wurde die Klemmenspannung des Bleiakкумуляtors nach der Kompensationsmethode mit einem Cadmiumnormalclement bestimmt. Dieses wurde dann durch ein aus der zu untersuchenden Anode und einer Normalcalomelkathode zusammengesetztes Element ersetzt. Zu den Verss. wurden vier verschiedene Elektrolysezellen benutzt; die für die quantitativen Analysen bestimmten Zellen faßten 100 ccm, die für die Fraktionselektrolysen bestimmten 240 ccm Anolyt. Betreffs weiterer Konstruktionseinzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Die Kathodenflüssigkeit bestand aus 20 ccm reiner Alkalilsg., bezw. verd.  $H_2SO_4$ . Bei den Fraktionselektrolysen wurden während des Vers. 4 Fraktionen zu je 40 ccm entnommen, so daß insgesamt 400 ccm Anolyt verbraucht wurden. Die Entnahme der Fraktionslsgg. erfolgte nicht auf einmal, sondern in Teilportionen von 10 ccm, die nach gleichen Zeitintervallen in der Weise abgezapft wurden, daß mit derselben Geschwindigkeit neue, noch unverbrauchte Anolytflüssigkeit zufließt. Die Fraktionslösungen wurden quantitativ, der in der Zelle nach Abschluß des Vers. verbleibende Anteil qualitativ analysiert. — Als Kathode wurde in allen Elektrolysen Pt-Blech oder -Draht verwendet. Als Anoden kamen folgende Arten in Betracht: glattes oder grau oder schwarz platinirtes Pt-Blech oder glatter -Draht, mit schwarzem schwammigen Ag bedecktes Ag-Blech, das vor dem Einsetzen in die Zelle elektrolitisch schwach oxydiert und durch die Anolytflsg. reduziert wurde, ferner Ni und Cu, schließlich glatte oder poröse Pb-Anoden, bei denen die an ihrer Oberfläche befindliche und von der Anolytflsg. reduzierte  $PbO_2$ -Schicht durch Behandeln mit mehrere Male gewechseltem Strom in  $H_2SO_4$ -Lsg. hergestellt wurde. — Entsprechend der komplizierten Versuchsanordnung sind die Berechnungen der Analysenresultate sehr umständlich. Die anodisch entwickelten Gasvolumina wurden auf Normalzustand reduziert. Die Formel zur Berechnung der Stromausbeute wird zunächst unter der Voraussetzung angewendet, daß sich kein Anodengas entwickelt. Wie sich mit Hilfe der binomischen Reihe ableiten läßt, muß die in Millifaraday angegebene Menge der Oxydationsprodd. einer Fraktionslsg.  $f_n$  durch die Gleichung:

$$f_n = 37,3 \cdot i \cdot t \left\{ m - \frac{e^{-[m(n-1)+1]} \cdot \frac{\tau}{v} \left( 1 - e^{-\frac{m\tau}{v}} \right)}{1 - e^{-\frac{\tau}{v}}} \right\}$$

gegeben werden, wenn  $m$  die Anzahl der Teillsgg. jeder Fraktion,  $i \cdot t$  die für die Fraktion verbrauchte Strommenge,  $\tau$  das Vol. der Teillsg. und  $v$  das Gesamtvolumen der Anolytfl. bedeuten. Für die vom Vf. gewählten Versuchsbedingungen vereinfacht sich der Ausdruck nach Einsetzen der Zahlenwerte ( $i \cdot t = 3$  Amp.-Std.) zu:

$$f_n = 447,5 - 111,9 \cdot \frac{e^{\frac{3-4n}{24}} \left( 1 - e^{-\frac{1}{6}} \right)}{1 - e^{-\frac{1}{24}}}$$

Bezeichnet man die in den aufeinanderfolgenden Fraktionslsgg. enthaltenen Mengen der Oxydationsprodd. in Millimol mit  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  (die durch Analyse der Fraktionen ermittelten Werte), die sofort nach der Abtrennung der Fraktionslsgg. in der Zelle zurückgebliebenen Anteile mit a, b, c, d und die während der be-

treffenden Fraktion gebildete Gesamtmenge an Oxydationsprodd. mit A, B, C, D, so ergeben sich folgende Formeln:

$$\begin{aligned} A &= 10,223 \cdot \alpha, & a &= 9,223 \cdot \alpha, \\ B &= 10,223 \cdot (\beta - 1,416 \cdot \alpha), & b &= 9,223 \cdot (\beta - 0,569 \cdot \alpha), \\ C &= 10,223 \cdot (\gamma - 1,416 \cdot \beta + 0,806 \cdot \alpha), \\ c &= 9,223 \cdot (\gamma - 0,569 \cdot \beta + 0,569^2 \cdot \alpha), \\ D &= 10,223 \cdot (\delta - 1,416 \cdot \gamma + 0,806 \cdot \beta - 0,459 \cdot \alpha), \\ d &= 9,223 \cdot (\delta - 0,569 \cdot \gamma + 0,569^2 \cdot \beta - 0,569^3 \cdot \alpha). \end{aligned}$$

Die in der Zelle zurückgebliebenen Mengen unveränderten Tartrats findet man durch Subtraktion der Werte a, b, c, d von 240, da zu Beginn des Vers. die Tartratlg. einmolar war. Da die Analysenwerte von  $\alpha$  bis  $\delta$  nur mit einer Genauigkeit von 1 Dezimalen bestimmt werden können, sind die Dezimalen der aus den Formeln berechneten Werte im allgemeinen nicht mehr zuverlässig. — Findet während der einzelnen Fraktionen eine gleichmäßige Entw. von Anodengas statt, so können die den Fraktionsanteilen entsprechenden Mengen  $\alpha$  bis  $\delta$  aus den gefundenen Mengen A bis D nach demselben Prinzip berechnet werden. — Diese so gefundenen Gasgleichungen, kann man auch auf den an der Anode gebildeten und dauernd an ihrer Oberfläche haften bleibenden Ndd. anwenden, sofern seine Bildungsgeschwindigkeit während ein- und derselben Elektrolysenfraktion im wesentlichen konstant ist. — Es tritt oft der Fall ein, daß sich die Gasentw. etwa in der Mitte der 1. Fraktion beträchtlich ändert, dann aber weiterhin konstant bleibt. In diesem Falle muß man die Analysenwerte der Oxydationsprodd. mit dem Faktor:  $k_\alpha = (43,8 - 4\alpha) : 43,8 - 4(\alpha_1 + \alpha_2)$  multiplizieren, worin  $\alpha_1$  bzw.  $\alpha_2$  die während der 1., bzw. 2. Hälfte der Fraktion entbundenen Gasanteile bedeuten. Für die 2. Fraktion muß dann die Korrektur  $k_\beta = (105,8 - \beta) : (105,8 + 0,154r - \beta)$  angebracht werden, worin  $r = 4(\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha)$  ist. Findet diese Änderung der Gasentw. erst in der zweiten Fraktion statt, so hat man in der Gleichung für  $k_\alpha$  den Wert 43,8 durch 105,8 zu ersetzen. — Die C-Menge in der Fraktionslg. beträgt beim Fehlen von in der Zelle zurückgebliebenen kohlenstoffhaltigen Ndd. u. Gasen 160 Milligrammatome. Die davon auf die gesamten analysierten Oxydationsprodd. entfallende C-Menge c verändert sich bei Anwendung des Sauerstofffaktors  $k$  um  $(1 - k)c$  Milliatome. Desgleichen verändert sich die Oxydationssumme der Verb., die der vollständigen Oxydierung der Fraktionslg. zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{W}$ . entspricht. Die experimentelle Totaloxydation der Fraktionslg. wurde mit einer ca. 0,3-n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. erst in gelinder Wärme in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dann in h. alkal. Lsg. ausgeführt. Der Überschuß an  $\text{KMnO}_4$  wurde schließlich mit Oxalsäure in h. schwefelsaurer Lsg. zurücktitriert. — In den alkal. Elektrolysen scheidet sich Na-Oxalat und Na-Dioxytartrat unter Ausdehnung des Vol. als Gallerte aus, die sich an der Oberfläche der Nickelanode zu einer dicken Schicht verdichtete. Diese Erscheinung zwingt zur Einführung von zwei weiteren Korrekturen: 1. für die dadurch in den Fraktionslsgg. fehlende Menge an Oxydationsprodd. Diese berechnet man aus dem Gewicht des abgeschiedenen Sedimentes nach dem oben angegebenen Prinzip. — 2. Die Ausdehnung der Fl. erreicht bei Verwendung von Ni- und Fe-Anoden schon während der 1. Fraktion ihren größten Wert. Im weiteren Verlauf bleibt das Vol. im wesentlichen konstant oder nimmt infolge von Strukturänderungen der Ausscheidung wieder etwas ab. Die Volumenänderungen wurden nach jeder Fraktion experimentell bestimmt und daraus der Korrektionsfaktor berechnet. — Wenn alle Korrekturen, die Fraktionslösungsanteile der Gase, sowie die auf der Anode festhaftenden Ndd. in Anschlag gebracht werden, muß wenigstens annähernd die C-Menge jeder Fraktionslg. 160 Milligrammatome sein. Der durch elektrische Endosmose bewirkte Übergang von  $\text{W}$ . aus dem Anolyten in die Kathodenfl. ist unbedeutend und kann vernachlässigt werden.

C) Das Analysieren. Qualitativ wurde Ag als Chlorid, die übrigen Metalle als Sulfide nachgewiesen. Im anodischen Nd. wurde auf die Ggw. des bei der Elektrolyse einer reinen Alkalilsg. auf der Ag-Anode sich bildenden Peroxyds mit Diphenylamin in konz.  $H_2SO_4$  als blaue Farbenrk. geprüft. — Die quantitative Best. des gel. Cu wurde elektrolytisch ausgeführt. — Im übrigen wurden die Gase, Metalle und Carbonate nach bekannten Methoden analysiert. — Zum Nachweis der organischen Oxydationsprodd. wurde ausgiebiger Gebrauch von den bekannten Farbenrk. gemacht, die noch durch neue, vom Vf. gefundene ergänzt werden (vgl. *Kemistiseur. tiedonant.* 1916. 203.) — *Glyoxal* gibt mit  $FeCl_3$  und *Peptonsalzsäure* eine blaßviolettrote Farbe; wird  $H_2SO_4$  statt HCl benutzt, so tritt eine ins Violette spielende braune Farbe auf. Mit *p* *Kresol* in konz.  $H_2SO_4$  erhält man je nach der Konz. rote, violette oder blaue Farben. Beim Erhitzen mit  $\alpha$ -Naphthylamin in konz.  $H_2SO_4$  ruft Glyoxal eine grasgrüne, in Violettrot übergehende Farbe hervor. — Die Säuren wurden durch Oxydation mit  $KMnO_4$  bestimmt, nachdem sie nacheinander aus der Lsg. ausgefällt worden waren. — *Glykolsäure* gibt mit *Dinaphthyl* und konz.  $H_2SO_4$  eine graubläuliche violette Farbe mit gleichzeitiger Fällung. — Die *Oxalsäure* wurde als Ca-Salz bestimmt. Mit *Resorcin* und konz.  $H_2SO_4$  entsteht eine blaue Farbe, die beim Erhitzen über Violettblau in Grün umschlägt. Zum Nachweis der *Oxalsäure* kann auch ihr in seidenglänzenden Blättchen ausfallendes *Phenylhydrazinsalz* dienen, das in k. W. u. h. A. unl. ist. *Na-Oxalat* ist sowohl in alkal. als auch in schwach essigsauerm 50%ig. A. unl. — Nach dem Ca-Oxalat fällt zunächst das Ca-Salz der *Mesoxalsäure*, dann das der *Weinsäure* und schließt das der *Tartronsäure* aus. Die beiden letzten wurden gemeinsam mit A. ausgefällt, und ihr Mengenverhältnis aus dem Permanganatverbrauch und dem Ca-Gehalt des Nd. berechnet. — Qualitativ wurde die *Tartronsäure* nach Entfernung der *Oxalsäure* als *basisches Mg-Tartronat* nachgewiesen, das aus der ammoniakalischen Lsg. flockig ausfällt. Mit *Pyrogallol* und konz.  $H_2SO_4$  gibt sie eine eigenartige blaßviolette Färbung, die beim Erhitzen gelbbraun wird. *Resorcin* gibt sowohl mit *Tartronsäure* als auch mit *Weinsäure* eine rote Farbe mit einem Stich ins Violette. Beim Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  allein ruft die *Tartronsäure* keine braunrote Farbe hervor, wie die *Weinsäure*, die dabei unter Gasentw. und B. geringer Mengen *Acetaldehyd* zerfällt. Von alkal. Cu-Lsg. wird die *Tartronsäure* in der Wärme leicht zu *Mesoxalsäure* oxydiert unter Ausscheidung von  $Cu_2O$ . — Das Ca-Salz der *Glyoxylsäure* löst sich in 50%ig. A. viel leichter als die vorher genannten Säuren und kann so von ihnen getrennt werden, aus neutraler sehr stark alkoh. Lsg. fällt es aber aus. Seine quantitative Best. geschah als Ca-Oxalat. Das *Phenylhydrazin* reagiert in essigsaurer Lsg. mit dieser Säure so langsam, daß die Anwesenheit der nur in geringer Menge auftretenden *Glyoxylsäure* eine schnelle Fällung der *Mesoxalsäure* mit diesem Reagens nicht stört. Das gelbe *p-Nitrophenylhydrazinsalz* des *Glyoxylsäure-p-nitrophenylhydrazons* scheidet sich dagegen quantitativ aus. Bei Anwesenheit von  $FeCl_3$  geben *Glyoxylsäure* und *Mesoxalsäure* mit *Peptonschwefelsäure* die Farbenrk. des Formaldehyds. Mit *Peptonsalzsäure* gibt dagegen nur *Glyoxylsäure* eine kräftige violette Farbe. Mit *Resorcin* und konz.  $H_2SO_4$  geben beide Säuren eine grüne, beim Erhitzen blau werdende Farbe; mit *Pyrogallol* entsteht auch ohne Erhitzung dieselbe Farbe. Beim Erhitzen mit *Naphthalinschwefelsäure* ruft die *Glyoxylsäure* in Lsg. eine violettblaue Farbe hervor, die *Mesoxalsäure* nicht gibt, deren Auftreten aber durch die Ggw. von *Formaldehyd* und anderen Substanzen gestört wird; als Ringrk. ist sie sehr empfindlich. — *Brenztraubensäure* wurde mittels Phenylhydrazin oder seinem p-Bromderiv. oder durch folgende Farbenrk. nachgewiesen: mit  $\beta$ -Naphthol und konz.  $H_2SO_4$  violettrote Farbe; mit *Dinaphthyl* in Abwesenheit von *Mesoxalsäure* in der Hitze schwach violettblaue Farbe. — Die *Aldoxypropionsäure*,  $HCO \cdot CHOH \cdot COOH$ , wurde mit den bekannten

Rkk. nachgewiesen. Während sich ihre Lsg. in überschüssiger NaOH in der Wärme bald gelb färbt, ist die Säure in h. Ba(OH)<sub>2</sub>- und Soda-Lsg., sowie in h. verd. Säuren beständig. — Die *Aldoketopropionsäure*, HCO·CO·COOH, gibt mit FeCl<sub>3</sub> und *Peptonschwefelsäure* eine violette Farbe; mit *Naphthalin* und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blaviolette Farbe; mit *Pyrogallol* im selben Medium blaue Farbe. Beim Erhitzen in saurer Lsg. zerfällt sie allmählich in CO<sub>2</sub> und *Glyoxal*, das mit *Guajacolschwefelsäure* eine blaviolette Ring- und eine feuerrote Lösungsrk. gibt. Bei der Aldoketopropionsäure erscheint auch die Lösungsrk. violettblau. Das Pb-Salz der Säure ist weiß. Beim Erhitzen in alkal. Lsg. verwandelt sich die Säure in kurzer Zeit in *Tartronsäure*, als deren Ca-Salz sie für die quantitative Best. ausgefällt wurde. — Die *Mesozalsäure* wurde als *Phenylhydrazinsalz ihres Phenylhydrazons* bestimmt. Ihr Ca-Salz ist fast ebenso schwer l. wie das der Oxalsäure. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. wird sie leicht oxydiert. Die Krystalle ihres Ca-Salzes besitzen eine gerade Auslöschung. Die Säure gibt mit *Dinaphthylschwefelsäure* eine violettblaue, in Ggw. von Weinsäure eine violettgraue Farbe. Mit *Guajacol* entsteht in der Wärme eine dunkelblaue, mit *Codeinschwefelsäure* eine grünlich dunkelblaue Farbe. — Die *Dioxy-maleinsäure* wurde als *Phenylhydrazinsalz* bestimmt. Die alkal. Lsg. der Säure färbt sich beim Erwärmen gelb, außer wenn sie vorher mit J behandelt worden ist. — Die *Dioxyweinsäure* wurde als Na-Salz ausgefällt und durch Kochen mit Alkali unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung in *Tartronsäure* übergeführt, deren Menge durch Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in verd. HCl ermittelt wurde. Zum qualitativen Nachweis diente die empfindliche blaue Ringrk. mit *Diphenylaminschwefelsäure*; *Pyrogallol* ruft in einer stark schwefelsauren Lsg. der Säure eine gelbe, beim Erhitzen dunkelblau werdende Farbe hervor. Mit *Orcinschwefelsäure* gibt sie in der Hitze eine grünlich blaue Farbe.

D) Die Elektrolysen. Dieser Abschnitt enthält die Protokolle von 105 Versuchen. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

E) Resultate. 1. Die Potentialwerte. Die Ergebnisse der Potentialmessungen sind in Tabellen zusammengestellt. Die 1. bezieht sich auf die Polarisation der Anode. Bei glattem Pt. ist die Überspannung am größten. Eine vergoldete Cu-Anode erreicht nicht die hohe Überspannung eines reinen Goldblechs. Bei einem konstanten, fast glattem Pt. entsprechenden Anodenpotential löst sich das Cu noch unter einer 0,016 mm dicken Au-Schicht. — An glattem Pt und Fe erleichtert die Verd. der Alkalikonz., sowie die Steigerung der Stromdichte im allgemeinen den Beginn der O<sub>2</sub>-Entw. Das Anodenpotential des glatten Pt ist in diesem Zeitpunkt ca. -1,2 und das der übrigen Metalle ca. -0,6 Volt. in Bezug auf die Normalcalomelektrode. — Das O<sub>2</sub>-Potential sinkt im allgemeinen unter dem Einfluß eines Depolarisators. Da die Weinsäure ein viel schwächerer Depolarisator als das Na-tartrat ist, tritt der depolarisierende Einfluß gewöhnlich nicht in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. ein. Das *Natriumkupfertartrat* depolarisiert an glattem Pt wirksamer als das Na-tartrat. — Nach dem Abschluß der Elektrolyse ist bei Anwesenheit von Na-tartrat das auf die Normalelektrode bezogene Potential des glatten Pt am stärksten kathodisch, was auf der B. eines leicht oxydierbaren Zwischenprod. an der Anode bei hoher Spannung beruht. Seinen höchsten negativen Betrag als Differenz erreicht bei glattem Pt auch der Polarisationswert, der beim Abschluß der 1. Fraktion der Elektrolyse am größten ist und alsdann schnell herabgeht. Die Depolarisation ist in schwach alkal. Lsg. kräftiger als in konz. — Die höchste Depolarisation erfolgt bei alkal. Elektrolyse in Ggw. von Kupferhydroxyd. Eine Cu-Anode wird nicht passiviert, bevor die Tartratlg. elektrolytisch mit CuO gesättigt ist. — Die O<sub>2</sub>-Entw. beginnt an einer glatten Pt Anode in stark alkal. Tartratlg. bei einer Stromdichte von ca. 5 Milliampere. In diesem Punkt schneiden sich die Stromdichtepotentialkurven der verschiedenen starken alkal. Tartratlg. In reiner NaOH

liegt die anodische Spannung bei dem Stromdichtewert des Schnittpunktes viel höher als in tartrathaltigen Lsgg., wenn die Bestst. unter Erniedrigung der Stromdichte ausgeführt werden. Werden sie aber unter Erhöhung der Stromdichte vorgenommen, so verläuft auch die Alkalikurve durch denselben Schnittpunkt, wo dann der Knickpunkt für die  $O_2$ -Entw. liegt. Diesem Punkt entspricht eine Spannung von ca.  $-0,6$  Volt in bezug auf die Normalelektrode. Die Kurve des Reststroms bei glattem Pt, sowie diejenigen der schon früher eintretenden  $O_2$ -Entw. beim Ni und Fe beginnen von diesem Potential ab schnell anzusteigen. Auf denselben Wert ( $-0,6$  Volt) springt das Potential bei Ag und Cu, wenn die  $O_2$ -Entw. einsetzt. — Das Ag beginnt sich in Ggw. des Depolarisators erst dann zu Peroxyd zu oxydieren, wenn die Stromdichte sich dem Wert nähert, bei dem in reiner NaOH bereits die  $O_2$ -Entw. anfängt. Das Potential des  $Ag_2O$  ist aber in beiden Lsgg. dicht vor der Peroxydbildung nahezu gleich. Das Fe, das ohne Stromdurchgang wegen des Lösungsdrucks des Oxyds ein ungemein hohes Potential gegenüber einer alkal. Tartratlg. besitzt, behält auch bei Steigerung des angelegten elektrolysierenden Stroms eine Zeit lang seinen positiven Wert, während sich das Anodenmetall auflöst. Die Depolarisation ist dann außerordentlich kräftig und nimmt mit dem Strom schwach zu. Mit dem Beginn der  $O_2$ -Entw. wird die Anode passiviert und in schwach alkal. Lsg. vollständig unauflöslich. — Durch Rühren der Anolytfl. wird infolge der Zerstreuung der Oxydationsprodd. und vermehrten Zuführung neuen Depolarisators die Depolarisation gefördert. Besonders deutlich tritt dieser Einfluß bei der leicht oxydierbaren alkal. Natriumcupritartratlg. hervor; ohne Flüssigkeitsbewegung polarisiert sich dagegen die Anode schnell unter B. von  $Cu_2O$ . — Beim Elektrolysieren einer ziemlich stark alkal. Tartratlg. an einer Cu-Anode erhält sich das Anodenpotential in bezug auf die Normalelektrode positiv und fast unverändert, bis die Lsg. an anodischem Kupferhydroxyd gesätt. ist. Auf Grund der oxydierten Cu-Menge und der Auflösungszeit binden in 5-n. NaOH 3 Tartratmole 2 Cu und in 3-n. NaOH 4 Tartratmole 3 Cu unter B. von Komplexsalzen. In 2-n. NaOH bildet sich eine Komplexverb. schwer. — Der 1. scharfe Knickpunkt auf der Zeitpotentialkurve tritt in mäßig alkal. Lsgg. auf, wenn der Depolarisator oxydiert zu werden beginnt. Das Potential wird negativ — in 5-n. NaOH fast ebenso hoch wie in 3-n. NaOH — und erhält sich dann in beiden Fällen ziemlich konstant. Dabei bedeckt sich in stark alkal. Lsg. die Anode unter plötzlichem Ansteigen des Potentials schneller mit Oxyd als in schwächer alkal., in der vor einem neuen steilen Sprung des Potentials ein Viertel vom Tartrat zu Tartron-, Mesoxal- und Dioxysäure oxydiert wird. In dem nächsten Reaktionsabschnitt nimmt das aufgelöste  $Cu(OH)_2$  an der Oxydation des Komplexsalzes Teil, wobei sich  $Cu_2O$  ausscheidet und in reichlicher Menge Ameisensäure produziert wird. Findet die Oxydation in einer an Cu ungesätt. Lsg. bei niedrigem Potential statt, so entsteht neben der Ameisensäure ziemlich viel Oxalsäure. Wenn das Potential schließlich infolge der Verminderung der Weinsäure und des freien Alkalis ansteigt, verbrennen die Zwischenprodd. unter Zunahme der  $O_2$ -Entw. zu  $CO_2$  und W. — In einer schwach alkal. Lsg. des Tartrats löst sich verhältnismäßig wenig Cu.

II. Die Elektrolysenprodd. Die  $O_2$ -Entw. ist in den Lsgg. der Weinsäure am kräftigsten bei Pt. In den alkal. Tartratlgg. entwickelt sich  $O_2$  am meisten bei dem 3-wertig sehr schwach oxydierbaren Fe, an dem die Gasentw. mit der Zeit im allgemeinen zunimmt, und ebenso bei der Ag-Anode, deren Oxydationsvermögen während der Elektrolyse dagegen eine Steigerung erfährt. In allen Lsgg. (sauren, neutralen und alkal.) bedeckt sich während des Stromdurchgangs die Oberfläche des Ag mit einer porösen Oxydschicht. Das 1-wertig entladene Na-Tartration,  $NaOOC \cdot CHOH \cdot COO'$ , wird als Depolarisator auch an Fe reichlich oxydiert. Das in einem sauren Elektrolyten auch schon ohne Strom 2-wertig 1. Fe

wird bei der Elektrolyse einer schwefelsauren Weinsäurelsg. schwerer oxydiert als in einer reinen Weinsäurelsg., in der sich dabei kein  $O_2$  entwickelt. — Wenn sich die  $[H^+]$  einer Lsg. erhöht, nimmt die Oxydation des Anodenmetalls bei Ni, das in der alkal. Lsg. nicht angegriffen wird, zu, bei Pb dagegen ab. Cu u. Hg werden im allgemeinen außerordentlich leicht oxydiert. — Das Verhältnis der zur völligen Oxydation der Weinsäure benötigten Strommenge zum Gesamtstromverbrauch ist in schwefelsauren Lsgg. bei den Pb-Anoden nahezu = 1. Bei den danach am besten oxydierenden Pt-Anoden ist es viel kleiner. — In einer wss. Weinsäurelsg. hat das Ni ein beträchtliches Oxydationsvormögen. In den Lsgg. der Tartrate tritt der größte Verbrauch des Depolarisators an Pt-Anoden auf, und zwar wird dabei in neutraler Lsg. gegenüber anderen Anodenmetallen am meisten  $CO_2$  produziert. In alkal. Lsg. dagegen wird das Pt in dieser Beziehung vom Ag übertroffen. — In schwefelsaurer Lsg. verbraucht nur die undissoziierte Weinsäure in bemerkenswertem Grade  $O_2$ . Als hauptsächlichster Depolarisator in der wss. Lsg. der Weinsäure oder des sauren Na-Tartrats erscheint das 1-wertig entladene Ion  $(HOOC \cdot (CHOH)_2 \cdot COO^-)$ . Im ersten Falle werden daneben 2 wertig entladene Ionen,  $(CHOH \cdot COO^-)$ , und die undissoziierten Säuremoleküle, im andern Falle die undissoziierten Moleküle des sauren Tartrats oxydiert. Die entladenen Ionen,  $NaOOC \cdot (CHOH)_2 \cdot COO^-$ , liegen in der neutralen Tartratlsg. als hauptsächlichster Depolarisator vor und werden sehr leicht oxydiert. Außerdem nehmen die 2-wertig entladene Ionen und die undissoziierten Salzmoleküle, die in konz. Lsgg. des neutralen Tartrats in überwiegender Menge vorhanden sind, an der Depolarisation teil, aber in geringem Umfange. In alkal. Lsg. wirkt dagegen das undissoziierte Salz als hauptsächlichster Depolarisator. Da der Strom alsdann wesentlich durch die  $OH^-$ -Ionen vermittelt wird, so entladen und oxydieren sich die Tartrationen nur in geringer Menge.

Von den Oxydationsprodd. kommt die *Aldoxypropionsäure* nur in sauren Lsgg. vor, und zwar in schwefelsaurer Lsg. am reichlichsten, bei Verwendung von Pt-Anoden. An Pt-Schwamm geht die Oxydation leicht bis zum Glyoxal, das besonders an Pb-Anoden noch weiter zu Ameisensäure und CO aufgespalten wird. An einer sich in schwefelsaurer Lsg. leicht auflösenden Ni-Anode erhält man bei niedriger Spannung aus reinen Weinsäurelsgg. nur Glyoxal in wahrnehmbarer Menge. Bei Anwendung einer hohen Stromdichte wird die Aldoxypropionsäure an einer Pt-Drahtanode größtenteils zu Tartronsäure oxydiert. Etwas Tartron- und Mesoxalsäure bildet sich bisweilen auch an einem glatten Pt-Blech. Dasselbe geschieht an schwach platinierterm, graugeglühtem Pt trotz seines etwas niedrigeren Potentialwertes, wenn die heiß gewordene Lsg. lange Zeit bei Ggw. reichlich gebildeter Aldoxypropionsäure elektrolysiert wird. Die Tartronsäure wird dann kräftig zu Mesoxalsäure und weiter zu Oxalsäure oxydiert. — In wss. Lsg. wird die Weinsäure gewöhnlich in noch größerer Menge zu Aldoxypropionsäure oxydiert als in verd.  $H_2SO_4$ . Im ersten Falle erscheint als Oxydationsprod. des Depolarisators  $HOOC \cdot (CHOH)_2 \cdot COO^-$  überhaupt keine Dioxymaleinsäure und auch keine Aldoketopropionsäure, die sich bei schwefelsaurer Elektrolyse aus der undissoziierten Säure durch Katalyse oder hohes Potential in beträchtlicher Menge bilden. Auch Dioxymeinsäure fehlt. Auch an glatten Pb-Anoden entsteht die Aldoxypropionsäure noch in reichlicher Menge (im Gegensatz zur  $H_2SO_4$ -Lsg.) Ihre weitere Oxydation macht indessen auch in diesem Falle beim Glyoxal Halt. Die die Entw. von CO befördernde grau platierte poröse Pt-Anode zers. in der durch die Reaktionswärme h. gewordenen Fl. den größten Teil der Aldoxypropionsäure nach und nach zu Glyoxylsäure. Bei Verwendung einer mit Oxyd bedeckten Cu-Anode, die sich bei der Elektrolyse in schwefelsaurer Lsg. entsprechend dem Stromverbrauch auflöst, erhält man in wss. Weinsäurelsg. als Hauptprod. gleichfalls Aldoxypropion-

säure, aber in geringer Ausbente. — Auch bei der Elektrolyse des sauren Na-Tartrats tritt die Aldoxypropionsäure auf, in einer neutralen Tartratlg. fehlt sie jedoch. In diesem Falle geht die Oxydation namentlich an Cu und Ni sofort nach der Abspaltung der  $\text{CO}_2$  zu Tartronat und Mesoxalat weiter. — In Alkali- oder Sodalsg. wird die Aldehydgruppe im allgemeinen leicht oxydiert. Auch an gasfreier Hg-Anode, die sich fast dem Stromverbrauch entsprechend oxydiert, bildet sich in alkal. Lsg. etwas Mesoxalat als Oxydationsprod. des in geringer Menge vorhandenen Depolarisators,  $\text{NaOOC} \cdot (\text{CHOH})_2 \cdot \text{COO}$ , während als Hauptprodd. Carbonat und Dioxytartrat erscheinen. — An Fe wird die Aldoxypropionsäure in der infolge des Anodenwiderstandes h. gewordenen Bitartratlg. zum Teil in Glyoxal verwandelt. Auch in neutraler Tartratlg. tritt dieses Prod. namentlich an Ag-Anoden auf. An Ni-Anoden wird dieser Aldehyd in der carbonat-haltig gewordenen und stark erhitzten Fl. weiter zu Glyoxylsäure oxydiert.

Die *Dioxymaleinsäure* bildet sich in schwefelsaurer Lsg. am reichlichsten und zwar an Pt-Blech und namentlich an  $\text{PbO}_2$ . An diesem wird infolge seines niedrigen Potentials und seiner großen Oxydationsfähigkeit noch reichlicher Aldoketopropionsäure gebildet. Eine glatte Pb-Anode, die ein etwas niedrigeres Potential als das Pt hat, übt auf den Depolarisator eine schwächere katalytische Wrkg. aus als eine von vornherein poröse  $\text{PbO}_2$ -Anode. Man erhält daher mit jener Anode weniger Aldoketopropionsäure und noch weniger Dioxymaleinsäure. Mit dem H des Alkoholhydroxyls wird der Carboxylwasserstoff der Weinsäure durch elektrolytischen  $\text{O}$ , leichter oxydiert als der am C der Alkoholgruppe gebundene H. — Obwohl das Potential der Pt-Drahtanode hoch ist, ergibt sich dabei abweichend von dem Verh. des glatten Pt-Bleches als reichlichstes Oxydationsprod. gewöhnlich Aldoxypropionsäure. Diese Rk. beruht darauf, daß sich die Oxydationsfähigkeit des mit hoher Stromdichte wirkenden Pt-Drahtes durch den in die Lsg. diffundierenden  $\text{O}$ , weiter erstreckt als die eines glatten Pt-Blechens. Weiter von der Anode entfernt, findet die Oxydation der Weinsäure mit geringerer Energie statt. Die schwierigen Oxydationen vollziehen sich dabei unmittelbar am Pt-Draht. Dort wird die Dioxymaleinsäure und ein Teil der Aldoxypropionsäure sofort zur Aldoketopropionsäure oxydiert, aus der sich weiterhin etwas Mesoxalsäure bildet. Da das grau platinierete Pt ein höheres Anodenpotential als das  $\text{PbO}_2$ , und eine viel niedrigere Stromdichte als die Pt-Drahtanode besitzt, tritt dabei im allgemeinen mehr Dioxymaleinsäure als Aldoketopropionsäure auf. — An Pb-Anoden zers. sich die Dioxymaleinsäure in h. gewordener schwefelsaurer Lsg. in geringer Menge unter B. von Glykolaldehyd. — In geringer Menge bildet sich diese Verb. auch in wss. Lsgg. der Weinsäure, und zwar am besten an Ni bei verhältnismäßig niedriger Temp. Da die Dioxymaleinsäure und ihre Zersetzungsprodd. dabei fehlen, ist es wahrscheinlich, daß der Glykolaldehyd in diesem Falle nicht von der Dioxymaleinsäure stammt, sondern daß er aus den mittelständigen Gruppen des Weinsäuremoleküls durch Umlagerungen entsteht. Dabei verliert der Molekülrest,  $\text{HOOC} \cdot (\text{CHOH})_2 \cdot \text{COO}$ , zunächst seinen 2. Carboxylwasserstoff und sofort danach 2 Mol.  $\text{CO}_2$ . — Die wss. Lsg. des sauren Tartrats wird an Hg- oder Fe-Anoden nur sehr schwach oxydiert. Da die Konz. der 1-wertigen Weinsäureionen hier viel größer ist als in den wss. Lsgg. der freien Säure und sich während der Elektrolyse an der Anode bei weitem nicht so viel 2-wertige Tartrationen bilden wie in diesen, so treten die Essigsäurerkk., die auf der B. eben dieser entladenen 2-wertigen Ionen beruhen, nicht in beachtenswertem Umfange in Erscheinung. Das undissoziierte Salz wird viel leichter oxydiert und zwar durch Einw. des entw.  $\text{O}$ , zunächst zu Dioxymaleinsäure, die jedoch unter diesen Bedingungen nicht beständig ist und sofort in Aldoketopropionsäure übergeht. — In der wss. Lsg. des neutralen Tartrats bildet sich an manchen Anoden außerordentlich reichlich Dioxymaleinat

als Oxydationsprod. des entladenen Ions,  $\text{NaOOC}\cdot(\text{CHOH})_2\cdot\text{COO}'$ . Infolge der Reaktionswärme wird es an der Anode schnell zu Glykolaldehyd abgebaut, der sich in alkal. Lsg. zu humusartigen, gefärbten Prodd. kondensiert. Das in einem alkal. Elektrolyten vorzugsweise bei niedrigem Anodenpotential gebildete Dioxymaleinat tritt daher nur als flüchtiges Zwischenprod. auf.

Die auf der B. von *Essigsäure* beruhenden Rkk. verlaufen in schwefelsaurer Lsg. und namentlich in reiner Lsg. von Weinsäure, sowie an einer Ag-Anode auch in alkal. Lsg. am besten. In wss. Weinsäurelsg. tritt die  $\text{CH}_3\text{COOH}$  nur als Zwischenprod. auf. Sie bildet sich hauptsächlich in der Weise, daß an der Anode auch das zweite Carboxylwasserstoffatom des einwertigen Weinsäureions abdissoziiert wird, und sich darauf die beiden  $\text{CO}_2$ -Gruppen lösen. Dabei entsteht als Hauptprod. *Acetaldehyd*, der sich gleichzeitig aus Essigsäure und Glyoxal bildet. Für die Elektrolyse des Na-Tartrats gilt das gleiche. Am meisten Acetaldehyd wird an der Ni-Anode gewonnen. In geringer Menge erhält man ihn an Cu-Anoden. — Mitunter erscheint in der elektrolysierten Lsg. eine Spur von *Acrolein* als Additionsprod. der Aldogruppe des *Glyoxals* mit der Vinylgruppe des *Äthylens*. Werden die Elektrolysen ohne Diaphragma ausgeführt oder scheiden sich an dem Diaphragma Metallpartikelchen aus, die dann als Zwischenkathode fungieren, wie es in der Na-Tartratlsg. bei Fe-Anoden geschieht, so wird ein Teil des Acroleins leicht zu *Allylalkohol* reduziert. — Die Essigsäure übersteht als solche die Elektrolyse nur in alkal. Lsg. und in schwefelsaurer Lsg. an platinierter Pt-Blech. An glattem Pt u. Pb wird sie in schwefelsaurer Lsg. allein oder zusammen mit anderen Verbb. zu *Äthan*, *Formaldehyd*, *Acetaldehyd* u. *Acrolein* oxydiert. Wenn sich an einer Pt-Drahtanode etwas Mesoxalsäure bildet, kann sich nach Abspaltung eines Carboxyls der Säurerest mit einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe zu *Brenztraubensäure* vereinigen.

Am schwersten wird das Weinsäuremolekül in der Mitte aufgespalten. In schwefelsaurer Lsg. tritt diese Rk. nur bei einer Pt-Drahtanode mit hoher Stromdichte auf und liefert vorzugsweise *Oxalsäure*. Das undissoziierte neutrale Salz unterliegt dieser Spaltung leichter als die freie Säure, wobei an einer  $\text{O}_2$ -entwickelnden Ag-Anode bei niedriger Temp. und hoher Spannung im wesentlichen Oxalat entsteht. — In heißer Tartratlsg. bildet sich Oxalat bei ziemlich hoher Stromdichte und dem niedrigen Potential des Fe über das unter diesen Bedingungen unbeständige Dioxytartrat. — *Ameisensäure* tritt weder in einer Lsg. des neutralen noch des sauren Tartrats auf. Man erhält sie nur bei der Elektrolyse der alkal. oder schwefelsauren Weinsäurelsgg. und zwar in beiden Fällen aus dem Glyoxal. Die Anoden, bei denen das Formiat in alkal. Lsg. aus Glyoxalat durch primäre Spaltung des Tartrats entsteht, besitzen entweder überhaupt oder wenigstens bei der B. von Formiat ein hohes Potential. Die Fraktionsanalysen zeigen, daß das Formiat leicht zu Carbonat oxydiert wird.

III. Die Oxydationsreaktionen. Die bei den Elektrolysen der Weinsäure verlaufenden Rkk. können in 4 Klassen eingeteilt werden: 1. Die  $\text{O}_2$ -Entw., 2. die Oxydation des Anodenmetalles, 3. die bei den Zwischenprodd. haltmachende Oxydation der Depolarisatoren und 4. die auf einem unbestimmten Wege verlaufende vollständige Verbrennung. — An dem niedrigen Potential der Fe- oder Ni-Anode bildet sich bei großer Stromdichte in stark alkal. Tartratlsg. 1 Mol. Oxalat neben jedem Formiatmolekül. Da nur das Formiat hierbei wesentlich zu Carbonat oxydiert wird, ist der wirkliche Wert der Rk. 4 vom Gesichtspunkt des Reaktionsverlaufs aus fast gleich Null. — Bei der Einw. von elektrolytischem  $\text{O}$  auf ein Weinsäuremol werden 2 in geeigneter Stellung zueinander liegende H-Atome mit einem Stromverbrauch von 2 Faraday oxydiert. Da ein mittels eines O-Atoms an

C gebundenes H im allgemeinen viel reaktionsfähiger ist als ein unmittelbar damit verbundenes, so haftet wenigstens das eine der aus der Weinsäure sich abspaltenden H-Atome an einem O-Atom des Moleküls. Es können daher 4 Primärreakt. stattfinden:  $H_1$  Oxydation eines Carboxylwasserstoffs und des benachbarten Hydroxylwasserstoffs,  $H_2$  Oxydation der  $CHOH$ -Gruppe zu  $CO$ -,  $H_3$  Oxydation der beiden Carboxylwasserstoffatome und  $H_4$  Oxydation der beiden H-Atome der Alkoholhydroxyle. — Aus dem gleichen Grunde bildet sich die *Aldozypropionsäure* bei einer niedrigeren Anodenspannung als die *Dioxymaleinsäure*. Die *Essigsäure* bildet sich infolge der größeren Entfernung der beiden Carboxylgruppen langsamer als diese Verbb. Bei höchstem Potential reißt schließlich das Weinsäuremolekül auseinander unter B. von 2 Molekülen *Glyoxylsäure*. Von diesen 4 primären Prodd. rühren die übrigen Substanzen her. — Die Oxydationsgruppe  $H_1$  tritt am intensivsten in saurer Lsg. auf, die Gruppe  $H_2$  in schwefelsauren und Na-Tartratlsgg., die Gruppe  $H_3$  in Lsgg. von Weinsäure und die Gruppe  $H_4$  in alkal. Lsg. Die vollständige Verbrennung der Weinsäure wird im allgemeinen mit der Basizität der Lsg. sowie mit dem Anodenpotential gesteigert. — In schwefelsaurer Lsg. wirkt als Depolarisator nur die undissoziierte Weinsäure, die vorzugsweise nach den Rkk.  $H_1$  u.  $H_2$  oxydiert wird. Auch die Rk.  $H_3$  kann insbesondere an  $PbO_2$ -Anoden eintreten, aber nur in geringem Umfange. Ein Na-Bitartratmolekül kann seiner Struktur wegen nicht nach  $H_3$  reagieren. Seine Hauptrk. ist  $H_2$ , die in wss. Lsg. von Weinsäure nicht vorkommt. Das undissoziierte neutrale Na-Tartrat kann nur nach 2 Richtungen oxydiert werden: bei niedrigem Potential nach  $H_1$ , bei höherem nach  $H_4$ . Das einwertig entladene Ion  $HOOC \cdot (CHOH)_2 \cdot COO'$  folgt im wesentlichen nur der Oxydation  $H_1$ . Die zweiwertigen Weinsäureionen reagieren nach  $H_3$ . Die Oxydation des einwertig entladenen Tartrations  $NaOOC \cdot (CHOH)_2 \cdot COO'$  erfolgt auf Grund der inneren Energieverhältnisse, die wegen des Na-Atoms mit der dynamischen Struktur des einwertigen Weinsäureions nicht genau übereinstimmen, hauptsächlich nach der Gruppe  $H_2$ , während die entladene Carboxylgruppe schnell durch W. regeneriert wird. Das neutrale Na-Tartrat und sein einwertig entladenes Ion werden leichter oxydiert als die freie Säure oder ihr einwertig entladenes Ion.

An diese Versuchsergebnisse knüpft Vf. einige thermochemische Erörterungen, aus denen hervorgeht, daß der beobachtete Oxydationsverlauf im Einklang steht mit dem, was man auf Grund der theoretischen Schlußfolgerungen erwarten sollte. (Vgl. auch A. Acad. Scient. Fenn. [A.] 15. Heft 2; C. 1922. III. 323.) (A. Acad. Scient. Fenn. [A.] 16. Heft 9. 1—188. 1921. Helsingfors. Sep. v. Vf.) OHLE.

Emil Abderhalden und Hideki Suzuki, *Über die Adsorption von Acetaldehyd und von Brenztraubensäure für sich und im Gemisch durch Tierkohle und andere Adsorbentien*. Wie ABDERHALDEN (Fermentforschung 5. 89. 110. 255; C. 1922. I. 645. 646. 980) mitteilte, läßt sich intermediär beim Abbau von Zucker durch Hefe entstehender Acetaldehyd mittels Tierkohle abfangen (vgl. auch ABDERHALDEN und GLAUBACH, Fermentforschung 6. 143; C. 1922. III. 887). Es wurde nun die Absorbierbarkeit des Acetaldehyds sowohl als der Brenztraubensäure, deren Auftreten als Zwischenprod. vielleicht ebenfalls auf diesem Wege nachgewiesen werden könnte, unter verschiedenen Bedingungen verfolgt. Tierkohle adsorbiert beide gut, andere Adsorbentien (Talk, Kaolin, Kieselsäure) adsorbieren Acetaldehyd nur sehr wenig, Brenztraubensäure nicht. Aus einem Gemisch beider werden durch Tierkohle nicht wesentlich von denen bei reiner Lsg. verschiedene Anteile adsorbiert. Daß es sich um wirkliche Adsorption handelt, wurde durch Gleichgewichtsverss. erhärtet. (Fermentforschung 6. 137—42. 11/7. [9/3.] Halle a. S., Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

William Edward Garner und Douglas Norman Jackmann, *Bemerkung*

über die Wirkung eines Magnetfeldes auf die Katalyse durch Ionen in Gegenwart eines paramagnetischen Salzes. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (Journ. Chem. Soc. London 119. 1936; C. 1922. I. 945) wurde untersucht, ob paramagnetische Ionen (Mn<sup>2+</sup>-Ionen) in einem starken Magnetfeld die Geschwindigkeit der Katalyse bei der Mutarotation von Dextrose und bei der Hydrolyse von Saccharoselsgg. beeinflussen. Die Verss. ergaben, daß die Wrkg. zu gering ist, als daß sie sich mittels der benutzten Versuchsanordnung nachweisen ließe. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1298—99. Juli. [2/7.] London, University College.) BÖTTGER.

N. I. Kosin, Über aerobe Zersetzung von Cellulose durch Schimmelpilze. Vf. stellt fest, daß Schimmelpilze, speziell Cladosporium, Cellulose in Ggw. von Luft und Mineralnährsalzen energisch zers., wobei sich zuerst Hexose bildet, die zu CO<sub>2</sub> zers. wird. In 256 Tagen waren ca. 25% der Cellulose zers. Die Verzuckerung erfolgt durch ein Enzym, daß vom Vf. isoliert worden ist. In der Natur findet während der Sommermonate ein ähnlicher Zerfall statt, wobei auch hier Zucker entsteht. Das experimentelle Material ist tabellarisch geordnet. (Nachr. d. Phys.-Chem. Lomonossow-Ges. Moskau 2. Nr. 1. 57—98. 1921. Moskau, Mikrobiolog. Lab. d. Kommerz-Inst.) OEBEN.

A. Koenig und W. Hubbnch, Berichtigung zu der Abhandlung: Über die Bildung der Blausäure aus Stickstoff und Kohlenwasserstoffen im elektrischen Lichtbogen. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 28. 202; C. 1922. III. 429.) Das von den Vff. benutzte Feinregulierventil war kein LE ROSSIGNOLSches Nadelventil, sondern von F. KIRCHENBAUER konstruiert. Es ist betriebssicherer als das LE ROSSIGNOLSche Ventil. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 324. 1/7. [Juni.] Karlsruhe.) BÖTTGER.

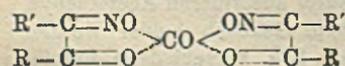
William Bayley Parker und Gartha Thompson, Die Änderung des Brechungsquotienten und der Dichte des Benzols mit der Temperatur. Mittels eines PULFRICHschen Refraktometers wurde der Brechungsquotient des Bzl. in dem Temperaturintervall 10—70° gemessen u. aus den Ergebnissen der Messungen sein Temperaturkoeffizient berechnet. Er ist nicht konstant, sondern nimmt mit steigender Temp. langsam zu. In demselben Temperaturintervall wurde auch die D. des Bzl. gemessen und aus beiden Zahlenwerten die spezifische Refraktion nach den Formeln von LORENTZ u. LORENZ, GLADSTONE u. DALE, EYKMAN und endlich nach der Formel  $(n^2 - 1,15)/(n^2 + 1) d$  berechnet. Mittels der letzteren Formel wurden noch etwas bessere Ergebnisse erhalten als mittels der EYKMANSchen, während die mit der ersten Formel erhaltenen Resultate mit der Temp. etwas zu-, die mit der zweiten Formel erhaltenen etwas abnehmen. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1341—43. Juli. [25/3] Rugby, British THOMSON-HOUSTON Company.) BÖTTGER.

G. Ponzio, Über die Verbindungen der  $\alpha$ -Oximinoketone mit Kobalt. TSCHUGAJEW (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 88; C. 1907. II. 1062. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1684; C. 1908. II. 65) gibt an, daß das  $\alpha$ -Benzilmonoxim mit Kobaltosalzen die Kobaltverb.  $[C_6H_5 \cdot C(:NO) \cdot CO \cdot C_6H_5]_2Co$  liefert und daß sich alle  $\alpha$ -Oximinoketone ebenso verhalten. Vf. zeigt, daß diese Angabe zwar für das Benzilmonoxim, nicht aber für die übrigen, hier untersuchten  $\alpha$ -Oximinoketone zutrifft. Die im folgenden beschriebenen Kobaltosalze haben eine anomale rotbraune (als Pulver orangefarbene) Farbe; sie geben keine Rkk. des Co-Ions und sind daher als Komplexsalze von

nebenstehendem Typus aufzufassen, in denen die Koordinationszahl des Co 4 ist. Auch die Annahme von TSCHUGAJEW, daß die Fähigkeit zur B. von Metallsalzen von der Konfiguration der

Oxime abhängt, ist unrichtig. Isonitrosoacetylaceton hat keine geometrische Isomerie, Isonitrosoacetophenon ist eine Anti-Form,  $\alpha$ -Benzilmonoxim eine Syn-Form.

Isonitrosoacetylaceton, Co-Salz,  $C_{10}H_{12}O_6N_2Co = [CH_2 \cdot CO \cdot C(:NO) \cdot CO \cdot CH_2]_2Co$ .

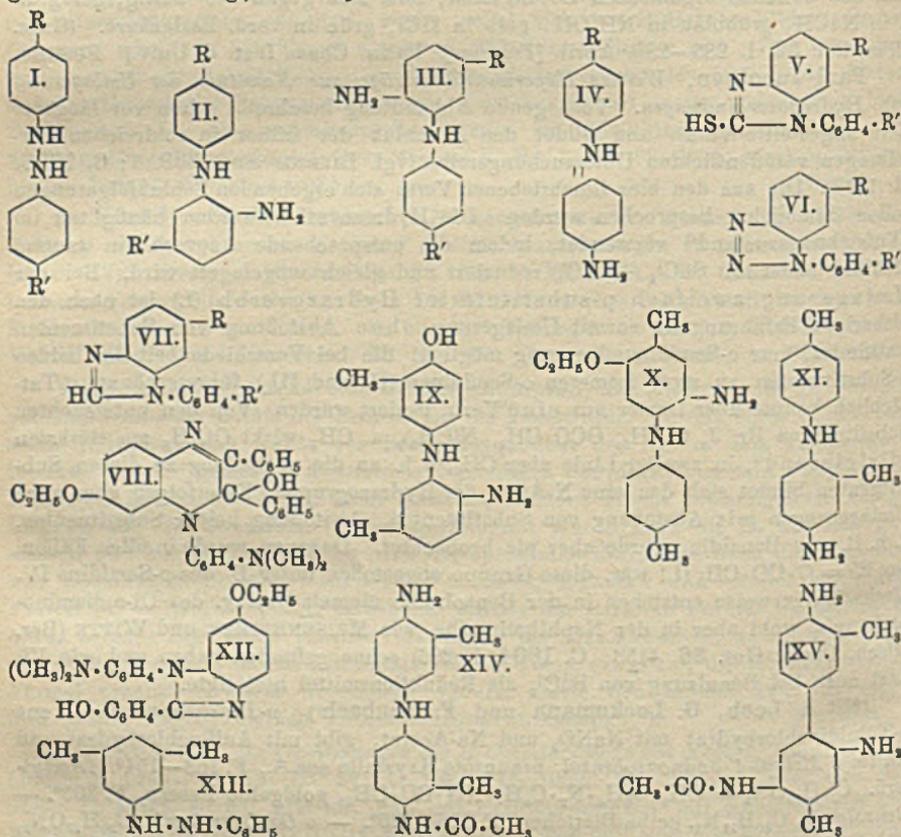


Blutrote Prismen aus Lg., F. 164°, l. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in W. — *Isonitrosobenzoylacetone, Co-Salz*,  $C_{20}H_{16}O_6N_2Co = [CH_3 \cdot CO \cdot C(:NO) \cdot CO \cdot C_6H_5]_2Co$ . Orangebraune, platte Nadeln, F. 220° (Zers.), swl. in A., Ä., l. in Bzl., Chlf., unl. in W. — *Isonitrosoacetophenone, Co-Salz*,  $C_{16}H_{14}O_4N_2Co = [C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:NO)H]_2Co$ . Orangebraune Blättchen aus Bzl., zers. sich bei ca. 120°, wl. in A., Ä., ll. in Chlf. und h. Bzl., unl. in W. — *α-Benzilmonoxim, Co-Salz*,  $C_{10}H_8O_2N_2Co = [C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:NO) \cdot C_6H_5]_2Co$ . Rotbraune Prismen aus Aceton + Chlf., zers. sich bei ca. 195° heftig, ll. in Chlf., Bzl., swl. in A., Ä., unl. in W. — *Isonitrosoacetylacetone, Cu-Salz*,  $C_{10}H_{12}O_6N_2Cu = [CH_3 \cdot CO \cdot C(:NO) \cdot CO \cdot CH_3]_2Cu$ . Olivgrünes Pulver, unl. in W. und den üblichen organischen Lösungsm., zers. sich gegen 140° heftig, gelbgrün l. in NaOH, grünblau in  $NH_4OH$ , gelb in HCl, grün in verd. Essigsäure. (Gazz. chim. ital. 52. I. 285—288. April. [Februar], Turin. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Paul Jacobson, *Weitere Experimentalbeiträge zur Kenntnis der Umlagerung von Hydrazoverbindungen*. Vorliegende Abhandlung beschreibt schon vor längerer Zeit angestellte Verss. und bildet den Abschluß der früher in zahlreichen Mitteilungen veröffentlichten Untersuchungsreihe (vgl. LIEBIGS Ann. 369. I; C. 1909. II. 1852). Die aus den hier beschriebenen Verss. sich ergebenden Schlußfolgerungen sollen demnächst besprochen werden. Die Hydrazoverbb. werden häufig nur im „Entstehungszustand“ verwendet, indem die entsprechende Azoverb. in saurem Medium (meist mit  $SnCl_4 + HCl$ ) reduziert und gleich umgelagert wird. Bei der Umlagerung zweifach p-substituierter Hydrazoverbb. (I.) ist nach den bisherigen Erfahrungen, soweit Umlagerung ohne Abstoßung von Substituenten stattfindet, nur o-Semidinumlagerung möglich, die bei Verschiedenheit der beiden p-Substituenten zu zwei isomeren o-Semidinen (II. und III.) führen könnte. Tatsächlich konnte aber immer nur eine Verb. isoliert werden. Von den untersuchten Substituenten Br, J,  $OC_2H_5$ ,  $OCO \cdot CH_3$ ,  $N(CH_3)_2$  u.  $CH_3$  wirkt  $OC_2H_5$  am stärksten „dirigierend“, in zweiter Linie aber  $CH_3$ , d. h. an die m-Stellung zu diesem Substituenten bindet sich das eine N-Atom der Hydrazogruppe. Es erfolgen aber auch Umlagerungen mit Abstoßung von Substituenten. Abstoßung beider Substituenten, d. h. B. von Benzidin, wurde aber nie beobachtet. Dagegen wurde in allen Fällen, wo  $R' = O \cdot CO \cdot CH_3$  (I.) war, diese Gruppe abgestoßen unter B. des p-Semidins IV. Merkwürdigerweise entstehen in der Benzolreihe niemals Derivv. des Di-o-diaminodiphenyls, wohl aber in der Naphthalinreihe, wie MEISENHEIMER und WITTE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 4153; C. 1904. I. 286) schon gefunden haben und wie Vf. jetzt auch bei Benutzung von  $SnCl_4$  als Reduktionsmittel bestätigte.

(Mit A. Loeb, G. Lockemann und F. Heubach.) *p-Diazoaminotoluol*, aus p-Toluidinchlorhydrat mit  $NaNO_2$  und Na-Acetat, gibt mit Anilinchlorhydrat und Anilin 4-Methyl-4'-aminoazobenzol, braunrote Kristalle aus A., F. 153—154°. (*Acetylverb.*,  $C_{15}H_{15}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ , goldgelbe Fasern, F. 205°. — *Benzalverb.*,  $C_{10}H_7N_2$ , gelbe Blättchen, F. 125—126°. — *o-Oxybenzalverb.*,  $C_{20}H_{17}ON_2$ , rote Nadelchen, F. 166—167°.) — 4-Methyl-4'-jodazobenzol,  $C_{11}H_{11}N_2J = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot J$ . Aus vorstehender 4'-Aminoverb. durch Diazotieren und Behandeln mit KJ, rötliche, goldschimmernde Blättchen aus Lg., F. 165—166°, ll. in Ä. und Bzl., zwl. in A. — 4-Methyl-4'-jodhydrazobenzol,  $C_{15}H_{15}N_2J$  (I.,  $R = CH_3$ ,  $R' = J$ ), mit A.,  $NH_3$  und  $H_2S$ , Nadelchen aus verd. A., F. 134°, ll. in A., Ä., Bzl. Gibt mit  $SnCl_4$  und wss. HCl in A. das o-Semidin 5-Methyl-4'-jod-2-aminodiphenylamin,  $C_{15}H_{15}N_2J$  (III.,  $R = CH_3$ ,  $R' = J$ ). Kristalle aus Bzl. + Lg., F. 116—117°, all. in den meisten Lösungsm., swl. in W. — *Chlorhydrat*, wl. in W., gibt mit  $HNO_3$  rotviolette Färbung, dann weiße Trübung, mit Benzil eine Stilbazoniumbase (gelbgrüne, mkr. Nadeln aus A., F. 166—168°). — *Salicylaldehydderiv.*,  $C_{20}H_{17}ON_2J$ . Gelbe Nadeln, F. 132—134°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., Eg., zwl. in A. — 6-Methyl-1-p-jodphenyl-2-mercaptobenzimidazol,  $C_{14}H_{11}N_2JS$  (V.,  $R = CH_3$ ,  $R' = J$ ), aus vor-

stehendem o-Semidin mit  $\text{CS}_2$  in sd. A. Nadeln aus A., F. 284–285° (Zers.), wl. in A., zwl. in Eg., ll. in Chlf. — *Na-Salz*, seidenglänzend, zll. in W. — *Hg-Salz*, Nadelsterne. — *Methyläther*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{JS}$ . Nadelbüschel aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 139–140°, all. in Eg., Bzl. [Zum Vergleich mit vorstehendem o-Semidin wurden dargestellt: *4'-Methyl-5-jod-2-nitrodiphenylamin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$ . Aus p-Toluidin u. 1-Jod-3,4-dinitrobenzol, rote Nadeln aus A., F. 104°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. Gibt bei der Red. *4'-Methyl-5-jod-2-aminodiphenylamin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{J}$  (II., R =  $\text{CH}_3$ , R' = J), Blättchen aus Lg., F. 86–87°. — *Chlorhydrat*, wl. in W.,  $\text{FeCl}_3$  gibt rotviolette Trübung, dann roten, blau schimmernden Nd. — *Salicylaldehydderiv.*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{J}$ , gelbe Nadeln aus Lg., F. 148°.]



(Mit Moriz Freund.) *4-Methyl-4'-äthoxyhydrazobenzol* (I., R =  $\text{CH}_3$ , R' =  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) liefert bei der Umlagerung das o-Semidin *4'-Methyl-5-äthoxy-2-aminodiphenylamin* (II., R =  $\text{CH}_3$ , R' =  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) (vgl. LIEBIGS Ann. 287. 177; C. 95. II. 767). — *Salicylaldehydderiv.*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ . Gelbe Nadeln aus Lg., F. 121–124°, ll. in A. und Ä. Dasselbe o-Semidin wurde auf folgende Weise gewonnen: *4'-Methyl-5-chlor-2-nitrodiphenylamin*, aus Chlordinitrobenzol und p-Toluidin, F. 126–127°. Daraus mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  *4'-Methyl-5-äthoxy-2-nitrodiphenylamin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2$ , hellbraune Nadeln aus A., F. 104°, ll. in A. u. Ä. Daraus durch Red. obenstehendes *4'-Methyl-5-äthoxy-2-aminodiphenylamin*.

(Mit Moriz Freund und K. Zaar.) *4-Brom-4'-äthoxyazobenzol*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Br}$ , aus p-Brombenzolzazophenol mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , gelbe Blätter aus A., F. 135

bis 136°, l. in A., Ä., Eg. Gibt mit Zn-Staub, A. u. NaOH *4-Brom-4'-äthoxyhydr-azobenzol*,  $C_{14}H_{15}ON_2Br$  (I., R = Br, R' =  $OC_2H_5$ ), Nadeln aus Lg., F. 81–83°, wl. in k. A., färbt sich beim Aufbewahren gelb. Gibt mit  $SnCl_2$  und HCl das o-Semidin *4'-Brom-5-äthoxy-2-aminodiphenylamin*,  $C_{14}H_{15}ON_2Br$  (II., R = Br, R' =  $OC_2H_5$ ), Nadeln aus Lg., F. 67–68°, ll. in A. und Ä., färbt sich an der Luft rasch violett bis dunkelblau. — *1-p-Bromphenyl-6-äthoxybenzotriazol*,  $C_{14}H_{15}ON_3Br$  (VI., R =  $OC_2H_5$ , R' = Br), aus dem o-Semidin mit Amylnitrit, Blättchen aus Lg., F. 145–146°, sl. in A. u. Ä. — *1-p-Bromphenyl-6-äthoxybenzimidazol*,  $C_{15}H_{15}ON_3Br$  (VII., R =  $OC_2H_5$ , R' = Br), aus dem o-Semidin und HCOOH, Nadeln aus verd. A., F. 120°, ll. in A. u. Ä., färbt sich an der Luft violett. Die salzsaure Lsg. gibt mit  $HgCl_2$  gallertartigen Nd. — *Nitrat*, swl. — *Formiat*, Krystalle. — Gibt mit 25%ig.  $H_2SO_4$  bei 180° *1-p-Bromphenyl-5-oxybenzimidazol*,  $C_{15}H_{15}ON_3Br$  (VII., R = OH, R' = Br), hellviolette Nadeln aus A., F. 295°, ll. in Alkalien und Säuren. — *1-p-Bromphenyl-2-mercaptobenzimidazol*,  $C_{15}H_{13}ON_2BrS$  (V., R =  $OC_2H_5$ , R' = Br), aus dem o-Semidin mit  $CS_2$ , Nadeln aus Bzl., F. 255°, wl. in k. A., unl. in Ä., l. in Alkalien. — *Salicylaldehydderiv.* des o-Semidins,  $C_{21}H_{19}O_2N_2Br$ , gelbe Nadelbüschel aus Lg., F. 151°, gelb l. in A., reduziert  $HgO$ . [Zum Vergleich wurden dargestellt: *5-Brom-4'-äthoxy-2-nitrodiphenylamin*,  $C_{14}H_{13}O_2N_2Br$ , aus 1-Brom-3,4-dinitrobenzol und p-Phenetidin. Dunkelrote Nadeln aus A., F. 115°. Daraus durch Red. *5-Brom-4'-äthoxy-2-aminodiphenylamin* (III., R = Br, R' =  $OC_2H_5$ ), wurde nicht krystallinisch erhalten. Daraus *Salicylaldehydderiv.* rotgelbe Nadeln, F. 146–147°, und *1-p-Äthoxyphenyl-6-brombenzotriazol*,  $C_{14}H_{13}ON_3Br$  (VI., R = Br, R' =  $OC_2H_5$ ), Nadeln aus Lg., F. 129°.]

(Mit H. Tigges) (Vgl. LIEBIGS Ann. 303. 341; C. 99. I. 486.) *Acetyl-p-toluol-azophenol*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OCO \cdot CH_3$ , liefert beim Stehen mit  $SnCl_2$ -Lsg. unter gleichzeitiger Verseifung das o-Semidin *5-Methyl-4'-oxy-2-aminodiphenylamin* (III., R =  $CH_3$ , R' = OH), daneben aber in reichlicher Menge unter Abstoßung der  $OCO \cdot CH_3$ -Gruppe das p-Semidin *4'-Methyl-4-aminodiphenylamin* (IV., R =  $CH_3$ ). — *5-Methyl-4'-oxy-2-aminodiphenylamin*,  $C_{15}H_{14}ON_2$  (III., R =  $CH_3$ , R' = OH), Nadeln aus Bzl., F. 137°, färbt sich an der Luft rötlich, ll. in A., Ä., wl. in Bzl. und h. W., die alkoh. Lsg. färbt sich rasch violettblau, dann braun mit braunem Nd., HCl zerlegt bei 150° in Hydrochinon und 3,4-Diaminotoluol. Gibt mit  $HNO_3$  *6-Methyl-1-p-oxyphenylbenzotriazol*,  $C_{15}H_{11}ON_3$  (VI., R =  $CH_3$ , R' = OH), gelbliche Blättchen aus verd. A., F. 187,5–189,5° (geringe Zers.), ll. in A. und Ä., zwl. in Bzl. Gibt mit  $NaOC_2H_5$  u.  $C_2H_5J$  *6-Methyl-1-p-äthoxyphenylbenzotriazol*,  $C_{15}H_{15}ON_3$  (VI., R =  $CH_3$ , R' =  $OC_2H_5$ ). Mkr. schiefwinklige Tafeln aus A., F. 91°, sl. in A. und Eg. [*1-p-Tolyl-6-äthoxybenzotriazol* (VI., R =  $OC_2H_5$ , R' =  $CH_3$ ), analog aus p-Toluolhydrazophenetol, rechtwinklige Tafeln aus A., F. 115°.] — *4'-Methyl-4-aminodiphenylamin* (IV., R =  $CH_3$ ), F. 118–119°. Die salzsaure Lsg. gibt mit  $NaNO_2$  kirschrote, dann orangefarbene und goldgelbe, mit  $FeCl_3$  bläuliche, dann fachsichtige, auf Zusatz von konz. HCl gelbe Färbung.

(Mit J. Pelzer.) Die Red. und Umlagerung von *3,4'-Dimethyl-4'-acetoxyazobenzol* verläuft analog dem im vorstehenden Abschnitt behandelten Beispiel. — *3,4'-Dimethyl-4'-acetoxyazobenzol*,  $C_{16}H_{16}O_2N_2$ , =  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OCO \cdot CH_3$ . Aus p-Toluolazo-o-kresol mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat, Blättchen aus A., Nadelwarzen aus Lg., F. 65–66°, ll. in A. und Ä., zwl. in Bzl. — o-Semidin: *3,5-Dimethyl-4'-oxy-2-aminodiphenylamin* (IX.) wurde nicht rein erhalten, gibt mit HCOOH *1-m-Methyl-p-oxyphenyl-6-methylbenzimidazol*,  $C_{15}H_{14}ON_3$  (analog VII.). Blättchen aus A. + W., F. 196–197°, ll. in Ä. — *Hydrochlorid*, Blättchen, wl. in HCl. — *Nitrat*, swl. in W. Gibt bei der Äthylierung *1-m-Methyl-p-äthoxyphenyl-6-methylbenzimidazol*, nicht krystallinisch erhalten. — *Hydrochlorid*,  $C_{17}H_{18}ON_3$ , HCl, Nadeln aus W. — *Pikrat*,  $C_{17}H_{18}ON_3$ ,  $C_8H_8O_2N_3$ . Prismen aus A., F. 186–187°, wl. in h.

A. — [Zum Vergleich wurden dargestellt: Das o-Semidin *4,4'*-Dimethyl-5-äthoxy-2-aminodiphenylamin,  $C_{16}H_{10}ON_2$  (X), aus p-Toluolhydrazo o-kresol, F. 89–90°, daraus mit HCOOH *5-Methyl-1-p-tolyl-6-äthoxybenzimidazol*,  $C_{17}H_{16}ON_2$ , Nadeln aus verd. A. — Hydrochlorid, wl. in HCl. — Nitrat, wl. in W. — Pikrat, Nadeln, F. 228°.] — p-Semidin: *2,4'*-Dimethyl-4-aminodiphenylamin,  $C_{14}H_{16}N_2$  (XI), Nadeln aus Lg., F. 78,5°, l. in h. W. und den üblichen organischen Lösungsmm, die salzsaure Leg. gibt mit  $FeCl_3$  violettrote, mit  $NaNO_2$  langsam verblassende carminrote Färbung. — Salicylaldehydderiv.,  $C_{21}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Nadeln aus A., F. 116,5°. — *4-Brom-4'-acetoxyazobenzol* ergab bei der Red. u. Umlagerung Anzeichen für B. eines o-Semidins; isoliert wurde nur das unter Abstoßung der  $OCO \cdot CH_3$ -Gruppe entstehende p-Semidin *4'-Brom-4-aminodiphenylamin*,  $C_{12}H_{11}N_2Br$  (IV., R = Br), Nadeln aus Lg., F. 93,5°, färbt sich an der Luft bräunlich. — Hydrochlorid und Sulfat swl. in W., die salzsaure Lsg. gibt mit  $NaNO_2$  erst dunkelrote, schließlich hellgelbe, mit  $FeCl_3$  blaviolette, durch konz. HCl verschwindende Färbung. — Salicylaldehydderiv.,  $C_{16}H_{15}ON_2Br = Br \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , gelbe Blätter aus A., F. 172°.

(Mit D. R. Boyd.) *p-Toluolazodimethylanilin* gab durch Red. und Umlagerung nur das o-Semidin III. [R =  $CH_3$ , R' =  $N(CH_3)_2$ ] (vgl. BOYD, Journ. Chem. Soc. London 65. 879; C. 95. I. 37.)

(Mit Wl. Sachs.) *4-Äthoxy-4'-dimethylaminoazobenzol*,  $C_{16}H_{19}ON_2 = C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ , aus diazotiertem p-Phenetidin und Dimethylanilin, braune, vierseitige, schiefwinkl. Tafelchen aus Bzl., F. 149–150°, ll. in h. A., rotviolett l. in Eg., tiefviolett in HCl. — Chlorhydrat, metallglänzende blaue M. (mkr. Härchen). Gibt mit  $SnCl_2$  und HCl das o-Semidin *5-Äthoxy-4'-dimethylamino-2-aminodiphenylamin* [III., R =  $OC_2H_5$ , R' =  $N(CH_3)_2$ ], wurde nicht kristallinisch erhalten. Daraus mit HCOOH: *1-p-Dimethylaminophenyl-6-äthoxybenzimidazol*,  $C_{17}H_{16}ON_2$  (VII., R =  $OC_2H_5$ , R' =  $N(CH_3)_2$ ), Nadelchen aus Lg., F. 141–143°, sl. in verd. HCl. —  $HgCl_2$ -Doppelsalz, Stäbchen. — Pikrat, grüngelbe Nadeln. — Analog mit Benzil: *2,3-Diphenyl-1-p-dimethylaminophenyl-2-oxy-7-äthoxychinoxalindihydrat-1,2*,  $C_{30}H_{29}O_3N_2$  (VIII.), gelbe Nadeln aus A., F. 187–190°, wl. in A. und Ä., ll. in Chlf., carminrot l. in konz.  $H_2SO_4$ , bei W.-Zusatz gelb. — Salicylaldehydderiv.,  $C_{28}H_{25}O_3N_2$ , grün schimmernde, goldgelbe Blättchen aus A., F. 141,5–142,5°, ll. in Ä. und w. A. Wird durch Säuren gespalten. Liefert beim Kochen mit  $HgO$  und A. das auch neben dem Salicylaldehydderiv. schon entstehende Salicylsäurederiv.: *1-p-Dimethylaminophenyl-2-o-oxyphenyl-6-äthoxybenzimidazol*,  $C_{28}H_{25}O_3N_2$  (XII.), Nadeln aus Bzl., F. 182–183°, wl. in A. und Ä., ll. in Bzl., durch Säuren nicht spaltbar. Das vorstehende o-Semidin wurde auch auf folgendem Wege erhalten. — *5-Chlor-4'-dimethylamino-2-nitrodiphenylamin*,  $C_{14}H_{14}O_2N_2Cl$ . Aus 1-Chlor-3,4-dinitrobenzol u. p-Aminodimethylanilin. Rotbraune Nadelchen aus Bzl., F. 181°, ll. in Bzl., swl. in A. Daraus mit  $NaOC_2H_5$ : *5-Äthoxy-4'-dimethylamino-2-nitrodiphenylamin*,  $C_{16}H_{19}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)(OC_2H_5)$ , dunkelbraune Kryställchen aus Lg., F. 122–123°, sl. in Bzl. und A., goldgelb l. in verd. HCl. Gibt bei der Red. obiges o-Semidin.

(Mit H. L. Fulda.) *4-Amino-4'-dimethylaminoazobenzol*, *4-Acetamino-4'-dimethylaminoazobenzol* und *4,4'-Bisdimethylaminoazobenzol* gaben bei der Behandlung mit  $SnCl_2$  und HCl keine Umlagerungsprodd., sondern nur Spaltungsprodd.

(Mit H. Jost.)  $\beta, \beta'$ -Azonaphthalin lieferte mit  $SnCl_2$  und HCl *2,2'*-Diaminodiphenylamin, Krystalle aus A., F. 190°. Gibt mit Anisaldehyd *2,2'-Bis-p-methoxybenzylaminodiphenyl 1,1'*,  $C_{26}H_{25}O_2N_2$ , gelbe, mkr. Tafeln aus Chlf. +  $CH_3OH$ , F. 194–195°, ll. in h. Chlf. und Bzl., swl. in A.

Nachträge zur Umlagerung von einfach parasubstituierten Hydrozoverbindungen. (Mit M. Jaenicke.) Die Red. von *4-Methoxyazobenzol-3-*

carbonsäure mit Sn u. HCl liefert nur das o-Semidin, das schon bekannte 2-Amino-5-methoxydiphenylamin,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5(NH_2)(OCH_3)$ , verläuft also unter Abstoßung der COOH-Gruppe, ohne daß ein anderer Substituent an deren Stelle tritt. — 4-Methoxyazobenzol-3-carbonsäuremethylester,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5(OCH_3)CO_2CH_3$ . Aus Benzolazosalicylsäuremethylester. F. 65–67°. Gibt mit wss., alkoh. KOH 4-Methoxyazobenzol-3-carbonsäure,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5(OCH_3) \cdot CO_2H$ , hochrote Nadeln aus A., F. 167°, ll. in h. A., Bzl., Eg., wl. in k. A. und Ä.

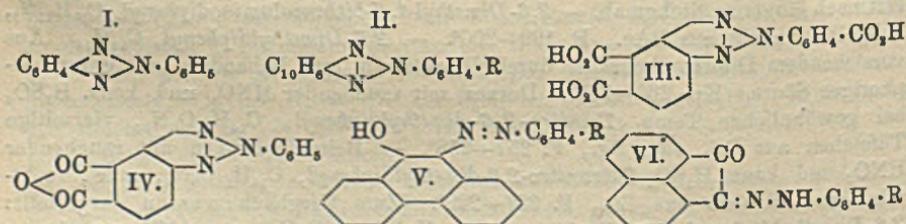
(Mit G. Lookemann.) Während das früher untersuchte p-Acetaminohydrazobenzol mit  $SnCl_2$  und HCl neben erheblicher Spaltung nur das entsprechende p-Semidin (4-Amino-4'-acetaminodiphenylamin) ergab, aber keine Diphenylumlagerung zeigte, wird bei dem Homologen 2',3-Dimethyl-4-acetaminohydrazobenzol, abgesehen von starker Zurückdrängung der Spaltung, nur wenig p-Semidin (3,3'-Dimethyl-4-amino-4'-acetaminodiphenylamin, XIV.), als Hauptprod. aber 3',4-Dimethyl-2,4'-diamino-5-acetaminodiphenyl (XV.) gebildet. — 2',3-Dimethyl-4-acetaminoazobenzol,  $(CH_3)_2C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5(CH_3)_2(NHCO \cdot CH_3)$ , F. 186–187°. — 3,3'-Dimethyl-4-amino-4'-acetaminodiphenylamin,  $C_{16}H_{19}ON_2$  (XIV.), Krystalle aus Bzl., F. 174–175°, die salzsaure Lsg. gibt mit  $FeCl_3$  rotviolette, mit  $NaNO_2$  erst rotviolette, dann hellgelbe Färbung. — Salicylaldehydderiv.  $O_2H_3O_2N_2$ . Gelbe Nadelchen aus A., F. 185 bis 186°. — 3',4-Dimethyl-2,4'-diamino-5-acetaminodiphenyl (XV), wurde nicht rein erhalten. — Benzaldehydderiv.: 3',4-Dimethyl-2,4'-bisbenzalamino-5-acetaminodiphenyl,  $C_{20}H_{27}ON_2$ . Gelbliche Kryställchen aus A., F. 204–205°. — Salicylaldehydderiv.: 3',4-Dimethyl-2,4'-bis-o-oxybenzalamino-5-acetaminodiphenyl,  $C_{20}H_{27}O_2N_2$ , hellgelbe Nadelchen aus A., F. 239–240°, wl. in Bzl. — Acetylderiv.: 3',4-Dimethyl-2,4',5-trisacetaminodiphenyl,  $C_{20}H_{23}O_5N_2$ . Rautenförmige Täfelchen aus Eg., bei 360° noch nicht geschmolzen, ll. in h. A., unl. in Ä. und Bzl.

Zur Umlagerung der nicht parasubstituierten Hydrazoverbindungen. (Mit F. Hönigsberger und L. Huber.) Es wurde festgestellt, daß 3,5-Dimethylhydrazobenzol (XIII.) n. Benzidinumlagerung erleidet, daß diese durch die Anhäufung der  $CH_3$ -Gruppen um die Kernverknüpfungsstelle also nicht erschwert oder verhindert wird. — s. m-Xylidin. Darst. Aus as. Acet-m-xylid durch Nitrierung, Verseifung, Entamidierung und Red. Gibt mit Nitrosobenzol in Eg. 3,5-Dimethylazobenzol,  $C_{14}H_{14}N_2$  (analog XIII.), dunkelrotes Öl,  $Kp_{17-19}$  197,5°. Daraus mit Zn-Staub u. alkoh. NaOH: 3,5-Dimethylhydrazobenzol,  $C_{14}H_{16}N_2$  (XIII.), Nadeln aus A., F. 78–79°. Daraus mit  $SnCl_2$  und HCl: 2,6-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenyl (2,6-Dimethylbenzidin),  $C_{14}H_{18}N_2 = (NH_2)_2C_6H_4 \cdot C_6H_2(NH_2)_2(CH_3)_2$ , Nadeln aus Bzl. + PAc, F. 124°, ll. in A., Ä., Bzl., zll. in h. W., die salzsaure Lsg. entfärbt  $KMnO_4$ , färbt sich aber nur schwach gelb. — Sulfat, Spieße, scheidet sich erst nach längerem Stehen ab. — 2,6-Dimethyl-4,4'-bisbenzalaminodiphenyl,  $C_{22}H_{24}N_2$ , hellgelbe Nadeln aus PAe., F. 199–200°. — 2,6-Dimethylidiphenyl,  $C_{14}H_{14}$ . Aus vorstehendem Dimethylbenzidin durch Diazotieren und Behandeln mit unterphosphoriger Säure.  $Kp$  260–265°. Daraus mit rauchender  $HNO_3$  und konz.  $H_2SO_4$  bei gewöhnlicher Temp. Trinitro-2,6-dimethyldiphenyl,  $C_{14}H_{11}O_6N_3$ , vierseitige Täfelchen aus Bzl. oder Eg., F. 257–258°. — Beim Erwärmen mit rauchender  $HNO_3$  und konz.  $H_2SO_4$  Tetranitro-2,6-dimethyldiphenyl,  $C_{14}H_9O_8N_4$ , mkr., rechtwinklige Täfelchen aus Eg., F. 227–229°. [Zum Vergleich wurden dargestellt: 2,6-Dimethyldiphenyl aus diazotiertem o,m-Xylidin mit Bzl. und  $AlCl_3$  und dessen Trinitroderiv. (vgl. oben). — 2,4-Dimethyldiphenyl,  $C_{14}H_{14}$ , aus diazotiertem as. m-Xylidin in gleicher Weise.  $Kp_{167}$  270–276°. — Tetranitro-2,4-dimethyldiphenyl,  $C_{14}H_9O_8N_4$ , Krystalle aus  $CH_3OH$  oder Bzl. + PAe., F. 154,5–155°.]

Versuche, die Hydrazoumlagerung zu verallgemeinern. (Mit St. Pinkus, H. Jost und P. Schmidt.) Alle Verss., Verb., in denen die Hydrazogruppe einerseits aromatisch, andererseits aliphatisch gebunden war, oder Verb. vom Typus

des Phenylbenzylhydrazins und des *s.* Dibenzylhydrazins zur Umlagerung zu bewegen, verliefen ergebnislos. — *Brentraubenaldehyd-p-äthoxyphenylhydrazon*,  $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ , durch Kombination von diazotiertem *p*-Phenetidin mit Acetessigsäure, orangegelbe Blättchen aus Bzl., F. 144,5°, ll. in A., dunkelgelb l. in konz.  $H_2SO_4$ , rotgelb in Alkali + A. Daneben entsteht *Di-p-äthoxyformylmethylketon*,  $C_{10}H_{12}O_2N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot C(N : N \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ , dunkelrote Nadelchen, F. 143°, wl. in A., indigblau l. in konz.  $H_2SO_4$ , dunkelrot in Alkali + A. — *Äthoxyphenylazomethylacetessigester*, aus diazotiertem *p*-Phenetidin und Methylacetessigester, rote Nadeln, F. 110°. Gibt bei der Verseifung *Brentraubensäure-p-äthoxyphenylhydrazon*,  $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C(CO_2H) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ , gelbe Nadeln aus Bzl., F. bei raschem Erhitzen 120–122° ( $CO_2$ -Abspaltung), gelb l. in konz.  $H_2SO_4$  und Alkali. Gibt mit Na-Amalgam  $\alpha$ -*p-Äthoxyphenylhydrazinopropionsäure*,  $C_{11}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ . Gelbliche Nadeln aus W., F. bei raschem Erhitzen 128–138° (Zers.). — *s. Phenylbenzylhydrazin*, aus Benzaldehydphenylhydrazon in sd. A. mit Na-Amalgam im  $CO_2$ -Strom. (LIEBIGS Ann. 427. 142–221. 30/3. 1922. [26/2. 1921.] Berlin, Lab. d. Hofmannhauses.) POSNER.

G. Charrier, *Beitrag zur Untersuchung der Aminoazo-, Oxyazo- und Hydrazo-verbindungen*. Vf. hat die früher (Gazz. chim. ital. 40. II. 132; C. 1910. II. 1894) begonnenen Unters. jetzt weitergeführt. *o*-Aminozobenzol liefert, entsprechend den früheren Erfahrungen, bei 300° *o*-Phenylendiamin, Anilin und *Phenylen-N-phenyltriazol* (*N-Phenylbenzotriazol*) (I). Analog lieferte  $\alpha$ -*p*-Nitrophenylazo- $\beta$ -naphthylamin *N-p-Nitrophenyl-1,2-naphthotriazol* (II, R =  $NO_2$ ). Dagegen erleidet  $\alpha$ -*p*-Acetylphenylazo- $\beta$ -naphthylamin beim Erhitzen eine kompliziertere, noch nicht genau untersuchte Zers., lieferte aber bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Eg. das erwartete  $\alpha, \beta$ -Naphthotriazol-*N-phenyl-p-methylketon* (III, R =  $CO \cdot CH_3$ ). Aus diesem entsteht durch Oxydation mit  $KMnO_4$  in alkal. Lsg. *N-p-Carboxylphenyl-v-triazolphthalsäure* (III) u. aus dieser beim Erhitzen *N-Phenyl-v-triazolphthalsäureanhydrid* (IV). —  $\alpha$ -*p*-Aminophenylazo- $\beta$ -naphthol liefert leicht hydrolysierbare Salze mit 1 Äquivalent Säure, wenn man aber die OH-Gruppe mit Alkylsulfat veräthert, liefern diese Alkyläther Salze mit 3 Äquivalenten Säure. Das *p*-Aminophenylazo- $\beta$ -naphthol ist viel intensiver gefärbt als sein Chlorhydrat. Die freie Base hat daher vielleicht chinoide Struktur und ist als  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphthylhydrazon des *p*-Benzochinonimids aufzufassen. Außerdem wurden verschiedene Oxyzophenanthrole (V) untersucht, die aus Phenanthrenchinon mit den entsprechenden Arylhydrazinen entstehen. Im Gegensatz zum Phenanthrenchinon liefert Acenaphthenchinon mit Arylhydrazinen die Hydrazone VI.



Versuche. (Mit C. Sala.) *Phenylen-N-phenyltriazol*,  $C_{11}H_9N_3$  (I). Farblose Nadeln aus A., F. 109°. (Mit konz.  $H_2SO_4$  und  $NaNO_2$ , gibt *o*-Aminoazobenzol *o*-Oxyazobenzol.)

(Mit S. Viola.)  $\alpha$ -*p*-Nitrophenylazo- $\beta$ -naphthylamin, aus *p*-Nitrophenyldiazoniumchlorid und  $\beta$ -Naphthylamin, bronzefarbige Nadeln aus A., F. 185°. — *N-p-Nitrophenyl-1,2-naphthotriazol* (II, R =  $NO_2$ ), Krystalle aus Eg. oder Toluol, F. 235 bis

236°. — Daraus mit Zn-Staub u. Eg. *N-p-Aminophenyl-1,2-naphthotriazol*,  $C_{16}H_{12}N_4$  (II, R =  $NH_2$ ), gelbliche Krystalle aus Lg., F. 198—199°, wl. in den üblichen Lösungsm., bräunt sich an der Luft. —  $\alpha$ -*p-Acetylaminophenylazo- $\beta$ -naphthylamin*, aus *p-Acetylaminophenyldiazoniumchlorid* u.  $\beta$ -Naphthylamin, braungrün glänzende, rote Nadeln aus A., F. 203°. Gibt mit  $CrO_3$  in Eg. *N-p-Acetylaminophenyl-1,2-naphthotriazol* (II, R =  $NH \cdot CO \cdot CH_3$ ), farblose Nadeln aus Eg., F. 226°, gibt mit sd. A. und verd. HCl ebenfalls *N-p-Aminophenyl-1,2-naphthotriazol*,  $C_{16}H_{12}N_4$  (II, R =  $NH_2$ ). Die Salze werden leicht hydrolysiert. — *Sulfat*, Blättchen, swl. Läßt sich diazotieren u. gibt dann mit  $\beta$ -Naphthylamin einen dunkelroten Farbstoff.

(Mit G. Crippa.) *1,2-Naphthotriazol-N-phenyl-p-methylketon*,  $C_{18}H_{14}ON_3$  (II, R =  $CO \cdot CH_3$ ), hellgelbliche Nadeln aus A., F. 185°, zwl. in den üblichen Lösungsm., intensiv gelb l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *p-Bromphenylhydrazon*,  $C_{24}H_{18}N_2Br$ . Gelbe, phototrope Blättchen aus A., F. 215°. — *Phenylhydrazon*, hellgelbe Blättchen aus A., F. 181°. — *Oxim*, gelbliche, mkr. Krystalle aus Toluol, F. 253°. — *o-Nitrophenylhydrazon*, gelblichrote Blättchen aus A., F. 180°. — *N-p-Carboxylphenyl-v-triazolphthalsäure*,  $C_{15}H_8O_6N_3$  (III. ?). Krystallinisches Pulver aus W., F. 291—292° (Zers.). — *N-Phenyl-v-triazolphthaläureanhydrid* (IV. ?), nicht rein erhalten, F. ca. 225—230°. —  $\alpha$ -*p-Acetylphenylazo- $\beta$ -naphthylamin*, aus *p-Acetylphenyldiazoniumchlorid* und  $\beta$ -Naphthylamin, grünglänzende, rote Nadeln aus A., F. 170°, wl. in A. und Eg., weinrot l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *p-Bromphenylhydrazon*,  $C_{24}H_{18}N_2Br$ , rote Blättchen aus Toluol, F. 217°. — *Phenylhydrazon*, granatrote Schuppen aus Bzl., F. 187°, wl. in A., blauviolett l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *Oxim*, granatrote Prismen aus A., F. 206°, wl. in den üblichen Lösungsm., indigblau l. in konz.  $H_2SO_4$ .

(Mit C. Cortassa.)  $\alpha$ -*p-Acetylaminophenylazo- $\beta$ -naphthol*,  $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ . Aus *p-Acetylphenyldiazoniumchlorid* und  $\beta$ -Naphthol, rote Nadeln aus Eg., F. 259—260°, wl. in A., rot l. in konz.  $H_2SO_4$ . Daraus mit verd. HCl in sd. A.  $\alpha$ -*p-Aminophenylazo- $\beta$ -naphthol*,  $C_{16}H_{12}ON_2 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ , grünlichgoldglänzende, rotbraune Nadeln aus Lg., F. 159—160°. —  $C_{16}H_{12}ON_2$ , HCl, goldglänzende, rote Nadeln von W. hydrolysiert. — *Methyläther*,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OCH_3$ , rotbraunes Öl, bildet mit HCl und  $HNO_3$  gut krystallisierende Salze. — *Äthyläther*,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OC_2H_5$ , Öl. —  $C_{18}H_{17}ON_3$ , 3  $HNO_3$ , metallgrüne Nadeln, F. 95—96° (Zers.). —  $C_{18}H_{17}ON_3$ , 3 HCl, metallgrüne Krystalle, von W. zerlegt. Liefert beim Kochen mit verd. Säuren *p-Aminophenylazo- $\beta$ -naphthol* zurück.

(Mit L. Demichelis.) *9-p-Bromphenylazo-10-phenanthrol*,  $C_{20}H_{15}ON_2Br$  (V., R = Br), rote Nadeln aus Eg., F. 188°. — *9-p-Acetylphenylazo-10-phenanthrol*,  $C_{22}H_{17}ON_2$  (V., R =  $CO \cdot CH_3$ ), mattrote Nadeln aus Eg. + A., F. 219°. — *9-o-Nitrophenylazo-10-phenanthrol* (V., R =  $NO_2$ ), goldglänzende, rote Nadeln aus Toluol oder Xylol, F. 185°, ll. in Anilin, swl. in A., wl. in Eg., rotviolett l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *9-m-Nitrophenylazo-10-phenanthrol*, orangerote Nadeln aus Toluol, F. 196—197° (Zers.) von analogen Eigenschaften. — *9-p-Nitrophenylazo-10-phenanthrol*, rote Nadeln aus Toluol oder Eg., F. 185°.

(Mit M. Speirani.) Phenylhydrazone des *Acenaphthenchinons*: *o-Nitrophenylhydrazon*,  $C_{18}H_{11}O_3N_2$  (VI, R =  $NO_2$ ), orangerote Nadeln aus Eg., F. 249°, swl. in den meisten Lösungsm., rubinrot l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *m-Nitrophenylhydrazon*, goldgelbe Nadeln aus Eg., F. 229—230°. — *p-Nitrophenylhydrazon*, orangerote Nadeln aus Eg., F. 247°. — *p-Acetylphenylhydrazon* (VI, R =  $CO \cdot CH_3$ ), rotbraune Prismen aus Eg., F. 244—245°, zll. in den meisten Lösungsm., rubinrot l. in konz.  $H_2SO_4$ . (Gazz. chim. ital. 52. I. 261—77. April 1922. [Nov. 1921.] Pavia, Chem. Inst. d. Univ.)

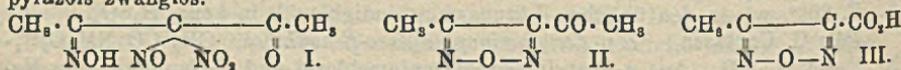
POSNEE.

G. Ponzio und H. Ruggeri, *Untersuchungen über Dioxime*. II. (k. vgl. PONZIO, Gazz. chim. ital. 51. II. 213; C. 1922. I. 256.) Nach der Theorie von HANTZSCH

u. WERNER müßte das *Methylacetylglyoxim* ( $\alpha$ -Dioxim des Dimethyltriketons),  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , in vier raumisomeren Formen existieren. Während nun die  $\alpha$ -Dioxime im allgemeinen durch  $\text{N}_2\text{O}_4$  zu den entsprechenden Peroxyden (Furoxanen) oxydiert werden, wird *Methylacetylglyoxim* durch  $\text{N}_2\text{O}_4$  in  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -pseudonitrol  $\gamma$ -ketopentan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{O}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , übergeführt. Die beiden Oximinogruppen sind also nicht gleichwertig, da die  $\alpha$ -ständige unverändert bleibt, die  $\beta$ -ständige aber substituiert wird. Diese Rk. konnte nun auch auf andere Dioxime übertragen werden, aber immer nur auf eine Form derselben. Es kann sich also in diesem Falle nicht um geometrische Isomerie handeln. Das mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  entstehende  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -pseudonitrol- $\gamma$ -ketopentan muß die Konst. I. besitzen, da es mit wss.  $\text{NH}_3$  *Methylaminoglyoxim*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{NH}_2$ , liefert, das man auch aus Chlormethylglyoxim,  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{Cl}$ , erhalten kann. Man muß demnach annehmen, daß das *Methylacetylglyoxim* in zwei tautomeren Formen reagiert, von denen die erste, die Nitrosooximform, mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  das Oxim-

$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 \cdot \text{C} & \text{---} & \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel & & \parallel \\ \text{NOH} & & \text{NO} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{ccc} \text{CH}_3 \cdot \text{C} & \text{---} & \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel & & \parallel \\ \text{NOH} & & \text{NOH} \end{array}$$

pseudonitrol (I.), die zweite, die Dioximform, aber sich acetylieren läßt u. *Methylacetylurazan* (II.) liefert. Die der Tautomerisation fähige Oximinogruppe ist dieselbe, die auch im Isonitrosoacetylaceton schon vorhanden ist. Nimmt man auch hier dieselbe Tautomerie zwischen Isonitroso- und Nitrosoform an, so erklären sich die bekannten Übergänge mit Hydrazin und Hydrazinderivv. in Derivv. des 4-Nitrosopyrazols zwanglos.



Versuche. *Methylacetylglyoxim* ( $\alpha$ -Dioxim des Dimethyltriketons),  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Aus Isonitrosoacetylaceton u. Hydroxylaminchlorhydrat + Na-Acetat in k. konz. wss. Lsg. Mkr. Blättchen aus Ä. + PAe., F. 141° (Zers.), all. in W. u. A., wird von w. W. leicht verändert, grün l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reagiert nicht mit Ni, Co, Cu- u. Fe-Salzen. — *Diacetylverb.*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOCO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{NOCO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CC} \cdot \text{CH}_3$ . Prismen aus Ä. + PAe., F. 77–78°, unl. in W., ll. in den meisten organischen Lösungsm. —  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -pseudonitrol- $\gamma$ -ketopentan,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3$  (I.), Prismen aus Ä. + PAe., F. 102–103° (lebhaft Zers.), ll. in A., Ä., wl. in Bzl., Chlf. u. k. W. — *Methylaminoglyoxim* (*Amidoxim der  $\alpha$ -Oximinopropionsäure*),  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2$ , Nadeln oder Blättchen aus W. oder Ä., F. 183–184° (Sublimation), ll. in h. W. und in A., wl. in Ä., swl. in Bzl. Reagiert mit metallischem Ni, Co, Fe und Cu. — *Ni-Salz*,  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3)_2\text{Ni} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Orangerote Blättchen aus Pyridin + A., verliert das W. erst bei 130°, unl. in W. und den meisten organischen Lösungsm. — *Dibenzoylverb.*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{NOCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$ . Nadeln aus A., F. 206°, wl. in k. A., Bzl., unl. in W., Ä., l. in Chlf. — *Chlorhydrat*,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ . Prismen aus Ä., F. gegen 170° (Zers.), verliert bei gewöhnlicher Temp. allmählich HCl, l. in W. und A., unl. in den meisten anderen Lösungsm. — *Methylacetylurazan*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  (II.). Aus *Methylacetylglyoxim* beim Erhitzen für sich oder besser mit Essigsäureanhydrid. Süßlich erstickend riechende Fl., Kp. 74,8 154,5°, sehr flüchtig mit Wasserdampf, etwas l. in W. Gibt mit  $\text{KMnO}_4$  die bekannte *Methylurazancarbonsäure* (III.), F. 74°. — *Oxim*,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$ , Blättchen aus Lg. oder A., F. 86°, wl. in k. W., l. in den meisten organischen Lösungsm. — *Acetylloxim*,  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$ . Nadeln aus verd. A., F. 60–61°, ll. in A., Bzl., Chlf. — *Benzoyloxim*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$ , Prismen aus A., F. 120–121°, ll. in Ä., Bzl., Chlf. — *Hydrazon*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_4$ , Prismen aus A. oder Toluol, F. 120° (vorher Erweichung), ll. in den meisten organischen Lösungsm. — *Phenylhydrazon*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_4$ , gelbliche Nadeln aus A., F. 117°, ll. in Bzl., Chlf. Ä.

— *Semicarbazon*,  $C_6H_9O_2N_3$ , Prismen aus A., F. 232°, wl. in A, ll. in den meisten anderen Lösungsmitteln. — *Trioxim des Dimethyltriketons (2,3,4-Trioximinopentan)*,  $C_6H_9O_3N_3 = CH_3 \cdot C:(NOH) \cdot C:(NOH) \cdot C:(NOH) \cdot CH_3$ . Aus Methylacetylglyoxim u. Hydroxylamin. Prismen aus W., F. 175° (lebhaft Zers.), ll. in A, Ä., wl. in Bzl., Chlf. Die wss. Lsg. reagiert mit metallischem Ni, Co, Cu u. Fe. Gibt mit k. Essigsäureanhydrid das Acetyloxim des Methylacetylurazans. — *Ni-Salz*,  $(C_6H_9O_3N_3)_2Ni$ , orangerote Prismen aus Pyridin + A., Nadeln aus Aceton, bräunt sich gegen 260° ohne zu schmelzen, wl. in den meisten Lösungsm., orangerot l. in Alkali und  $NH_4OH$ . — *Tribenzoylverb.*,  $C_{26}H_{21}O_6N_3$ , Prismen aus  $CH_3OH$ , F. 191—192°, zll. in h. A., ll. in Bzl., Chlf., unl. in Ä. (Gazz. chim. ital. 52. I. 289—301. April. [Febr.] Turin, Chem. Inst. d. Univ.)  
POSNER.

## E. Biochemie.

Alberto Scala, *Die potentielle Acidität in den kolloidalen Komplexen der lebenden Organismen und über ihre Aktivierung durch einige physikalische Mittel.* (Vgl. Ann. d'lg. 30. 251; C. 1921. I. 333.) Werden fein zerschnittene Pflanzen- oder Tiergewebe wiederholt mit dest. W. gewaschen, so gibt das eingeeengte Waschw. das erste Mal saure, von späteren Waschungen bei tierischen Geweben schwächer saure, bei pflanzlichen sogar alkal. Rk. Bei Erwärmen der mehrfach gewaschenen Pflanzenstückchen mit W. auf 20—100° trat wieder saure Rk., am stärksten bei 50—60°, auf. Vf. glaubt, daß die Rk. von psychischen Einflüssen ähnlich abhängig sei wie von der Temp., und daß durch solche Reaktionsänderungen der kolloidalen Komplexe Krankheiten bedingt würden. (Ann. d'lg. 31. 743—55. 1921; Ber. ges. Physiol. 14. 5. Ref. SCHIFF.)  
SPIEGEL.

K. Seidel, *Kolloidchemische Erscheinungen an pflanzlichen Zellmembranen. Rhythmische Fällungen an pflanzlichen Zellen, besonders des Weizens.* Im Anschluß an die Unters. von MÖLLER (vgl. Kolloidchem. Beihefte 14. 97; C. 1922. I. 199) hat Vf. in feuchten Kammern Fällungsverss. mit  $AgNO_3$  an Wurzeln von keimendem Hafer, Weizen und Reismelde angestellt, die bei den 3 Pflanzen die von LIESEGANG und MÖLLER beschriebenen rhythmischen Ionenfällungen zeigten, welche besonders deutlich an den Wurzeln der Reismelde ausgeprägt waren. (Ztschr. f. ges. Getreidewesen 14. 21—23. März-April. Vers.-Anst. f. Getreideverarbeitung.)  
BERJU.

Hans Handovsky, *Arzneiwirkung und Giftempfindlichkeit der Zellen und Gewebe.* Die Möglichkeit der kolloidchemischen Veränderungen des Protoplasmas werden erörtert. Es kommen in Betracht: Veränderungen im Wassergehalt der Kolloide, die als Quellungs- bzw. Entquellungserscheinungen bekannt sind, Veränderungen im Dispersitätsgrad und Erscheinungen der Entmischung. Die wichtigsten Methoden, um den kolloiden Zustand von Zellen *intra vitam* beobachten zu können, sind: 1. Best. des Vol. der Zellen. — 2. Best. der inneren elektrischen Leitfähigkeit. — 3. Ultramkr. Unters. — 4. Unters. der Viscosität des Protoplasmas. — 5. Einwirkenlassen von Stoffen mit bekannter kolloidchemischer Wrkg. auf die Zellen. Mit Hilfe dieser letzten Methode gelang es unter anderem nachzuweisen, daß die Empfindlichkeit von roten Blutkörperchen in isotonischer  $NaCl$ -Lsg. wesentlich größer ist als in Rohrzuckerlsg. Für eine Reihe von Giften erwies sich dies als eine allgemeingültige Regel. Es ergab sich ferner als wahrscheinlich, daß eine stärkere Gelatinierung des Protoplasmas die Giftempfindlichkeit der Zellen herabsetzt. (Klin. Wchschr. 1. 1541—42. 29/7.)  
FRANK.

Der Kreislauf des Schwefels in der Natur. Bericht über den Kreislauf des Schwefels in der organischen Welt. Die treibenden Kräfte hierbei sind meistens Kleinlebewesen. (Chem. Age 7. 106. 29/7.)  
GRIMME.

## 2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

W. F. Millard, *Photosynthese*. Vf. setzt das Auftreten von *Formaldehyd* als Zwischenprod. beim *Aufbau des Zuckers* aus  $\text{CO}_2$  in der Pflanze auseinander. (Chem. News 125. 45-46. 28/7.) JUNG.

W. Ruhland, *Aktivierung von Wasserstoff und Kohlensäureassimilation durch Bakterien*. Die Ausnutzung der chemischen Energie des freien  $\text{H}_2$  zur  $\text{CO}_2$ -Assimilation ist bei Bakterien recht verbreitet. Als typisch-heterotroph allbekannte Formen finden sich unter ihnen. Alle neu aufgefundenen und studierten aeroben Formen sind ebenso wie die wenigen bisher bekannten und im Gegensatz zu den übrigen autotrophen Bakterien auch zu heterotropher Lebensweise befähigt.  $\text{CO}_2$  wird nicht zunächst durch den aktivierten  $\text{H}_2$  reduziert; und das Reduktionsprod. teils sofort wieder zu  $\text{CO}_2$  verbraucht, teils synthetisch weiterverarbeitet, sondern es liegt eine typische, langsame, direkte  $\text{H}_2$ -Verbrennung (Knallgask.) vor, welche die energieliefernde Rk. für Red. des  $\text{CO}_2$  ist. Letztere geschieht unter Ausscheidung von freiem  $\text{O}_2$ . Neben der  $\text{H}_2$ -Verbrennung und durch den antagonistischen Gaswechsel verdeckt, findet langsame, freiem und gebundenen O verzehrende,  $\text{CO}_2$  bildende Atmung statt. Fe ist für die Assimilation unbedingt nötig, es kann durch kein anderes Schwermetall ersetzt werden; es muß als Ferrodicarbonat vorhanden sein. Andere Ferro- oder Ferrisalze sind ebenso unwirksam wie „maskiertes“ Fe. Es genügen die Spuren Fe, die sich selbst in den reinsten Handelspräparaten der Nährsalze vorfinden. Wie bei den grünen Algen ist auch bei den Knallgasbakterien die Assimilation auf eine Eisenkatalyse an Oberflächen zurückzuführen. Während HCN weit energischer, als ihrer Adsorption entspricht, also wohl chemisch wirkt, hemmen andere Narkotica ungefähr gemäß ihrem Adsorptionskoeffizienten. Wird  $\text{CO}_2$  in der Gasatmosphäre anorganischer Kulturen dauernd ausgeschlossen, so findet auch bei günstigstem  $p_{\text{H}}$  der Lsg. keine oder nur sehr langsame und oft schließlich stillstehende  $\text{H}_2$ -Verbrennung statt. Knallgasverarbeitung erfolgt also nach Maßgabe des zur Verfügung stehenden  $\text{CO}_2$ . Das Verhältnis des verbrauchten  $\text{H}_2$  zum verbrauchten  $\text{O}_2$  ist in jüngsten Kulturen kleiner, später immer etwas größer als 2. Die B. von Assimilations-O, der sogleich wieder in die  $\text{H}_2$ -Verbrennung hineingerissen wird, ist also sicher. Die meisten studierten Bakterien können reines Knallgas verarbeiten und vertragen ausgezeichnet selbst noch höhere  $\text{O}_2$ -Spannungen.  $\text{O}_2$  verschwindet bei genügendem  $\text{H}_2$  vollständig. Zu einer Denitrifikation von  $\text{KNO}_3$  scheinen nur wenige Formen befähigt zu sein; das erste O-Atom wird allgemein für die Atmung sowohl bei autotropher wie heterotropher Kultur in ansehnlichem Maße, ebenso wie auch sonst locker gebundener O verbraucht. Elementarer N<sub>2</sub> wird nicht assimiliert.  $\text{NH}_4$ -Salze und  $\text{KNO}_3$  sind gleich gute N-Quellen. Verss. mit pufferartigen Nährsagg. (System  $\text{NaHCO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) bei verschiedenem  $p_{\text{H}}$  zeigten, daß die maximale  $\text{H}_2$ -Verarbeitung bei sehr schwach alkal. Rk. erfolgt und in ziemlich steilem Abfall beiderseits bis etwa  $p_{\text{H}} = 5,3$ , bzw. 9,1 reicht. Bei heterotropher Ernährung werden auch extremere H-Konz. auf lange Zeit gut vertragen. An der Säuregrenze ist praktisch in der Lsg. nur noch freies  $\text{CO}_2$ , an der alkal. vor allem sekundäres Salz vorhanden. An der letzteren verschwinden auch allmählich die  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen. Bei Änderung der  $[\text{H}^+]$  ändert sich in berechenbarer Weise neben dem Verhältnis primäres: sekundäres Phosphat auch dasjenige von freiem  $\text{CO}_2$  zu Dicarbonatanionen. Der Vergleich der Abhängigkeit der  $\text{H}_2$ -Verbrennung und des Quotienten  $\frac{\text{H}_2\text{CO}_3}{\text{NaHCO}_3}$  von der  $[\text{H}^+]$  führte zu der Auffassung, daß nur das reaktionsfähigere Dicarbonat assimiliert wird. Die den  $\text{H}_2$  schützende Wrkg. mancher organischer Stoffe beruht darauf, daß sie (z. B. Glucose) rasche B. von

Säure veranlassen (Verschwinden der  $\text{HCO}_2$ -Ionen). Der Atmungsquotient  $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$  von autotroph erzeugenen Kahlhäuten bei  $\text{H}_2$ -freier Atmosphäre und in anorganischer Nährlsg. (Hungerkultur) wurde nur annähernd gleich 1 gefunden; organische Säuren werden nicht gebildet. Das gespeicherte und veratmete Material dürfte teilweise die prozentuale Zus. eines Kohlenhydrats haben. Der Nutzeffekt der  $\text{H}_2$ -Verbrennung, dargestellt durch den ökonomischen Quotienten  $\frac{\text{produz. organ. Substanz}}{\text{verbrauchtes Knallgas}}$ , variiert ziemlich stark, vorzüglich nach dem jeweiligen  $\text{pH}$ , und ist bei annähernd neutraler Rk. am größten, bei gleichem  $\text{pH}$  und sonst gleichen Bedingungen annähernd proportional der verarbeiteten Knallgasmenge. Der gasverzehrende Gesamtprozeß folgt dem VAN'T HOFF'schen Temperaturgesetz. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 40. 180—84. 29/6. [20/2.]) RAMMSTEDT.

M. van Riemsdijk, *Über einen neuen, einfachen Sauerstoffindicator für die Züchtung von anaeroben Bakterien und die Kultur von Anaerobionten im allgemeinen.* (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 229—52. 22/5. Amsterdam, Hygien.-bakteriol. Lab. — C. 1922. II. 62.) RAWITZ.

Alfred Schnabel, *Überempfindlichkeitsversuche an Bakterien.* Das vom Vf. benutzte Verf. (vgl. Biochem. Ztschr. 108. 258; C. 1920. IV. 632) beruht auf der Eigenschaft lebender Bakterien, Methylenblau und andere reduzierbare Farbstoffe in farblose Verbb. umzuwandeln und auf dem Phänomen der Hemmung dieses Reduktionsvorganges durch verschiedene bakterienschädigende Substanzen. Gleichgroße Mengen eines geeigneten Nährmediums werden mit fallenden Mengen einer keim-schädigenden Substanz beschickt und mit einem beliebigen Bakterium beimpft. Am nächsten Tage werden die einzelnen ausgewachsenen Kulturproben auf ihre Empfindlichkeit gegen die betreffende Substanz geprüft. Es ergab sich, daß es möglich ist, Bakterien gegen verschiedene Substanzen überempfindlich zu machen, und zwar in erster Linie gegen solche, gegen die Bakterien gefestigt werden können. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 654—55. 19/5. Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH“.) FR.

M. Hahn und E. Remy, *Über die Aufnahme von Quecksilberchlorid und Trypaflavin durch Bakterien und Körperzellen.* Vf. suchten festzustellen, in welchem Maße aus einer Lsg. von bestimmter Konz. die Körperzellen im Gegensatz zu den Bakterien die betreffende chemische Substanz aufzunehmen vermögen und dadurch zu erfahren, ob bei Einführung einer bestimmten Menge der Substanz in die Blutbahn überhaupt Aussicht besteht, ohne wesentliche Schädigung der Körperzellen, aber in Konkurrenz mit ihnen, eine solche Menge von Substanz an die Bakterien heranzubringen, daß ihre Abtötung, bezw. ihre Entwicklungshemmung erfolgt. Wurde einerseits Leberbrei und andererseits Bacter. coli mit Trypaflavin bezw.  $\text{HgCl}_2$ -NaCl-Lsg. unter Schütteln bei  $37^\circ$  in Kontakt gebracht, so erfolgte eine deutlich feststellbare Abnahme der Konz. der Lsg. 100 g feuchter Colisubstanz nehmen 2,69 g Trypaflavin und 11,65 g  $\text{HgCl}_2$ , 100 g feuchter Leberbrei dagegen nur 1,37 g Trypaflavin und 8,34 g  $\text{HgCl}_2$  auf. Dies Verhältnis blieb auch bestehen, wenn die Desinfektionsmittel in Rinderserum gelöst wurden, wodurch die Adsorption für beide Zellarten an sich beträchtlich herabgesetzt wird. Das gleiche Resultat wurde erhalten, wenn die Leber mit Trypaflavinlösung (Serum bezw. Ringer) durchspült wurde. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 793—94. 16/6. Freiburg, Hyg. Inst. d. Univ.) FRANK.

Barnett Cohen, *Desinfektionsstudien. Die Wirkungen von Temperatur und Wasserstoffionenkonzentration auf die Lebensfähigkeit von Coli- und Typhusbacillen in Wasser.* Zur Aufklärung der den Desinfektionsprozeß beherrschenden Gesetze wurden Typhus- oder Colibacillen in dest. oder Flußwasser verschiedenen Temp.

und somit geringen Schädigungen ausgesetzt. Es ergaben sich in Parallelvers. auffallende Differenzen, die auf ganz geringe  $p_H$ -Schwankungen zurückzuführen waren. Durch Zusatz von Pufferlsgg. und Festlegung der  $p_H$ -Werte wurden diese Schwankungen ausgeschaltet. Höhere Tempp. und höhere Acidität setzen die Lebensfähigkeit der Bakterien unter den genannten Bedingungen herab, und zwar in mathematisch ausdrückbarer Weise. Bei konstantem  $p_H$  verhält sich die relative Resistenz des *Bact. coli* im Vergleich zum *Typhusbacillus* für die Temperaturen von 0 : 10 : 20 : 30° wie 67 : 51 : 18 : 8. — Bei 20° besitzt der *Typhusbacillus* die größte Toleranz innerhalb  $p_H$  5,0—6,4. Leichtes Ansteigen der Acidität führt zu stärkster Empfindlichkeit. Für *Bact. coli* ist die Toleranzzone breiter. — Die Sterblichkeit der Bakterien gegenüber starken und schwachen Desinfektionsmitteln folgt den Gesetzen der logarithmischen Kurve. Der Verlauf des Desinfektionsprozesses kann durch mathematische Gleichungen ausgedrückt werden, die denen monomolekularer chemischer Rkk. entsprechen. (*Journ. of bacteriol.* 7. 183—230. Washington, U. S. publ. health serv.)

SELIGMANN.\*\*

Tai Watanabe, *Über die Wirkung von Staphylokokkenbakteriophagen*. Aus Rachensekret eines Diphtherieverdächtigen im Agarstrich Mischkultur, vorwiegend gelbe Staphylokokken enthaltend, mit Löchern, die sich auch bei Weiterzüchtung auf Agar in oft großer Zahl bildeten. In n. Staphylokokkenrasen entstanden durch Aufschwemmung lochhaltigen Rasens vom typischen Wachstum freie Flecke oder Löcher, die aber nicht wirklich wachstumsfrei waren, sondern dichtes Wachstum zarter und kleiner, weißlicher Kolonien zeigten. Deren einzelne Kokken glichen im ganzen denen des gelben Stammes, waren nur etwas kleiner. Sie sind gegen die bakteriophage Wrkg. völlig unempfindlich. Ihr Kerzenfiltrat ist aber für die gelben Kokken bakteriophag. Die Wrkg. der Filtrate wird bei 58°, die der kokkenhaltigen Aufschwemmung erst bei 63° vollständig zerstört. An sich steriles Bakteriophagenfiltrat wandelt gelbe Kokken des Ausgangsstammes in die zarte, weißliche Kolonien bildende Form um. Bei Weiterzüchtung dieser Form auf Schrägagar (in über 20 Generationen, abgesehen von gelegentlichen Rückschlägen in die gelbe Form, unverändert) nimmt ihre bakteriophage Wrkg. beständig ab, nicht aber bei Fortzüchtung in Mischung mit der gelben Form. (*Wien. klin. Wchchr.* 35. 603—4. 6/7. Prag, Hyg. Inst. d. Dtsch. Univ.)

SPIEGEL.

Carl Prausnitz, *Über die Natur des d'Herelleschen Phänomens*. Physikalische, chemische u. serologische Unterss. wurden gemeinsam mit Edith Firle an größten-teils aus Stüblen gezüchteten Bakteriophagenstämmen angestellt. Wirksame Berkefeldkerzenfiltrate wurden durch DE HAENSsche Filtermembranen verschiedener Porengröße geschickt. Dabei ergaben sich im Gegensatz zu Fermenten, wie Pepsin, Trypsin u. Invertase aus Hefeautolysat, Wirksamkeitsabschwächungen, wonach die Größe der bakteriophagen Elemente derjenigen der Kollargolteilchen nahestehen, also etwa 20  $\mu$  zu betragen scheint. Von Desinfektionsmitteln waren Chlf. u. Trichloräthylen, Penta- und Perchloräthan bei mehrtägiger Einw. fast unwirksam, auch Toluol wenig wirksam, bewirkten 2,5%ig. NaF- oder KCN-Lsg. in 3 Tagen beträchtliche Abschwächung, aber keine volle Zerstörung; diese gelang nur durch einige hydrierte Naphthene, besonders *Tetralin*, das gegen Bakterien ein schwaches Desinfektionsmittel ist (Abtötung von Staphylokokken und Diphtheriebacillen in 1 Tage, von Tuberkelbacillen in 8 Tagen, von Milzbrandsporen auch dann nicht vollkommen), Pepsin, Trypsin und Invertase aber selbst in mehreren Wochen nicht schädigt. In Bestätigung von Ergebnissen von OTTO und seinen Mitarbeitern wurde festgestellt, daß bei Absättigung eines antibakteriophagen Serums mit den homologen Bakterien das Serum nur die ant. bakterielle, nicht auch die antibakteriophage Wirksamkeit verliert. Für die Tatsache, daß dieses Serum auf den Bakteriophagen wirkt, ohne Komplement zu enthalten, werden Erklärungen unter der Annahme, daß der

Bakteriophage ein Lebewesen sei, gesucht. Für diese Annahme spricht schließlich das Ergebnis quantitativer Unterss. bei „Neutralisierung“ des Serums mit Bakteriophagen, wobei sich verschiedene Resistenz ergab und schließlich ein vollkommener serumfester Bakteriophagenstamm gewonnen werden konnte. (Klin. Wechschr. 1. 1639—42. 12/8. Breslau, Hyg. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

F. d'Herelle, *Die Natur des Bakteriophagen*. Erörterung der Gründe, die für die Auffassung des Bakteriophagen als eines lebenden Virus sprechen. Das TWORTsche Phänomen hält Vf. von dem seinigen für verschieden. (Brit. Medical Journal 1922. II. 289—93. 29/8. Paris, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

J. Bordet, *Zur Theorie des sogenannten „Bakteriophagen“*. Vf. erhebt Einspruch dagegen, daß nach der Darst. D'HERELLES (vorst. Ref.) es scheint, als ob er und CIUCA das lytische Prinzip als Leukocytensekret auffaßten. Sie nehmen vielmehr an, daß dieses Prinzip von dem Mikroben selbst erzeugt sei unter dem Einfluß äußerer Umstände, unter denen auch die Berührung mit Leukocytenexsudat sein könne. (Brit. Medical Journal 1922. I. 296. Brüssel, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

F. W. Twort, *Der Bakteriophage: Die Zerstörung von Bakterien durch vergesellschaftete filterdurchgängige Lysine*. Wiedergabe der früheren Beobachtungen des Vfs. (1915) und Erörterung der möglichen Deutungen. (Brit. Medical Journal 1922. II. 293—96. 29/8. London, BROWN-Inst.) SPIEGEL.

L. M. Utin, *Zur Frage des Antagonismus von Salzen*. Vf. weist experimentell nach, daß die Antagonismuserscheinung ein- und zweiwertiger Metallsalze analog den Verss. von LOEB auch bei *Hefepilzen* zu beobachten ist. Der Entgiftungseffekt in NaCl-Lsg., hervorgerufen durch eine bestimmte Mg-Salz-Konz., variiert mit NaCl-Konz. Für geringe Mg-Salzmengen ist die Entgiftungswirkung für stärkere NaCl-Konz. größer als für verdünntere. Beim Zunehmen der Mg-Konz. findet umgekehrtes Verhältnis statt. — Die Kurven der schützenden Mg-Konz. haben große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Adsorptionskurven. Die Adsorptionsformel von FREUNDLICH kann mit befriedigendem Resultat auf die Antagonismuserscheinungen angewendet werden und stützt dadurch die Theorie von NATHANSON-OSTWALD-DERNOSCHEK. Die Entgiftungswirkung von MgCl<sub>2</sub> in Kochsalzlsg. ist größer als die von MgSO<sub>4</sub>. Hieraus folgert Vf., daß die Anwesenheit von größeren Mengen nichtdissoziierter MgSO<sub>4</sub>-Moleküle von Bedeutung ist, im Einklang mit der Annahme von SCHILOW, daß für Adsorption von Elektrolyten die nichtdissoziierten Moleküle von Bedeutung sind, nicht aber die freien Ionen. (Nachr. d. Phys.-Chem. Lomonosow-Ges. Moskau 2. Nr. 2. 1—36. 1921.) OEHRN.

Emil Abderhalden und Susi Glaubach, *Untersuchungen über die alkoholische Gärung mittels Hefezellen unter verschiedenen Bedingungen*. V. Mitteilung. *Bildung von Glycerin beim Abfangen der Zwischenstufe Acetaldehyd durch Tierkohle*. (IV. vgl. Fermentforschung 5. 273; C. 1922. I. 981.) Wird der Gärfl. zum Abfangen des Acetaldehyds Tierkohle zugesetzt (vgl. auch ABDERHALDEN und SUZUKI, Fermentforschung 6. 137; C. 1922. III. 873), so steigt die Menge des Glycerins in jener, wachsend mit der Menge zugesetzter Tierkohle. (Fermentforschung 6. 143—48. 11/7. [9/3.] Halle a. S., Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Emil Abderhalden, *Untersuchungen über die alkoholische Gärung mittels Hefezellen unter verschiedenen Bedingungen*. VI. Mitteilung. (V. vgl. vorst. Ref.). Die verschiedenen Extrakte aus Hefezellen, die auf die Gärung begünstigend wirken (vgl. Fermentforschung 5. 273; C. 1922. I. 981), zeichnen sich durch starke *Cysteinrh.* aus. Wss. Organauszüge, die ebenfalls eine solche zeigen, beschleunigen auch den Verlauf der alkoh. Gärung. Weitere diesbezügliche Verss. wurden mit Rücksicht auf die Unterss. von HOPKINS (Biochemical Journ. 15. 286; C. 1921. III. 495) zurückgestellt. — *Macerationsaftdialysat* aus den ersten 6 Stdn. der Dialyse

hat begünstigende, solches aus den folgenden 6 Stda. deutlich hemmende Wrkg. Eiweißbausteine: *Tyrosin* zeigte in kleiner Menge zuerst hemmende, dann (bei größerer Menge sofort) beschleunigende Wrkg., *Dijodtyrosin* nach anfänglicher Beschleunigung hemmende, *Dioxyphenylalanin* in kleinen Gaben Beschleunigung, in größeren Hemmung, *Cystin* ähnlich, bei den größeren Gaben aber anfänglich sehr starke Beschleunigung, *Cystein* eine solche nach anfänglicher geringer Hemmung, *Tryptophan*, *Histidin* und besonders *Arginin* Beschleunigung. Von Purinbasen und ähnlichen Verbb. beschleunigte *Kaffein* zunächst stark, um dann zu hemmen, beschleunigte *Xanthin* sehr stark und zeigte *Allantoin* zunächst hemmende, dann beschleunigende Wrkg. — *dl-Adrenalin* beschleunigte sehr stark, *Diäthylamin* verzögerte, *Cholesterin* hemmte anfangs, beschleunigte dann. *Vanillin* hemmte, *Homovanillin* anfangs auch, um dann zu beschleunigen. *Acetylcholin* und *Cholin* hatten ausgesprochen hemmende Wrkg. (Fermentforschung 6. 149–61. 11/7. [9/3.] Halle a. S., Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

**Emil Aberhalden**, *Untersuchungen über die alkoholische Gärung mittels Hefezellen unter verschiedenen Bedingungen*. VII. Mitteilung. *Weitere vergleichende Studien über den Einfluß der Tierkohle und anderer Stoffe auf den zeitlichen Verlauf der alkoholischen Gärung unter verschiedenen Bedingungen* (VI. vgl. vorst. Ref.). Zusatz von Tierkohle beschleunigte bei allen benutzten Zuckerkonz. den Gärungsverlauf, stärker als  $K_2HPO_4$  und *Na-Fructosediphosphat*. Gemeinsame Anwendung von jener u. Phosphaten führte zu weiterer Steigerung. Vorheriger Zusatz von Tierkohle zum Gärungsgemisch hebt den hemmenden Einfluß von *Toluol* teilweise auf. Dieses schädigt die Gärung durch Trockenhefe viel weniger als diejenige mit frischer Hefe. Es beschleunigt die  $CO_2$ -Abspaltung aus *Brenztraubensäure* außerordentlich stark. — Auch W., das mit Tierkohle behandelt, dann filtriert war, beschleunigt die Gärung, besonders wenn es gleichzeitig auch mit *Toluol* geschüttelt war. (Fermentforschung 6. 162–71. 11/7. [12/3.] Halle a. S., Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

**Lydia M. de Witt**, *Die hemmende Wirkung gewisser organischer Quecksilberpräparate auf das Wachstum menschlicher Tuberkelbacillen*. *Studien über die Biochemie und Chemotherapie der Tuberkulose*. XXII. (Vgl. Journ. of infect. dis. 28. 150; C. 1921. III. 189.) Ersatz eines OH im Phenolring durch ein Hg-Salz oder  $NO_2$ , besonders in o-Stellung, steigert die wachstumshemmende Kraft. Noch viel stärker ist die Steigerung der Wrkg. durch Hg, weniger durch  $NO_2$ , beim Saligenin und beim Anilinkomplex; am besten wirkt eine Anilinverb. mit Hg-Salz in p- und  $NO_2$  in o-Stellung.  $CH_3$  und  $C_2H_5$  steigern die antiseptische Wrkg. der Anilinverb. nur im Zusammenhang mit Hg und  $NO_2$ . (Journ. of infect. dis. 30. 363–71. Chicago, Univ.; Ber. ges. Physiol. 14. 57. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**Alfred W. Boworth, Marion G. Elkins und Marguerite E. Blanchard**, *Eine Untersuchung der Ammoniakbildung durch einen bestimmten Stamm virulenter menschlicher Tuberkelbacillen*. Während 6-wöchentlicher Züchtung wurde  $>30\%$  des ursprünglichen Gesamt-N in  $NH_3$  übergeführt, das sich mit dem Alkalischenwerden der Kultur verflüchtigte. Verwertung von  $NH_3$  durch den Tuberkelbacillus findet, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Maße statt. (Journ. of infect. dis. 30. 357–62. Boston, Boston floating Hosp.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 14. 58–59. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**Bruno Lange**, *Zur Frage der Virulenzsteigerung säurefester Saprophyten durch Tierpassage*. II. Mitteilung. (I. vgl. Dtsch. med. Wchschr. 48. 350; C. 1922. III. 173) Vf. berichtet über weitere Verss. Er fand, daß 3 von ihm geprüfte Frankfurter „Passagestämme“ nicht Übergangstypen von säurefesten Saprophyten zu Tuberkelbacillen, sondern echte Tuberkelbacillen guter Virulenz sind. Erklärungsmöglichkeit für die Frankfurter Befunde sieht er in einer Infektion der Meerschweinchen mit Tuberkelbacillen, einer Spontaninfektion der Tiere oder eventuell

auch in einer Infektion der Versuchstiere durch hustende und bacillenhaltige Tröpfchen verstreute Phthisiker. Seine Unterss. sprechen unbedingt dafür, daß eine Virulenzsteigerung säurefester Saprophyten nach längerem Verweilen im Warmblutorganismus nicht zustandekommt. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1000—1. 28/7. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“.)

FRANK.

Bruno Heymann und Walter Strauß, *Zur Frage der Virulenzsteigerung säurefester Saprophyten durch Tierpassagen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. prüften die Versuchsergebnisse von KOLLE, SCHLOSSBERGER und PFANNENSTIEL an Frankfurter Ausgangs- und Passagekulturen, sowie an Berliner Kulturen nach. Die Frankfurter Ausgangskulturen ergaben meist keine oder ganz geringfügige Veränderungen bei den Versuchstieren, die Frankfurter Passagekulturen dagegen in Dosen bis zu  $\frac{1}{1000000}$  mg herab ausnahmslos z. T. hochgradige Tuberkulose. Tuberkulink. war stets positiv. Selbstgezüchtete Berliner Passagekulturen aus Tieren, die mit 3 verschiedenen Frankfurter Ausgangskulturen geimpft und nach 4—12 Wochen getötet wurden, verursachten niemals stärkere pathologische Veränderungen als die Ausgangskulturen. Die Tuberkulinprobe war hier stets negativ. Die von KOLLE und seinen Mitarbeitern beobachtete Virulenzsteigerung gelang in keinem einzigen Falle, weder bei unmittelbaren Tierpassagen noch bei Übertragung von Passagekulturen. Die Berliner Passagekulturen unterschieden sich auch bzgl. des Wachstums und des Temperaturoptimums in keiner Weise von ihren Frankfurter Ausgangskulturen. Vff. glauben zur Ansicht berechtigt zu sein, daß die Frankfurter Passagestämme keine Mischkulturen, sondern Reinkulturen von echten Tuberkelbacillen sind. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 999—1000. 28/7. Berlin, Univ., Hygien. Inst.)

FRANK.

S. A. Koser und W. W. Skinner, *Die Lebensfähigkeit der Coli-Typhusgruppe in kohlen säurehaltigem Wasser und in Brauselimonaden.* Die Lebensfähigkeit zur genannten Gruppe gehöriger Keime war in  $\text{CO}_2$ -haltigem W., besonders bei 19—23°, vermindert. Schneller verläuft der Absterbevorgang bei Limonaden mit geringem Gehalt an Citronen- oder Milchsäure. Die Säuren sind um so wirksamer, je stärker sie dissoziieren. Bact. coli ist im allgemeinen widerstandsfähiger als Typhus- oder Paratyphusbacillen. Sporenträger bleiben unbeeinflusst. (Journ. of bacteriol. 7. 111—21. Washington, U. S. Dep. of Agric.; Ber. ges. Physiol. 14. 56. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

E. Friedberger, Werner Zorn und Gertrud Meißner, *Über den Receptorenapparat der X- und Z-Bacillen.* Auf Grund von Bindungs- und Bildungsverss. werden die Beziehungen zwischen  $X_{10}$ -Bacillen (O- u. H-Form),  $X_1$ -Bacillen (H-Form) und den von NEUKIRCH entdeckten Z-Bacillen untersucht. In Bestätigung früherer Verss. von FRIEDBERGER u. seinen Mitarbeitern einerseits, NEUKIRCH u. KREUSCHER andererseits wird neuerdings festgestellt, daß sowohl mit Fleckfieberpatientenserum völlig beladene X-Bacillen als auch völlig beladene  $Z_1$ -Bacillen dem  $X_{10}$ -, bezw. dem  $Z_1$ -Kaninchenimmenserum kein Agglutinin mehr entziehen u. umgekehrt. Mit  $HX_1$ -Kaninchenimmenserum völlig beladene  $Z_1$ -Bacillen entziehen dem  $Z_1$ -Kaninchenimmenserum eine nur durch Verzögerung der Rk. nachweisbare Menge Agglutinin, mit  $Z_1$ -Kaninchenimmenserum beladene dem  $HX_1$ -Kaninchenimmenserum keines. Bei Kaninchen und Meerschweinchen sind die durch Immunisierung mit  $X_{10}$ - u.  $Z_1$ -Bacillen gebildeten Immunsera streng spezifisch. Dagegen agglutinieren die von Hühnern mit  $HX_{10}$ -,  $OX_{10}$ -,  $HX_1$ - und  $Z_1$ -Bacillen gewonnenen kreuzweise mit den anderen Bakterien. Es ergibt sich somit, daß  $Z_1$ -Receptoren nicht nur dem  $Z_1$ -Bacillus eigentümlich sind, sondern sich auch in den anderen genannten Bacillen nachweisen lassen, ebenso wie Receptoren für diese im  $Z_1$ -Bacillus. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 259—303. 28/6. 1922. [31/12. 1921.] Greifswald, Hygieneinst. d. Univ.)

SPIEGEL.

Kurt Scheer, *Die Wasserstoffionenkonzentration und das Bacterium coli*. I. Mitteilung. *Das Säurebildungsvermögen des Bacterium coli*. (Vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 33. 36; C. 1922. I. 146.) Messungen mit der Gaskette ergaben bei Säuerung zuckerhaltiger, gleich gepuffertter Nährfl. (Bouillon) in den ersten 10 Stdn. Ansteigen der  $[H^+]$  bis  $p_H = 5$ , dann nur noch ganz geringe Zunahme mit Endwert nach 1—2 Tagen. Geschwindigkeit und Endwert der Säuerungen waren bei allen untersuchten Colistämmen ungefähr gleich, auch unabhängig von der anfänglichen  $[H^+]$  der Bouillon, dagegen ist der Endwert etwas verschieden je nach Art des benutzten Zuckers und wird ferner herabgedrückt durch Zusatz von Milch- oder Essigsäure. (Biochem. Ztschr. 130. 535—44. 20/7. [31/3] Frankfurt a. M., Univ.-Kinderklinik.) SPIEGEL.

Kurt Scheer, *Die Wasserstoffionenkonzentration und das Bacterium coli*. II. Mitteilung. *Die baktericide Wirkung bestimmter H-Ionenkonzentrationen auf das Bacterium coli*. (I. vgl. vorst. Ref.) In Nachprüfung früherer Ergebnisse (vgl. Ztschr. f. Kinderheilk. 29. 253; C. 1922. I. 375) fand Vf. durch Zusatz steigender Mengen  $\frac{1}{10}$ -n. HCl oder NaOH zur für die Aussaat dienenden Bouillon Abtötung der Colibacillen innerhalb bestimmter Zeiten durch bestimmte H-Konz., so innerhalb 24 Stdn. durch  $p_H = 4,6$  und  $p_H = 9,4$ . Die baktericide Konz.  $p_H = 4,6$  wird, wie in der vorangehenden Mitteilung gezeigt, bei der Säurebildung durch Bact. coli selbst in zuckerhaltigen Nährfl. überschritten, so daß die Bacillen innerhalb einer gewissen Zeit sich selbst abtöten. (Biochem. Ztschr. 130. 545—49. 20/7. [31/3.] Frankfurt a. M., Univ.-Kinderklinik.) SPIEGEL.

Ferdinand Freund, *Über eine durch ein anaerobes Bakterium hervorgerufene Meningitis. Ein Beitrag zur Bakteriologie der pathogenen Anaerobier*. An einem Falle von akuter Meningitis zeigten sich bei bakteriologischer Unters. reichlich in Ketten angeordnete kurze und zarte Stäbchen, die gramnegativ waren und die Gegenfarbe nur schwach angenommen hatten. Die Färbung war diffus. Gegen das abgerundete Ende hin verjüngten sich die Stäbchen ein wenig. Von diesen Stäbchen wurden Kulturen angelegt, und zwar 1. aerobe und 2. anaerobe. Erstere in Peptonbouillon, auf Fleischbrühepeptonagarplatten, auf Serumagarplatten und auf Blutagarplatten. Zu den anaeroben Kulturen wurden genommen: Schüttelkultur nach SIBORIUS-BRILLON in hochgeschichtetem  $\frac{1}{2}$ % Traubenzuckeragar mit Zusatz von  $\frac{1}{4}$  Vol. eiweißreicher, steriler Hydrocelenfl. = Serumzuckeragar. Bei Tierverss. ergab sich, daß bei Meerschweinchen der Mikroorganismus vom Unterhautzellgewebe aus, sowie nach intramuskulärer Injektion nichtfötide Abszesse hervorruft und durch Sekundärinfektion in die Blutbahn eindringt. Bei Kaninchen, die für anaerobe Infektionen am empfindlichsten sind, wird durch intravenöse Injektion ein septikopyämisches Krankheitsbild mit multipler Abszedierung hervorgerufen. Intraperitoneal eingeführt gab bei Meerschweinchen der Mikroorganismus keine merkliche Erkrankung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 9—24. 14/3. Wien, Path.-anat. u. bakter. Inst.) RAWITZ.

Alfred Schnabel, *Experimentell nachweisbare Zusammenhänge zwischen dem Virus der Encephalitisepidemien und demjenigen des Herpes febrilis*. Ein aus dem Lumbalpunktat eines akuten Encephalitisfalles gezüchtetes Passagevirus vermochte beim Kaninchen, beim Meerschweinchen und bei der weißen Maus Krankheitserscheinungen hervorzurufen, die bisher als für das Encephalitisvirus charakteristisch galten, und beim Kaninchen eine gegen die Infektion mit dem gleichen Virus schützende Immunität herbeizuführen. Weitere Verss. ergaben, daß sich der aus dem Lumbalpunktat gezüchtete Encephalitisstamm in immunisatorischer Beziehung als dem Herpesvirus gleichwertig erwies. Er schützte sowohl die mit dem Encephalitisvirus erzeugte Keratoconjunctivitis gegen eine nachträgliche Infektion mit Herpesvirus wie auch das Überstehen einer herpetischen Keratoconjunctivitis

gegen die in beliebiger Weise vorgenommene Infektion mit Encephalitisvirus. (Klin. Wchschr. 1. 1685-87. 19/8. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“) FRANK.

#### 4. Tierphysiologie.

**E. Marion Delf**, *Untersuchungen über experimentellen Skorbut unter besonderer Berücksichtigung der antiskorbutischen Eigenschaften einiger südafrikanischer Nahrungsmittel.* Als minimale tägliche Schutzdosis von ausgepreßtem Saft gegen experimentellen Skorbut wurde gefunden: Apfelsine 1,5, Mandarine 3, Ananas 2,5, Pfirsich 3, „Pawpaw“ (Frucht von *Carica papaya*) 5, Kürbis 20, Batate 5, gekeimte Kuberbsen (*Vigna sinense*) 2,5 ccm. Zuckerrohr u. gekeimte Soyabohnen waren unwirksam. Bei der küchenmäßigen Zubereitung der gekeimten Hülsenfrüchte geht ein großer Teil des Vitamins C zugrunde; durch Zusatz von Ammoniumcarbonat wird zwar die zum Garkochen erforderliche Zeit abgekürzt, aber das Vitamin entsprechend stärker geschädigt. Am meisten empfiehlt sich, die Gemüse nur zu dämpfen oder im Wasserbad mit einer kleinen Wassermenge zu erwärmen, die mitgenossen werden muß. Das Kaffernbier (aus *Sorghum vulgare*) enthält manchmal erhebliche Mengen von antiskorbutischem Vitamin, etwa in derselben Größenordnung wie frische Kuhmilch. (Lancet 202. 576-79; Ber. ges. Physiol. 14. 30-31. Ref. WIELAND.) SP.

**K. Stolte**, *Immunität und akzessorische Nährstoffe.* Bei schweren Infektionskrankheiten, insbesondere Diphtherie und Scharlach, führte Vf. seit Jahren mit gutem Erfolge akzessorische Nährstoffe, meist in Form von Eidotter, den Kindern zu. Der Organismus wird dadurch in seinen notwendigen Abwehrleistungen unterstützt. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1036-37. 4/8. Breslau, Univ. Kinderklinik.) FRANK.

**Hans Kaczka**, *Erfahrungen mit Einbrenne-angereicherter Buttermilch.* Die Einbrennbuttermilch hat sich nicht nur bei Kindern mit frischer erstmaliger Dyspepsie, sondern auch bei den schwereren Dyspepsien chronisch ernährungsgestörter Säuglinge gut bewährt. Die Buttermilchkomponente hemmt infolge ihres Aciditätsgrades das Wachstum der Coligruppen, das Fett der Einbrenne wirkt gärungshemmend und fäulnisfördernd. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1039-40. 4/8. Greifswald, Univ.-Kinderklinik.) FRANK.

**Karl Stubenrauch**, *Eine neue Eiweiß-Heilmahrung, die Lactanamilch.* Bericht über klinische Erfahrungen mit Lactana-Milcheiweiß der Lactana-Milchwerke, München (vgl. BLEYER, nachst. Ref.), die günstig ausfielen. (Münch. med. Wchschr. 69. 1181-82. 11/8. München-Schwabing, Städt. Krankenh.) FRANK.

**B. Bleyer**, *Zur Technik der Eiweißmilch.* Vorschriften über die Verwendung von Lactanamilcheiweiß der Lactanawerke, München. (Münch. med. Wchschr. 69. 1180-81. 11/8. München.) FRANK.

**J. J. R. Maoleod und D. H. Hoover**, *Studien über experimentelle Glykoseurie.* XII. *Milchsäureproduktion im Blut nach Injektion alkalischer Lösungen von Dextrose oder ausschließlich alkalischer Lösungen.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 42. 193; C. 1922. III. 394.) Das Blut wurde auf Milchsäure als die wahrscheinliche Abbaustufe der Dextrose untersucht. 15 Minuten nach Injektion einer alkal. Dextrose-Lsg. stieg der Milchsäuregehalt des Pfortaderblutes um 71-86%, und zwar unabhängig von der Menge der injizierten Dextrose. Die Injektion einer schwach-sauren Dextrose-Lsg. bedingt keine Zunahme der Milchsäure. Die gebildete Milchsäure wird nicht von der Leber zurückgehalten. Nach Injektion von Alkalilsg. ohne Dextrose steigt ebenfalls der Milchsäuregehalt, woraus hervorgeht, daß die Milchsäure im Blut nicht aus der Dextrose stammt. (Amer. Journ. Physiol. 42. 460-65. 1/2. 1917. [27/11. 1916.] Cleveland [Ohio], Western Reserve Med. School.) LEWIN.

**G. H. Whipple und C. W. Hooper**, *Gallenfarbstoffwechsel. VII. Einfluß von Hämoglobininjektionen, Anämie und Blutregeneration auf die Ausscheidung von*

**Gallenfarbstoff.** (VI. vgl. Amer. Journ. Physiol. 42. 544; C. 1922. III. 565.) Beim Gallen fistelhund war die Hämoglobininjektion nicht stets von einer Steigerung der Gallenfarbstoffausscheidung gefolgt. Bei akuter Anämie kann die Ausscheidung von Gallenfarbstoff stark herabgesetzt sein. (Amer. Journ. Physiol. 43. 258—74. 1/5. [16/3.] 1917. San Francisco, Univ. of California Med. School.) LEWIN.

**C. W. Hooper und G. H. Whipple, Gallenfarbstoffwechsel.** VIII. *Einfluß von Hämoglobininjektion, Splenektomie und Anämie auf die Ausscheidung von Gallenfarbstoff.* IX. *Einfluß von Hämoglobininjektion bei kombinierter Eck-Gallenblasen fistel.* (VII. vgl. vorst. Ref.) VIII. Durch Milzexstirpation wird das Verh. der Gallenfarbstoffausscheidung bei bestehender Gallen fistel nicht beeinflußt. Bei experimenteller Anämie können Perioden mit gesteigerter Gallenfarbstoffausscheidung mit solchen herabgesetzter abwechseln. Es zeigt sich die Correlation von Leber und Milz im Meta- und Katobolismus des Hämoglobins.

IX. Bei der ECKschen Fistel sinkt die Abgabe von Gallenfarbstoff. Die B. des letzteren scheint zum Teil auf der Leberfunktion zu beruhen, zum Teil auf der Zerstörung von Erythrocyten. Auch hier zeigen sich nach Hämoglobininjektionen große Schwankungen. (Amer. Journ. Physiol. 43. 275—89. 290—97. 1/5. [16/3.] 1917. San Francisco, Univ. of California Med. School.) LEWIN.

**W. E. Gye und W. J. Purdy, Die giftigen Eigenschaften der kolloidalen Kieselsäure.** I. *Die Wirkungen der parenteralen Verabreichung großer Dosen.* II. *Die Wirkungen nach wiederholten intravenösen Injektionen bei Kaninchen. Leberfibrose.* Von dialysiertem und durch eine Berkefeldkerze filtriertem Kieselsäuresol (1 g SiO<sub>2</sub> in 100 ccm) rief 0,1 ccm subcutan bei der Maus örtliche entzündliche Reizung hervor. Intraperitoneal töten 1—2 mg eine Maus, 30 mg ein Meerschweinchen, wenn die Lsg. frisch ist, während schon opaleszierende Lsgg. weniger giftig sind und das schließlich gebildete Gel bei dieser Anwendungswiese überhaupt nicht giftig, dagegen intravenös giftiger als das Sol ist (offenbar Mitwrkg. mechanischer Gründe). Kleine, nicht tödliche Gaben setzen die Gerinnungszeit des Blutes herab (Kieselsäure in vitro nicht). Nach täglicher intravenöser Injektion von 30—72 mg an Kaninchen erfolgt Tod nach 2—4 Tagen (Wrkg. wahrscheinlich primär auf die Gefäßendothelien). Bei nur 5 mg täglich tritt Lebercirrhose hervor nebst Vergrößerung der Milz und Veränderungen der Niere, ähnlich denen bei interstitieller Nephritis. Injektion von 30 mg wöchentlich ruft nach einigen Monaten Bindegewebswucherung hervor. (Brit. Journ. of exp. pathol. 3. 75—85. 86—94. Hampstead [London], Nat. inst. f. med. res.; Ber. ges. Physiol. 14. 63—64. Ref. JOACHIMOGLU.) SPIEGEL.

**Frank P. Underhill und Roy C. Ferguson, Die Toxizität des Kaliumchlorids bei experimenteller Nephritis.** Die bei durch Weinsäure nephritisch gemachten Kaninchen beobachtete tödliche Wrkg. von K- im Gegensatz zu Na-Salzen beruht nicht auf besonderer Toxizitätserhöhung der K-Salze bei nierenkranken Tieren, sondern schlechtweg auf deren Giftwrkg. Intravenöse Injektion von 0,24—0,33 g KCl pro kg Tier in 0,9%ig. Lsg. führte innerhalb 10—23 Min. zum Tode. (Journ. of urol. 7. 311—19. New Haven, Yale Univ.; Ber. ges. Physiol. 14. 63. Ref. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

**E. E. Lee Gunning, Über die Wirkung von Adrenin auf die Blutverteilung.** IV. *Mitt. Wirkung großer Dosen auf den Ausfluß aus dem Muskel.* (III. vgl. Amer. Journ. Physiol. 43. 304; C. 1922. III. 569.) Hohe Adrenindosen bewirken eine Abnahme der Zirkulation in der Skelettmuskulatur. (Amer. Journ. Physiol. 43. 395—98. 1/6. [26/3.] 1917. Northwestern Univ. Med. School.) LEWIN.

**R. G. Hoskins und E. E. Lee Gunning, Über die Wirkung von Adrenin auf die Blutverteilung.** V. *Volumschwankungen und venöser Abfluß aus dem Darmkanal.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Vorherrschend war die dilatatorische Wrkg. von

Adrenin, besonders bei hohen Dosen. Der Schwellenwert für Schwankungen im Blutdruck durch Adrenin war identisch mit dem für Schwankungen im Darmvolumen. (Amer. Journ. Physiol. 43. 399—407. 1/6. [19/4.] 1917. Northwestern Univ. Med. School)

LEWIN.

R. E. Lee Gunning, *Die Wirkung von Adrenin auf die Blutverteilung. VI. Venöser Abfluß aus der Schilddrüse. VII. Venöser Abfluß aus den Nebennieren.* (V. vgl. vorst. Ref.) Adrenin verursacht eine Vasokonstriktion in der Schilddrüse ohne primäre Dilatation. Dabei wird in scheinbar paradoxer Weise eine erhöhte Menge von Sekret abgegeben, was wohl mit der Speicherung von Schilddrüsen-substanz zusammenhängt.

Die Zirkulation in den Nebennieren wird durch intravenöse Injektion von Adrenin kaum beeinflußt. (Amer. Journ. Physiol. 44. 215—21. 1/9. [9/7.] 1917. 46. 362—65. 1/7. [23/4.] 1918. Northwestern Univ. Med. School.)

LEWIN.

Ernst Wiechmann, *Untersuchungen über das Chinidin, seine Antagonisten und Synergisten.* Als toxische Chinidinwrkg. kommt in erster Linie die Herzlähmung in Betracht. Nach Vers. des Vf. ist die Beseitigung akuter Chinidinschädigungen des Herzens durch intravenöse Injektionen von Strophanthin oder Ca oder durch subcutane Injektion von Digifolin zu versuchen, am wirksamsten durch Strophanthin. Synergetisch wirkt bei Chinindarreichung K-Zufuhr. (Klin. Wchschr. 1. 1683—85. 19/8. München, Univ., I. med. Klin.)

FRANK.

Gladys Annie Hartwell, *Die Wirkung des Edestins auf die Brustdrüsensekretion.* (Vgl. Biochemical Journ. 16. 78; C. 1922. III. 90.) Edestin verbessert die Wachstumskurve saugender Ratten, wenn die Kost der Mutter ungenügend an Eiweißstoffen ist, bleibt bei einer Kost mit genug Eiweiß ohne Wrkg. und führt, in großer Menge (46% des Trockengewichtes) der mütterlichen Kost zugefügt, den Tod der Jungen herbei. (Lancet 202. 323—24; Ber. ges. Physiol. 14. 27. Ref.

DAVIDSOHN.)

SPIEGEL.

Kurt Büttner, *Anaphylaxie bei Proteinkörpertherapie.* Vf. berichtet über anaphylaktische Erscheinungen nach intravenösen Injektionen von Kollargol, Caseosan, Fulmargin und Mich. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1070—71. 11/8. Chemnitz, Stadtkrankenhaus Küchwald.)

FRANK.

W. Seiffert, *Gibt es eine allgemeine Protoplasmaaktivierung mit allgemeiner Leistungssteigerung?* Proteinkörpertherapie ist nicht von einem einheitlichen Standpunkte, wie dem der Leistungssteigerung, aus zu betreiben, sondern nach den jeweiligen Bedürfnissen der Zelle, als sorgfältig abwägende Zellulärtherapie. Den organspezifischen Rkk., den Reizrkk. der kranken Zellen und den Veränderungen in der kolloidchemischen Einstellung letzterer ist Rechnung zu tragen. Eine Leistungssteigerung sieht Vf. nur in der unspezifischen Verstärkung eines spezifischen Reizzustandes (vgl. WEICHARDT, Ergebnisse der Hygiene, Bakteriologie usw. 1922). Je schlechter eine Zelle auf den spezifischen Reiz an sich reagiert, um so weniger ist sie der unspezifischen Verstärkung dieses Reizes zugänglich. Die Verstärkung eines gleichzeitig gesetzten spezifischen Reizes erscheint als der aussichtsreichste Weg der unspezifischen Therapie. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1094—96. 18/8. Marburg, Inst. f. exp. Therapie.)

FRANK.

Hans Gorke und Erhard Deloch, *Über den Einfluß von Hypophysenextrakten auf den Magen-Darmtraktus und das Blut des Menschen.* Mitteilungen über Veränderungen am Magen, Darm und Blut. Die Erscheinungen sind teilweise bei einzelnen Personen entgegengesetzt. Neben der komplizierten, chemisch noch wenig geklärten Zus. der Hypophysenextrakte spielt auch das verschiedene Verh. des vegetativen Nervensystems dabei eine Rolle. (Arch. f. Verdauungskrankh. 29. 149—63. Breslau, Med. Univ.-Klinik; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 14. 45. Ref. SCHEUNERT.)

SPIEGEL.

**Velu**, *Antisepsis mit ätherischen Ölen in der Veterinärmedizin.* Viele äth. Öle haben antiseptische Wrkgg. Vf. berichtet über die Resultate mit zwei im Handel befindlichen, *Salcol* und *Afrol* genannten, aus einem Gemisch von terpenfreien äth. Ölen bestehenden Prodd., die in wss. Lsg. und bei Wunden in Form von Salben gute Wrkgg. zeigten. (La Parfumerie moderne 15. 133—34. Juli.) HESSE.

**B. Franz**, *Über frauenärztliche Erfahrungen mit Argobol und Delegon.* Vf. berichtet über gute Erfolge, die er mit Argobol, einem Silberboluspräparat mit 2% Silberphosphat bei vaginalem Fluor nicht gonorrhoeischer Herkunft und bei Kolpitis granularis erzielt hat. (Wien. med. Wchschr. 72. 1358. 5/8. Wien.) FRANK.

**H. Planner**, *Die Krätzebehandlung mit Mitigal.* Vf. empfiehlt das Mitigal, ein 25% S enthaltendes Öl, der Firma BAYER & Co. wegen seiner raschen milben-tötenden Wrkg. bei guter Verträglichkeit. Geruch und Farbe bei Anwendung nicht störend. (Wien. med. Wchschr. 72. 1402—4. 12/8. Wien, Univ.-Klin. f. Geschlechts- und Hautkrankh.) FRANK.

**Max Jessner**, *Über Doramadbehandlung in der Dermatologie.* Vf. berichtet über die guten Erfolge mit Doramadsalben und Lsgg. bei der Behandlung von Hautkrankheiten. Doramad enthält Thorium und wird von den chemischen Werken, vormal's Auergesellschaft, aus Nebenprodd. bei der Glühlampenfabrikation hergestellt. (Klin. Wchschr. 1. 1697—1700. 19/8. Breslau, Univ., Hautklinik.) FRANK.

**Felix G. Meyer**, *Über Sennatin, ein Peristaltik anregendes Mittel.* Sennatin, ein aus den wirksamen Prinzipien der Senneblätter hergestellter fl. Extrakt, wird intramuskulär injiziert und soll nach Vf. ein bei Darmlähmung und Darmträgheit empfehlenswertes Mittel sein. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1012—13. 28/7. Berlin-Schöneberg, AUGUSTA VIKTORIA-Krankenh.) FRANK.

**K. Jester**, *Die Wirkung von Grüblers Glycerinpepsin bei Säuglingen.* Vf. wandte das GRÜBLER'sche Glycerinpepsin, ein mit HCl versetztes Pepsinpräparat, bei Säuglingen dort an, wo Arbeitsanforderung und Arbeitsfähigkeit des Magens in ein Mißverhältnis zu kommen drohten, also überall dort, wo der Säugling, ohne direkt krank zu sein, bei sonst qualitativ und quantitativ ausreichender Ernährungsweise nicht recht gedeiht. Prophylaktisch empfiehlt er es gegen dyspeptische Erscheinungen (Sommerdiarrhoe) anzuwenden. Er hat durchweg gute Erfolge zu verzeichnen gehabt. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1011—12. 28/7. Königsberg, Städt. Kinderheim.) FRANK.

**Helene Heldingsfeld**, *Zur Verwendung von Tanninpräparaten bei dyspeptischen Zuständen im Kindesalter.* Klinische Verss. mit Eldoform, einer Verb. von Hefe-eiweiß mit Tannin (Farbenfabriken BAYER & Co.). Das Präparat hat sich bei akuter und chronischer Dyspepsie beim Säugling und Kleinkind gut bewährt. (Münch. med. Wchschr. 69. 1185—86. 11/8. Karlsruhe, Kinderkrankenhaus.) FRANK.

**Franz Müller**, *Das Wesen der adstringierenden Wirkung.* Adstringierende Wrkg. entfalten alle Stoffe, die Eiweißsol in einer fast oder vollkommen unl. Form ausfällen; Gerbsäuren, Schwermetallsalze, Kalksalze und zahlreiche Säuren. — Eingehende Besprechung der einzelnen Adstringentien und ihrer therapeutischen Verwendung. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1097—98. 18/8. Berlin.) FRANK.

**Kötschau**, *Biologisch-aktivierte Salvarsaninjektion.* Steigerung der Salvarsanwrkg. ist durch aktivierende Hilfskörper möglich, wie Hg, Ag, Casein und andere. Die Salvarsanwrkg. bleibt nur dann bei jeder Injektion vollwertig, wenn ein dauernder Wechsel, besonders der Hilfskörper, eintritt. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1014. 4/8. Sillen [Ostpr.]) FRANK.

**C. Bruhns und G. Blümener**, *Vergleichende Beobachtungen bei Behandlung mit den neueren Salvarsanpräparaten.* Vf. prüften in längeren Versuchsreihen die Wrkgg. von Silbersalvarsan, Neosilbersalvarsan, Gemische von Neosalvarsan mit

*Novasurol* und mit *Cyarsal*, ferner von Neosalvarsan und *Hydrargyrumsalicylicum*. Floride Syphiliserscheinungen wurden durch alle Präparate gut beeinflusst. Deutliche und mit einiger Konstanz sich wiederholende Unterschiede bezgl. des Rückganges der klinischen Erscheinungen konnten bei den verschiedenen Präparaten nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die frischen Symptome bildeten sich auf jede Salvaranbehandlung gut zurück. Die augenblickliche Wrkg. auf die WASSERMANNsche Rk. war bei allen verwendeten Präparaten eine gute und gleichmäßige. Bezgl. der Dauerwrkg. und der Nebenerscheinungen sahen Vff. schlechte Dauerresultate bei Neosalvarsan und Hg-Salicylat, ebenso bei Silbersalvarsan nach Dosen von 2–3 g ohne Hg, bei letzterer Methode als Nebenwrkg. viele, z. T. schwere Dermatitisen. Gute Dauerwrkg. ergaben Neosilbersalvarsan + Novasurol und Neosalvarsan + Novasurol. Bei Neosalvarsan-Novasurol und Neosalvarsan-Cyarsol wurde als Nebenwrkg. auffallende Häufung von Ikterus beobachtet. Die besten Gesamtergebnisse wurden bei Neosilbersalvarsan-Novasurol erhalten. (Klin. Wchschr. 1. 1305–7. 24/6. Charlottenburg, Städt. Krankenhaus) FRANK.

Kurt Kall, *Neosilbersalvarsan allein und als Mischspritze*. Neosilbersalvarsan hat die Vorteile des Silbersalvarsans ohne dessen Nachteile. Die Wrkg. ist stärker, die Handhabung einfach, unangenehme Nebenerscheinungen fehlen. Neosilbersalvarsan-Mischspritzen mit Cyarsal und Novasurol übertreffen bei sekundärer Lues an Wrkg. die Neosilbersalvarsanbehandlung. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1044–45. 4/8. Nürnberg.) FRANK.

H. Planner, *Praktische Erfahrungen mit der intravenösen Traubenzuckerbehandlung*. Für die allgemeine Anwendung der Neosalvarsan-Traubenzuckertherapie bei Lues, insbesondere sekundärer (vgl. STEJSKAL, Wien. klin. Wchschr. 34. 34ff. 146; C. 1921. I. 957. III. 123), hat sich eine Berechtigung nach den Erfahrungen des Vfs. nicht ergeben. (Wien. klin. Wchschr. 35. 701–2. 17/8. Wien, Univ., Klin. f. Geschlechts- und Hautkrankh.) FRANK.

H. Leo, *Über Camphersol, p-Diketocamphan und p-Oxycampher*. Camphersol „Merck“ ist eine 3%ig. kolloide Campherlsg. mit 10% des als Dispersionsmittel dienenden Lecithins. Der Camphergehalt ist also erheblich höher als der des gesätt. Campherwassers. Bei mit vom HOFE angestellten Veras., intravenöse Injektionen von Camphersol, 0,5 cem = 0,015 g Campher pro kg. Tier, trat Steigerung der Atemgröße um mehr als das Doppelte des Anfangswertes ein, die aber nach Ansicht des Vfs. z. T. durch das Lecithin bedingt wird. Camphersol zeigt zweifellos Campherwrkgg., steht aber entschieden hinter dem Ol. camphor. und dem Campherwasser zurück. Gegenüber Campheröl hat es den Vorteil, daß seine intravenöse Injektion gefahrlos ist, gegenüber Campherwasser, daß eine erheblich geringere Flüssigkeitsmenge zu injizieren ist. Bei subcutaner Injektion ist es anscheinend wirkungslos. Die mit Heupke durchgeführte pharmakologische Prüfung des *p-Diketocamphans* und des *p-Oxycamphers* (vgl. BREDT u. GOEB, Journ. f. prakt. Ch. [2] 101. 272; C. 1921. III. 471) ergab: Hinsichtlich der Wirksamkeit übertrafen das Diketocamphan und der *p-Oxycampher* das Camphersol bei weitem und in gewisser Beziehung auch die andern Campherpräparate. In erster Linie steht der *p-Oxycampher*, weil er außerordentlich stark auf das geschwächte Herz wirkt und weil die tonischen Campherwrkgg., wenn überhaupt, nur in sehr geringem Maße von ihm ausgelöst werden. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 377–78. 24/3. Bonn, Univ.) FRANK.

I. M. Eder und Leopold Freund, *Ein neues Schutzmittel gegen Lichtschäden*. Naphtholsulfosaure Salze, in lanolinhaltigen Fettsalben inkorporiert, erwiesen sich, in dünner Schicht auf die Haut aufgetragen, als äußerst kräftiger Lichtschutz, sowohl gegen Einw. von Sonnenlicht als auch gegen Licht aus künstlichen Lichtquellen. Die Salbe ist unter dem Namen *Antilux* im Handel. (Wien. klin. Wchschr. 35. 681–84. 10/8. Wien.) FRANK.

**G. L. Schkawera**, *Über die verschiedenen Stadien der Giftwirkung auf isolierte Organe*. An isolierten Herzen und Gefäßen von Warm- und Kaltblütern zeigten viele Gifte in ihrer Wrkg. 3 Stadien: 1. Eindringen des Giftes in das Gewebe, 2. Sättigung, 3. Austritt des Giftes aus dem Gewebe. Diese Stadien unterscheiden sich voneinander bei manchen Giften durch Intensität, bei anderen durch Art der Wrkg. Die Intensität der Rk. der Gewebe im Stadium der Sättigung ist proportional der Konz. des Giftes. Die Rk. der Gewebe im Austrittsstadium ist für jedes Gift charakteristisch, tritt nur bei bestimmten Konz. ein und ist in vielen Fällen stärker als während der ersten 2 Stadien. Das Austrittsstadium ist eine aktive Periode der Giftwrkg. Die Rk. der Gefäße auf Cocain und Strychnin im Austrittsstadium ist bei Körpertemp. ausgesprochener als bei Zimmertemp. Nach langdauernder Durchleitung eines Giftes ist die Rk. der Gefäße im Austrittsstadium stärker als nach kurzdauernder. Letztere Rk. kann durch Herabsetzung der Konz. des Giftes abgeschwächt werden. Im Stadium der Sättigung der Gewebe mit einem Gifte wird die Rk. auf ein anderes Gift verändert, abgeschwächt oder verstärkt. Ein aus 2 Giften zusammengesetztes Gemisch bewirkt nach Sättigung mit einem der Gifte eine andere Rk. als ohne vorherige Sättigung. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 28. 305–23. 30/6. [18/3.] Petersburg, Pharmakol. Lab. d. Militär-Akad.) LEWIN.

**H. Schellbach**, *Arsenvergiftung und Verteilung des Arsens im menschlichen Körper*. In einem besonderen Falle wurden gefunden (mg  $As_2O_3$ ) in 100 g Fl. aus dem Brustfellraum und der Lunge 0,7, 300 g Lunge 1,3, 250 g Magen (ohne Inhalt) 5,7, 600 g davon mit dünnfl. Inhalt 3,2, 100 g Niere 3,5, 300 g Leber 8,6, 500 g Gehirn 1,1. Unter der Annahme der Normalgewichte für die inneren Organe und gleichmäßiger Verteilung des As enthielten somit die ganzen Organe (mg  $As_2O_3$ ): Lunge 6,1, Nieren 10,5, Leber 51,6, Gehirn 3,1. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs- u. Genußmittel 43. 351. 15/5. [13/4.] Bielefeld.) RÜHE.

**A. Schönfeld**, *Zur Kenntnis der Sauerampfervergiftung*. Der übermäßige Genuß von ungekochtem Sauerampfer führt, namentlich bei Kindern, zu Indigestionen und Intoxikationen, die sich in erhöhter Temp., schweren katarrhalischen Zuständen des Magen, entzündlichen Vorgängen in den Nieren zeigen. Therapie wie bei der Oxalsäurevergiftung. (Wien. med. Wchschr. 72. 1338–46. 5/8. Brünn.) FR.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

**Orgler**, *Über die Beziehungen des Chemismus des Organismus zur Tetanie*. Eingehendes Referat über die bisherigen Anschauungen vom Wesen der Tetanie, deren Entstehung und experimentelle Erklärung. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1008 bis 1010. 28/7. 1037–38. 4/8.) FRANK.

**Harry L. Huber**, *Beiträge zur Physiologie des Magens*. 40. *Der Ammoniak des Magensafts*. Bei Menschen und Hunden finden sich nur geringe Mengen von  $NH_3$  im Magensaft. Bei starker Protein- oder Ammonsalzzufuhr nimmt der  $NH_3$ -Gehalt zu, und zwar am reichlichsten in der Fundusschleimbaut. (Amer. Journ. Physiol. 42. 404–21. 1/2. 1917. [20/11. 1916.] University of Chicago, HULL Physiol. Lab.) LEWIN.

**A. M. Swanson**, *Beiträge zur Physiologie des Magens*. 41. *Der angebliche Einfluß der Exstirpation der Speicheldrüsen auf die Magensaftsekretion*. (40. vgl. vorst. Ref.) Exstirpation der Speicheldrüse beim Hunde führte zu keiner Abnahme in der Magensaftabsonderung. Nichts berechtigt also zur Annahme eines Speicheldrüsenhormons. Die Magensaftacidität steigt nach Ausfall der Speicheldrüse. (Amer. Journ. Physiol. 43. 205–11. 1/5. [25/2.] 1917. Chicago, HULL Physiol. Lab.) LEWIN.

**P. Morawitz**, *Die Leukämien*. Klinische Abhandlung über Ätiologie, Diagnose, Prognose und Therapie der Leukämien. (Münch. med. Wchschr. 69. 1194–95. 11/8. Würzburg.) FRANK.

**Johannes Brodersen**, *Stechapfelformen und Hünefeld-Hensensche Figuren sind analoge Veränderungen an verschiedenen Blutkörperchen.* Unterss. über die Bedingungen, unter denen bestimmte Formveränderungen der Erythrocyten zu beobachten sind. Sowohl Stechapfelformen als HÜNEFELD-HENSENSCHE Figuren entstehen aus verschieden gebauten Erythrocyten durch Erhöhung der Konz. des Mediums, aber erst nach vorübergehender Kugelform, wobei das kugelige Zentrum um so kleiner ist, je größer der Konzentrationsabstand der beiden behandelnden Fl. Das Auftreten des einen oder des anderen Bildes beruht auf der ungleichen Oberflächenbeschaffenheit der Erythrocyten bei Frosch u. Mensch. (Anat. Anz. 55. 196—99; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 14. 36. Ref. BUSCH.) SPIEGEL.

**H. Zondek**, *Der Einfluß kleiner Thyreoidinmengen auf das rote Blutbild.* Mit Schilddrüsensubstanzen (Thyreoidin) war Vf. in der Lage, einen Reiz auf die blutbildenden Stätten auszuüben. Mit 0,1 g Thyreoidin per os kann bei den meisten gesunden Menschen eine vorübergehende Vermehrung der Erythrocyten von  $\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Millionen im Blute nachgewiesen werden, die nach  $\frac{1}{2}$ —1 Stde. einsetzt u. nach 2 Stdn. verschwunden ist. Diese Reizwrkg. gelingt nicht, wenn man die Thyreoidindosis steigert, bei 0,3 g war keine Wrkg. zu beobachten. In schwächerem Maße konnte diese Wrkg. auch durch 1—2 mg J erzielt werden. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1033—34. 4/8. Berlin, I. Med. Klin. d. Charité.) FRANK.

**H. S. Gasser**, *Über die Bedeutung von Prothrombin und freiem, wie gebundenem Thrombin im Blutserum.* Es gibt nur eine Art von Thrombin im Serum. Gebildet wird es aus Prothrombin durch die Wrkg. von thromboplastischer Substanz und Ca. Durch Alkali kann es aus der Thrombin-Antithrombin-Verb. freigemacht werden. Hierfür spricht die geringe Inaktivierung von Thrombin durch nicht spezifische Kolloide, Kohle oder Kaolin im Vergleich mit der inaktivierenden Wrkg. von Plasma. Beim Stehenlassen verliert auch Serum die miteinander verbundenen Thrombin und Antithrombin. Das gebundene Thrombin wird ferner nicht bei der für dieses kritischen Temp., sondern bei der für Antithrombin inaktiviert. Bei der Alkali-Inaktivierung verliert das Antithrombin seine Fähigkeit, Thrombin zu binden. Wird Thrombin mit Antithrombin im Thermostaten gehalten, so bildet sich eine Verb., die Fibrinogen nicht zur Gerinnung bringt. Durch thromboplastische Substanz wird Thrombin nicht aus der Verb. mit Antithrombin gel. In Ggw. einer bestimmten Menge thromboplastischer Substanz wird eine bestimmte Menge Thrombin gebildet, und zwar sehr rasch. Die baldige Einstellung auf ein Gleichgewicht und die schnell erfolgende Inaktivierung bedingen zum großen Teil das Flüssigbleiben des Blutes. (Amer. Journ. Physiol. 42. 378—93. 1/2. 1917. [15/11. 1916.] University of Illinois, Physiol. Lab.) LEWIN.

**Wm. J. Kerr, S. H. Hurwitz und G. H. Whipple**, *Über die Regeneration von Blutserumproteinen.* I. Einfluß des Fastens auf die Kurve der Proteinregeneration nach Entleerung von Plasma. II. Einfluß der Diät auf die Kurve der Proteinregeneration nach Entleerung von Plasma. III. Verletzung der Leber allein: Leberverletzung und Entleerung von Plasma: Die Ecksche Fistel im Zusammenhang mit Entleerung von Plasma. I. Durch wiederholte Blutungen und gleichzeitige Injektion gewaschener Blutzellen in proteinfreiem Medium kann man ein sehr niedriges Niveau für Serumproteine erreichen. Auf eine solche Plasmadepletion folgt Regeneration der Serumproteine innerhalb 7—14 Tagen, auch wenn mit der Nahrung keine Proteine zugeführt werden. Der Grund-N-Umsatz zeigt hierbei kein konstantes Verh. Die Globulinregeneration erfolgt schneller als die des Serumalbumin. Die Schwankungen im Gehalt an Serumproteinen sind unabhängig von Hungerperioden oder erhöhter Proteinzufuhr. Die Serumproteine haben keine Bedeutung als Zwischenprodd. zwischen Proteinen der Nahrung, des Körpergewebes oder des Parenchymproteins. II. Die Regeneration der Serumproteine erfolgt rascher und

vollständiger nach einer Fleisch- oder gemischten Diät, als nach Zufuhr von Milch und Brot. Nach der Plasmadepletion findet man eine mittlere Regeneration von 1% Gesamtserumprotein innerhalb 24 Stdn., und zwar unabhängig von Nahrungsaufnahme, Shock oder Infektion. Wahrscheinlich handelt es sich um die Ausschüttung von Reservematerial. Nach einer Depletion von 50% kann eine Serumproteinregeneration in 5—7 Tagen erfolgen. Auch die Regeneration von Leberzellenprotoplasma nach Nekrose bis zu 50% erfolgt in 5—7 Tagen. III. Bei P- oder Chlf.-Vergiftung zeigen die Serumproteine eine mäßige Abnahme; die Regeneration ist dann verlangsamt. Bei der ECKSchen Fistel erfolgt auf Plasmadepletion keine Regeneration. Die Leber ist demnach beteiligt an der Aufrechterhaltung des n. Blutproteinpiegels, der im allgemeinen große Stabilität zeigt. (Amer. Journ. Physiol. 47. 356—69. 370—78. 379—92. 1/12. [21/10.] 1918. San Francisco, California Med. School.)

LEWIN.

Paul Hirsch und Max Liebers, *Immunochemische Studien. V. Über den Einfluß der Inaktivierungstemperatur auf Meerschweinchenkomplement und menschliches Serum.* (IV. vgl. HIRSCH u. KOEHLER, Fermentforschung 6. 56; C. 1922. III. 583.) Durch interferometrische Unterss. wird nachgewiesen, daß bei Erhitzung von Meerschweinchenserum auf die Inaktivierungstemp. (56°) der Dispersitätsgrad und der Interferometerwert sowohl im unverd. als auch im mit NaCl-Lsg. oder W. verd. Serum erhöht werden. Zugleich tritt Verminderung der Acidität ein u. vergrößert sich die Menge der durch CO<sub>2</sub> fällbaren Globuline. Menschliche Sera (WASSERMANN-positive und negative) zeigten das gleiche Verh. mit der Abweichung, daß beim Inaktivieren des mit NaCl-Lsg. verd. Serums sich der Interferometerwert verringerte. Photometrische Messung des Tyndalleffektes mittels eines von LOEWE konstruierten neuen Photometers zeigte deutliche Unterschiede zwischen erhitztem und unerhitztem Meerschweinchenkomplement oder Menschenserum, auch wenn makroskopisch keine Änderung des Trübungsgrades zu erkennen war. Dabei waren die Unterschiede bei positiven Seren größer als bei negativen. (Fermentforschung 6. 105—18. 11/7. [15/2.] Jena, Pharmakol. Inst. der Univ.)

SPIEGEL.

Rudolf L. Mayer, *Über den Hitzeoagulationspunkt des Blutserums und seine Schwankungen.* Vf. prüfte die Frage, ob das Blutserum normalerweise einen konstanten Koagulationspunkt hat und ob sich bei Krankheitszuständen mit bestimmten Veränderungen im Chemsismus des Serums Abweichungen ergeben. Als Koagulationspunkt (Ko. P.) wird die Temp. bezeichnet, bei welcher das im U-Röhrchen vorher gut bewegliche Serum unbeweglich erstarrt ist. Die größte Mehrzahl der untersuchten Sera hatte einen Ko. P. von 73,5—75,5°, Erniedrigungen unter 73° wurden nicht beobachtet. Einzelne Sera zeigten Ko. P. bis zu 91°, bei einem war bei 98° keine Gerinnung eingetreten. Bei diesen Seren waren nach der klinischen Diagnose Veränderungen im Eiweißgehalt anzunehmen, refraktometrische Bestet. ergaben unternormale Werte. (Klin. Wchschr. I. 1693. 19/8. Königsberg, Univ., Pharmakol. Inst.)

FRANK.

Georg Rosenow, *Über die klinische Verwertbarkeit der Serumhitzeoagulation.* Gemeinsam mit MAYER (Klin. Wchschr. I. 1693; vorst. Ref.) wurden bei einer Anzahl Normaler und Serumkranker der Koagulationspunkt (Ko. P.) und im gleichen Serum, das durch Venenpunktion gewonnen war, der Eiweißgehalt refraktometrisch bestimmt. Bei Nierenkranken, soweit sie hydropisch waren, ergab sich eine sehr erhebliche Erhöhung des Ko. P. (Klin. Wchschr. I. 1694. 19/8. Königsberg, Med. Univ.-Klin.)

FRANK.

Avellone Leonardo, *Untersuchungen über Agglutinine aus normalen und denaturierten Bakterien.* Durch Behandlung mit A. wird die Agglutinierbarkeit von *Typhusbacillen* fast völlig aufgehoben, doch vermögen sie dann beim Kaninchen

noch Agglutinine zu erzeugen, die auf lebende Typhusbacillen gut, auf mit A. behandelte erheblich schwächer, aber immerhin viel stärker, als mit unbehandelten Bacillen gewonnene, einwirken. (Ann. di clin. med. 11. 304—12. 1921. Palermo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 14. 60—61. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**Ludovico La Grutta**, *Über das Verhalten der normalen Agglutinine bei Einführung von Blutserum in den Organismus*. Homologes Serum und etwas stärker noch heterologes steigern intravenös den Titer an n. Agglutininen gegen Typhusbacillen ein wenig. (Ann. di clin. med. 11. 313—25. 1921. Palermo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 14. 60. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**Salvatore Macaluso**, *Über das Verhalten der spezifischen Agglutinine bei Einführung von Blutserum und Bakterienproteinen in den Körper*. Wird Tieren, die mit Typhusbacillen bereits vorbehandelt waren, Eiweiß eingespritzt, so ändert sich der Agglutinin Spiegel des Serums, und zwar je nach der Art des fremden Proteins und nach der Phase der Immunisierung, in die die sekundäre Injektion fällt. Homologes u. heterologes Blutserum verursachen bei hochimmunisierten Kaninchen mit ansteigender Agglutininkurve ein plötzliches Absinken des Titers. Die Absenkung beginnt sofort, währt einige Tage und führt zu Werten von  $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{7}$  des Ausgangstiters. War der Agglutinititer im Verlauf der Immunisierung schon wieder im Absteigen, so kommt es durch Seruminjektion gelegentlich zu einer leichten Wiedererhöhung des Titers. Bakterienproteine führen zu dieser Zeit zu schnellem und erheblichem Anstieg des Agglutiningehalts (bis zum doppelten und noch viel mehr); Cholera vibriionen können sogar eine Steigerung bis zum Zehnfachen auslösen. (Ann. di clin. med. 11. 283—303. 1921. Palermo, Univ.) SELIGMANN.\*\*

**R. L. Cahn und Ethel D. White**, *Studien über Komplementbindung*. V. Die hämolytischen und bindungsfähigen Kräfte des Komplements. (Vgl. CAHN, Journ. Exp. Med. 34. 217; C. 1922. I. 306.) Hämolytische und bindungsfähige Kräfte des Komplements sind identisch. Die frühere Beobachtung nicht bindungsfähiger Komplemente bei der WASSERMANNschen Rk. war durch Anwendung von Komplementüberschuß bedingt. (Journ. of infect. dis. 30. 313—19. Lansing, Michigan Dep. of Health; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 14. 60. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**Luigi Conti**, *Über die Komplementablenkung mit alkoholischem Tuberkelbacillenantigen bei Tuberkulose, Syphilis und verschiedenen Erkrankungen*. Bei Komplementbindungsvers. nach Art der WASSERMANNschen Rk. mit einem nach IZAR gewonnenen alkoh. Tuberkelbacillenextrakt als Antigen wurde nur bei 4 von 32 Tuberkulosefällen ausgesprochen positive Rk. erhalten, andererseits auch bei einigen Fällen von Lues, Malaria und Ankylostomiasis. (Haematologica 3. 67—74. Pavia, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 14. 61—62. Ref. KUET MEYER.) SPIEGEL.

**W. Bruck**, *Zum Wesen der Wassermannschen Reaktion*. Auf Grund seiner Verff. ist Vf. der Ansicht, daß die ausschließlich kolloidchemische Anschauung (vgl. SELIGMANN, Berl. klin. Wchschr. 44. Nr. 32; C. 1907. II. 1433) noch weniger als die Auffassung einer Antigen-Antikörperk. den bei der WASSERMANNschen Rk. sich abspielenden Vorgang zur Genüge erklären kann. (Münch. med. Wchschr. 69. 1185. 11/8. Köln, Lab. MEIROWSKI.) FRANK.

**Wilhelm Berger**, *Über die Hyperproteinämie nach Eiweißinjektionen. Ein experimenteller Beitrag zur Pathologie des Serumproteins und zur Proteinkörpertherapie*. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 28. 1—44. 7/6. Basel, Hygien. Inst. der Univ. — C. 1922. III. 405.) BORINSKI.

**Sand**, *Omnadin (Immunovollvaccine) bei akuten Infektionen*. Klinischer Bericht über Erfahrungen mit Injektionen von Omnadin, einem von KALLE u. Co, Biebrich, in den Handel gebrachten Vollvaccin. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1110—11. 18/8. Coblenz, Bürgerhospital.) FRANK.

**Hans Rosenberg und Lucie Adelsberger**, *Beiträge zum physikalisch-chemischen Verhalten des Blutes usw.* Berichtigung einiger Druckfehler in der früheren Abhandlung (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 36; C. 1922. III. 645), die im Referat nicht enthalten sind. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 34. 364. 28/6.) SPIEGEL.

**Ernst Neubauer**, *Beiträge zur Kenntnis der Gallensekretion.* II. Mitteilung. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 109. 82; C. 1921. I. 61.) Galle, die Na-Salze der Cholsäure, der Glyko- und Taurocholsäure, der Äthylester und die MYLIUSsche J-Verb. der Cholsäure wie auch deren nächstes Oxydationsprod., *Dehydrocholsäure*, erhöhen die Gallenmenge in der Zeiteinheit, am stärksten aber *Desoxycholsäure*, dagegen nicht *Cholancarbonensäure*, *Cholatriencarbonensäure*, *Bilian*-, *Cilian*- und *Choloidansäure*. Die Oberflächenspannung der verschiedenen Verb. stimmt nicht mit ihrer Wirksamkeit oder Nichtwirksamkeit überein. — Die cholagogen Gallensäuren erhöhen, intravenös injiziert, den Gallensekretionsdruck. — Nach Injektion von Eigengalle bleiben D., Trockenrückstandgehalt u. Oberflächenspannung der Galle unverändert; nach Na-Salzen der Chol-, Glykochol- und Taurocholsäure steigen alle 3 Werte. Desoxycholsäure läßt sie fast unbeeinflusst oder erhöht D. und Trockenrückstand unter Sinken der Oberflächenspannung. Die Viscosität ist nach cholagogen Gallensäuren meist erhöht. Die nichtcholagogen Gallensäureabkömmlinge sind ohne Einfluß auf die erwähnten Eigenschaften. Wo D. und Trockenrückstand erhöht waren, ließ sich auch Zunahme der Konz. an Gallensäuren feststellen, die also nicht unbedingt mit Abnahme der Oberflächenspannung einherzugehen braucht. Eine sichere Erklärung für die paradoxe Zunahme wurde nicht gefunden, für die wahrscheinlichste hält Vf. Anlagerung irgend eines möglicherweise nur in Spuren vorhandenen Körpers oder einer gegenüber der Norm in größerer Menge vorhandenen Substanz an die Gallensäuren.

Die Wrkg. ist die gleiche bei Injektion in die Jugular- oder in eine Mesenterialvene. Wird cholalsaures Na in Magen oder Duodenum injiziert, so bleibt sichere Vermehrung der Gallenmenge nicht selten aus, während desoxycholsaures Na in der Regel auch auf diesem Wege wirkt; die dadurch beeinflusste Galle hat nicht die intensive Färbung wie nach intravenöser Zufuhr, auch wird der Harn nicht hämoglobinhaltig. Die cholagoge Wrkg. der Gallensäuren hängt somit nicht von der hämolytischen ab. — Die durch gallensaure Salze hervorgerufene Gallensekretion ist ebenso wie die normale vom Nervensystem unabhängig, die Größe der Durchblutung wird durch die Gallensäuren nicht beeinflusst. Es scheint, daß auch auf die überlebende Leber die Gallensäuresalze noch sekretionssteigernd wirken. Biochem. Ztschr. 130. 556—77. 20/7. [3/4.] Wien, I. medicin. Klinik.) SPIEGEL.

## F. Bibliographie.

- Handbuch der mikrobiologischen Technik**, herausgegeben von **B. Kraus** und **P. Uhlenhuth**. Band 1. Hälfte 1. Berlin 1922. gr. 8. 532 SS. mit 134 Abbildungen und 1 farbigen Tafel. Mark 240.
- Hári, P.**, Kurzes Lehrbuch der physiologischen Chemie. 2. vermehrte Auflage. Berlin 1922. 8. X u. 353 SS. mit 6 Abbildungen. Gebunden. Mark 99.
- Hofmann, Karl A.**, Lehrbuch der anorganischen Chemie. 4. Auflage. Braunschweig 1922. gr. 8. XX und 751 SS. mit 122 Abbildungen und 7 farbigen Spektraltafeln. Mark 240.
- Küster, Fr. W.**, Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. 24.—26. Auflage, bearbeitet von **A. Thiel**. Berlin 1922. 8. 126 SS. Pappband. Mark 40.