Chemisches Zentralblatt.

1922 Band III. Nr. 19. 8. November.
(Wiss. Teil.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Kamerlingh Onnes, *Zeemans Entdeckung des nach ihm benannten Effektes.* Geschichtliche Darst. mit biographischen Mitteilungen über den Entdecker. (Physica 1. 241—50. 1921.) OLDENBERG.*

Gustav Embden, *Franz Hofmeister* †. Nachruf und Würdigung der wissenschaftlichen Leistungen des am 26/7. 1922 in Würzburg verstorbenen Pharmakologen. (Klin. Wchschr. 1. 1974—75. 23/9. Frankfurt a. M.) FRANK.

George L. Clark und **William A. Mann**, *Quantitative Studie über die Adsorption in Lösungen und an Trennungsschichten von Zuckern, Dextrin, Stärke, Gummi arabicum, Eiereiweiß und über den Mechanismus ihrer Wirkung als emulgierende Faktoren.* Die Unters. berücksichtigt die quantitative Best. der Oberflächenspannung, der Spannung an den Trennungsschichten, der Viscosität mit und ohne Ggw. der Elektrolyte HCl, NaOH, NaJ, Na_2SO_4 und $NaHCO_3$. Zur Best. der Oberflächenspannung diente die Methode von HARKINS und BROWN (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 499; C. **1919**. IV. 857.) Alle Emulsionen wurden in gleicher Weise aus 75% Öl und 25% der Lsg. des Emulsoids hergestellt. Die Spannungen an den Trennungsschichten wurden bei Benutzung von Bzn. oder Kerosin festgestellt. In allen Fällen war γ (Oberflächenspannung) für Rohrzuckerlsgg. höher als für reines W. Bei verd. Lsgg. aber fand sich nach anfänglichem Steigen ein Absinken, dann wieder ein Anstieg bis zu den höheren Konzz. Elektrolyte erhöhen γ, mit Ausnahme von HCl. Bei 0,005%ig. Lsgg., die mittels der Elektrolyte 0,5-molar gemacht wurden, blieben HCl und NaJ ohne Wrkg., NaOH senkte γ erheblich. Es müssen in den sehr verd. Lsgg. chemische Rkk. oder spezifische Adsorption von $H^{\cdot}$ stattfinden. Dextrin u. Stärke verhielten sich ebenso. Eine 5%ig. Rohrzuckerlsg. verursachte eine ausgesprochene Senkung der Oberflächenspannung von $NaHCO_3$, während eine 0,005%ig. sie erhöhte. In einer 0,5%ig. Zuckerlsg. hat Na_2SO_4 denselben Wert, als wäre es in reinem W. vorhanden. Das Dicarbonat hat die gleiche Oberflächenspannung in 0,005% wie im 15%ig. Zuckerlsg. Invertzucker zeigte im Vermögen, Emulsoide stabil zu erhalten, das gleiche Verh. wie Rohrzucker. Hinsichtlich der Spannung, an den Trennungsschichten zwischen Zuckerlsg. u. Bzn., wirken Konzz. oberhalb 1% senkend auf die Spannung zwischen W. und Caprylsäure, bewirkt dagegen eine Erhöhung der Zuckerkonz. eine solche der Spannung. Die Wrkg. des Zuckers als emulgierender Faktor ist demnach abhängig von der Beschaffenheit des zur Emulsion verwandten Öles. Alle Elektrolyte steigern die Spannung an den Trennungsschichten von Zuckerlsg.-Bzn. HCl senkt nicht die Werte, wie man erwarten sollte. Unterhalb 20%ig. Zuckerlsgg. steigern Elektrolyte die Viscosität, oberhalb senken sie diese. Wenn die Viscosität der maßgebende Faktor ist, so muß man erwarten, daß Elektrolyte unterhalb der Konzz. von 20%, bei reinen Zuckerlsgg. oberhalb 20% die besten Emulsionen geben. Mit 35%ig. Zuckerlsg. sollte man ohne Elektrolyte die beste Emulsion erhalten, was wirklich der Fall ist. Nun bewirkte auch 35%ig. Zuckerlsgg. ohne Elektrolyten eine maximale Senkung der Spannung an den Trennungsschichten zwischen Bzn. oder Kerosin und W. Es gibt also gleichzeitig 2 optimale Effekte für die emulgierende Wrkg. von Zucker. Die Viscosität ist zweifellos der wichtigste

Faktor, denn die Stabilität der Emulsionen folgt mehr dem Anstieg der Viscosität infolge Erhöhung der Konz. und Ggw. von Elektrolyten als den Schwankungen in der Adsorption, wie sie durch Messung der Spannung an den Trennungsschichten zum Ausdruck kommen. So werden Emulsionen von Caprylalkohol in W. mit steigender Viscosität der zugefügten Zuckerlsg. besser, obgleich die Spannung an den Trennungsschichten allmählich abnimmt. Über einen gewissen Grad von Viscosität hinaus wird die Emulsion aber nicht gefördert. Der einzige bestimmende Faktor ist aber die Viscosität nicht, denn Zucker ist als emulgierende Substanz bei weitem nicht so wirksam wie andere Substanzen selbst in geringen Mengen und mit verschwindend geringer Bedeutung für die Viscosität. Dextrin und Stärke, die in enger struktureller Beziehung zueinander stehen, zeigen besonders in den verdünnteren Lsgg. weitgehende Übereinstimmung in den Oberflächenspannungen. Dextrin mit seinen kleineren homogenen Teilchen ist eine besser emulgierende Substanz als Stärke. Alle Elektrolyte vermehren hier die Viscosität in niederen Konzz., und zwar ist die Beziehung eine lineare. Bei höheren Konzz. nehmen die Lsgg. der Emulsoide stark zu und zeigen höhere Werte als in Ggw. der Elektrolyte. Die Erhöhung der Viscosität läßt sich in diesem konkreten Falle nicht durch Zunahme an homogenen größeren Partikeln erklären; eher müßte bei der Abnahme der Oberfläche eine Senkung der Viscosität Platz greifen. Aber die Agglomeration läßt sich durch Zunahme der Viscosität unter Einschluß von W. zwischen den MM. erklären, und dies ist bei Dextrin und Stärke der Fall.

Die Viscosität beruht nicht auf dem Grade der Dispersion durch Wechsel der Konz., sondern nur auf dem Vol. der dispersen Phase, was in gleicher Weise für Dextrin und Stärke gilt. Es ist der Unterschied in der Größe der homogenen Teilchen, der beide Substanzen kennzeichnet, während sie von analoger chemischer Natur sind. Das Verh. der Spannung an den Trennungschichten zeigt aber, daß bei Dextrin und Stärke die Viscosität nicht die bedeutende Rolle spielt wie beim Zucker. In Ggw. von NaOH muß Dextrin bei größter Abnahme in der Spannung an den Trennungschichten die beste Emulsion geben, obleich die Viscosität nicht so hoch ist, wie ohne Ggw. von NaOH. So gibt 10%ig. Dextrinlsg. allein bei maximaler Viscosität die schwerste Emulsion; am stabilsten ist die Emulsion aber bei 5% Dextrin mit 0,5 Mol. NaOH mit stärkster Red. der Spannung an den Trennungsschichten.

Entsprechend den zwei Typen von Viscosität, die wir hier vor uns haben, sehen wir im Zucker den Vertreter eines molekularen Dispersoids mit innerer Reibung und in Dextrin wie Stärke die Vertreter von Emulsoiden. Gummi arabicum verhält sich in vielen Beziehungen wie Dextrin und Stärke. Seine Wrkg. auf die Verhältnisse der Oberflächenenergien ist aber größer als bei den beiden anderen Substanzen. Mit zunehmender Konz. zeigt die Oberflächenspannung bei Gummi arabicum eine kontinuierliche Abnahme. Im Gegensatz zu Dextrin liefern alle Elektrolyte niedrigere Werte. Auch erniedrigen alle Elektrolyte die Viscosität. Bei Eiereiweiß ist die Viscosität ein zu vernachlässigender Faktor. Die Wrkg. als emulgierendes Agens ist hier eng verknüpft mit Adsorptionsvorgängen. (Journ. Biol. Chem. **52**. 157—82. Mai. [21/1.] Nashville, Vanderbilt Univ.) Lewin.

L. Dede, *Bemerkungen zu der Notiz des Herrn Robert Fricke über „Das Reiben der Gefäßwand mit dem Glasstabe.“* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **28**. 244; C. **1922**. III. 413.) Die beim Reiben von der Gefäßwand losgelösten Glasteilchen können nicht die Ursache für die beschleunigte Ausscheidung der Krystalle von $MgNH_4PO_4$ sein, weil diese auch beim schnellen Rühren mit einem weichen, mit Gummi überzogenen Glasstab eintritt. Es scheint eine elektrostatische Erscheinung vorzuliegen, weil die Krystalle an den Stellen der Getäßwand sich bilden und besonders fest haften, die mit dem Gummi betupft wurden. Einige Verss. mit $MgNH_4PO_4$, welches

sich nach Ansicht des Vf. dazu besonders gut eignet, die zugunsten dieser Auffassung sprechen, werden mitgeteilt. (Ztschr. f. Elektrochem. **28.** 364—65. 1/9. [24/8.] Bad Nauheim, Hessisches Inst. für Quellenforschung.) BÖTTGER.

Robert Fricke, *Das Reiben der Gefäßwand mit dem Glasstabe. Erwiderung zu Vorstehendem.* (Vgl. vorst. Ref.) Beim Reiben mit dem Glasstab entsteht eine relativ haltbare Suspension von sehr feinen Glasteilchen, welche ebenso wie andere Dispersoide eine elektrische Ladung besitzen, die für ihre Keimwirkung von maßgebender Bedeutung ist. Daraus erklärt sich die von L. DEDE beobachtete Erscheinung, daß ein elektrisch geladener Glasstab beim Eintauchen in die Elektrolytlsg. als eine Art Krystallisationszentrum dient. Daß das Glas beim Reiben mit einem stumpfen Glasstab sich so fein verteilt loslöst, daß es bald eine sichtbare Suspension bildet, die erst nach Stdn. zu Boden fällt, war bisher nicht bekannt. Daß $MgNH_4PO_4$ ein für diese Unterss. besonders geeignetes Objekt ist, wird bestritten. Weit geeigneter ist die Fällung von K-bitartrat, besonders aber von Crotonaldehyd und einigen andern Aldehyden mit Dimethylhydroresorcin. (Ztschr. f. Elektrochem. **28.** 365—66. 1/9. [31/8.] Münster i. Westf., Chemisches Institut der Univ.) BÖTTGER.

Robert Fricke, *Über Molekül- und Ionenhydrate.* Es werden die bis Anfang 1922 erschienenen Arbeiten über die Zus. der Molekül- und Ionenhydrate, besonders in wss. Lsg., und über das Wesen der Hydratation besprochen. Im Einzelnen werden behandelt: I. Krystallwasserverbb. II. Molekülhydrate in wss. Lsg. — Folgende zum Nachweis von Molekülhydraten geeignete Methoden werden diskutiert: 1. Best. durch Löslichkeitskurven, 2. Best. aus der Dampfdruckverminderung, 3. Best. durch das Aussalzvermögen der Hydrate, 4. Best. durch Capillaritätsmessung, Messung der Diffusionsgeschw., Temperaturherabsetzung des Dichtemaximums des W., Lösungskontraktion, Herabsetzung der Ausscheidungsgeschwindigkeit von Eiskrystallen, Wasseranziehung, Lösungswärmen. — III. Hydratation der Ionen. — Bestimmungsmethoden: 1. Wasserverschiebung durch wandernde Ionen, 2. Berechnung aus Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten, 3. Best. durch Potential- und Aktivitätsmessungen, 4. Best. durch Überspannungs-, Diffusions-, Absorptionsmessungen, Untersuchung der Konstante „A" der DOLEZALEKschen Dampfdruckformel für konz. Lsgg. Weiter wird eine Zusammenstellung der bisher gefundenen Reihenfolge der Hydratationsstärken der Ionen unter Hinweis auf DRUCKER (vgl. DHAR, Zischr. f. Elektrochem. **20.** 57; C. **1914.** I. 1047) gegeben u. über die Temperaturabhängigkeit der Ionenhydratation berichtet. — IV. Hydratation der Kolloide. Im theoretischen Teil geht Vf. ein auf die Anschauungen von WERNER, HEVESY, LORENZ, BORN und FAJANS. Besonders wird hervorgehoben, daß für die Ionenwanderung die Widerstandsformel von CUNNINGHAM den Verhältnissen besser entspricht als die von STOKES. Ein ausführliches Literaturverzeichnis ist beigefügt, das eine Fortsetzung des von DHAR (l. c.) gegebenen darstellt. (Ztschr. f. Elektrochem. **28.** 161—81. 1/4. Münster/Westf. Univ.) WOHL.

Kôtarô Honda, *Hängt der kritische Punkt von der Stärke des magnetisierenden Feldes ab?* Ausgehend von dem Befund, daß die magnetometrische Methode in der gebräuchlichen Form nicht genau genug ist, die Frage zu entscheiden, ob die A_3-Umwandlung (Temp. des Verschwindens des Ferromagnetismus in Fe) sich mit der Stärke des magnetischen Feldes verschiebt, maß Vf. die Magnetisierung von Eisen und Stahl unter Benutzung einer Torsionswage nahe dem kritischen Punkte bei Feldstärken von 400—2150 C.G.S.-Einheiten. Es ergab sich, daß sich der kritische Punkt in diesem Gebiete nicht verschiebt. Es erwies sich bei den Verss. als zweckmäßig, bei der magnetischen Analyse Probestücke zu verwenden, deren Länge etwa das 15fache ihrer Dicke betrug. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. [I] **10.** 433—36. Januar.) KYROPOULOS.

Manne Siegbahn, *Über den Genauigkeitsgrad des Braggschen Gesetzes für Röntgenstrahlen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **173.** 1350; C. **1922.** IV. 104.) Dauvillier (C. r. d. l'Acad. des sciences **174.** 443; C. **1922.** III. 321) vermutet, daß die vom Vf. am Kalkspat festgestellte Abweichung vom Braggschen Gesetz auf die Zusammengesetztheit der benutzten $K\alpha_1$-Linie zurückzuführen ist. Vf. weist demgegenüber nach, daß aus seinen Resultaten eindeutig die nur angenäherte Gültigkeit des Braggschen Gesetzes hervorgeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **174.** 745—46. 13/3.*) Wohl.

A. Dauvillier, *Über die genaue Messung der Energieniveaus des Bariumatoms und über das Auftreten des L-Ionisationsspektrums.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **174.** 1347; C. **1922.** III. 478.) Die Aufnahmen des Vfs. zeigen zwei weiße Linien, L_1 und L_2, deren Lage mit den Absorptionsgrenzen zusammenfällt. Nach der Seite der längeren Wellen finden sich dicht neben ihnen die beiden schwarzen Linien PL_1 und PL_2, die wahrscheinlich im Dampf über dem Brennfleck erzeugt sind. Aus den Absorptionslinien läßt sich die Energie des P-Niveaus genau angeben zu 7,0 ± 0,3 Volt. Die Abweichung von dem am Ba-Dampf gemessenen Ionisationspotential erklärt sich damit, daß hier Ba in Form positiver Ionen vorliegt. Ebenso wie beim Sb, ist auch beim Ba die γ_3-Linie des $\gamma_3\gamma_7$-Dubletts die intensivere. Beide haben langwelligere Begleitlinien. Als Sommerfeldsches Dublett finden sich die Linien O_5L_2 und O_5L_1. Eine Anzahl Hauptlinien, z. B. γ_4, γ_1, β_2, sind begleitet von hochfrequenten Linien, die dem Funkenspektrum der L-Serie angehören und die mit γ_4^i, γ_1^i usw. bezeichnet werden. Die γ_4^i-Linie z. B. ist entstanden infolge einer durch Ionisation hervorgerufenen Verschiebung des O-Niveaus. Die Messungsergebnisse werden in einer Tabelle wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **174.** 1543—46. 12/6.*) Wohl.

M. de Broglie und **A. Dauvillier**, *Über ein neues Absorptionsphänomen im Gebiet der Röntgenstrahlen.* Die Absorptionslinien in der Nähe der Absorptionsgrenzen (vgl. Dauvillier, C. r. d. l'Acad. des sciences **173.** 35; C. **1922.** I. 311) sind bisher nur im Absorptionsspektrum beobachtet worden. Dauvillier hat nun solche Linien (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **174.** 1543; vorst. Ref.) im Emissionsspektrum des Ba mit großer Deutlichkeit ohne gleichzeitiges Auftreten von Absorptionsbanden gefunden, nämlich die Linie L_1 ($\lambda = 2356{,}0 \cdot 10^{-11}$ cm) und die weniger scharfe L_2 (2199,0). Eine L_3-Linie existiert wahrscheinlich gar nicht. Diese Erscheinung ist offenbar gebunden an eine starke Ionisation der Bariumatome im Brennfleck und müßte sich auch bei allen leichteren Elementen zeigen. Doch treten unter den Versuchsumständen auch Strahlen auf, die vom nicht ionisierten O-Niveau herrühren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **174.** 1546—48. 12/6.*) Wohl.

B. Gudden und **R. Pohl**, *Über den zeitlichen Anstieg der lichtelektrischen Leitfähigkeit.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **22.** 529; C. **1922.** I. 525.) Klare Zinkplatten von 1 qcm Fläche und 1 mm Dicke werden zunächst auf ihre Dunkelleitfähigkeit geprüft; diese ist stark von der Spannung abhängig, der Widerstand sinkt von über 10^{15} Ohm bei 800 Volt/cm auf 10^{14} Ohm bei 20000 Volt/cm; der Temperaturkoeffizient dieser anscheinend elektrolytischen Leitfähigkeit ist positiv. Dann wird das lichtelektrische Leitvermögen untersucht, und zwar wegen des Einflusses der Belichtungsdauer mit einer ballistischen Methode derart, daß der Krystall mit einer Batterie, einem Kondensator und dem Galvanometer in Reihe geschaltet ist und die bei kurzdauernder Belichtung auf der einen Kondensatorbelegung sich sammelnde Elektrizitätsmenge durch den Ausschlag des Galvanometers gemessen wird; auf diese Weise wird der Einfluß des Dunkelstroms eliminiert. Die Größe dieser Stromstöße J wird für verschiedene Wellenlängen als Funktion der Belichtungszeit t, der angelegten Spannung u. der Belichtungsintensität gemessen. Für jede Wellenlänge erhält

man so bei konstanter Spannung u. Belichtunsintensität schwach gekrümmte Parabeln: $J = J_p t + J_s t^2$. J_p wird als der Primärstrom, J_s als der Sekundärstrom bezeichnet. Aus den Messungen bei verschiedenen Spannungen ergibt sich, daß J_p mit wachsender Spannung einem Sättigungswert zustrebt, während die Kurven J_s ganz ähnlich wie die für den Dunkelstrom oberhalb 800 Volt immer stärker ansteigen. Ferner ist, wie die Verss. mit wechselnder Lichtintensität zeigen, J_p dieser genau proportional, während J_s mit zunehmender Bestrahlungsdichte immer stärker zunimmt. Der sekundäre Strom J_s scheint ebenfalls von elektrolytischer Natur zu sein, beim Primärstrom dagegen, der ohne jede Verzögerung einsetzt, dürfte es sich um die direkt durch das Licht frei gemachten Elektronen handeln. (Ztschr. f. Physik **6**. 248—56. 1921.) PETER PRINGSHEIM.*

B. Gudden und **R. Pohl**, *Über den Mechanismus der lichtelektrischen Leitfähigkeit.* (Vgl. Ztschr. f. Physik **4**. 206; C. **1921**. III. 753.) Ein Zinksulfidkrystall, der zwischen zwei Metallelektroden im gegenseitigen Abstand von 8 mm mit einer Akkumulatorenbatterie von 2400 Volt und einem Galvanometer in Serie geschaltet ist, wird mit Hg-Licht von 436 $\mu\mu$ zu lichtelektrischer Leitfähigkeit erregt. Wird dabei nur ein kurzes Stück der Strecke (etwa 1 mm) zwischen den Elektroden belichtet, so wächst gleichwohl die Stromstärke auf ein Vielfaches, und zwar unabhängig davon, wo sich der belichtete Streifen in der Strombahn befindet (ob z. B. nahe der Kathode oder der Anode). Wie Messungen mit einer Sonde zeigen, treten infolge der Belichtung positive Raumladungen im Krystall auf, und so muß man annehmen, daß durch das Licht Elektronen frei gemacht werden, die dann dem elektrischen Felde folgend frei auch durch unbelichtete Teile des Krystalls hindurchwandern. Befindet sich dagegen innerhalb der Strombahn ein feiner Riß im Krystall, so wird die Stromstärke sofort stark herabgesetzt, offenbar weil die Elektronen aufgehalten werden. Wird bei gleicher Flächendichte des einfallenden Lichtes der bestrahlte Krystallstreifen vergrößert, so wächst im gleichen Verhältnis die Zahl der ausgelösten Elektronen und die Stromstärke. Rein erhält man diese Verhältnisse aber nur, wenn man durch sehr kurze Belichtungszeiten und geringe Lichtkonz. die noch immer auftretenden störenden Raumladungen bezw. Polarisationserscheinungen eliminiert. Andernfalls wirken diese immer alsbald dem äußeren Feld entgegen, so daß sogar nach dessen Ausschaltung bei fortdauernder Belichtung ein Strom in entgegengesetzter Richtung zu fließen beginnt. (Ztschr. f. Physik **7**. 65—72. 216. 1921.) P. PRINGSHEIM.*

Richard C. Tolman, *Die Beziehung zwischen statistischer Mechanik und Thermodynamik.* Vf. geht ähnlich wie BOLTZMANN und PLANCK vor und sucht eine statistisch-mechanische Größe, die die gleichen Differentialquotienten nach der Energie, Vol. u. Molekülzahl hat wie die thermodynamisch definierte Entropie hergeleitet ist. Von der Quantentheorie wird kein Gebrauch gemacht. Der BOLTZMANNsche Ausdruck $S = k \cdot \log W$ ändert sich nicht, wie erforderlich, bei konstantem Druck u. Temp. für ein homogenes System proportional mit der Molekülzahl. Dieser Mangel wird behoben durch den vom Vf. gefundenen Ausdruck:

$$S = k \log W - k N \log N + k N \log d\sigma$$

($d\sigma$ = Elementargebiet). Die Energiegröße E im MAXWELL-BOLTZMANNschen Verteilungssatz wird in einer Weise definiert, die für unvollkommene Gase u. konzentrierte Systeme gegenüber der bisherigen Definition einen Unterschied ergibt. Mit den Ergebnissen von MARCELIN (Ann. de Physique **3**. 120; C. **1915**. II. 994) u. ADAMS (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 1251; C. **1922**. I. 1121) befindet sich Vf. im Widerspruch. (Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 75—90. Jan. 1922. [7/10. 1921.] Washington.) WOHL.

George A. Linhart, *Die Beziehung zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit. Die Integration der Entropiegleichung.* Vf. setzt für feste Stoffe:

$$\frac{d\,Cv}{d\,S} = K\left(\frac{Cv_{T_\infty} - Cv}{Cv_{T_\infty}}\right),$$

da der Klammerausdruck, wie erforderlich, für T_0 gleich 1 wird und sich für hohe Tempp. der Null nähert. Daraus folgt für die spezifische Wärme:

$$Cv = \frac{Cv_{T_\infty} \cdot k \cdot T^K}{k \cdot T^K + 1}.$$

Die Konstanten K und k lassen sich aus den experimentellen Daten durch Überführung der Gleichung in eine lineare Form bequem ermitteln. Der Gang von Cv des Cu wird durch diese Formel innerhalb der wahrscheinlichen Fehler wiedergegeben. Für mehrere Elemente und Chloride und für Harnstoff wird die Entropie bei 25° berechnet und in befriedigender Übereinstimmung mit den von LEWIS und GIBSON (Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 2554; C. **1918**. II. 578) angegebenen Werten gefunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 140—42. Jan. 1922. [16/9. 1921.] Eureka [California].) WOHL.

B. Anorganische Chemie.

C. J. Smith, *Über die Viscosität und die Molekular-Dimensionen des Schwefeldioxyds.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **44**. 289; C. **1922**. III. 960.) Unter der Annahme, daß die Viscosität der Luft bei 18° 1,814 × 10^{-4} cgs-Einheiten ist, wurde diejenige des sorgfältig gereinigten und getrockneten SO_2 bei 18° und 100° η_{18} = 1,253 × 10^{-4} bezw. η_{100} = 1,630 × 10^{-4} cgs-Einheiten gefunden. Die SUTHERLANDsche Konstante berechnet sich zu 416, und man findet mittels Extrapolation für die Viscosität des SO_2 bei 0° η_0 = 1,168 × 10^{-4} cgs-Einheiten. Als Mittelwert der für die Zusammenstöße der Molekeln in Betracht kommenden Molekelquerschnitte ergibt sich nach der CHAPMANschen Formel A = 0,94 × 10^{-15} qcm. Es ist indes zweifelhaft, ob dieser Wert genau ist, weil die Gültigkeit des SUTHERLANDschen Gesetzes für SO_2 in dem untersuchten Temperaturintervall nicht dargetan ist. (Philos. Magazine [6] **44**. 508—11. September [10/6.] Imperial College of Science and Technology.) BÖTTGER.

Ellen Gleditsch und **B. Samdahl**, *Über das Atomgewicht des Chlors in einem alten Mineral, in Apatit aus Balme.* Vff. haben festgestellt, daß das Chlor im Apatit aus Oedegaarden, einem dem Archaikum angehörigen Mineral, das gleiche At.-Gew. hat wie das Chlor in den vom Meere abgelagerten Mineralien (gefunden 35,49; 35,45; 35,46). Vff. schließen daraus, daß die von J. CURIE (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 1025; C. **1921**. III. 1062) gefundenen Abweichungen des At.-Gew. des Cl aus Apatit von BAMLE vom n. At.-Gew. nicht reell sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **174**. 746—48. 13/3.*) WOHL.

H. D. Smyth und **K. T. Compton**, *Die Wirkung der Fluorescenz und Dissoziation auf die Ionisierungsspannung von Joddampf.* Die Ionisierungsspannung von Joddampf wird ermittelt. Bei n. Temp. ergibt sich eine schwache Ionisierungsstufe bei 8 Volt und eine starke bei 9,4 Volt. Mit wachsender Temp. und steigender Dissoziation des J-Dampfes verstärkt sich die 8-Volt-Stufe und schwächt sich die 9,4-Volt-Stufe ab. Daher wird 8 Volt für die Ionisierungsspannung des Jodatoms und 9,4 für die des Jodmoleküls erklärt. Die Differenz dieser Werte entspricht der thermischen Dissoziationsarbeit des Jodmoleküls. Dissoziation und Ionisation des Moleküls erfolgen demnach durch einen Elementarakt. Fluoreszierender Joddampf wird bei Anregung mit dem Lichte der grünen Hg-Linie leichter ionisiert. (Physical Review [2] **16**. 501—13; Physical. Ber. **2**. 1137. Ref. FRANCK.) PFLÜCKE.

Wurmser, *Über die Darstellung des Ammoniumnitrats.* Im Anschluß an die

Arbeit von Le Chatelier (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 345; C. **1921**. 973) hat Vf. das Gleichgewichtsdiagramm der Rk.:

$$NH_4Cl + NaNO_3 = NH_4NO_3 + NaCl$$

für die Temp. 100° gezeichnet. Der Verlauf der Kurven ist demjenigen der für 16° gezeichneten ähnlich. Es wird gezeigt, daß es möglich ist, durch Eindampfen der Lsgg. von NH_4Cl und $NaNO_3$ bei 100° und beim nachherigen Abkühlen auf 16° reines NH_4NO_3 in Krystallform abzuscheiden und durch Zusatz einer geeigneten Menge W., die sich durch Rechnung finden läßt, die Ausscheidung der übrigen Salze zu verhindern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **174**. 1466—68. 6/6.*) Böttger.

P. W. Bridgman, *Die Wirkung des Druckes auf die Wärmeleitfähigkeit der Metalle.* Die Wärmeleitfähigkeit wurde durch Messung des Temperaturgefälles in einem Kreiszylinder in radialer oder achsialer Richtung bestimmt, dem in achsialer Bohrung oder an einem Ende Wärme zugeführt wird. Es wurden Messungen bei Drucken bis zu 12000 kg/qcm ausgeführt an folgenden Metallen: Pb, Sn, Cd, Fe, Cu, Ni, Ag, Pt, Bi, Sb und Zn. Der Druckeinfluß ist proportional dem Druck. Bei Pb, Sn, Cd und Zn nimmt die Wärmeleitfähigkeit mit dem Druck zu, bei den übrigen Metallen sinkt sie mit dem Druck. Bei Pb und Sn ist der Druckkoeffizient der Wiedemann-Franzschen Zahl positiv, bei den übrigen Metallen negativ. (Physical Review [2] **18**. 115. 1921.) Meissner.*

O. Liévin, *Kinetische Studien alkalischer Jodlösungen.* Läßt man J_2, KJ und NaOH bezw. KOH miteinander reagieren, so verschwindet das gebildete Hypojodit zugunsten von Jodat um so langsamer, je größer die Konz. von NaOH, um so schneller, je größer die Konz. von KJ ist. Verdünnung mit W. vermindert die Reaktionsgeschwindigkeit, das Prod. aus Verdünnungsfaktor und Halbwertszeit der Jodatbildung ist konstant und deutet demnach auf Bimolekularität der Rk. Ersetzt man die starken Alkalien durch Na_2CO_3 oder Na_3PO_4, so üben alle genannten Variationen die entgegengesetzte Wrkg. aus. Die Konz. des Jodat hat keinen nennenswerten Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **174**. 868—70. 27/3.*) Wohl.

Paul Rion, *Über die Absorptionsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds durch alkalische Lösungen.* Im Anschluß an die frühere Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **174**. 1017; C. **1922**. III. 417) wurde die Absorptionsgeschwindigkeit des CO_2 durch die Lsgg. von K_2CO_3 in ihrer Abhängigkeit von dem Gehalt der Lsgg. an K_2CO_3, an $KHCO_3$ und an KCl, ferner von der Temp. und von dem Gehalt des Gases von CO_2 untersucht. Die Einzelergebnisse sind graphisch und tabellarisch angegeben. Die Absorptionsgeschwindigkeit wächst fast genau linear mit dem Gasgehalt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **174**. 1463—66. 6/6.*) Böttger.

E. Toporescu, *Über die Herstellung von Natriumdicarbonat.* Es werden die Reaktionsteilnehmer des Ammoniaksodaprozesses, NaCl, NH_4HCO_3, $NaHCO_3$ und NH_4Cl, einzeln und in Mischungen zu zwei und drei bei 15° mit zur Lsg. unzureichenden Mengen W. behandelt. Der Gehalt der gesätt. Lsgg. an Salzen bezw. Ionen wird bestimmt und aus diesen Daten ein Le Chatelierches Diagramm konstruiert. Dieses gibt die Zus. der Lsgg. an, die beim Eindampfen einen Nd. von reinem $NaHCO_3$ liefern, und gestattet die Berechnung der Mengen der einzelnen Salze, die beim allmählichen Verdampfen einer gegebenen Lsg. auskrystallisieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **174**. 870—73. 27/3.*) Wohl.

H. Le Chatelier, *Über die Herstellung von Soda mittels Ammoniak.* Vf. diskutiert das von Toporescu (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **174**. 870; vorst. Ref.) experimentell festgestellte Diagramm des Ammoniaksodaprozesses. Er denkt sich insgesamt 1 Mol. verschiedener Mischungen von NaCl und NH_4HCO_3 in der zureichenden Menge W. gel. und die Lsg. bis zu dem Punkte eingedampft, an dem sich die letzte Menge reinen $NaHCO_3$ ausscheidet. Es wird die Menge W., die

die restlichen Salze in Lsg. zu halten vermag, und die Ausbeute, d. h. das Verhältnis von reinem auskrystallisierten $NaHCO_3$ zur Ausgangsmenge von NaCl, bestimmt. Die Ausbeutezahl bezieht sich natürlich auch auf den Fall, daß, wie in der Technik, die Wassermenge während des Prozesses konstant auf dem nach Beendigung der Rk. nötigen Maß gehalten wird. Vf. findet, daß bei 15° die optimale Ausbeute, in Molzahlen 0,765, erzielt wird, wenn 0,525 Mol. NaCl und 0,475 Mol. NH_4HCO_3 mit der konstant gehaltenen Wassermenge von 76 g in Rk. gebracht werden. Jede Änderung des Mischungsverhältnisses drückt die Ausbeute rapide herab. Um den Verhältnissen der Technik näher zu kommen, denkt sich Vf. weiter zu gesätt. Lsgg. von NaCl verschiedene Mengen NH_4HCO_3 durch Einleiten der Gase zugefügt und gibt für 15° an, wieviel W. bei Zugabe von viel NH_4HCO_3 am Ende der Rk. fehlt, um die außer $NaHCO_3$ vorhandenen Salze in Lsg. zu halten, und wieviel W. bei Zugabe von wenig NH_4HCO_3 am Ende der Rk. überflüssig ist und vermindernd auf die Ausbeute wirkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **174**. 836—41. 27/3.*) Wohl.

Robert Fricke, *Einiges über Tonerdehydrat und „Aluminiumsäure". Zugleich eine Antwort an Herrn F. Goudriaan.* Kritische Bemerkungen zu der Arbeit von Goudriaan (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 1191; C. **1921**. I. 931), dem mangelhafte Literaturberücksichtigung, besonders auch der Arbeiten des Vfs., vorgeworfen wird. Kurze Notiz über die interessanten Arbeiten von J. Heyrovský (Journ. Chem. Soc. London **117**. 1013; C. **1921**. III. 154) und H. B. Weiser (Journ. Physical Chem. **24**. 505; C. **1921**. I. 238). (Ztschr. f. Electrochem. **28**. 357. 1/8. [30/5.] Münster in W., Univ.) Groszfeld.

Clemens Schaefer und **Martha Schubert**, *Ultrarote Eigenfrequenzen der Selenate und Chromate.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **55**. 577; C. **1918**. II. 600.) In Fortsetzung der früheren Mitteilungen (l. c.) über die Unterss. an Sulfaten, Nitraten und Carbonaten werden behandelt: 1. *Selenate.* Das Reflexionsvermögen für die einzelnen Wellenlängen wurde an sechs einfachen Selenaten, einer isomorphen Mischung zweier und sechs Doppelselenaten bestimmt, und zwar an polierten Krystallen. Alle besitzen in dem Gebiet zwischen 11,2 μ und 11,5 μ ein Maximum des Reflexionsvermögens, das den Schwingungen des SeO_4-Ions zuzuschreiben ist. Dieses Maximum ist das Analogon zu dem Maximum der Sulfate bei 9 μ. Bei der Unters. im polarisierten Licht spaltet es sich bei den einachsigen Krystallen in zwei, bei den zweiachsigen in drei Eigenschwingungen, die je einer bestimmten Schwingungsrichtung im Krystall zuzuordnen sind. 2. *Chromate.* Untersucht wurde ein einfaches Chromat, eine isomorphe Mischung zweier und ein Doppelchromat, außerdem Kaliumbichromat. Auch bei den Chromaten läßt sich das Vorhandensein einer Eigenschwingung bei etwa 11,3 μ feststellen, die der CrO_4-Gruppe zukommt und die sich im polarisierten Licht in Partialschwingungen nach den Hauptrichtungen des Krystalls zerlegen läßt. Setzt man die Schwingung der Selenate und Chromate bei 11 μ mit derjenigen der Sulfate bei 9 μ in Beziehung, so wäre für erstere ein weiteres Maximum jenseits von 20 μ zu erwarten, das der Schwingung der Sulfate bei 16 μ entsprechen würde. Eine einfache Beziehung der Eigenwellenlängen der Ionen zu den Massen der drei Atome S, Se, Cr, die sich wie 32 : 52 : 79 verhalten, ist nicht zu erkennen. (Ztschr. f. Physik **7**. 297—308; Physikal. Ber. **3**. 724. Ref. Reinkober.) Pflücke.

Clemens Schaefer und **Martha Schubert**, *Ultrarote Eigenfrequenzen der Chlorate, Bromate, Jodate.* (Vgl. Ztschr. f. Physik **7**. 297; vorst. Ref.) Messungen an *Chloraten* (ClO_3-Gruppe), *Bromaten* (BrO_3-Gruppe) und *Jodaten* (JO_3-Gruppe) ergaben für die *Chlorate* im Wellenlängengebiet bis 20 μ zwei Eigenschwingungen bei etwa 10,5 μ und 16 μ, für die *Bromate* bei etwa 12 μ und für das *Jodat* bei

12,5 μ. Die früher (l. c.) bestimmten Wellenlängen der Eigenschwingungen für die *Carbonate* sind 6,5 μ, 11,5 μ und 14,5 μ, die der *Nitrate* 7,5 μ, 12,5 μ und 15,0 μ, letztere also entsprechend dem größeren At.-Gew. von N etwas nach längeren Wellen gegenüber den Carbonaten verschoben. Daß dagegen bei den Chloraten anstatt drei nur zwei, bei den anderen hier untersuchten Gruppen nur eine Schwingung gefunden wurde, hat möglicherweise seine Ursache darin, daß bei den hier untersuchten Gruppen die den langwelligen Schwingungen der Carbonate und Nitrate entsprechenden Schwingungen jenseits von 20 μ zu suchen sind. Gestützt wird diese Annahme dadurch, daß zwischen der Wellenlänge des ersten Maximums eines jeden Spektrums und den At.-Geww. von C, N, Cl, Br und J ein gesetzmäßiger Zusammenhang zu bestehen scheint, der sich durch eine glatte Kurve äußert, die man erhält, wenn man die genannten At.-Geww. als Abszissen und die zugehörigen Wellenlängen der ersten Maxima als Ordinaten aufträgt. (Ztschr. f. Physik **7**. 309 bis 312; Physikal. Ber. **3**. 725. Ref. Reinkober.) Pflücke.

Fritz Paneth und **Adolf Johannsen**, *Über Poloniumwasserstoff*. II. Mitteilung. (I. vgl. Paneth, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 1704; C. **1919**. I. 213.) Anstelle der früheren Methode — elektrolytisches Niederschlagen von Po auf Mg-Blech — wurde ein Destillationsverf. ausgearbeitet; aus einer RaD-haltigen Bleinitratlsg. wurde Po zunächst elektrolytisch auf einem schmalen Pt-Blech abgeschieden und dieses darauf in einem mit Mg-Pulver gefüllten Glase kurze Zeit elektrisch auf Gelbglut erhitzt, wobei fast das gesamte Po auf das Mg destillierte. Das gut durchmischte Pulver kann dann leicht in gleich aktive Präparate unterteilt werden. Zur Wiedergewinnung aus den Mg-haltigen Lsgg. eignet sich die anodische Abscheidung mit PbO_2 zusammen. Die Ausbeute an PoH_2 betrug wie früher 2 bis $5 \cdot 10^{-4}$ der Ausgangsaktivität. Alle Verss. wurden parallel auch mit *ThC* und *ThD* ausgeführt. Zur vollständigen Zers. wurde die Marshsche Röhre an zwei Stellen zum Glühen erhitzt, da bis zu 10% des Po sich erst vor und hinter der zweiten Erhitzungsstelle niederschlugen. Da beim Po im Gegensatz zu ThC stets der hinter der Flamme gelegene Spiegel der stärkere ist und sich häufig zwischen beiden Flammen gar nichts abscheidet, scheint Po flüchtiger als Bi zu sein. Die B. des PoH_2 ist nicht an Zers. einer Legierung gebunden, da durch Eintragen von Mg in Po-Lsgg. ebenfalls PoH_2, und zwar in besserer Ausbeute (10^{-3}), erhalten wurde. Für ThB und ThC ergibt dieses Verf. ebenfalls 10^{-3} Ausbeute. Auch durch Funkenelektrolyse (vgl. Paneth und Nörring, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 1699; C. **1920**. III. 906) lassen sich PoH_2, ThC-Wasserstoff und ThB-Wasserstoff mit guter Ausbeute gewinnen, letzterer sogar im Überschuß zur Gleichgewichtsmenge ThC-Wasserstoff. Der anschauliche Beweis für die Gasnatur von PoH_2 wurde durch Kondensation erbracht. Von $1{,}7 \cdot 10^{-8}$ g Po wurden $6 \cdot 10^{-12}$ g in das Hydrid übergeführt; hiervon wurden 81% durch fl. Luft kondensiert, 6‰ des kondensierten Anteils ließen sich wieder verflüchtigen. $CaCl_2$ zers. PoH_2 erheblich, ThC-Wasserstoff nur wenig; P_2O_5 hält beide Verbb. nahezu völlig zurück. Nicht ausgekochtes dest. W. zers. PoH_2 viel stärker als entlüftetes. NaOH und $AgNO_3$ in wss. Lsg. wirken auf beide Gase stark zersetzend. ThC-Wasserstoff wird durch 0,1-n.HCl nicht stärker als durch W. angegriffen. Feuchter PoH_2 ist schon nach 4 Min. zur Hälfte zerfallen, ThC-Wasserstoff ceteribus paribus erst nach 25 Min. Nach den mitgeteilten Tatsachen besitzt PoH_2 große Ähnlichkeit mit ThC-Wasserstoff, jedoch ist er in Analogie zu TeH_2 bedeutend empfindlicher. Die Zunahme der Beständigkeit von PoH_2 zu BiH_3 findet in der 4. Gruppe des periodischen Systems ihre Fortsetzung mit SnH_4. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2622—37. 16/9. [30/6.] Hamburg, Chem. Inst. d. Univ.) Richter.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

K. Försterling, *Über die Elastizitätskonstanten von Sylvin.* Die bisherigen Theorien der Krystallelastizität verlangen eine Gleichheit von zwei Konstanten der elastischen Gleichungen, die wohl in dem einfachen Falle des Steinsalzes, nicht aber des Sylvins experimentell bestätigt ist. Die Messungen von Voigt (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1888**. 330) darüber sind indessen nur an zwei merkliche elastische Verschiedenheiten zeigenden Krystallen ausgeführt. Seine Messungen gestatten die Brechung der Kompressibilität durchzuführen, und ein Vergleich mit Zahlen von RICHARDS und JONES (Ztschr. f. physik. Ch. **71**. 152; C. **1910**. I. 1108) zeigt, daß der eine seiner beiden Krystalle sich ganz anormal verhält. Benutzt man dann nur die in dem normalen erhaltenen Werte, so zeigt sich jene Gleichheit tatsächlich vorhanden. Bei dem komplizierter gebauten Flußspat ist sie indessen zweifellos nicht erfüllt. (Ztschr. f. Physik **2**. 172—74.) BLOCK.*

J. Orcel, *Über die chemische Zusammensetzung des Aërinits.* Material von Casserras, Huesca, Provinz Aragon, enthielt Verunreinigungen, besonders von Pyroxen u. Quarz. Trennung mittels schwerer Fll. führt nicht zu reinem Analysenmaterial, wohl aber Partialanalyse; das Mineral ist in Mineralsäuren, auch in organischen Säuren (Citronen- oder Essigsäure) ll., während die Verunreinigungen als Rückstand verbleiben. Analyse ergibt: 39,26 SiO_2, 0,49 TiO_2, 19,80 Al_2O_3, 7,13 Fe_2O_3, 1,35 FeO, 3,52 MgO, 0,03 MnO, 9,08 CaO, 0,20 SrO, 0,07 P_2O_5, Vanadium Spuren, Alkalien Spuren, H_2O (bis 106°) 5,43, H_2O (bis 400°) 11,03, H_2O (von 400—1100°) 2,92, daraus die angenäherte empirische Formel: $6\,SiO_2$, $2(Al, Fe)_2O_3$, (Fe, Mg)O, $1{,}5\,CaO$, $7\,H_2O + 3\,H_2O$. Danach scheint das Mineral als ein neuer Leptochlorit angesprochen werden zu müssen; zu dieser Gruppe wurde es auf Grund optischer Eigenschaften bereits von LACROIX gestellt. — Der Verlust der Hauptmenge von H_2O bei 400° ist ebenfalls bei den Leptochloriten bekannt. Bei dieser Temp. ändern sich die optischen Eigenschaften des Aërinits. Die blaue Farbe u. der Pleochroismus verschwinden, ohne daß die Doppelbrechung sich wesentlich ändert. Bei 1100° tritt völliger Zerfall des Krystallgitters ein, die Substanz wird rotbraun und undurchsichtig. — Das bei 106° abgegebene W. wird großenteils auch schon im Exsiccator abgegeben und in feuchter Luft wieder aufgenommen. Ebenso verhält sich das bei 400° abgegebene W., nur kann es nach seiner Wiederaufnahme bereits bei 106° wieder völlig ausgetrieben werden. Es spielt also nicht dieselbe Rolle wie das W. bei den Zeolithen. — Die Färbung des Minerals ist einem darin enthaltenen Phosphat oder Vanadat des Eisens zugeschrieben worden. Demgegenüber weist Vf. auf den Zusammenhang zwischen Färbung und Verlust des W. bei 400° hin, der vermuten läßt, daß die blaue Farbe eine unmittelbare Folge der Struktur ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **175**. 309—11. 7/8.*) SPANGENBERG.

Alfred Schoep, *Soddit, ein neues radioaktives Mineral.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **173**. 1186; C. **1922**. I. 532.) Mit Curit von Kasolo, Katanga (Belg. Kongo) ist das neue gelbe Mineral in derben, krystallinen Aggregaten vergesellschaftet. In kleinen Spalten finden sich in diesen sowohl Kryställchen von Curit, wie die durchscheinenden bis undurchsichtigen des neuen Minerals, das Vf. zu Ehren von FR. SODDY als Soddit bezeichnet. Härte 3—4; rhombische, flach prismatische und gestreifte Kryställchen, selten über einige Zehntel Millimeter groß. Brechungsindices: $1{,}622 < \beta < 1{,}654 < \gamma < 1{,}705$. $D.^{17}$ 4,627. Im geschlossenen Rohr H_2O verlierend und O entwickelnd, wird das Mineral beim Erhitzen schwarz, ohne seine ursprünglich gelbe Farbe zurück zu erlangen. Strich ist schwarzgelb. Vor dem Lötrohr unschmelzbar. In Säuren unter B. von gelatinöser SiO_2 l., Lsg. ist gelb gefärbt. Mittel aus 5 Analysen: SiO_2 7,83, UO_3 85,33, H_2O 6,23; hieraus

die Formel: $12UO_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 14H_2O$. — Die Radioaktivität des Minerals entspricht seinem hohen Urangehalt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **174**. 1066—67. 18/4.*) Spa.

Alfred Schoep, *Über Dewindtit, ein neues radioaktives Mineral.* (Vgl. vorst. Ref.) Das ebenfalls von Kasolo stammende Mineral wird mit Torbernit zusammen gefunden. Farbe kanariengelb; pulverig, seltener dicht. Das Mineral füllt alle Hohlräume zwischen den Torbernitkrystallen aus, läßt sich von diesem leicht durch Auswaschen, weniger leicht aber von einer weißen Gangart trennen. U. Mk. kleine blaßgelbe, durchscheinende, sehr dünne Plättchen, im allgemeinen von rechteckigem oder quadratischem Umriß bei 0,02—0,03 mm Kantenlänge, die bei gekreuzten Nikols dunkel bleiben. Brechungsindex höher als Methylenjodid. $D.^{17}$ 4,8 (mit Pyknometer). Im Kölbchen wird W. abgegeben unter Rotbraunwerden beim Erhitzen; in der Kälte erscheint die ursprüngliche Farbe. In HNO_3, sowie HCl u. H_2SO_4 l.; Lsgg. haben gelbe Farbe. Radioaktivität ist höher als die von Kasolit (C. r. d. l'Acad. des sciences **173**. 1476; C. **1922**. III. 29). Analyse: 10,01 P_2O_5, 55,50 UO_3, 21,74 PbO, 2,06 $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, 1,32 CaO, 2,75 MgO, 5,82 H_2O, 0,40 Unlösliches. Nach Abzug der Gangart stellt Vf. als Formel auf: $4PbO \cdot 8UO_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot 12H_2O$. — Name zu Ehren von Dr. J. Dewindt, einem im Tanganyikasee ertrunkenen belgischen Geologen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **174**. 623—25. 27/2.*) Spangenberg.

J. Koenigsberger, *Die Verwendung geophysikalischer Verfahren in der praktischen Geologie.* Geophysikalische Verff. sind meist bereits bei einigen Metern Überdeckung erheblich billiger als ein System von Schürfungen. Vf. faßt die durch derartige Verff. heute lösbaren praktischen Aufgaben (bei der Aufsuchung von Eisenerzen, Edelmetallen und anderen Nichteisenerzen, Kohle u. Braunkohle, Salzlagern, Erdöl- und Erdgaslagerstätten, ferner bei der Ermittlung von Verwerfungen, von verdeckten Talprofilen oder der Tiefe von Schottern, sowie von W.) zusammen und gibt danach eine kurze Beschreibung der in Betracht kommenden Methoden u. App. (Schweremessung, magnetische Messungen, Verff. mittels elastischer Wellen, elektrischer Wellen, elektrischer Ströme, Temperaturmessungen). Alle einschlägige Literatur ist am Schlusse zusammengestellt. (Ztschr. f. prakt. Geologie **30**. 33—41. März. Freiburg i. Br.) Spangenberg.

F. W. Voit, *Die Eisenerzlateritlagerstätte des Donderbary und die Möglichkeit einer Hochofen- bezw. Eisenindustrie in Surinam (Niederländisch-Guyana).* Es handelt sich um ganz besonders ausgedehnte Lateritbildungen, die speziell am Berge Donderbary offenbar aus einer mächtigen basischen Eruptivgesteinsdecke hervorgegangen sein dürften. Ein vorwiegend aus Brauneisen- mit Roteisenerz neben Magneteisenerz bestehendes Bohnerz löst sich leicht vom umgebenden Erdreich ab und macht bei durchschnittlich über 50% Fe-Gehalt die Haupterzmenge der Lagerstätte aus. Vf. geht sodann auf die Möglichkeiten eines wirtschaftlichen Abbaues ein. Die Verhältnisse liegen nach Ansicht des Vfs. für eine Verhüttung an Ort und Stelle günstig. (Ztschr. f. prakt. Geologie **30**. 17—24. Februar.) Spa.

J. Barthoux, *Mineralien aus der Gegend von Oudjda (Marokko).* In jurassischen dolomitischen Kalken von Gebel Mahser, 25 km südlich von Oudjda, finden sich auf metasomatischer Bleiglanzlagerstätte folgende Mineralien: *Bleiglanz, Vanadinit, Pyromorphit, Wulfenit, Cerussit, Dolomit, Calcit und Aragonit.* Die Lagerstätte zeichnet sich besonders durch die Häufigkeit u. die Größe der *Vanadinit*-Krystalle aus. Sie erreichen 3 × 1,5 cm; neben diesen großen, stets grauen und undurchsichtigen Krystallen kommen kleine, rötlich gefärbte, durchsichtige vor; Formen: {0001}, {10$\bar{1}$0}, {11$\bar{2}$0}, {11$\bar{2}$2}, {11$\bar{2}$1}. — Auch vom *Wulfenit* kommen bis 3 cm große, orangefarbige Krystalle, teils tafelig nach {001}, teils vorherrschend pyramidal durch {102}, vor. — Folgende Mineralassoziationen wurden beobachtet: Bleiglanz—Cerussit; Vanadinit; Wulfenit—Pyromorphit—Aragonit. Die Reihenfolge der Krystallisation gibt Vf. an: Bleiglanz, Dolomit, Cerussit, Dolomit, Wulfenit, Calcit, Aragonit.

Der Platz des Vanadinits in dieser Reihe läßt sich nicht mit Bestimmtheit angeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 312—14. 7/8.*) Spangenberg.

Aimé Azam, *Über die Zusammensetzung und den Ursprung der Rougeaut und Fauvet genannten Lehme der Ebene von Caen.* Unter 0,1 m Ackerkrume findet sich der 0,5—1,5 m mächtige Horizont T_1 (Rougeaut), dann folgt mit 1,25—2,30 m Mächtigkeit T_2 (Fauvet) und darunter T_3, eine Schicht rissiger, tonigsandiger Platten. — Die chemische Analyse der drei Schichten erweist hauptsächlich stark verschiedenen $CaCO_3$-Gehalt bei T_3 = 62,50, bei T_2 = 18,20, bei T_1 = 38,50%. Außerdem untersuchte Vf. das klastische Material der drei Horizonte mkr. und fand es ganz verschiedenartig. Auf Grund der so erhaltenen Daten wird eine Erklärung über die verschiedene Herkunft des Materials der drei Horizonte gegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 315—17. 7/8.*) Spangenberg.

G. Murgoci, *Über die Eigenschaften der blauen Hornblenden.* Vf. trägt in rechtwinkligem Koordinatensystem räumlich nach X, Y u. Z die Molekularkoeffizienten von MgO, CaO u. FeO auf, um die verwandtschaftlichen Beziehungen der verschiedenen Hornblendetypen zu veranschaulichen. Die Reihe der blauen oder dunkelbraunen bis schwarzen Hornblenden, die u. Mk. einen blauen oder violetten Pleochroismus aufweisen, kennzeichnet sich als Metasilicate mit den Sesquioxyden Fe_2O_3 u. Al_2O_3 und Alkalien, arm an CaO und mit FeO > CaO. Das Verhältnis dieser Oxyde zu MgO wechselt in komplizierterer Weise, aber so, daß sämtliche darstellenden Punkte in der oben gekennzeichneten Projektionsweise in einen von zylindrischem Mantel umhüllten Raum entfallen. Der blaue oder violette Farbton und die Intensität der Färbung wechseln mit der Anzahl der vorhandenen Moleküle $Si_2O_6(Al,Fe)(Na,K)$ und gemäß dem Verhältnis von $Fe_2O_3 : Al_2O_3$. Die Beziehung zwischen letzterem Verhältnis und den optischen Eigenschaften ist wahrscheinlich komplexer Natur. — Vf. gibt an, daß die blaue Farbe sich stets parallel der c-Achse findet, während die charakteristischen violetten, blaugrauen, olivengrünen oder rötlichgrünen Farbtöne parallel der b-Achse erscheinen. Reichtum an FeO + MgO gegenüber CaO hat hier violette Farbe, Reichtum an CaO dagegen blaugrüne und grüne Farbtöne im Gefolge. TiO_2-Gehalt bewirkt oliven- oder rötlichbraune Farbe. In Richtung der a-Achse treten nach Angabe des Vfs. helle Farben (gelbgrün, bräunlichgelb bis farblos) auf. — Weiterhin findet Vf. das Maximum der Absorption unabhängig von der optischen Orientierung. Mit wachsendem Verhältnis von $Fe_2O_3 : Al_2O_3$ wächst auch n_β, so daß der optische Charakter von positivem zu negativem Vorzeichen übergeht, Einachsigkeit eintritt und weiterhin die Achsenebene wechselt und ⊥ zu {010} wird. (Vgl. nachst. Ref.) (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 372—74. 21/8.*) Spangenberg.

G. Murgoci, *Über die Klassifikation der blauen Amphibole und gewisser Hornblenden.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 372; vorst. Ref.) I. Von blauen Hornblenden unterscheidet Vf.*) folgende Arten: 1. *Imerinit*; 2. *Torendrikit* mit der Varietät *Bababudanit;* 3. *Glaukophan* mit *Crossit, Abriachanit, Rhodusit* (Reihenfolge entspricht abnehmendem Al_2O_3- und zunehmendem Fe_2O_3-Gehalt). Hierher wird auch der Li-haltige *Holmquistit* gestellt. 4. *Gastaldit*; 5. *Barroisit* (Karinthin); 6. *Arfvedsonit;* 7. *Riebeckit;* 8. *Laneit*; 9. *Hudsonit* mit *Hastingsit;* 10. *Speziatit.*

II. Bei anderen Hornblenden unterscheidet Vf. zunächst Reihen mit konstantem Verhältnis von MgO : FeO, in diesen Arten nach der Höhe des Gesamtgehaltes an (Al_2O_3 + Fe_2O_3) und schließlich von diesen wieder Varietäten mit Rücksicht auf das Verhältnis von $Fe_2O_3 : Al_2O_3$; von letzterem scheint wie bei den blauen Amphibolen (vgl. vorst. Ref.) das optische Verh. abhängig zu sein. — Es werden

*) Auf Grund von Ausbildung, V., chemischer Zus. und optischen Eigenschaften.

unterschieden: 1. *Anophorit*, reich an Alkalien, arm an CaO mit MgO : FeO = 2 u. $7(Al,Fe)_2O_3$, wo $Fe_2O_3 : Al_2O_3 \geqq 2:1$. Hierher wahrscheinlich auch *Katophorit*, dessen chemische Zus. unbekannt ist. 2. *Barkevikite* in einer CaO-armen, FeO-reichen und einer CaO-reicheren, FeO-ärmeren Abart. 3. *Bergamaskit*; 4. *Noralit*; 5. *Weinschenkit*; 6. *Basaltische Hornblenden* mit MgO : FeO = 6 : 1 und MgO : CaO = 3 : 2, hierher auch *Linosit* und *Kärsutit*; 7. *Karinthin* mit MgO : FeO $\leqq$ 5 : 1 u. MgO : CaO = 2 : 1; hierher auch *Kokscharowit*. 8 *Soretit* mit MgO : FeO $\geqq$ 2 : 1 u. MgO = CaO; 9. *Philipstadtit* u. der Mn-reiche *Gamsigradit* mit MgO = FeO u. MgO : CaO = 3 : 2. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 426—29. 4/9. [21/8.*].) SPANGENBERG.

D. Organische Chemie.

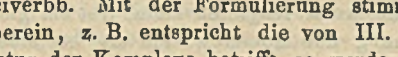
R. Weinland und Rudolf Stroh, *Über Bleiacetatokomplexe*. Bei der Einw. von Perchlorsäure, bezw. HNO_3 auf wss. Lsgg. von Bleiacetat gelangt man zu Verbb., die gleichzeitig Essigsäure und Perchlorsäure, bezw. HNO_3 enthalten und denen höchstwahrscheinlich Bleiacetatokationen zugrunde liegen. Darnach wurden folgende Salze erhalten:

I. $[Pb_2(CH_3CO\cdot O)_2](ClO_4)_2 + 1H_2O$. II. $[Pb_2(CH_3CO\cdot O)_3](ClO_4) + 2H_2O$.

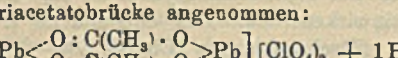
III. $[Pb_4(CH_3CO\cdot O)_5](ClO_4)_3 + 2H_2O$. IV. $[Pb_3(CH_3CO\cdot O)_4]^{ClO_4}_{(CH_3CO\cdot O)}$.

V. $[Pb_2(CH_3CO\cdot O)_4](NO_3)_2 + 1H_2O$. VI. $[Pb_2(CH_3CO\cdot O)_3]NO_3 + 1H_2O$

Die Salze sind alle krystallisiert. Aus wss. Lsg. erhält man nur III. unverändert zurück. Die Perchloratacetate explodieren bei starkem Erhitzen und durch Schlag heftig, ebenso alle anderen Perchlorsäure- und außerdem organische Säurereste enthaltenden Bleiverbb. Mit der Formulierung stimmt die elektrische Leitfähigkeit genügend überein, z. B. entspricht die von III. einem vierionigen Salz. Was die genaue Struktur der Komplexe betrifft, so werden in ihnen Brücken, wie in zahlreichen mehrkernigen Kobaltammoniakverbb., in Verb. I. z. B. eine Diacetato-, in II. und VI. eine Triacetatobrücke angenommen:



$$\left[Pb\begin{matrix}<O:C(CH_3)\cdot O\\ <O\cdot C(CH_3):O\end{matrix}>Pb\right][ClO_4]_2 + 1H_2O;$$



$$\left[Pb\begin{matrix}<O\cdot C(CH_3):O\\ <O\cdot C(CH_3):O\\ <O:C(CH_3)\cdot O\end{matrix}>Pb\right]ClO_4 + 2H_2O;\ NO_3 + 1H_2O.$$

Bleiacetatperchlorat (I.), bei 2-std. Erwärmen von mit W. angerührtem PbO ($^2/_{10}$ Mol.) mit 50%ig. $HClO_4$ ($^3/_{10}$ Mol.) und Eg. ($^3/_{10}$ Mol.) auf dem Wasserbade. Beim Eindunsten oder Eindampfen auf dem Wasserbade rhombische Platten. Aus wss. Lsg. nicht zurück erhältlich. Molekulare Leitfähigkeit $\mu = 219$ in $^1/_{100}$ molekular-n. Lsg. bei 14°, darnach ist das Acetatperchlorat etwa in 3 Ionen zers. Best. von Cl durch Schmelzen mit $NaNO_2$, Oxydation von überschüssigem $NaNO_2$ mit $KMnO_4$, Zugabe von verd. HNO_3 und eventuell etwas H_2O_2, am besten Titration der Cl-Ionen. Best. der Essigsäure durch Zusatz von überschüssiger $^1/_{10}$-n. H_2SO_4, Versetzen mit A. und Titration mit $^1/_{10}$-n. KOH. — *Bleiacetatperchlorat* (II.), aus äquimolekularen Mengen PbO in W., Eg. und 50%ig. $HClO_4$, auch im molekularen Verhältnis 3 : 4 : 2. Ferner aus Lsgg. von Bleiacetat und $HClO_4$ im molekularen Verhältnis 3 : 2, 5 : 3 und 2 : 1 (in letzterem Fall neben IV.). Nadeln. $\mu = 172$ in $^1/_{100}$ n.-molekularer Lsg. bei 14°. — *Bleiacetatperchlorat* (III.), aus Lsgg. der Komponenten PbO, Eg. und $HClO_4$ in berechneten Mengen, auch aus Lsgg. von Bleiacetat und $HClO_4$ im Verhältnis 1 : 1 beim Verdunsten. Nadeln oder sechsseitige Säulen. $\mu = 334{,}5$ in $^1/_{100}$ molekular-n. Lsg. bei 14°; das Salz ist danach in 4 Ionen zers. — *Bleiacetatperchlorat* (IV.), beim Lösen von $^2/_{50}$ Mol. Bleiacetat in wenig W., Zugabe von $^1/_{50}$ Mol. 50%ig. $HClO_4$ und $^1/_{10}$ Mol. Eg. u. Verdunsten.

Oder aus $^3/_{20}$ Mol. PbO in wenig W., Eg. und $^3/_{40}$ Mol. 50%ig. $HClO_4$. Prächtige rhomboederähnliche Krystalle, daneben häufig Salz (II.). Aus wss. Lsg. Nd. von Bleiacetat. μ = 195,8 in $^1/_{100}$ molekular-n. Lsg. bei 14°, darnach Zers. in 3 Ionen. — *Bleiacetatnitrat* (V.), aus $^3/_{50}$ Mol. Bleiacetat in W. und $^2/_{50}$ Mol. 62%ig. HNO_3 beim Verdampfen über H_2SO_4. Mkr. Nädelchen aus der sirupösen Mutterlauge, davon auf Ton befreit. — *Bleiacetatnitrat* (VI.), Darst. analog V. im Verhältnis Bleiacetat zu HNO_3 wie 2 : 1. Kleine Nadeln, fällt aus wss. Lsg. nicht wieder aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2219—25. 16/9. [1/5.] Würzburg, Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) Benary.

Egon Eichwald, *Die Einwirkung von Glimmentladungen auf freie Fettsäuren und ihre Glyceride.* (Verss. gemeinsam mit **Vogel**.) Bei der Einw. von *Glimmentladungen* auf reine *Ölsäure* in einer Atmosphäre von H_2, Luft oder N_2 entstanden erhebliche Mengen *Stearinsäure*. Die Rk. ist durch die Ionenstoßtheorie von Nernst zu erklären. Der von einem Molekül abgeschleuderte H tritt an ein zweites Molekül unter B. von Stearinsäure, während der stärker ungesättigte Rest mit einem weiteren Molekül hochmolekulare Polymerisationsprodd., „*Voltol*ölsäuren", bildet. Die Mol.-Geww. dieser Prodd. schwanken zwischen 1200 und 4000; durch A. läßt sich ein Öl mit dem Mol.-Gew. 6000 abscheiden. Als letzte Stufe bilden sich gallertartige, in allen Lösungsmm. unl. Prodd. Die Jodzahl fällt anfangs stark, während die Erhöhung des Mol.-Gew. erst später eintritt. — Auf *Glycerin* sind die Glimmentladungen ohne Einw. *Triolein* verhält sich wie freie Ölsäure. Bei einem Triolein können die Ölsäuremoleküle inner- und intermolekular reagieren. Bei innermolekularer Rk. tritt keine Vergrößerung des Mol.-Gew. ein, wohl aber bei intermolekularer. Bei dem *Dibutyro-α-monolein*, das nur eine Ölsäuregruppe enthält und das daher nur intermolekular reagieren kann, trat bei gleichem Abfall der Jodzahl eine stärkere Erhöhung des Mol.-Gew. ein als bei einem Gemisch von *Tributyrin* und *Triolein* von gleichem Gehalt an Ölsäure. Das Dibutyro-α-monolein stellte Vf. dar, indem er auf α-Monochlorhydrin im H_2-Strom Natriumoleat nach dem Verf. von Grün einwirken ließ. Das entstandene α-Monolein wurde mit Butycylchlorid behandelt. (Ztschr. f. angew. Ch. **35**. 505—6. 15/9. [9/6.*] Hamburg, Ölwerke Stern-Sonneborn, wissenschaftl. Lab.) Jung.

H. P. Kaufmann, *Versuche aus dem Gebiet der Keto-Enoltautomerie.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei Unters. der isomeren *Diacetbernsteinsäureester* nach der colorimetrischen Methode (vgl. Knorr und Kaufmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 232; C. **1922**. I. 539) ergab sich, daß nur der α-Ester (Dienol, F. 45°) u. der α_2,β-Ester (Halbenol, F. 20°) eine Rk. mit $FeCl_3$ zeigen, nicht dagegen der α_1,β-Ester (das fl. Halbenol), wenn völlig rein. Die frühere Braunfärbung beruhte auf geringen Beimengungen von $\alpha_2\,\beta$-Ester. Demnach geben nicht alle Enole eine $FeCl_3$-Rk., vielmehr kann sie bei bestimmter Konfiguration ausbleiben. Bei dem Verf. der Brom-titration nach K. H. Meyer reagieren beim Diacetbernsteinsäureester die Enole, α-Ester und α_2,β-Ester nicht mit Br, sondern nur das am schwächsten saure Enol, der α_1,β-Ester. Demnach addieren nicht alle Enole Br, bestimmte Konfigurationsverhältnisse bedingen Ausnahmen. Die Ursache für die erheblichen Unterschiede bei der Titration nach der direkten und indirekten Methode (vgl. auch v. Auwers und Jacobson, Liebigs Ann. **426**. 161; C. **1922**. I. 635) liegt in der Verwendung wss. KJ-Lsg. Ggw. von W. veranlaßt sekundäre Rkk., die eine völlige Ausscheidung von J verhindern. Die B. von *Diacetylfumarsäurediäthylester* (nebensteh. Formel) (eventuelle Zwischenstufe Diacetyläpfelsäureester) ließ sich nachweisen, während bei Abwesenheit von W. die Rk. n. (nach K. H. Meyer) verläuft. Die Best. des abgespaltenen HBr bei Ggw. verschiedener Mengen W. war möglich u. durch Oxydation ($KJ + KJO_3$) korrigierbar. Völlige Übereinstimmung der Werte

$$\begin{array}{l} CH_3CO\cdot C\cdot COOC_2H_5 \\ CH_3CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot COOC_2H_5 \end{array}$$

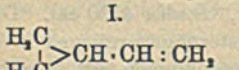
bei der direkten und indirekten Titration war mittels alkoh. NaJ-Lsg. (10%) erzielbar. Diese Abänderung des indirekten Verf. bewährt sich auch in anderen Fällen, z. B. beim *γ-Methylacetylaceton*. So ließ sich das Verf. auch zur Best. der Mengen des α_1,β-Esters verwenden. Da dieser keine $FeCl_3$-Rk. zeigt, ferner das Dienol im alkoh. Gleichgewicht nicht vorhanden ist, so läßt die Kombination der Bromtitration und der colorimetrischen Methode eine exakte Best. von α_1,β-, α_2,β- und $\beta+\gamma$-Ester im alkoh. Gleichgewicht zu. Die Unters. zeigte, daß bei Umlagerung aller Isomeren der α_1,β-Ester als Zwischenglied auftritt. Die Zus. des Gleichgewichtes aus gewogenen Mengen der Isomeren ergab die Richtigkeit der gefundenen Werte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2255—57. 16/9. [9/5.] Jena, I. Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

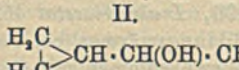
Edmund O. von Lippmann, *Bericht (Nr. 77) über die wichtigsten, während des 1. Halbjahrs 1922 verschienenen Arbeiten aus dem Gebiete der reinen Zuckerchemie.* (Vgl. Dtsch. Zuckerind. **47**. 565; C. **1922**. III. 428.) Im vorliegenden Teile werden Arbeiten über *Monosaccharide* besprochen. (Dtsch. Zuckerind. **47**. 577—79. 18/8. 597. 25/8.) RÜHLE.

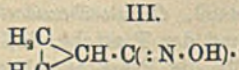
P. Karrer, *Polysaccharide* (XVI. Mitteilung.) (Experimentell mitbearbeitet von **W. Fioroni**.) (XV. vgl. KARRER und SMIRNOFF, Helv. chim. Acta **5**. 187; C. **1922**. III. 601.) Die schon früher (vgl. KARRER, NÄGELI, HURWITZ und WÄLTI, Helv. chim. Acta **4**. 678; C. **1922**. I. 320) mitgeteilten Verbrennungswärmen verschiedener *Kohlenhydrate* konnten neuerdings mit 1—2‰ Genauigkeit festgestellt werden. Es ergab sich für 1 g Trockensubstanz: *Diamylose* 4285, *α-Tetramylose* 4196, *α-Octamylose* 4620, *β-Hexamylose* 4166, *Lävoglucosan* 4181, „*Triamylose*" 4165,2 cal., ferner wasserfreie *Cellobiose* 3944, *Rohrzucker* 3945, *Milchzucker* 3953, *Maltose* 3949, *Octaacetylmaltose* 4468, *Octaacetylcellobiose* 4471, *Stachyose* + $2^1/_2$ H_2O 3808, *Stärkehexaacetat* 4499, *Cellulosehexaacetat* 4496, *Inulintriacetat* 4522, *Inulin* 4190 cal. Die auf Grund der Tatsache, daß die Bildungswärmen bei Veresterungsvorgängen klein sind, für die Ester berechneten Werte stimmen mit den gefundenen gut überein. Gleichzeitig ergibt sich hieraus, daß bei der Acetylierung von Cellulose, Stärke und Inulin am Polymerisationsgrad nichts Wesentliches geändert wird. Bemerkenswert ist auch die Übereinstimmung des früher für ein Tetrasaccharid berechneten Wertes mit der Verbrennungswärme der Stachyose. Die Gleichheit der Verbrennungswärmen von Triamylose und Hexamylose ist ein weiterer Beweis für die früher festgestellte Identität dieser Verbb. (vgl. KARRER und BÜRKLIN, Helv. chim. Acta **5**. 181; C. **1922**. III. 601). Die von PRINGSHEIM (vgl. PRINGSHEIM und ARONOWSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 1414; C. **1922**. III. 758. PRINGSHEIM und PERSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 1425; C. **1922**. III. 759. PRINGSHEIM und DERNIKOS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 1433; C. **1922**. III. 760) gegen dieses Resultat erhobenen Einwände werden als unhaltbar erwiesen. Die Charakterisierung der Acetobrommaltose durch Heptaacetylmaltose ist absolut zuverlässig. Woher der NaOH-Gehalt von PRINGSHEIMs *Triamylosenatriumhydroxyd* und *Inulinnatriumhydroxyd* stammt, wenn mit absol. A. und $NaOC_2H_5$ gearbeitet wird, ist unverständlich. In der Inulinverb. konnte Vf. $NaOC_2H_5$ nachweisen. Die von PRINGSHEIM gefundene Differenz in den Löslichkeiten der Triamylose und Hexamylose beruht auf einer unzulässigen Methodik. Ob die B. geringer Mengen reduzierenden Zuckers aus α-Tetramylose und Diamylose durch Pankreasdiastase auf anhaftende Stärkedextrine zurückzuführen ist, muß noch geprüft werden. α-Tetramylose wird nach LÖFFLER vom Organismus in Zucker verwandelt, während das enzymfeste *Lävoglucosan* nach ASHER vom Organismus der Ratte auch nicht spurenweise verbrannt wird; demnach scheinen zwischen α-Tetramylose und Enzymen Wechselwrkgg. zu bestehen. Die PRINGSHEIMsche Kritik der diastatischen Spaltung von Tetramylose enthält ferner

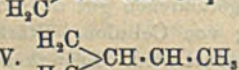
einen Rechenfehler. Vf. betont nochmals, daß acylierte Anhydrozucker sich zur Best. von Mol.-Gew. nicht eignen. Die von Pringsheim dazu verwandten *Benzoylamylosen* müssen größtenteils aus Benzoesäureanhydrid und Benzoesäure bestanden haben. Die „*Trifructose*" Pringsheims besitzt nicht ein einziges Merkmal chemischer Individualität. — Bei 110° im Vakuum getrocknete *Cellobiose* enthält ca. $^1/_2$ Mol. (2,2%) H_2O, nicht $^1/_4$ Mol., wie in der Literatur angegeben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2854—63. 16/9. [13/7.] Zürich, Univ.) Richter.

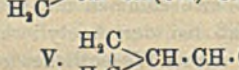
N. J. Demjanow und **Marie Dojarenko**, *Über Vinylcyclopropan, einige Derivate des Methylcyclopropylcarbinols und die Isomerisation des Cyclopropanringes.* Die Darst. des Vinylcyclopropans gelang nach der Methode des Hofmannschen Abbaus. — *Acetylcyclopropanoxim* (III.) wurde in salzsaures [*α-Cyclopropyläthyl*]-*amin* (IV.) verwandelt, das, in CH_3OH mit Jodmethyl und KOH nach Bence behandelt, *Trimethyl-*[*α-cyclopropyläthyl*]-*ammoniumjodid* (V.) in 94%ig. Ausbeute liefert. Fast farblose Prismen aus h. A. Durch Dest. der mit Ag_2O gewonnenen Ammoniumbase wurde *Vinylcyclopropan* (I.) in 67,5%ig. Ausbeute erhalten. Farblose, bewegliche Fl. von ziemlich durchdringendem, lauchartigem Geruch. $Kp._{755}$ 40—40,2°; $D.^0_4$ 0,741; $D.^{10}_4$ 0,731; $D.^{15}_4$ 0,726; n_D^{10} = 1,4205; n_D^{15} = 1,4172. — Als Nebenprod. entsteht beim Hofmannschen Abbau *Dimethyl-*[*α-cyclopropyläthyl*]-*amin* (VI.). Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 187—188° nach vorangegangener Veränderung. Au-Salz, $C_7H_{16}NAuCl_4$, rechteckige Blättchen aus h. W., swl. in h. W. — Bei der Einw. von Brom auf Vinylcyclopropan unter starker Kühlung entsteht *Vinylcyclopropandibromid*, $C_5H_8Br_2$. $Kp._{21-22}$ 86—88°; $D.^0_4$ 1,842; $D.^{10}_4$ 1,825; $D.^{15}_4$ 1,818; n_D^{10} = 1,54447. Die weitere Einw. von Br verläuft äußerst langsam und dürfte zu *α.β.γ,ε*-Tetrabrom-n-pentan führen. Die Oxydation des Vinylcyclopropans mit 2%ig. $KMnO_4$-Lsg. bei 0—5° lieferte neben flüchtigen, durch Zufall verloren gegangenen Prodd. *Cyclopropylglykol* (VII.), Ameisensäure und

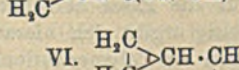
I. 

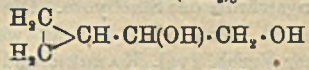
II. 

III. 

IV. 

V. 

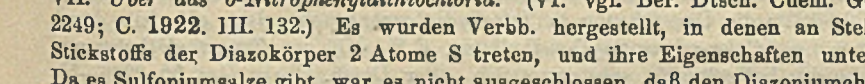
VI. 

VII. 

Cyclopropancarbonsäure. — *Cyclopropylglykol*, $C_5H_{10}O_2$. $Kp._{750}$ 213—215°; $D.^0_4$ 1,0823; $D.^{20}_4$ 1,0677; n_D^{20} = 1,4637. — Bei der Einw. von J und P auf *Methylcyclopropylcarbinol* (II.) entsteht unter Ringsprengung das Jodid C_5H_9J = CH_2 : $CH \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3$ oder (weniger wahrscheinlich) $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CHJ \cdot CH_3$ in 80%ig. Ausbeute. Farblose Fl. von allylartigem Geruch. $Kp._{19-20}$ 57,5—58,5°; $Kp._{26}$ 69 bis 70°; $D.^0_4$ 1,597; $D.^{15}_4$ 1,575; $D.^{20}_4$ 1,5675; n_D^{15} = 1,5244; n_D^{20} = 1,5221. Durch Einw. von bei 0° gesätt. HJ auf den Alkohol unter Kühlung dargestelltes Jodid zeigte $Kp._{35}$ 68°; $D.^0_0$ 1,6083; $D.^{15}_0$ 1,587; $D.^{20}_4$ 1,579; Mol.-Refr. 37,34. $KMnO_4$ entfärbt beide Jodide momentan. — Durch Erwärmen des Jodids mit alkoh. KOH auf 60—70° und dann auf 90—95° ($2^1/_2$—3 Stdn.) wurde in 70%ig. Ausbeute *Piperylen*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2$, erhalten. $Kp._{748}$ 41,8—42,2°; $D.^0_4$ 0,697; $D.^{10}_4$ 0,688; $D.^{15}_4$ 0,6827; n_D^{10} = 1,4366; n_D^{15} = 1,43398. Mit Br entsteht *α,β,γ,δ-Tetrabrom-n-pentan*, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, F. 116°. — *Essigsäureester des Methylcyclopropylcarbinols*, $C_7H_{12}O_2$. Aus dem Carbinol und Essigsäureanhydrid, zuletzt bei 190°. $Kp._{747}$ 138—139°; $D.^0_4$ 0,949; $D.^{10}_4$ 0,939; $D.^{15}_4$ 0,931; n_D^{10} = 1,4200; n_D^{15} = 1,4182. KW-stoff entstand nicht einmal als Nebenprod. — Bemerkenswert ist die Leichtigkeit der Isomerisation des Methylcyclopropylcarbinols

durch HJ im Gegensatz zur Beständigkeit des Cyclopropylcarbinols gegen HBr bei niedriger Temp. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2718—27. 16/9. [1/3.].) Richter.

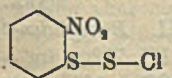
N. J. Demjanow und **Marie Dojarenko**, *Methylencyclobutan und Dimethyl-[cyclobutylmethyl]-amin.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2718; vorst. Ref.) Bei der thermischen Zers. des [Cyclobutylmethyl]-aminnitrits, bei der Einw. von Oxalsäure auf Cyclobutylcarbinol sowie durch Zers. des dem Alkohol entsprechenden Jodids mit KOH hatte Demjanow (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 837; C. **1910**. II. 1749) nur *Cyclopenten* erhalten. Dieses entsteht auch bei der Dest. des [Cyclobutylmethyl]-aminphosphats. Dagegen erhält man beim Hofmannschen Abbau von Trimethyl-[cyclobutylmethyl]-ammoniumhydroxyd (II.) neben viel Dimethyl-[cyclobutylmethyl]-amin (III.) Methylencyclobutan (I.), das „Vinyltrimethylen" von Gustavson. Durch Red. von Cyclobutancarbonsäurenitril dargestelltes [Cyclobutylmethyl]-amin lieferte nach Bence in 93%ig. Ausbeute *Trimethyl-[cyclobutylmethyl]-ammoniumjodid*, dessen Base in wss. Lsg. durch Erhitzen zers. wurde. — *Methylencyclobutan* (I.). Fl. von starkem, etwas allylartigem Geruch. Kp.$_{32}$ 40,6—41,6°;



I. II. III.

D.$^0_4$ 0,7585; D.$^{10}_4$ 0,7487; D.$^{15}_4$ 0,7425; n_D^{10} = 1,42626; n_D^{15} = 1,42353. Mit Br entsteht ein fl. Bromid. $KMnO_4$-Lsg. wird sofort entfärbt. Die Identität mit dem KW-stoff von Gustavson ergibt sich aus dem Vergleich der beiden *Nitrosite* $C_8H_8O_3N_2$, die durch nitrose Gase in Ä. entstehen. Rhombische Blättchen aus Essigester, F. 140° unter Blaufärbung. — *Dimethyl-[cyclobutylmethyl]-amin* (III.). Kp.$_{740}$ 125,4—126°; D.$^0_4$ 0,8143; D.$^{10}_4$ 0,8056; D.$^{15}_4$ 0,8019; n_D^{10} = 1,4356; n_D^{15} = 1,43408. Salzsaures Salz. Prismen, ll. in W. und A. Chloroplatinat, strahlig gruppierte, in h. W. zll. Prismen. Aurat, $C_7H_{16}NCl_4Au$, in k. W. wl., gelbe Krystalle. Pikrat, Prismen aus h. A., F. 130° unscharf. — *Jodmethylat*, gelbliche Krystalle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2727—30. 16/9. [1/3.].) Richter.

Hans Lecher und **Kurt Simon**, *Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels. VII. Über das o-Nitrophenyldithiochlorid.* (VI. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 2249; C. **1922**. III. 132.) Es wurden Verbb. hergestellt, in denen an Stelle des Stickstoffs der Diazokörper 2 Atome S treten, und ihre Eigenschaften untersucht. Da es Sulfoniumsalze gibt, war es nicht ausgeschlossen, daß den Diazoniumchloriden heteropolare „Dithioniumchloride" entsprechen. Untersucht wurde das *o-Nitrophenyldithiochlorid* (s. nebenst. Formel). Es ist kein Salz, da seine Lsg. den Strom nicht leitet, und verhält sich auch sonst wesentlich anders als ein Diazoniumsalz. Die S—S-Bindung wird durch Lauge gespalten, wodurch Mercaptid und Sulfoxylat entsteht. Durch W. wird nur das Cl abhydrolysiert nach der Gleichung:



$$2O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot Cl + H_2O \longrightarrow (O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot O\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2) + 2HCl.$$

Auf Grund dieser Umsetzungen wird die Auffassung gewonnen, daß man das Aryldithiochlorid als SCl_2 auffassen kann, in dem ein Cl durch einen Mercaptanrest ersetzt ist; der S ist also elektropositiver Molekülbestandteil. Mit Dimethylanilin kuppelt das Aryldithiochlorid zu einem gemischten Disulfid. — *o-Nitrophenylmercaptan*, $C_6H_5NO_2S$, wurde nach einem Verf. von Claass gewonnen; gelbe Krystalle, F. 57—58°; in Ä. mit gelber, in NH_3 mit roter Farbe l. — *[(Dimethylamino)-4-phenyl]-[nitro-2'-phenyl]-disulfid*, $C_{14}H_{14}O_2N_2S_2$, durch Kuppeln in äth. Lsg., orangefarbige Tafeln, F. 115,5—117°. — *o,o'-Dinitrodiphenyltrisulfid*, $C_{12}H_8O_4N_2S_3$, durch Einw. von o-Nitrophenyldithiochlorid auf o-Nitrothiophenol in Ä. Gelbe Nadeln, F. 174,5—176°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2423—32. 16/9. [13/5.] München, Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Mark.

P. Alexandre und **J. Martinet**, *Das Vanillin.* Allgemeine Darlegungen über V., Konst., Eigenschaften und Darst. unter Angabe des größten Teils der einschlägigen Literatur und der Patente. Auch die analyt. Best., Farbenrkk., Anwendung des Vanillins als Reagens etc., sowie die homologen Aldehyde werden behandelt. (Chimie et Industrie **7**. 1043—56. Juni.) HESSE.

Heinrich Wieland und **Ludwig Bettag**, *Zur Kenntnis der Friedel-Craftsschen Reaktion.* Die im folgenden beschriebenen Verss. verfolgten den Zweck, den Reaktionsmechanismus der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. zu klären und führen zu dem Ergebnis, daß man eine primäre Anlagerung des Halogenderiv. an eine Doppelbindung des Bzl. unter dem Einfluß des $AlCl_3$ anzunehmen hat. Es lassen sich nämlich Additionen von Acetylchlorid an verschiedene aliphatische Doppelbindungen mit Hilfe von $HCCl_3$ tatsächlich durchführen und die entstehenden Prodd. isolieren. Aus *Cyclohexen* und *Trimethyläthylen* wurden mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid bei Ggw. von $AlCl_3$ β-Chlorketone erhalten, welche über ihre Semicarbazone in reinen Zustand gebracht werden können. Auch der weitere Verlauf der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. läßt sich mit Hilfe dieser Verbb. genau studieren. Setzt man sie nämlich bei steigender Temp. in CS_2 der Einw. von $AlCl_3$ aus, so entsteht unter B. von HCl das ungesättigte Keton. Die bei aromatischen Doppelbindungen auf einmal verlaufende Anlagerung und HCl-Abspaltung läßt sich also hier getrennt durchführen. Die katalytische Wrkg. des $AlCl_3$ wird auf Komplexbildung mit dem Säurechlorid zurückgeführt. Eine ähnliche Klarstellung der Kohlenwasserstoffsynthese nach FRIEDEL-CRAFTS gelang nicht. — [*Chlor-2-cyclohexyl-1*]-*methylketon*, $C_8H_{13}OCl$, durch Addition von Acetylchlorid an *Cyclohexen* in CS_2 bei —18° in Anwesenheit von $AlCl_3$. HCl-Entw. läßt sich dabei fast völlig vermeiden. Das neben dem Chlorketon entstehende *Tetrahydroacetophenon* wurde durch Oxydation mit Permanganat entfernt. Reindarst. über das Semicarbazon F. 163° (Zers.). Das Keton selbst ist ein hellgelbes Öl; $Kp._1$ 60—63°. Die Überführung in *Tetrahydroacetophenon* gelingt in einer gekühlten Lsg. in CS_2 bei Ggw. von $AlCl_3$ nach Entfernen der Kältemischung. — [*Chlor-2-cyclohexyl-1*]-*phenylketon*, $C_{14}H_{15}OCl$, in derselben Weise bei Anwendung von Benzoylchlorid; hellgelbes Öl, $Kp._1$ 120—122°; die Überführung in *Tetrahydrobenzophenon* gelang ebenfalls durch Erwärmen. — [*Chlor-sek.-isoamyl*]-*methylketon*, $C_7H_{13}OCl$, aus *Trimethyläthylen* und Acetylchlorid; hellgelbe Fl., sehr zersetzlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2246—55. 16/9. [6/5.] Freiburg, Univ.) MARK.

John Read und **Henry George Smith**, *Piperiton.* Teil II. *Benzyliden-d,l-piperiton.* (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London **119**. 779; C. **1921**. III. 732) Im Anschluß an die Arbeit von WALLACH (LIEBIGS Ann. **305**. 274; C. **99**. I. 1079) hatten Vff. die Kondensation von Carvon mit Benzaldehyd zu untersuchen begonnen, diese Unterss. aber auf das Erscheinen der Arbeit von ARNO MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 1471; C. **1921**. III. 1011) hin aufgegeben. Sie merken an, daß die von MÜLLER (S. 1480, l. c.) durch Einw. von Phenyl-*i*-cyanat auf Benzylidendihydrocarveol und auf reduziertes α- u. β-Benzylidencarvon erhaltene Substanz vom F. 233—234° vielleicht kein Phenylurethan, sondern Carbanilid (vgl. den hohen F.) war, was den Beweis der Identität der reduzierten α- u. β-Benzylidencarvone mit Benzylidendihydrocarveol als nicht gesichert erscheinen läßt.

Benzyliden-d,l-piperiton kann in 2 Formen erhalten werden. Die α-Form hat prismatischen Habitus, gehört zum monoklinen System a : b : c = 0,9321 : 1 : 0,3899 und zers. sich bei langem Liegen unter Auftreten von Benzaldehydgeruch. F. 59 bis 60°. Sie ist die weniger l. und stabilere Form bei gewöhnlicher Temp.; geschmolzenes Benzyliden-d,l-piperiton erstarrt immer zu der sanduhrförmigen Struktur der α-Form. Die β-Form hat tafelförmigen Habitus, gehört zum rhombischen System a : b : c = 0,4841 : 1 : 0,9334, zers. sich bei langem Liegen. F. 63—64° mit

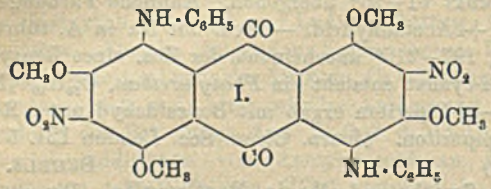
vorhergehendem Sintern bei 61°. Durch entsprechendes Impfen kann aus der Lsg. die eine oder die andere Form homogen erhalten werden. Es liegt also hier enantiomorpher Dimorphismus vor. — Benzyliden-d,l-piperiton addiert HBr unter B. ziegelroter Krystalle, die beim Verreiben mit Bzl. in die gelbe Molekularverb. $C_{17}H_{20}O$ + HBr vom F. und Sublimationspunkt 91—95° übergehen. Ähnliche Färbungen ergibt die Einw. von konz. H_2SO_4 + Acetanhydrid. — Red. mit Na in A. führte zu einem schwachgelben Öl, Kp.$_{18}$ 197—210° anscheinend der Zus. eines Benzylmenthenols, $C_{17}H_{24}O$. — Mit Phenyl-*i*-cyanat entsteht ein *Phenylurethan*, $C_{24}H_{29}O_2N$, aus h. Bzl. Nadeln, F. 140—141°. — l-Piperiton ergab mit Benzaldehyd unter Racemisierung das α-Benzyliden-d,l-piperiton. (Journ. Chem. Soc. London **121**. 574 bis 582. April. [21/1.] Sidney, Univ.) Behrle.

John Read, Henry George Smith und **Marie Bentivoglio**, *Piperiton.* Teil III. *Die Oxime des d,l-Piperitons.* (II. vgl. vorst. Ref.) Als beste Darstellungsmethode der Oxime, die die störende Nebenreaktion der B. des Hydroxylaminooxims ausschaltet, erwies sich folgende Arbeitsweise: 50 g d,l-Piperiton wurden vermischt mit 25 g HCl, NH_2OH in 50 ccm W. Durch Zugabe von CH_3OH wird eine homogene Fl. gebildet, 60 g Na-Acetatkrystalle zugefügt u. 5—6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Stehen über Nacht wird der CH_3OH großenteils verjagt, mit Soda neutralisiert und mit Ä. gewaschen. Der Rückstand ergab 14,5 g reinen α-Oxims, F. 118—119°. Aus dem übrigen Gemisch des α- und β-Oxims konnten beide Oxime im Verhältnis 77 : 23 mit einer Ausbeute von 80% herausgearbeitet werden. Das β-Oxim vom F. 88—89° ist das labile Isomere der beiden Formen, die wohl im Verhältnis der syn- und trans-Isomerie stehen. — *d,l-Piperiton-α-oxim*, $C_{10}H_{17}ON$. Aus h. A., F. 118—119°. Der früher gegebene F. 110—111° rührt von schlechter Reinigung infolge Benutzung ätherhaltigen PAe. her. Die Krystalle sind triklin a : b : c = 0,7145 : 1 : 0,5247. Ist mit Wasserstoff flüchtig, unl. in W. u. verd. NaOH, ll. in verd. Säuren. Ein Vergleich mit dem Piperitonoxim von Simonsen (Journ. Chem. Soc. London **119**. 1644; C. **1922**. I. 578) ergab Identität der beiden Prodd. — *d,l-Piperiton-β-oxim*, $C_{10}H_{17}ON$. Aus PAe., F. 88 bis 89°. Ll. in den organischen Lösungsmm. Die Krystalle sind monoklin holoedrisch a : b : c = 0,6670 : 1 : 0,6794. — *d,l-Piperiton-α-oximhydrochlorid*, $C_{10}H_{18}$: NOH, HCl. F. 157° unter Zers. Holoedrisch rhombisch a : b : c = 0,9088 : 1 : 1,5356. Einw. von HCl auf das β-Oxim ergab vorwiegend das Hydrochlorid des α-Oxims, es gelang aber nicht, die beiden Oxime direkt ineinander überzuführen. — *p-Nitrobenzoyl-d,l-piperiton-α-oxim*, $C_{17}H_{20}O_4N_2$. F. 126—127°. Die Lsg. in Bzl. wird durch HCl zers. — *m-Nitrobenzoylderiv.*, F. 104—105°. Das *Benzoylderiv.* krystallisierte nicht. Das β-Oxim gab dieselben Prodd. in geringerer Ausbeute. — *Dibrom-d,l-piperitonoxim.* F. schwankt von 133—140°, bei vielfachem Umkrystallisieren 141° unter Zers. (vgl. Simonsen, l. c.). Holoedrisch monoklin a : b : c = 0,6169 : 1 : 0,9614. Entsteht schneller aus dem β- als aus dem α-Oxim, ist daher wohl ein Deriv. des β-Oxims. Unl. in HCl, gibt mit h. verd. NaOH ein braunes Öl u. mit HCl in Bzl. anscheinend ein instabiles Hydrochlorid. (Journ. Chem. Soc. London **121**. 582—93. April. [18/2.] Sidney, Univ.] Behrle.

H. Wales, *Naphthalinsulfosäuren, Löslichkeit einiger Aminsalze von Naphthalinsulfosäuren.* Die Löslichkeit in 0,01-n. HCl bei verschiedenen Tempp. wurde bestimmt. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. **27**. 132—34. Sept.) Süvern.

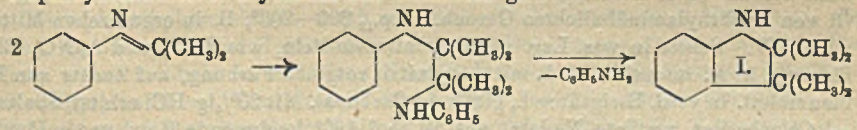
Gustav Heller und **Paul Lindner**, *Über Tetranitroanthrachryson.* (Vgl. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, D.R.P. 73605; C. **94**. I. 1136.) Bei der Darst. aus Anthrachryson mittels Nitriersäure erfolgte der Eintritt von 4 Nitrogruppen stets gleichzeitig. Gegen sd. Alkali ist die Tetranitroverb. beständig, sd. NH_3 bewirkt komplizierte Rkk. Die Red. verlief nicht glatt, bei völliger Überführung der Nitro- in Aminogruppen beginnt gleichzeitig Ersatz einer NH_2-Gruppe

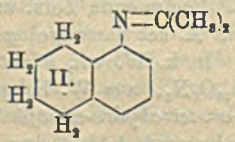
gegen H bei komplizierter Rk. Einw. von aromatischen Basen in sodaalkal. Lsg. auf die Tetranitroverb. bewirkt B. dunkler Farbstoffe. Zwecks Ausschaltung freier OH-Gruppen wurde der Anthrachrysontetramethyläther in das Tetranitroderiv. übergeführt. Dieses ergab bei Rk. mit Anilin Ersatz von 2 Nitrogruppen gegen Anilinreste, vermutlich in α-Stellung unter B. der Verb. I. Der Austausch der Nitrogruppen erfolgt so leicht wie der des Halogens im Pikrylchlorid und ähnlichen Verbb. — *Tetranitroanthrachryson*, — aus Essigester + PAe. Blättchen, färbt sich von 200° ab braun, verpufft gegen 285°. Gelb und ll. in W., Eg. u. A., sonst meist wl., in Na_2CO_3 rubinrot unter CO_2-Entw. Überschüssiges Alkali fällt ein ziegelrotes Salz, wird beim Kochen auch in A. nicht verändert, mit überschüssigem NH_3 gleichfalls wl. Salz. Wolle wird in Essigsäure lebhaft orange, chromgebeizte Wolle in neutralem Bade kräftig rotbraun angefärbt. Ungebeizte Baumwolle wird nicht verändert, chromgebeizte lebhaft braun gefärbt, schwächer einige seltene Erden. Beim Kochen mit wss. NH_3 nach 12 Stdn. dunkelviolette Lsg. Beim Abkühlen Nd. eines körnigen Prod., in NH_3 blau l. Beim Ansäuern dunkelgrüner Nd., färbt sich an der Luft schmutzig violett. Aus Tetranitroanthrachinon in verd. sodaalkal. Lsg. mit Anilin oder p-Toluidin auf dem Wasserbade tiefviolette Lsg. Prodd. nicht krystallisiert, färben Wolle in schwärzlichen Tönen. — *Triaminoanthrachryson* (?), $C_{14}H_{11}O_6N_3$, bei Red. mit $SnCl_2$ + HCl. Nd. mit NaOH + Na_2CO_3-Lsg. erwärmt, dann h. angesäuert. Trocken schwarz mit Stich ins Violette, kaum l. Mit Eg., A., Anilin schwach violette Färbung. In konz. H_2SO_4 dunkelgrün, in NH_3 und Alkali blauviolett l. Zers. über 295° ohne F. — *Na-Salz eines Triaminoanthrachrysons*, $C_{14}H_7O_6N_3Na_4$, beim Erwärmen von Tetranitroanthrachryson mit NaOH u. Natriumhydrosulfit. Dunkelviolette, kantharidenglänzende Nädelchen, in W. wl., in Alkali violett bis blau l., in konz. H_2SO_4 grün, in der Durchsicht rot, es ist nicht das Salz der vorigen Verb. — Bei Red. mit Schwefelnatrium und Alkali amorphes, schwarzes, S-freies Na-Salz, in konz. H_2SO_4 braun l. — *Anthrachrysontetramethyläther*, $C_{18}H_{16}O_6$, aus Anthrachryson mit NaOH und $(CH_3)_2SO_4$. Aus Eg. feine, gelbe Nadeln, F. 238°, sublimierbar. In konz. H_2SO_4 violettrot l., Alkalien färben rotbraun, keine Lsg. Beim Kochen mit alkoh. Kali spurenweise mit roter Farbe l. — *Tetranitroanthrachrysontetramethyläther*, $C_{18}H_{12}O_{14}N_4$, aus dem Äther mit konz. H_2SO_4 + HNO_3 beim Zutropfen, dann Erwärmen auf 50°. Feine, gelbe Nadeln, aus Eg., färben sich von 220° an braun und schm. bei 258° unter lebhafter Gasentw. und Schwarzfärbung; wl. in h. A., etwas leichter in Toluol und Essigester. Beständig gegen alkoh. Kali. Wl. in konz. H_2SO_4 orangefarben. Färbt chromgebeizte Wolle kräftig rotbraun, dunkler als Tetranitroanthrachinon. Sonst besitzen Verbb. mit o Nitroalkoxygruppen kein tieferes Färbevermögen wie die nicht alkylierten. Hier beruht die Färbung auf B. eines Farbstoffs in geringer Menge beim Erhitzen mit W. — *Dianilinodinitrotetramethoxyanthrachinon*, $C_{30}H_{24}O_{10}N_4$ (I.), beim Erhitzen des Methyläthers mit Anilin, Na_2CO_3 und W. im Wasserbade 6—8 Stdn. Prod. mit konz. HCl verrührt, aus Eg. in Ggw. von konz. HCl mit W. gefällt. Dunkelblaue Nadeln, aus Toluol, zers. sich oberhalb 300° allmählich ohne F.; ll. in Aceton, Eg., Chlf. und A. Färbt verd. NaOH dunkelviolett, NH_3 dunkelblau, konz H_2SO_4 dunkelgrün; zieht auf Wolle schwarzblau. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2674—79. 16/9. [14/7.] Leipzig, Lab. f. angew. Chem. u. Pharm. d. Univ.) Ben.

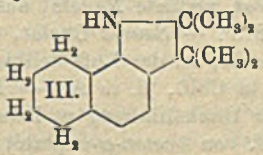


E. Knövenagel †, *Zur Kenntnis der Ketonanile.* IV. Mitteilung. *Über Reduktionsprodukte von Ketonanilen.* (Bearbeitet von Emil Krauch, veröffentlicht von

H. Bähr.) (III. Mitt. vgl. KNÖVENAGEL, GOOS u. BÄHR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 1929; C. **1922**. III. 619.) Die Red. von Acetonanil mit Na und A. führt zum 2,2,3,3-Tetramethylindolin (I.) gemäß dem Schema a). Das Vorliegen des isomeren Py-Tetrahydro-2,2,4- (oder -2,4,4-) trimethylchinolins, dessen B. in Betracht zu ziehen war, ist deshalb nicht anzunehmen, weil HCl kein CH_4 abspaltet (bei 240—280°), ferner Oxydation mit Mercuriacetat keine Dehydrierung des N-Kerns, wie bei anderen Py-Tetrahydrochinolinen (KANN und TAFEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 826; C. **94**. I. 905; CIAMICIAN u. PICCININI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2466; C. **97**. I. 93) bewirkt und die Verb. stark basisches Verh. im Gegensatz zu diesen zeigt. Endlich spaltet Red. mit HJ und P den Pyrrolkern zu einem primären Amin auf, während Py-Tetrahydrochinoline bei der Rk. kein primäres Amin liefern (BAMBERGER und LENGFELD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 1138; C. **90**. I. 1027). Die Red. von Aceton-p-tolil verläuft analog. Die von Aceton-α-naphthil ließ sich stufenweise über II. zum Indolin (III.) leiten, das stärker basisch als die gewöhnlichen Indoline ist, indem das Pikrat von h. W. nicht hydrolysiert wird. Acetonanil ist am Licht viel weniger farbbeständig als seine hydrierten Derivv. Es war nach 24 Stdn. tief dunkelbraun, II. erst nach 4 Tagen schwach braun, III. zeigte, wie die analogen Indoline erst nach längerer Zeit spurenweise Verfärbung. III. riecht, wie alle Indoline, piperidinähnlich, aber besonders deutlich. Pikrate u. saure Oxalate der Naphthylaminderivv. krystallisieren besonders gut.

a) 





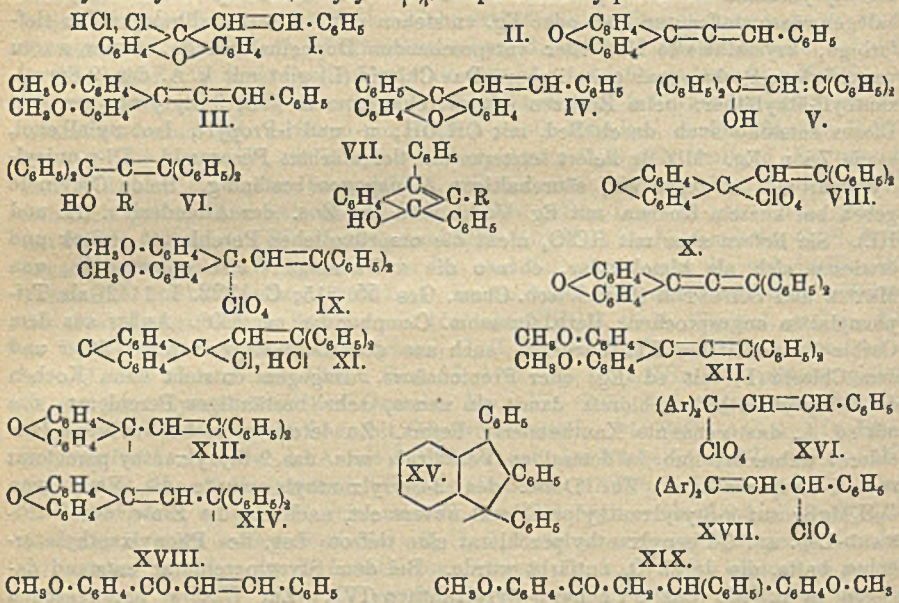
2,2,3,3-Tetramethylindolin (I.), $C_{12}H_{17}N$, aus Acetonanil mit Na und A. Nach Zusatz von HCl A. mit Dampf abdest., dann das Indolin nach Zusatz von NaOH. Aus Lg. F. 39,5°. Färbt sich an der Luft nur schwach gelblich, riecht piperidinähnlich. Mit Chlf. und KOH keine Isonitrilrk. In organischen Mitteln ll., in W. wl., in NaOH unl. In k. 10%ig. Essigsäure l., beim Erwärmen Trübung. Alkal. $KMnO_4$ wird schon k. reduziert. Fluoresciert in Ä. und Lg. schwach bläulich. Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Chlorzink tief dunkelgrüne Färbung, verschwindet auf Zusatz von NaOH und kehrt beim Sättigen mit HCl wieder. In H_2SO_4 mit $K_2Cr_2O_7$ rotbraune, mit $FeCl_3$ in salzsaurer Lsg. grünblaue u. mit überschüssiger HNO_3 rote Färbung. Red. mit HJ und P nach CAMOZZI u. PICCININI (Gazz. chim. ital. **28**. II. 91; C. **98**. II. 714) gab neben viel einer vermutlich im Benzolkern hydrierten starken Base, die ein kohlensaures Salz lieferte und keine Isonitrilrk. zeigte, eine schwächere Base mit deutlicher Isonitrilrk., sie gab kein kohlensaures Salz und lieferte ein *Acetylderiv.*, F. 146—147° aus Essigester. Daneben B. von viel NH_3. — *Chlorhydrat*, $C_{12}H_{18}NCl$, in k. W. zwl. F. 201—207°, unscharf (Dunkelfärbung und Zers.) aus h. W. — *Pikrat*, F. 74° aus W., ll. in A. u. Aceton, schwerer in Ä., unl. in Lg. Löslichkeit in k. W. ca. 1 : 160. — *Nitrosoderiv.* $C_{12}H_{16}ON_2$, mit $NaNO_2$ und HCl in ca. molekularer Menge, F. 44,5° aus Lg. Unl. in W. und NaOH, wl. in verd. HCl unter Dunkelbraunfärbung. Mit Dampf flüchtig. Aus Lg. braune, aus A. dunkelgrüne Krystalle. Färbt sich an der Luft bald schwarz. Ll. in Ä. und Lg., schwerer in A. In Ä. mit absol.-alkoh. HCl Umlagerung zum *5-Nitroso-2,2,3,3-tetramethylindolin.* Nd. des Chlorhydrats, volu-

minöser, an der Luft mißfarbig werdender, grüner Krystallbrei; in W. smaragdgrün ll. F. 170° unter Dunkelfärbung und Zers., nicht scharf, aus A. Nitrosierbar zu brauner, flockiger M., die die LIEBERMANNsche Rk. gab. — *Acetylderiv.* $C_{14}H_{19}ON$, mit Acetylchlorid. Aus Lg. F. 83°, ll. in A., Ä. u. Lg., wl. in W. Durch Alkali verseifbar. Ein Vers. zur Elektrored. von Acetonanil scheiterte. — *2,2,3,3,5-Pentamethylindolin*, aus Aceton-p-tolil mit Na und A. oder Amylalkohol neben p-Toluidin. Schlechter mit Zn und sd. HCl. Lichtbeständiges, gelbes Öl, auch in w. verd. Essigsäure l. Mit $KMnO_4$, Phthalsäureanhydrid, $K_2Cr_2O_7$ und $FeCl_3$ Rkk. wie bei I., Rk. mit $FeCl_3$ mehr gelbbraun statt grünblau. Ll. in organischen Mitteln, in W. wl. In konz. H_2SO_4 blaugrün l., beim Erwärmen hellbraun. Gibt in A. mit Oxalsäure keinen Nd. u. ist so von Aceton-p-tolil trennbar. — *Chlorhydrat*, F. 201 bis 205° (Zers.) aus W., in k. zwl. — *Acetylderiv.*, $C_{18}H_{21}ON$, mit sd. Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. H_2SO_4. F. 51° aus Aceton. $Kp._{14-15}$ 165—167°. Schwach gelb, färbt sich an der Luft stärker gelb. L. in w. verd. HCl, daraus mit NaOH fällbar. In W. wl., in organischen Mitteln ll. — *Nitrosoderiv.*, $C_{18}H_{18}N_2O$, krystallinisch, aus A. F. 48,5°, ll. in Lg. und Ä., schwerer in A., unl. in W. Mit konz. HCl starke Gasentw. und Lsg. In w. verd. HCl unverändert l. — *Pikrat* des *Pentamethylindolins*, rotbraun, F. 144° aus CH_3OH, ll. in W., unl. in Lg. Mit h. W. Hydrolyse. — *Aceton-α-naphthil*, $C_{18}H_{18}N$, aus Naphthylamin, Aceton und J nach JÄGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 1722; C. **1921**. III. 1157) zähes, gelbes Öl von naphthylaminähnlichem Geruch. $Kp._{12}$ 200—203°, ll. in organischen Mitteln, wl. in W. Schon in wss. Lsg. mit Oxydationsmitteln, wie $FeCl_3$ und $AgNO_3$ Blaufärbung, in A. intensiv. In A. mit Äthylnitrit rotgelbe Färbung, auf Zusatz von HCl blauviolett. In verd. Essigsäure l., gibt kein Carbonat. Mit 20%ig. HCl erhitzt, Spaltung. — *Chlorhydrat*, verfilzte Nadeln, aus W. bei 180° beginnende Zers. unter Dunkelfärbung, F. 215°. — *Saures Oxalat*, $C_{15}H_{15}O_4N$, in Ä. schwammige, gelbe M. Aus A. beinahe weiß, an der Luft hellblauer Anflug. In k. W. wl., leichter in h., wl. in Ä., unl. in Chlf., ll. in A. — *Pikrat*, $C_{19}H_{16}O_7N_4$, aus W. hellgelbe Nadeln, F. 210° unter Dunkelfärbung u. Zers. — *Aceton-ar.-tetrahydro-α-naphthil*, $C_{18}H_{17}N$ (II.), bei Red. von Aceton-α-naphthil mit Na in sehr verd. A. bei einer Temp. nicht über 105°; grünlich gelbes Öl, $Kp._{14-15}$ 193—196° von noch schwachem α-Naphthylamingeruch, färbt sich an der Luft allmählich dunkel. Gibt kein Carbonat. Mit 20%ig. HCl beim Kochen Spaltung in ar.-Tetrahydro-α-naphthylamin (BAMBERGER u. ALTHAUSSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 1786). — *Chlorhydrat*, derbe Krystalle, F. 199° aus W. — *Saures Oxalat*, $C_{15}H_{19}O_4N$, aus A. Nadeln, F. 152—153° unter Braunfärbung u. Zers., färbt sich an der Luft schwach gelblich; ll. in h. und k. A., wl. in W. u. Ä., in h. W. Hydrolyse. — *Pikrat*, aus A. gelblichbraune Krystalle, F. 175 bis 185° (Zers.). — *2,2,3,3-Tetramethyl-ar.-tetrahydro-α-naphthindolin*, $C_{16}H_{23}N$ (III.), aus Aceton-α-naphthil mit Na und Amylalkohol bei $^1/_3$ Atmosphäre Überdruck. Neben etwas ar. Tetrahydro-α-naphthylamin Öl, $Kp._{25}$ 200—205°, gab in Lg. mit CO_2 geringen Nd., mit Ä. gewaschen, fest, wahrscheinlich Carbonat einer starken Base. Hauptmenge hellgelbes, sehr lichtbeständiges Öl, mit W. wenig flüchtig, ll. in organischen Mitteln, wl. in W., unl. in NaOH. Reduziert stark alkoh. wss. $AgNO_3$-Lsg. schon k., nicht FEHLINGsche Lsg. Schwach bläuliche Fluorescenz. — *Saures Oxalat*, $C_{18}H_{25}O_4N$, lichtbeständig aus A., F. 183°. — *Pikrat*, $C_{22}H_{26}O_7N_4$, braun, F. nicht scharf. Färbt sich bei 150° dunkler, F. 163°, in h. W. ohne Zers. ll. im Gegensatz zum 2,2,3,3,5-Pentamethylindolinpikrat. Ll. in Aceton und h. A., unl. in Ä., wl. in Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2309—21. 16/9. [7/6.]) BEN.

Karl Ziegler und **Curt Ochs**, *Mehrfach arylsubstituierte Vinylcarbinole und ihre Derivate.* 2. Mitteilung. *Über Diarylstyrylcarbinole und ihre Umwandlungsprodukte.* (1. Mitt. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 3003; C. **1922**. I. 348.) Durch Hydrolyse des Di-p-anisylstyrylmethylperchlorats und des [9-Styrylxanthyl]-per-

chlorats entstehen die entsprechenden Carbinole, aus letzterem nebenher, manchmal als Hauptprod. der zugehörige Di-[9-styrylxanthyl]-äther. In konz. HCl löst sich das erste Carbinol mit fuchsinroter, die beiden Xanthenderivv. mit tief orangeroter Farbe. Aus letztgenannter Lsg. bildet sich beim Stehen ein Nd. eines 9-Styrylxanthylchloridhydrochlorids (I.), das sich an Stelle des Perchlorats zur Abscheidung der Styrylxanthenderivv. eignet. Mit HBr entsteht eine entsprechende Verb. In halogenwasserstoffsaurer Lsg. oder Eg. entstehen mit Schwermetallhalogeniden tiefarbige, krystallisierte Ndd. der entsprechenden Doppelhalogenide, ferner waren verschiedene Perhalogenide isolierbar. Das Chlorid (I.) gibt mit k. A. den [9 Styrylxanthyl]-äthyläther; beim Erhitzen mit säurehaltigem A. fällt 9-Styrylxanthen aus. Dieses entsteht auch durch Red. mit CH_3OH, n- und i-Propyl-, Isobutylalkohol, sowie Zn u. Eg. Mit Br liefert letzteres ein tiefgefärbtes Perbromid. Di-p-anisylstyrylcarbinol ist gegen sd., säurehaltigen A. dagegen beständig. Beide Carbinole geben bei kurzem Kochen mit Eg. Verbb. von der Zus. der Allenderivv. (II. und III.). Sie liefern aber mit $HClO_4$ nicht die ursprünglichen Perchlorate zurück und erwiesen sich als bimolekular, ebenso die auf analoge Weise entstehende, von Meyer und Schuster (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 815; C. **1922**. I. 1142) als Triphenylallen angesprochene Verb. (in schm. Campher bei ca. 150°). Außer aus dem Carbinol entsteht das Xanthenderiv. auch aus dem Di [9-stryrylxanthyl]-äther und dem Chlorid (I.) mit sd. Eg. oder Propionsäure. Dagegen entsteht beim Kochen des 9-Styrylxanthylperchlorats damit ein neues, sehr beständiges Perchlorat, das mit sd. A. das genannte Xanthenderiv. liefert. Zu letzterem steht das neue Perchlorat wahrscheinlich in demselben Verhältnis wie das 9-Styrylxanthylperchlorat zum 9-Styrylxanthen. Zur Darst. des 9-Styrylxanthyls wurde die Einw. von C_6H_5MgBr auf 9-Styrylxanthylperchlorat untersucht, nachdem die Einw. der Grignard-Lsg. auf 9-Phenylxanthylperchlorat eine tiefrote Lsg. des Phenylxanthyls ergeben hatte, die durch O_2 entfärbt wurde. Bei dem Styrylperchlorat entstand dagegen in n. Rk. das 9-Phenyl-9-styrylxanthen (IV.). Zur Unters. herangezogen wurden ferner mit Rücksicht auf die mögliche Verschiebung der Doppelbindungen Carbinole vom Typus des Tetraphenylallylalkohols (V.), ferner fünffach substituierte Allylalkohole (VI.) u. 1,3-Diarylindenole (VII.). (Verss. mit **G. Bremer u. F. Thiel.**) Auch aus den Tetraarylallylalkoholen sind bei passender Wahl der Arylreste feste halochrome Salze, besonders Perchlorate, isolierbar. Zur Synthese diente die Mg-Verb. des β,β-Diphenylvinylbromids. Daraus wurden mit Xanthon u. Di-p-anisylketon die Carbinole als Perchlorate (VIII. und IX.) gewonnen; letzteres ist auch aus β-Phenylzimtsäureester u. Magnesium-p-bromanisol erhältlich. Das (VIII.) entsprechende Carbinol war nicht isolierbar, statt dessen entstand stets das Allenderiv. (X.), das mit Säuren die Salze des Xanthenols zurückliefert und mit sd. Eg. analog dem Tetraphenylallen sich zu einem neuen KW-stoff isomerisiert, der dies Verh. nicht mehr zeigt. X. addiert HCl unter B. des sauren Chlorids (XI.), das leicht wieder X. zurückliefert. Das Perchlorat (IX.) ist leicht in das Allenderiv. (XII.) überführbar. Die Einw. von C_6H_5MgBr auf das Perchlorat (VIII.) verläuft anders wie die auf das 9-Styrylxanthylperchlorat. Beim Arbeiten wie bei Darst. von $(C_6H_5)_3CH$ entsteht neben einer smaragdgrün gefärbten äth. Lsg. eine farblose Verb., ein Analogon des Hexaphenyläthans, dessen Lsg. mit Luft ein Peroxyd liefert. Die Grünfärbung scheint von einem Radikal herzurühren, dem möglicherweise die Konst. XIII., dagegen der farblosen Verb. die Konst. XIV. zukommt. Es scheint hier eine neue Reihe von Radikalen, verwandt dem Kohlerschen *1,2,3-Triphenylindenyl* (XV.), vorzuliegen. Daher findet die Unters. der *1,3-Diarylindenole* (VII.) statt. Den Perchloraten der Tetraarylallylalkohole dürfte bei der Ähnlichkeit im Verh. mit denen der Diarylstyrylcarbinole die Konst. XVI. zukommen, obwohl auch XVII. in Betracht kommt. Die Ggw. einer unveränderten Styrylgruppe in den

Carbinolen ergibt sich aus der B. von Benzaldehyd bei Hydrolyse des Hydrochlorids (I.) an feuchter Luft, und der B. von Benzoesäure bei der Oxydation des Carbinols. Letzteres entsteht, wie ein Vers. ergab, nicht bei der Einw. von $CH_3O \cdot C_6H_4MgBr$ auf das ungesätt. Keton (XVIII.), vielmehr führt die Rk. nur zu dem Keton (XIX). — Beschrieben werden noch das 2,4-Trimethoxybenzophenon, 2,2-Dimethoxybenzhydrol und m,s-Styryldi-β,β'-naphthoxanthylperchlorat.

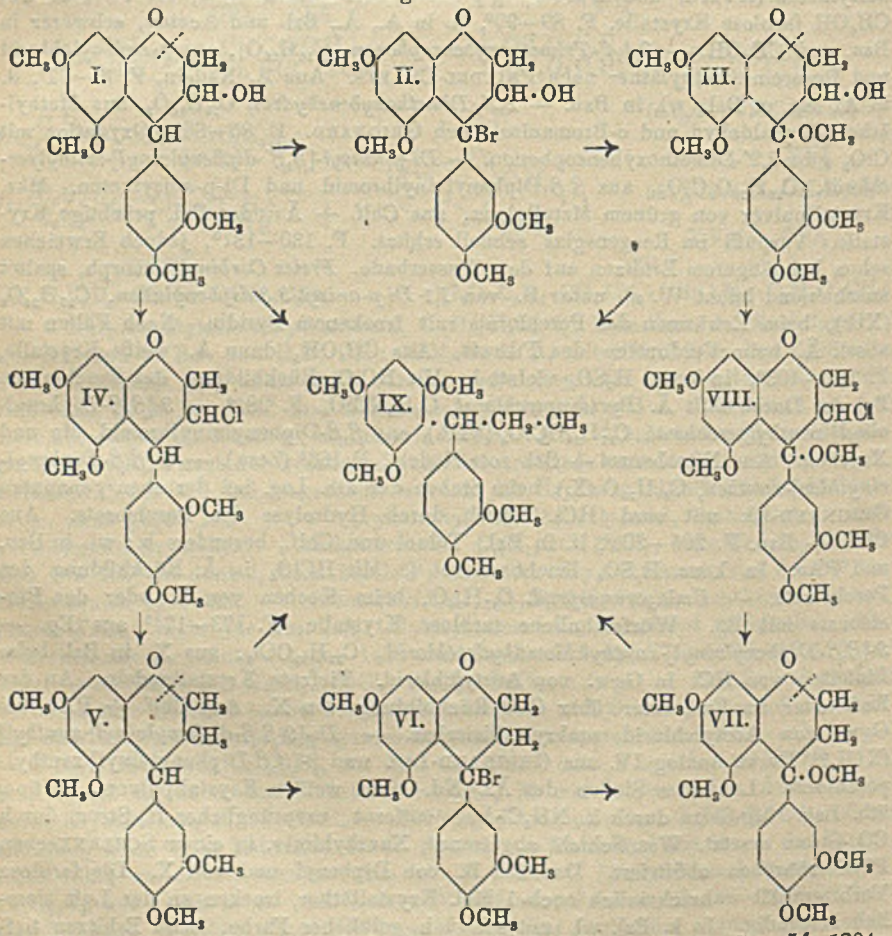


9-Styrylxanthylchloridhydrochlorid, $C_{21}H_{20}Cl_2O_2$ (I.), beim Zers. der Reaktionslsg. aus Xanthon in Bzl. und $C_6H_5 \cdot CH : CHMgBr$ in Ä. mit NH_4Cl-Lsg. und Schütteln der Bzl.-Schicht mit konz. HCl. Derbe, rote Krystalle oder goldschimmernde Blättchen, ll. in Eg., Chlf. und Nitrobenzol, wl. in Bzl. und Ä. Verwittert an der Luft, besonders an feuchter, zu einer farblosen Verb., dabei starker Benzaldehydgeruch. Verh. je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens verschieden. Bei schnellem Erhitzen F. ca. 95°, bei langsamem werden die Krystalle allmählich farblos und schm. dann gegen 170°. — *9-Styrylxanthylbromidhydrobromid*, derbe, rote, leicht verwitternde Krystalle. — *Zinkchloridsalz*, $C_{21}H_{15}OCl, ZnCl_2$, rote Nadeln, färben sich von 100° an dunkel, Zers. bei 188°; enthalten Krystallwasser, das bei 60° im Hochvakuum entweicht. — *Eisenchloridsalz*, $C_{21}H_{15}OCl, FeCl_3$, aus konz. Eg. mit festem $FeCl_3$, nicht aus wss. Lsg. Goldschimmernde, carminrot durchscheinende Blättchen aus Eg., sintern gegen 145° unter Dunkelfärbung, F. ca. 160—180°, dann Zers. Auch Salze mit $HgCl_2$, $SbCl_3$, $SnCl_2$, $SnCl_4$ u. a. m. — Die Perhalogenide verlieren ihre Halogen leicht, das Chloridperbromid und Bromidperbromid sind aus Eg. oder konz., salzsaurer Lsg. gewinnbar, das Chloridperchlorid nur aus salzsaurer. — *9-Styrylxanthenol*, $C_{21}H_{16}O_2$, aus dem Perchlorat oder I. mit Ä. und NaOH oder Na_2CO_3, Ä. in säurefreiem Luftstrom entfernt, M. mit Ä. verrieben. Aus h. Bzn. derbe Kryställchen, F. 158—159°. — *Di-[9-styrylxanthyl]-äther*, $C_{42}H_{30}O_3$, neben dem Carbinol, wenn beim Entfernen des Ä. Spuren von Säure und Erhöhung der Temp. nicht völlig vermieden werden. Aus Bzl. F. 172°. — *[9-Styrylxanthyl]-äthyläther*, $C_{23}H_{20}O_2$, aus I. mit k. A. Aus Aceton Würfel oder Prismen, F. 168—169° (vorher Gelbfärbung). — *Verb.* $(C_{21}H_{14}O)_2$ beim Kochen des Carbinols, seiner Äther oder von I. 15—20 Minuten mit Eg. Die Farbe geht von Rot über Mischfarben nach

Schmutziggrün über. Farblose Prismen, aus Toluol-Bzn. F. 241—242°. Ll. in Bzl., Toluol, Chlf. und CCl_4, wl. in Aceton, Eg., Ä. und PAe. — Zur Darst. des neuen Perchlorats kocht man 9-Styrylxanthylperchlorat 1—1½ Stdn. mit Eg. Tief braunrote Blättchen, Pulver rein braun. F. 248° (Zers.), verpufft schwach beim Erhitzen im Reagensglase. — *9-Phenyl-9-styrylxanthen*, $C_{27}H_{20}O$ (IV.), aus C_6H_5MgBr u. 9-Styrylxanthylperchlorat. Mit verd. H_2SO_4 zers. Ä., Bzl. u. Diphenyl mit Wasserdampf abgetrieben. Aus Eg. Prismen, F. 142—143°. — *Di-p-anisylstyrylcarbinol*, $C_{23}H_{22}O_3$, aus dem Perchlorat, schwach gelbliches, lockeres Pulver, nicht krystallisiert erhalten. — *Eisenchloridsalz*, tief dunkelroter Nd., Erwärmen unzulässig. Ähnliches Doppelsalz mit $SbCl_3$. — Verb. $(C_{23}H_{20}O_2)_2$, beim Kochen des Carbinols ¼ Stde. mit Eg. Umschlag der Farbe von Fuchsinrot nach schmutziger Mischfarbe. Aus Eg. drusenförmige Nadeln, F. 188°. Mit Br in Chlf. fuchsinrote Färbung. — *m,s-Styryldi-β,β'-naphthoxanthylperchlorat*, $C_{29}H_{19}O \cdot ClO_4$ (vgl. Formel VIII., I. Mitt.), beständiges kaffeebraunes Pulver von grünem Oberflächenschimmer. Sintert bei 140°, schm. von 140—160° zusammen, Zers. bei 174° unter Schwarzfärbung und Aufschäumen. — *1,3-Di-p-anisyl-3-phenylpropanon-1*, $C_{23}H_{22}O_3$ (XIX.), aus Styryl-p-anisylketon (XVIII.) und 2 Mol. Mg-p-Bromanisol. Nach Dest. im Vakuum aus CH_3OH farblose Krystalle, F. 89—90°, ll. in A., Ä., Bzl. und Aceton, schwerer in Bzn. und CH_3OH. — *2,4,4'-Trimethoxybenzophenon*, $C_{16}H_{16}O_4$, aus p-Anisoylchlorid und Resorcindimethyläther nach Friedel-Crafts. Aus A. Nadeln, F. 70—71°, ll. in Ä., Eg. u. Bzl., wl. in Bzn. — *2,2'-Dimethoxybenzhydrol*, $C_{15}H_{16}O_3$, aus Methyläthersalicylaldehyd und o-Bromanisol nach Grignard. F. 85—86°. Oxydation mit CrO_3 gibt 2,2'-Dimethoxybenzophenon. — *Di-p-anisyl-[β,β'-diphenylvinyl]-methylperchlorat*, $C_{28}H_{25}O_2ClO_4$, aus β β-Diphenylvinylbromid und Di-p-anisylketon. Mkr. Krystallpulver von grünem Metallglanz, aus Chlf. + Ä. oder Bzl. prächtige Krystalle. Verpufft im Reagensglas schnell erhitzt. F. 130—131°, jedoch Erweichen schon bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade. *Freies Carbinol*, amorph, spaltet anscheinend leicht W. ab unter B. von *1,1-Di-p-anisyl-3,3-diphenylallen*, $C_{29}H_{24}O_2$ (XII.), beim Erwärmen des Perchlorats mit trockenem Pyridin. Nach Fällen mit absol. Ä. beim Verdunsten des Filtrats. Aus CH_3OH, dann A. weiße Krystalle, F. 102—103°, in konz. H_2SO_4 violett l. Mit $HClO_4$ Rückbildung des Perchlorats. Bei der Darst. fällt Ä. *Pyridinperchlorat*, $C_5H_6NClO_4$, F. 284°. — *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthylperchlorat*, $C_{27}H_{19}OClO_4$ (VIII.), aus β,β-Diphenylvinylbromid, Mg und Xanthon. Aus Nitrobenzol + Bzl. rote Nadeln, F. 166° (Zers.). — *9-[β,β-Diphenylvinyliden]-xanthen*, $C_{27}H_{18}O$ (X.), beim Stehen der äth. Lsg. bei der eben genannten Grignard-Rk. mit verd. HCl. Auch durch Hydrolyse des Perchlorats. Aus Chlf. + Bzn. F. 205—206°, ll. in Bzl., Toluol und Chlf., besonders b.; wl. in Bzn. und PAe. In konz. H_2SO_4 leuchtend rot l. Mit $HClO_4$ in Ä. Rückbildung des Perchlorats. — *Umlagerungsprod.* $C_{27}H_{18}O$, beim Kochen von X. oder des Perchlorats mit Eg. Würfelähnliche farblose Krystalle, F. 173—174° aus Eg. — *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthylchloridhydrochlorid*, $C_{31}H_{20}OCl_2$, aus X. in Bzl. beim Einleiten von HCl in Ggw. von Acetylchlorid. Tiefrote Krystallnadeln. An der Luft oder im Exsiccator über CaO Rückbildung von X. Aus Chlf. + PAe. bei Ggw. von Acetylchlorid umkrystallisierbar. — *Di-[9-β,β-diphenylvinyl)-xanthyl]* (XIII.?), Darst. analog IV. aus Grignard-Lsg. und 9-[β,β-Diphenylvinyl]xanthylperchlorat. Lebhaftes Sieden des Ä., Nd. eines weißen Krystallpulvers. Grüne, äth. Lsg. Mg-Salze durch k. NH_4Cl-Lsg. entfernt, ursprünglicher H_2-Strom durch CO_2-Strom ersetzt. Wss. Schicht abgetrennt, Xanthylderiv. in einem Schlenkschen Filtrierröhrchen abfiltriert. Daneben B. von Diphenyl und von X. Die farblose Verb. enthält wahrscheinlich noch 1 Mol. Krystalläther, trocken an der Luft ziemlich beständig. In k. Bzl. wl. mit schwach gelblicher Farbe, beim Erhitzen tiefbraune Lsg., die sich beim Abkühlen wieder entfärbt. Beim Leiten von Luft durch

die h. Bzl.-Lsg. und Eindunsten oder Fällen mit PAe. entsteht das gut krystallisierende, farblose *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthylperoxyd*, $C_{54}H_{38}O_4$, in konz. H_2SO_4 mit der tiefroten Farbe der 9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthylsalze l. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2257—77. 16/9. [20/4.] Marburg, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

Maximilian Nierenstein, *Die Konstitution des Catechins*. Teil IV. (III. vgl. Journ. Chem. Soc. London **119**. 164; C. **1921**. I. 838) Vf. beweist, daß bei der Bromierung von *Acacatechintetramethyläther* (I.) das *3-Brom-2-oxy-4,6,3',4'-tetramethoxy-3-phenylchroman* (II.) entsteht, dessen Br sich demzufolge nicht im Phloroglucinkern befindet. Mit CH_3OH geht II. über in *2-Oxy-3,4,6,3',4'-pentamethoxy-3-phenylchroman* (III.). II. wird durch Zn-Staub u. Alkali reduziert zu I. III. gibt dieselben Zersetzungsprodd. wie I. und bildet bei Red. und Methylierung das *3,4,2',4',6'-Pentamethoxy-α,α-diphenylpropan* (IX.). — Daß das Br nicht in 2-Stellung sich befindet, erhellt aus folgendem: I. wird durch Thionylchlorid übergeführt in *2-Chlor-4,6,3',4'-tetramethoxy-3-phenylchroman* (IV.) und läßt sich reduzieren zu V. Dies kann zu VI. bromiert u. letzteres zu VII. umgewandelt werden. — *3,4,6,3',4'-Pentamethoxy-3-phenylchroman* (VII.) entsteht ebenfalls aus III. über VIII. Sowohl V. als auch VII. können in IX. übergeführt werden.



FREUDENBERG, BÖHME und BECKENDORF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 1204;

C. **1921.** III. 417) behaupten auf Grund von Vergleichungen der FF. u. krystallographischen Angaben, daß KOSTANECKI und LAMPES methyliertes Reduktionsprod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 720; C. **1907.** I. 966) identisch sei mit 3,4,2',4',6'-Pentamethoxy-α,γ-diphenylpropan. Dies widerspricht den Erfahrungen des Vfs. (vgl. Journ. Chem. Soc. London **117.** 1156; C. **1921.** I. 250), der insbesondere durch Best. der FF. und von BARKER angestellte krystallographische Unterss. nochmals erhärtet, daß obiges methyliertes Reduktionsprod. identisch ist mit 3,4,2',4',6'-Pentamethoxy-α,α-diphenylpropan (IX.).

Experimentelles. *Acacatechin* aus Acacia catechu schmolz stets bei 204 bis 205°; eine Probe vom F. 216—218°, den FREUDENBERG und seine Mitarbeiter angeben, war nicht zu erhalten. Die einzelnen Darstst. ergaben immer optisch inaktives Catechin, und FREUDENBERGS (Ztschr. f. angew. Ch. **34.** 247; C. **1921.** III. 418) Angaben über opt.-akt. Proben werden durch Verunreinigungen erklärt. — Sorgfältig gereinigter *Acacatechintetramethyläther*, F. 154°, gibt mit Eg. u. HNO_3 keine Farbenrk., welche beim gewöhnlichen Prod. wohl von einer Verunreinigung durch hochschmelzendes Gambircatechin erzeugt wird. — *3-Brom-2-oxy-4,6,3',4'-tetramethoxy-3-phenylchroman*, $C_{19}H_{21}O_6Br$ (II.). Durch Bromierung von I. Farblose Nadeln aus Eg, F. 191—192°. — *2-Oxy-3,4,6,3',4'-pentamethoxy-3-phenylchroman*, $C_{15}H_9O_2(OCH_3)_5$ (III.). Aus A. Nadeln, F. 163—164°. — *Monoacetylderivat* $C_{22}H_{26}O_8$, F. 147—148°. — *2-Oxy-4,6,3',4'-tetramethoxy-3-äthoxy-3-phenylchroman*, $C_{21}H_{26}O_7$. Aus II. mit A., F. 168°. Kleine Nadeln aus A. — III. wird durch $KMnO_4$ oxydiert zu Veratrumsäure und Dimethylphloroglucin, F. 37°. — II. u. III. werden leicht mit Zn in KOH zu Acacatechintetramethyläther (I.) reduziert. — *2-Chlor-4,6,3',4'-tetramethoxy-3-phenylchroman*, $C_{19}H_{21}O_5Cl$ (IV.). Aus I. mit Thionylchlorid. Kleine Würfel aus Bzl. + PAe., F. 116°. Wird durch Mg in trockenem Ä. reduziert zu *4,6,3',4'-Tetramethoxy-3-phenylchroman*, $C_{19}H_{22}O_5$ (V.). Aus A. kleine Würfel, F. 94°. Bei Red. von IV. nach ZELINSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31.** 3205) entsteht neben V. hauptsächlich ein Prod., Nadeln aus Eg. vom F. 218°, das wahrscheinlich als polymerisiertes 4,6,3',4'-Tetramethoxy-3-phenylchroman anzusprechen ist. — *3-Brom-4,6,3',4'-tetramethoxy-3-phenylchroman*, $C_{19}H_{21}O_5Br$ (VI.). Aus V. mit Br in Eg. Aus verd. Eg. Nadeln, F. 147—149° unter Zers. Läßt sich wieder zu V. reduzieren. — *3,4,6,3',4'-Pentamethoxy-3-phenylchroman*, $C_{20}H_{24}O_6$ (VII.). Aus VI. Nadeln, F. 127°. — *2-Chlor-3,4,6,3',4'-pentamethoxy-3-phenylchroman*, $C_{20}H_{23}O_6Cl$ (VIII.). Aus III. mit Thionylchlorid. Lange, spitze Nadeln aus Bzl., F. 97°. Wird leicht zu VII. reduziert. (Journ. Chem. Soc. London **121.** 604—13. April. [17/2.] Bristol, Univ.) BEHRLE.

E. Biochemie.

K. Spiro, *Zur Aciditätsverteilung in der Zelle.* Im Zellprotoplasma haben wir ein heterogenes Kolloidsystem mit quantitativ verschiedenen Phasen uns vorzustellen. Außer ungleicher Verteilung von W., Salzen oder körperfremden Stoffen ist eine verschiedene Konz. von H- und OH-Ionen an den einzelnen Zellorten anzunehmen. Als Modell dafür, daß solche Phasen nebeneinander vorkommen können, benutzt Vf. C_6H_5OH, das als Acid. Carbol. liq. mit wss. Carbollsg. unter Zusatz von Phenolphthalein überschichtet wird. Setzt man Alkali hinzu, so häuft es sich in der wasserreichen Phase an. Es hängt die Verteilung von $H^{\cdot}$ und OH' ab vom Verhältnis des Lösungsm. zum gel. Stoff. (Klin. Wchschr. **1.** 1199—1200. 10/6. Basel, Physiol.-Chem. Inst.) MÜLLER.

John Wood Mac Arthur, *Grade der Vitalfärbung und Empfindlichkeit bei Planaria und anderen Formen.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. **54.** 138; C. **1921.** I. 377.) Mit wenigen Ausnahmen dringen nur basische Farbstoffe genügend in die Zellen ein und sind genug l. in neutraler Lsg., um zu wirken. Neutralsalze und

H-Ionen erschweren, OH-Ionen und höhere Tempp., auch lokale Verletzung und Heilung, erleichtern die basische Vitalfärbung. Es wird eine Kurve gegeben für Fortschreiten der Färbung, Entfärbung, Zellzerfall bei Paramäcium, Dileptus gigas, Hydra oligactis, Flachwürmer und Oligochäten. Die Orte mit der größten Empfindlichkeit für die meisten Stoffe und Reize färben sich am leichtesten, entfärben sich am schnellsten bei drohendem Zelltod und zerfallen am schnellsten im Tode. Größere Stoffwechselintensität ist begleitet von Änderungen in der Zellpermeabilität. Ob Bindung an das Protoplasma oder Permeabilität immer unterscheidbar sind, erscheint fraglich. (Amer. Journ. Physiol. **57**. 350—86. 1/9. [3/6.] 1921. Univ. of Chicago.) MÜLLER.

Friedl Weber, *Reversible Viscositätserhöhung des lebenden Protoplasmas bei Narkose.* Durch Best. der Prozentzahl der nach dem Ätherisieren u. hierauf erfolgtem Zentrifugieren verlagerten Statolithe (vgl. WEBER, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. XI. Teil 2) von 10 cm langen Epikotylen von Phaseolus vulgaris-Lichtkeimlingen stellte Vf. fest, daß die durch Lsgg. von Ä. in W., 2,5 (und 5) Vol.-%. Ä. nach 1-std. Einw. beobachtete Viscositätszunahme reversibel ist. Die unter dem längerem Einflusse stärkerer Ä.-Konzz. eintretende Viscositätssteigerung ist dagegen nicht reversibel. Durch die Feststellung der narkotisch reversiblen Viscositätserhöhung wird der Beweis erbracht, daß die Wrkg. der Narkotica nicht auf die Plasmahaut beschränkt ist. Bei der Narkose gehen auch im als lipoidarm angenommenen Endoplasma reversible Veränderungen vor sich. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **40**. 212—16. 27/7. [30/3.] Graz, Pflanzenphysiolog. Inst.) BERJU.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

E. S. Salmon und **H. Wormald**, *Hopfenkrebs oder Hopfenabsterben* („*Growing-off*"). Es wird die nach PERCIVAL durch den Pilz *Fusoma parasiticum* verursachte *Hopfenkrankheit* erörtert. (Journ. of the Ministry of Agriculture **1922**. Juli; Brewers Journ. **58**. 376—78. 15/8. Wye [Kent], S. E. Agric. College.) RÜHLE.

H. Schnegg und **F. Oehlkers**, *Saccharomyces Odessa nov. spec.* Die neue Hefe wurde aus dem Biere einer Brauerei in Odessa isoliert. Die sprossenden Zellen sind gleichmäßig dicht von Protoplasma erfüllt, ihrer Form nach rundlich bezw. leicht eiförmig, sie stehen also einerseits der Kulturhefe, andererseits dem Saccharomyces ellipsoid. nahe. Ihre Lebensfähigkeit ist sehr groß. Sie gehört zu den niedrig vergärenden Hefen. Kräftig werden vergoren Saccharose, Dextrose, Fructose, Maltose und Mannose, schwächer, aber unter deutlicher CO_2-Entw. Galaktose und Raffinose. Keine Gärung wurde beobachtet bei Lactose, Mannit, Dextrin, Glycerin, Amygdalin und Inulin. Die Hefe gehört also nach HANSENS Systematik zu der ersten Untergruppe der Dextrose, Saccharose und Maltose, aber nicht Lactose vergärenden eigentlichen Saccharomyceten. Weitere Einzelheiten über Verh. gegen Tempp., über B. von Sporen und Sporenkeimung müssen im Original eingesehen werden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **45**. 92—96. 23/6. 106—7. 15/7. 111—13. 1/8. Weihenstephan, Gärungsphysiolog. Inst. d. Hochschule.) RAMMSTEDT.

P. Lindner, *Zur Wirkung ultravioletter Strahlen auf die alkoholische Gärung und auf Hefe.* Die von DE FAZI (Annali Chim. Appl. **4**. 301; C. **1917**. II. 239) mit einer obergärigen Bierhefe angestellten Verss. prüfte Vf. mit untergäriger Bierhefe nach. Die Verss. wurden mit je 30 g Glucose, 300 ccm W. und 5 g gepreßter untergäriger Bierhefe in einem Quarzglaskolben ausgeführt, dessen Boden das Licht im Winkel von 45° voll traf. Die CO_2-Mengen wurden mittels des KUSSEROWschen Gärkraftbestimmungsapp. ermittelt. Die ultravioletten Strahlen regten die Gärung derart an, daß nach 6 Stdn. die 9-fache CO_2-Menge gegenüber dem Kontrollvers. entwickelt wurde. Bei dem Kontrollvers. war die Gärung nach 6 Stdn. überhaupt zum Stillstand gekommen. Nach 24 Stdn. war aus der bestrahlten Flasche die

23-fache Menge CO_2 entwichen. Als Ursache der an sich schwachen Gärung in der Kontrollflasche wurde eine starke Ansammlung von Glykogen erkannt. Im Gegensatz dazu hatte die Hefe in dem Quarzkolben wenig Glykogen gebildet, wenn auch etwas mehr als die Ursprungshefe; 20—30% der Zellen waren abgestorben bezw. abgearbeitet. Eine Zunahme der Hefemasse dürfte kaum stattgefunden haben, während sich diese in der Kontrollflasche offenbar, wenn auch nur wenig, eingestellt hatte. Das Trockengewicht der Aussaatmenge hatte bei dem Kontrollvers. infolge der Glykogensynthese erheblich zugenommen. Gärverss. in Würze ergaben ähnliche Resultate. Aus den Verss. geht hervor, daß die Bestrahlung einer gärenden Fl. mit ultravioletten Strahlen der Hefe einen außerordentlichen Gärungstrieb mitteilt, der technisch namentlich dort verwendet werden könnte, wo die Hefe träge wird, oder statt zur Aufspaltung von Zucker zur Glykogensynthese neigt. — Die Annahme DE FAZIS, daß Hefe durch ultraviolette Strahlen überhaupt nicht geschädigt werden kann, trifft nicht zu, wie Vf. an einer auf einem wasserhellen Quarzkrystall angelegten Tröpfchenkultur feststellen konnte. (Wchschr. f. Brauerei **39**. 166—67. 22/7. Berlin, Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei.) RAMMSTEDT.

Karl Mayr, *Die Bedeutung der Kapsel für die Virulenz der Sarcina tetragena.* Kapselbildende Stämme der Sarcina tetragena können durch $^1/_2$-st. Erhitzen auf 52—53°, ferner durch fortgesetztes Züchten von Serum in Serum, von Bouillon in Bouillon, von Agar auf Agar so modifiziert werden, daß durch Einzelauslese Formen erhalten werden, die in Serum keine Kapseln bilden. — Die kapsellose Form der Sarcina tetragena wird im Phagocytosevers. energisch von Phagocyten angefallen und ist im Tiervers. avirulent. Bekapselte Stämme sind aphagocytabel und virulent. (Arch. f. Hyg. **91**. 209—16. 1/8. München, Hyg. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

H. Kliewe, *Zur Bakteriologie der entzündlichen Veränderungen der Gallenwege, insbesondere der Cholecystitis.* Bei entzündlichen Prozessen der Gallenwege, besonders der Cholecystitis, finden sich die verschiedensten Mikroorganismen. B. coli commune kommt seltener vor, als bisher allgemein angenommen wurde. Die Hauptrolle fällt den Staphylokokken zu. Vf. fand sie in der Gallenfl. in 16%, in der Gallenblasenwand in 68%, in der Leber in 63%. Die Infektion der Gallenwege erfolgt durch Staphylokokken nur auf hämatogenem Wege, durch B. coli und andere darmheimische Bakterien sowohl vom Darm als auch vom Blutwege her. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **96**. 243—54. 25/7. Gießen, Hyg. Inst. der Univ.) BORINSKI.

Michael Apfelbeck, *Untersuchungen über die Dampfresistenz der Rauschbrandsporen.* Um Rauschbrandsporen maximaler Resistenz zu erhalten, muß man die Rauschbrandbazillen in Leberbouillon oder noch besser in Leberbouillon mit Zusatz von 3% Stärke züchten. Bei der Anstellung von Desinfektionsverss. mit Rauschbrandsporen empfiehlt sich als Nachkultur Leberbouillon oder noch besser Leberstärkebouillon. Die Dampfresistenz von Rauschbrandsporen, die an Seidenfäden angetrocknet sind, beträgt bei den geprüften Stämmen 38 bezw. 48 Minuten, übertrifft demnach die Dampfresistenz der Milzbrandsporen. (Arch. f. Hyg. **91**. 245—51. 1/8. München, Hyg Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Karl v. Angerer, *Untersuchungen an Wasserspirochäten.* Wasserspirochäten vom Typ der Spiroch. icterogenes wurden durch Filtration in Reinkultur gewonnen. Sie wuchsen aerob und anaerob ohne Trübung bei Tempp. von niedriger Zimmertemp. bis mindestens 37° in nährstoffarmen Lsgg., wie dest. W., Leitungsw. und verd. ungesalzener Bouillon; Salpeter scheint ihr Wachstum zu fördern. Weiche Agarnährböden wurden durchwachsen. Traubenzucker und Glycerin wurden bis zu 2%, Salze nur in niedrigen Konzz. ertragen. Sie wuchsen noch bei Alkalescenzgraden, die erheblich über dem Phenolphthaleinpunkt lagen. Gegen oligodynamische

Cu und Ag-Wrkg. scheinen sie widerstandsfähig zu sein. (Arch. f. Hyg. **91**. 201—08. 1/8. Erlangen, Hyg. Inst.) BORINSKI.

4. Tierphysiologie.

E. E. Just, *Untersuchungen über Zellteilung. I. Die Wirkung von verdünntem Seewasser auf befruchtete Eier von Echinarachnius Parma während des Teilungsstadiums.* Die untersuchten Eier kommen durch Einbringen in verd. Seew. kurz vor der Zellteilung in einen Zustand gesteigerter Empfindlichkeit. Die hyaline Substanz zeigt die Tendenz, sich von den polaren Bezirken zum Äquator hin loszulösen. Die Aufnahme von W. ist gesteigert. (Amer. Journ. Physiol. **61**. 505—15. 1/8. [1/6.] Nation. Res. Council.) MÜLLER.

E. E. Just, *Die Befruchtungsreaktion bei Echinarachnius Parma. V. Die Existenz einer Periode gesteigerter Empfindlichkeit gegen hypotonisches Seewasser bei „eingesäten" Eiern.* (Vgl. Biochemical Bull. **39**. 280.) In 55 Tln. Seew. mit 45 Tln. Brunnenw. zeigen eingebrachte Eier Bersten der Zellaußenschicht, Auslaufen des Cytoplasmas und zwar in der Zone der Membranteilung. Diese Stelle, die sich abzuheben beginnt, ist am empfindlichsten. (Amer. Journ. Physiol. **61**. 516—27. 1/8. [1/6.] Nation. Res. Council.) MÜLLER.

A. M. Pappenheimer, G. F. Mc Cann und **T. F. Zucker**, unter Mitarbeit von **M. Stanley-Brown, M. Strauss, B. Stimson** und **E. Klein**, *Experimentelle Rachitis bei Ratten. IV. Die Wirkung der Veränderung der anorganischen Bestandteile einer Rachitis erzeugenden Kost.* (Vgl. ZUCKER, PAPPENHEIMER u. BARNETT, Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **19**. 167; C. **1922**. III. 571.) Durch eine Ca im Überschuß, aber zu wenig Phosphate enthaltende Nahrung entstehen bei Ratten rachitische Veränderungen der Knochen. Ähnliche, aber weniger ausgesprochene Störungen entwickeln sich durch eine an Phosphaten reiche, aber Ca-arme Kost. Eine an Ca und Phosphaten arme Nahrung ruft atypische Rachitis hervor. Andere anorganische Salze außer Ca und Phosphaten sind ohne Einfluß auf die Entstehung und Verhütung der Rachitis. Auf 100 g Nahrung sind für 30—50 g schwere junge wachsende Ratten etwa 160 mg P in Form von Phosphaten zu einer n. Calcification erforderlich; weniger als 110 mg P haben unfehlbar Rachitis zur Folge. Der Ca-Überschuß ist für die Entw. der Rachitis nicht unbedingt erforderlich. Ausgewachsene Ratten reagieren auf einen Phosphatmangel in der Nahrung mit B. eines Ca-freien osteoiden Gewebes um Spongiosa und Cortex in vermehrtem Maße, die Epiphysenknorpel werden aber nicht wie bei wachsenden Tieren verändert. (Journ. Exp. Med. **35**. 421—46. 1/4. 1922. [31/10. 1921.] New York, Columbia Univ.) ARON.

A. M. Pappenheimer, G. F. Mc Cann und **T. F. Zucker**, unter Mitarbeit von **S. M. Seidlin, J. V. Lichtenstein** und **M. Stanley-Brown**, *Experimentelle Rachitis bei Ratten. V. Die Wirkung der Veränderung der organischen Bestandteile einer Rachitis erzeugenden Kost.* (IV. vgl. Journ. Exp. Med. **35**. 421; vorst. Ref.) Casein-P schützt in entsprechender Menge wie K_2HPO_4 nicht völlig gegen Rachitis; die Wrkg. von Lecithin entspricht seinem P-Gehalt, die der Hefe sicherlich. Eine Hefemenge, die genug Vitamin B enthält, um das Wachstum zu fördern, aber nicht genügend P liefert, vermag Rachitis nicht zu verhüten. Vitamin A in Form von Butter oder Butterfett in Mengen bis zu 10% der Nahrung zugesetzt, heilt und verhütet Rachitis nicht. Fleischbeigabe verbessert das Wachstum und ruft normale Knochenb. hervor, weil sie reichlich P liefert; Eiereiweiß dagegen nicht. — Es ist gelungen, eine Kost zusammenzustellen, welche alle für ein annähernd n. Wachstum der Ratten erforderlichen Nahrungsstoffe enthält, und deren einziger nachweisbarer Defekt in einem Mangel an P besteht. Diese Nahrung führt regelmäßig zu Rachitis. (Journ. Exp. Med. **35**. 447—66. 1/4. 1922. [31/10. 1921.] New York, Columbia Univ.) ARON.

W. Griesbach, *Über rectale Ernährung mit Aminosäuregemischen.* Mit *Rectamin* der Aminowerke Rostock, nach Angabe der Fabrik aus 60% abgebautem tierischem u. 40% abgebautem pflanzlichem Eiweiß bestehend, wurden Verss. über die Beeinflussung der N-Ausscheidung angestellt. Das gelblichbraune, hygroskopische Pulver ist in W. ll. und riecht und schmeckt nach Fleischextrakt. Der N-Gehalt beträgt etwa 12%, verwendet wurde eine 10%ig. Lsg. Sowohl nach oraler wie nach rectaler Zuführung war die N-Bilanz deutlich positiv. Das Rectamin ist als gut resorbierbares Aminosäurepräparat bei rectaler Einführung gut verwendbar, kann aber auch per os zugeführt werden. (Klin. Wchschr. 1. 1926 - 27. 16/9. Hamburg, Krankenh. St. Georg.) FRANK.

K. Uyeno, *Beobachtungen über die Melanophoren des Frosches.* O_2 beschleunigt die Pigmentansammlung in der Froschhaut post mortem, CO_2 wirkt umgekehrt. Die tiefliegenden Pigmentzellen verhalten sich postmortal verschieden. *Pituitrin* und Entzündung verstärkt die Abblassung der Haut. — Die tiefliegenden Melanophoren reagieren auf O_2, CO_2, Pituitrin, Senföl wie die oberflächlichen, dagegen auf Suprarenin anders als sie. Die ersten werden nicht so stark innerviert. (Journ. of Physiol. **56**. 348—52. 21/7. Cambridge, Physiol. Lab.) MÜLLER.

G. H. Parker und **A. J. Lanchner**, *Das Ansprechen von Fundulus auf Weiß, Schwarz und Dunkelheit.* Im Dunkeln gehaltene Fundulus werden in völlig lichtdichtem Kasten heller und werden bei Belichtung dann dunkler, während sonst belichtete Tiere hellgefärbt aussehen. Die Rk. ist indirekt bedingt. Die Augen sind die Receptoren, die Melanophoren der Haut nur das Erfolgsorgan. (Amer. Journ. Physiol. **61**. 548—50. 1/8. [7/6.] HARVARD Univ., Zool. Lab.) MÜLLER.

Lillian M. Moore, *Experimentaluntersuchungen über die Regulierung der Körpertemperatur.* I. *Normale Temperaturschwankungen und die Temperaturwirkungen von operativen Eingriffen.* Bei Kaninchen schwankt die Temp. zwischen minimal 38.2°, maximal 41,4°. Durchschnitt: 39,68°. Nach Ä. fällt die Temp. etwa um 1,4°, Minimum 37,4°, Maximum 40,9°. Sie steigt dann um 1° über n. Stand. N_2O zeigt ähnlichen, aber schwächeren Einfluß. Aufgespannte Tiere zeigen in 1—2 Stdn. Temperaturabfall um 1—2°. Minimum 36,95°, Maximum 39,7. Trepanation bewirkt Senkung der Temp. um 1,9°, gefolgt von Steigerung über Norm um 1° oder mehr, Maximum 40,8°. Kaninchenverss. über Temperaturregulierung müssen also sehr kritisch bewertet werden. (Amer. Journ. Physiol. **46**. 244—52. 1/6. [15/4.] 1918. Univ. of California.) MÜLLER.

Lillian M. Moore, *Experimentaluntersuchungen über die Regulierung der Körpertemperatur.* II. *Einfluß des Corpus striatum auf die Temperaturregulierung.* (I. vgl. Amer. Journ. Physiol. **46**. 244; vorst. Ref. III. vgl. Amer. Journ. Physiol. **50**. 102; C. **1921**. I. 256.) Nur in 22% der Operationen wurde Fiebersteigerung bei Verletzung der Gegend des Corpus striatum am Kaninchen erzielt. Nur $^1/_3$ davon zeigten Verletzungen am Nucleus caudatus. Die Hälfte der Fälle ergaben Stiche durch den Nucleus caudatus hindurch, von ihnen hatten nur 15% Fieber. — Erhitzung des Nucleus caudatus erzeugte Abfall der Temp., Abkühlung Anstieg, analog den Ergebnissen von BARBOUR (vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Parmak. **70**. 1; C. **1912**. II. 2130). Entfernung des Nucleus caudatus bei Kaninchen oder der Großhirnhemisphären bei Tauben ändert die n. Temp. nicht. Die Existenz bestimmter spezifischer Wärmezentren im Gehirn ist danach zweifelhaft. Das Corpus striatum ist nicht der Hauptsitz. (Amer. Journ. Physiol. **46**. 253—74. 1/6. [15/4.] 1918. Univ. of California.) MÜLLER.

O. C. M. Davis, *Einige Beobachtungen über den Mechanismus der Arzneiwirkung.* Die Beziehungen zwischen Atomgewicht, Löslichkeit, Dampfspannung, chemischer und pharmakologischer Wirksamkeit, chemischer Affinität, Adsorption

und Wrkg. werden besprochen. (Brit. Medical Journal **1922**. II. 11—12. 1/7. Bristol.) MÜLLER.

M. Fourcade, L. Jaloustre und **P. Lemay**, *Über die spirilliciden Eigenschaften des Wismutoxydhydrats.* Die bisher als Spirillen tötende Mittel verwendeten Bi-Salze schmerzen bei der Injektion und sind ziemlich giftig. Möglicherweise zersetzen sie sich leicht durch Hydrolyse in das Oxyd und das organische Radikal. $Bi(OH)_3$, in Öl suspendiert, ist für Kaninchen wenig giftig, bei Hunden in therapeutischen Dosen ebensowenig. 1—2 mg, intramuskulär beim Menschen, machen weder Stomatitis, noch Magen-Darmstörungen, noch allgemeine Vergiftungssymptome. Die Injektionen sind nicht so schmerzhaft. Das Präparat wirkt auf die Syphilis sehr prompt, die WASSERMANNsche Rk. wird sofort negativ. (C. r. soc. de biologie **86**. 815—17. 29/4.*) MÜLLER.

John T. Maclachlan, *Trinitrinlösung bei akuter Nephritis.* Bei akuter tubulärer Nephritis mit Ödemen erwies sich in mehreren Fällen Trinitrin als günstig. (Brit. Medical Journal **1922**. II. 473. 9/9. Glasgow.) MÜLLER.

Pietro Binda, *Über experimentelles Vergiftungshämatoporphyrin. Sulfonal* stört die Ausscheidung von Hämatoporphyrin durch die Nieren nicht, weder bei chronischem Gebrauch noch im Tierexperiment. — Die Organe von an chronischer Sulfonalvergiftung gestorbenen Tieren reduzieren in vitro das Hämatoporphyrin wie normale. (Arch. Farmacologia sperim. **31**. 184—91. 15/6. 1921. Pavia, Pathol. Inst.) MÜLLER.

T. Veber, *Das weinsaure Wismut-Kalium und Natrium bei Behandlung der Syphilis.* Die von LEVADITI empfohlenen Bi-Salze von K und Na-Tartrat („Trépol" von CHENAL und DUILHET in Paris) haben bei 4 Luetikern nach 2—3 Injektionen zu je 0,3 g Verschwinden der Spirochaeten, Heilung der Hauterscheinungen bewirkt. Nach 4—5 Injektionen schwanden die inneren Veränderungen (Darm, Leber, Knochen). Zweimal trat eine Zahnfleischentzündung und vorübergehende Albuminurie auf. (C. r. soc. de biologie **86**. 891—93. 29/4. [2/2.] Bukarest, Militärhosp.) MÜLLER.

A. B. Hastings, Helen C. Coombs und **F. H. Pike**, *Die Änderungen in der Kohlensäurekonzentration, hervorgerufen durch Änderungen im Blutvolumen, das durch die Medulla oblongata fließt.* Wenn man bei Katzen temporär beide Carotiden und Vertebralarterien sperrt, so steht die Atmung zugleich mit dem Anstieg des Blutdrucks still. Zuvor erfolgt aber Vertiefung und Beschleunigung der Atmung. Der CO_2-Gehalt des Blutes der Carotis nimmt ab infolge der gesteigerten Ventilation. Der Mechanismus der Reizung des Atemzentrums dürfte so verlaufen, daß infolge Absperrung der Gehirnzirkulation sich im Blut, das das Atemzentrum umspült, CO_2 anhäuft und so das Zentrum reizt. Das gleiche gilt für die Blutdrucksteigerung. Die *Anhäufung von CO_2* bewirkt also das Auftreten von Veränderungen, die eine vermehrte Ausscheidung von CO_2 aus dem Blute der durchbluteten Körperteile zur Folge haben. (Amer. Journ. Physiol. **57**. 104—9. 1/8. [18/5.] 1921. New York, Columbia Univ.) MÜLLER.

E. Nicolas, *Aktives und virtuelles Adrenalin. Zur Mitteilung von Abelous und Soula.* Das von den genannten Autoren (C. r. soc. de biologie **86**. 749; C. **1922**. III. 397) zur Inaktivierung von Adrenalin benutzte Pferdeserum enthält Formalin. Ihre Schlußfolgerungen sind anzuzweifeln. (C. r. soc. de biologie **86**. 849—50. 29/4.* Alfort, Tierärztl. Hochschule.) MÜLLER.

H. Bierry, F. Rathery und **L. Levina**, *Adrenalinbasen, Hyperglykämie und Glykosurie.* Verschiedene natürliche und synthetische Adrenalinsalze hatten sehr verschiedenen Einfluß auf Glykosurie. β-Methylnoradrenaline sind zum Teil unwirksam. Trotzdem trat Steigen des Blutzuckers auf 380 mg% im Plasma auf. Immerhin war, wenn überhaupt vorhanden, die Glykosurie nie so hoch wie nach l-Suprarenin syntheticum. (C. r. soc. de biologie **86**. 1133—35. 27/5.* Paris.) MÜ.

H. Bierry, F. Rathery und **L. Levina**, *Änderungen des Eiweißzuckers nach Adrenalininjektion.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **86.** 1133; vorst. Ref.) Bei gut genährten Hunden erzeugten intraperitoneale Injektionen von 1 mg der Adrenalinbasen pro kg ohne Narkose im Arterienblut verschiedene Wrkg. auf den „freien" und den „Eiweiß"-Zucker. Nach natürlichem oder synthetischem Adrenalin steigt der erste viel höher als nach l-Isoadrenalin. d-Isoadrenalin ist unwirksam. Der „Eiweiß"-Zucker sinkt anfangs, kann aber nach 22—72 Stdn. über die Norm langsam ansteigen. Je höher die Zunahme des freien Blutzuckers, um so tiefer das Absinken des „Eiweiß"-Zuckers. (C. r. soc. de biologie 1135—37. 27/5.* Paris.) MÜLLER.

O. Platz, *Über die Wirkung des Adrenalins.* Unterss. über die Wrkg. des Adrenalins allein und in Verb. mit Atropin u. Papaverin auf Blutdruck, Atmung, Blutzuckergehalt, Bluttrockensubstanz, NaCl-Gehalt und auf die roten und weißen Blutkörperchen. (Klin. Wchschr. **1.** 1895—96. 16/9. Magdeburg-Sudenburg, Krankenhaus.) FRANK.

Hoyt S. Hopkins, *Protoplasmawirkungen von Papaverin, Histamin und anderen Arzneistoffen, verglichen mit der Theorie der Kontraktion des glatten Muskels.* Paramaecium und Spirostomum oder Astasia nehmen nach *Papaverin*behandlung W. auf. Sie schwellen, die Protoplasmavacuolen nehmen an Zahl zu. Sie cytolysieren beim Absterben schnell. *Benzylalkohol* wirkt prinzipiell ebenso, aber schwächer. *Saponin* erzeugt Anschwellen ohne Vacuolenvermehrung. In *Histamin* (unter 1 : 2000) leben die Protozoen lange. Beim Absterben in 1 : 1000 schrumpfen sie zusammen. Ähnlich reizend und schrumpfend wirken *Morphin, Codein* u. *Apomorphin.* — Die Ergebnisse stimmen zur lähmenden Wrkg. des Papaverins und Benzylalkohols u. zur reizenden Wrkg. der drei letzten auf den glatten Muskel. (Amer. Journ. Physiol. **61.** 551—61. 1/8. [13/6.] JOHNS HOPKINS Univ. Med. School.) MÜLLER.

Soma Weiss und **Robert A. Hatcher**, *Studien über Strychnin.* Rana pipiens ist ein gutes Versuchsobjekt. Bei niedrigem Stoffwechsel nach etwa 1 Monat Hungern sind sie empfindlicher (0,15 mg Sulfat pro kg als Grenze) als frisch gefangen oder gefüttert. Entfernung der Leber gefütterter Tiere bringt die Empfindlichkeit auf die Höhe der Hungertiere Ein solches Tier ist 24 Stdn. nach Gabe der gerade Tetanus erzeugenden Dose wieder n., doch reagiert es noch wochenlang schärfer auf neue Strychnininjektion. Die Unterscheidung von Sommer- u. Winterfrosch ist irreführend. Es kommt auf den Zustand der Leber an. — Nach STAS-OTTO gewinnt man aus den Organen kleine Strychninmengen nicht quantitativ wieder. Noch 1 Teil aus 10 Millionen Teilen Gewebe wird quantitativ gewonnen durch Verflüssigung des Eiweißes mit NaOH in der Hitze und Ausschütteln mit $CHCl_3$. So kann man 0,5 mg aus dem Blut eines Erwachsenen noch nachweisen. Zur Injektion wird der $CHCl_3$-Rückstand mit konz. H_2SO_4 erhitzt, um die anderen organischen Stoffe zu zerstören, dann alkal. mit $CHCl_3$ wieder extrahiert. Diese Lsgg. gehen ohne Verlust durch Filterpapier. — In starken Verdünnungen (1 : 430000) verteilt Strychnin sich gleichmäßig zwischen Blutkörperchen u. Plasma. Bei 1 : 60000 adsorbieren die ersten 3-mal mehr, als im Plasma enthalten ist. Die Adsorption ist nach 10 Minuten maximal. Bei Waschen der Zellen mit n. Citrat-NaCl-Lsg. bleibt das Strychnin an den Erythrocyten. Nach Hämolyse bleibt es am Stroma. Es wirkt dann nicht so prompt wie frei gelöst. Man braucht 50% mehr als n. — Bei Katzen wurde festgestellt, daß Strychnin nach intravenöser Injektion in 2 Minuten zu 30%, nach 5 zu 50%, nach 40 zu 96% aus der Zirkulation verschwunden ist. Junge Tiere eliminieren es schneller als erwachsene. Sie sind auch widerstandsfähiger, allerdings weniger erheblich, als sie schneller eliminieren. Einige Zeit nach der Injektion geht das in den Blutkörperchen gebundene Strychnin ins Plasma zurück u. von da in die Gewebe. — Beim Menschen wird per os oder intramuskulär gegebenes Strychnin (je 4 mg mehrmals) zu 20% im Harn gefunden.

Diurese beschleunigt die Ausscheidungsgeschwindigkeit, nicht die Menge. Die Niere entfernt nur so viel, als die Leber nicht ausscheidet und als unfixiert in Geweben ist, die das Gift nicht zerstören können. Die Leber ist das entgiftende Organ. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **19**. 419—82. Juli 1922. [26/10. 1921.] New York, CORNELL Univ. Med. Coll.) MÜLLER.

D. Daniélopolu und **A. Carniol**, *Neue Tatsachen, die die Wirkung von Eserin auf den Sympathicus zeigen.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **86**. 88; C. **1922**. I. 891.) Während der Pulsbeschleunigung nach Eserin bleibt der Vagus (Druck auf den Augapfel) erregbar. Die Ursache ist also sympathischen Ursprunges. Die vom Sinus ausgehende Arhythmie während des Stadiums der Pulsbeschleunigung hat vagale und sympathische Ursache. Die Extrasystolen sind heterotopen Ursprungs und treten auch nach Atropin noch auf. — Eserin wirkt beim Menschen in zwei Phasen: 1. schnell, flüchtig, amphotrop mit Überwiegen der Sympathicuserregung, 2. langsam, andauernd, parasympathisch. Die erste Wrkg. ähnelt derjenigen des Suprarenins. (C. r. soc. de biologie **86**. 883—86. 29/4. [19/1.*] Bukarest, II. med. Klinik.) MÜLLER.

K. Stejskal, *Über lokale Hautüberempfindlichkeit durch Proteinkörpertherapie und die Möglichkeit ihrer Verwendung.* (Vorläufige Mitteilung.) Verss., die durch Eiweißinjektionen erzielbare Überempfindlichkeitsrk. therapeutisch bei arthritischen Affektionen, infektiösen Hautprozessen und Tumoren verwendbar zu machen. (Wien. klin. Wchschr. **35**. 761—62. 28/9. Wien II, Spital der barmherzigen Brüder.) FRANK.

Erich Rominger, *Zur Anwendung von Beruhigungs- und Schlafmitteln in der Kinderheilkunde.* Klinische Abhandlung über Verwendung der üblichen Hypnotica und Sedativa in der Kinderpraxis. Zur Dämpfung leichter Unruhen sollen keine starken Schlafmittel in kleinen Dosen und bei schweren Erkrankungszuständen keine leichten Schlafmittel in hohen Gaben verabfolgt werden. Es ist nicht angängig, die beim Erwachsenen mit einem Mittel gemachten Erfahrungen rechnerisch pro kg Körpergewicht auf das Kind zu übertragen. Art und Dosis des Arzneimittels müssen den anatomischen u. physiologischen Besonderheiten des kindlichen Organismus angepaßt werden. (Klin. Wchschr. **1**. 1949—54. 23/9. Freiburg i. Br., Univ.-Kinderklinik.) FRANK.

Leo Bleyer, *Erfahrungen über die Novasuroldiurese.* Verss. über Wrkg. von *Novasurol* an Kranken (Vitium cordis, Lebercirrhose, Schrumpfniere) und an Gesunden. Bei beiden vollzieht sich eine ca. 2 Stdn. nach der Injektion einsetzende und nach 8—10 Stdn. abklingende Harnflut mit NaCl-Ausschüttung, deren Größe mit dem jeweils vorhandenen Überschuß an W. u. NaCl variiert. Bei intravenöser Novasurolinjektion als häufigste Komplikation Kollapszustände. In vitro zeigt Novasurol deutliche Verstärkung der Globulinfällung durch $(NH_4)_2SO_4$; in der restierenden Albuminlsg. bewirkt es allein, ohne weiteren Salzzusatz, B. eines starken Nd. Die Frage nach dem Angriffspunkt des Novasurols als einem möglicherweise komplexen konnte nicht definitiv entschieden werden. (Klin. Wchschr. **1**. 1940—42. 23/9. [7/7.*] Innsbruck, Mediz. Univ.-Klinik.) FRANK.

Domenico Liotta, *Die Wirkung der Halogene in Gasform auf infektiöse Prozesse.* Durch Cl-Gas (3—4 Min.) kann beim Hunde die Heilung einer infektiösen Wunde beschleunigt werden. Längere Einw. erzeugt Ätzung. (Arch. Farmacologia sperim. **31**. 161—72. 1/6. 1921. Rom, Chem.-physiol. Inst.) MÜLLER.

Lucius Nicholls und **G. G. Hampton**, *Behandlung von menschlicher Spulwurm-(„Lookworm")-Infektion mit Tetrachlorkohlenstoff.* Auf Grund einer Empfehlung von HALL wurden 3—10 ccm CCl_4 bei Ascarisinfektion nüchtern innerlich gegeben. Bei einem zum Tode Verurteilten wurde nach 6 ccm 8 Tage später der Darm frei von vorher nachgewiesenen Würmern gefunden. Kindern von 3—4 Jahren kann man

0,6—1,2 ccm, von 10 Jahren 2 ccm geben. Bei Erwachsenen genügen 3—5 ccm CCl_4. CCl_4 ist wirksamer als Chenopodiumöl allein. Ein Teil Chenopodiumöl in 4 Tln. CCl_4 bewirkt sichere Entleerung der Würmer. Nebenwrkgg. treten nicht auf. (Brit. Medical Journal **1922**. II. 8—11. 1/7. Ceylon, Internat. Health Board.) MÜLLER.

Franz Müller, *Die Förderung der Blutbildung durch Eisen und Arsen.* Die neueren aus Amerika stammenden Angaben, daß medikamentöses Eisen die Blutregeneration nicht fördert, werden als nicht überzeugend abgelehnt. Ungeklärt ist, warum bei Trinkkuren kleinere Fe-Mengen wirken, als sonst medikamentös erforderlich sind. — Worauf im Wesen die As-Reizwrkg. beruht, ist noch nicht bekannt. (Dtsch. med. Wchschr. **48**. 836—37. 23/6. Berlin.) MÜLLER.

Karl Funke, *Die Arsentherapie in der Chirurgie.* Mit *Solarson*, dem Ammoniumsalz der Heptinchlorarsensäure, in Form von Injektionen durchgeführte As-Kuren ergaben gute Resultate. Ungünstige Nebenerscheinungen wurden nicht beobachtet. (Wien. med. Wchschr. **72**. 1502—3. 16/9.) FRANK.

Hübner, *Schmierseifeneinreibungen als Mittel zur Verbesserung des Syphilisbehandlung.* Durch tägliche Einreibungen von 10 g offizineller Schmierseife während der üblichen Salvarsankur versuchte Vf. eine Einw. auf die Immunkörperbildung zu erreichen. Es konnte ein erheblich früheres Negativwerden der mit Seife behandelten Fälle gegenüber der WASSERMANNschen Rk. beobachtet werden. (Dtsch. med. Wchschr. **48**. 157—58. 2/2. Elberfeld, Städt. Krankenh.) FRANK.

Jean Oliver und **So Sabro Yamada**, *Biologische Reaktionen von Arsphenamin.* III. *Seine akute Giftigkeit im Gegensatz zur Spätwirkung, und die Bedeutung der Agglutination bei dem Entstehen der ersten.* (II. vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **19**. 199; C. **1922**. III. 285.) Nach intravenöser Injektion großer Dosen von Salvarsannatrium an Kaninchen sieht man schnellen Tod durch multiple Embolien, ähnlich wie bei Öl- oder Fettembolie. In den Gehirn- und anderen Organcapillaren sieht man Emboli, bestehend aus agglutinierten roten Blutkörperchen. Wenn der Tod nicht sofort eintritt, werden die Klümpchen in die Lunge transportiert, verstopfen die Lungencapillaren mit folgender perivasculärer Exsudation, Ausdehnung des rechten Ventrikels u. Lungenödem mit Leukocytenanhäufung im Exsudat. In der Milz finden sich auch viele Emboli, die Stauung, Erweichung und weitere Veränderungen hervorbringen. — Die Blutkörperchenhaufen sind anfangs rein erythrocytär, später wandern Leukocyten ein, Fibrin fehlt. Es sind den koagulativen Thromben ähnliche Agglutinationsgebilde. — Die Gerinnungszeit des Blutes nimmt dabei sogar ab. Koagulation ist also nicht die Ursache der Thrombenbildung. Man kann in vitro das gleiche Phänomen erzeugen. Wenn man solche agglutinierten Erythrocyten mit NaCl-Lsg. wäscht und dann injiziert, entsteht das gleiche Vergiftungsbild. („Physikalische Giftigkeit"). — Nur nach kleineren und wiederholten Dosen von Salvarsan sieht man parenchymatöse Degeneration in der Leber und Niere, die nicht durch Embolien zu erklären ist („Chemische Vergiftung"). (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **19**. 393—418. Juli 1922. [20/10. 1921. San Francisco, LELAND STANFORD jr. Univ.) MÜLLER.

Georg Krebs, *Neosilbersalvarsan (NSS.) und seine einzeitige Verwendung mit Novasurol.* Bericht über ausgezeichnete Erfolge an 200 Fällen mit etwa 3000 Injektionen von NSS. mit Novasurol in allen Stadien der Syphilis. (Dtsch. med. Wchschr. **48** 158—59. 2/2. Leipzig.) FRANK.

Br. Bloch, *Die Behandlung der Syphilis mit Wismutpräparaten.* Bi ist ein sehr wirksames, spirochäticides Mittel, welches im klinischen und bactericiden Heileffekt dem Salvarsan nahesteht, dasselbe aber nicht vollkommen erreicht. Dem Hg ist es in dieser Beziehung überlegen. Vf. benutzte, nachdem sich die in W. I. Bi-Präparate als zu schmerzhaft bei Injektionen erwiesen hatten, *Trépol*, Verb. des Bi mit K, Na und Weinsäure mit 64% Bi, und *Neotrépol* mit 96% metallischem

Bi in isotonischem Milieu. Die Bi-Behandlung der Lues wird dann willkommen sein, wenn eine Intoleranz sowohl gegen Hg als auch gegen Salvarsan besteht. Da Bi dem Hg überlegen, wird es bei gemischten Kuren wohl in Zukunft das Hg zum Teil oder vollständig verdrängen. Die Resultate der Salvarsan-Bi-Mischkuren sind bis jetzt anscheinend ganz vorzügliche. (Klin. Wchschr. 1. 1883—85. 16/9. Zürich, Dermatol. Klinik.) Frank.

H. Leo, *Über die Wirkung intravenöser Campherölinjektionen.* Nach intravenöser Injektion von Campheröl bei Kaninchen erfolgte eine deutliche und sehr starke Steigerung der vorher durch Morphin herabgesetzten Atemgröße, nachdem zunächst mehrmals ein kurzdauernder Atemstillstand eingetreten war. Gleichzeitig treten, aber nicht immer, klonisch-tonische, etwa 1 Minute dauernde Krämpfe auf. Vf. hält die intravenösen Campherinjektionen zur Erzielung einer vollen Campherwrkg. für geeignet, mahnt aber bei ihrer Anwendung am Menschen zur Vorsicht. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 155—56. 2/2. Bonn, Univ., Pharmakol. Inst.) Frank.

F. Gudzent, W. Lueg und **W. H. Jansen**, *Über Digitalis-Kaltextrakt in Trockenform (Digitalis-Dispert).* (Vgl. Pietrowski, Klin. Wchschr. 1. 1890.) Mit dem nach dem Krauseschen Verf. hergestellten Digitalis-Dispert, welches das Gitalin und das gesamte Digitalein der Blätter enthält, wurden von Vff. klinische Verss. angestellt. Es konnte gute therapeutische Wrkg. ohne nennenswerte Nebenerscheinungen festgestellt werden, seine Anwendung und weitere Nachprüfung wird empfohlen. (Klin. Wchschr. 1. 1890—91. 16/9. Berlin, I. Mediz. Klinik. München, II. Mediz. Klinik.) Frank.

Möller, *Das Erdöl als Heilmittel.* Geschichtliche Angaben über den Gebrauch der Erdölquellen in verschiedenen Ländern zu Heilzwecken. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 161—62. 2/2. Peine.) Frank.

Apel, *Zur Behandlung des schwachen Haarwuchses nach Zuntz und Kapp.* Vf. hält das Zuntzsche „Humagsolan"-Verf. zur Erzeugung kräftigen Haarwuchses, Beigabe in W. l. Hornsubstanz zur Nahrung, für das zurzeit einzige spezifische Mittel. Die Wrkg. des Kappschen Verf., Zuführung von Keratin an die Haarpapillen durch Galvanisieren der Kopfhaut mit in ammoniakalischer Keratinlsg. getränkten Elektroden, dürfte in der Hauptsache auf den elektrischen Reiz zurückzuführen sein. Es wird eine kombinierte Zuntz-Kappsche Behandlung empfohlen, unter Fortfall der Keratinanwendung nach Kapp. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 161. 2/2. Charlottenburg.) Frank.

F. Riechen, *Eine Vergiftung durch Kieselfluornatrium.* Beschreibung eines tödlich verlaufenen Vergiftungsfalles. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 44. 93—94. 1/8. [25/7.] Essen, Chem. Unters.-Amt.) Groszfeld.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

R. A. Vaccarezza, *Über die Ursache des Verbrennungstodes.* Bei Verbrennung erfolgt ein shockähnlicher Zustand. Bei chloralisierten Hunden traten nach Hautverbrennungen schwere Erscheinungen nach 2—5, der Tod nach 6—10 Stdn. ein. Nervendurchschneidungen oder Abbindung der Blutgefäße des verbrannten Beines hatten nach der Verbrennung keinen Einfluß. Transfusion des Blutes bewirkte beim n. Tier Tod in 5—8 Stdn. Das verbrannte Tier überlebte. (C. r. soc. de biologie 86. 1114—15. 20/5. [6/4.*] Buenos-Aires, Physiol. Inst.) Müller.

Charles M. Gruber, *Untersuchungen über Ermüdung. XI. Die Wirkung intravenöser Injektion großer Dosen von Adrenalin auf den Skelettmuskel in Ruhe und bei Ermüdung.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 43. 530; C. 1922. III. 569.) Suprarenin, Katzen intravenös injiziert, erhöht die Reizbarkeit des ruhenden und des ermüdeten Muskels und vergrößert die Kontraktionen. Große Dosen, wie 5 ccm Lsg. $^1/_{100000}$ bis $^1/_{1000}$ schnell injiziert, steigern die Zuckungshöhe bis 240% beim

ermüdeten, bis 100% beim ruhenden Muskel. Im ersten Falle kann sie sogar größer als in der Ruhe werden. Die Wrkg. hält 5—9 Minuten an, je nach Zustand des Tieres, Stärke der Reizung zur Kontraktion, Konz. des Suprarenins im Blut zu Anfang. Langsame Injektion wirkt schwächer als schnelle. — Ursache der Leistungssteigerung ist, wenn überhaupt, so höchstens in sehr geringem Maße die Blutdrucksteigerung. Suprarenin neutralisiert oder zerstört die Ermüdungsstoffe nicht. Wenn es im Moment der Kontraktion gerade den Muskel im Blut durchströmt, tritt die Erregbarkeitssteigerung der Muskelsubstanz auf. (Amer. Journ. Physiol. **61**. 475—92. 1/8. [19/5.] St. Louis, Washington Univ. Med. School.) Müller.

Ernest Rothlin, Robert Henry Aders Plimmer und **Alfred Dennis Husband**, *Die Wirkung von Hypophysin, Ergamin und Adrenalin auf die Sekretion der Brustdrüse.* Bei zwei Ziegen in verschiedenem Laktationszustande vermehrte Hypophysin die Milchproduktion stark, aber nur für kurze Zeit. Es folgt ein Stadium verminderter Absonderung. Die gesamte tägliche Milchmenge bleibt unverändert. In späteren Stadien der Laktation wirkt Hypophysin nicht. Die Zus. der Milch ändert sich nicht. Die Wrkg. scheint eine indirekte zu sein, über die Genitalorgane. — Suprarenin u. Histamin wirken nicht auf die Milchabsonderung. Die Milchdrüse scheint keine sympathischen oder parasympathischen sekretorischen Fasern zu bekommen. (Biochemical Journ. **16**. 3—10. 1922. [20/12. 1921.] Univ. of Aberdeen. Zürich, Physiol. Inst.) Müller.

H. Giusti und **B.-A. Houssay**, *Die Rolle der Hypophyse und des Gehirns bei der Erzeugung cutaner Störungen bei der Kröte.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **85**. 597; C. **1922**. I. 154.) Auch durch Verletzung der Umgebung der Hypophyse u. Hypophyseninjektion erfolgt die früher beschriebene Hautveränderung. Ursache ist eine Hyperkeratose. — Weibchen entleeren bei Beginn des Frühlings nach Hypophysenentfernung Eier in langen gelatinösen Massen. (C. r. soc. de biologie **86**. 1112—13. 20/5. [6/4.*] Buenos-Aires, Physiol. Inst.) Müller.

B.-A. Houssay, E. Hug und **T. Malamud**, *Hypophyse und Kohlenhydratstoffwechsel.* Beim Hunde tritt in den ersten Tagen nach Hypophysenentfernung oder Verletzung der Umgebung der Drüse Glykosurie ein. Die Tiere haben n. Toleranz gegen injizierte Hexosen. Gelegentlich tritt eine Dystrophia adiposogenitalis ein. Im Verlauf langsamer Traubenzuckerinfusionen erfolgt die n. Hyperglykämie. Das Glykogen der Muskeln und Leber ist n. (C. r. soc. de biologie **86**. 1115—16. 20/5. [6/4.*] Buenos-Aires, Physiol. Inst.) Müller.

R. Courrier, *Beitrag zur Histophysiologie der Schilddrüse.* Fütterung von Schilddrüsensubstanz (Rind, Schwein) an Katzen vermehrt das Kolloid der Schilddrüse sehr erheblich, vermutlich weil die verfütterte Substanz den Verbrauch des Schilddrüsensekrets ersetzt und spart. Somit ist Kolloiddegeneration ein Zeichen von Hypothyreoidismus. (C. r. soc. de biologie **86**. 869—70. 29/4. [7/4.*] Straßburg, Histol. Inst.) Müller.

E. B. Verney und **E. H. Starling**, *Über Sekretion durch die isolierte Niere.* Durchströmt man von einem Starlingschen Herz-Lungenpräparat aus eine isolierte Niere eines anderes Hundes, so kann man über 10 ccm Harn in 10 Min. sezernieren lassen. Die Blutmenge kann bis 200 ccm pro Minute betragen. Die Sekretion steigt und fällt proportional dem Druck in der Nierenarterie. Die untere Grenze ist 40 mm Hg, bei Verd. mit Gummi-NaCl-Lsg. niedriger. — NaCl, Harnstoff, Na_2SO_4 bewirken Diurese ohne Änderungen des Blutstroms in der Niere. Die Niere konz. Harnstoff und Traubenzucker und hält im Blut Cl zurück. — Der Harn ist hypotonisch gegenüber dem Blut und alkal., wahrscheinlich infolge Überventilation im Herz-Lungen-Präparat, Steigen der Alkalireserve infolge Austritts von Alkali aus den Erythrocyten ins Serum und daher Cl-Reichtum im Serum. (Journ. of Physiol. **56**. 353—58. 21/7. London, Univ. College.) Müller.

H. W. Davies, J. B. S. Haldane und **G. L. Peskett**, *Die Chlor- und Dicarbonat-Ausscheidung durch die menschliche Niere.* Die Maximalkonz. von Cl im Harn nach NaCl-Genuß ist bei Haldane 0,33 n. Ambard fand zwischen 0,3—0,4 n. für Mensch und Hund. Nach Dicarbonateinahme (25 g) ist HCO_3 im Harn maximal auch 0,33 n. Werden NaCl und $NaHCO_3$ zusammen genommen, ist Cl + HCO_3 maximal auch 0,33. Es ist weitgehendst unabhängig von Δ des Harnes, von Harnstoff und Phosphaten. — Cl und HCO_3 werden an der gleichen Stelle konz., Harnstoff und Phosphate an einer anderen Stelle abgesondert. (Journ. of Physiol. 56. 269—74. 21/7. Oxford, Cherwell.) Müller.

E. D. Adrian und **Alexander Forbes**, *Die „Alles oder Nichts"-Antwort der sensiblen Nervenfasern.* Im n. motorischen Nerven herrscht für den Reiz das „Alles oder Nichts"-Gesetz. Dies ist aber durchbrochen in Stellen mit Dekrement. Bei kleinem Dekrement der Leitung ändert sich bei verschieden starken Reizen der Reizeffekt wenig. — Bei sensiblen Warmblüternerven fehlt ein deutliches Dekrement. — Durch eine narkotisierte Nervenstrecke geht kein oder sowohl ein schwacher wie ein starker Reiz hindurch, und zwar sowohl in sensibler wie motorischer Bahn. — Bei einem sensiblen Einzelreiz reizt ein starker Reiz mehr Fasern als ein schwacher, und erzeugt ein überstarker Reiz mehr als einen Impuls in jeder Faser. — Bei der Rückenmarkkatze wirkt Reflexreiz gleich auf afferente u. efferente Nerven. — Je nach dem Zustand des Zentralorgans kann ein afferenter Einzelreiz mehr als einen Impuls an der efferenten Seite hervorrufen. Die sensiblen Fasern folgen dem „Alles oder Nichts"-Gesetz. (Journ. of Physiol. 56. 301—30. 21/7. Cambridge, Harvard Med. School.) Müller.

E. Marx und **H. J. Flieringa**, *Die Bestimmung der kleinsten Sättigungs- und Reinheitsunterschiede der Spektralfarben bei den Farbentüchtigen und Farbenblinden.* Die Sättigung wurde mit Hilfe des Spektroskops von Donders untersucht. Für die Intensitätsmessungen wurden Keile benutzt. Die Intensitäts- u. Sättigungskurven sind durchaus verschieden voneinander. Im weniger brechbaren Teil des Spektrums erweisen sich nach den Verss. der Vff. die Farbenblinden den Farbentüchtigen als überlegen bzgl. der Unterscheidung des Grades der Sättigung und Intensität. Vff. diskutieren mit aller Reserve eine theoretische Deutung dieses Befundes. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 6. 304—16. 25/3. Leyden, Ophthalmolog. Klinik d. Univ.) Byk.

Maurice I. Smith, *Die Wirkung auf das autonome Nervensystem wirkender Arzneistoffe auf den überlebenden Magen. Eine Studie über die Innervation des Magens. Pilocarpin* erzeugt in allen Magenteilen (Antrum, Praeantrum, Fundus und Magenkörper) bei Meerschweinchen, Kaninchen, Katze, Hund und Mensch, am überlebenden Organ beobachtet, Kontraktion, die durch *Atropin* aufgehoben wird. Dieses erschlafft. *Nicotin* kontrahiert meist, außer am Fundus und Sphincter cardiae der Katze, die erschlaffen, und am Antrum und Körperteil des Kaninchenmagens, die erst erschlaffen, sich dann zusammenziehen. Auf *Suprarenin* kontrahieren sich die Sphincteren immer; die Teile des Magens von Katze und Hund erschlaffen, bei Meerschweinchen und Kaninchen können die einen Teile Kontraktion, die anderen Hemmung zeigen. Wenn Supranin kontrahiert, bewirkt es nach *Ergotoxin* Erschlaffung. — Die sympathische Innervation des Magens ist bei Katze und Mensch hemmend, bei Meerschweinchen, Kaninchen, Hund an gewissen Teilen hemmend, an anderen fördernd. Die Innervation der Sphincteren ist sympathisch fördernd. Beim Hund ist an einigen Stellen des Magens Doppelinnervation, die fördernde überwiegt vor der hemmenden. (Amer. Journ. Physiol. 46. 232—43. 1/6. [9/4.] 1918. Omaha, Univ. of Nebraska Med. School.) Müller.

J. Trevan und **E. Boock**, *Die Wirkung von Vagusdurchschneidung auf die Atmung der Katze.* Zerstörung des Gehirns vor den vorderen Vierhügeln ändert

nichts an der Wrkg. der Vagusdurchtrennung, Änderung der Rk. des Blutes, Wrkg. von Acetylaceton auf die Atembewegungen. — Durchschneidung zwischen den Vierhügeln hat nach Vagusdurchschneidung Verlangsamung und Abflachung der Atmung zur Folge. — Durchschneidung hinter den Vierhügeln hat ungleichmäßige Atmung wie bei tiefer Narkose, verminderte Rk. gegenüber Säure im Blut und gegen Acetylaceton zur Folge. — Bei einem hinter den vorderen Vierhügeln decerebrierten Tier ist der Vagusreiz für die Atmung bedeutungsvoller, der Blutreiz geringer als n. Es bleibt nur ein primitiverer Typus des Zentrums übrig. (Journ. of Physiol. **56.** 331—39. 21/7. London, Wellcome Physiol. Res. Labb.) Müller.

A. **Fröhlich** und K. **Paschkis**, *Die Bedingungen des Flimmerns der Herzkammern.* Das Herz der weißen Ratte flimmert schwer und ist recht widerstandsfähig gegen Digitalisvergiftung. Am isoliert umspülten Herzen kann man Kammerflimmern 1. durch Induktionsreiz an der Vorhofkammergrenze bei hohem Flüssigkeitsdruck erzielen, 2. nach Spannen an der Herzspitze und Arbeit unter isometrischen Bedingungen bei Aufhören der Spannung, 3. durch *Kaffein*, gleich bei niederem und hohem Druck. Bei Kaffein ist die Reizerzeugung vermehrt, die Systole verstärkt, die diastolische Erschlaffung unvollständig. Die Resistenz gegenüber *Strophanthin* erklärt sich aus Fehlen des Verkürzungsrückstandes unter n. Verhältnissen. Das Rattenherz erschlafft rasch und vollkommen. Nach Strophanthin fehlt dementsprechend systolische Kontraktur. — Die Wrkg. des *Camphers* gegen Flimmern versteht sich als Lsg. des „Spasmus", so bei Strophanthinkontraktur des Froschherzens. Je rascher und vollkommener ein Herz erschlafft, um so leichter erfolgen die anabolischen Prozesse. Auch *Novocain* hebt das Kaffeinflimmern auf. — Verlängerung der Refraktärperiode wirkt flimmererschwerend, Verkürzung flimmerbefördernd. Je tonusloser der Muskel, um so leichter erfolgt also Restitution. (Klin. Wchschr. **1.** 1894—95. 16/9. Wien, Pharmakol. Inst.) Müller.

A. A. **Krontovski** und V. V. **Radzimovska**, *Über den Einfluß von Konzentrationsänderungen der H- und OH-Ionen auf das Leben von Gewebszellen von Wirbeltieren.* I. *Der Einfluß vorübergehender Änderungen der Reaktion des Mediums.* Gewebskulturen von Leberzellen des Kaninchens in gepufferten Lsgg. extra corpus zeigten bei: p_H 4,04 durch Milchsäurezusatz gerade noch Leben und Wachstum, durch Essigsäure bei 5,05—5,33. Nicht nur die [H⁻], auch das Molekül selbst ist von Einfluß. Mit dem Leben vereinbar ist minimal p_H 10,28. Sowohl Lymphocyten, wie Reticulumzellen und Fibroblasten sind wenig empfindlich gegen starke Änderungen der Rk., so wie sie weder physiologisch noch pathologisch vorkommen. — Da Fibroblasten weniger empfindlich sind als Lymphocyten und reticuläre Polyblasten, kann man eine Reinkultur von Fibroblasten herstellen. (Journ. of Physiol. **56.** 275—82. 21/7. Kiew, Dep. für exp. Med.) Müller.

E. B. **Carrier**, *Beobachtungen über die Physiologie der Capillaren.* V. *Die Reaktion der menschlichen Hautcapillaren auf Arzneimittel und andere Reize.* Selbstbeobachtungen an der Haut des Handrückens und am Nagelfalz mit Hilfe des Mikroskops und Paraffinöl nach Lombard (Amer. Journ. Physiol. **29.** 335) zeigten, daß diese Capillaren nur zeitweise offen sind. Leichter Druck erzeugt Einströmen von Blut. Kälte bewirkt Kontraktion der Capillarwand und Stromverlangsamung; extreme Kälte bewirkt Lähmung der Capillaren, Öffnung und Füllung mit Venenblut. Lokale Reizung der Haut und Streichen erzeugt die bekannte dermographische Rk. Da die Stellen sich bei blauer Hand röten, müssen sich Arteriolen und Capillaren öffnen. Es ist kein sensibler Axonreflex, wie Verss. mit Lokalanästhesie zeigten. Kontraktion der Capillaren allein bewirkt *Pituitrin* (1%ig. Lsg.), der Capillaren und Arteriolen *Suprarenin* (1‰ bis 1 : 100000), Erweiterung von Arteriolen und Capillaren *Amylnitrit*, *Urethan* und *Acetylcholin* (1 : 5000—10000), *Histamin* (1 : 1000—10000) am Nagel Capillarerweiterung mit Beschleunigung des Blutstroms.

— Die Capillaren haben eignen Tonus, sind vom Blutdruck unabhängig. (Vgl. Krogh, Journ. of Physiol. 53. 399; C. 1920. III. 215. Journ. of Physiol. 55. 1921.) (Amer. Journ. Physiol. 61. 528—47. 1/8. [3/6.] Kopenhagen, Zoophysiol. Lab.) Mü.

Robert Meyer-Bisch, *Wasserhaushalt und Blutveränderung bei Tuberkulose.* Systematische Unterss. des tuberkulösen Wasserhaushalts. (Vgl. Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 20. 54; C. 1919. I. 675.) (Klin. Wchschr. 1. 1879—83. 16/9. Göttingen, Mediz. Klinik.) Frank.

F. G. Macnaughton, *Das Blut bei einer Hundertjährigen.* N. Zahl der roten u. weißen Blutzellen, Hämoglobin 80%. Relative Lymphocytose (40%), 4% Eosinophile. (Brit. Medical Journ 1922 II. 14—15. St. Andrews.) Müller.

N. Morris, *Sauerstoffmangel und Zufuhr von Sauerstoff.* Bei Katzen ist selbst beim gleichen Tier die %ig. O_2 Sättigung von Arterien- und Venenblut nicht konstant. Bei 20% arterieller Sättigung kann die Differenz gegenüber dem Venenblut sogar negativ werden. O_2-Verbrauch im Lungengewebe würde dies erklären (!). Die venöse Sättigung hängt von den durchströmten Organgebieten außer der arteriellen Sättigung ab. — Bei Pneumokokkeninfektion sinkt die %ig. Sättigung, nicht die O_2-Kapazität. — Einseitiger Pneumothorax oder Verschluß des einen Hauptbronchus erzeugt Senkung der arteriellen und venösen O_2-Sättigung. — *Histamin* und Asphyxie aus physikalischer Ursache bewirken Fall der Sättigung im Arterienblut und des Überschusses gegenüber dem Venenblut. O_2-Atmung hebt diese Änderungen auf oder verhindert sie. (Journ. of Physiol. 56. 283—93. 21/7. Glasgow, Physiol. Inst.) Müller.

Klothide Meier, *Veränderungen des Säure-Basengleichgewichts des Blutes.* Ausführliche Studie über den Gleichgewichtszustand zwischen Säuren und Basen im Blut mit zahlreichen Literaturangaben. Die Feststellung der Störung des Säure-Basengleichgewichts im Blut hat sich als wichtiges Hilfsmittel zur Beurteilung verschiedener Erkrankungen erwiesen, besonders bei Insufficienzerscheinungen der Niere und anderen dyspnoischen Zuständen, in manchen Fällen als unentbehrlich zur Einleitung einer Therapie. Gröbere Abweichungen von der n. Rk. machen eine n. Zellfunktion unmöglich. (Klin. Wchschr. 1. 1908—10. 16/9. 1961—62. 23/9. Greifswald, Mediz Klinik.) Frank.

Otto Pfeiler, *Über den Einfluß intravenöser Proteinkörperzufuhr auf die Baktericidie des Normalserums.* Eine wesentliche Veränderung in der Baktericidie des Serums von Kaninchen und Pferden nach der parenteralen Einverleibung von unspezifischen Eiweißlsgg. ließ sich nicht feststellen. (Arch. f. Hyg. 91. 217—30. 1/8. München, Hyg. Inst. d. Univ.) Borinski.

William Stobie, *Die Behandlung der Lungentuberkulose mit Tuberkulin.* Von 429 Fällen mit positivem Tuberkelbacillenbefund wurden 346 ohne, 83 mit Tuberkulin behandelt. Die Beobachtung dauerte 5 Jahre. Im ersten Fall 90%, im zweiten 46% Mortalität. (Brit. Medical Journ. 1922. II. 473. Oxford.) Müller.

F. Durant, *Endokrine Situation und Dynamik bei Gebrauch von die Magensekretion beeinflussenden Arzneistoffen (Pilocarpin-Atropin).* Beim Menschen vermindert Atropin die Acidität und Verdauungskraft des Magensaftes, Pilocarpin steigert beide. Endokrine Stoffe, wie Pituglandol, Adrenalin, Thyreoglandol, Pankreatin, steigern die Acidität, nicht die Verdauungskraft. Sie wirken dem Atropin entgegen. Pilocarpin wird von ihnen mehr oder weniger stark unterstützt. Die auf die Magensekretion wirkenden Stoffe ändern also die „endokrine Situation". Am isolierten Magen werden vorstehende Beobachtungen bestätigt. Ferner hemmt Atropin die erregende Wrkg. von Cascara, Pituglandol steigert sie. (Arch. Farmacologia sperim. 31. 135—42. 1/5. 177—82. 15/6. 1921. Genua, Med. Univ.-Klinik.) Müller.

Schluß der Redaktion: den 16. Oktober 1922.