

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

William A. Kirkby, *Das Wort „Gas“*. Vf. weist nach, daß das Wort „Gas“ nicht vom deutschen „geist, gascht, gast“ noch vom holländischen „geest“ herrührt, wie z. B. PRIESTLEY (1775) annahm, sondern daß VAN HELMONT (1577—1644) den Ausdruck „Gas“ nach dem griechischen „chaos“ bildete. (Chemistry and Ind. 42. 325. Manchester, Univ.) BEHRLE.

Leslie N. Brown, *Die Bedeutung des Wortes „Gas“*. Vf. bekräftigt die Ausführungen des vorst. Ref. (Chemistry and Ind. 42. 349—50. West Kensington.) BE.

A. O. Jones, *Bestimmung von Äquivalenten*. Vf. gibt die Beschreibung u. Abbildung eines App., der zum prakt. Gebrauch in Elementarklassen geeignet ist, um das von Metallen aus Säuren freigemachte Äquivalent H_2 (ca. 100 ccm aus 0,1 g Mg) genau zu messen. (Chemistry and Ind. 42. 475. Huddersfield, Techn. Coll.) BE.

Norman R. Campbell, *Ein statisches oder ein dynamisches Atom*. Vf. führt aus, daß das stat. Atom der Oktettkonfiguration von LEWIS, bezw. LANGMUIR wohl gut mit den dynam. Vorstellungen von BOHR zu einer Theorie zusammengearbeitet werden könnten. (Nature III. 569.) BEHRLE.

T. Martin Lowry, *Die Elektronentheorie der Valenz*. Teil I. *Intramolekulare Ionisation*. Die Theorie der intramolekularen Ionisation wurde entwickelt von THOMSON (Philos. Magazine [6] 27. 757; C. 1914. II. 190), welcher auch eine Tabelle der ionisierten u. nichtionisierten Gase aufstellte. Weiterhin suchte die Oktetttheorie der Valenz in das Verständnis der Regel einzudringen, daß die Veränderung der Valenz eines Elements fast immer um 2 Einheiten erfolgt. Es scheint aber LANGMUIR (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 280; C. 1920. III. 1) entgegen zu sein, daß in Aminoxyden eine intramolekulare Ionisation vorliegt, insofern als in Systemen, wie $(C_6H_5)(C_2H_5)(CH_3)NO$, das N-Atom positiv geladen u. also in ein Kation verwandelt ist, während das O-Atom eine positive Ladung hat u. also als „gebundenes“ Anion fungiert, weil diese beiden Ionen sowohl durch eine Kovalenz, als auch durch eine Elektrovalenz verknüpft sind. Es entspricht wohl auch die Formel $\overset{-}{O}-\overset{+}{O} \begin{matrix} \leftarrow H \\ \leftarrow H \end{matrix}$ mehr dem Verh. des Wasserstoffsuperoxyds als die Kovalenzformel $HO-OH$, da durch erstere mehr die Ähnlichkeit mit Ozon hervorgehoben ist.

Die Stabilität der Sauerstoffsäuren hängt ab von der Ggw. einer positiven Ladung am Zentralatom des Ions. Diese vermehrt also die Stärke der Säure. Ein Maximum der Stabilität u. Stärke ist vorhanden in Säuren, bei denen das Zentralatom des Ions von 4 O-Atomen umgeben ist. Vf. geht im einzelnen ein auf die Sauerstoffsäuren des Cl, S, P, Si, es sei hier die Tabelle für die Säuren des Chlors angeführt, in der für jedes Ion gegeben ist 1. die gewöhnliche chem. Formel, 2. die Elektronenformel, 3. die mittels der Theorie der intramolekularen Ionisation ausgedrückte Elektronenformel, 4. eine Darst. der gemischten Doppelbindungen, die die Gesamtzahl der Valenzen besser zeigt als die $+ \cdot$ u. $- -$ Zeichen. Vf. diskutiert ausführlicher die Natur von $ClOH$, u. die Tabelle zeigt die zunehmende Ladung gegenüber zunehmender Stärke der Säure ($HClO_4$ die stärkste bekannte Säure) (vgl. dazu HANTZSCH, übernächstes Ref.). Für die durch H_2O -Abspaltung aus den Orthosäuren entstandenen Säuren (z. B. H_2CO_3 , HNO_3) stellt Vf.

Formeln zur Diskussion, die für das Zentralatom ein „Sextett“ von $2 + 6 = 8$ oder $2 + 8 + 6$ Elektronen vorsehen anstatt der $2 + 8$ oder $2 + 8 + 8$ Elektronen des normalen Oktetts. Die frühere Annahme von Orthosäuren, wie $P(OH)_8$, $S(OH)_8$, $Cl(OH)_7$ wird überhaupt von der Oktetttheorie verworfen, da diese die Zahl 4 als Grenzzahl für die Kovalenz der leichteren Elemente fordert.

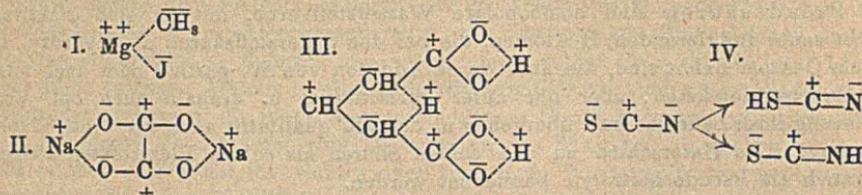
Name der Säure	1.	2.	3. u. 4.
Salzsäure	Cl'	: \ddot{Cl} :	\overline{Cl}
Unterchlorige Säure . .	ClO'	: $\ddot{Cl}:\ddot{O}$:	Cl— \overline{O}
Chlorige Säure	ClO ₂ '	: $\ddot{O}:\ddot{Cl}:\ddot{O}$:	O—Cl—O oder: O \leq Cl \geq O
Chlorsäure	ClO ₃ '	: $\ddot{O}:\ddot{Cl}:\ddot{O}$:	$\begin{array}{c} \overline{O} \\ \\ -\text{Cl}-\overline{O} \end{array}$ oder: $\begin{array}{c} O \\ \\ O\leq\text{Cl}\geq O \end{array}$
Überchlorsäure	ClO ₄ '	: $\ddot{O}:\ddot{Cl}:\ddot{O}$:	$\begin{array}{c} \overline{O} \\ \\ -\text{Cl}-\overline{O} \\ \\ \overline{O} \end{array}$ oder: $\begin{array}{c} O \\ \\ O\leq\text{Cl}\geq O \\ \\ O \end{array}$

Im allgemeinen kann Acidität als Abstoßung zwischen einem schweren positiven Kern u. dem leichten Kern des H-Atoms aufgefaßt werden, wodurch letzteres in Form eines Protons (= H-Ions) entfernt wird, das sein Elektron in Form einer negativen Ladung für das Anion zurückläßt. Ein sehr wirksamer Weg, obige Abstoßung zu verstärken, besteht darin, dem zurückstoßenden Atom eine positive Ladung zu geben. Dies kann erfolgen durch Verbindung mit einem O-Atom, was die acidifizierenden Eigenschaften des Sauerstoffs erklärt. Als Beispiel diene die Neutralität von Alkohol CH_3-CH_2-OH gegenüber der Acidität der Essigsäure $CH_3-\overset{+}{C}<\overset{-}{O}H$. — Die abnehmende Acidität der Reihe $HClO_4$, H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_4SiO_4 mag ebensowohl mit der abnehmenden positiven Ladung des Zentralatoms wie $\overset{+++}{Cl}$, $\overset{++}{S}$, $\overset{+}{P}$, $\overset{+}{Si}$ als mit der abnehmenden Masse des Kerns zusammenhängen. — In der anschließenden Diskussion geht A. O. RANKINE auf die Struktur von SO_2 u. N_2O u. ROBERT ROBINSON auf die von STOCK bearbeiteten strukturentheoret. sehr interessanten Borhydride (B_6H_{12} , im Vergleich mit Cyclohexan, bezw. Bzl.) ein. (Journ. Franklin Inst. 18. 285–301; Philos. Magazine [6] 45. 1105–18. Cambridge.)

BEHRLE.

Thomas Martin Lowry, *Untersuchungen über Elektrovalenz*. Teil I. Die Polarität von Doppelbindungen. Vf. vertritt die Auffassung, daß eine Doppelbindung in der organ. Chemie gewöhnlich reagiert, als enthielte sie eine Kovalenz u. eine Elektrovalenz. Bindungen dieser Art nennt er „gemischte Doppelbindungen“. Er bespricht im einzelnen: Ungesättigtheit u. Reaktionsfähigkeit [mit Elektrovalenzen verbundene Elemente reagieren leichter als mit Kovalenz verbundene, Reaktivität von $Zn(CH_3)_2$ u. von GRIGNARD-Verbb. (I.)]; Partialvalenzen; konjugierte Doppelbindungen (z. B. Butadien wird bezeichnet als $\overset{+}{CH_2}-\overset{-}{CH}=\overset{+}{CH}-\overset{-}{CH_2}$, wodurch in einem konjugierten System der Unterschied zwischen einfachen u. Doppelbindungen verschwindet); Polarität von Doppelbindungen im Hinblick auf ab-

weichende Bezeichnungen bei LAPWORTH u. bei KERMAK u. ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London 121. 416. 427; C. 1923. I. 398); gekreuzte Polaritäten; die Struktur des Bzls. u. die Substitutionsregel im Benzolkern, welche am besten so gefaßt sind, daß Derivv. mit gekreuzten Polaritäten weniger stabil sind als



solche, bei denen die Polaritäten durch das konjugierte System durchlaufen; die Struktur von Naphthalin, Anthracen u. von Graphit (bei letzterem sind die Bindungen einer Doppelschicht von Atomen nur Kovalenzen, die der nächsten nur Elektrovalenzen); die Struktur von Carbonsäuren, bei deren Ionen — wie bei denen von tautomeren, bezw. von Koordinationsverb. — ebenfalls der Unterschied zwischen einfacher u. Doppelbindung verschwindet, z. B. Na-Oxalat (II.) (vgl. auch HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1438; C. 1917. II. 726); die Struktur der Glutaconsäuren (III.) (vgl. Formel I, III. u. VI. des Ref. über GOSS, INGOLD u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 123. 327; C. 1923. I. 1309); tautomere oder bipolare Ionen, Elektrotropie (reversibler Wechsel von Elektromeren) u. Prototropie (reversibler Wechsel von Protomeren, die sich voneinander durch die Stellung eines Protons = H-Kerns unterscheiden) — als tautomeres Ion wird ein solches bezeichnet, das auf 2 verschiedene Arten geschrieben werden kann, da es 2 Punkte gibt, an denen ein H-Kern oder ein Radikal angelagert werden kann, z. B. Thiocyanssäure (IV.) oder Thiocyanine (vgl. MILLS u. BRAUNHOLTZ, Journ. Chem. Soc. London 121. 1490; C. 1923. I. 934); Koordination (vgl. nachst. Ref. von LOWRY). — Das zur Darst. der Elektrovalenz in Verb., wie NaCl, verwendete +-Zeichen ist also geeignet, die früheren Symbole von BAEYER, THIELE, HANTZSCH, WERNER, ARMSTRONG u. DEWAR zu ersetzen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 822 bis 831. Cambridge.)

BEHRLE.

A. Hantzsch, *Die Theorie der ionogenen Bindung als Grundlage der Ionen-theorie. Nach Versuchen über die Natur der nicht ionisierten Säuren.* Vf. faßt unter diesem Titel eine Reihe von Arbeiten zusammen, die mit R. Herbst, Ernst Teupel, W. Langhein, H. Gutjahr, H. Leutloff †, B. Ernst Fischer, A. Weißberger, K. Schreiter, H. Carlsohn u. D. Karvé gemeinsam ausgeführt wurden. Er stellt unter Anführung vielen experimentellen Materials die bekannte physikal.-chem. Ionen-theorie auf eine chemische Grundlage. Dazu greift er stark zurück auf WERNERS Theorien der komplexen Stoffe u. zeigt, wie schon BERZELIUS die „Tendenz zur Salz-bildung“ als wichtigstes chem. Charakteristikum der Säuren erkannt hat. Aus seinen Ausführungen ergibt sich vor allem, daß Säuren nicht zu definieren sind als Verb., die in wss. Lsg. H-Ion bilden, sondern als Wasserstoff-verb., deren H durch Metalle ersetzt werden kann. Insbesondere charakterisiert er den scharfen Unterschied zwischen echten Säuren u. Pseudosäuren (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1422; C. 1917. II. 726) als experimentell nach verschiedenen Methoden gut gestützte Grundlage seiner Ausführungen folgendermaßen:

Echte Säuren sind heteropolare Wasserstoffverb. mit ionogen gebundenen, aktiven, direkt durch stark positive Metalle oder komplexe Kationen substituierbaren H-Atomen, also mit direkter Salz-bildung, die ohne konstitutive Änderung u. deshalb (bei Durchlässigkeit der Kationen) auch ohne wesentliche opt. Änderung erfolgt. Ihre wahre Stärke wird durch ihre verschieden große Tendenz zur Salz-

bildung in nicht dissoziiertem Zustand bezw. durch die verschieden große Stabilität ihrer Salze bestimmt. Sie bilden auch mit W., bezw. in wss. Lsg. Hydroxoniumsalze, die wegen ihrer Instabilität qualitativ wie die freien Säuren aber, auch in Form ihrer Ionen, schwächer als jene reagieren.

Pseudosäuren sind homöopolare Wasserstoffverb. mit an sich inaktiven (nicht sauer fungierenden) H-Atomen, die bei den Sauerstoffsäuren als Hydroxyl an je ein O-Atom fixiert sind, die aber durch Addition von W. partiell oder auch total in Hydroxoniumionen, aber nur unter konstitutiver u. deshalb auch opt. Veränderung ihrer Säureradikale übergehen u. deshalb qualitativ auch wie echte Säuren reagieren. Im Unterschied zu den echten Säuren als echten Elektrolyten können sie auch als Pseudoelektrolyte bezeichnet werden.

Die experimentellen Grundlagen wurden gewonnen durch Übertragung der folgenden 3 Methoden auf möglichst konzentrierte (wenig dissoziierte) wss. Lsgg., bezw. auf Lsgg. in nicht dissoziierenden Lösungsm. u. auf homogene fl. Säuren; Best. der Stärke nicht dissoziierter Säuren 1. durch Messung der Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers, 2. durch Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Diazoessigesters, 3. durch Indicatoren. Bei der letztgenannten Methode war für schwache u. mittelstarke Säuren *Dimethylaminoazobenzol* sehr geeignet, während für starke Säuren *Dibenzalacetone* u. seine Verwandten oder Anilinfarbstoffe wie *Krystallviolett* in Frage kamen u. für schwache Fettsäuren des *Tetramethyldiaminobenzhydrol*, $\text{HO}\cdot\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ am besten ist. Mit der Indicatormethode läßt sich auch die Konz. der echten Säuren in den homogenen fl. Fettsäuren annähernd berechnen: so enthält homogene *Ameisensäure* ca. 95% Pseudosäure u. ca. 5% echte Säure, homogene *Essig-, Propion- u. n-Buttersäure* über 99,9% Pseudosäure. — Nach den 3 Methoden zeigt sich, daß die Acidität der starken nicht dissoziierten Säuren in O-freien Lösungsm. stärker ist als die ihrer in wss. Lsg. gebildeten Ionen: was nach der Ionentheorie gar nicht, chem. aber dadurch zu erklären ist, daß im letzteren Falle das W. die gebildeten Salze teilweise hydrolysiert oder eigentlich die starken Säuren durch deren Hydratation schwächer macht. Von großer Wichtigkeit ist die Veränderlichkeit des Aciditätsgrades durch verschiedene Lösungsm., womit die Empfindlichkeit der meisten Säuren gegen Indicatoren parallel geht.

Ein Vergleich der Stärke der Sauerstoffsäuren von den Typen XOH , XO_2H , XO_3H u. XO_4H (vgl. LOWRY, vorverst. Ref.) zeigt, wie die Verschiedenheit der Säuren konstitutiver Art ist. Die Säuren XOH sind sämtlich keine echten sondern Pseudosäuren; Säuren XO_2H sind Gleichgewichtssäuren $[\text{X}\langle\text{O}\rangle\text{H} \rightleftharpoons \text{X}\langle\text{OH}\rangle]$ (als Beispiel sind die Verhältnisse bei der Essig- u. *Trichloressigsäure* angeführt); Säuren XO_3H sind sehr beständige echte Säuren (verschiedenartiges Verh. von HNO_3 u. den Sulfonsäuren $\text{R}\cdot\text{SO}_3\text{H}$); von Säuren XO_4H war nur HClO_4 untersuchbar u. erwies sich als stärkste u. stabilste aller echten Säuren. HNO_3 ist in äth. Lsg. opt. nicht ident. mit ihren Salzen, sondern ist als *Pseudosalpetersäure* $\text{HO}\cdot\text{NO}_2$ das anorgan. Homologe ihrer Ester $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}\cdot\text{NO}_2$, wird aber schon durch W. weitgehend in *Hydrate der echten Salpetersäure*, $[\text{NO}_2]\text{H}(\text{OH})_n$, verwandelt. Die Verhältnisse bei H_2SO_4 u. den *Phosphorsäuren* wie auch bei den Heteropolysäuren werden kurz gestreift.

Nach Befunden bei der *Oxalsäure* wird geschlossen, daß alle, auch die stärksten Carbonsäuren im festen Zustand assoziierte Pseudosäuren sind, weshalb z. B. auch ein saures Salz wie das *Kleesalz*, $\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{HK}\cdot\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, im festen Zustand nicht sauer reagiert, welches Verh. am KHSO_4 erklärt wird. — Die Theorie der Pseudosäuren löst auch den Widerspruch, weshalb die HNO_3 , nicht aber die H_2SO_4 sich in ihren Estern löst (siehe oben anomales Verh. der HNO_3). — Das Ergebnis, daß die Halogen-

wasserstoffsäuren die einfachsten Pseudosäuren sind, deren Salzbildung so einfach ist, daß sie nicht wie die der Salpetersäure $\text{HO}\cdot\text{NO}_2 \rightarrow [\text{NO}_2]\text{K}$ durch Veränderung der Konstitutionsformeln ausgedrückt werden kann, läßt sich nur mit der Elektronentheorie der Valenz erklären: Beim Ersatz des H in der homöopolaren Pseudosäure durch ein Alkalimetall wird von letzterem ein Bindeelektron an das Halogen abgegeben u. dadurch ein heteropolares echtes Salz von anderer Lichtabsorption erzeugt. Daraus ergibt sich die Identität von ionogener Bindung mit Elektronenbindung u. die Identität von ionogenem H mit elektron. gebundenem H, d. h. mit einem H-Atom, das sein Elektron an das Säure-Ion abgegeben hat. Vf. hält es aber noch nicht für richtig, den ionogenen Wasserstoff ohne weiteres mit dem freien H-Kern zu identifizieren, sondern hält vorläufig an ersterer rein chem. Bezeichnungsweise fest. — Neben anderen Beweisen erläutert Vf. an abweichenden Verh. des *Rhodanwasserstoffs*, daß Halogenwasserstoffe Pseudosäuren von der größten Tendenz zur additiven Salzbildung sind, u. schließt daran eine Verallgemeinerung der Oxoniumtheorie wie auch eine Erweiterung der Theorie der echten u. der Pseudosalze. — Wesentliche opt. Effekte bei Übergängen zwischen Säuren u. Pseudosäuren, bezw. den entsprechenden Salzen u. Estern werden nur bei Übergängen zwischen Elektrolyten u. Nichtelektrolyten (Auftreten u. Verschwinden eines Bindeelektrons) hervorgerufen.

In wss. Lsg. werden die starken Säuren schwächer u. die schwachen Säuren stärker, u. diese chemisch nivellierende Wirkung des Wassers erklärt sich daraus, daß die Säuren mit W. in Oxoniumsalze übergehen. Die chem. inaktivierende Wrkg. des *Äthyläthers* auf schwache Säuren rührt her von der B. von Ätheraten der Pseudosäuren: in äth. Lsgg. von Säuren u. Pseudosäuren bestehen 1. echte Oxoniumsalze, z. B. $\text{ClO}_4[\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$, 2. Pseudoxoniumsalze z. B. $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{OH}\dots\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Druckfehler im Original), 3. Gleichgewichte beider Salzreihen. — Aus der Erörterung der Verhältnisse bei den Säuren $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H} - \text{R}\cdot\text{SO}_3\text{H} - \text{ClO}_4\text{H}$ folgt, daß mit steigender Zahl der O-Atome auch die Intensität der sauren Wrkg. des ionogenen Wasserstoffs steigt, ebenso wachsen die Aciditäten von HCl, HBr, HI mit steigendem At.-Gew. des Halogens, wofür Erklärung nach späteren Verss. vorbehalten ist. Jedenfalls hat nicht das von der Ionentheorie angenommene H-Ion, sondern der ionogene H das höchste chem. Potential.

Im folgenden werden die Veränderungen der Ionentheorie durch die Theorie der ionogenen Bindung besprochen. Die neu zu erklärenden Tatsachen betreffen zunächst die Acidität der echten Säuren, wobei im einzelnen auf das sogenannte Wasserstoffion, auf die Dissoziationswärme der Säuren, auf die Hydrolyse, auf die Dissoziation des W., auf die Neutralisation zwischen starken Säuren u. starken Basen in verd. wss. Lsgg. u. auf die Wrkg. von Neutralsalzen auf die Acidität von Säuren in wss. Lsg. eingegangen wird. Weiterhin werden Folgerungen aus der Existenz von Pseudosäuren gezogen. Der Rückgang der Acidität der Säuren durch A. beruht nicht auf einem Rückgang der Konz. ihres H-Ions, sondern auf einem Rückgang der Konz. der echten Säure u. einer Vermehrung der Konz. der Pseudosäure, insofern als Alkohole echte Säuren in Pseudosäuren umlagern. Die DE. eines Lösungsm. besitzt keinen wesentlichen Einfluß auf die in ihm gel. Säure. — Als Arbeitshypothese über den chem. Zustand der Elektrolyte in wässriger Lösung nimmt Vf. an, daß zwischen den Hydraten eines Elektrolyten u. den Hydraten seiner Ionen keine scharfe Grenze gezogen werden kann, u. daß vielmehr der durch steigende Hydratisierung erreichte Grenz Zustand der maximalen Hydratation von Anion u. Kation nichts anderes ist als der Zustand der vollkommenen Dissoziation. Die von FAJANS physikal. auf die Dipolnatur des W. zurückgeführte besonders große dissoziierende Kraft beruht wohl chem. auf seiner Eigentümlichkeit, als zugleich ungesätt. u. amphoterer Stoff hydrat. Anlagerungs-

prodd. zu bilden. — Als Vorstufe von Rkk. zwischen Nichtelektrolyten ist Addition, nicht Ionisation anzunehmen. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 221—46. Leipzig.) BEHRLE.

T. Martin Lowry, *Einige Faktoren, die die Koordination beeinflussen*. (Vgl. Chemistry and Industry 42. 224; C. 1923. I. 1308 u. vorvorst. Ref.) Koordination wird vom Vf. definiert als das Ergebnis einer Anziehung zwischen Ionen, die sowohl im Ursprung als auch in ihren geometr. Wrkgg. ähnlich ist den Kräften, die die Ionen in Krystallen (wie NaCl) aneinander binden. In den Verb. von

++ +++ +++ ++++ +++++
Fe, Co, Rh, Ir, Pd u. Pt genügen gerade sechs koordinierte Gruppen, um die äußere Elektronenhülle des Metalls zu vervollständigen, wenn jede Gruppe

ein Paar ihrer Elektronen mit dem Metall verteilt. Das Kobaltion ⁺⁺⁺Co z. B. enthält 6 Elektronen in der Außenschale (Co von der Atomnummer 27 enthält in aufeinanderfolgenden Schalen 2 + 8 + 8 + 9 Elektronen) u. braucht 12 Elektronen zur Ergänzung zu 18. Dies erklärt auch die Heftigkeit, mit der $K_4Co(CN)_6$ in $K_2Co(CN)_6$ übergeht; welche Rk. ja H aus Säuren freimacht, da Kaliumkobaltocyanid ein Elektron zu viel enthält u. das Überschußkaliumatom sich fast verhält, als wäre es im metall. Zustand. Ein Fehlen von 1, 2 oder 3 Elektronen in derartigen Koordinationsverb. wird leicht ertragen. Hierher scheinen auch Verb. wie $[Ir \cdot 6NH_3]Cl_3$, $Mo(CO)_6$, $Fe(CO)_5$ u. $Ni(CO)_4$ zu gehören. (Chemistry and Industry 42. 316—19.) BEHRLE.

Nevil Vincent Sidgwick, *Koordinationsverbindungen und das Bohrsche Atom*. Mittels der BOHRschen Atomstrukturtheorie verknüpft Vf. die WERNERSchen Auffassungen mit den Valenzbegriffen der organ. Chemie. — Bei den Elementen mit der Koordinationszahl (K. Z.) 6 wie Cr, Fe, Co, Ni, Rh, Os, Ir, Pt ist die bekannte Oktetttheorie nicht anwenden, da das Oktett durch eine Gruppe von 12 verteilten Elektronen ersetzt ist (deshalb die K. Z. 6). — Die Tatsache, daß in koordinierten Verb. einwertige Radikale gleichwertig sind mit den Molekülen von NH_3 oder H_2O , wird folgendermaßen erklärt: Ein N-Atom, das ein Elektron abgegeben hat, besitzt 4 Valenzelektronen. Ebenso geht ein positiv geladenes O-Atom in ein Oxoniumion mit drei nichtpolaren Bindungen über. Die Verb. $[PtCl_6]K_2$ mit bivalentem Anion z. B. verliert mit jedem Eintritt einer NH_3 - oder H_2O -Gruppe eine negative Ladung, so ist $[Pt(NH_3)_4Cl_2]$ neutral u. in $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ hat das Komplexion vier positive Ladungen. Die 6 Gruppen in der Klammer (ob Cl oder NH_3) sind alle durch einfache nichtpolare Bindungen an das Pt gebunden. Der Stickstoff ist auf diese Art u. Weise vierwertig, er ist also tatsächlich ein substituiertes Ammonium mit dem Rest des Komplexes als Substituenten. Um diesen Zustand zu erreichen, muß er ein Elektron abgeben, u. so gewinnt der Komplex immer eine positive Ladung, wenn ein Cl-Atom durch NH_3 ersetzt wird. Diese Rk. ist in der organ.

Chemie altbekannt, z. B.: $\left[\begin{array}{c} H \\ | \\ H \end{array} \right] > C < \left[\begin{array}{c} H \\ | \\ Cl \end{array} \right] \rightarrow \left[\begin{array}{c} H \\ | \\ H \end{array} \right] > C < \left[\begin{array}{c} H \\ | \\ NH_3 \end{array} \right]^+ Cl^-$. Ebenso liegen die Verhältnisse beim Eintritt von H_2O . — Mit Hilfe dieser Überlegungen läßt sich — wie im Original an mehreren Beispielen gezeigt ist — die effektive Valenz des Zentralatoms (d. h. die Anzahl an es umkreisenden Elektronen, die es von den

	Cr	14	9	23	Rh	27	9	26	Os	16	(10	26)	
K. Z.	{	Fe	16	10	26				Ir	17	9	26	
4		Co	17	9	26				Pt	18	8	26	
		Ni	18	(10	28)								
K. Z.	{	Ni	18	(6	24)	Pd	18	6	24	Pt	18	6	24
6										Au	19	5	24

angehefteten Gruppen gewinnt) bestimmen. Folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse, die erste Reihe gibt die Anzahl der Elektronen in den beiden höchsten Gruppen

des isolierten Atoms, die zweite die effektive Valenz der Verbb. u. die dritte die Summe. (Zweifelhafte Resultate sind eingeklammert).

Mit Ausnahme von Cr (vielleicht von Ni) ist die Übereinstimmung gut, es ist zu bemerken, daß 26 die Zahl der Elektronen (3 Untergruppen zu 6 u. 2 zu 4) ist, die sich im nächst höheren Edelgas finden (vgl. Tabelle im Original). (Journ. Chem. Soc. London 123. 725—30. Oxford, DYSON PERRINS Lab.) BEHRLE.

T. Martin Lowry, *Andere Faktoren, die die Koordination beeinflussen.* In Ergänzung der Ausführungen von SIDGWICK (vorst. Ref.) wiederholt Vf. teilweise Ergebnisse seiner in den vorhergehenden Referaten wiedergegebenen Überlegungen. Er fügt noch ergänzend an, daß Koordination, oft unter sehr schwierigen Verhältnissen, dadurch zustande kommen kann, daß die koordinierten Gruppen Teile eines konjugierten Systems sind. Ein konjugiertes Ringsystem, das drei positiv u. drei negativ geladene Atome enthält, wie z. B. das Bzl., ist besonders günstig für Koordination. So erklärt sich, daß WERNER zu seinen Unters. opt.-akt. Koordinationsverbb. hauptsächlich die Oxalate benutzte, deren Stabilität infolge B. eines mit Furan, Pyrrol oder Succinimid vergleichbaren Ringes besonders groß ist. (Chemistry and Industrie 42. 412—15.) BEHRLE.

A. Orechow, *Die Theorie der veränderlichen Affinität und ihre Anwendungen in der organischen Chemie. I. Die Grundprinzipien der Theorie.* Vf. erörtert die Theorien WERNERS über die gegenseitige Absättigung von Valenzen an der einfachen, doppelten u. dreifachen Bindung u. findet als Fundamentalschlüsse aus der Theorie der variablen Affinität die Veränderlichkeit der Bindungen wie auch den period. Wechsel der Eigenschaften in längeren Kohlenstoffketten. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 34. 264—70. Paris, Sorbonne.) BEHRLE.

G. Grube und K. Huberich, *Die Bestimmung chemischer Gleichgewichte zwischen verschiedenen Oxydationsstufen durch elektromotorische Messungen. 1. Mitteilung. Das Gleichgewicht zwischen den Sulfaten des zwei-, drei- und vierwertigen Mangans in schwefelsaurer Lösung.* In einer Lsg., die 0,05 Grammatome Mn in einem Liter 15-n. H_2SO_4 in Form der Mn-Sulfate enthält, liegt bei 12°, wenn das Konz.-Verhältnis der Oxydationsstufen sich wie 1:1 verhält, das Potential $\epsilon_{0Mn(2)} \rightarrow Mn(3)$ bei $\epsilon_h = +1,511$ Volt, das Potential $\epsilon_{0Mn(3)} \rightarrow Mn(4)$ bei $\epsilon_h = +1,642$ Volt u. das Potential $\epsilon_{0Mn(2)} \rightarrow Mn(4)$ bei $\epsilon_h = +1,5770$ Volt. Die angegebenen Potentiale sind etwas von der Gesamt-Mn-Konz. u. stark von der Säurekonz. abhängig, mit steigender Acidität der Lsg. verschieben sie sich nach edleren Werten. Mit Hilfe der gemessenen Potentiale wurde die Gleichgewichtskonstante der Rk. $Mn_2(SO_4)_2 \rightleftharpoons MnSO_4 + Mn(SO_4)_2$ berechnet. Dieselbe variiert mit der Gesamt-Mn-Konz. u. mit der Acidität. Sie wurde bestimmt für eine Gesamtkonz. von 0,05 Grammatomen Mn u. Säurekonz. zwischen 9,1- u. 24,2-n. Aus den Bestf. ergibt sich, daß eine 0,05 molare Mn(3)-Sulfatlsg. in 9,1-n. saurer Lsg. zu 36%, in 24,2-n. saurer Lsg. nur zu 6,7% in Mn(2)- u. Mn(3)-Sulfat zerfallen ist, d. h. das obige Gleichgewicht verschiebt sich mit steigender Acidität der Lsg. nach links. — Die Existenz dieses Gleichgewichts ist die Ursache für das anormale Verh. des Mn(3)-Sulfates bei der Hydrolyse. Bei dieser zerfällt, sofern die Hydrolyse in saurer Lsg. erfolgt, das Mn(3)-Sulfat in eine Lsg. von Mn(2)-Sulfat u. einen Nd. von Mn(4)-Oxydhydrat. Dies beruht darauf, daß von den Komponenten des Gleichgewichtes das Mn(4)-Sulfat am leichtesten hydrolyt. zerfällt, wodurch nach Beginn der Hydrolyse das Gleichgewicht gestört u. Mn(4)-Sulfat nachgeliefert wird. Das letztere verfällt dauernd der Hydrolyse, so daß die Gleichgewichtsrk. vollständig im Sinne von links nach rechts verläuft. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 8—17. Stuttgart, Techn. Hochschule.) REGLIN.

Roger G. Bousou, *Verfahren zur Untersuchung der Geschwindigkeit der Bildung*

von Niederschlägen. Die Lsgg., durch deren Einw. der Nd. entsteht, sind in zwei MARIOTTESchen Flaschen enthalten u. fließen aus zwei horizontalen Glasröhren, die in unveränderlicher Lage festgehalten werden u. deren verjüngte Enden sich im Abstand 1 cm voneinander befinden, einander entgegen, so daß sie sich vermischen u. der Nd. entsteht. Der lotrecht herabfallende Flüssigkeitsstrahl wird von der Auffanggef., von der sich 5—6000 ccm in einer darunter stehenden Krystallisationsschale befinden, aufgefangen. Die Auffanggef. ist eine gesätt. Lsg. der als Nd. fallenden Verb., so daß sie die Zus. des herabfallenden Flüssigkeitsstrahles prakt. nicht ändert. Nachdem einige ccm des Strahles aufgefangen sind, filtriert man, wäscht, trocknet u. wägt den Nd. Dann wiederholt man den Vers. bei einem anderen Abstand der Auffanggef. von den Mündungen der Röhren u. berechnet aus den Fallhöhen die Fallzeit, d. h. die Dauer der Einw. der gel. Stoffe. Beim CaC_2O_4 , welches durch Einw. von $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ auf $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ gefällt wurde, verläuft die Kurve Zeitdauer—prozentuale gefällte Menge des Nd. geradlinig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 93—95.)

BÖTTGER.

Max Trautz, Die quantentheoretische Bedeutung der Geschwindigkeitskonstanten.

Jede Geschwindigkeitskonstante besteht aus zwei verschiedenen Faktoren, einem, der die Zahl der Möglichkeiten für die Rk. ausdrückt, u. einem zweiten, der die des Eintreffens der Möglichkeiten angibt. Letzteren bezeichnet Vf. als Aktivierungsglied oder als Ausbeutefaktor. Ersterer heißt bei ihm die Stoß- oder Schwingungszahl. In vorliegender Arbeit beschäftigt er sich überwiegend mit der Stoßzahl. Bei Aufsuchung der quantentheoret. Bedeutung der Stoßzahl wird zunächst nur eine Rk. zwischen zwei freien Atomen bei solchen Bedingungen der Temp. betrachtet, daß die klass. Gastheorie streng gilt. Ist h die PLANCKSche Konstante, k die molekulare Gaskonstante, so gibt k/h das Maximum der Zunahme der in der Sekunde möglichen innermolekularen Schwingungszahl pro Temp.-Grad für jedes beliebige stoffliche Gebilde, u. zwar soll dieses Maximum für alle Molekeln dasselbe sein. Bei Rkk. zweiter Ordnung tritt an Stelle von k/h der Ausdruck $k/h \cdot e^{-i_1} - i_2 + i_{1,2}$, wobei i_1 u. i_2 die chem. Konstanten für die getrennten Molekeln, $i_{1,2}$ die chem. Konstante für ihren Knäuel, ihr Additionsprod., bezeichnen. Es wird ferner ein allgemeiner Ausdruck für den Temp.-Koeffizienten der Rk.-Geschwindigkeit aufgestellt, in welchem die Aktivierungswärme der Rk. auftritt. Sie läßt sich aus der roten Spektralgrenze der Absorption der betreffenden Rk. gemäß der EINSTEINSchen Quantenbeziehung berechnen. Die Übereinstimmung zwischen der Erfahrung u. den Formeln des Vf. ist ebenso gut u. zum Teil noch etwas besser als die zwischen der Erfahrung u. den bisher benutzten, zum Teil molekulartheoret. Näherungsformeln. Zahlenmäßige Vergleiche mit den Erfahrungen enthält die Arbeit nicht. (Ztschr. f. Physik 2. 117—26. 296. 1920. Heidelberg.) BYK.

J. J. Thomson, Weitere Studien über die Elektronentheorie der festen Körper.

Die Kompressibilitäten eines zweiwertigen Metalles und des Diamanten. Elektrische und thermische Leitfähigkeit von Metallen. (Vgl. Philos. Magazine [6] 43. 721; C. 1922. III. 216.) Von den zweiwertigen Metallen stellt das regulär krystallisierende Ca den einfachsten Fall dar; seine Atome sind in Flächen zentrierten Würfeln angeordnet. In jeder Elementarzelle des Krystalls müssen 8 Elektronen liegen. Vf. gibt eine symmetr. Anordnung für diese 8 Elektronen an u. berechnet hierauf die elektrost. Energie nach der früher von ihm angegebenen Methode. Die Kompressibilität berechnet sich daraus zu $5,9 \cdot 10^{-12}$, während RICHARDS experimentell $5,5 \cdot 10^{-12}$ gefunden hat. In der Elementarzelle des regulär krystallisierenden Diamanten werden wegen seiner Vierwertigkeit 32 Elektronen angenommen. Auch hier wird wieder das elektrost. Potential u. damit auch die Kompressibilität zu $0,178 \cdot 10^{-12}$ berechnet, während RICHARDS den weit höheren Wert $0,5 \cdot 10^{-12}$ gefunden hat. Die Berechnung stimmt aber gut mit einem neuerdings von ADAMS

(Journ. Washington Acad. of Sciences 11. 45; C. 1921. III. 817) bestimmten Wert. Vf. unterscheidet drei verschiedene Typen von festen Körpern. 1. Die Atome sind in Gittern angeordnet u. die Elektronen ebenfalls in Gittern, die mit den ersteren koordiniert sind. Hier besitzt ein Elektron zu keinem Atom nähere Beziehungen als zu einer ganzen Anzahl anderer Atome. Zu diesem Typus gehören außer den Metallen auch Isolatoren, wie Diamant u. B. 2. Im zweiten salzartigen Typus liegen die Atome in den Gitterpunkten, aber jedes Elektron hat zu einem bestimmten Atom eine weit engere Beziehung als alle übrigen 3. Im dritten Typus sind die Gitterelemente nicht geladen. Es handelt sich um Nichtleiter. Die Frequenzen der Elektronen, die bei der metall. Leitung eine Rolle spielen, sind sehr niedrige u. kommen nicht den einzelnen Elektronen, sondern Elektronenketten zu, die sich als Ganzes bewegen sollen. Die Ketten sollen durch Wrkg. der im Körper enthaltenen Temp.-Strahlung entstehen u. sich mit dieser ins Gleichgewicht setzen. Die Ketten können bei ihrer Bewegung entlang den Gitterlinien Elektrizität u. Wärme transportieren. Infolge ihrer langsamen Eigenfrequenz vermögen sie bereits bei gewöhnlicher Temp. die gesamte der Gleichverteilung entsprechende Energie aufzunehmen, während die einzelnen Elektronen ein so geringes Energiequantum besitzen, daß sie bekanntlich keinen Beitrag zur spezif. Wärme liefern. Im einzelnen wird auf die Abhängigkeit des elektr. Widerstandes von der Temp., auf die Überleitfähigkeit von Metallen u. auf das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz eingegangen. (Philos. Magazine [6] 44. 657—79. 1922.)

BYK.

F. E. Bartell und D. C. Carpenter, *Die anomale Osmose von Elektrolytlösungen mit Kollodiummembranen*. I. *Die elektrischen Eigenschaften des Membransystems*. 100 ccm einer 3%ig. Lsg. von Schießbaumwolle in einem Gemisch von 75% Ä. u. 25% A. werden mit dem gleichen Vol. des Lösungsm. verd. u. auf eine reine Hg-Fläche ausgegossen, worauf man die Lsg. in einem geschlossenen Kasten langsam verdunsten läßt. Je kürzere Zeit das Verdunsten dauert, um so durchlässiger ist die Membran u. umgekehrt. Die Membranen werden mit W. vom A. u. Ä. befreit. Man schneidet aus ihnen mittels des Korkbohrers kreisrunde Scheiben heraus, die zwischen zwei T-förmigen Glasröhren von 15 mm Durchmesser festgepreßt werden u. auf diese Weise die osmot. Zelle zusammensetzen. In ihr wurde die Osmose von 13 verschiedenen Salzen, KCl, NaCl, CaCl₂, MgCl₂, AlCl₃, K₂SO₄, K₄Fe(CN)₆, Na₄Fe(CN)₆, K₂CO₃, K₃PO₄, KC₂H₃O₂, K₂C₂O₄, K₃C₈H₅O₂, ferner von HCl u. von KOH untersucht, wobei 0,001-, 0,01-, 0,1- u. 1,0-n. Lsgg. zur Verwendung gelangten. Bei jedem dieser Systeme wurde das Höchstpotential gemessen u. das Vorzeichen der Ladung durch Kataphorese mit fein zerriebenem Membranmaterial bestimmt. Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, daß prakt. bei allen Salzen die Anfangsgeschwindigkeit der Osmose in einer gewissen Beziehung zu den elektr. Eigenschaften des Membransystems steht. Die mit Kollodiummembranen erhaltenen anomalen Wrkgg. sind denjenigen sehr ähnlich, die bei Membranen aus Porzellan, Goldschlägerhaut, Kalbsblase u. Pergamentpapier beobachtet wurden. Allerdings erhält man bei diesen verschiedenen Membranen die größten u. kleinsten Werte nicht sämtlich bei genau den gleichen Konz., wenn man aber den genauen Zustand der elektr. Orientierung der verschiedenen Membransysteme berücksichtigt, so ergeben sich eng vergleichbare Werte. Die anomalen Effekte zeigen eine gewisse Beziehung zu dem Zeitfaktor der Osmose. So hat beim K₂CO₃ die Kurve Osmoselsg. — log. der Konz. des K₂CO₃ bei 2-std. Dauer keine N-Form, wohl aber bei 12-std. (Journ. Physical. Chem. 27. 101—16.)

BÖTTGER.

D. C. Henry, *Eine kinetische Theorie der Adsorption*. Vf. gibt eine Theorie, die im Gegensatz zu den bisherigen das ganze Gebiet der niedrigen u. hohen Konz. deckt. Das Adsorptionsgleichgewicht wird als ein dynamisches angesehen, wobei ein stationärer Zustand zwischen den sich kondensierenden u. den ver-

dampfenden Molekülen betrachtet wird. Der Wirkungsradius der Kräfte, die von dem Adsorbens auf die zu absorbierende Substanz wirken, wird als von der Größenordnung des Atomdurchmessers angenommen, so daß die adsorbierte Schicht im allgemeinen nur eine einzige Lage von Molekülen enthalten wird. Ferner wird der Zusammenstoß zwischen adsorbierten Molekülen u. dem Adsorbens als unelast. angesehen, so daß jedes auftretende Molekül, abgesehen von etwaiger späterer Verdampfung, sich kondensieren wird. Der Temp.-Einfluß auf das Adsorptionsgleichgewicht wird durch die folgende Formel dargestellt: $\zeta = \zeta_0 \frac{1}{T} e^{\frac{\lambda}{RT}}$, in der ζ_0 eine

von der Temp. T unabhängige Konstante bedeutet. Für Adsorption eines einzigen Gases werden die Formeln mit gutem Erfolge an Beobachtungen anderer Autoren über die Adsorption von N_2 , CH_4 , CO , CO_2 geprüft. Die Theorie wird auf Gasgemische u. Lsgg. ausgedehnt. Für die bekannte Exponentialformel der Adsorption wird bzgl. des Exponenten eine theoret. Deutung gegeben. (Philos. Magazine [6] 44. 689—705. 1922.)

BYK.

L.-J. Simon, *Viscosität, Neutralisation und Isomorphismus*. Wechselnde Voll. äquimolekularer Lsgg. von H_3PO_4 sowie von H_3AsO_4 u. von $NaOH$ wurden miteinander vermischt, so daß die Gesamtkonz. von Säure u. Basis stets dieselbe war (1,0- oder 0,75-n.), u. von jedem Gemisch wurde die Viscosität zwischen 5 u. 25° bestimmt. Trägt man die angewendeten Voll. der Lsgg. als Abscissen, die Werte der Viscosität als Ordinaten auf, so ergibt sich für die Mononatriumsalze ein Minimum, für die Trinatriumsalze ein Maximum der Viscosität. Zu demselben Ergebnis gelangt man, wenn man bei äquimolekularer Konz. die Viscositäten der verschiedenen Phosphate u. ihrer Gemische miteinander u. mit $NaOH$ vergleicht. Die Kurven für die Na-Salze der H_3PO_4 u. H_3AsO_4 fallen fast völlig zusammen, während diejenige für K_3PO_4 stark abweicht. Vf. schließt daraus auf einen Zusammenhang zwischen Viscosität u. Isomorphismus, wenn man darunter die Gleichheit der Krystallform, die Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, u. die Übereinstimmung in der Formel versteht. Messungen der Viscosität der Lsgg. der Chloride der Alkalimetalle bei verschiedenen Temp. u. Konz. scheinen diesen Zusammenhang zu bestätigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 437—40.)

BÖTTGER.

G. Friedel und L. Royer, *Über Grandjeans Flüssigkeiten mit äquidistanten Ebenen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1920; C. 1922. I. 906.) Die Struktur äquidistanter Ebenen, von GRANDJEAN am Amylcyanbenzalamincinnamat entdeckt, fand sich in einer großen Zahl von anisotropen, zirkularpolarisierenden Fl. mit „epipolischen“ Farben. Beim Entstehen dieser Phase, bei Abkühlung oder Erwärmung bildet sich oft erst eine Struktur mit kleinen Tropfen, die dann kein Drehungsvermögen u. keine Farbenerscheinung aufweist u. von STUMPF als besondere Phase beschrieben wurde. Vf. zeigen, daß diese Struktur besonders bei Bewegungen des Deckgläschens spontan in die mit äquidistanten Ebenen übergeht. Nur diese zeigt dann Zirkularpolarisation u. charakteristische Farbenreflexion. — Zwei ausgezeichnete Typen lassen sich unterscheiden: a) Reflektierter Strahl rechtszirkular; Drehungsvermögen von λ_1 (anscheinend gleich der Wellenlänge des reflektierenden Strahles) aus nach kleinerem λ rechts, nach größerem λ links (Beispiel: Cyanbenzalamincinnamat); b) Reflektierter Strahl linkszirkular; Drehungsvermögen von λ_1 aus nach kleinerem λ links, nach größerem λ rechts (Beispiel: Cholesterincinnamylat). Die Ursache des enormen Drehungsvermögens wird in der charakterist. Struktur gesucht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1523—26. 1922.)

SPANGENBERG.

G. Friedel und L. Royer, *Über Grandjeans Flüssigkeiten mit äquidistanten Ebenen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Vf. bringen zwei weitere Belege für ihre Auf-

fassung, daß die „epipolischen“ Farben u. das opt. Drehungsvermögen dieser Fl. der Struktur äquidistanter Ebenen zuzuschreiben ist. — Mischungen von *Amylcyanbenzalamocinnamat* (Typus I) mit *Cholesterinbenzoat* (Fl. vom Typus II) im Verhältnis 2,5—2,75 zu 1 zeigen bei niedriger Temp. in der Nähe des F. die Eigenschaften einer Fl. vom Typus I, kurz vor dem Übergang in die isotrope Phase aber die einer Fl. vom Typus II. Es existiert eine Temp. Θ , wo der Übergang vom Typus I zu II sich vollzieht; bei dieser Temp. lassen sich nun aber auch die äquidistanten Ebenen GRANDJEANS nicht mehr beobachten. — Die zweite Beobachtung stützt sich auf folgende Überlegung: Wenn es richtig ist, daß die Wellenlänge des reflektierten Strahles ident. ist mit der der Umkehr des Drehungsinnes, so muß diese letztere Wellenlänge ebenso vom Einfallswinkel abhängen, wie dies für die reflektierte u. durchfallende Farbe der Fall ist. Mittels Monochromator u. Drehvorr. haben die Vf. diesen Effekt aufgesucht u. finden können. Die Änderung entspricht dem Sinne u. der Größenordnung nach der Erwartung. — Hieraus geht hervor, daß alle auf das Rotationsvermögen bzgl. Messungen nur in dem nicht leicht erreichbaren Falle einwandfrei werden, wenn die GRANDJEANSchen Ebenen völlig parallel der Oberfläche des Deckglases sind. Anderenfalls kann man an verschiedenen Punkten des Präparates verschiedenes Drehungsvermögen beobachtet. Wenn die Neigung nur wenige Grade ausmacht, ist der Effekt zu vernachlässigen. — Über die Struktur dieser Fl. selbst ist bisher nur zu sagen, daß sie die Ursache der beobachteten Erscheinungen sein muß, u. von einer Ebene zur anderen offenbar sehr starke Drehungen besitzt; die beobachtbaren Ebenen GRANDJEANS sind darin mit regelmäßigen Zwischenräumen auftretende Diskontinuitäten, die mit denen der wurmförmig gekrümmten anisotropen Fl. verglichen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1607—10. 1922.) SPANGENBERG.

Robert Fricke, *Nochmals das Reiben der Gefäßwand mit dem Glasstabe*. (Vgl. DEDE, Ztschr. f. Elektrochem. 28. 364; C. 1923. I. 1059.) Vf. erhält durch Zerpressen von nicht zu massivem Glas unter einem Fällungsgemisch für Kaliumbitartrat (6%ig. $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ -Lsg. + 5—10 faches der äquivalenten Menge von 25%ig. KCl -Lsg.) eine noch plötzlichere Einleitung der Krystallisation als durch das Reiben der Gefäßwände, erhielt aber keine Keimwrkg. nach Zugabe einer vorher hergestellten Glassuspension oder eines durch Zerreiben von Glaswolle hergestellten Glaspulvers. Als Ursache für die Keimwrkg. werden die sich frisch bildenden (nicht elektrost.) Oberflächenkräfte bezeichnet. Die Einführung von Elektroden mit 2—220 Volt Spannung zeigt kein Ergebnis. Die Einführung eines nach DEDE mit Leder stark geriebenen Glasstabes in die Lsg. ergab keine Fällungsförderung. — In einem Nachwort an Hrn. L. DEDE weist Vf. darauf hin, daß seine Auffassung sich mit DEDES Befunden gerade bei näherer experimenteller Prüfung nicht in unlösbarem Widerspruch befindet. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 44—46. Univ. Münster i. W.) REGLIN.

H. Weiss und **P. Henry**, *Die Diffusion in den festen Lösungen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1421; C. 1923. I. 875.) Zur Unters. wurden kleine Zylinder von ca. 5 mm Höhe verwendet, die aus einem einen Ag -Zylinder von 3,5 mm Durchmesser fest umschließenden zylindr. Goldbarren von 10 mm Durchmesser herausgeschnitten waren. Diese Proben wurden während 2—32 Tagen im Thermostaten auf die Temp. 935° bzw. 885 u. 835° erhitzt. Zur mikrograph. Prüfung wurde die polierte Zylinderbasis $\frac{1}{2}$ Stde. mit Ammoniumsulfhydrat + dem halben Vol. W. stehen gelassen. Es ergab sich in der Mitte ein schwarzer Fleck bei den Hg -reichen Teilen. Dieser Fleck war von einem graubläulichen u. einem zweiten gelbgrünlichen Ring umgeben, u. Verss. an Legierungen bekannter Zus. zeigten, daß die beiden zentralen Ionen 0,09 u. 0,18 Mol. Au entsprachen (FRÄNKEL u. HOUBEN, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 116. 1; C. 1921. III. 157 hatten 0,06 u.

0,12 gefunden). — Diese zu 10% genauen Verss. ließen sich nicht zur Annahme der Nichtgültigkeit der Form des Gesetzes der Diffusion in Fl. verwerten. Wie schon früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 292; C. 1922. I. 1136) festgestellt, ändert sich der reziproke Wert der zur Erreichung eines bestimmten Zustands nötigen Zeit nach einer Exponentialfunktion mit der Temp. Für eine Abnahme der Temp. um 50° verdoppelt sich diese Zeit ungefähr. Für den Parameter K in qcm/Tag bei 870° finden Vf. extrapolator. 0,0000375 (FRÄNKEL u. HOUBEN 0,000037). (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1402—5. 1922.)

BEHRLE.

T. J. Baker, *Über Hauchfiguren*. Bei Anhauchen einer mit W., Seife u. einem Leinenlappchen gereinigten Glasplatte kondensiert sich der Wasserdampf als im reflektierten Licht weiß erscheinende Schicht. Wird aber die gereinigte Glasplatte mit einer Lötrohrflamme erhitzt, so erscheint das Kondensat auf den erhitzten Teilen im Verhältnis zu den nicht erhitzten schwarz. Zu dieser Wrkg. der Flamme gehört eine gewisse Minimaltemp. Die Fähigkeit zur B. der Hauchfiguren an den erhitzten Stellen verbleibt der Platte mehrere Monate. Wurden die Platten chem. gereinigt, wie solche, die zum Versilbern bestimmt sind, so trat auch ohne vorheriges Erhitzen das schwärzliche Hauchbild hervor, so daß mit der Flamme keine oder nur undeutliche Hauchbilder erzeugt werden konnten. Vf. schließt hieraus, daß die mechan. gereinigten Glasplatten noch eine Oberflächenschicht enthalten, die durch die Flamme zerstört wird, so daß dann der gleichmäßigere schwärzliche Überzug von W. entstehen kann. Auch beim Absetzen von Ag auf erhitzten Stellen zeigt sich ein Unterschied im Reflexionsvermögen, so daß auch auf diese Weise Hauchbilder hergestellt werden können. HNO_3 ist sicher nicht die Ursache der Hauchbilder. Diese lassen sich auf eine zweite Glasplatte durch Berührung übertragen. Die Übertragung wird wesentlich beschleunigt durch Erhitzen der gesamten ersten Platte oder durch Evakuieren. Vf. schließt daraus, daß die Übertragung auf eine zweite Glasplatte mit dem Übergang einer gasförmigen Substanz verbunden ist, welche die Fähigkeit besitzt, die verunreinigende Schicht auf der zweiten Platte zu zerstören. Die schwärzliche Beschaffenheit der Hauchbilder läßt sich auch durch elektr. Entladungen erzielen. Das Erhitzen setzt das Isolationsvermögen des gereinigten Glases stark herab. (Philos. Magazine [6] 44. 752—65. 1922. Birmingham.)

BYK.

Alfred Coehn, *Wovon hängt das Haften und die Größe elektrolytisch entwickelter Gasblasen ab?* Durch eine Fl. sprudelnde Gasblasen zeigen eine elektrost. Ladung, die nur von der Fl., der chem. Natur (KOH ; H_2SO_4) u. der Konz. der in ihr gel. Stoffe, nicht von dem Gas abhängt. Vorzeichen u. Größe dieser Ladung sind maßgebend für die Größe u. das Haften der entwickelten Gasblasen an der Anode, bzw. Kathode. In einer 0,1-n. H_2SO_4 haften die Blasen an der Kathode, weil sie deutlich + geladen sind; in einer 0,1-n. KOH haften sie nicht, weil sie ungeladen sind. Große haftende Blasen entstehen nur in Säuren an der Kathode u. in Alkalllsgg. an der Anode. Legt man das Potentialgefälle nahezu ganz an die eine Elektrode (Punktelektrode), so wird bei genügend hohem Potential den Gasblasen die Ladung der Elektrode aufgezwingen, sie werden in einem Strahl abgestoßen. Die dazu nötige „Strahlspannung“ ist ebenfalls von Natur u. Konz. des Elektrolyten abhängig. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 1—5. Göttingen.) REGLIN.

L. Dunoyer und **P. Toulon**, *Über die Polarität des elektrischen Bogens*. Da zum Funktionieren des elektr. Bogens die Elektronenemission von der Kathode unerlässlich ist, kann eine ständig gekühlte Elektrode nur als Anode vorhanden sein. Im Gegensatz hierzu ist beim GABBARINI-Bogen — der gewöhnlich gebildet ist zwischen einer sehr hoch erhitzten Kohle u. einem energisch mit W. gekühlten Metall — die Kohle positiv u. das Metall negativ. Dies erklären Vf. auf Grund mehrerer Verss. dadurch, daß die Temp. der Auftreffpunkte des Bogens auf das

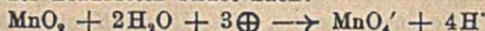
Metall infolge lokaler Erhitzung sehr viel höher ist als die der Gesamtheit des abgekühlten Ringes. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1615—17. 1922.) BEHRLE.

André Blondel, *Über den unsymmetrischen elektrischen Bogen zwischen Kohlen und Metallen*. Vf. hält die Erklärung des GARBARINI-Bogens durch DUNOYER u. TOULON (vorst. Ref.) infolge der schnellen Drehung des Bogens für unrichtig, da ja der betreffende Punkt der Kathode niemals die Zeit zur Erreichung der nötigen Temp. hat. Der Bogen kann wohl dadurch bestehen, daß ein Teil des von der Kohleanode verdampfenden Kohlenstoffs sich ständig in sehr dünner Schicht niederschlägt auf der gekühlten Metallanode, also in Wirklichkeit auf einer sehr dünnen Kohlenkathode, die leicht die entsprechende Temp. erreichen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 12—13. 1922.) BEHRLE.

A. Smits, *Elektrische Überspannung*. III. (II. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27. 981; C. 1919. III. 457.) Vf. geht aus von dem Fall, daß eine Pd- oder Pt-Elektrode in eine Lsg. von H_2SO_4 taucht u. daß diese Elektrode zur Kathode gemacht wird. Zur Erklärung der nun auftretenden Überspannung benutzt Vf. das E_x -Diagramm, worin das experimentelle elektr. Potential der Elektroden als Funktion der Konz. dargestellt wird; unter der Voraussetzung, daß der Druck (1 Atm.), T u. totale Ionenkonz. (Metallionen + H-Ionen) konstant sind. Aus den theoret. Überlegungen folgt, daß bei der elektrolyt. H_2 -Entw. der Entstehungszustand des H_2 in den koexistierenden H_2 - u. Pd-Phasen aufs engste miteinander zusammenhängen. Hierdurch ist es verständlich, daß das Kathodenmetall Einfluß auf den Grad der Überspannung ausüben kann. Der Entstehungszustand ist ein Nicht-Gleichgewichtszustand u. die verschiedenen Kathodenmetalle werden in verschiedenem Maße die Umwandlung dieses Nicht-Gleichgewichtszustandes in Richtung des inneren Gleichgewichts beschleunigen. Dies ist der Grund, weshalb die sogenannte Überspannung von H_2 unter Anwendung verschiedener Metallkathoden verschieden ist. — Analoge Überlegungen gelten für O_2 u. andere Nichtmetalle. Hat man ein träges Metall, als Anode, so wird Polarisation stattfinden. Gelangt hierbei O_2 zur Abscheidung, so wird, während die Metallgrenzfläche arm an Ionen u. Elektronen ist, auch die koexistierende O_2 -Phase abnormal arm an Elektronen sein. Die Metallgrenzfläche wird außer den anderen, in der koexistierenden Flüssigkeit anwesenden Stoffen, auch O_2 gelöst enthalten, u. es wird daher der Zustand dieses im Metall gel. O_2 von dem Zustand des O_2 in der koexistierenden O_2 -Schicht abhängen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 190—96. Amsterdam.) WOLF.

G. Grube und **H. Metzger**, *Zur Theorie der Polarisation der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung*. 2. Mitteilung. *Über das anodische Verhalten des Mangans in Alkalilauge*. (1. vgl. GRUBE u. FEUCHT, Ztschr. f. Elektrochem. 28. 568; C. 1923. I. 1006.) Es wurde das anod. Verh. von reinem Mn gegenüber NaOH untersucht. Aus den anod. Stromdichtepotentialkurven des Mn in 10-n. NaOH für die Temp. 20, 56, 80 u. 96° erkennt man, daß diese sich aus drei Kurvenstücken zusammensetzen, deren erstes bei ca. $\epsilon_x = -1,1$ Volt, das zweite bei ca. $\epsilon_x = -0,3$ Volt u. das dritte bei ca. $\epsilon_x = +0,6$ Volt beginnt. Das deutet darauf hin, daß an einer Mn-Anode in 10-n. NaOH bei höherer Temp. je nach der Stromdichte drei verschiedene Vorgänge stattfinden, deren jeder auf einer besonderen Potentialstufe verläuft. Bei 56° ist nur die zweite u. dritte Stufe, bei 20° nur die dritte Stufe der Potentialkurve ausgeprägt. Und zwar ergab sich weiter, daß in heißer konz. Lauge das Mn bei Stromdichten bis zu 0,2 A/qdm zweiwertig, bei 0,2—0,8 A/qdm dreiwertig u. bei höheren Stromdichten sechswertig in Lsg. geht. Die dabei auftretende Lsg. des MnO ist gelbrot, wahrscheinlich bildet sich Na_2MnO_2 oder $NaHMnO_2$, jene des Mn_2O_3 ist braunrot gefärbt, wahrscheinlich durch B. von $Na_2Mn_2O_4$.

Das sechswertig in Lsg. gehende Mn bildet Manganat, die Manganatbildung ist stets von einer O_2 -Entw. begleitet. Bei Zimmertemp. u. auch in verdünnterer Lauge geht das Mn ausschließlich siebenwertig unter gleichzeitiger O_2 -Entw. in Lsg. Die O_2 -Entw. u. die Salzbildung ist auf der dritten Potentialstufe von der Temp. u. Alkalität des Elektrolyten, sowie von der Stromdichte abhängig. Bei Zimmertemp. liegen die Potentiale in 10-n. NaOH zwischen $\epsilon_h = +0,812$ bis 0,950 Volt, in 0,1-n. NaOH ist $\epsilon_h = +0,910$ bis +1,081 Volt, bei 96° in 10-n. NaOH ist $\epsilon_h = +0,631$ bis 0,69 Volt. Steigende Alkalität u. Temp. verschieben also das Potential nach unedleren Werten. — Die Polarisierung der elektrolyt. O_2 -Entw. in NaOH an Mn-Anoden kommt dadurch zustande, daß das Mn sich mit einer MnO_2 -Schicht umkleidet; der Braunstein bildet nach:



Permangansäure; letztere zerfällt bei niederen Stromdichten in n. NaOH vollständig unter O_2 -Entw. nach: $2HMnO_4 \rightarrow 2MnO_2 + H_2O + \frac{3}{2}O_2$, bei höheren Stromdichten zerfällt sie nur zum Teil, während ein anderer Teil in den alkal. Elektrolyten diffundiert u. $NaMnO_4$ bildet. Die Konkurrenz der Geschwindigkeit der beiden Rkk., anod. Oxydation des MnO_2 zu $HMnO_4$ u. freiwilliger Zerfall der $HMnO_4$ unter O_2 -Entw. bestimmt den Umfang u. das Potential, mit dem der Strom zur O_2 -Entw. u. B. von MnO_4' verwandt wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 17—30. Techn. Hochschule Stuttgart.)

REGLIN.

Bevan B. Baker, *Die Bahn eines Elektrons in der Nachbarschaft eines Atoms*. Soll für die beim Elektronenstoß emittierte Frequenz ν u. die kinet. Energie U des stoßenden Elektrons die Quantenbeziehung gelten: $U = h\nu$, so muß das Atom einen solchen Mechanismus enthalten, daß das sich nähernde Elektron im Atom einen magnet. Strom erzeugt. Ein solches Atom kann dann durch folgendes Modell dargestellt werden. Eine Reihe von elementaren Stabmagneten sollen in einer Ebene liegen u. miteinander so wie die Speichen eines Rades starr verbunden sein. Das magnet. Feld des sich nähernden Elektrons wird dann das Magnetrad in Rotation versetzen, u. diese Rotation schafft ihrerseits ein elektr. Feld, das die Bewegung des Elektrons verzögert. Das Elektron soll in beliebiger Richtung sich dem Atom nähern. Es wird durch die Rechnung gezeigt, daß nach der klass. Elektrodynamik das Elektron nur dann Energie an das Atom abgeben kann, wenn seine Geschwindigkeit u. Richtung so beschaffen ist, daß es durch das Magnetrad hindurchgeht u. sich wieder ins Unendliche entfernt, ohne auf seinem Wege umzukehren. (Philos. Magazine [6] 44. 777—86. 1922. Edinburgh.)

BYK.

Horace H. Poole, *Eine Überlegung über das positive Elektron*. Vf. zeigt, daß LODGES Hypothese (Nature 110. 696 [1922]); die von wesensähnlichen positiven u. negativen Elektronen ausgeht, zu einer viel zu kleinen Konz. der leichten Elemente im Sonnensystem führt. (Nature 111. 15—16. Royal Dublin Soc.)

REGLIN.

A. E. Oxley, *Theorien des Magnetismus*. Vf. gibt in kurzen Zügen den Inhalt des Berichtes des Committee of the U. S. National Research Council (National Academy of Sciences, Washington 3. III) über die Entw. der Theorie des Magnetismus von POISSONS Flüssigkeitshypothese bis zu den neuesten Anschauungen. (Nature 111. 54—56.)

REGLIN.

R. W. Ryan und **W. D. Harkins**, *Einige interessante Bahnen von α -Teilchen in Gasen*. Vf. geben (aus ca. 10000 nach der SHIMIZU-WILSONSchen Methode gemachten Aufnahmen) ausgewählte Photographien von Bahnen von α -Teilchen in Luft. Einzelne Typen deuten darauf hin, daß anscheinend das α -Teilchen einen O- oder N-Kern getroffen hat (worauf der Kern heftig nach vorn geschleudert wird, während das α -Teilchen unter einem scharfen Winkel rückwärts gestoßen ist), oder daß im Falle von 2 Zweigen der Bahn, von denen der eine sehr kurz u.

der andere sehr lang ist, der lange einem H-Kern zugehört. (Nature 111. 114. Chicago.)

BEHRLE.

D. M. Bose und S. K. Ghosh, *Bahnen von α -Teilchen in Helium*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. erhielten bei der Aufnahme der Bahnen der α -Teilchen aus Polonium in He einige Photographien, auf denen die Ionisationsbahnen des Kerns u. der 2 Elektronen des He-Atoms zu sehen sind. Es ist dabei zu bemerken, daß beide Elektronen auf derselben Seite der Bahn des α -Teilchens herausgestoßen sind, was wohl dadurch erklärbar ist, daß ja die beiden Elektronen in gegeneinander gegangenen Bahnen um den He-Kern sich bewegen. Vff. gehen dann auf weitere Aufnahmen ein, die anscheinend die Aufspaltung eines N-Kerns durch ein α -Teilchen unter Herausstoßen eines H-Kernes darstellen. (Nature 111. 463—64. Calcutta.)

BEHRLE.

W. H. Keesom und J. de Smedt, *Über die Streuung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten*. II. (I. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 87; C. 1923. I. 8.) Vff. berichten über Versuchsergebnisse, die mit K_{α} -Strahlen von Mo ($\lambda = 0,71 \text{ \AA}$) bei der Unters. von fl. O_2 , A, N_2 , H_2O u. CS_2 erhalten wurden. Die von der Mo-Antikathode ausgesandten Strahlen wurden durch 0,35 mm Zr filtriert. Für O_2 , A, H_2O u. N_2 wird bestätigt, daß der Hauptring von der Wrkg. benachbarter Molekeln herrührt. CS_2 zeigt einen abweichenden Wert für die Entfernung der streuenden Teilchen. Der zweite Beugungsring ist bei Aufnahmen von O_2 , A u. N_2 deutlich meßbar. Die übrigen zeigen diesen Ring nicht, vermutlich weil die erhaltenen Films weniger geschwärzt sind. Für H_2O wurde mit dieser Wellenlänge anschließend an den Hauptring eine nahezu gleichförmige Schwärzung beobachtet, die ziemlich scharf begrenzt ist, bei $\varphi = 24^\circ$, was einem Abstand $a = 2,1 \text{ \AA}$ entspricht. Auf einem gut geschwärzten Film für O_2 u. auf dem für A wurden Anzeichen eines dritten Schwärzungsmaximums, bei $\varphi = 29^\circ$ für O_2 , u. bei $\varphi = 30,5^\circ$ für A gefunden. Vff. schließen, daß dieses noch nicht mit Sicherheit festgestellte Maximum nicht der Interferenz von durch vereinzelte Atome im Molekül abgelenkten Strahlen zuzuschreiben ist. (Koninkl. Akad. von Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 72—75.)

WOLF.

W. Jevons, *Durch aktiven Stickstoff verursachte Phosphoreszenz*. Im Anschluß an die Beobachtungen von LEWIS (Nature 111. 599; C. 1923. III. 181) teilt Vff. mit, daß bei Unters. über das Spektrum von $AlCl_3$ in einem Strom von aktivem N nach langer Exposition sich im Innern der Röhre ein fester Körper niederschlug, der einige Tage nach dem Durchleiten des aktiven N eine hellgrüne Fluoreszenz zeigte. (Nature 111. 705—6. Woolwich, Artillery Coll.)

BEHRLE.

A. Carrelli, *Über die Rotationsdispersion fluoreszierender Lösungen*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 157; C. 1923. I. 569.) Nach verschiedenen Methoden u. schließlich mit der Best. der Rotationsdispersion ausgeführte Verss. mit Lsgg. des *Chininhydrochlorids*, *-sulfats* u. *-bisulfats* (sowohl fluoreszierend als opt.-akt.) in A. ergaben, daß unter den Versuchsbedingungen kein zirkularer Dichroismus bei der Emission erscheint, der dem von COTTON (C. r. d. l'Acad. des sciences 120. 989. 1044) bei der Absorption ermittelten analog wäre. Zusatz von H_2SO_4 zu den Chininsalzen bewirkt nicht nur Zunahme der Fluoreszenz, sondern auch Zunahme des Rotationsvermögens. Entsprechend der Theorie von PERRIN (Ann. de Physique [9] 10. 133; C. 1919. I. 687) scheint die Fluoreszenz mit einer molekularen Veränderung verknüpft zu sein, die durch die Wrkg. des Lichts hervorgerufen ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 272—77. Neapel.)

BE. E. Back, *Zur Kenntnis des Zeemaneffekts*. Die experimentelle Technik des ZEEMAN-Effektes systemat. zu verbessern, ist das Hauptziel vorliegender Untersuchung. Nach Beschreibung der techn. Hilfsmittel (von den in Frage kommenden Anordnungen: Geißlerrohr, Vakuumfunke mit Vorfunkstrecke in Luft u. die

Bogenentladung, benutzt Vf. den Vakuumbogen in einem von ihm konstruierten App.) wird die Analyse des *Be*-Spektrums im Magnetfeld u. ohne Magnetfeld gegeben. Darauf folgt die Analyse der ZEEMAN-Typen der 1. Nebenserie der Dubletts in ihrer allgemeinen u. ihrer vereinfachten Form. (Ann. der Physik [4] 70. 333—72. Tübingen.)

WOLF.

H. Cassel, *Über die Mischungswärme*. Vf. leitet den von DOLEZALEK aufgestellten Satz, daß jede Wärmetönung beim Mischen kondensierter Stoffe oder jede Krümmung der Dampfdichteisotherme das Merkmal eines chem. Vorgangs sein soll, aus der Erfahrungstatsache ab, daß es Gemische gibt, deren Dampfdruckisotherme geradlinig ist. Ferner wird für die Ableitung noch die PLANCKsche Fassung des NERNSTschen Wärmetheorems benutzt. (Ztschr. f. Physik 2. 146—47. 1920. Charlottenburg.)

BYK.

J. Narbutt, *Von den Kurven für die freie und die innere Energie bei Schmelz- und Umwandlungsvorgängen*. Mathemat. Abhandlung, die auf etwas anderem Wege dieselben Formeln wie in Physikal. Ztschr. 21. 341 (C. 1920. III. 434) gibt. (Acta et Comm. Univ. Dorpatensis A. III. 1. 1—12. 1922. Dorpat; Sep. v. Vf.)

BEHRLE.

B. Anorganische Chemie.

H. Rose und O. Mügge, *Über das Verhalten des rhombischen Schwefels bei hohen Drucken und Temperaturen*. Vff. untersuchen, um sich geolog. Verhältnissen möglichst zu nähern, rhomb. Schwefel gleichzeitig unter hohem Druck u. erhöhter Temp. Die Krystalle werden in Ton eingebettet u. in einem starkwandigen Zylinder Drucken von 1000 bis 19600 kg/qcm ausgesetzt bei Temp. bis zu 281°. Die Vers. erwiesen, daß rhomb. Schwefel unter diesen Verhältnissen keine einfachen Schiebungen eingeht, u. seine Translationsfähigkeit u. damit Plastizität nicht merklich zunimmt. Die von TAMANN bis zu 3143 kg/qcm u. 190° angestellten Messungen werden bestätigt. Bei höherem Druck steigt die Schmelzkurve des rhomb. Schwefels dauernd an; bei 19300 kg/qcm liegt F. bei 263°. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1922. 105—7.)

REGLIN.

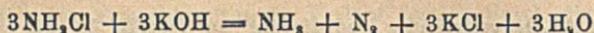
W. Marckwald und M. Wille, *Über das Monochloramin, NH₂Cl*. (Vgl. RASCHIG, Chem.-Ztg. 31. 926; C. 1907. II. 1387; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4586; C. 1908. I. 204.) Vff. erhielten nach der Gleichung:



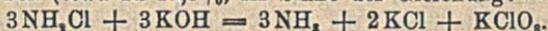
eine 10—12% Chloramin enthaltende Lsg., wenn sie zu 250 ccm durch Einleiten von Cl in 2-n. NaOH bereitete Lauge kleine Eisstückchen u. mit einem Male 250 ccm n. NH₃-Lsg. hinzugaben u. die Lsg. bei 30—40° im Vakuum abdestillierten. Die Menge ließ sich nach der Gleichung: $\text{NH}_2\text{Cl} + 2\text{HJ} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{J}_2$ jodometr. ermitteln. Das Defizit ist auf Zers. des NH₂Cl bei der Dest. unter N-Entw. zurückzuführen. — Die Lsg. beginnt, auch bei 0°, N zu entwickeln unter Abscheidung von NCl₃ in gelben Öltröpfchen. Der Geruch des NH₂Cl steht zwischen dem des NH₃ u. NCl₃; eingeatmet erzeugt es Müdigkeit u. lang anhaltenden Kopfschmerz; die Lsg. reagiert neutral; scheidet auf Zusatz von Ag-Ionen in der Kälte langsam, schnell beim Erwärmen oder Ansäuern AgCl aus; bildet mit Benzoylchlorid oder Benzolsulfochlorid nicht die Chloramide; scheidet mit Hypochlorit sofort NCl₃ ab. Die Zers. der NH₂Cl-Lsg. nimmt beim Aufbewahren zu, weil sie durch HCl katalyt. beschleunigt wird, u. vollzieht sich nach den Gleichungen:



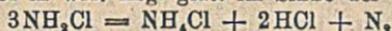
Durch Zusatz von Spuren von NH₃ kann man die NH₂Cl-Lsg. recht haltbar machen. — Bzl., Chlf. u. CCl₄ nehmen nur wenig NH₂Cl auf, die Löslichkeit in Ä. ist fast ebenso groß wie in W. — Die Zers. des NH₂Cl in alkal. Lsg. erfolgt nach RASCHIG nach der Gleichung:



aber glatt nur bei Anwendung sehr verd. Alkalis ($\frac{1}{10}$ - NH_2Cl -Lsg. + $\frac{1}{4}$ -n. KOH) in der Kälte, dagegen bei Anwendung stärkeren Alkalis ($\frac{1}{10}$ -n. NH_2Cl -Lsg. + 4-n. KOH) zum Teil (etwa zu 12,5%) im Sinne der Gleichung:



Daß die Zers. des NH_2Cl in wss. Lsg. glatt im Sinne der Gleichung:



verläuft, wofern man nur dafür sorgt, daß die dabei gebildeten freien H-Ionen alsbald weggefangen werden, wurde durch Zers. des NH_2Cl bei Ggw. von Na-Acetat in der Kälte u. Platinmohr als Katalysator gezeigt.

Aus der 10–12%ig. NH_2Cl -Lsg. konnte durch wiederholte fraktionierte Dest. eine höher konz. Lsg. nicht gewonnen werden, weil stets, wohl infolge B. von NCl_3 , heftige Explosionen erfolgten; es wurde deshalb versucht, dem aus 1 Teil NH_2Cl u. 9 Teilen W. bestehenden, aus der Salzlauge entweichenden Dampf das W. durch Trockenmittel zu entziehen: mit CaCl_2 wurde Cl_2O erhalten, weil NH_2Cl u. W. ein Gleichgewicht $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HClO}$ bilden, das zwar nach links verschoben ist, aber durch Absorption des NH_3 durch CaCl_2 gestört wird; die übrigbleibende HClO zerfällt dann in W. u. Cl_2O ; mit Natronkalk wurde umgekehrt die HClO weggefangen u. es blieb nur NH_3 übrig. Dagegen wurde mit wasserfreier Pottasche als Trockenmittel unter Kühlung mit fl. Luft eine farblose, ölige Fl., die bisweilen zu weißen Kristallen erstarrte, erhalten; die Kristalle schm. gegen -70° u. verwandeln sich gegen -50° unter Entw. von N u. Cl in Salmiak mit anhaftendem NCl_3 ; bisweilen erfolgte statt dieser Umwandlung eine heftige Explosion. Nach Entfernung des geringen NH_3 -Gehaltes schm. das Chloramin sehr scharf bei -66° . — Eine schnell vorgenommene Analyse, bei der zur Sicherung der Beständigkeit des NH_2Cl für einen größeren NH_3 -Überschuß gesorgt war, u. deren Einzelheiten aus dem Original zu ersehen sind, gab befriedigende Resultate für wasserfreies NH_2Cl . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1319–25. Berlin.) BUSCH.

Leopold Pessel, *Über die Hydratation von Meta- und Pyrophosphorsäure*. Es wurden HPO_3 Lsgg, erhalten durch Eintragen von P_2O_5 in eisgekühltes W., allein u. mit wechselnden Mengen HCl untersucht. Die Rk.-Geschwindigkeit nimmt im allgemeinen proportional zur $[\text{H}^+]$ zu, doch zeigen sich auch stärkere Abweichungen. Bei etwa 50% der einzelnen Versuchsreihen zeigen die Geschwindigkeitskonstanten einen absteigenden Gang, was durch das Vorhandensein verschiedener Polymerisationsstufen der HPO_3 zu erklären versucht wird. Das Auftreten von $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ als Zwischenprod. kann nicht festgestellt werden; bestätigt wird die durch überschüssiges Alkali beschleunigte Umsetzung des NaPO_3 in Na_2PO_4 , u. zwar nimmt sie mit steigender NaOH -Konz. zu. — Die $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (durch Zerlegung von $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ mit H_2S dargestellte wss. Lsg. wurde im Vakuum über H_2SO_4 eingedunstet) verhielt sich ähnlich der HPO_3 ; auch hier ist anscheinende Proportionalität zwischen $[\text{H}^+]$ u. Hydratisierungsgeschwindigkeit erkennbar. Gemische von $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ u. HCl zeigen eine abnorm geringe elektr. Leitfähigkeit, was auf das Zustandekommen einer Verb. zwischen $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ u. HCl schließen läßt. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ in wss. Lsg. wandelt sich (nach längerer Zeit bei 255°) weder allein noch mit NaOH in Na_2PO_4 um. Im Gegensatz zu den Angaben von MONTEMARTINI u. EGIDI (GMELIN-KRAUT, Handbuch, 7. Aufl. I/3. 175 [1911]) zeigt Vf., daß sich die $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ mit bedeutend geringerer Geschwindigkeit hydratisiert als die HPO_3 . Für die Geschwindigkeitskonstante der $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ erhält Vf. $k = 0,00037$ (25°), für die HPO_3 $k = 0,00113$, letztere in Übereinstimmung mit den beiden genannten Autoren. (Monatshefte f. Chemie 43. 601–14. Wien, Univ.) REGLIN.

Moritz Kohn, *Reduzierende Wirkungen der arsenigen Säure*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 42. 221; C. 1922. I. 620.) AgNO_3 ist in Ggw. von NH_3 durch

überschüssiges As_2O_3 , vollständig reduzierbar zu metall. Ag bei gleichzeitiger B. von H_3AsO_4 . Dieser Red.-Vorgang wird durch die Anwesenheit von Neutralsalzen wie $NaNO_3$ oder Na_2SO_4 nicht beeinflusst. Hingegen bewirkt eine Herabsetzung der Hydroxylionenkonz. durch Zufügen von $(NH_4)_2SO_4$, daß die Rk.-Geschwindigkeit sehr wesentlich abnimmt. Bei den Verss. wurden gemessene Vol. gestellter $AgNO_3$ -Lsg. mit überschüssigem As_2O_3 u. wss. NH_3 in Röhren eingeschmolzen u. im sd. Wasserbad erhitzt. Das unverbrauchte Ag-Salz wurde mit NH_4CNS u. Ferrisalz als Indicator titriert. Bei Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ erhält man folgende Beeinflussung der Red.:

Angewandt As_2O_3	$AgNO_3$ -Lsg. (88,30 g/l)	NH_3 , konz. wss. Lsg.	Dauer der Erhitzung	$(NH_4)_2SO_4$	nicht red. $AgNO_3$
0,7 g	5 ccm	45 ccm	5 Stdn.	10 g	56,8%
0,5 „	5 „	30 „ *)	4 „	5 „	66,4 „
0,5 „	5 „	30 „ *)	3 „	5 „	75,4 „

*) +15 ccm W.

Die Red. von $CuSO_4$ durch As_2O_3 in Ggw. von NH_3 wird ebenfalls durch Neutralsalze wie KCl oder $NaNO_3$ nicht verhindert. Die Red. zur Cuproverb. erfolgt auch bei gewöhnlicher Temp. durch Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 131. 319–23. 1922. Wiener Handelsakademie. REGLIN.)

B. Bogitch, *Über die Entschwefelung der Metalle durch den Kalk*. CaO wirkt auf Metallsulfide in geschmolzenen Metallen bei Ggw. von C nach der Gleichung: $MS + CaO + C = M + CaS + CO$ ein. Vf. untersuchte den Verteilungskoeffizienten des S zwischen den Sulfiden des Cu , Fe , Ni u. Mn u. der Ca -Schlacke, indem er im elektr. Ofen in einem Graphittiegel 100 g der betreffenden Metalle unter Zusatz der entsprechenden Menge S schmolz, 20 g des Entschwefelungsmittels (CaO , Ca -Schlacke u. CaF_2) hinzufügte, mit einem Kohlestab umrührte u. nach einiger Zeit den Inhalt des Tiegels ausgoß. Enthält das Metall viel S, so kann man eine große Menge davon durch pulverförmiges CaO entfernen. Ist es dagegen relativ arm an S (einige % bis Bruchteile von 1%), so erfolgt die Entschwefelung durch CaO oder bas. Schlacken äußerst langsam, teils wegen der beträchtlichen Viscosität der Schlacke, teils wegen der geringen Löslichkeit des CaS in ihr. Damit die Entschwefelung schnell erfolgt, löst man das CaO in geschmolzenem CaF_2 . Die Aufnahme des S durch das CaO dauert dann so lange, bis dieses vollständig in CaS umgewandelt ist. Genaue Werte für den Verteilungskoeffizienten konnten nicht bestimmt werden. Der Gehalt der Schlacke an S kann beim Fe das 500-, beim Ni u. Cu der 2000-fache von demjenigen der Schlacke sein, beim Mn ist er kleiner als beim Fe . (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 103–105.) BÖTGER.

Heinrich Ott, *Die Raumgitter der Lithiumhalogenide*. Es wird das Raumgitter von $LiCl$, $LiBr$ u. LiI nach der DEBYE-SCHERRER-Methode bestimmt. Da infolge der Hygroskopizität dieser Salze relativ dicke Stäbchen verwendet wurden, war es nötig, an dem Beugungswinkel d eine empir. ermittelte Korrektur anzubringen. Die 3 Salze weisen $NaCl$ -Typus mit folgenden Abmessungen der Elementarparallelepiped auf. $LiCl$: $a = 5,143 \pm 0,006 \text{ \AA}$; $LiBr$: $a = 5,489 \pm 0,007 \text{ \AA}$; LiI : $a = 6,00 \pm 0,007 \text{ \AA}$. Eine zweite, von LEHMANN beobachtete Modifikation des $LiCl$ konnte nicht nachgewiesen werden. $LiCl + H_2O$ scheint einen $CsCl$ ähnlichen Typus zu geben. Diese Resultate stehen in Einklang mit jenen von POSNJAK u. WYCKOFF (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 248; C. 1923. I. 726). (Physikal. Ztschr. 24. 209–12. München.) BECKER.

C. Matignon und M. Fréjacques, *Über die Umwandlung des Gipses in Ammoniumsulfat*. Gips von verschiedener Korngröße wurde bei 16° mit verschieden konz. Lsgg.

von Ammoniumcarbonat geschüttelt u. der Verlauf der Rk. durch die Best. des noch als Carbonat vorhandenen NH_3 verfolgt. Die Kurven, welche die Anzahl Mol des als Carbonat vorhandenen NH_3 als Funktion der Zeitdauer der Einw. darstellen, bestehen aus zwei in einem scharfen Knick zusammenstoßenden Teilen; die Rk. verläuft also in zwei Phasen, von denen die erstere eine kleinere Geschwindigkeit hat als die letztere. Die Bedeutung des Knickpunktes konnte noch nicht aufgeklärt werden, keinesfalls hat er seinen Grund in der Existenz eines Doppelsalzes $\text{CaSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, da sich seine Lage mit den Versuchsbedingungen verschiebt. Je größer die Schüttelgeschwindigkeit ist, um so schneller u. um so mehr nimmt unter sonst gleichen Umständen der Gehalt an $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ab. Ggw. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sowie Verdünnung verlangsamte die Rk. In allen Fällen war diese nach $2\frac{1}{2}$ std. Umschütteln beendet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 33—35. 1922.) BÖTTGER.

Jacques Bardet, *Über das Bogenspektrum des Keltiums*. Als Ausgangssubstanz benutzte Vf. gemäß COSTER u. VON HEVESY (Nature 111. 79; C. 1923. I. 1005) Zirkon aus brasilian. Monazitsand, u. das Untersuchungsprod. enthielt außer Keltium nur Zr u. eine Spur Pb. Die Messungen erstreckten sich über das Gebiet von 2300—3500 Å. u. wurden mittels eines Spektrographen von WERLEIN mit Kohleelektroden vorgenommen. Es werden 82 gemessene Linien angegeben u. das Spektrum weicht von dem ab, das HANSEN u. WERNER (Nature 111. 322; C. 1923. I. 1068) mit den Prodd. von COSTER u. VON HEVESY erhalten haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1711—12.) BEHRLE.

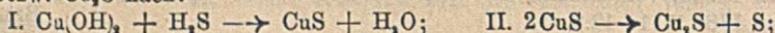
S. Veil, *Die Veränderung der Eisenhydroxymolekel im Wasser*. Bei der Deshydratation, welche das Eisenhydroxyd inmitten des W. erfährt, findet zugleich eine zweite Umänderung statt, die sich darin äußert, daß der Magnetisierungskoeffizient des nach der vollständigen Entwässerung entstandenen Fe_2O_3 von dem Wert 1 bis zu Werten von der Größenordnung 30 steigen kann. Auch weichen die magnet. Eigenschaften der Hydroxyde um so weniger von denjenigen der entsprechenden Oxyde ab, je gründlicher die Deshydratation im W. war. Bei Hydroxyden, die im zugeschmolzenen Rohr auf 120 bis 210° erhitzt wurden, sind die auf den Fe-Gehalt bezogenen Magnetisierungskoeffizienten von derselben Größenordnung wie diejenigen der aus ihnen gewonnenen Oxyde, während die ersteren stets viel größer sind als die letzteren, wenn die Hydroxyde in der Kälte gewonnen wurden. Ob man dabei vom Nitrat oder vom Chlorid ausgeht, ist gleichgültig; die magnet. Eigenschaften der Hydroxyde u. der Oxyde hängen lediglich von der Vorbehandlung ab. Fällt man aus der Lsg. von FeCl_3 eine gewisse Menge Hydroxyd, filtriert, wäscht aus u. calciniert das Hydroxyd, so ist der relative molekulare Magnetisierungskoeffizient des Oxyds 1, derjenige des Hydroxyds 9,8. Erhitzt man das Hydroxyd im verschlossenen Rohr 12 Stdn. lang auf 120°, wobei es fast vollständig entwässert wird, so ist sein Magnetisierungskoeffizient 4,8 u. derjenige des nach dem Calcinierten entstandenen Oxyds 4,6. Wird das Hydroxyd in HCl gel. u. abermals gefällt, so ist sein Magnetisierungskoeffizient von derselben Größenordnung wie zuvor, steigt aber auf 28,5, wenn man das Hydroxyd im verschlossenen Rohr erhitzt, u. derjenige des Oxyds, welches beim Calcinierten bei 600° sich bildet, ist 24,1. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 101—3.) BÖTTGER.

Hermann Schlundt, *Mesothorium*. Er wird ausgeführt, daß MesTh besonders wegen der γ -Strahlen, welche zwei seiner Zerfallsprodd. — MesTh II u. ThD — aussenden, u. von denen die letzteren die durchdringendsten sind, die man überhaupt kennt, als Ersatz für das Ra dienen kann. (Journ. Franklin Inst. 195. 373. Bureau of Mines.) BÖTTGER.

Ch. Mauguin, *Die Atomanordnung in den Zinnoberkrystallen*. Der trigonal trapezödr. Zinnober zeigt Zirkularpolarisation. Um zu entscheiden, welchem der sieben möglichen SOHNKESCHEN Punktssysteme er angehört, wurde das Mo K α -

Spektrum an der Basis-, den Prismen-, den 1. u. 2. Rhomboederflächen aufgenommen. Die Abmessungen des Elementarparallelepipeds, welches 3 HgCl-Moleküle bei einer D. 8,1 enthält, sind $a = b = 4,15 \text{ \AA}$, $c = 9,51 \text{ \AA}$. Die HgS-Moleküle sind längs der dreizähligen Schraubennachse mit folgenden Koordinaten angeordnet: Hg, ($u, 0, c/3$); ($0, u, 0$); ($-u, -u, -c/3$); S, ($r, 0, -c/6$); ($0, r, 0$); ($-v, -v, c/6$). Die Parameter u u. r können nicht bestimmt werden. Für $u = r = \frac{1}{8}$ ergibt sich keine befriedigende Übereinstimmung der berechneten u. gemessenen Intensitäten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1483—86.) BECKER.

V. Kohlschütter und VI. Sedelnovich, *Zur Kenntnis topochemischer Reaktionen. Über homologe und substituierte Bildungsformen.* (Vgl. KOHLSCHÜTTER u. STECK, Ztschr. f. Elektrochem. 28. 554; C. 1923. I. 1067.) Es wurde am Beispiel des elektrolyt. abgeschiedenen $\text{Cu}(\text{OH})_2$ untersucht, in welchem Umfange die Eigenart definierter Bildungsformen bei topochem. Umwandlungen erhalten bleibt. Die Ausgangskörper wurden durch Wahl verschiedener Stromdichte (0,1; 0,05; 0,025 A/qcm) u. Badkonz. (n., $\frac{1}{2}$ -n. u. $\frac{1}{4}$ -n. KNO_3) variiert u. durch Kombination dieser beiden Bildungsformen in 9 Typen verwendet. Als topochem. Umwandlungen zur Gewinnung substituierter Formen wurden die folgenden Rkk. benutzt: 1. die spontane Oxydb. nach: $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ (vgl. KOHLSCHÜTTER u. TUSCHER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 111. 193; C. 1920. III. 536); 2. die Überführung in CuS bzw. Cu_2S nach:



3. die Einw. von H_2O_2 , die unter O_2 -Entw. über die B. eines festen Cu-Peroxyds zu einer katalyt. Umwandlung in CuO führt; 4. die Red. zu Cu_2O mit Hydrazin; 5. die B. wl. bas. Salze durch Einw. konz. KCl-Lsg. auf $\text{Cu}(\text{OH})_2$ unter Freiwerden von Alkali.

Die verschiedenen Bildungsformen von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ wurden beurteilt nach der Geschwindigkeit ihrer Umwandlung in Oxyd u. ihrem Verh. als Suspension. Die Beobachtung der Sedimentationsgeschwindigkeit diente auch zur Unters. der Umsetzungsprodd. bei den andern Rkk., deren Geschwindigkeit außerdem teilweise für die verschiedenen Formen verglichen wurde. Es ergab sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Form der Ausgangsstoffe einerseits, dem Verlauf der Rkk. sowie der Form der Prodd. andererseits. Maßgebend für die Form ist in erster Linie die Bildungsgeschwindigkeit des Ausgangsprod. Die durch Variation maßgebender Bedingungen einer Bildungsrk. erhältlichen Formen eines Stoffes können als eine formhomologe Reihe angesehen werden, aus der durch topochem. Rkk. andere formhomologe Reihen hervorgehen, deren Glieder mit der ersten in Form u. Verh. korrespondieren. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 30—44. Univ. Bern.)

REGLIN.

A. E. van Arkel, *Über die Kristallstruktur des weißen Zinns.* Bezüglich der Eigenschaften von Einkristallfäden des Sn wurden Röntgenaufnahmen zwecks Best. der Lage der Kristalle zur Fadenachse gemacht u. die erhaltenen Meßwerte mit denen von BIJL, KOLKMEIJER (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 21. 106 [1919]) u. JOHNSEN verglichen. Im Anschluß hieran folgert Vf. tetragonale Diamantstruktur für das weiße Sn. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 197—204. Eindhoven.)

WOLF.

F. W. Aston, *Die Isotopen des Germaniums.* GeF_4 , welches aus GeO_2 u. HF hergestellt worden war, wurde der Kanalstrahlenanalyse unterworfen. Das Massenspektrum zeigte 3 Linien für 70, 72 u. 74, deren Intensitäten im Verhältnis 2:4:5 standen. Das mittlere At.-Gew. 72,5 stimmt mit dem chem. gemessenen gut überein. $\text{Ge} = 70$ ist isobar mit der schwächsten u. schwersten Komponente des Zn, $\text{Ge} = 74$ mit der schwächsten u. leichtesten des Se. (Nature 111. 771. Cambridge.)

BECKER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

C. V. Raman, *Thermische Opalescenz in Krystallen und die Farbe des Eises in Gletschern*. Vf. beobachtete an der Bahn eines Sonnenstrahlbündels, das er durch einen klaren Eisblock fallen ließ, eine blaue Opalescenz u. zieht diese Erscheinung zur Erklärung der Gletscherfarbe heran. (Nature III. 13—14. Calcutta.) REGLIN.

Alfred Schoep, *Über den Becquerelit, ein neues radioaktives Mineral*. Pechblende von Kasolo (Katanga, Belg. Kongo) ist bisweilen umkrustet von einem kanarien- bis orangegelben Aggregat eines gut spaltbaren Minerals. Die sehr kleinen (0,45—0,06 mm) wohlausgebildeten Krystalle finden sich neben Curit, Soddit u. seltenem Anglesit. Krystallsystem (u. Mk.) rhombisch, Pleochroismus (tiefgelb u. blaßgelb). γ u. β sind höher als Methylenjodidlichtbrechung, α ist nahezu gleich 1,756; Doppelbrechung 0,015—0,019. Analysenmittel: 5,82 H₂O, 86,51 UO₃, 0,54 Fe₂O₃, 5,25 PbO, 0,83 SiO₂, 1,01 SO₃; SiO₂ u. Fe₂O₃ sind Beimengungen, ein Teil PbO u. SO₃ stammen von Anglesit; das Mineral ist also ein Uraniumhydroxyd der Formel UO₃·2H₂O. Die Radioaktivität weicht wenig von der der Pechblende ab. — Name zu Ehren von A. HENRI BECQUEREL. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1240—42. 1922.) SPANGENBERG.

W. J. Vernadsky, *Über das Problem der Zersetzung von Kaolin durch Organismen*. In Unterss. des Vfs. an Schwarzerden des Gouvernements Tambov, Bezirk Morchansk, war gefunden worden, daß in großen Niederungen, unter dem Einfluß stagnierender Wässer, ein Zersetzungsprozeß aus Ton freies Al(OH)₃ lieferte. Die Wässer enthielten große Mengen von Diatomeen u. sie symbiotisch begleitender Bakterien. Auf einem Ton aus dem Gouvernement Podolsk (H₂Al₂Si₂O₈·H₂O als Zus.) wurden mit Ogloblin Kulturen von Diatomeen (Nitzschia) gezogen, nicht weiter bestimmte Bakterien waren als Begleiter vorhanden. Während die Diatomeen in diesem an freiem SiO₂ baren Nährboden sich sehr gut entwickelten, blieb die Entw. bei Sterilisation mit HgCl₂ aus. Die Analysen des benutzten Tonnährbodens zeigten die B. von Al(OH)₃ an, das durch die Anwesenheit der Diatomeen oder der Bakterien oder beider zusammen gebildet sein muß. Damit erfahren die Anschauungen von MURRAY u. IRVINE eine Bestätigung, wonach Diatomeen im Meerwasser auch bei Abwesenheit freier SiO₂ gedeihen können auf Grund ihrer Fähigkeit, SiO₂ durch Aufspalten des Tonsilicates zu erlangen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 450—52. 1922.) SPANGENBERG.

E. Grill, *Krystallisierter Magnesit und Parasepiolit von Sapatlè (Germanascatal)*. Während der Magnesit in allen bisher in Italien abgebauten VV. sich als Gel findet, hat Vf. bei Sapatlè in einer Kalkbank eine Linse von einem *krystallisierten Magnesit* festgestellt. Dieser wird begleitet von einem leichten, holzähnlichen, in großen Blättern oder gewellten Platten krystallisierenden Mineral von der Zus. H₂Mg₂Si₂O₁₁·4H₂O, das bei 100° ca. $\frac{2}{3}$ seines W., den Rest erst über 250° abgibt. Es steht dem *Sepiolit* oder *Parasepiolit* nahe. Der krystallisierte Magnesit u. der *Sepiolit* sind entstanden durch Einw. Mg- u. SiO₂-haltiger WW. auf den Kalkstein. (Atti. R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 127—132. Florenz.) BISTER.

W. J. Vernadsky, *Über Mendelejewit, ein neues radioaktives Mineral*. Vf. beschreibt ein *Mendelejewit* genanntes Mineral, das in den Gängen des Pegmatits in Transbaikalien vorkommt. Es ist ein *Calciumuranitantiobat* mit ca. 23,5% U₃O₈ u. 15% CaO, etwas Pb, Fe u. seltene Erden enthaltend. Glühverlust ca. 1,3%. Die Krystalle sind dunkelgrau von halbm. Glanz, Rhombendodekaeder $b^1(110)$, abgestumpft durch kleine Flächen $a^1(111)$. Sie sind etwas abgeplattet, die Flächen sind ungleich u. infolge eines geringen Überzuges trübe. Die einzelnen Krystalle finden sich in Quarz, die krystallin. MM. in Feldspat. Im Quarz sind in der

Umgebung der Krystalle sternförmige Risse u. Färbungen bemerkbar, charakterist. für radioaktive Mineralien als Folge fortgesetzter Energieausströmung. Das Mineralpulver ist rötlichbraun. Härte 4,5, D. 4,758 (Krystalle) u. 4,464 (krystallin. MM). Das Mineral gehört danach zur Gruppe des Betafits trotz gewisser Verschiedenheiten. Seiner rotbraunen Farbe nach enthält es UO_2 bzw. komplexe Anhydride desselben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 993—94. Paris.) LB.

Albert Perrier und B. de Mandrot, *Elastizität und Symmetrie von Quarz bei hohen Temperaturen*. In vier Richtungen (opt. Achse, zweizählige Achse senkrecht hierzu, sowie $+50$ u. -50° schief gegen die opt. Achse u. gleichzeitig senkrecht zu einer zweizähligen Achse) wurden die Dehnungskoeffizienten bestimmt. Material mit opt. Präzision gearbeitete Platten von $0,7 \times 7$ mm u. 70—80 mm Länge, die bei 40—50 mm Auflagespannweite durch ein in der Mitte angreifendes bekanntes Gewicht durchgebogen wurden. Es zeigten sich durch den Unterschied von isotherm. u. adiab. Deformation bedingte Verzögerungen der Gleichgewichtseinstellungen sowie vollkommene Reversibilität in bezug auf Wrkg. u. Temp. Für die beiden Hauptrichtungen in der opt. Achse u. senkrecht dazu nehmen die Werte anfangs langsam, mit der Annäherung an den Umwandlungspunkt bei 575° aber sehr schnell ab; von da an erfolgt zunächst plötzliche, später wieder langsame Zunahme. — Die beiden unter $+50$ u. -50° gegen die opt. Achse geneigten Richtungen weisen im Gebiet unterhalb 575° große Unterschiede auf, die sich mit Annäherung an den Umwandlungspunkt immer stärker verringern u. bei 576° verschwinden. Dies Verh. entspricht dem Übergang von trigonalen zu hexagonalen Symmetrie. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 622—24. 1922.) SPANGENBERG.

Alfred Schoep, *Über den Stasit, ein neues mit Dewindtit ämorphes Mineral*. Auf dem Kupferuranit (Torbernit) von Kasolo (Katanga, Belg. Kongo) findet sich außer Kasolit u. Dewindtit bisweilen in genügender Menge u. Reinheit ein mit bloßem Auge betrachtet schmutziggelbes, u. Mk. schön goldgelb durchsichtiges Mineral in 0,04—0,09 langen Prismen. Spaltbarkeit nach (100); Doppelbrechung in der Längsrichtung γ' ; Brechungsindex höher als Methylenjodid. D^{17} 5,03 (pyknometr.). — Chem. Verh. wie Dewindtit. Analysenmittelwerte 25,86 PbO, 56,02 UO_2 , 10,47 P_2O_5 , 5,60 H_2O . Für Dewindtit dagegen: 23,55 PbO, 60,13 UO_2 , 10,84 P_2O_5 , 5,46 H_2O . Die Summe PbO + UO_2 ist in beiden Fällen fast gleich (83,59 bzw. 83,68). Die Analyse führt auf die Formel $4PbO \cdot 8UO_2 \cdot 3P_2O_5 \cdot 12H_2O$, die auch für Dewindtit angegeben wurde. Unterschiede von diesem in D., Farbe, Pulverfarbe, Form der Krystalle; Name Stasit zu Ehren des belg. Chemikers STAS. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 875—77. 1922.) SPANGENBERG.

Ch. Boulanger und G. Urbain, *Über die Zusammensetzung und die chemischen Eigenschaften des Thortveitits von Madagaskar*. An Material, das von LACROIX (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 421; C. 1921. I. 128) stammte u. von diesem sorgfältig gereinigt war, wurden 5 Analysen ausgeführt, deren Mittelwert ergab: 44,1 SiO_2 , 42,4 Sc_2O_3 , 8,4 ZrO_2 , 3,3 Al_2O_3 , 2,0 Fe_2O_3 . Das Scandium dieser Best. enthielt kleine Mengen von Yttererden, kaum 0,5%, während in analogem norweg. Material von SCHETELIG, TAUCHERT u. STERBA 17,7 u. 4,26% Yttererden gefunden wurden. Die Trennung der Yttererden vom Sc wurde im vorliegenden Falle einmal mittels der Acetylacetonate, ein zweites Mal mittels der Fluosilicate ausgeführt. Beobachtet wurden bisher: Yttrium, Neoytterbium u. Lutetium. Im gefundenen Al_2O_3 ließ sich Be nachweisen. Spuren von Mn, Sn, Sb u. Pb, der Größenordnung nach unter 0,05%, wurden beobachtet. — Die Schwierigkeiten der Analyse wurden hauptsächlich durch die schwere Angreifbarkeit des Materials verursacht. Säuren lösen nicht, außer HF, das wie NH_4F nur sehr langsam angreift. Na_2CO_3 -Aufschluß muß 2—3-mal wiederholt werden. Die Resultate sind daher nur auf

eine Dezimale angegeben worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1442 bis 1443. 1922.) SPANGENBERG.

O. H. Erdmannsdörffer und G. Frebold, Über das Vorkommen von gediegenem Gold im Rammelsberg. Mittels der Chalkograph. Unters. von verschiedenen Erztypen gelang es nachzuweisen, daß der Au-Gehalt von dem Auftreten von gediegenem Gold herrührt, das in Form winziger Flitterchen von durchaus unregelmäßiger Gestalt eingewachsen ist u. zwar besonders bei den „Bänderzen“. (Metall u. Erz 20. 118. Hannover.) WILKE.

Thiébaud, Über die Zusammensetzung der bunten Mergel. Die Keupermergel des östlichen Pariser Beckens zeichnen sich durch besonders lebhaftes, räumlich rasch wechselnde Farben aus (braunrot, violett, hellgrün, hellgraugrün bis blaßgrau). Vf. hat von verschiedenen Proben Analysen vom l. u. unl. Teil nach Behandlung mit NaOH, HCl u. H₂SO₄ ausgeführt. Außer einem carbonat. Anteil (Calcit oder Dolomit) u. klast. Material (Glimmer, Quarz) fand sich ein toniger Bestandteil, welcher Wrkg. auf das polarisierte Licht hat u. vom Elektromagneten angezogen wird, durch NaOH weniger angreifbar als reiner Ton; freie Kieselsäure scheint aber beigemischt zu sein. Die Rk. von HCl auf den tonigen Bestandteil der Mergel ist stärker als auf gewöhnlichen Ton. Das dabei entstehende SiO₂ wurde mit NaOH entfernt. In HCl gel. fand sich Fe, Mg u. Alkali. Aus den verschiedenen Teilanalysen schließt Vf. auf die Anwesenheit eines Silicats der Formel 4SiO₂·Al₂O₃·2(FeO, MnO, MgO, K₂O, Na₂O)·2H₂O. Dieses würde sich den glaukonitähnlichen Mineralien Celadonit u. Bravaisit anschließen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 447—49. 1922.) SPANGENBERG.

F. Henrich und G. Prell, Beiträge zur Kenntnis von natürlich vorkommenden Gasen. (IV. Mitteilung.) (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3026; C. 1923. I. 29.) Vf. haben Quellen, die in der großen Verwerfungsspalte am Südhang des Taunus entspringen, untersucht. Durch eine relativ wenig schwankende Zus. ihres W. beweisen sie, daß sie von Zuströmungen der Oberfläche der Erde nicht oder unwesentlich beeinflußt sind. Andererseits kamen Quellen aus der Umgebung der vulkan. Eifel u. eine aus ihrem Innern zur Unters. — Die Gase der 3 größten Wiesbadener Thermalquellen sind stets geringen Schwankungen in ihrer Zus. unterworfen. Folgende Analysen haben an Stelle früher angegebener zu treten: I. Gase des Wiesbadener Kochbrunnens: Das Edelgas enthält hauptsächlich Ar, geringe Mengen Ne u. He; das von CH₄ befreite Unabsorbierbare enthält 3,1% Edelgas. — II. Schützenhofquelle in Wiesbaden: das vom CH₄ befreite Unabsorbierbare enthält 2% Edelgas. — III. Adlerquelle in Wiesbaden: das vom CH₄

	CO ₂ + Spuren H ₂ S	O	CH ₄	N	Edelgas
I.	84,8	0,3	0,9	13,6	0,44 Vol.-%
II.	33,8	—	2	62,9	1,3 „
III.	77,9	1,3	0,9	19,5	0,42 „
IV.	27,3	0,4	1,6	68,5	1,9 „
V.	34,6 CO ₂	0,53	7,5	55,7	1,7 „
VI.	4,8 „	0,7		92,3	2,2 „
VII.	99,1 „	0,1		0,75	0,014 „
VIII.	99,5 „	0,06		Rest 0,44%	

befreite Unabsorbierbare enthält 2,1% Edelgas. — Gas aus einer unterirdisch befindlichen Zapfstelle des kleinen Sprudels in Bad Nauheim: der in KOH unabsorbierbare Rest enthält 95,9% N, 3% Edelgas, 1% CH₄. — IV. Kaiserquelle in Aachen: die Gase riechen stark nach H₂S, enthalten aber nur 0,3—0,5 Vol.-% davon. Das Edelgas bestand hauptsächlich aus Ar neben wenig Ne u. He. Das

vom CH_4 befreite Unabsorbierbare enthielt 2,8% Edelgas. — V. Viktoriaquelle im Hofe des Rosenbads in Burtseid: enthält nur noch Spuren H_2S . Das vom CH_4 befreite Unabsorbierbare enthält 3% Edelgas. — VI. Bergquelle in Bad Bertrich: Das Unabsorbierbare enthielt 2,3% Edelgas. — VII. Sprudel von Hönningen a. Rh.: Das Unabsorbierbare des Gases enthielt 1,8% Edelgas. — VIII. Quelle bei Wehr im Flur nahe Bruck. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1259–62. Erlangen.) BUSCH.

D'Arsonval, Bordas und Touplain, *Untersuchung der Gletscherwässer von Argentièrè- und Bossonsgletscher*. Es wird gezeigt, daß die im Abstand von einer Viertelstunde am Gletschertor entnommenen beiden Proben erhebliche Verschiedenheiten sowohl an Art u. Menge der suspendierten, wie der gel. u. kolloidalen Bestandteile aufweisen. Die spezif. Leitfähigkeiten der filtrierten Fl. schwanken z. B. für Wasser von Argentièrè zwischen 3,9 u. $1,9 \cdot 10^{-5}$, für Bossons zwischen $3,5$ u. $4,3 \cdot 10^{-5}$ für die beiden Proben. — Das Wasser der beiden Gletscher unterscheidet sich stark durch die Art der Mineralbestandteile, deren Analyse ergab: 77,59 bzw. 53,60 SiO_2 , 14,49 bzw. 39,86 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, 2,93 bzw. 4,07 CaO , 0,18 bzw. 2,89 MgO , 2,98 bzw. 4,80 K_2O . Man kann also aus dieser Zus. Rückschlüsse ziehen auf die petrograph. Beschaffenheit des Untergrundes, auf dem der Gletscher ruht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1443–46. 1922.) SPANGENBERG.

George W. Heise, *Der Kratersee von Taal Volcano*. Nach einem Vergleich der Morphologie des alten u. des nach der letzten großen Eruption von 1911 entstandenen neuen Kraterbodens werden Analysen von W. aus dem vor 1911 vorhanden gewesen Gelben See u. Grünen See aus den Jahren 1885, 1906 u. 1907 zusammengestellt u. neue Daten von 1911 u. 1917 hinzugefügt. Es geht daraus hervor, daß vor der Eruption das W. fortschreitend salziger wurde; nach der Eruption war das W. wieder salzärmer, u. seitdem hat die Konz. wieder beträchtlich zugenommen. Gleichzeitig hat der Spiegel des Kratersees, der nach der Eruption ca. 70 m über dem Meeresspiegel lag, wieder die gleiche Höhe wie der des Lake Bombon angenommen, in dem der Vulkan als Insel liegt. Die zunehmende Salzkonz. erklärt sich durch Auflösung l. Bestandteile aus den lockeren Tuffmassen des Kraterandes durch das Regenwasser u. schnelles Wiederverdunsten bei trop. Klima. Analysen von Asdie u. Tuff (von 1911), von vegetationsfreiem u. bedecktem Boden (von 1916) bestätigen den Reichtum an ll. Salzen, besonders an CaSO_4 , das sich aus dem Kratersee in $\frac{1}{2}$ cm dicken Schichten bereits abgesetzt hat. (Philippine Journ. of Science 12. Sec. A. 247–56. 1917. Manila.) SPANGENBERG.

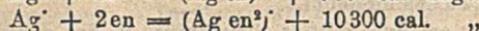
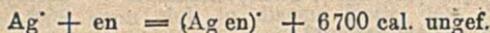
Gabriel Bertrand, Freundler und Ménager, *Über die Verschiedenheiten der chemischen Zusammensetzung des Meerwassers und die Bestimmung des Salzgehaltes*. Von Proben, die auf der Höhe von Ouessant im Atlant. Ozean u. vom Mittelländ. Meer auf der Höhe von Banyuls entnommen waren, wurde bestimmt der Gehalt im Liter an Cl zu 19,60 bzw. 20,96 g, Ca 0,410 bzw. 0,447 g, Mg 1,235 bzw. 1,355 g. Da diese Zahlen für Ca um 2,0% für Mg um 2,3% von denen abweichen, die sich aus dem Chlorgehalt unter Annahme konstanter Zus. des Meerwassers berechnen lassen, ergibt sich, daß das W. des Mittelländ. Meeres nicht nur durch die Konz. von dem des Atlant. Ozeans verschieden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1251–53. 1922.) SPANGENBERG.

D. Organische Chemie.

Alfred Gillet, *Theoretische Untersuchungen über Umlagerungen in ungesättigten Verbindungen. Negative Wanderung. Versuch einer neuen Theorie des konjugierten Systems: $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$* . Fortsetzung früherer Betrachtungen (vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 226; C. 1921. III. 1227). Ist in dem System $\text{C}=\text{C}-\text{C}(\text{Ac})$ die Gesamtheit der C sättigenden Radikale stark negativ im Verhältnis zur Gesamtheit der C

sättigenden Gruppen, so wandert das am stärksten negative Radikal Ac nach C¹ („negative Wanderung“). Hiernach erscheint 1,2-Addition von Halogen an die konjugierte Doppelbindung als der normale Fall, u. das 1,4-Deriv. entsteht erst durch negative Wanderung aus dem 1,2-Deriv. Die dieser Auffassung entgegenstehende 1,4-Addition von H durch Na-Amalgam wird durch intermediäre Anlagerung von Na u. Umlagerung der Zwischenverb. erklärt. Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 365–75. 1922.) RICHTER.

P. Job, *Über die komplexen Ionen, die von den Silbersalzen und dem Äthylendiamin in wässrigen Lösungen gebildet werden.* Ag⁺ bildet mit C₂H₄(NH₂)₂ in verd. Lsg. (mit wenig Ag-Salz) zwei komplexe Ionen, deren Formeln Ag en⁺ u. Ag en sind, wenn en 1 Mol. C₂H₄(NH₂)₂ bezeichnet. Das 2. komplexe Ion existiert in nachweisbarer Menge nur bei sehr geringen Konz. von C₂H₄(NH₂)₂. Die Gleichgewichtskonstanten in bezug auf diese Ionen sind bezw. $K = 6,8 \times 10^7$ u. $K = 10^6$ (bei ungefähr 16°). Die Affinitäten des Ag⁺-Ions für C₂H₄(NH₂)₂ sind demnach in n. Lsg.



Die letztere Zahl stimmt mit der von BODLÄNDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2878; C. 1904. I. 352) für die Affinität des Ag⁺ zum NH₃ ermittelten überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176 442–45.) BÖTTGER.

William A. Noyes und James H. Hibben, *Elektrolytische Versuche mit elektrometrischen Derivaten des Hydroxylamins.* Vff. haben Trimethylaminoxid, Trimethylammoniumsalze, Trimethylmethoxyammoniumjodid, Trimethyläthoxyammoniumbromid, Trimethyljodmethylammoniumhydroxyd u. Trimethyläthoxyammoniumhydroxyd elektrolysiert u. fanden, daß in jedem Fall eine OH-, CH₃O- oder C₂H₅O-Gruppe beim N als Teil des Kations bleibt. Dadurch ist bewiesen, daß die Bindung dieser Gruppen an N ganz verschieden ist von der der OH-Gruppe oder allgemein derjenigen, die zur Anode wandert, z. B.: $(\text{CH}_3)_3\text{N} \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$. — Um die Wanderung der Ionen zu zeigen, wurden die Substanzen in einer w. 5–7%ig. Agar-Agarlsg. gel.; die Lsg. ließ man im unteren Teil eines U-Rohres erstarren. Man überschichtete an der Kathode mit verd. HCl (oder H₂SO₄) u. an der Anode mit AgNO₃-Lsg. Die Elektroden waren aus Pt. Es wurde das U-Rohr in Eis gekühlt. Das Anion konnte leicht als Ag-Salz oder -Oxyd nachgewiesen werden. Das Kation wurde als Chlorid oder Sulfat oder Chloraurat bestimmt. — Trimethylaminoxid u. Trimethyläthoxyammoniumhydroxyd erforderten 110 Volt Spannung. Vff. nehmen an, daß die OH-Gruppe durch Hauptvalenz mit dem N verbunden u. nur wenig ionisiert ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 355–59. Urbana [Ill.]) SONN.

Robert Kremann, Alfred Zoff und Victor Oswald, *Zur Dynamik der Nitrilbildung aus Säureanhydriden und Säureamiden.* II. Die kinetische Verfolgung der Reaktionen zwischen Acetamid und Essigsäureanhydrid mittels phasentheoretischer Methoden. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. 91–96. 1922. — C. 1923. I. 1351.) OHLE.

Fréd. Swarts, *Über Trifluoressigsäure.* (Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 102–23. — C. 1923. I. 66.) BEHRLE.

H. J. Backer und J. H. de Boer, *Die n-α-Sulfobuttersäure und ihre optisch aktiven Komponenten.* n-α-Sulfobuttersäure, C₂H₅·CH(SO₂H)CO₂H, wird erhalten außer nach den in der Literatur angegebenen Methoden in 70%ig. Ausbeute durch Sulfurierung von Äthylmalonsäure. Als Darstellungsmethode sulfurierten Vff. sorgfältig fraktionierte n-Buttersäure mit SO₂, wobei in der Kälte erst C₂H₅CH₂CO₂·SO₂H entstand, das beim Erhitzen die gewünschte Säure lieferte, Isolierung über

das Ba-Salz. Harte Krystalle nach längerem Stehen im Vakuum über P_2O_5 . Außer-
gewöhnlich hygroskop., kristallisiert mit 1 Mol. H_2O . F. 66° (besonderer App). —
Saures Anilinsalz, F. 175° . Saures p-Toluidinsalz, weiß, F. 163° . Die sauren
p-Anisidin- u. p-Phenetidinsalze wurden wohl kristallisiert, aber nicht rein er-
halten. Erhitzt man diese Salze mit einem Überschuß des betreffenden Amins, so
wird nur die CO_2H -Gruppe amidiert. — *Anilinsalz der Butyranilid- α -sulfonsäure*,
 $C_6H_5(CO \cdot NHC_6H_5)CH \cdot SO_3H$, $NH_2C_6H_5$, Nadeln aus W. F. 253 — 256° . — *p-Toluidin-*
salz der Butyro-p-toluidid- α -sulfonsäure, F. 260 — 263° . — *p-Anisidinsalz der Butyro-*
p-anisidid- α -sulfonsäure, F. 242° . — *p-Phenetidinsalz der Butyro-p-phenetidid- α -*
sulfonsäure, F. 264 — 266° . — Mit aromat. o-Diaminen entstehen bei 180° Benzimid-
azolderivv., weiße krystallin., in den gewöhnlichen Lösungsmm. unl. Körper, sind
nicht hygroskop., geben keine Salze mit aromat. Aminen, es sind also wohl nach
Art des Taurins die NH - u. die SO_3H -Gruppe innerlich abgesättigt. Geben gut
krystallisierende Ba Salze, Cu-Salze zersetzlich. — *Benzimidazol-2-propylsulfonsäure*,
 $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} N \\ NH \end{smallmatrix} > C \cdot C(C_2H_5)SO_3H$, mit o-Phenylendiamin. — *Methylbenzimidazol-2-pro-*
pylsulfonsäure, mit 3,4-Diaminotoluol.

Die opt. Spaltung erfolgte mittels Strychnins, u. das saure Strychninsalz der
d-n- α -Sulfobuttersäure, Nadeln mit 2 Mol. W., ist weniger l. als das der l-Säure,
welch letzteres durch Konz. der Mutterlaugen u. Umkrystallisieren aus A. erhalten
wird. — Die aktiven Ba-Salze sind lange Nadeln aus W. mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O (das
rac. Ba-Salz hat 2 Mol. H_2O), die ebenso drehen wie die freien Säuren. $[M]_D$ der
Ba-Salze in $2\frac{1}{2}\%$ ig. Lsg. $32,2^\circ$, in 5% ig. Lsg. $29,9^\circ$, in $2\frac{1}{2}\%$ ig. Lsg. $+10\%$ $BaCl_2$
 $29,3^\circ$. Für die freien Säuren $[M]_D$ $7,8^\circ$, ebenso drehen die sauren Salze. (Koninkl.
Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **32**. 76—79. Groning.) Bf.

Max Bergmann, *Synthese der γ -Amino- β -oxybuttersäure*. *Bemerkungen zur*
gleichnamigen Arbeit von M. Tomita. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **124**. 253; C. 1923.
I. 931.) Vf. weist auf unveröffentlichte, gemeinsam mit E. BRAND u. G. WEINMANN
ausgeführte Verss., in welchen er die γ -Amino- β -oxybuttersäure, ihr Anhydrid,
HBr-Salz, F. 78° , das N-Monobenzoat, F. 177° , das HCl-Salz des o-Benzoats, F. 215° ,
die Benzoate des Esters u. das Amid der Säure dargestellt hat. (Ztschr. f. physiol.
Ch. **127**. 260—61. Dresden.) GUGGENHEIM.

Oskar Goldman, *Über komplexe Aluminiumsalze aliphatischer Oxy Säuren*. Es
wurden folgende Verb. der Weinsäure u. Schleimsäure dargestellt: *Weinsaures Al*,
 $[C_4H_5O_6]_3Al$, amorph, *weinsaures Ammonaluminium*, $C_8H_{15}O_{12}N_2Al$, amorph, *saures*
weinsaures Kaliumaluminium, $C_8H_7O_{11}K_2Al$, amorph, *weinsaures Natriumaluminium*,
 $C_{11}H_9O_{13}Na_3Al$, amorph; *schleimsaures Al*, $C_8H_7O_8Al$, amorph, *schleimsaures Ammon-*
aluminium, $C_8H_{12}O_8N_2Al$, Krystalle, F. 231° (Zers.), *schleimsaures Natriumaluminium*,
 $C_8H_5O_8Na_2Al$, Krystalle. (Biochem. Ztschr. **133**. 459—68. 1922. Prag, pharmakol.
Inst. d. deutsch. Univ.) OHLE.

J. Howard Mueller, *Eine neue schwefelhaltige, aus den hydrolytischen Pro-*
dukten von Eiweiß isolierte Aminosäure. Eine von Cystin verschiedene S-haltige
Aminosäure von der Zus. ca. $C_8H_{11}O_4NS$ wurde in geringer Menge aus den hydro-
lyt. Spaltprodd. von Casein isoliert, sehr schwer von Phenylalanin trennbar. Sie
wurde dann auch unter den Spaltprodd. einiger anderer Eiweißstoffe (mit H_2SO_4)
nachgewiesen. Die Isolierung erfolgt mit Hilfe von $HgSO_4$, weitere Reinigung
über die $HgCl_2$ -Verb. Die freie Aminosäure bildet mkr. hexagonale Platten, oft
zusammengelagert, Sintern 278° mit Bräunung, F. 283° (Zers.; in zugeschr. Capil-
lare 280 — 281°), $[\alpha]_D^{20} = -7,2^\circ$ (0,4439 g in 16 ccm W.), ll. in k. W.. Scheint
gegen sd. verd. NaOH völlig stabil, dadurch verschieden von Äthyleystein. (Journ.
Biol. Chem. **56**. 157—69. New York, Columbia Univ.) SPIEGEL.

L. Berczeller, *Über Jodstärke*. II. (I. vgl. Biochem. Ztschr. **84**. 106; C. 1918.

I. 335.) Die Stärke entzieht verd. J-Lsgg. relativ mehr J als konz. Aus alkoh. Lsgg. wird viel weniger J durch Stärke aufgenommen als aus wss. Aus Lsgg. in Bzl. oder CCl_4 wird das J durch Stärke gar nicht gebunden. Auch Kohle adsorbiert das J aus diesen Lösungsm. viel schwächer als aus W. Cellulose adsorbiert das J viel schwächer als die Stärke, insbesondere bei niedrigen Konz. Auch durch Messung des Verteilungskoeffizienten (CCl_4/W . bzw. Stärkelsg.) sowie durch Dialyse ist die Jodbindung l. Stärke nachweisbar. Auf Grund dieser u. der früher mitgeteilten Befunde spricht Vf. die Jodstärke als eine Adsorptionsverb. an. (Biochem. Ztschr. 133. 502—8. 1922. Wien, Physiol. Inst. d. Univ.) OHLE.

Moritz Kohn, *Über die Löslichkeit des Berlinerblaus*. Berlinerblau ist in den neutralen Oxalaten des K, Na u. NH_4 mit grünlicher Farbe zu 93,3—96,3% löslich. Diese Löslichkeit wird nicht wesentlich beeinflusst, wenn von der Fällung ein Überschuß von FeCl_3 oder von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in der Fl. vorhanden bleibt. Die Löslichkeit des Berlinerblaus in den neutralen Alkalioxalaten bewirkt, daß bei Zusatz von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ zur Alkalioxalate enthaltenden Ferrisalzlsg. keine B. von Berlinerblau erfolgt. Das Fe^{III} kann sich in diesem Falle dem Nachweis durch die Berlinerblauprobe entziehen. — Im Gegensatz zu den bisher bekannten kolloidalen, tiefblauen Lsgg. des Berlinerblaus in Oxalsäure zeigen die Lsgg. des Berlinerblaus in den neutralen Oxalaten alle Eigenschaften echter Lsgg. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIb 131. 325—28. 1922. Wiener Handelsakad.) REGLIN.

W. Marckwald und M. Wille, *Über eine neue Bildungsweise von Cyanaten*. Bei der Einw. von KCN auf NH_2Cl konnten Vf. nicht, wie RASCHIG die B. von CNCl , wohl aber die von *Kaliumcyanat* nachweisen. — Beim Vermischen äquivalenter Mengen von Javellescher Lauge u. KCN -Lsg. vollzieht sich unter starker Wärmetönung eine Umsetzung im Sinne der Gleichung:



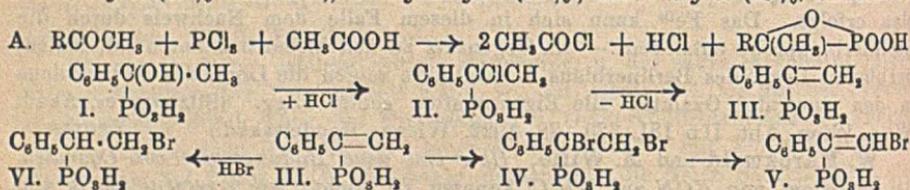
Schon nach kurzem Stehen der Lsg. ist fast alles Hypochlorit verschwunden, u. die Lsg. entwickelt beim Ansäuern Ströme von CO_2 u. Cyansäure. — Diese Beobachtung läßt sich verwerten, um die *Harnstoffsynthese als Vorlesungsvers.* vom KCN aus durchzuführen: Aus 100 ccm 2-n. KOH u. Cl wird Javellesche Lauge bereitet, mit 50 ccm 2-n. KCN -Lsg. versetzt, 50 ccm 2-n. NH_4Cl -Lsg. bei Siedetemp. zugesetzt, eingedampft, abgekühlt u. mit viel konz. HNO_3 versetzt, wobei sich Harnstoffnitrat ausscheidet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1325. Berlin.) BUSCH.

Y. Venkataramaiah und Bh. S. V. Baghava Rao, *Eine neue phototrope Verbindung des Quecksilbers*. Versetzt man ein Mercurisalz in essigsaurer Lsg. bei Ggw. eines Oxydationsmittels mit NH_4CNS u. Thioharnstoff, so entsteht eine gelbe Verb. $\text{Hg}(\text{HS}(\text{CNS}))$. Diese ist sehr phototrop u. reagiert im Sonnenlicht in weniger als $\frac{1}{60}$, im diffusen Tageslicht in einigen Sekunden. (Nature 111. 775. Vizianagram.) BECKER.

Fred. Swartz, *Über einige Konstanten des Phenylchloroforms*. Toluol wird in Ggw. von 2% PCl_5 mit einem möglichst raschen Cl -Strom behandelt, bis $D_{15}^{1.38}$ ist. Ein durch Dest. unter sorgfältigem Ausschluß von W. gereinigtes Präparat zeigte: E. — 4,75°; Kp_{761} 220,7°; Kp_{38} 110,7°; $D_{15}^{1.3775}$; kryoskop. Konstante 93,1. Der hohe Wert dieser Konstanten erklärt die Empfindlichkeit des E. gegen geringe Verunreinigungen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 375—77. 1922.) RICHTER.

A. E. Sherndal, *Arsphenamin*. — *Einige seine kolloidalen Eigenschaften beeinflussende Faktoren*. Vf. gelangt zu der Ansicht, daß die Unterschiede strukturchem. ident. Präparate bzgl. Löslichkeit durch Unterschiede im kolloidalen Zustande bedingt sein dürften, u. untersucht den Einfluß verschiedener Darstellungsart der Arsphenamine (*Salvarsane*) hierauf. (Journ. of laborat. and clin. med. 7. 723 bis 732. 1922. Brooklyn [N. Y.], Lab. H. DE METZ; Ber. ges. Physiol. 17. 99—100. Ref. HANDOVSKY.) SPIEGEL.

James B. Conant und Bernard B. Coyne, *Additionsreaktionen der Phosphorhaloide*. V. Die Bildung einer ungesättigten Phosphinsäure. (IV. vgl. CONANT, MC DONALD u. KINNEY, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1923; C. 1923. I. 159) Bei Ggw. von Essigsäure oder Essigsäureanhydrid geht das primär entstandene Additionsprod. aus einem Keton u. PCl_5 in eine „Phostonsäure“ über (vgl. Gleichung A.). Dieses gummiartige Prod. wird beim Kochen mit W. nur langsam hydrolysiert; dabei bildet sich eine ungesätt. Phosphinsäure (I.—III.). Die chlorhaltige Säure (II.) entsteht in sehr guter Ausbeute, wenn man das Reaktionsgemisch direkt mit trockenem HCl sättigt. Durch Hydrolyse von II. mit W. bei Zimmertemp. entsteht die Oxysäure (I.) in reiner Form. Die Säure II. spaltet beim Erhitzen HCl ab; die Abspaltung durch Erwärmen der wss. Lsg. wird durch HCl beschleunigt; die reine Oxysäure wird durch Kochen mit W. nicht verändert. — Aus Phenylvinylphosphinsäure (III.) lassen sich die bromhaltigen Säuren IV., V. u. VI. gewinnen, aus denen durch Behandlung mit Sodalsg. oder $NaOH$ -Lsg. bei 0° α -Bromstyrol (68% Ausbeute), Phenylacetylen (40%), bezw. Styrol (20%) entstehen.

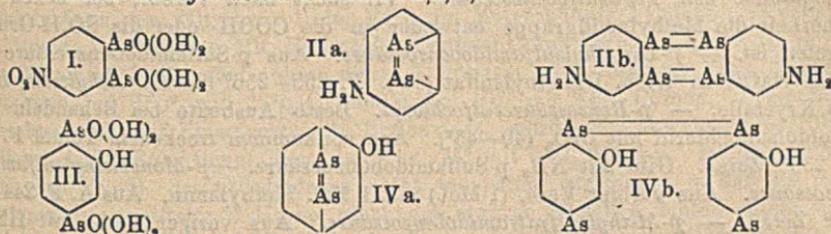


Experimentelles. α -Phenyl- α -chloräthylphosphinsäure, $C_8H_{10}O_4ClP$. Man mischt 10 g Acetophenon mit 14,2 g PCl_5 , fügt nach 2 Stdn. Eg. hinzu u. leitet am nächsten Tage trockenes HCl ein (20 Min.). Aus Ä. Nadeln, F. 174—175°. — α -Phenyl- α -oxyäthylphosphinsäure, $C_8H_{11}O_4P$. Die wss. Lsg. der Cl-Verb. wird bei Zimmertemp. in einem Luftstrom eingedunstet. Aus Chlf. + Ä., F. 154—155°. — α -Phenylvinylphosphinsäure. Man läßt 100 g Acetophenon, 89 ccm PCl_5 u. 240 g Eg. miteinander reagieren, sätt. nach 2 Stdn. mit HCl u. erhitzt 12 Stdn. später die rohe Cl-Verb. im Ölbad auf 180° . Aus Chlf. + Ä., F. 112—113°. — α, β -Dibrom- α -phenyläthylphosphinsäure, $C_8H_9O_3Br_2P$. Aus Chlf. + Ä., F. 186—188°. — α, β -Dioxy- α -phenyläthylphosphinsäure, $O_8H_{11}O_5P$. Man dampft die Dibromverb. (10 g) in wss. Lsg. (25 ccm) auf dem Dampfbade ein. Aus Ä. + CCl_4 oder aus Aceton, F. 143—145°. — α -Phenyl- β -bromvinylphosphinsäure, $C_8H_8C(PO_3H_2)=CHBr$ — $C_8H_9O_3BrP$. Durch Erhitzen der Dibromverb. über den F. Aus CCl_4 , F. 133 bis 135° . — α, β -Dichlor- α -phenyläthylphosphinsäure, $C_8H_9O_3Cl_2P$. F. 175—178°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2530—36. Cambridge [Mass.]) SONN.

P. Pascal, *Isomorphiebeziehungen in der Reihe der Organometallverbindungen*. V. Gesättigte Derivate der fünfwertigen Metalle und Metalloide. (IV. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 744; C. 1913. II. 1213.) Es wurden sämtliche binären Mischungen der Sulfide u. Oxyde von Triphenylphosphin, -stibin u. -arsin der therm. Analyse unterworfen. Numeriert man die auftretenden Typen in der folgenden Weise: 1. Mischkristalle in allen Verhältnissen, segmentförmige Kurve, 2. Mischkristalle in allen Verhältnissen, Kurve mit Minimum, 3. Mischungslücke, Kurve mit Wendepunkt, 4. Mischungslücke, Kurve mit eutekt. Punkt, so ergibt sich in abgekürzter Schreibweise: (P, As) = 3, (P, Sb) = 4, (Sb, As) = 2; (PO, AsO) = 1, (PO, AsS) = 4, (PO, SbS) = 4, (PS, PO) = 2, (PS, AsO) = 4; (PS, AsS) = 2, (PS, SbS) = 2, (AsO, AsS) = 2, (AsO, SbS) = 4, (AsS, SbS) = 2. Ist also (M, M') = n, so ist (MO, M'O) < n, (MS, M'S) ≤ n u. (MS, M'O) ≥ n. Unter den Typus 2 fallen ferner die Gemische Phenylphosphat-Phenylthiophosphat, $PS \cdot O \cdot C_6H_5$, Phenylphosphat-Triphenylphosphinoxyd; dem Typus 4 gehören an: Phenylthiophosphat-Triphenylphosphinsulfid, Triäthylphosphinsulfid-Triphenylphosphinsulfid u. Triphenyl-

phosphat-Methylphosphinsäurediphenylester. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 170 bis 180.) RICHTER.

H. Lieb und O. Wintersteiner, *Aromatische Diarsensäuren und deren Reduktionsprodukte*. III. Mitteilung. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 425; C. 1923. I. 907.) *4-Nitrophenylen-1,2-diarsensäure*, $C_6H_4O_2NA_2 + H_2O$ (I), B. aus 4,3 g 5-Nitro-2-aminophenylarsinsäure in 7,5 ccm 5-n. NaOH mit 16,7 ccm $\frac{1}{1}$ -n. $NaNO_2$ beim Eintropfenlassen in 33,6 ccm 5-n. H_2SO_4 u. 100 ccm W. bei 2° , Zusetzen von 19,8 ccm 5-n. NaOH zu der sauren Diazoniumsalzlg. u. Cu-Pulver u. Eingießen in 9,6 ccm alkal. Natriumarsenitlg. Prismat. Nadeln aus W., mit 1 Mol. Krystallwasser; wl. in k. W., ll. in h. W., l. in A., CH_3OH , zll. in Aceton, Eg., unl. in Bzl., Chlf. Verliert beim Erhitzen über 100° außer dem Krystallwasser noch 1 Mol. W. u. geht in das *Nitrophenylendiarsäureanhydrid* über. — *4-Aminophenyl-1,2-diarsensäure*, $C_6H_4O_2NA_2 + H_2O$, B. aus I. (2 g) in NaOH, Ansäuern mit HCl u. Eintropfenlassen in eine Reduktionsfl. aus 60 ccm W., 2,5 g $FeCl_3$ u. 4 g gereinigtem Fe-Pulver bei 80° . Swl. in k. W., l. in h. W., wl. in h. A. u. CH_3OH , kaum l. in h. Eg., unl. in Amylalkohol, Aceton, Chlf., Toluol; ist diazotierbar u. kuppelt mit β -Naphthol zu einem roten Farbstoff; Nadeln aus W. mit 1 Mol. Krystallwasser, geht bei 100° in das Anhydrid über; färbt sich über 300° allmählich dunkel. — Bei der Red. von I. mit Natriumamalga in methylalkoh. Lsg. entsteht wahrscheinlich *Azoxybenzoltetrarsinsäure-3,4,3',4'*.



4-Amino-1,2-arsenophenylen oder *4,4'-Diamino-1,2,1',2'-diarsenobenzol*, $C_6H_4NA_2$ oder $C_{11}H_{10}N_2As_4$ (II. oder IIa), B. aus 0,5 g Aminophenylendiarsinsäure mit 2 g unterphosphoriger Säure (D. 1,28) auf dem Wasserbade; unl. in W., Lauge, A., CH_3OH , Aceton, Chlf., Bzl., unl. in h. Eg., färbt sich jedoch rot; l. in h. Amylalkohol unter Entfärbung; ll. in k. Pyridin; unl. in verd., ll. in konz. H_2SO_4 ; gibt mit stark verd. HCl ein Chlorhydrat. Zers. über 280° . Vers., das Mol.-Gew. aus der Kp.-Erhöhung unter Verwendung von Pyridin als Lösungsm. zu bestimmen, ergaben keine prakt. verwertbare Kp.-Erhöhung, da wohl eine kolloidale Lsg. infolge Assoziation vorliegen dürfte. — Aus I. konnte mit unterphosphoriger Säure nicht die Aminarsenoverb. erhalten werden. — *2-Oxyphenylen-1,4-diarsinsäure*, $C_6H_4O_2As_2$ (III.), B. aus 5 g 2-Aminophenyl-1,4-diarsinsäure in 120 ccm W. u. 10 ccm 5-n. H_2SO_4 unter Erhitzen, Zusatz von 15 ccm n. $NaNO_2$ bei 0° u. Erhitzen auf dem Wasserbade. Rhomb. Blättchen aus W., färben sich bei 220° rötlich, schm. oder zers. sich nicht bis 315° ; kaum l. in A., CH_3OH , Aceton, unl. in Toluol, wl. in h. Eg. — *2-Oxy-1,4-arsenophenylen* oder *2,2'-Dioxy-1,4,1',4'-p-diarsenobenzol*, $C_6H_4OAs_2$ oder $C_{12}H_8O_2As_4$ (IVa. oder IVb.), B. aus 1 g III. mit 2 ccm unterphosphoriger Säure u. 4 ccm W. (Wasserbad) u. Weiterbehandlung des unl. Rk.-Prod. mit 3 ccm unterphosphoriger Säure auf dem Wasserbade; ll. in Lauge, A., Aceton, Essigester, Pyridin, konz. H_2SO_4 , unl. in W., Soda, konz. HCl; l. in h. Amylalkohol unter Entfärbung. Die Lsgg. oxydieren sich an der Luft rasch unter Entfärbung u. Abscheidung von amorphen, gelben Ndd. Verwendet man bei der Red. von vornherein konz. unterphosphorige Säure, scheint ein Gemisch von mehreren Rk.-Prodd. zu entstehen.

2-Chlorphenylen-1,4-diarsinsäure, $C_6H_7O_6ClAs_2 + \frac{1}{2}H_2O$, B. aus 3 g 2-Amino-phenylen-1,4-diarsinsäure in Lauge, mit 9 ccm n. $NaNO_3$, Zusatz zu 7 g konz. HCl bei 10° , Eintragen von ULLMANNscher Cu-Bronze u. Stehenlassen. Rhomb. Blättchen aus 90% jg. A. + wenig HCl; mäßig l. in k. W., sl. in h. W., zll. in k. A., CH_3OH , l. in Aceton, wl. in Eg., unl. in Bzl. Schm. nicht, nimmt von 210° an allmählich rötliche Färbung an, sintert etwas, bleibt dann bis 315° unverändert; enthält $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, das bei 120° im Vakuum entweicht. — Nach Verss. mit F. Lieb liefert die 4-Amino-3-chlorphenylarsinsäure nach der Diazotierung durch Kuppeln mit Natriumarsenitlg. in geringer Ausbeute auch die Chlordiarsinsäure. — 2-Bromphenylen-1,4-diarsinsäure, $C_6H_7O_6BrAs_2 + \frac{1}{2}H_2O$, aus 2-Aminophenylen-1,4-diarsinsäure, durch Diazotieren u. Behandeln mit KBr + ULLMANNsche Cu-Bronze in verd. H_2SO_4 (-7°). Löslichkeitsverhältnisse wie die der Cl-Verb. — Bei der Red. der 2-Chlorphenylen-1,4-diarsinsäure mit unterphosphoriger Säure auf dem Wasserbade entsteht ein unl., amorphes, gelbes Red.-Prod.; l. beim Kochen mit konz. H_2SO_4 oder HCl unter Entfärbung; ebenso mit Amylalkohol; mit Lauge ändert sich die Farbe ins Bräunliche, Säure ruft wieder den gelben Farbenton hervor; wahrscheinlich ist es das 2-Chlor-1,4-arsenophenylen oder das 2,2'-Dichlor-1,4,1',4'-diarsenobenzol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1283–91. Graz.) BUSCH.

H. L. Bungenberg de Jong, Über die Einwirkung von Salpetersäure auf die Methylamide von Parasulfobenzoesäure. Vf. sucht nach Verb., bei denen mit Sicherheit die Methylamidgruppe entweder in die COOH- oder die SO_3H -Gruppe getreten ist. — *p*-Dimethylsulfamidobenzoesäure. Aus *p*-Sulfamidobenzoesäure mit 2 Mol. NaOH in W. u. Dimethylsulfat (60°). F. $255-256^\circ$ (Zers.). Äthylester, farblose Krystalle. — *p*-Benzoesäuresulfochlorid. Beste Ausbeute bei Behandeln von *p*-Toluolsulfochlorid mit CrO_3 ($40-45^\circ$). Aus vollkommen trockenem Toluol F. 235 bis 236° (Zers.). Gibt mit NH_3 *p*-Sulfamidobenzoesäure. — *p*-Monomethylsulfamidobenzoesäure. Aus voriger Verb. (1 Mol.) mit 1 Mol. Methylamin. Aus A. F. 244 bis 245° (Zers.). — *p*-Methylsulfnitramidobenzoesäure. Aus voriger Verb. mit HNO_3 , F. 195° (heftige Entw. von Gas). Konst. als Nitramid wird dadurch erwiesen, daß mit NH_3 gekocht *p*-Sulfamidobenzoesäure u. mit HCl in A. der in verd. Alkali unl. Ester entsteht. — *p*-Monomethylsulfamidobenzoylchlorid. Aus der entsprechenden Säure mit $SOCl_2$ (1 : 10). Nadeln aus PAe., F. 99° . — *p*-Benzoylsulfochlorid. Durch Kochen von *p*-Benzoesäuresulfochlorid mit $SOCl_2$, bis HCl-Entw. aufhört. Aus PAe. F. 58° . — *p*-Methylsulfnitramidobenzoylchlorid. Durch Kochen des Nitramids mit $SOCl_2$. Aus Bzl. + PAe. F. 79° , wird durch w. wss. Aceton hydrolysiert. — *p*-Monomethylsulfamidomonomethylbenzamid. Durch Einw. von CH_3NH_2 auf die entsprechenden Säurechloride. Aus W. Nadeln, F. $192-193^\circ$. Nitrieren mit HNO_3 u. Umkrystallisieren aus Bzl. ergibt eine Verb., $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot N(NO_2)CH_3$, (vielleicht sitzt das NO_2 auch am anderer N), F. $136-137^\circ$ (Zers.). (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 14–16.) BEH.

Robert Kremann, Sepp Sutter, Franz Sitte, Hubert Strzelba und Aladar Dobotzky, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. 37. Mitteilung. Die Systeme von *p*-Chinon mit Phenolen, Aminen und Kohlenwasserstoffen. (36. vgl. Monatshefte f. Chemie 43. 163; C. 1923. I. 1368.) Die Aufnahme der Schmelzlinien der binären Systeme stieß auf erhebliche Schwierigkeiten infolge leichten Verschmierens der Schmelzen. Jedoch konnte dieser Übelstand schließlich überwunden werden, wenn man in Ggw. von Nitrobenzol arbeitete, das mit Chinon nicht reagiert. Man befindet sich dann allerdings in einem ternären System, kann aber durch geeignete Wahl der Mengenverhältnisse, indem man auf 1 g der Mischung Chinon + 2. Komponente stets 1 ccm Nitrobenzol anwandte, solche Bedingungen schaffen, daß man sich in einem quasibinären System bewegt.

Die so erhaltenen Kurven haben dieselbe Form wie die ohne Lösungsm. aufgenommenen, sind jedoch nach niedrigeren Temp. verschoben. In einigen Fällen konnte festgestellt werden, daß die B. der Verb. aus den beiden Komponenten in der Schmelze nicht sofort erfolgt, sondern die Erreichung des Gleichgewichtes längere Zeit in Anspruch nahm. Aus den unten mitgeteilten Ergebnissen läßt sich der Schluß ziehen, daß in den Verb. von Chinon mit den Phenolen die Bindung durch die OH-Gruppen derselben erfolgt. Das Chinon betätigt sich, wenn in dem Phenol die OH-Gruppen nahe beieinander liegen wie beim Brenzcatechin, Resorcin oder Pyrogallol, nur mit einem Valenzkraftfeld, beim Hydrochinon jedoch mit beiden. Eine Mitwrkg. der benzoiden Restvalenzen kommt bei den Phenolen nicht in Frage, möglicherweise aber bei den Naphtholen. Durch Einführung von NO_2 -Gruppen in das Phenol wird mit Ausnahme des p-Nitrophenols die Verbindungsfähigkeit mit Chinon aufgehoben. In den Verb. von Chinon mit Aminen wird die Bindung in analoger Weise durch die NH_2 -Gruppe vermittelt, nur beim β -Naphthylamin kommen auch die benzoiden Restvalenzen in Frage. Die mit KW-stoffen als 2. Komponente aufgenommenen Schmelzlinien deuten nur beim Anthracen auf die B. einer Verb. mit Chinon hin. Möglicherweise sind in den andern untersuchten Fällen die Bildungsgeschwindigkeiten zu geringe, so daß das Auftreten der Verb. der Beobachtung entgeht.

Experimenteller Teil. *Systeme von Chinon mit Phenolen.* Mit Phenol entsteht in Ggw. von Nitrobenzol eine Verb. im Molverhältnis 1 Chinon : 2 Phenol mit 63,5% des letzteren. — Mit Hydrochinon entsteht eine Verb. 1 : 1, sowohl in Ggw. von Nitrobenzol als auch ohne dieses Lösungsm. Im letzteren Falle liegen die Eutektica bei 150° mit 22% Chinon u. bei 107° mit 97% Chinon. Diese Zahlen beziehen sich auf Einzelverss. In Serienverss. wurde ein abweichendes Bild erhalten; das 2. Eutekticum liegt dann bei 75° mit 62% Chinon. Daraus schließen Vf., daß die B. des Chinhydrons nicht momentan stattfindet u. daß die in den Serienverss. ermittelte F.-Kurve nicht den wahren Gleichgewichten entspricht. — Mit Brenzcatechin u. mit Resorcin in Ggw. von Nitrobenzol bilden sich Verb. 2 Chinon : 1 Diphenol. Für die B. der von K. H. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1149; C. 1909. I. 1556) beschriebenen äquimolekularen Verb. sowie der von SIEGMUND (Monatshefte f. Chemie 29. 1087; C. 1909. I. 526) erwähnten Verb. von 1 Mol Chinon mit 2 Mol Brenzcatechin lassen sich aus der F.-Kurve keine Anhaltspunkte entnehmen. Das F.-Diagramm im System mit Resorcin konnte im Bereich von 45–85% Resorcin nicht aufgenommen werden, da die Krystallisation ausblieb, was auf die B. des von NIETZKI (LIEBIGS Ann. 215. 175) gewonnenen äquimolekularen Chinhydrons hindeutet. — Mit Pyrogallol bildet sich im quasibinären System mit Nitrobenzol eine Verb. von 3 Mol Chinon mit 1 Mol Pyrogallol, jedoch muß man nach dem Aufschmelzen der Mischung mit der Best. der Temp. der primären Krystallisation genügend lange warten, da die B. dieser Verb. stufenweise erfolgt. In Verss., bei denen diese Maßregel nicht beachtet wurde, krystallisierte zuweilen eine Verb. 1 : 1 oder reines Pyrogallol. — Die mit α - u. β -Naphthol in Ggw. von Nitrobenzol aufgenommenen Zustandsdiagramme weisen ebenfalls auf einen schrittweisen Verlauf der Rk. in der Schmelze hin. Zunächst bilden sich Verb. 1 : 1, dann Verb. von 1 Mol Naphthol mit 2 Mol Chinon. — Mit o-Nitrophenol liefert Chinon keine Verb.; Eutekticum im quasibinären System mit 1 cem Nitrobenzol bei 0° mit 80% Nitrophenol. — Mit m-Nitrophenol keine Verb.; Eutekticum bei 12° mit 60% Nitrophenol. — 1,2,4-Dinitrophenol keine Verb.; Eutekticum bei 38° mit 50% Nitrophenol. — Mit Pikrinsäure keine Verb.; Eutekticum bei 16° mit 70% Pikrinsäure. — Mit p-Nitrophenol entsteht eine Verb. 1 : 1. — Mit Triphenylcarbinol keine Verb.; Eutektica: ohne Nitrobenzolzusatz bei 93° mit 61% Triphenylcarbinol; in Ggw. von 0,5 cem Nitrobenzol auf 1 g binärer Mischung bei

61° mit 47% Triphenylcarbinol, in Ggw. von 1 cem Nitrobenzol auf 1 g Mischung bei 48° u. 43% Triphenylcarbinol.

Systeme von Chinon mit Aminen. Mit *p-Toluidin* in Ggw. von Nitrobenzol erhält man, wenn die Best. der Temp. der primären Krystallisation sofort nach dem Aufschmelzen der Mischung erfolgt, nur die Schmelzlinien der beiden Komponenten mit einem Eutekticum bei ca. -5° u. ca. 75% Toluidin. Nimmt man die Best. der Erstarrungstemp. erst nach längerem Erhitzen der Schmelze vor, so tritt ein neuer Kurvenast in Erscheinung, dessen Maximum einem Chinhydrone im molaren Verhältnis 1 : 1 entspricht. — Ähnlich liegen die Verhältnisse in den Systemen mit α -Naphthylamin, mit oder ohne Nitrobenzol, bei denen sich jedoch auch schon bei der Best. der Krystallisationstemp. kurz nach dem Aufschmelzen der Mischungen die B. des Chinhydrone bemerkbar macht. Je länger man die Schmelze erhitzt, zu desto höheren Temp. wird das Maximum des dem Chinhydrone entsprechenden Kurvenastes verschoben. Es tritt nur eine solche Verb. im äquimolaren Verhältnis der beiden Komponenten auf. — Mit β -Naphthylamin läßt sich die Entstehung von 2 Verb. nachweisen, einem äquimolekularen Chinhydrone u. einer Verb. von 1 Mol Naphthylamin mit 2 Mol Chinon, die sich nur langsam u. augenscheinlich stufenweise bilden. Wird die Best. der primären Krystallisationstemp. unmittelbar nach dem Aufschmelzen vorgenommen, so erhält man im quasibinären System mit Nitrobenzol nur die Schmelzlinien der beiden Komponenten mit einem Eutekticum bei 23° u. 60% Naphthylamin.

Systeme von Chinon mit KW-stoffen. Mit Triphenylmethan liegt das Eutekticum bei 69° v. 22% Chinon. — Mit Naphthalin bei 58° u. 34% Chinon. — Mit Acenaphthen bei 67° u. 37% Chinon. — Mit Phenanthren bei 61° u. 30% Chinon. — Mit Fluoren bei 72° u. 41% Chinon. — Mit Diphenylamin bei 32° u. 24% Chinon. — Mit Carbazol bei 99° u. 76% Chinon. — Mit Anthracen entsteht in Ggw. u. ohne Nitrobenzol ein äquimolekulares Chinhydrone mit mäßiger Geschwindigkeit, swl. in A., ll. in Bzl. (Monatshefte f. Chemie 43. 269–313. 1922. Graz, physikal.-chem. Inst. der Univ.)

OHLE.

A. Seyewetz und G. Miodon, Über die elektrolytische Oxydation des Benzols hinsichtlich seiner Überführung in Chinon und über die elektrolytische Reduktion des Chinons. Ausbeuten von ca. 65% Chinon lassen sich unter folgenden Bedingungen erhalten. Als Elektrode dient reines, durch mehrmaligen Polwechsel schwammig gemachtes Blei. Trennung von Kathode u. Anode durch ein gegen H_2SO_4 absolut beständiges Diaphragma (SiO_2 setzt schon in Spuren die Ausbeute stark herab). Stromdichte 4 Amp. pro qdm bei 3,2–3,5 Volt. Elektrolyt bestehend aus 25% H_2SO_4 u. 33% Eg., in dem $\frac{2}{3}$ Vol. Bzl. in Ggw. von 1–1,5% sehr fein verteiltem $PbSO_4$ suspendiert sind. Temp. 24°. Der Reaktionsverlauf ist wahrscheinlich so, daß die anod. Oxydation nur Hydrochinon liefert, das seinerseits durch PbO_2 weiter oxydiert wird; die Rolle des $PbSO_4$ bestände dann darin, daß es an der Anode in PbO_2 übergeht. In gleicher Weise wirken, nach fallender Aktivität geordnet, Verb. des Ag, V, Ce, Mn, Fe. Die Konz. des Chinons im Bzl. darf 1% nicht übersteigen; zweckmäßig entfernt man es durch kathod. Red. zu Hydrochinon. Für die B. des letzteren ist eine Temp. von 40° günstig; setzt man 1% Vanadinsäure zu, so verläuft die Red. auch bei niedrigerer Temp. rasch. Die Konz. an Hydrochinon kann ohne Schaden bis zur Sättigung steigen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 449–59.)

RICHTER.

G. Vavon und A. L. Berton, Über das aus der Magnesiumverbindung des Pinenchlorhydrats gewonnene Borneol. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 218–28. — C. 1923. I. 831.)

RICHTER.

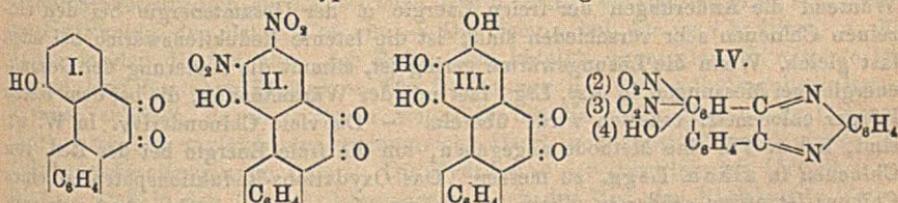
Friedrich Richter, Zur Umlagerung des Carbons in Carvacrol. Im Widerspruch mit Angaben von BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 812; C. 94. I. 905)

soll Carvon sich nach DORMAAR (Rec. trav. chim. Pays-Bas 23. 394; C. 1905. I. 678) bei 205° in Abwesenheit von Katalysatoren annähernd doppelt so rasch wie Eucarvon in Carvacrol umlagern. Vf. hat die Verss. von DORMAAR wiederholt (5-std. Erhitzen von d-Carvon im Quarzkölbchen auf 205°), konnte aber durch Ausschütteln mit 5%₁₀g. KOH in keinem Falle Carvacrol isolieren. Carvon lagert sich also, wie BAEYER angibt, bei bloßem Erhitzen nicht um. (Chem.-Ztg. 47. 489.) Rl.

Pierre Senden, *Untersuchung der Schmelzkurven der binären Gemische des α -Nitronaphthalins mit den drei Dioxybenzolen und der drei Dioxybenzole unter sich.* Zweimal aus A. umkrystallisiertes α -Nitronaphthalin hatte F. 57,5° u. E. 55,8°, zweimal aus A. u. einmal aus Bzl. umkrystallisiert ergab F. 57,2°, E. 55,8°. Resorcin, aus Bzl. F. 110°, E. 109,5°. Hydrochinon, F. 170°, E. 170,5°. Brenzcatechin, F. 103,8°, E. 103,5°. — Die Gestalt der Schmelzkurven der untersuchten Systeme läßt den Schluß auf Nichtvorhandensein von Verb. zu. (Bull. Soc. Chim. Belge 32. 97–102.) BEHRLE.

Robert Kremann, Franz Hemmelmayr d. J. und Heinrich Riemer, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte.* 36. Die Lösungsgleichgewichte der Dioxynaphthaline mit Aminen. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. 115–60. 1922. — C. 1923. I. 1368.) OHLE.

Julius Schmidt und Otto Schairer †, *Über die Gewinnung von 2-Oxymorpholchinon (2,3,4-Trioxypheanthrenchinon) aus 4-Nitrophenanthrenchinon (Studien in der Phenanthrenreihe, XXXIV. Mitteilung).* (XXXIII.: vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1194; C. 1922. III. 158.) Vf. haben versucht, vom 4-Nitrophenanthrenchinon ausgehend, zum Morpholechinon (3,4-Dioxyphenanthrenchinon) zu gelangen. Verss., die Nitrogruppe in die 4-Stellung zu dirigieren, durch Einw. von HNO₃ auf die Acetylderiv. des Phenanthrenhydrochinons führten nicht zum Ziel. — Das 2-Oxymorpholchinon (III.) wurde aus 4-Oxyphenanthrenchinon (I.) über die Dinitroverb. (II.) erhalten. Zu Verb. III. gelangt man auch, wenn man nicht von der 4-Monoxo-, sondern vom 3- oder 2-Monoxypheanthrenchinon ausgeht.



Phenanthrenhydrochinonmonoacetylcster, C₁₈H₁₂O₃, B. aus frisch dargestelltem, noch feuchtem Phenanthrenhydrochinon mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid beim Erhitzen nach Durchleiten von CO₂; Nadeln aus Eg., F. 181–182°, sintert von 178° ab; zll. in A., Eg., l. in Ä., CS₂; l. in verd. k. NaOH augenblicklich; die zunächst farblose Lsg. wird bald gelbbraun, u. schließlich scheidet sich ein grüner Nd. ab, der sich beim Kochen wieder löst; die braune Lsg. wird dann farblos u. enthält wohl Diphenylglykolsäure. Durch Kochen mit rauch. HCl wird der Acetylcster in Essigsäure u. Phenanthrenhydrochinon gespalten. — Phenanthrenhydrochinondiacylcster, C₁₈H₁₄O₄, B. aus der 9-Oxyverb. mit der 3–4-fachen Menge Essigsäureanhydrid bei Siedetemp.; körnige oder blättrige Krystalle aus Eg., F. 202°. — 2,7-Dinitro-9,10-diacetoxyphenanthren, C₁₈H₁₂O₆N₂, B. aus dem Diacylcster in Eg. + Essigsäureanhydrid bei –5°, Zugabe von Essigsäureanhydrid + HNO₃ (D. 1,45), Stehenlassen in der Kältemischung, wobei die Temp. auf +15° steigt; gelbe Krystalle, u. Mk., aus Eg., F. ca. 280° (Zers.). Gibt nach mehrstd. Kochen mit verd. HNO₃ + etwas Eg. 2,7-Dinitrophenanthrenchinon. Die Diacet-

oxyverb. gibt beim Kochen mit konz. HCl ein schwarzes Pulver, das stark Cl-haltig ist.

4-Oxy-2,3-dinitrophenanthrenchinon, $C_{14}H_8O_7N_2$ (II.), B. aus I. in kleinen Mengen mit starker HNO_3 (D. 1,35) beim Erhitzen über freier Flamme; hellrote Krystallblätter aus Eg., F. 248° (Zers.); zwl. in den gebräuchlichen Lösungsmm.; l. in W.; in $NaHCO_3$ l. mit dunkelgrüner Farbe. Wird von Alkalihydroxyd leicht zur entsprechenden Diphenylenglykolsäure aufgespalten; wl. in konz. H_2SO_4 mit rosenroter Farbe. — 4-Acetoxy-2,3-dinitrophenanthrenchinon, $C_{16}H_8O_8N_2$; rotbraune Krystalle, F. 233° (Zers.). — 4-Oxy-2,3-dinitrophenanthrenchinonmonoxim-9 (10), $C_{14}H_7O_7N_3$, orangegefärbte Krystalle, verpuffen lebhaft bei 214–215°. — 4-Oxy-2,3-dinitrophenanthrophenazin, $C_{30}H_{10}O_6N_4$ (IV.), B. aus II. mit o-Phenylendiaminchlorhydrat; hellbräunliche Nadeln, F. 240° (Zers.). — Bei Oxydation mit Kaliumbichromat gab II. Phthalsäure. — 4-Oxy-2,3-diaminophenanthrenchinon entsteht neben geringen Mengen 4-Oxy-2,3-diaminophenanthrenhydrochinon aus II. in rauchender HCl mit Sn bei Wasserbadtemp. — 2,3,4-Trioxyphenanthrenchinon (III.), B. aus 1,6 g 4-Oxy-2,3-diaminophenanthrenchinon mit 30 ccm rauchender HCl beim Diazotieren mit 1,5 g $NaNO_2$ unter Kühlung u. Verkochen in geringer Menge neben anderen Prodd.; braunrotes Pulver, F. 185° (Zers.); ist ein guter Beizenfarbstoff u. zieht mit ähnlichen Nuancen wie das Morpholchinon auf Beizen. Färbt in wss. Suspension Baumwolle auf Chrombeize violett, auf Eisenbeize braun u. auf Aluminiumbeize rosa, l. in W., swl. in A. — 2,3,4-Trioxyphenanthrophenazin, $C_{20}H_{12}O_6N_2$, aus dem Chinon mit o-Phenylendiaminchlorhydrat; braune Kryställchen, F. gegen 255° (Zers.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1331–37. Stuttgart.) BUSCH.

James B. Conant und Louis F. Fieser, *Änderungen der freien Energie und der Gesamtenergie bei der Reduktion von Chinonen*. (Vgl. CONANT, KAHN, FIESER u. KUNTZ Jr., Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1382; C. 1922. III. 1381.) Vff. haben das Oxydations-Reduktionspotential von Derivv. des Benzochinons, Naphthochinons u. Anthrachinons gemessen u. die Temp.-Koeffizienten bestimmt. Hieraus haben sie die freie Energie, die Gesamtenergie u. die latente Reduktionswärme berechnet. Während die Änderungen der freien Energie u. der Gesamtenergie bei den einzelnen Chinonen sehr verschieden sind, ist die latente Reduktionswärme bei allen fast gleich. Wenn die Lösungswärme gering ist, stimmt die Änderung der Gesamtenergie (bei Messungen in wss. Lsg.) fast mit der Wärmetönung, die bei dem festen Körper calorimetr. erhalten wird, überein. — Da viele Chinonderivv. in W. wl. sind, haben Vff. eine Methode angegeben, um die freie Energie bei der Red. von Chinonen in alkoh. Lsgg. zu messen. Das Oxydations-Reduktionspotential eines Chinons ist etwas größer in alkoh., als in wss. Lsg.; es ist prakt. ident., ob man 50-, 75- oder 97%ig. A. anwendet. Vorverss. ergaben, daß auch der Temp.-Koeffizient größer ist als in wss. Lsg. — Vff. entwickeln eine Gleichung, wonach der Unterschied im Oxydationspotential in 2 verschiedenen Lösungsmm. aus der Löslichkeit des festen Chinons berechnet werden kann. — Vff. halten gegenüber HABER u. RUSS (Ztschr. f. physik. Ch. 47. 257; C. 1904. I. 1051) ihren Wert (0,743 Volt) für das Potential des Chinons in wss. A. für den richtigen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2480–93. Cambridge [Mass.]) SONN.

Henry C. Waterman, *Die Darstellung von Tryptophan aus den Produkten der Hydrolyse von Lactalbumin mit Baryt*. Die Hydrolyse mit $Ba(OH)_2$ kann nicht völlig durchgeführt werden, ohne daß etwas Tryptophan zerstört wird. Immerhin bietet dieses Verf. für die Isolierung des Tryptophans nach HOPKINS u. COLE (Journ. of Physiol. 27. 418. 29. 451; C. 1903. II. 1011) Vorteile. Die Darst. aus Lactalbumin ist eingehend beschrieben. (Journ. Biol. Chem. 56. 75–77. Washington, U. S. Dep. of Agric.) SPIEGEL.

C. E. Senseman und O. A. Nelson, *Beobachteter und berechneter Dampfdruck*

von Carbazol. Durch direkte Best. wurde der Kp. von Carbazol zu 354,76° festgestellt, während im Schrifttum 351,5° angegeben sind. Des weiteren wurde gefunden, daß der Dampfdruck bei der Berechnung stets etwas höhere Werte ergab als bei der direkten Best. (Ind. and Engin. Chem. 15. 382–83. Washington [D. C.]) GRU.

Marcel Delépine, Über die Iridodipyridinotetrachloride. Konfiguration der beiden Reihen der Iridodipyridinotetrachloride. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1075; C. 1923. I. 937.) Die roten Lsgg. der Iridodipyridinotetrachloride liefern mit HNO_3 violettes, fast schwarzes *trans*-(1,6)-Tetrachlorodipyridiniridium; ebenso wirken Cl u. Br. Die orangefarbenen *cis*-Salze geben mit überschüssigem Cl-Wasser (Br ist ohne Wrkg.) oder beim Eindampfen mit HNO_3 und Königswasser schwarzes *cis*-(1,2)-Tetrachlorodipyridiniridium: $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_4\text{K} + \text{Cl} = \text{KCl} + \text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_4$.

Beide sind unl. in W., A., Ä., swl. in Aceton u. Chlf. mit blaßvioletter Farbe. Die *cis*-Verb. ist l. in h., wl. in k. HNO_3 , krystallisiert in mkr. Rhomben von hellgrünem-violettrottem Dichroismus u. zers. Jodide u. Bromide. Die in sd. HNO_3 unl. *trans*-Verb. bildet rechteckige oder hexagonale, rotviolette, nicht dichroitische Krystalle, die nur Jodide zersetzen. Verreibt man die *cis*-Verb. mit der roten Lsg. eines Salzes der *trans*-Reihe, so entsteht nach:

$\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2^{1,2}\text{Cl}_4 + \text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2^{1,6}\text{Cl}_4\text{M} = \text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2^{1,6}\text{Cl}_4 + \text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2^{1,2}\text{Cl}_4\text{M}$
die *trans*-Verb. Die *cis*-Verb. liefert mit NH_3 orangefarbenes NH_4 -Salz u. N, die *trans*-Verb. N u. kompliziertere Ammoniak-Pyridinbasen. Die Konfiguration der *cis*-Verb. folgt daraus, daß *cis*-Tetrachlorodipyridinplatin beim Zusammenkrystallisieren mit ihr den charakterist. Dichroismus annimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1211–13. 1922.)

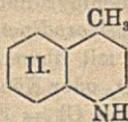
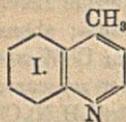
RICHTER.

Julius v. Braun, Walter Gmelin und Adam Schultheiss, Über Bz-Tetrahydrochinoline und ihre Derivate. II. [I.*] vgl. v. BRAUN, PETZOLD, SEEMANN, Ber Dtsch. Chem. Ges. 55. 3779; C. 1923. I. 597.] Verss. mit methylierten Chinolinen zeigten, daß eine Belastung der Benzolhälfte des Chinolins dieses für die Bz-Hydrirung unzugänglich macht. Verpflanzt man dagegen die Alkylreste nach der Pyridinhälfte, kann man dem Benzolkern H zuführen; bei gleichzeitiger Angliederung von mehreren Substituenten an die C-Atome 1, 2 u. 3 tritt eine ansehnliche Steigerung der Hydrierung der Bzl.-Hälfte ein. — Die Temp., bei der man hydriert, u. die Konz., in der die Chinoline der Wrkg. des katalyt. angeregten H unterworfen werden, sind fast ohne Einfluß. — Die Gewinnung der tetramethylensubstituierten Pyridine schließt, da diese Basen weiterhin mit Na u. A. glatt im Pyridinkern hydriert werden, zugleich eine umfangreiche Darst. von neuen Repräsentanten des Dekahydrochinolintypus in sich. — Die Hydrierung der substituierten Chinoline erfolgt so, daß in den Druckhydrierungsapp. nach der Red. des Ni-Salzes in Tetra- oder Dekahydronaphthalinsuspension eine Lsg. der Chinolinbase im selben Lösungsm. hineingesaugt u. unter gutem Rühren die Temp. bis zu der Höhe (110–190°) gesteigert wurde, bei der in jedem einzelnen Fall eine Absorption von H begann. Die tertiären Prodd. der Red. (die Bz-Tetrahydrobasen) wurden von den isomeren sekundären (den Py-Tetrahydrobasen) durch Behandlung mit Benzoylchlorid getrennt.

8-Methylchinolin nimmt bei 120° H auf unter B. von 8-Methyltetrahydrochinolin. Das in 97% Ausbeute gewonnene Rohprod. hat Kp.₁₃ 126–129° u. gibt die Benzoylverb. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON}$, aus A., F. 108°. — 7-Methylchinolin, nimmt bei 150° 4 Atome H auf unter B. von 7-Methyltetrahydrochinolin, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$, in fast quantitativer Ausbeute; Kp.₁₃ 130–132°; Pikrat, F. 153–154°; Chlorhydrat, aus A., F. 175°; Benzoylverb., $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON}$, aus A., zll. darin, F. 70–72°. — Lepidin nimmt bei 160°

*) Die I. Mitteilung erschien (nach Angabe des Autors) unter dem Titel: „Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen IV.“

H auf unter B. von 66% *Py-Tetrahydrolepidin*, $C_{10}H_{13}N$, Kp.₁₂ 130°; *Benzoylverb.* $C_{17}H_{17}ON$, aus A., F. 129°; wird mit konz. HCl bei 120° verseift. Daneben entsteht zu 33% das 4-Methyl 5,6-tetramethylenpyridin, $C_{10}H_{13}N$ (I), Kp.₁₁ 122°, kaum l. in W., keine Rk. mit HNO_2 ; Chlorhydrat $C_{10}H_{14}NCl$, nicht ganz ll. in A., daraus Krystalle, F. 203–204°; Pikrat, F. 170°, swl. in A.; Jodmethylat, $C_{11}H_{16}NJ$, aus A., färbt sich bei 179° dunkel, F. 183°. Gibt mit der dreifachen theoret. Menge Na u.



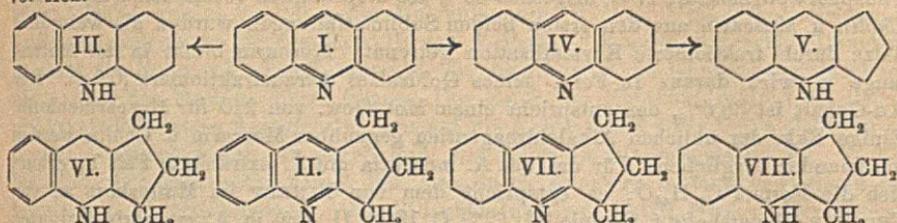
A. die *Dekahydroverb.* $C_{10}H_{19}N$ (II), Kp.₁₁ 105°, riecht nach Schierling. Chlorhydrat, aus A. + Ä., F. 205°; Pikrat, F. 159°; Phenylsulfonharstoff, $C_{17}H_{24}N_2S$, F. 105°; gibt mit Alkali u. CH_3J Verb. $C_{12}H_{14}NJ$, aus A., F. 235°. — 3-Methylchinolin, B. aus o-Aminobenzaldehyd u. Propionaldehyd im Rohr bei 120–130°. Nimmt bei 190° H auf unter B. von 66% *Py-Tetrahydro-β-methylchinolin*, Kp.₁₀ 116–118°; Chlorhydrat, F. 207°; Pikrat, F. 155°; *Benzoylverb.*, $C_{17}H_{17}ON$, aus A., F. 84°. Daneben entsteht zu 33% *Bz-Tetrahydro-3-methylchinolin*, $C_{10}H_{13}N$, Kp.₁₇ 126–127°; Pt-Doppelsalz zers. sich bei 219°, Pikrat, F. 171°, Jodmethylat, $C_{11}H_{16}NJ$, F. 162°. Gibt bei der Na-A.-Red. das 3-Methyldekahydrochinolin, $C_{10}H_{19}N$, Kp.₁₅ 125–127°; F. 70–71°, erinnert im Geruch sehr an das Coniin; Pikrat, aus A., F. 75°; Chlorhydrat, $C_{10}H_{20}NCl$, sintert etwas über 210°, F. 218°. — *Chinaldin* gibt bei der Hydrierung zu 4% *Bz-Tetrahydrochinaldin*, $C_{10}H_{13}N$, Kp.₁₃ 101–104°, riecht pyridinähnlich, D.¹⁴ 1,000; Pikrat, citronengelbe Nadeln, aus A., F. 154°; Chlorhydrat, schwach hygroskopisch, aus A., F. 164°; Jodmethylat, $C_{11}H_{16}NJ$, F. 118°, zll. in A., hygroskopisch. Außerdem entsteht zu 96% *Py-Tetrahydrochinaldin*, $C_{10}H_{13}N$, Kp.₁₂ 115–116°; Chlorhydrat, F. 128–130°.

Bei der Darst. von 2,3-Dimethylchinolin nach PFITZINGER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 56. 314; G. 98. I. 102) aus Isatin u. Methyläthylketon haben Vf. nachgewiesen, daß neben der zuerst entstehenden 2,3-Dimethylcinchoninsäure α-Äthylcinchoninsäure entsteht, die über die Ester getrennt werden. — 2,3-Dimethylcinchoninsäuremethylester, $C_{19}H_{19}O_2N$, F. 120–121°, gibt mit wss.-alkoh. KOH 2,3-Dimethylcinchoninsäure. — 2-Äthylcinchoninsäuremethylester, $C_{19}H_{19}O_2N$, Kp.₁₃ 176–178°, F. 38°; gibt beim Verseifen die 2-Äthylcinchoninsäure vom F. 174°. — 2,3-Dimethylchinolin gibt bei der Hydrierung bei ca. 150° zu 56% *Py-Tetrahydro-2,3-dimethylchinolin*, $C_{11}H_{15}N$, Kp.₁₃ 127–128°, riecht schwach, D.¹⁵ 1,0048; Chlorhydrat, F. 154°, Pikrat, aus Ä., F. 161°, Nitroverb., gelbe Tafelchen, aus A., F. 56°. — *N-Benzoylverb.*, $C_{18}H_{19}ON$, Krystalle, aus A., F. 94–95°. — Zu 44% entsteht *Bz-Tetrahydro-2,3-dimethylchinolin*, $C_{11}H_{15}N$; Kp.₁₄ 125–126°, F. 38°; riecht nach Pyridin; Chlorhydrat, F. 192°, Pikrat, F. 169°, Jodmethylat, $C_{12}H_{18}NJ$, F. 117°. — Gibt mit Na u. A. 2,3-Dimethyldekahydrochinolin, $C_{11}H_{21}N$, Kp.₁₁ 95–97°, D.¹⁵ 0,9152, riecht nach Schierling, Chlorhydrat, $C_{11}H_{22}NCl$, schm. nicht bis 280°; gibt mit CH_3J u. Alkali ein Jodmethylat $C_{12}H_{23}NJ$, aus A. Ä., F. 199°.

2,4-Dimethylchinolin gibt bei der Hydrierung bei 140–150° zu 20% *Py-Tetrahydro-2,4-dimethylchinolin*, Kp.₁₃ 125–127°, *Benzoylverb.*, aus A., F. 110° u. zu 80%, das isomere *Bz-Tetrahydro-2,4-dimethylchinolin*, $C_{11}H_{15}N$; Kp.₁₃ 122–123°; riecht schwach pyridinähnlich; Pikrat, F. 144°, Chlorhydrat, F. 195°; Jodmethylat, $C_{12}H_{18}NJ$, färbt sich bei 157° dunkel, schm. bei 163°. — 2,4-Dimethyldekahydrochinolin, $C_{11}H_{21}N$, Kp.₁₂ 96–97°, riecht nach Schierling; Pikrat, F. 141–145°; Chlorhydrat, ll. in A., Nadeln, aus A. + Ä.; Jodmethylat $C_{12}H_{23}NJ$, Krystalle, aus A.-Ä., sintert um 200°, F. 210°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1338–47. Frankfurt a. M.) BUSCH.

Julius v. Braun, Adolf Petzold und Adam Schultheiss, Über *Bz-Tetrahydrochinoline und ihre Derivate*. III. *Tricyclische Verbindungen*. (II. vgl. vorst. Ref.) Analog wie bei dem α,β-Dimethylchinolin gehen bei dem Tetrahydroacridin

(I) u. dem α,β -Trimethylenchinolin (II.) die Bz-Hydrierung u. weitere Umformungen vor sich.



Tetrahydroacridin (I.) gibt bei der Hydrierung um 150° zu ca. 50% *asymm.* Octahydroacridin (III.), Kp.₁₃ 183°, F. 84° ; Benzoylderiv., C₃₀H₂₁ON, aus A., F. 104° , u. zu ca. 50% *symm.* Octahydroacridin, C₁₃H₁₇N (IV.), Kp.₁₇ 175°, Nadeln aus Lg., F. 69° ; reagiert nicht mit Säurechloriden u. HNO₂; riecht ähnlich dem Pyridin; C₁₆H₂₀N₂Cl₂Pt: rote Nadeln aus W., F. 199–200°; Pikrat, wl. in A., F. 195° ; Jodmethylat, C₁₄H₂₀NJ, wl. in A., F. 159° . — Die *symm.* Verb. gibt mit der 3-fachen theoret. Menge Na u. A. das Perhydroacridin, C₁₃H₂₃N (V.); Kp.₁₄ 140° ; sintert von 70° ab, F. 80° ; ll. in den meisten Lösungsmitteln, riecht schwach nach Schierling; Chlorhydrat, mäßig l. in W., A., schm. nicht bis 300° ; Pikrat, F. 167° ; Nitrosoderiv., schwach gelb, F. 217° ; Jodmethylat, C₁₅H₂₃NJ, F. 266° . — α,β -Trimethylenchinolin (II.) gibt bei der Hydrierung um 170° ca. 50% Verb. C₁₃H₁₅N (VI.), Kp.₁₃ 169–171°, erstarrt nicht; Chlorhydrat, l. in A., F. 143° ; Pikrat, aus A., F. 154° ; Nitrosverb., aus A., F. 154° ; Benzoylverb., C₁₉H₉ON, aus A., F. 157° , wl. in A.; gibt mit konz. HCl im Rohr bei 120° das Amin VI. — Zu 50% entsteht 2,3-Trimethylen-5,6-tetramethylenpyridin, C₁₂H₁₅N (VII.), Kp.₁₇ 160–161°; färbt sich am Licht gelblich, riecht schwach pyridinähnlich; Chlorhydrat, F. 91° ; ll. in A.; Pikrat, gelbe Nadeln, aus A., F. 160° . Gibt bei der Red. mit Na u. A. das perhydrierte Amin, C₁₁H₁₁N (VIII.); Kp.₁₇ 140–142°; riecht nach Schierling, erstarrt nicht; Pikrat, gelbe Nadelchen, aus A., F. 171° ; Chlorhydrat, zers. sich bei 255 bis 258° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1347–50. Frankfurt a. M.) BUSCH.

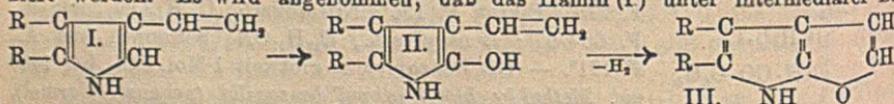
Julius v. Braun und Theo Kühle, 5-Methyl-Py-tetrahydrochinolin und seine Aufspaltung. Im Zusammenhang mit der auf S. 307 referierten Arbeit versuchten Vff. das 5-Methylchinolin herzustellen. Das nach GATTERMANN u. KAISER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2602) gewonnene 5-Methylchlorchinolin führt jedoch durch Eliminierung des Cl mit HJ zu keinem einheitlichen chlorfreien Prod., es gibt aber bei der Red. mit der 5-fachen Menge Na u. A. das 5-Methyl-Py-tetrahydrochinolin, C₁₀H₁₃N, Kp.₁₄ 130–131°; Chlorhydrat, ll. in W., A., F. 228° ; Pikrat, F. 156° ; Nitrosverb., C₁₀H₁₃ON₂, aus A., F. 66–67°; Benzoylverb., C₁₇H₁₇ON, Schuppen aus A., F. 121° . — Die Benzoylverb. gibt mit 1 Mol. PCl₅ bei 140° *vic.* Methyl [γ -chlor-*n*-propyl] benzanilid (nebenst. Formel), C₁₇H₁₉ONCl; Krystalle aus A., F. 102–103°; zwl. in A., leichter in Holzgeist, noch leichter in Aceton. Entspricht in seinem Verh. dem früher untersuchten *o*- γ -Chlorpropylbenzanilid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1351–52. Frankfurt a. M.) BUSCH.

Harold King, Die Isolierung des Muscarins, des wirksamen Prinzips von Amanita muscaria. Krit. Überblick über die bisherige Muscarinforschung. Vff. extrahierten das Muscarin mit A. aus frisch gepflückten Amanita muscaria (25,5 kg); der Extraktionsrückstand gab nach mehrfachem Reinigen durch Neuextraktion mit absol. A. eine klare gelbe, grün fluoreszierende Lsg. in W. Diese wurde mit kolloidaler Eisenslg., dann mit Bleiacetat gereinigt u. enthielt dann noch den größten Teil des im ersten Auszug vorhandenen Muscarins (physiol. Kontrolle). Durch eine Reihe von Fällungen wird Muscarin abgetrennt, u. zwar durch wss.

Sublimatlg. 14%; erste alkoh. Sublimatlg. 34%; zweite alkoh. Sublimatlg. 15%; Phosphorwolframsäure 17%, insgesamt 80% des ursprünglich vorhandenen Muscarins. *Cholin* u. Muscarin aus den ersten beiden Sublimatfällungen wurden als weinsaure Salze durch fraktionierte Krystallisation getrennt. Muscarin bleibt in der Mutterlauge u. wird daraus in Form seines Goldsalzes herausfraktioniert (0,9 g). Der Au-Gehalt ist 38,6%, das entspricht einem Mol.-Gew. von 210 für Muscarinchlorid. Einige Rkk. der üblichen Alkaloidreagentien gegenüber Muscarin u. Cholin werden miteinander verglichen. Für das aus *A. muscaria* mit Ä. extrahierte Fett berechnet sich die Formel $C_{36}H_{40}O$; es entspricht dem von TANRET im Mutterkorn u. von ZELLNER (Monatshefte f. Chemie 26. 727; C. 1905. II. 409) in *A. muscaria* isolierten Ergosterol. Ferner wurden aus dem alkoh. Auszug aus *A. muscaria* isoliert Kaliumchlorid, *l-Leucin* u. *Mannit*; im bas. Bleiacetat-Nd. findet sich *Fumarsäure*. (Journ. Chem. Soc. London 122. 1743—53. 1922. London, National Inst.) BACHSTEZ.

E. Glaser und H. Prüfer, *Über die Synthese des Metanitrokresolglucosids und über die Desinfektionskraft des Metanitrokresols*. *m-Nitrokresolglucotetraacetat*, $C_{21}H_{25}O_{12}N$, aus 3-Nitro-p-kresol in alkal. Lsg. u. Acetobromglucose in Aceton, prismat. Säulen (aus A.), F. 201—203°, $[\alpha]_D^{18} = +26,78^\circ$ in Chlf., all. in $CHCl_3$, Aceton, Phenol, h. A., weniger l. in Ä., unl. in W. u. Bzl. — *m-Nitrokresolglucosid*, $C_{12}H_{17}O_8N$, prismat. Säulen, hygroskop., F. 128—129°, $[\alpha]_D^{22} = -77,53^\circ$ in W. (0,208 g in 15 ccm), l. in W., A., CH_4O , Aceton, Essigester, unl. in $CHCl_3$, Ä. u. Phenol, wird durch Emulsin nur unvollkommen gespalten, nicht mehr, wenn die Konz. an Nitrokresol 0,29% erreicht. — 3-Nitrokresol zeigte gegenüber Staphylokokken (pyogenes) hervorragende baktericide Wrkg., in $\frac{1}{6}$ der Konz. = 1%ig. Phenollsg., das Glucosid in vitro nicht, wurde vielmehr glatt gespalten, wobei der Zucker wachstumsfördernd wirkte. (Biochem. Ztschr. 137. 429—38. Wien, Hyg. Unters.-Anst. des Volksgesundheitsamtes.) SPIEGEL.

Hans Fischer und Georg Niemann, *Zur Kenntnis des Gallenfarbstoffs*. 7. Mitt. (6. vgl. Ztschr. f. Biologie 65. 163; C. 1915. II. 1105.) Bilirubin wird durch fortgesetzte Einw. von Pd + H₂ über Mesobilirubin in Mesobilirubinogen verwandelt, ein Vorgang, der der Umwandlung des Bilirubins in Urobilinogen im Darm entspricht. Von *Mesobilirubin* wurde ein Dimethylester hergestellt, was auf das Vorhandensein zweier freier Carboxylgruppen hindeutet. Bei den Verss. zur Veresterung von *Bilirubin* erfolgt weitergehende Zers. Diese läßt sich zurückführen auf die Anwesenheit von Vinylgruppen, die bei der Umwandlung in Mesobilirubin zu Äthylgruppen stabilisiert werden. Die Vinylgruppen verhalten sich in Bilirubin jedoch anders als beim Hämin, in welchem sie durch Na-Amalgam nicht reduziert werden. Es wird angenommen, daß das Hämin (I) unter intermediärer B.



eines α -Oxyindolderiv. (II) in das Furan deriv. Bilirubin (III) übergeht. Die Furanringe erklären die außerordentliche Empfindlichkeit des Bilirubins gegen Mineralsäuren. Bei der Red. mit Natriumamalgam u. PdH₂ wird der Furanring aufgespalten. Wird der Furanring partiell unter B. eines Pyrrolalkohols geöffnet, so entsteht das *Mesobilirubinogen*. Auf die Anwesenheit von 2 freien Äthylgruppen im Mesobilirubin deutet die B. von 2 Mol. Methylmaleinimid bei der Oxydation mit HNO₃. Der Mesobilirubinester ließ sich nicht zum Ester des Mesobilirubinogens reduzieren. Der Gedanke, daß das Urobilinogen eine chinhydronartige Verb. von Mesobilirubin u. Mesobilirubinogen sei, ließ sich nicht bestätigen. Mit Hilfe von Taurocholsäure, jedoch nicht mit Desoxycholsäure, läßt sich das Mesobilirubin in eine stabile, kolloidale Lsg. verwandeln. Diese reduziert sich durch

Einw. von Bakterien zu Mesobilirubinogen. — *Xanthobilirubinsäure*, erhalten durch Lufoxydation von Bilirubinsäure, sowie ihr Ester kuppeln mit Diazobenzolsulfosäure. Dabei erfolgt Spaltung des Moleküls unter B. von *Methyläthylmaleinimid*, wahrscheinlich unter intermediärer B. von β -Methyl- β -äthyl- α -oxyppyrol. Daneben entsteht ein brauner Farbstoff, entweder der Azofarbstoff der Isophonopyrrolcarbon-säure oder das Methen dieser Säure. Der Ester der Xanthobilirubinsäure liefert ein krystallisierendes Acetylderiv., was auf die Anwesenheit einer freien OH-Gruppe deutet. — *Mesobilirubin*, B. durch Red. von Bilirubin mit kolloidalem Pd, F. 300 bis 315°. Die Inkonzanz des F. läßt sich durch Annahme tautomerer Formeln erklären. — *Mesobilirubinogen*. 1 g Bilirubin in $\frac{1}{10}$ -n. NaOH wird portionenweise mit 0,16 g kolloidalem Pd reduziert u. aufgearbeitet. Starke Aldehyd- u. Fluoreszenzrk. An der Luft Dunkelfärbung, F. 200°. Die Rk. zu Mesobilirubinogen gelingt nicht oder nur unvollständig. — *Methylester des Mesobilirubins*, $C_{88}H_{44}N_4O_6 \cdot 2HCl$. Aus Mesobilirubin, CH_3OH u. HCl , Ausbeute 80%. Grünschillernde, rotglänzende Blättchen, F. 190°. Krystallograph. Daten vgl. Original. Sl. in $CHCl_3$, unl. in Alkali, in A. teilweise l. — Abbau des Mesobilirubins mit HNO_3 . 0,1 g Mesobilirubin wurden mit 1 ccm HNO_3 (D. 1,375) versetzt. Nach 12 Stdn. wird die dunkelrote Lsg. hellgelb. Beim Verd. mit W. erfolgt Abscheidung von 4 mg eines flockigen Nd., der sich bei 155° aufbläht. Der mit Soda neutralisierten Lsg. wird mit Ä. 0,042 g Methyläthylmaleinimid entzogen. Aus dem Ätherextrakt wurde ein gelbes Öl extrahiert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 127. 317—28. München.) GU.

L. Berczeller, *Über die Löslichkeit einiger Eiweißniederschläge in Alkoholen*. Auf Grund eines vergleichenden Studiums der Löslichkeit verschiedener Eiweiß-fällungen mit *Sulfosalicylsäure*, *Pikrinsäure*, *Tannin* u. *Phenol* in W., A., CH_3 , Aceton u. Formalin kommt Vf. zu dem Schluß, daß man die mit Sulfosalicylsäure u. Pikrinsäure entstehenden Prodd. als chem. Verb. der Eiweißkörper auffassen kann, während es sich bei den Fällungen mit Tannin um die B. kolloider Komplexe handeln dürfte. Die mit Phenol entstehenden Prodd. nehmen eine Zwischenstellung ein. Bzgl. der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Biochem. Ztschr. 133. 518—34. 1922. Wien, Physiol. Inst. der Univ.) OEHLE.

F. Blum und E. Strauß, *Mitteilungen aus dem Gebiet der Eiweißchemie*. III. *Über Jodierung von Proteinen und Jodstickstoff*. (II. vgl. STRAUSS u. GRÜTZNER, Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 167; C. 1921. I. 910.) Durch kurzfristige Einw. von J auf Proteine in ammoniakal. Lsg. (Jodierung mittels NJ_3) ohne Erwärmung werden Jodproteine erhalten, die den genuinen Eiweißkörpern noch näher stehen als die bisher am geringsten veränderten Jodproteine, indem auch die 2. labile Biuretgruppe des Eiweißkörpers unverändert bleibt. In J-Gehalt, Verdaulichkeit durch Pepsin-HCl u. Zus. gleichen sich die durch kurze Jodierung hergestellten Kernjodproteine völlig. Sie lösen sich jedoch nicht in Sodalsg. u. fallen schon mit sehr geringer Menge $(NH_4)_2SO_4$. Bei nochmaliger Jodierung in $NaHCO_3$ -alkal. Lsg. entstehen die früher beschriebenen höher jodierten Verb. — Zur Jodierung versetzt man die $\frac{1}{2}$ —2%ig. dialysierten Eiweißlsgg. (Serumalbumin, Serumovalbumin u. Thyreoglobulin mit 3—4% NH_3 u. $\frac{1}{10}$ -n. J-Lsg., bis die MILLONsche Rk. negativ wird. Man säuert mit verd. SO_2 an, macht einige Stnd. alkal. u. fällt das Jodprotein durch Essigsäure aus. Zur völligen Entfernung des anhaftenden HJ empfiehlt sich eine mehrmalige Umfällung aus verd. NaOH mit Essigsäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. 127. 199—207. Frankfurt a. M.) GUGGENHEIM.

J. Zaykowsky, *Das optische Drehungsvermögen und das Molekulargewicht des Caseins*. Die vielfachen Abweichungen in den Angaben über das Drehungsvermögen von Casein weisen auf Benutzung von Präparaten verschiedener Herstellungsart u. von verschiedenen Lösungsm. hin. Zur Unters. der verschiedenen Einflüsse wurde Casein verwendet, bei dessen Reinigung die Verwendung von

Ätzalkalilsgg. vermieden wurde. Der Nd. wurde zwecks Umfällung nur zuerst in $\frac{1}{10}$ -n. NaHCO_3 -Lsg. (eben ausreichende Menge) gel., dann weiterhin, nachdem Ca durch Oxalsäure beseitigt war, in 5% Lsgg. von Neutralsalzen (Salicylat oder besser Acetat). Die mit Essigsäure erhaltenen Fällungen wurden jedesmal durch ein kupfernes Sieb (0,25 mm) gerieben u. durch Dekantation ausgewaschen. Von den Lsgg. in W. mit je 10% Na-Salicylat, Na- u. K-Acetat zeigten die letzten die niedrigste Drehung. Erhöhung der Konz. an Casein (0,5—3%) erniedrigt $[\alpha]_D$, Erwärmen der Lsg. ist ohne Einfluß. Alkal. Lösungsm. (Na_2HPO_4 , Na_2PO_4 , Borax) erhöhen $[\alpha]_D$ bedeutend, um so mehr, je stärker die alkal. Eigenschaften sind; Erwärmen ändert hier stark, Konz. des Salzes ist ohne Einfluß. Bei in der Wärme hergestellter Lsg. in $\frac{1}{10}$ -n. HCl lag $[\alpha]_D$ zwischen den Werten in Lsgg. von neutralen u. in solchen von alkal. Salzen. In $\frac{1}{10}$ -n. NaOH oder KOH steigt zunächst $[\alpha]_D$ mit Steigerung der Alkalikonz. im Vergleich zur Caseinkonz., beim Stehen nimmt es bei Zimmertemp. langsam, beim Erwärmen schnell ab (hydrolyt. Spaltung). Besondere Vers., auch mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. $\text{Ba}(\text{OH})_2$, weisen darauf hin, daß die Zunahme nur bis zu einem bestimmten Grenzwert erfolgt, der viermal so groß ist wie die zur Neutralisation gegen Phenolphthalein erforderliche Alkalimenge, achtmal so groß wie die gegen Lackmus erforderliche. Darauf begründete Erwägungen lassen Vf. für Casein das Mol.-Gew. ca. 20000 annehmen. Im übrigen zeigen die Werte in den alkal. Lsgg., daß Caseinate der Alkalimetalle stärker drehen als diejenigen der Erdalkalimetalle u. daß $[\alpha]_D$ bei ihnen mit steigendem At.-Gew. des Metalles abnimmt. — Ausführlichere Angaben in den Berichten des Instituts 1919 bis 1923. (Biochem. Ztschr. 137. 562—69. Wologda, Milchwirtschaftl. Inst.) Sp.

H. Stuedel und E. Peiser, *Über die Hefenucleinsäure*. IV. Eine einfache Methode zur Isolierung der Adenylsäure. (III. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 120. 292; C. 1922. III. 925.) Aus 500 g hefenucleinsaurem Na BOEHRINGER wird in schwach alkal.-alkoh. Lsg. mit Na-Acetat 87 g guanylsaurer Na nach dem früher (l. c.) beschriebenen Verf. abgeschieden. Die Mutterlauge wird mit Pb-Acetat ausgefällt, der Pb-Nd. ausgewaschen, mit H_2S zers., mit NH_3 neutralisiert, im Vakuum konz. u. mit A. gefällt. Der ölige Nd. liefert nach 2-maligem Umfällen weitere 9 g guanylsaurer Na. Aus den Filtraten werden die Pb-Salze hergestellt, wobei sich 57,5 g kristallisierte Adenylsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{P}_7 + \text{H}_2\text{O}$, abscheidet. F. 195°. Lange Nadeln aus W., Löslichkeit in W. bei 15° 5:1000. $[\alpha]_D^{50} = -41,78^\circ$. Saurer adenylsaurer Na ist in W. ll. Das bas. Salz fällt mit A. als Öl. Die Adenylsäure befindet sich also ebenso wie die Guanylsäure nur in einer sehr lockeren Bindung im Hefenucleinsäuremolekül. Dadurch unterscheidet sich die Hefenucleinsäure wesentlich von der Thymonucleinsäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. 127. 262—67. Berlin.) Gu.

A. Heiduschka und E. Komm, *Über Keratin*. IV. Mitteilung. (III. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 126. 130; C. 1923. III. 71.) Mit Hilfe der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -A-Methode von Pick (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 2. 481; C. 1902. II. 1006) wurden die in der 2. Mittlg. (Ztschr. f. physiol. Ch. 124. 37; C. 1923. I. 545) beschriebenen Keratosen einer Fraktionierung unterworfen. Es gelang leicht, die Heterokeratose von der Protokeratose zu trennen. Erstere ist in A. löslicher als die entsprechend dargestellte Heteroalbumose aus WITTE-Pepton. Die Deuterokeratosen A u. B konnten in 2 Anteile zerlegt werden u. in diesen an der charakterist. Stelle die besonders starke Anreicherung der Kohlenhydrat- u. S-Gruppen nachgewiesen werden. Ferner wurde eine Deuterokeratose C isoliert. Bei einzelnen Keratosen ergaben sich im Verh. gegen A. gewisse Unterschiede zu anderen Proteosen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 126. 261—76. Dresden.) GUGGENHEIM.

Kwanjiro Kodama, *Beiträge zur Pharmakologie von „Senso“*. III. Mitteilung. Einige Derivate des Bufagins. Das aus „Senso“ isolierte Bufagin ist in der Zus. von Bufotalin ziemlich verschieden. Kochen mit alkoh. KOH liefert Bufaginsäure,

$C_{27}H_{48}O_8$, nicht kristallisiertes Pulver, F. 217—218° (korr.), ll. in A., Eg. u. Chlf., weniger l. in Ä., swl. in W., gegen Reagenzien wie Bufagin, Oxyssäure mit nur $1CO_2H$, keine Keton- oder Aldehydrk., vermutlich 1 Doppelbindung. *Äthylester* schwach gelblich, F. 113—114°. — *Bufagin*, $C_{27}H_{48}O_4$, beim Eintragen von Bufagin in konz. HCl, F. 107°, ll. in A. u. Chlf., swl. in W., gesätt., mit gleichen Farbrkk. wie Bufagin, geht wie dieses mit alkoh. KOH über in eine ungesätt. *Säure*, F. 117°. — *Acetylbufagin*, pädelförmige Krystalle (aus A.), F. 192—193°.

Bufaginsäureäthylester wirkt auf das Herz schwach digitalisartig u. verengt die Gefäße; motor. Nerven erst erregt, dann gelähmt, Skelettmuskel etwas leichter erregbar, Tonus von Darm u. Uterus gesteigert, Darm schließlich gelähmt; schwache örtliche Anästhesie. — *Bufagin* wirkt ähnlich wie Bufagin, aber schwächer. (Acta scholae med. univ. imp. Kioto 4. 355—66. 1922. Kyoto, Pharmakol. Univ.-Inst.; Ber. ges. Physiol. 16. 159—60. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

E. Biochemie.

A. V. Hill, *Wasserstoffionenkonzentration*. Vf. führt aus, welch hohe Bedeutung der $[H^+]$ bei den physiolog. Vorgängen zukommt, u. leitet in allgemein verständlicher Weise ab, wie sie gemessen u. (nach der SÖRENSENSCHEN Skala) bezeichnet wird. (Nature 111. 434—36.) BÖTTGER.

L. Petri, *Gibt es eine Bioradioaktivität?* Bei verschiedenen Fermentlagg. konnte Radioaktivität durch Ionisation der Luft nachgewiesen werden, wenn spezif. Funktion vorhanden war, nicht nach deren Einbuße. (Riv. di biol. 4. 457—72. 1922; Ber. ges. Physiol. 17. 6. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

I. Pflanzenchemie.

D. Breese Jones und C. E. F. Gersdorff, *Eiweißstoffe aus Cantaloupesamen, Cucumis Melo. Isolierung eines kristallinischen Globulins und eine vergleichende Studie über dasselbe und das kristallinische Globulin aus dem Kürbissamen, Cucurbita maxima*. Aus dem mit Ä. ausgezogenen Mehl der enthülsten Cucumissamen wurden durch Ausziehen mit 2%ig. wss. NaCl-Lsg. bei 60° u. Abkühlen 28,21% Globulin in oktaedr. Krystallen gewonnen. Es enthält C 52,65, H 6,67, N 18,41, S 1,13, Arginin 16,26, Histidin 4,22, Lysin 3,29, Cystin 1,27, Tryptophan 2,63% u. zeigte sich in jeder Beziehung, auch in anaphylakt. Verss. an Meerschweinchen ident. mit demjenigen aus Cucurbita (vgl. OSBORNE, Amer. Chem. Journ. 14. 662). — Ferner wurde ein *Glutelin* (5,78% des mit Ä. ausgezogenen Mehles von hülsenhaltigen Samen) durch Ausziehen mit 0,5%ig. NaOH isoliert, C 55,20, H 7,02, N 16,28, S 0,90, Arginin 12,42, Histidin 2,72, Lysin 4,59, Cystin 1,09, Tryptophan 3,03%. (Journ. Biol. Chem. 56. 79—96. Washington, U. S. Dep. of Agric.) SP.

Heinrich Lüers und Max Landauer, *Zur Kenntnis des pflanzlichen Albumins „Leucosin“*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 28. 341; C. 1923. I. 688) Das nach dem l. c. beschriebenen Verf. dargestellte *Leucosin* ergab bei der Hydrolyse nach VAN SLYKE folgende N-Verteilung: Ammoniak-N 9,48% (9,42%), Melanin-N 1,02% (1,02%), Cystin-N 1,49%, Arginin-N 11,49%, Histidin-N 4,61%, Lysin-N 8,32%, also Hexonbasen-N 25,91% (26,04%), Amino-N im Filtrat der Basen 60,83%, Nicht-amino-N im Filtrat der Basen 2,44%, zusammen 63,27% (62,73%). Die in Klammern gesetzten Zahlen beziehen sich auf die abgekürzte Hydrolyse nach HAUSMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 29. 136; C. 1900. I. 726). (Biochem. Ztschr. 133. 598—602. 1922. München, Univ.) OHLE.

P. Delanney, *Neuere Untersuchungen über das Vorkommen von Loroglossin bei einheimischen Orchideen*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 23. 265; C. 1921. I. 1023.) Das *Glykosid* wurde bei 11 anderen Spezies der Orchideen nachgewiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 598—600.) LEWIN.

Marc Bridel, *Biochemische Untersuchung über die Zusammensetzung von Monotropa Hypopitys L. Ermittlung eines neuen Glucosids, des Monotropeins*. Nach orientierenden Vorvers. extrahierte Vf. 5200 g der Pflanze *Monotropa Hypopitys L.* mit sd. A. u. erhielt aus dem Extrakt 2 g eines neuen vom Aucubin verschiedenen Glucosids, das er *Monotropein* nennt. Farblose, geruchlose Prismen mit ausgesprochen saurem Geschmack; zers. NaHCO_3 unter CO_2 -Entw.; $\alpha_D = -130^\circ, 44$ ($p = 0,2089$; $\nu = 15$; $l = 2$; $\alpha = -3^\circ 38'$). 3%ig. H_2SO_4 hydrolysiert das Monotropein bei 100° unter B. eines schwarzen Nd. Hydrolyse erfolgt auch durch Emulsin, wobei sich die Fl. rasch tiefblau färbt, worauf die Färbung unter B. von blauem Nd. nach violett geht. — Das Monotropein ist wohl die Ursache der Schwärzung beim Trocknen von *Monotropa Hypopitys L.* (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1742—44.)

BEHRLE.

H. v. Euler und K. Myrbäck, *Stöchiometrische Beziehungen zwischen Saccharase und Silbernitrat*. (Vgl. EULER u. LANDERGREN, *Kolloid-Ztschr.* 31. 89; C. 1923. I. 1617.) Da Anhaltspunkte für die chem. Zus. der Enzymmoleküle noch fehlen, mußte trotz mancher Bedenken vorläufig die katalyt. Wirksamkeit zur Beurteilung herangezogen werden. Die Unters. von möglichst gereinigter Saccharase ergibt, daß die Inaktivierung durch AgNO_3 , welche bei verschiedenen H-Konz. studiert wurde, nach stöchiometr. Verhältnissen erfolgt. Das Silberäquivalent berechnet sich zu 5400. (*Svensk Kem. Tidskr.* 34. 222—31. 1922. Stockholm.) LIESEGAANG.

Antonin Némec, *Zur Kenntnis der Glycerophosphatase der Pflanzensamen*. I. Mitteilung. (Vgl. *Biochem. Ztschr.* 93. 94; C. 1919. I. 552. *Chemické listy Prag* 14. 92; C. 1921. III. 664.) Der zeitliche Verlauf der Zers. von Glycerophosphaten durch das Enzym folgt der Schützchen Regel. Mit steigender Konz. des Enzyms wird die Spaltung relativ vermindert. In verhältnismäßig verd. Lsgg. des Substrats ist die Menge der abgespaltenen H_2PO_4 proportional der Wurzel der Anfangskonz. von Glycerophosphat, bei Konz. über 1% tritt keine merkbare weitere Steigerung mehr auf. Das Spaltprod. Glycerin fördert in Konz. von 0—5% die Spaltung, wahrscheinlich durch Steigerung der Löslichkeit der Phosphatase, die vermutlich mit dem Enzym der von FALK u. SUGIURA (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 37. 217; C. 1915. I. 1271) aus Ricinussamen hergestellten Esterase ident. ist; bei $>5\%$ nimmt die Wirksamkeit des Enzyms mit steigender Glycerinmenge ab. Das Optimum der Temp. wurde für das Enzym von weißem Senf bei ca. 35° gefunden; oberhalb 38° tritt rasche Inaktivierung ein, bei 70° ist die Wrkg. prakt. = 0. (*Biochem. Ztschr.* 137. 570—75. Prag-Weinberge, Staatl. Vers.-Anst. f. Pflanzenproduktion.) SP.

Joseph Samuel Hepburn, *Biochemische Beobachtungen an gewissen fleischfressenden Pflanzen*. Die in den Bechern von *Nepenthes* enthaltene Fl. ist frei von Katalase, Urease, Esterase, Diastase, Invertase, Maltase, Lactase u. Emulsin, enthält aber *Protease*, die bei leicht saurer Rk. wirksam ist. Eine Cu-reduzierende Substanz war auch nachzuweisen. Wahrscheinlich handelt es sich um einen den Nektarien entstammenden Zucker. Es fanden sich ferner *Chloride*, doch keine Phosphate u. Saponine. Die Protease aus den Blättern von *Dionaea muscipula* war wirksam bei 0,2% HCl im Medium. (*Journ. Franklin Inst.* 194. 771—81. 1922. Philadelphia.)

LEWIN.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Heinrich Lüers und Paul Lorinser, *Über die Hitzeinaktivierung der Amylase in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration*. (Vgl. *Fermentforschung* 5. 169; C. 1922. I. 697.) Die Inaktivierungsvers. wurden mit einem nach SHERMAN (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 37. 1305; C. 1915. II. 350) dargestellten Fermentpräparat bei $55,5^\circ$ ausgeführt u. die Aktivität der erhitzten Amylase lsg. bei der optimalen $[\text{H}^+]$ ($\text{pH} = 4,9$) geprüft. Die Maltose wurde nach KJELDAHL-BERTRAND

ermittelt u. unter Berücksichtigung der geringen Eigenred. von Stärke u. Amylase auf 1 g Stärke berechnet. Außerdem wurde der Grenzabbau der Stärke unter den günstigsten Bedingungen bestimmt (760 mg Maltose / 1 g Stärke). Daraus wurde die Wirksamkeit der Amylase als Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 1. Ordnung für die Zeiten 12 u. 24 Min. berechnet. Zur Ermittlung des Inaktivierungskoeffizienten diene die Formel: $K_e = \frac{1}{t \cdot 0,4343} \cdot \log \frac{K_a}{K_i}$ (K_a = Reaktionskonstante 1. Ordnung für die ungeschwächte Amylase, K_i für die bei der Temp. t inaktivierte Amylase, K_e = Inaktivierungskonstante). Das Minimum der Hitzeinaktivierung liegt bei der optimalen $[H^+]$ ($p_H = \text{ca. } 5$). Bei größeren oder kleineren $[H^+]$ wird das Ferment durch höhere Temp. sehr schnell zerstört. (Biochem. Ztschr. 133. 487—92. 1922. München, Techn. Hochschule.) OHLE.

L. Berczeller und J. Freud, *Über die Wirkung des Jods auf die Diastase*. (Vgl. BERCELLETER u. FODOR, Biochem. Ztschr. 84. 42; C. 1918. I. 328.) Durch Zusatz steigender Mengen von J wird die Wirksamkeit der Diastase in zunehmendem Maße geschwächt, doch ist es nicht möglich, selbst durch einen großen J-Überschuß das Ferment vollständig zu inaktivieren. In Ggw. von Stärke wird die J-Wrkg. infolge Adsorption des Ferments an die Stärke beträchtlich vermindert. Ferner übt das J auf die Hydrolyse der Stärke einen stark hemmenden Einfluß aus, während die B. der Fermentstärkeverb. nicht gestört wird. Daher beobachtet man selbst bei grobem J-Überschuß nach Entfernung desselben mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ eine beträchtliche Beschleunigung der Hydrolyse, vorausgesetzt, daß die Einw. des J nicht zu lange gedauert hat. Sie tritt bereits nach 1 Min. langer Einw. des J in Erscheinung u. ist nach 40 Min. noch nachweisbar. — Auch die Stärkehydrolyse durch Säuren wird von J gehemmt, was möglicherweise mit der quellungshindernden Wrkg. des J in Zusammenhang steht. (Biochem. Ztschr. 133. 493—501. 1922. Wien, Physiol. Inst. der Univ.) OHLE.

E. Nordefeldt, *Über die Wirkung des Emulsins auf das System Blausäure-Benzaldehyd-Benzoxynitril*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 131. 390; C. 1923. I. 1038.) Die Geschwindigkeit der Spaltung von Benzoxynitril zeigte sich unabhängig von der Ggw. von Emulsin, lediglich bestimmt durch die Acidität der Lsg., ebenso wie seine Synthese (vgl. Biochem. Ztschr. 118. 15; C. 1922. I. 50). d-Oxynitril, bei Ggw. von Emulsin mit größerer Geschwindigkeit synthetisiert, wird auch schneller gespalten, so daß die l-Verb. im Überschuß bleibt. Diese wird aber mit der Zeit racemisiert, um so schneller, je mehr sich die saure Lsg. dem Neutralitätspunkt nähert. Wegführen der Spaltungsprodd. durch einen Luftstrom (vgl. FEIST, Arch. der Pharm. 248. 101; C. 1910. I. 1617) ist zur Erreichung der opt. Aktivität nicht nötig, nur geeignete Acidität. Der Luftstrom wirkt vielleicht dadurch, daß Benzaldehyd schneller zu Benzoesäure oxydiert, dadurch größere Acidität erhalten u. die Racemisierung so hintangehalten wird. Es folgt eine Erörterung gegen ROSENTHALER (Biochem. Ztschr. 128. 606; C. 1922. III. 272. Fermentforschung 5. 334; C. 1922. I. 1182) (Biochem. Ztschr. 137. 489—95. Stockholm, Biochem. Lab. der Univ.) SPIEGEL.

Richard Willstätter und Richard Kuhn, *Über Spezifität der Enzyme*. III. Richard Kuhn, *Die Affinität der Enzyme zu stereoisomeren Zuckern*. (II. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 125. 28; C. 1923. I. 1129.) Zur Beleuchtung der spezif. Affinitäten der Enzyme wurden einige Glucosidhydrolysen unter Zusatz von α - u. β -Glucose durchgeführt. Eine Affinität der Enzyme zu der einen oder anderen Form des Zuckers tritt in einer Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit zu tage. Weder das Invertin der Münchener Löwenbräuhefe, noch die salicin- u. helicin-spaltenden Komponenten eines aus bitteren Mandeln gewonnenen Emulsinpräparates weisen eine meßbare Affinität zur α -Glucose auf. Die in der Literatur

beschriebene Hemmung der Rohrzucker-, Salicin- u. Helicinspaltung durch Dextrose ist daher ausschließlich der β -Glucose zuzuschreiben. Die Malzzuckerhydrolyse von verflüssigter Hefe wird dagegen durch beide Stereoisomere beeinflusst. Diese Feststellungen erlauben Rückschlüsse auf den Wirkungsmechanismus der Enzyme u. weisen auf die Notwendigkeit genauer Angaben über die Herst. der Legg. bei enzymat. Verss. mit isomerisierbaren Substanzen hin. (Ztschr. f. physiol. Ch. 127. 234—42. München.)

GUGGENHEIM.

C. Dauzère, *Über die Untersuchungen der am Pic du Midi gefundenen natürlichen Färbungen, nach den Versuchen von J. Bouget.* Die Beobachtung von BOUGET (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1723; C. 1923. I. 106), wonach Blumen mit der Höhe an Intensität zunehmende Färbungen zeigen, erklärt Vf. mit BOUGET durch die stark ionisierte Umgebung, weniger infolge ultravioletter Strahlen als infolge der Emanation, die durch die Radioaktivität des Bodens ständig ausgeschieden wird. Zum Beweise führt Vf. die wiederum bestätigte, schon vorher bekannte Tatsache an, daß weißes gewöhnliches Glas sich in großer Höhe unter günstigen Bedingungen spontan in Amethystviolett färbt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1426—29. 1922.)

BEHRLE.

Claus W. Jungeblut, *Über Festigkeitsversuche an Bakterien, mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Veränderungen.* Verss. über die Gewöhnung von Typhus-, Shiga-Ruhr-, Cholerakeimen, Streptokokken, Pneumokokken, Staphylokokken an Immunsrum, $HgCl_2$, Rivanol, Trypaflavin, Optochin u. Metylenblau ergaben, daß es nur sehr schwer gelingt, Cholera vibriionen, Shiga-Ruhrbacillen u. Typhusbacillen durch Züchtung im tox. Medium eine erhöhte $HgCl_2$ -Resistenz zu verleihen. Die Cholera- $HgCl_2$ -Festigung verlief in Form einer sehr ungleichmäßig ansteigenden Kurve, die oft durch einen Sturz („Chute“) unterbrochen wurde, um nach länger fortgesetzter Züchtung wieder dauernd abzufallen. Die maximale Festigkeit wurde nach ca. 30 Passagen erreicht u. betrug das 20-fache der Ausgangssublimatkonz. Die Festigkeit des Typhus verlief viel gleichmäßiger u. erreichte nach 30 Passagen das 5-fache der Ausgangsempfindlichkeit. Ein festgewordener Cholera Stamm wurde schwächer agglutiniert als der Ausgangsstamm, während für Typhus- u. Ruhrbacillen kein einheitlicher Befund erzielt wurde. Ausfällungsverss. mit Metallsgg. deuteten auf eine stärkere Ausflockbarkeit der festen Stämme. Es gelang ferner sehr rasch, Pneumokokken gegen Optochin so unempfindlich zu machen, daß sie noch in einer Konz. von 1:2000 gut gedeihen konnten, während die Ausgangsempfindlichkeit 1:100000 betrug. Mit der Festigkeit ging eine deutliche Verminderung der Pathogenität für Mäuse u. eine geringgradige Abschwächung des Methämoglobinbildungsvermögens einher. Die erreichte Resistenzerhöhung gegen Optochin war spezif.; ein leichtes Übergreifen war nur dem Chinin gegenüber zu konstatieren. Feste Pneumokokken wurden durch Optochin weniger stark ausgefällt als nichtvorbehandelte, während anorgan. Fällungsmittel keine wesentlichen Verschiedenheiten erkennen ließen. Ein hämolyt. Streptokokkenstamm gewöhnte sich sehr leicht an Trypaflavin. Dagegen erwies sich Rivanol als ein äußerst schwer festigendes Mittel. Erst nach 40 Passagen waren die ersten Anzeichen von Festigung bemerkbar. Kulturelle u. morpholog. Abweichungen (Verminderung der Hämolyse u. des Säurebildungsvermögens, Degenerationserscheinungen) der festen Stämme konnten festgestellt werden, desgleichen eine deutlich herabgesetzte Flockbarkeit der festen Stämme durch die festigenden Mittel. Die Säureagglutination zeigte keine wesentlichen Unterschiede, während die Agglutination mit spezif. Immunsrum eine erheblich verminderte Agglutinabilität des trypaflavinfesten Stammes erwies. Die Metylenblaufestigung der Staphylokokken verlief äußerst ungleichmäßig, dagegen erschienen die auf der Höhe der Festigungskurve geprüften Staphylokokken im Vergleich mit ihrer $HgCl_2$ -Phenol-

u. Vuzinempfindlichkeit als spezif. methylenblau-fest. Der gefestigte Stamm zeigte eine intensivere Methylenblauered., ein verlangsamtes Gelatineverflüssigungsvermögen, ferner einen fast völligen Verlust der hämolyt. Eigenschaften u. eine sehr verringerte Säureproduktion in Milchzuckerbouillon. Bei der Züchtung von Cholera vibrionen in serumhaltigem Medium zeigte sich, daß nur eine Gewöhnung an die Agglutinationswrkg., nicht aber eine Festigkeit an die baktericide Kraft des Immunserums eintritt. Ferner konnte festgestellt werden, daß die agglutininfesten Cholera vibrionen zum Eintritt des gleichstarken Agglutinationseffektes bei einer gegebenen gleichen Immunserumverdünnung ein Vielfaches derjenigen NaCl-Menge benötigten, die für die unbehandelten Cholera vibrionen ausreichend erschien. Die Ausfällungsverss. mit verschiedenen Fällungsmitteln ergaben fast ausschließlich eine stärkere Ausflockbarkeit der festen Cholera kulturen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 99. 254—83. Berlin) BORINSKI.

L. Bonacorsi, *Über den Einfluß der Reaktion des Nährbodens auf die entwicklungs-hemmende Wirkung chemischer Substanzen*. Die entwicklungs-hemmende Wrkg. chem. Substanzen kann bei Benutzung desselben Bakterienstammes je nach der p_H des Nährbodens außerordentlich große Unterschiede aufweisen. Gegenüber verschiedenen Bakterienarten ist die maximale Wirksamkeit eines bestimmten Chemikals nicht stets bei derselben p_H des Nährbodens festzustellen, vielmehr sind, je nach der Bakterienart, Unterschiede nachzuweisen. Dieses wechselnde Verh. unter dem Einfluß der Alkalität oder Acidität des Nährbodens ist zum Teil durch Änderungen des Dissoziationsgrades der betreffenden Substanzen, in erster Linie aber durch physikal.-chem. Vorgänge in der Bakterienzelle, vor allem in der Membran, z. B. durch Steigerung oder Herabsetzung der Durchlässigkeit, bedingt. Um die entwicklungs-hemmenden Eigenschaften einer chem. Substanz gegenüber einer bestimmten Bakterienart einwandfrei festzustellen, muß die Prüfung bei verschiedenen p_H -Konz., die an sich ein gutes Bakterienwachstum gestatten, vorgenommen werden. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 99. 284—95. Frankfurt a. M.) Bo.

K. G. Derby und Carl Näslund, *Die Beziehung der Wachstumskurven einiger Mikroorganismen der Dysenterie-Coli-Gruppe zur Wasserstoffionenkonzentration*. Das Optimum sämtlicher untersuchter Coliarten scheint etwa in der Nähe des Neutralpunktes zu liegen. Die Nährsubstrate sollten daher p_H 7 bis 7,5 zeigen. Ist das Nährsubstrat zuckerfrei, so sollte p_H ca. 7 sein, enthält es Zucker, so dürfte p_H auf 7,5 bis 8 gesetzt werden, da bei Vorhandensein von Zucker die Rk. nach der sauren Seite hin verschoben wird. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 35. 450—54. Stockholm.) BORINSKI.

Marin Molliard, *Über den Einfluß der Kupfersalze auf das Wachstum von Sterigmatocystis nigra*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 881; C. 1922. III. 276.) $CuSO_4$ wirkt bei einer Konz. von 1:1500 hemmend auf die Kultur. Der Zuckerverbrauch aus dem Nährboden wird durch $CuSO_4$ verlangsamt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 838—41. 1922*.) LEWIN.

O. Tomiöck und M. Kredba, *Über die bakterientötende Wirkung des Quecksilberoxycyanids*. Die baktericide Wrkg. ist in wss. Lsg. geringer als die von $HgCl_2$ u. für $Hg(CN)_2 \cdot HgO$ u. das Handelspräparat $3Hg(CN)_2 \cdot HgO$ prakt. gleich; bei noch weniger bas. Präparaten sinkt die Wrkg. u. erreicht bei $Hg(CN)_2$ ihr Minimum. Steigerung der Temp. wirkt günstig. In Eiweißkörper enthaltenden Lsgg. sinkt die Wrkg. wie bei $HgCl_2$, das auch hier überlegen bleibt. Alkalitartarate u. -acetate sind ohne Einfluß auf die Wrkg.; andere Alkalisalze erhöhen die Wrkg. von Oxycyanid u. von $HgCl_2$. Die Vff. empfehlen 0,2%ig. lauwarme wss. Lsgg. des Oxycyanids. (Chem.-Ztg. 47. 489—90) RICHTER.

Henry Cardot und Henri Langler, *Anpassung, Übertragung erworbener Charaktere, Selektion im Kampf ums Dasein beim Ferment der Milchsäuregärung*.

Bei Kulturen dieses Mikroorganismus konnten Vf. durch den Einfluß von KCl die genannten Phänomene hervorrufen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1087—90.) LE.

S. Kostytschew und W. Brilliant, *Die Verwandlung der Aminosäuren in Gegenwart von Zucker.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 372; C. 1914. II. 500.) Bei der Einw. von Hefeautolysat auf Zucker bei 30—55° entstehen in großer Menge N-haltige Stoffe durch Vereinigung der Zucker mit NH_3 u. Aminosäuren. Nur die Aldosen sind hierbei reaktionsfähig. Die Verbb. sind mit $Cu(OH)_2$ fällbar. Aminosäuren u. Zucker vereinigen sich auch spontan bei schwach alkal. Rk. Zur Zerlegung der Cu-Verb. mit H_2S wird der Zucker regeneriert, indes die Aminosäuren einer tiefgreifenden Veränderung anheimfallen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 127. 224—33. Petersburg.) GUGGENHEIM.

E. Aubel, *Über den Milchsäure- und Brenztraubensäurestoffwechsel in Mikroben.* Vf. hat aus Leitungswasser einen Mikroorganismus isoliert, der Glucose in Brenztraubensäure u. dann in Milchsäure überführt. Vf. kultivierte den Mikroorganismus auf einem Na-Salz der Brenztraubensäure u. auf Ca-Lactat. Es scheint sich bei der Vergärung beider Salze um getrennte Prozesse zu handeln, u. es läßt sich noch nicht sagen, wie die Spaltung des Zuckers zur B. beider Säuren führt. Vf. nimmt an, daß ein Weg über *Glycerinaldehyd* zu Milchsäure, ein anderer über *Methylglyoxal* zu Brenztraubensäure führt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 332—35.) LE.

Marc Fouassier, *Über den Einfluß des Kupfers auf die Milchgärung.* Cu hat einen hemmenden Einfluß auf die fermentative Milchsäurebildung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 606—8.) LEWIN.

K. G. Dernby und H. Davide, *Die Beziehung zwischen Wasserstoffionenkonzentration und Eucupinwirkung auf Diphtheriebacillen.* Ebenso wie bei Staphylokokken (vgl. MICHAELIS u. DERNBY, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 194; C. 1922. III. 791) nimmt auch bei Diphtheriebacillen die baktericide Wrkg. der Chininalkaloide mit steigender Alkalität zu; bei pH 7,9 erzielt man mit einer Konz. von 2 : 100000 einen tödlichen Effekt, bei pH 7,6 erst mit einer Konz. 4 : 100000 u. erst bei einer Konz. 8 : 100000 wird die Wrkg. vom $[pH]$ unabhängig. Das Optimum der Wrkg. liegt also bei etwas alkalischerer Rk. als der des Blutes, jedoch sind die Ausschläge weniger groß als bei den Staphylokokken. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 35. 447—49, Stockholm.) BORINSKI.

3. Tierchemie.

E. Fauré-Fremiet, E. und Henriette Garrault, *Die Fettstoffe und Lipide des Ovarialeies beim Karpfen.* (*Cyprinus carpus*.) (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 375; C. 1923. I. 694.) Der nach KUMAGAWA-SUTO gewonnene Extrakt aus Ovarien beträgt 19,5—19,9% der Trockensubstanz, bei vorherigem Zerreiben mit Na_2CO_3 22,3%, davon Fettsäuren 17,7, Cholesterin 1,3, unverseifbarer Rest 0,6 bis 0,9%. Lipoid-P 2,43% des A.-Ä-Extraktes, P der Robphosphatide, deren Fettsäuren sich an Luft schnell verändern, 3,18%. Jodzahl 64,4. Aus den Glyceriden konnte, wie bei der Forelle (l. c.), *Myristinsäure* isoliert werden; der fl. Anteil ihrer Fettsäuren scheint aus *Oleinsäure* u. einer stärker ungesätt. Säure zu bestehen. Es liegen mindestens 2 Glyceride vor. Das Chosterin ist der Hauptsache nach frei. — Von Dotterkugeln 2 Arten, hyaline Kugeln, leicht färbbar mit Eosin u. Hämatoxylin, u. krystalloide, färbbar mit Sudan u. Naphtholblau. Die zweiten, ident. mit den Ichthidinplättchen von VALENCIENNES u. FRÉMY, zerfallen mit W., lassen sich wegen größerer D. durch Zentrifugieren abtrennen, sind Gemische von Phosphorproteiden u. Lipoiden. (Bull. de la soc. de chim. biol. 4. 429—34. 1922; Ber. ges. Physiol. 17. 16. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Emil Abderhalden und Hideki Suzuki, *Weitere Studien über den stufenweisen Abbau von Eiweißstoffen.* Gänsefedern wurden mit der 10-fachen Menge

70%ig. H_2SO_4 5 Tage bei Zimmertemp. der partiellen Hydrolyse unterworfen. Nach Entfernung der H_2SO_4 wurde zur Trockne verdampft u. mit CH_3OH ausgekocht. Die darin löslichen Prodd. wurden zerlegt in Fraktionen, die in CH_3OH ll, wl. u. unl. waren. Die Präparate waren in W. u. organ. Lösungsmm. wl. u. gaben rote Biuretk. Die Best. von NH_3 -N zu Gesamt N, des F. u. des $[\alpha]_D$, der Löslichkeit, der Elementarzus. u. der einzelnen Bausteine erlaubten keine bindenden Schlüsse über die Konst. der isolierten Spaltstücke. Sämtliche Derivv. zeigten Glykokoll u. Prolin im Verhältnis von 1 : 2 bezw. 1 : 3 Mol. $[\alpha]_D$ in alkal. Lsg. —118—145°. Durch Hefe- u. Pankreassaft konnte keine vollständige Hydrolyse erzielt werden. Besonders eingehend wurde eine Fraktion untersucht, die in W. swl., in CH_3OH wl. war u. bei 240—245° schmolz. $[\alpha]_D$ in $1/10$ -n. NaOH = —147,5. Das Ergebnis der totalen Hydrolyse sprach für eine Verb. aus 1 Mol. Glykokoll u. 3 Mol. Prolin $C_{17}H_{28}N_4O_6$. (Ztschr. f. physiol. Ch. 127. 281—90. Halle.) GUGGENHEIM.

Ubaldo Sarmartino, Zur Kenntnis der Keratinisation. Auf Grund von in der Literatur angeführten Analysen u. eigenen Verss. kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Keratine Eiweißabbauprod. sind, die durch mehr oder weniger ausgeprägte Abspaltung der fetten Monoaminosäuren (ausschließlich Cystin) entstehen, wodurch andererseits der Gehalt an Cystin u. den arom. Aminosäuren zunimmt. So erklärt sich, warum ein Keratin, welches dasselbe Gewebe bildet, z. B. Horn, in verschiedenen Altersstufen des Individuums verschiedene Mengen der charakterist. Aminosäuren enthält. Die analyt. Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

	Haare		Hühnerauge		Nägel	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Gesamt N	17,36	17,25	17,04	—	16,76	16,21%
Amr oniak-N	11,00	11,19	10,02	10,27	9,60	10,18 „
Melanin-N	3,52	3,47	1,54	1,58	2,42	2,58 „
Arginin N	14,91	16,58	12,92	14,82	15,88	17,36 „
Histidin-N	2,51	3,96	1,68	3,48	3,42	2,06 „
Cystin-N	6,11	6,70	0,53	0,53	3,38	3,21 „
Lysin-N	5,38	5,58	12,53	6,65	6,02	5,25 „
Amino-N des Filtrats der Basen	50,77	53,04	63,89	62,31	55,08	61,34 „
Nicht-Amino-N desselben (Proline etc.)	4,09	2,62	0,54	2,38	4,47	0,93 „

Die Tabelle enthält nur die nach Korrektur für die Löslichkeit der Aminosäuren erhaltenen Werte. Die Tyrosin- u. Tryptophanbest. nach FOLIN u. LOONEY ergaben in Menschenhaaren 3,642% Tyrosin, 1,611% Tryptophan, in Hühneraugen 4,088%, bezw. 1,201%, u. in menschlichen Nägeln 3,578%, bezw. 2,243%. (Biochem. Ztschr. 133. 476—86. 1922. Wien, LUDWIG SPIEGLER-Stiftung.) OHLE.

Hans Fischer und Fritz Reindel, Über Hämatoïdin. Durch kristallograph. u. analyt.-chem. Unters. verschiedener Bilirubin- u. Hämatoïdinpräparate wird festgestellt, daß Hämatoïdin identisch ist mit Bilirubin. Hierin liegt ein Beweis für die Möglichkeit einer extrahepatischen B. von Gallenfarbstoff aus Hämoglobin. Das Hämatoïdin entstammte einer Gehirnblutung, aus deren abgetrennten gelben Partien die Hämatoïdinkristalle mit alkoh. NH_3 herausgelöst wurden, wobei Fe zurückbleibt. Der Extrakt wird mit HCl angesäuert u. mit einer Lsg. von Benzoldiazonium gekuppelt. Die entstehende violett- bis dunkelblaue Färbung ist l. in Chlf. u. schlägt mit Alkali in Gelb um. Mit Zn-Acetat in alkoh. Lsg. entsteht die typ. Urobilinfarbe mit Absorption in Blau. Gmelinsche Rk. wie bei Bilirubin. Kocht man die alkoh. Lsg. mit Cu-Acetat, versetzt mit Chlf. u. entmischt mit W, so

zeigt sich in der Chlf.-Lsg. im Rot ein Absorptionsstreifen. Aus Leberechinokokken ging das Hämatoïdin direkt weder mit NH_3 noch mit Chlf. in Lsg. Nach Behandlung mit Pepsin-HCl war das Hämatoïdin in wss. NH_3 l. u. wurde daraus nach dem Ansäuern mit Chlf. extrahiert. Die nach dem Abdampfen des Chlf. zurückbleibenden gelben Hämatoïdinkristalle lassen sich mit Ä. von beigemengten Lipoidsubstanzen befreien. Das so dargestellte Hämatoïdin gibt mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\text{Cl}$ einen in Chlf. l. Farbstoff, der mit Alkali in Gelb umschlägt u. nur teilweise in die wss. Lsg. geht, indes bei Bilirubin das Alkali sich intensiv blau violett färbt u. das Chlf. farblos wird. Nach einigen Tagen verschwindet dieses unterschiedliche Verh., das auf die verschiedene Methode bei der Darst. des krystallisierten Hämatoïdins u. des Bilirubins aus Rindergallensteinen zurückzuführen ist. Bilirubin aus Serum u. tier. Gallen verhält sich wie Hämatoïdin. Die Hämatoïdinkristalle zeigten wie das Bilirubin keinen F. bis 360° (F. des Mesobilirubins unter Zers. $300-315^\circ$). Die Analyse stimmte auf $\text{C}_{43}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$. Kleine gelbe Tüfelchen. Winkel 78° , Auslöschungsschiefe ca. 8° . (Ztschr. f. physiol. Ch. 127. 299-316. München.) Gu.

K. G. Dernby, *Über die Nomenklatur der autolytischen Enzyme*. In Übereinstimmung mit BRADLEY (Journ. Biol. Chem. 52. 467; C. 1922. III. 1307) schlägt Vf. folgende Nomenklatur für die proteolyt. Enzyme des Tier- u. Pflanzenreiches vor: 1. *Primäre Proteasen* (Pepsinasen) greifen an natives Eiweiß, keine Peptone. Die entstehenden Spaltprodd. sind Peptone u. das Wirkungsoptimum liegt bei saurer Rk. — 2. *Sekundäre Proteasen* (Trypsasen) greifen an: denaturierte Eiweißstoffe u. Peptone unter B. von Aminosäuren oder Peptiden bei alkal. oder neutraler Rk. — 3. *Tertiäre Proteasen* (Ereptasen) spalten Peptide bei der gleichen Rk. zu Aminosäuren auf. — Vf. stellt ferner ein Mißverständnis in der Arbeit von BRADLEY richtig bzgl. seiner Erklärung des Zusammenhanges zwischen proteolyt. Enzymen der Hefe, Autolyse u. [H']. (Biochem. Ztschr. 133. 432-33. 1922. Stockholm, Bakteriolog. Lab. des Schwed. Staates.)

OHLE.

J. Lucien Morris und Vernon Jersey, *Chemische Bestandteile des Speichels als Anzeichen von Drüsentätigkeit*. Bestst. von Harnstoff, NH_3 , Aminosäuren, Kreatinin u. Harnsäure im Speichel bei Ruhezustand der Drüsen u. unter Einw. mechan. u. physiol. Reize. Die bei letzteren beobachteten Abweichungen weisen darauf hin, daß einzelne Reize Besonderheiten in der Veränderung bestimmter chem. Bestandteile bedingen. (Journ. Biol. Chem. 56. 31-42. Cleveland, Western Reserve Univ.)

SPIEGEL.

H. Stuedel und E. Takahashi, *Über die Zusammensetzung der Heringseier*. I. Mitteilung. *Das Ichthulin*. 3 kg Heringseier werden wiederholt mit $\frac{1}{10}$ -n. NaCl extrahiert. Im Filtrat entsteht mit verd. HCl ein flockiger Nd, unl. in überschüssiger HCl, l. in verd. NaOH u. daraus wieder fällbar. Der ungefällte Nd. wird mit A. u. Ä. gewaschen u. getrocknet. Aus den mit NaCl erschöpften Eirückständen läßt sich mit W. kein weiteres Protein extrahieren, durch verd. Alkali (121 W. + 220 cem 2-n. NaOH) geht jedoch der gesamte Eiinhalt in Lsg. Aus der Lsg. fällt ein Protein, das mit dem ersten vereinigt wurde. Der Eiweißkörper ist ein weißes Pulver mit 8,82% H_2O . Sämtliche Farbrkk. der Proteine sind positiv. C 52,34, H 7,56, N 14,09, P 0,014, S 0,895, Fe 0%. Die nach KOSSEL u. KUTSCHER ermittelte N-Verteilung im Hydrolysat des Proteins ergab für Humin-N I 6,788, NH_2 -N 1,811, Humin-N II 1,705, Histidin-N 2,454, Arginin-N 4,500, Lysin-N 10,070, Monoaminosäuren-N 61,770%. 100 g Substanz enthalten 1,25% Histidin, 6,33% Arginin u. 7,40 Lysin. Daraus wird geschlossen, daß das Ichthulin der Heringseier zu den Vitellinen gehört. (Ztschr. f. physiol. Ch. 127. 210-19. Berlin.)

GUGGENHEIM.

H. Stuedel und S. Osato, *Über die Zusammensetzung der Heringseier*. II. Mitteilung. *Die Eischalen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Elementaranalyse der nach der

Isolierung des Proteins zurückbleibenden Schalen von Heringseiern ergab: C 51,52, H 7,79, P 0,07, S 0,55, N 14,19%. N-Verteilung: Humin-N I 5,381, Humin-N II 1,949, NH₂-N 2,05, Histidin-N 3,997, Arginin-N 14,413, Lysin-N 7,510, Monoaminosäuren-N 62,11%. Histidin 2,09, Arginin 6,35 u. Lysin 5,55%. Die Eischalen u. das in den Eiern enthaltene Ichthulin zeigen demgemäß eine fast völlig gleiche Zus. u. stellen wahrscheinlich verschiedene Modifikationen desselben Proteins dar. (Ztschr. f. physiol. Ch. 127. 220—23. Berlin.) GUGGENHEIM.

J. G. Dusser de Barenne und D. G. Cohen Tervaert, *Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Innervation und Chemismus der quergestreiften Muskeln. I. Mitteilung. Über den Kreatingehalt der Skelettmuskeln bei der Enthirnungstarre und anderen Formen von Hyperinnervation.* An den Muskeln der Katze stellten Vf. fest, daß bei der Enthirnungstarre der Kreatingehalt unverändert bleibt. Auch die phas. Innervation am hohen Rückenmarkspräparat läßt den Kreatingehalt unverändert. Superponiert man aber die phas. Innervation auf Enthirnungstarre, dann erfolgt eine deutliche Erhöhung des Kreatingehalts im Muskel. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 195. 370—89. 1922. Utrecht.) LEWIN.

K. Kuré, T. Shinosaki, M. Kishimoto, N. Fujita und M. Sato, *Das Kleinhirn als Regulationszentrum des sympathischen Muskeltonus.* (Vorläufige Mitteilung.) In Vers. an Hunden fanden Vf. Abnahme der Rigidität des Patellarreflexes nach einseitiger Exstirpation des Kleinhirns. Eine Injektion von Adrenalin hob diesen Effekt auf. Entsprechend der Herabsetzung des Tonus auf der homolateralen Seite war der Kreatingehalt der Muskeln vermindert. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 195. 525—28. 1922. Fukuoku.) LEWIN.

4. Tierphysiologie.

G. Marinesco, *Über die Rolle der Oxydasen bei der Entstehung des Fiebers und der Entzündung.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 131; C. 1923. I. 1601.) Träger der Oxydasen bei den genannten pathologischen Prozessen sind die Leukocyten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1114—16. 1922.) LEWIN.

A. Desgrez und J. Meunier, *Über die Mineralsalze des Blutes.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 179; C. 1920. IV. 426.) Die aus dem Blute, dem Serum u. der Asche gewonnenen Krystalle wurden spekt. untersucht. Na, K u. Li sind die charakterist. Mineralien. Aus der fraktionierten Krystallisation ergab sich, daß zwischen den Elementen des Blutes u. den Mineralsalzen eine gewisse elektive Affinität besteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 608—11.) LEWIN.

Rudolf Schoen, *Zur Kenntnis der Acetylenwirkung. II. Mitteilung. Die Löslichkeit von Acetylen in Wasser und Blut.* (I. vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 92. 96; C. 1922. I. 1083.) Mittels einer neu ausgearbeiteten gasanalyt. Methode zur Best. von C₂H₂ in W. u. Blut bei verschiedenen Temp. u. Druck allein u. neben anderen Blutgasen wird festgestellt, daß die Aufnahme des Acetylens ins Blut dem HENZELschen Gesetz folgt. Sie ist ein rein physikal. Vorgang. Die Aufnahme von O₂ in das Blut wird durch Ggw. von Acetylen nicht anders beeinflußt als durch N₂. Die Löslichkeit von C₂H₂ in Blut beträgt 98,8% von der in W.; in den zelligen Elementen des Blutes ist sie ein wenig höher als im Serum. (Ztschr. f. physiol. Ch. 127. 243—59. Königsberg.) GUGGENHEIM.

Ryokoku Shingu, *Studien über das Wesen der Gerinnung des Blutes. I. Mitt. Über die gerinnungsbeschleunigende Wirkung der Lipoiden der Milch.* Lipoiden wirken auf frisches Salzplasma ausgesprochen gerinnungsbeschleunigend, auf aufbewahrte, auf 48—50° erhitze oder mit Alkali u. Säure behandelte, deren Gerinnungszeit an sich kürzer ist, nicht so deutlich. Auf die Gerinnung der Fibrinogen-Serumproben haben sie keinen Einfluß. Die Antithrombinwrkg. des Hirudins heben sie quantitativ auf, ebenso diejenige des Peptonplasmas. Man muß im Salzplasma Anti-

thrombine annehmen u. die Lipoidwrkg. als eine Neutralisation derselben betrachten. (Mitt. a. d. med. Fak. d. Kais. Univ. Tokyo 29. 1—60. 1922; Ber. ges. Physiol. 17. 53. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. LIV. Carlo Schneider, *Ein Beitrag zum Nachweis von Adrenalin in arteriellem Blut der Tiere*. (53. vgl. Biochem. Ztschr. 128. 251; C. 1922. III. 536.) Verss. an Kaninchen ergaben, daß nach einseitiger Exstirpation des Ganglion cervicale sup. Strychnininjektionen in Dosen von 0,0001—0,00013 g beträchtliche Erweiterung der Pupille der entnervten Seite, aber auch geringfügige Erweiterung der n. Pupille zur Folge haben. Nach Durchschneidung der Nn. Splanchnici bleibt die Pupillenerweiterung nach Strychnininjektion aus. Diese Ergebnisse stützen die Anschauung, daß die Nebennieren Adrenalin in genügender Menge in den Kreislauf entsenden, um biol. Rkk. hervorzurufen zu können. Damit gewinnt auch der Charakter des Adrenalins als Hormon an Wahrscheinlichkeit. (Biochem. Ztschr. 133. 373—90. 1922. Bern, Physiol. Inst. d. Univ.) OHLE.

N. Waterman, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Carcinom*. I. *Verhalten des Kaliums und Calciums*. Ausgehend von der bereits bekannten Tatsache, daß das Verhältnis des K- u. Ca-Gehaltes (K/Ca) in der Asche von malignen Geschwülsten großen Schwankungen unterworfen ist, derart daß es bei schnell wachsenden Tumoren sehr groß, bei langsamem Wachstum u. degenerativen Prozessen sehr klein gefunden wird, wendet sich Vf. zum Studium der Ca-Konz. im Blutplasma Krebskranker. Der auch schon von anderen Autoren erhobene Befund, daß die Serummasse Krebskranker bzgl. ihres Ca-Gehaltes nicht von der normaler Menschen abweicht, wird bestätigt. Doch will diese Tatsache nichts besagen, da das Ca im Blut in verschiedenen Formen vorliegt: als Ion-Eiweißverb., als undissoziiertes Salz u. als freies Ion. Vf. richtet das Hauptaugenmerk auf das letzte. Zur Ermittlung der $[Ca^{+}]$ des Blutes kommt allein das indirekte Verf. der Best., der $[H^{+}]$ u. $[HCO_3^{-}]$ in Frage, aus denen die $[Ca^{+}]$ nach der Formel von RONA u. TAKAHASHI zu berechnen ist. Mittels der titrimetr. Methode von VAN SLYKE läßt sich eine Erhöhung des Alkalitätsgrades um ca. 10% im Oxalatplasma Tumorkranker feststellen. Diese Erhöhung wird sowohl von den anorgan. wie den organ. Bestandteilen des Blutes hervorgerufen, wofür auch die Ergebnisse, die mit der Methode von ROHONYI erzielt wurden, sprechen. Die Best. der $[H^{+}]$ im Plasma Tumorkranker liefert stets niedrigere Werte als die Norm, jedoch reicht die Methodik noch nicht zu einwandfreien Messungen aus, die erst nach Vervollkommnung der Best. der Alveolarspannung möglich sein werden. Immerhin lassen die Ergebnisse dieser Unters. auf eine Herabsetzung der $[Ca^{+}]$ um ca. 10% schließen. — Ein großer Prozentsatz der Harn- von Tumorträgern zeigt einen niedrigeren Säuregrad u. NH_3 -Ausscheidung unter der Norm, jedoch lassen sich daraus noch keine sicheren Schlüsse über den Alkaligehalt des Blutes herleiten. — Bei der äußerst genauen Einstellung der Körperzellen auf eine bestimmte $[Ca^{+}]$ dürfte die oben gefundene Herabsetzung derselben im Blut hinreichen, um auf die Dauer schädliche Folgen zu zeitigen.

II. *Tumor und Permeabilitätsprinzip*. Die großen Schwankungen des Verhältnisses von K- u. Ca-Gehalt in der Asche von Tumoren führten Vf. zur Unters. der Membranfunktionen. Unters. über die elektr. Leitfähigkeit von Gewebestücken zeigten nun, daß der große Widerstand nicht lediglich als Ohmscher Widerstand zu deuten ist, sondern daß daran auch in beträchtlichem Maße ein Polarisationswiderstand beteiligt ist, dessen Messung mit Hilfe einer in den Objektstromkreis eingeschalteten regulierbaren Selbstinduktion leicht möglich ist. Die zu diesem Zweck verwendete Apparatur ist photograph. u. schemat. im Original abgebildet u. beschrieben, worauf hier verwiesen sei. Als Versuchsobjekt diente Mäusehaut,

n. sowie solche, die im Begriff war, sich zu Tumoren zu entwickeln (die Tumoren wurden experimentell durch Gasteer-Bepinselung erzeugt), ferner n. Haut von Ratte u. Mensch, menschliche Muskulatur, Leber, Niere, Milz von Ratten u. Mäusen. Die Widerstandsmessungen der n. Gewebe ergaben, daß das Verhältnis von Polarisationswiderstand u. Ohmschem Widerstand = P/W nahezu konstant = 0,0197 (beide in abs. Maßsystem gemessen) ist. Nur bei den inneren Organen liegt dieser Wert etwas höher. Einen Temperaturfaktor hat diese Konstante nicht. Bei Tumoren nähert sich der gegenüber Ringerscher Lösung bestehende Polarisationswiderstand einem Minimum. Der Quotient P/W erniedrigt sich auf den 5. Teil des n. Wertes u. weniger u. erreicht in manchen Fällen nahezu den Wert 0. Auch der Ohmsche Widerstand ist herabgesetzt. Ersetzt man die Ringersche Lsg. durch ein isoton. NaCl oder KCl-Lsg., so beobachtet man bei n. Geweben keine Änderung der Konstanten P/W , dagegen sinkt sie beim Ersatz durch isoton. $CaCl_2$ -Lsg. um etwa 32% (auf 0,0102). Bei malignen Geweben u. in der Entw. begriffenen Tumoren steigert aber die Durchströmung mit $CaCl_2$ -Lsg. den Polarisationswiderstand bedeutend u. bringt ihn zuweilen bis auf das n. Niveau. Dieser Einfluß des $CaCl_2$ zeigt sich an entstehenden carcinomatösen Bildungen früher, als die Herabsetzung der Konstanten bei Verwendung von Ringerscher Lsg. Der hohe Polarisationswiderstand der n. Gewebe bei Durchströmung mit Na^+ oder K^+ läßt darauf schließen, daß diese Ionen leichter eindringen als die Anionen. Ca^{++} -Durchströmung hat nun eine festigende Wrkg. auf die Grenzkolloide der Zellen, die Dispersität nimmt ab u. erschwert den Kationen den Eintritt in die Zellen, was eine Abnahme der Polarisation zur Folge hat. Bei Tumorzellen ist das verschiedene Verb. den Ionenarten gegenüber verschwunden; sowohl Kationen wie Anionen dringen leicht ein, folglich müssen Widerstand u. Polarisation abnehmen. In diesem Falle stellt die Durchströmung mit Ca^{++} die n. Verhältnisse wieder her. Diese abnorme Ca^{++} -Rk. dürfte nach weiterer techn. Ausgestaltung prakt. Bedeutung zur Diagnose maligner Tumoren gewinnen.

III. Mikrochem. Unterss. Auch durch mikrochem. Rkk. suchte Vf. Kenntnis von der K- u. Ca-Verteilung in n. u. carcinomatösen Geweben zu erlangen. Zum Nachweis des K diente die Abscheidung als $K_2Co(NO_3)_6$, das mit NH_4SH in CoS übergeführt wird. Zum Nachweis des Ca wird folgende Reaktionsfolge angewendet: $Ca^{++} + SO_4^{--} = CaSO_4$; $CaSO_4 + Pb(CO_3CH_3)_2 = PbSO_4 + Ca(CO_3CH_3)_2$; $PbSO_4 + 2NH_4SH = PbS + (NH_4)_2SO_4$. Unter dem Vorbehalt, daß diese beiden Rkk. tatsächlich alles K bzw. Ca^{++} anzeigen, läßt sich über die Verteilung der beiden Ionen im n. Hautgewebe folgendes aussagen: Das K-Depot ist hauptsächlich an Epithelzellen, Haarbälgen, Drüsen u. Haaren lokalisiert, während sich in der Subcutis nur um die Gefäße herum geringe Ndd. von CoS finden. Das Ca^{++} ist dagegen hauptsächlich in der Subcutis konzentriert, während Epithel, Haarbälge usw. frei von Ca sind. Bei der Tumorb. findet nun mit fortschreitender Entw. eine immer weitergehende Entdifferenzierung statt, so daß beide Ionen in den ausgebildeten Geschwülsten gleichmäßig in Epithel u. Bindegewebe verteilt sind. Diese eigenartigen Ergebnisse stehen zum Teil im Einklang mit den Resultaten der früheren Abschnitte, jedoch finden sie keine vollständig lückenlose Erklärung. Jedenfalls dürften die Verhältnisse noch komplizierter liegen, als die Ergebnisse der beiden ersten Abschnitte voraussehen ließen. (Biochem. Ztschr. 133. 535—97. 1922. Amsterdam, Lab. Antoni von Leeuwenhoekhuis.)

OHLE.

M. Nicolle und E. Césari, Die Phagocytose. Studie über den gegenwärtigen Stand unseres Wissens über diesen Gegenstand. (Ann. Inst. Pasteur 36. 669—89. 1922.)

LEWIN.

L. Berczeller, Über die „Membran“ der roten Blutkörperchen. Erythrocyten, die mit Paraffinöl, Olivenöl oder Cedernöl verrieben worden waren, lassen sich

durch längeres Schütteln mit physiol. NaCl-Lsg. wieder in die wss. Schicht überführen, ohne daß Hämolyse erfolgt oder die durch dest. W. hervorgerufene beeinflußt wird. An der Grenzfläche beobachtet man jedoch das Auftreten eines feinen weißen Häutchens. Die Zellmembran wird also nicht vom Öl gel. oder zerstört, sondern nur zum Teil verdrängt. — Anders verhält sich die Ölsäure, die ein braunrotes Gerinsel hervorruft, das weder mit physiol. NaCl-Lsg. noch mit W. der Ölsäure entzogen werden kann. Auf das freie Hämoglobin wirkt die Ölsäure nicht. Ihr Angriffsort ist also die Zellmembran u. ihre Wrkg. daher auf Oberflächkräfte zurückzuführen, deren Betätigung auch in den ersten Verss. als Häutchenb. in Erscheinung tritt. Das abweichende Verh. der Ölsäure ist also nur ein gradueller, nicht prinzipieller Unterschied. — Mit Amylalkohol, Ä., Chlf. u. Bzl. beobachtet man die gleichen Erscheinungen wie bei den Ölen, doch sind die Häutchen in W. l. u. durch Sättigen mit Amylalkohol wieder fällbar.

Hefezellen, die analog mit Öl behandelt worden waren, haben ihr Gärvermögen, gemessen an der CO₂-Entw., fast vollständig eingebüßt. — Die verschiedensten Adsorbentien, wie Tierkohle, Seesand, l. Stärke, Arrowrootstärke, Albumin aus Ei, Fe- u. Pb-Pulver, Asbestfasern, Talkum, wirken in trockenem Zustand auf Blutkörperchen hämolyt. Benetzt man sie vorher mit physiol. NaCl-Lsg., so sind sie weniger oder gar nicht mehr wirksam. Auch hier handelt es sich um Adsorption der Zellmembran, die im benetzten Zustand des Adsorbens natürlich geringer sein muß als im trocknen. — Eine Suspension von Kohle in Öl gibt im Gegensatz zu den Blutkörperchensuspensionen beim Ausschütteln mit W. nicht leicht die Kohle an das W. ab, sondern erst nach stundenlangem Schütteln. Wird die Kohle aber vorher mit W. benetzt, so ist sie wie die Erythrocyten leicht ausschüttelbar. — Trotz der Öl (Petroleum)-Hülle adsorbieren Kohle, Talkum u. Eiweiß beim Schütteln mit wss. Methylenblausg. den Farbstoff. Daraus folgert Vf., daß bei der Einw. von Öl auf Hefezellen, bei denen infolge ihres Gehaltes an W. der Ölüberzug lange nicht so vollkommen ist wie bei obigen Adsorbentien, noch andere Ursachen mitwirken als lediglich die B. einer Ölhülle. (Biochem. Ztschr. 133. 509 bis 517. 1922. Wien, Physiol. Inst. d. Univ.)

OHLE.

Yoshio Yasaki, *Die Wirkung von Salvarsan auf Serum*. Der bei Mischen von Salvarsan mit Serum entstehende Nd. bildet sich nur mit der Albuminfraktion, nicht mit den Globulinen u. nicht mit Serum, das durch Erwärmen auf 56° (1/2 Stde.) inaktiviert ist. Erwärmen beseitigt den Nd. wieder. Die antigenen Eigenschaften des Serums werden durch die Behandlung mit Salvarsan (Neosalvarsan) nicht geändert. (Biochem. Ztschr. 137. 450–55. Freiburg i. Br., Hyg. Inst. der Univ.)

St. Rusznyák und L. Csáki, *Beziehungen zwischen dem Zuckergehalt des Plasmas und des Liquors*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 113. 52; C. 1921. I. 587.) Wie l. c. mitgeteilt, ist ein Teil des im Serum vorhandenen Zuckers nicht durch Ultrafiltration von den Plasmabestandteilen abzutrennen. Zur Unters. der Frage, ob der Liquor cerebrospinalis als Ultrafiltrat des Blutplasmas aufzufassen ist, haben Vf. vergleichende Bestst. des Zuckergehaltes in Blutplasma u. Liquor ausgeführt. Bei nicht diabet. Personen ist der Zuckergehalt der Cerebrospinalfl. immer niedriger als der des Plasmas u. beträgt durchschnittlich ca. 0,05%. Bei Diabetikern liegen die Liquorwerte im allgemeinen gleichfalls niedriger, doch kann auch der umgekehrte Fall eintreten, wenn plötzliche Veränderungen des Plasmazuckers stattfinden, denen der Liquor nicht so schnell folgen kann. Aus der Feststellung, daß die Differenz zwischen Blut- u. Liquorzucker großen Schwankungen unterworfen ist, schließen Vf., daß der Liquor kein einfaches Ultrafiltrat des Blutplasmas sein kann. (Biochem. Ztschr. 133. 355–57. 1922. Budapest. III. Medizin. Klinik.)

OHLE.

Stephan Rusznyák, *Physikalisch-chemische Untersuchungen an Körperflüssigkeiten*. V. *Bemerkungen zur Frage des Zustandes von Chlor und Zucker im Serum*.

(IV. vgl. Biochem. Ztschr. 121. 125; C. 1921. III. 1045.) Vf. holt einige Literaturangaben über diesen Gegenstand nach. Experimentell Neues wird nicht gebracht. (Biochem. Ztschr. 133. 358. 1922. Budapest, III. Medizin. Klinik.) OHLE.

Stefan Rusznyák, *Physikalisch-chemische Untersuchungen an Körperflüssigkeiten*. VI. *Die reduzierte Viscosität des Serums*. (V. vgl. vorst. Ref.) Unter reduzierter Viscosität versteht Vf. die Viscosität eines Serums, das durch Ultrafiltration bis auf einen Eiweißgehalt von 10% eingedickt worden ist. Die Messungen wurden mit dem HIRSCH-BECKSchen Viscosimeter ausgeführt. Sie ergaben, daß in n. Fällen die reduzierte Viscosität stets nahezu den gleichen Wert besitzt (ca. 2,35). Bei ödematösen, hydräm. Nierenkranken war eine oft bedeutende Erhöhung dieser Größe zu konstatieren. Um die Ursache dieser Abweichung aufzuklären, wurden Verss. am Hund ausgeführt, und zwar nach doppelseitiger Nephrektomie, nach Injektion von 100 ccm 0,9%ig. NaCl-Lsg., u. nach intravenöser Injektion von HCl. Nur nach Einverleibung von 100 ccm 0,2-n. HCl wurde eine Abweichung der reduzierten Viscosität des Serums von der Norm beobachtet. Die oben erwähnte Erhöhung der reduzierten Viscosität bei Nierenkranken beruht daher wahrscheinlich auf einer Verschiebung des Verhältnisses der Globulin- u. Albuminfraktion des Plasmas. (Biochem. Ztschr. 133. 359—64. 1922. Budapest, III. Medizin. Klin.) OHLE.

L. Garrelon und D. Santenose, *Über die Beziehungen zwischen der Giftresistenz des Organismus und der schnellen Veränderung im okulo-kardialen Reflex* (Beitrag zur Antianaphylaxie). (Vgl. GARRELON, SANTENOISE u. THUILLANT, C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1240; C. 1923. I. 1461.) Bei einem Tier mit bestehendem okulo-kardialen Reflex wird durch Injektion von Pepton der neurovegetative Tonus geändert, was durch Verschwinden, zuweilen Umkehr des Reflexes zum Ausdruck kommt. Ebenso verhalten sich die Zn- u. K-Cyanide. Je toxischer eine Substanz ist, um so höher ist die zur Inversion des Tonus nötige Dosis, um so langsamer erfolgt die Veränderung des Tonus. Die Resistenz des Organismus gegenüber dem toxischen Effekt scheint um so größer zu sein, je empfindlicher das neuro-vegetative System ist. Die Antianaphylaxie erklärt sich aus der Inversion des Tonus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 861—64.) LEWIN.

H. Steudel und J. Ellinghaus, *Die Purinbasen im Harn bei purinärmer Kost*. (Ein Beitrag zur Frage nach der Entstehung und Behandlung der Gicht.) Bei der Aufteilung der Purinbasenfraktion des Harnes purinarm ernährter Patienten wurden nur Heteroxanthin, Paraxanthin u. 1-Methylxanthin aufgefunden, sämtliche Umwandlungsprodd. des mit dem Kaffee verabreichten Coffeins; dagegen fehlten die im Körper vorkommenden Nucleinbasen vollständig. Die sog. Purinbasenfraktion des Harnes ist danach völlig exogener Herkunft u. steht in keiner Beziehung zu der Harnsäure des Harns. — Im Anschluß an diese Unters. entwickelt Steudel eine Theorie, nach welcher die Gicht hauptsächlich dadurch zu stande kommt, daß infolge einer abnormen Darmflora die durch die Nahrung oder die Verdauungssekrete in den Darm gelangenden Nucleinbasen nicht vollständig zerstört werden, welche dann nach der Resorption zur B. von abnormen Mengen von Harnsäure Veranlassung geben. Eine zweckmäßige Therapie der Gicht sollte demnach versuchen, durch Regulation der Darmtätigkeit die Aufnahme der Purinbasen möglichst hintanzuhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 127. 291—98. Berlin.) GUGGENHEIM.

David P. Barr, *Studien über die Physiologie der Muskelübung*. IV. *Blutreaktion und Atmung*. Vielfache Hinweise in der Literatur u. die Beobachtungen des Vfs. über die Rk. des Arterienblutes u. die Atmungsverhältnisse nach anstrengender Muskelarbeit sprechen gegen die Ansicht, daß die Blutrk. der bestimmende Faktor bei Regelung der Atmung sei. (Journ. Biol. Chem. 56. 171—82. New York, CORNELL Univ. Med. Coll.) SPIEGEL.

Er. Schiff und R. Kochmann, *Zur Pathogenese der Ernährungsstörungen*

beim Säugling. I. Mitteilung. *Chemische Leistungen der Colibakterien*. 1. Spaltung von Fetten oder Abbau höherer Fettsäuren zu niedrigeren konnte in Colikulturen nicht nachgewiesen werden. Die genannten Stoffe begünstigen das Wachstum u. die Eiweißspaltung außer Peptonabbau, nicht die Gärung. — 2. Wie Traubenzucker wird auch Glycerin unter B. von Gas, größtenteils H_2 , vergoren. Säuregrad des Nährbodens ist dabei nicht maßgeblich. — 3. Bei Eiweißabbau entstehen Amine u. bei Ggw. von Pepton, das auch die B. der Amine begünstigt, Indol. Der Abbau erfolgt intensiver bei alkal. Anfangsrk. ($pH = 9,2-9,8$) des Nährbodens, in zuckerreicher Nährfl. unter aeroben Bedingungen, in Ggw. von Adsorbentien (vgl. auch 1). — Es wird daraus geschlossen, daß Gärung u. Eiweißspaltung nebeneinanderlaufende, quantitativ verschiedene Prozesse sind. In klin. Beziehung wird vermutet, daß n. im Darm durch bakterielle Tätigkeit Amine entstehen u. ohne Folgen resorbiert werden, Vergiftungserscheinungen dadurch erst bei mangelnder Entgiftung durch den stoffwechselgestörten Organismus hervorgerufen werden. Verss. zeigten, daß *Cholin* u. *Histamin* in Blut u. Blutserum nicht zerstört, sondern in Wirksamkeit auf den Meerschweinchendünndarm gesteigert werden. (Jahrb. f. Kinderheilk. 99. 181—208. 1922. Berlin, Univ.-Kinderklin.; Ber. ges. Physiol. 17. 90. Ref. REINHEIMER.) SPIEGEL.

L. Tscherkes, *Die Bedeutung der Vitamine im Haushalte des tierischen Körpers*. I. Mitteilung. *Die Rolle der Proteine und Kohlehydrate bei Vitaminmangel*. Bei kohlehydratreicher vitaminfreier Ernährung erkrankten Tauben rascher als bei entsprechender Ernährung mit weniger Kohlehydraten, aber auch wenn die Tauben ausschließlich mit Fett ohne Vitamine ernährt werden, treten die Erscheinungen der Avitaminose u. der Tod der Tiere später ein, als wenn sie Eiweißzulagen bekommen. Die Erscheinungen steigern sich mit der Höhe des Eiweißgehaltes. Aus diesen Verss. wird der Schluß gezogen, daß der intermediäre Stoffwechsel von Eiweiß u. Kohlehydraten in Abwesenheit der Vitamine einen aberativen Charakter annimmt, so daß die Nahrung selbst für den Organismus zum Gift wird. (Biochem. Ztschr. 133. 75—84. Odessa. [1922].) ARON.

L. Tscherkes, *Die Bedeutung der Vitamine im Haushalt des tierischen Körpers*. II. Mitteilung. *Der Verlauf der experimentellen Avitaminose bei dem unvollständigen Hungern*. (I. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Zwei Tauben, die etwa die Hälfte der für sie notwendigen Kalorienzahl ausschließlich in Form von erhitztem Sonnenblumenöl erhielten, lebten erheblich länger als 2 Vergleichstiere, die die gleiche Kalorienzahl in Form erhitzter Gerste bekamen, u. fast so lange als ein Tier, das unerhitzte Gerste bekam. Aus den Verss. wird geschlossen, daß bei Abwesenheit von Vitaminen der durch ungenügende Kalorienzufuhr verursachte Hunger milder verläuft, wenn er von Kohlehydrat- u. Eiweißmangel begleitet wird, u. daß die Kohlehydrate u. Proteine die Entw. der Avitaminose im unvollständigen Hungerzustand ebenso beschleunigen wie bei reichlicher Ernährung. (Biochem. Ztschr. 137. 121 bis 124. Odessa.) ARON.

Ryuzi Tazawa, *Weitere Untersuchungen zur Erforschung der sogenannten Avitaminose*. Bei Tauben, die mit weißem Reis ernährt wurden, haben Injektionen von Pituglandol gegen die motor. Reizerscheinungen verschiedentlich günstig, manchmal sogar ausgezeichnet gewirkt, ohne daß es aber möglich war, die Tiere am Leben zu erhalten. Im Vergleich zum Reiskleieextrakt wirkt Pituglandol aber unsicher u. langsam. — Andere pharmakol. wirksame Stoffe wie $MgSO_4$, K-Acetat, Digitalis, Suprarenin, Thyreoglandol u. Thymusextrakt waren ohne jeden Einfluß; Coffein wirkte ein einziges Mal anscheinend günstig. — Mit dem Flammenkardiographen aufgenommene Kurven zeigten keine Unterschiede in der Herztätigkeit mit poliertem Reis [gefütterter oder einfach hungernder Kaninchen u. Hühner.

Pituglandolinjektionen verändern die Kurven sofort. (Biochem. Ztschr. 137. 105 bis 116. Bern.) ARON.

Benjamin Harrow und Frances Krasnow, Fütterungsversuche an Ratten mit Pflanzen in verschiedenen Entwicklungsstadien. I. Versuche mit Mais. Zu einer vitaminfreien Grundkost erhielten Ratten gekeimten u. ungekeimten Mais. Getrocknet wirkt der gekeimte u. ungekeimte Mais etwa gleich, frischer Mais wird dagegen von den Tieren nicht vertragen u. führt nach einiger Zeit zum Tode. Die Verss. sprechen nicht dafür, daß während des Keimungsprozesses *Vitamin A* oder *B (D?)* gebildet wird. (Journ. Metabol. Res. 2. 401—15. New York. [1922].) ARON.

Ishido, Über den kompensatorischen Einfluß des ultravioletten Lichtes auf die avitaminösen Störungen am Knochenmark. Ausführlichere Beschreibung der früher (Klin. Wchschr. 2. 353; C. 1923. I. 1096) beschriebenen Verss. (Biochem. Ztschr. 137. 184—92. Berlin.) ARON.

Bezssonow, Einfluß eines antiskorbutischen Präparats auf Meerschweinchen. Aus frischem Kohl wurde ein Extrakt gewonnen, das einen N-Gehalt von 2,65% u. 33% eines reduzierenden Zuckers enthält. Der Gesamtzuckergehalt betrug 52 bis 65%, der Aschengehalt 7,5%. Das pulverförmige Prod., das Vf. *Substanz C* nennt, ist frei von Fettsäuren u. Proteinen, u. gibt die für antiskorbutische Extrakte u. für p- u. o-Diphenol charakterist. intensiv blaue Rk. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 92; C. 1921. I. 503.) Lebertran verstärkt die schädliche Wrkg. einer avitaminösen Ernährung, denn es enthält vom *Vitamin A* nur eine Komponente. Durch die *Substanz C* wird dieser schädliche Effekt aufgehoben, u. zwar genügt schon $\frac{1}{10}$ g C-Substanz, um den schädlichen Einfluß des Lebertrans bei einem Tier von 600 g Gewicht aufzuheben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 846—48. 1922.) LEWIN.

Georges Mouriquand und Paul Michel, Über die experimentellen Bedingungen für die Wirkung von Lebertran. Die osteodystrophische Wirkung dieses Öles bei avitaminöser Diät. (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 1404; C. 1923. I. 785; vgl. auch BEZSSONOW, vorst. Ref.) Die früheren Beobachtungen werden bestätigt, wonach Meerschweinchen bei insuffizienter Diät unter Zulage von Lebertran schwere Veränderungen in den Knochen zeigen. Auf den J-Gehalt des Lebertrans ist diese Wrkg. nicht zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 338—40.) LEWIN.

Harold L. Higgins, Über die Geschwindigkeit, mit der Alkohol und einige Zucker zur Ernährung dienen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 9. 441; C. 1919. III. 926.) Nüchternverss. unter Best. des respiratorischen Quotienten ergaben, daß die Verbrennung von A. schon 5—11 Minuten nach der Aufnahme beginnt. Rohrucker, Lactose u. Lävulose werden noch schneller verbrannt, die Verbrennung von Glucose u. Maltose aber beginnt erst 20—30 Minuten nach der Aufnahme. (Amer. Journ. Physiol. 41. 258—65. 1922. Boston, Mass.) LEWIN.

Alfred Leimdörfer, Über den Einfluß der parenteralen Eiweißzufuhr auf den Gasstoffwechsel. Nach parenteraler Zufuhr von Milch, Caseosan oder Aolan beobachtet man eine Erhöhung des Gasstoffwechsels aber nur dann, wenn die Injektion eine Temperaturerhöhung im Gefolge hatte. Sonst blieb jeder Einfluß auf den Gasstoffwechsel aus. Die Vermehrung des O_2 -Verbrauchs betrug ca. 7%, der CO_2 -Produktion 4%. (Biochem. Ztschr. 133. 409—16. 1922. Wien, Physiol. Inst. der Univ.) OHLE.

S. J. Thannhauser und Hans Schaber, Kann der tierische Organismus Cholesterin synthetisieren? Im Anschluß an frühere Bilanzverss. (vgl. TANNHAUSER, Dtsch. Arch. f. klin. Med. 141. 290; C. 1923. I. 1403) wurde durch Cholesterinbest. im bebrüteten u. unbebrüteten Hühnerrei festgestellt, daß im Organismus des wachsenden Hühnchens eine Cholesterinneubildung stattfindet, welche auf eine Synthese zurückgeführt werden muß. Die Menge des Gesamtcholesterins im bebrüteten Ei

ist etwa 10% größer als diejenige des unbrüteten. Die Zunahme erstreckt sich auf das Estercholesterin, das um 128% höher ist, als beim unbrüteten Ei; das freie Cholesterin zeigt dagegen eine Abnahme von 26%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 127. 278—80. München.)

GUGGENHEIM.

F. Bauer, *Zur Biologie der Thiosulfate*. Allgemeines über B. u. Verh. der Thiosulfate im Organismus. Sie werden als Antikörper der Polysulfide aufgefaßt, aus denen sie entstehen. (Schweiz. med. Wchschr. 52. 1076—77. 1922; Ber. ges. Physiol. 17. 44. Ref. THOMAS.)

SPIEGEL.

France Gueylard, *Über die Rolle der Milz bei der Anpassung an Veränderungen im Salzgehalt des Milieus*. Beim Stichling nimmt die Milz mit wachsendem NaCl-Gehalt des W. ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 917—19. 26/3.*)

LE.

Ichiro Yamakawa, *Über die Zuckerbildung aus Milchsäure im Tierkörper*. Vf. bringt neue Beweise für diese B. (Mitt. a. d. med. Fak. d. kais. Univ. Tokyo 28. 487—513. 1922; Ber. ges. Physiol. 17. 44. Ref. SCHMITZ.)

SPIEGEL.

S. Dezani, *Über die angeblichen biologischen Funktionen der Rhodanwasserstoffsäure im Tierkörper*. Gegenüber CAVAZZANI (Arch. di fisiol. 18. 93; C. 1921. III. 1364), in dessen Verss. die HCl-Konz. wesentlich niedriger als im Magen war, hält Vf. fest, daß eine hemmende Wrkg. von HCNS auf die pept. Verdauung des Fibrins erst in Konz. von $>0,1\%$ besteht, die im Magen auch nicht annähernd erreicht wird. (Arch. di fisiol. 20. 271—92. 1922. Turin, Univ.; Ber. ges. Physiol. 17. 50. Ref. SCHMITZ.)

SPIEGEL.

Jean Oliver und S. Sabro Yamada, *Die Wirkung der Verabreichung von Salvarsan in Verbindung mit verschiedenen Kolloiden auf dessen Giftigkeit*. Sowohl die physikal.-chem. Schädigung (Agglutination der roten Blutkörperchen) als die degenerativen Vorgänge in Niere u. Leber lassen sich verringern, wenn man Salvarsan gemeinsam mit Kolloiden (Gummilsg. oder Serum, besser Gelatinslg.) injiziert. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 304—5. 1922. San Francisco, LELAND STANFORD JUNIOR Univ.; Ber. ges. Physiol. 17. 100. Ref. HANDOVSKY.)

SPIEGEL.

J. Abelin, *Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Wirkung der proteinogenen Amine*. VI. Mitteilung. *Vegetatives Nervensystem und spezifisch-dynamische Wirkung*. (V. vgl. Biochem. Ztschr. 129. 1; C. 1922. III. 74.) Nach wiederholter Darreichung von Stoffen, welche die Erregbarkeit des vegetativen Nervensystems erhöhen, wird nicht nur der Ruhe- u. Erhaltungsumsatz, sondern auch in noch erheblicherem Maße die spezif.-dynam. Wrkg. des Fleisches gesteigert. Wie *Schilddrüse*, *Tyramin* u. *Phenyläthylamin*, aber etwas schwächer wirkt auch *Adrenalin*. Einige Zeit nach Aussetzen ihrer Darreichung kehrt, wie der Gesamtstoffwechsel, auch die spezif.-dynam. Wrkg. auf den n. Wert zurück. Die genannten Stoffe machen die Tiere auch gegen Erhöhung der Außentemp. bedeutend empfindlicher. (Biochem. Ztschr. 137. 273—99. Bern, Physiol. Inst. der Univ.)

SPIEGEL.

J. B. Collip, *Wirkung von Pflanzenextrakten auf Blutzucker*. Ausgehend von der früher ausgesprochenen Ansicht, daß bei Auftreten von Glykogen in der Natur sich stets auch insulinartige Substanz finden dürfte, untersuchte Vf. mit positivem Erfolge Gewebe der Venusmuschel u. Hefe. Er vermutete dann solche auch in höheren Pflanzen u. fand Auszüge verschiedener solcher sowohl bei n. Kaninchen, als bei pankreaslosen Hunden wirksam. Das neue Pflanzenhormon wurde als „Glucokinin“ bezeichnet. (Nature 111. 571. Univ. of Alberta, Biochem. Lab.)

SP.

Hans Rauch und L. Michaelis, *Über die nach Inhalation von Bleistaub auftretende Veränderung des Blutbildes*. Nach Einatmung von 60 mg Pb in Form von $PbCO_2$ pro Tag u. kg zeigten Kaninchen bereits am 4. bzw. 5. Versuchstage als erstes Symptom einer beginnenden *Bleivergiftung* getüpfelte rote Blutkörperchen im Blutbild. (Arch. f. Hyg. 91. 293—300. Königsberg.)

BORINSKI.