

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Siegfried Garten, *Max Siegfried* †, 1864—22/2. 1920. *Nachruf*, enthaltend Lebensbeschreibung u. Würdigung der Arbeiten des Verstorbenen, namentlich auf dem Gebiet der physiolog. Chemie. (Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 74. 145—56 [1922].) L. WOLF.

Louis Gershenfeld, *Louis Pasteur*. Anlässlich der 100. Wiederkehr des Geburtstages (27/12. 1822) von L. PASTEUR wird dessen Lebensgang u. Tätigkeit geschildert. (Amer. Journ. Pharm. 94. 766—82. 1922. Philadelphia College of Pharm. and Science.) DIETZE.

William D. Harkins, *Isotope. Eine neue Beziehung zwischen dem periodischen System und den Atomgeschlechtern*. Vf. geht von seinen früher mitgeteilten Vorstellungen aus (vgl. HARKINS u. WILSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1383; C. 1915. II. 643. HARKINS, Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 856; C. 1918. I. 59) u. stellt das *period. System der Atomgeschlechter* als doppeltes Netzwerk von Linien dar derart, daß in beiden Richtungen die dicken u. dünnen Linien abwechseln. Die Abszissen sind die Atomnummern, die Ordinaten die Isotopennummern. Die meisten Atomarten liegen auf den Schnittpunkten der dicken Linien, d. h. die beiden Variablen sind geradzahlig. Weniger häufig finden sich Atomarten auf den Schnittpunkten der dünnen Linien, die zwei ungeraden Variablen entsprechen. Auf Schnittpunkten einer Variablen mit gerader Atomnummer u. einer solchen mit ungerader Isotopennummer werden seltener Vertreter angetroffen. Sie sind besonders bei den niedrigen Atomnummern meist zwischen zwei Atomarten mit zwei ungeraden Variablen zu finden. In der Nähe der Atomnummer 50 verliert sich diese Regelmäßigkeit. Die Typen mit gerader Atomnummer u. ungerader Isotopennummer werden dann angetroffen, wenn im Element nächst höherer oder nächst niedriger Atomnummer eine Atomart von gleicher Isotopennummer vorhanden ist. Für Atomnummern > 28 sind in einer Horizontalen 4—7 übereinanderliegende Felder besetzt. Bei geraden Isotopennummern beträgt im allgemeinen die Differenz zwischen zwei aufeinander folgenden Atomarten ein α -Teilchen, für ungerade Isotopennummern beträgt die Differenz meistens $\frac{1}{2}$ α -Teilchen. Aus der Netzfigur läßt sich die Existenz einer beträchtlichen Zahl von bisher nicht entdeckten Isotopen vorhersagen. Wie die Periodizität der 2 in dem Netzwerk ausgedrückt ist, zeigt sich auch eine Periodizität der 4. Bei den 19 Elementen gerader Atomnummer, deren meiste Isotope bekannt sind, sind Atom-Gew. u. Isotopennummer durch 4 teilbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1426—33. Chicago, Kent. Chem. Labor.) LINDNER.

L. Berényi, *Neuere Adsorptionsberechnungen* (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 35. 237; C. 1922. IV. 100). Vf. unternimmt es, ähnlich wie bereits früher (Ztschr. f. physik. Ch. 94. 628; C. 1920. III. 294), die Polanyische Theorie der Adsorption an neuem Material zu prüfen. Er verwertet die Arbeiten von MC GAVACK jr. u. PATRICK (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 946; C. 1920. III. 786) über Adsorption von SO_2 am SiO_2 -Gel, von DAVIDHEISER u. PATRICK (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1; C. 1923. I. 5) über NH_3 -Adsorption an SiO_2 -Gele, sowie von BERL u. ANDRESS (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 377; C. 1921. IV. 768) über Adsorption einer Reihe von Dämpfen an aktiver Kohle. Die Patrickschen Messungen sind wegen des großen Meßbereiches auch unterhalb der krit. Temp. für eine Prüfung der

Polanyischen Theorie besonders wertvoll. Vf. rechnet die Adsorptionsmessungen durch u. stellt die charakterist. $\varepsilon = f(\varphi)$ Kurven — Potential ε pro Mol. des Adsorbierten als Funktion des Vol. φ der adsorbierten Schicht — sowie die *Adsorptionsisothermen* auf. Die Aussagen der Theorie für die Adsorption von Dämpfen bestätigen sich durchweg gut. Auch zeigt sich, daß die vom Vf. früher festgestellten Abweichungen von der Polanyischen Theorie auf Grund älterer Patrickscher Messungen (vgl. Diss. Göttingen 1914) hinfällig werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 105. 55—72.)

LINDNER.

H. Freundlich, C. Schuster und H. Zocher, *Über die Strömungsdoppelbrechung von Farbstofflösungen*. ZOCHER (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 98. 293; C. 1922. I. 438) hat festgestellt, daß Sole von *Benzopurpurin* je nach den Versuchsbedingungen Doppelbrechung oder keine aufweisen können. Vff. prüfen den Zusammenhang zwischen dem Auftreten der *Doppelbrechung* u. dem *Elektrolytgehalt* der Lsgg. am *Baumwollrot 4BX (Benzopurpurin)* der Bad. Anilin- u. Sodafabrik. Das Präparat wird nach der von ZOCHER angegebenen Wirbelmethode gereinigt. Benzopurpurinsole höherer Konz. zeigen auch ohne Elektrolytzusatz durchweg Strömungsdoppelbrechung, die beim Erhitzen der Sole verschwindet, um beim Erkalten wiederzukehren. Bei abnehmender Konz. an Farbstoff dauert die Wiederkehr länger (3,7^o/₁₀₀ 12 Stdn.; 0,95^o/₁₀₀ 4 Tage), bei Konz. $> 0,35\%$ bleibt sie aus. Nicht doppelbrechende Lsgg. mit 0,25^o/₁₀₀ Farbstoff werden mit Lsgg. der *Chloride des Li, Na, K, Rb und NH₄* behandelt. Es treten Schwellenwerte für das Erscheinen der Doppelbrechung auf, die bei 10—20 Millimol. Chlorid liegen, bei 40 Millimol. liegt das Optimum, während die Erscheinung bei 60—80 Millimol. zurückgeht, nochmal etwas ansteigt, um schließlich durch Koagulation ganz verdeckt zu werden. (100—110 Millimol.). Bei geringeren Farbstoffkonz. (0,125^o/₁₀₀) sind die Elektrolytkonz., Schwellenwert u. Trübungswert höher u. die Zone geringerer Wirksamkeit ist breiter (60—160 Millimol.). Für das Auftreten der Erscheinung machen Vff. die B. nicht kugeligere Verbände der ursprünglichen Micellen (*geordnete Koagulation*) verantwortlich. Bei 40 Millimol. verlaufen geordnete u. ungeordnete (d. h. gewöhnliche) Koagulation ohne Störung nebeneinander, während bei höheren Elektrolytkonz. die ungeordnete Koagulation stark begünstigt wird (Trübung oder bei sehr verd. Lsgg. Zunahme des Tyndallgels). Bei *Salzen der zweiwertigen Kationen Mg, Sr, Ba und Cd* sind die Erscheinungen ähnlich, nur sind die notwendigen Konz. in Millimol. viel geringer. Schwellenwert 0,03, Optimum 0,2, Zone vermindelter Wirksamkeit 0,3—0,7, erneutes Ansteigen 0,7—0,9 u. Trübung 1,0 Millimol. Bei *höherwertigen Kationen*, sowie bei den stark flockend wirkenden Kationen des *Anilinchlorhydrats* u. *Strychninnitrats* werden die Verhältnisse un deutlich, da Schwellenwert u. Trübung zu dicht beieinander liegen oder Farbumschlag eintritt. Ähnlich wirkt *HCl*, während sich *NaOH* wie *NaCl* verhält. Die *Anionen* der Elektrolyten haben keinen wesentlichen Einfluß.

Gelatine u. *Albumin* verhindern in ihrer Eigenschaft als Schutzkolloide das Auftreten der Doppelbrechung. Es ist bei Gelatine eine Mindestkonz. erforderlich, unterhalb deren die Gelatine das Farbstoffsol sensibilisiert, so daß Trübung eintritt, ehe die nötige *NaCl*-Konz. erreicht ist (vgl. FREUNDLICH u. LOENING, Kolloidchem. Beihefte 16. 1; C. 1923. I. 24). Zusatz *dehydratisierender* Stoffe wie *A.* u. *Aceton* erhöht den Schwellenwert u. erniedrigt den Trübungswert.

Werden elektrolythaltige Benzopurpurinsole erhitzt, so verschwindet die Doppelbrechung, unterhalb eines bestimmten *Übergangspunktes* bleibt sie jedoch auch bei mehrstündigem Erhitzen erhalten. Der *Übergangspunkt* steigt mit der Farbstoffkonz. bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen, er steigt ferner mit der Elektrolytkonz. sowie mit der Dauer der Zeit, die seit dem Zusatz des Elektrolyten verlossen ist. Für *Li'* u. *Na'* liegt er niedrig, für *K'* u. *NH₄'* höher. Bestimmte Vorbehand-

lung wie Schütteln mit Glasperlen erniedrigt den Übergangspunkt. Vf. fassen das Verschwinden der Doppelbrechung am Übergangspunkt als eine *Peptisation durch Steigerung der Temp.* auf.

Im Kardioidultramikroskop lassen konz. Benzopurpurinsole *längliche Teilchen* u. ein starkes Funkeln erkennen. In verd. Solen ist ein Unterschied der doppelbrechenden gegenüber den nicht doppelbrechenden nicht festzustellen. Nur nimmt der Tyndallkegel mit steigender Elektrolytkonz. zu. Vf. nehmen in doppelbrechenden Solen daher *amikronische* Teilchen an, die durch geordnete Koagulation aus amikron. Primärteilchen entstanden sind u. amikron. Abstände voneinander haben (vgl. WEIGERT u. POHLE, Kolloid-Ztschr. 28. 158; C. 1921. III. 202). Von anderen Baumwollfarbstoffen zeigt nur das *Baumwollgelb GX* der Bad. Anilin- u. Sodafabrik Strömungsdoppelbrechung ähnlicher Art. Ein Zusammenhang zwischen der Konst. der Farbstoffe u. der Fähigkeit, doppelbrechende Sole zu geben, wurde nicht gefunden. (Ztschr. f. physik. Ch. 105. 119—44. Berlin-Dahlem.) LINDNER.

Li Shou Houa, *Die selektive Permeabilität polarisierter Membranen.* Vf. hat sich die Aufklärung der Entstehung verhältnismäßig hoher Säurekonz. in den Zellen von Organismen zur Aufgabe gestellt, z. B. die Entstehung der ca. $\frac{1}{2}$ -n. HCl im Magen. An die Unterss. von P. GIBARD (Journ. de Chim. physique 17. 383; C. 1920. I. 807) anknüpfend, die eine Beeinflussung des Diffusionspotentials verschieden konzentrierter saurer oder alkal. Lsgg. beim Einführen einer tier. Membran zwischen die Fll. ergaben, stellte Vf. die folgenden Verss. an. Lsgg. von $BaCl_2$, $MgCl_2$, oder NH_4Cl wurden mit starken Säuren versetzt u., durch eine tier. Membran von reinem W. getrennt, der Diffusion überlassen. Durch Adsorption wird die Membran zum Träger elektr. Doppelschichten, was ihr die Eigenschaften eines selektiven Filters für die Ionen verleiht, in dem Sinne, daß die Diffusion der Salzkationen gehemmt u. die des H^+ zur Herstellung der Elektroneutralität begünstigt wird. Bei Ggw. einer schwach dissoziierten Säure (Ameisensäure) an Stelle der Mineralsäure bewirkt die Membran eine stärkere Abdissoziation von H^+ u. mithin das Auftreten der stark dissoz. Mineralsäure auf der Gegenseite. (Ann. de Physique [9] 17. 475—503. 1922.) KYROPOULOS.

G. von Hevesy, *Über die Unterscheidung zwischen elektrolytischer und metallischer Stromleitung in festen und geschmolzenen Verbindungen.* Vf. will aus Leitfähigkeitsdaten auf den Charakter des Gitteraufbaues schließen, wie weit Ionen u. wie weit Molekülgitter vorliegen. Erst muß jedoch das Vorliegen rein elektrolyt. Leitung eindeutig erbracht werden. Vf. erörtert die Möglichkeit elektrolyt. u. metall. Leitfähigkeit in leitenden Verb. Er stellt weiterhin fest, daß eine *obere Grenze der Leitfähigkeit für elektrolyt. Leiter* existiert, die etwa 5 Ohm^{-1} (für AgCl mit denkbar größtem dissoziierten Anteil) beträgt. Das metall. leitende Cu_2S hat am F. eine Leitfähigkeit von $1,3 \cdot 10^3 \text{ Ohm}^{-1}$. *Schwermetallsulfide* (Cu_2S , Ag_2S) sind vorwiegend metall. leitend. Nur bei abnorm schlecht leitenden Prodd. liegen die Bedingungen für Transport von Materie günstiger, so daß bisweilen geringe elektrolyt. Leitfähigkeit (Abscheidung von der Cu bezw. Ag) nachgewiesen wurde. Die metall. Leitung hängt hier mit der geringen Elektronenaffinität des S zusammen, so daß der Stromtransport eher durch die leicht abspaltbaren Elektronen als durch materielle Träger erfolgt. Es läßt sich ein *annähernder Parallelismus zwischen der Leitfähigkeit der Sulfide u. der Stärke des photoelektr. Stromes*, den sie bei Belichtung liefern, nachweisen. Die Sulfide sind auch durch starke Absorption im sichtbaren Gebiet u. durch geringe Bildungswärmen ausgezeichnet. Noch stärker metall. sind *Selenide* u. *Telluride*, während bei Oxyden das Verhältnis der metall. Leitfähigkeit zur elektrolyt. wesentlich kleiner ist (größere Elektronenaffinität des O, größere Bildungswärme der Oxyde). CuO u. CdO leiten noch vorwiegend metall., PbO leitet schon mehr elektrolyt. (Polarisation beim Stromdurchgang).

Beim Nernststift, beim Auerstift u. ThO_2 , nimmt die elektrolyt. Leitfähigkeit mit der Temp. zu.

Als vorwiegend elektrolyt. leitend erweisen sich BaCl_2 , *Ag-Halogenide*, AgNO_3 , *Pb-Halogenide*. Durch Mischung derartiger Verb. z. B. mit AgI kann *Ionenplatzwechsel* (Selbstdiffusion) bewirkt werden. Die *Selbstdiffusionsgeschwindigkeit* kann experimentell bestimmt u. daraus die *Ionenbeweglichkeit* berechnet werden. Vf. weist so elektrolyt. Leitfähigkeit im PbCl_2 durch Mischung mit radioaktivem PbCl_2 nach. Auch im PbO u. PbS werden mittels der radioaktiven Methode Pb^{2+} -Ionen nachgewiesen. Auch durch *Austausch der Pb-Atome* zwischen Pb-PbCl_2 , Pb-PbO u. Pb-PbS ermöglicht Vf. den Nachweis, daß auch PbO u. PbS zum Teil dissoziiert sind. In dem einen Vers. wurde Pb , in dem anderen die zweite Komponente durch radioaktives ThB indiziert. Die Schmelzen wurden längere Zeit intensiv geschüttelt u. die Aktivität der ursprünglich radioaktiven Komponente nach der Umsetzung bestimmt.

Während die meisten Methoden zur Best. der elektrolyt. Leitfähigkeit nur beschränkt anwendbar sind, führt der Vergleich des Widerstandes der festen Substanz vor dem F. mit dem der geschmolzenen Verb. zum Ziel. Die Starrheit des Krystallgefüges fällt beim Schmelzen zusammen. Dem entspricht eine Abnahme des Widerstandes um eine Zehnerpotenz oder mehr. Derartige *Widerstandsabnahmen* sind stets Indicatoren für elektrolyt. Leitfähigkeit, andererseits ist geringe Abnahme oder sogar Zunahme kein Beweis für metall. Leitfähigkeit, wie aus dem Verh. der *Ag-* u. *Pb-Halogenide* hervorgeht. Während das Verhältnis der Leitfähigkeiten oberhalb u. unterhalb F. für metall. Leiter zwischen 0,21 u. 2,17 schwankt, zeigen elektrolyt. Leiter Zahlen, die meist über 1000, sogar teilweise über 10000 liegen. Nur vereinzelt liegen die Werte unter 100 u. allein AgI zeigt einen Wert von 0,89.

Aus dem spezif. Widerstand des Cu stellt Vf. fest, daß bei Zimmertemp. höchstens $\frac{1}{10^{25}}$ des hindurchgehenden Stromes durch Materietransport befördert wird. Bei fl. Metallen wird ca. $\frac{1}{10^{900}}$ des Stromes durch Materie befördert. Die von LEWIS, ADAMS u. LANMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2656; C. 1916. I. 829) beobachtete *Bewegung der Alkalimetalle in Amalganen* in Richtung des negativen Stromes erklärt Vf. durch Materietransport bei der Elektrizitätsleitung. Hg wie Alkali wandern mit dem positiven Strom. Die scheinbar negative Richtung des Alkalis wird durch die einfache Ladung des Alkalis gegenüber der doppelten des Hg sowie durch den größeren Reibungswiderstand, auf den das Alkalimetall stößt, vorgetäuscht. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser 1921. III. Nr. 12. 1–23. Kopenhagen.)

LINDNER.

G. von Hevesy, *Über den Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Leitfähigkeit elektrolytisch leitender Flüssigkeiten*. Vf. zeigt, daß Substanzen, die vorwiegend aus *Molekülen* aufgebaut u. infolgedessen schlechte Leiter sind, niedrige Kpp. haben, während Substanzen mit *Ionengitterstruktur* als gute Leiter durch hohe Kpp. ausgezeichnet sind. HCl — eine reine Molekülgitterverb. — sd. bei -83° , NaCl mit reinem Ionengitter sd. $> 1000^\circ$. Theoret. erklärt Vf. die Tatsache durch den nahen Zusammenhang zwischen Gitteraufbau u. Sublimationswärme, der mit Hilfe der TROUTONschen Regel auf die Kpp. ausgedehnt werden kann.

Den *Parallelismus zwischen Kpp. u. Leitfähigkeit* prüft Vf. an den Halogeniden des Hg u. Sb . HgI_2 zeigt am F. eine starke Abnahme des spezif. Widerstandes (bei $251^\circ = 42,5 \cdot 10^4$ Ohm, bei $253^\circ = 85$ Ohm), der dann mit zunehmender Temp. langsam wieder ansteigt (bei $320^\circ = 151$ Ohm). In der starken Leitfähigkeitszunahme sieht Vf. einen Beweis für das Vorliegen einer hauptsächlich elektrolyt. Leitfähigkeit. Bei HgCl_2 steigt der spezif. Widerstand beim Erstarren um das 1250-fache, beim HgBr_2 um das 1930-fache an. Die Leitfähigkeit am F. nimmt

mit steigendem Kp. zu. Während die Dissoziation des fl. HgI_2 mehr als das 10-fache der des HgCl_2 ist, bleibt sie hinter der des NaCl um zwei Zehnerpotenzen zurück.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Sb-Halogeniden. Für SbBr_3 findet am F. eine 200-fache, für SbI_3 eine 300-fache Zunahme des Widerstands statt. Auch hier wachsen die Leitfähigkeiten mit den Kpp. an. SnCl_4 leitet recht gut; Kp. 603° . SnCl_4 leitet so schlecht wie Bzl.; Kp. 114° . Vf. verallgemeinert: Beim Übergang von einer Wertigkeitsstufe in die andere oder von einem Glied einer homologen Gruppe zu einem anderen läßt sich aus einer starken Kp.-Abnahme auch eine starke Abnahme der Leitfähigkeit voraussagen.

Der Parallelismus trifft bei mäßig guten oder schlechten Leitern zu, bei Verbb. mit reinem Ionengitter spielt jedoch noch die *Ionenbeweglichkeit* eine gewisse Rolle. Parallelismus ist dann nur vorhanden, wenn die zunehmenden Kpp. mit abnehmenden Ionenbeweglichkeiten zusammenfallen. Aus der Annahme, daß es keine selbständigen H^+ -Ionen im Krystallverband gibt u. dieselben in die Sphäre des Anions hineingezogen werden, erklärt Vf. die minimalen Leitfähigkeiten (ca. 10^{-7} Ohm) u. entsprechend niedrigen Kpp. der fl. Halogenwasserstoffe. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser 1921. III. Nr. 13. 1—18. Kopenhagen.) LINDNER.

Oskar Baudisch, *Der Einfluß des Lichtes auf anorganische Substanz und Lebensvorgänge*. Sammelbericht über die Kenntnisse der Lichtwrkg. bei der Synthese organ. Verbb. aus anorgan., sowie in der Biochemie u. Heilkunde. (Ind. and Engin. Chem. 15. 451—54. New Haven [Conn.] Yale-Univ.) GRIMME.

G. F. Dalecki, *Über den Temperatureinfluß auf die photographische Platte*. Es wurden die Schwärzungskonstanten von Platten bei verschiedenen Temp. nach der Methode von PLOTNIKOW (Photochemische Versuchstechnik, L. 1912) bestimmt. Als Lichtquelle diente eine Uviolampe, deren Licht durch POTAPENKOs Lichtfilter monochromat. gemacht wurde. Zwischen 4° u. 64° erwies sich der Temperaturkoeffizient fast unabhängig von der Feuchtigkeit, Sensibilisierung u. vorheriger Belichtung, er beträgt ca. 1,06 (für 10°). Zum Schluß wird eine tabellarische Übersicht der Temperaturkoeffizienten von photochem. Rkk. gegeben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 294—97. 1917. Moskau, PLOTNIKOWs Lab. d. Univ.) BIKERMAN.

T. R. Merton und R. C. Johnson, *Über Spektren in Verbindung mit Kohlenstoff*. Vff. nahmen folgende C-Spektren neu auf: Das Swan-Spektrum, die Angström-Banden, die CH-Banden, die CO-Banden bei hohem Druck, die Kometenschwanz-Banden, das Triplet-System u. das Linienspektrum des Kohlenstoffs. An den ersten drei Spektren wurden gegenüber älteren Autoren keinerlei neue Beobachtungen gemacht. Für das Auftreten der Banden des Kometenschwanzspektrums in He bei hohem Druck ist dieser nicht der allein maßgebende Faktor. Doch sind von den Vff. u. von FOWLER (Monthly Notices R. St. S. 70. 484. [1910]) verschiedene Banden, darunter die deutlichste im Rot, bei Ggw. von He verschieden stark beobachtet worden. Das Triplet-System scheint ebenfalls hierher zu gehören, doch ist zu seiner Entstehung eine größere Menge von He u. H_2 notwendig. Es scheinen sich dabei Kohlenwasserstoffe zu bilden. Das Linienspektrum des Kohlenstoffs scheint ebenfalls von der Gegenwart von He abhängig zu sein. Man könnte durch Variation der Gasdrucke vielleicht eine neue Methode finden, um nicht irdische Spektren im Laboratorium reproduzierbar darzustellen. Wegen des umfangreichen Zahlenmaterials muß auf das Original verwiesen werden. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 103. 383—95. Oxford.) BECKER.

J. Lifschitz, *Untersuchungen über Rotationsdispersion*. Vf. erörtert die Beziehungen zwischen normaler und anomaler Rotationsdispersion u. weist ferner nach, daß der Cottoneneffekt unbedingt in bestimmten Adsorptionsgebieten jedes akt. Stoffes auftreten muß, also auch keine Anomalie wie bisher angenommen darstellt. Als

Vorbedingung natürlicher Aktivität hält Vf. die Ggw. eines nur axial-symmetr. Systems von mindestens vier gekoppelten Elektronen für notwendig. Elektronen, die mit solchem axial-symmetr. System eng gekoppelt sind, sind für den spektralen Verlauf der Rotation maßgebend, auch kann der Cottoneffekt nur in den Adsorptionsbanden auftreten, die auf solche Elektronen zurückgehen. Wenn ein akt. Mol. mehrere axial-symmetr. Elektronensysteme besitzt, kann die Rotationsdispersion infolge innerer Superposition anomalen Charakter besitzen. Mittels des Cottoneffektes können besonders bei Dämpfen opt.-akt. Stoffe zusammengehörige Banden u. Bandenserien im Absorptionsspektrum ausgesondert werden, wenn statt der Rotation der Zirkulardichroismus gemessen wird. Ist der Chromophor einer Bande bekannt, so läßt Auftreten oder Fehlen des Cottoneffektes in ihr Schlüsse auf Lage u. Art des Aktivitätszentrums im Mol. zu. Ist letzteres bekannt, so gibt das polarimetr. Verh. innerhalb der Bande Anhaltspunkte über deren Chromophor.

Vf. wendet die Beziehungen zwischen Cottoneffekt u. Absorption auf stereochem. Probleme an. Er prüft eine Reihe von *Schwermetallkomplexen*, sowie rein organ. stark absorbierende Stoffe auf ihre Rotationsdispersion u. stellt die entsprechenden Kurven spezif. Drehung — Wellenlänge in Å.-E. auf. Bei den Metallkomplexen unterscheidet Vf. Verbb., deren opt.-akt. Verh. auf das Metall als Träger des a. Elektronensystems zurückgeht, u. solche, die 1. komponentenaktiv, 2. komplexaktiv (entsprechend den opt.-akt. Triäthylendiaminsalzen) oder 3. total akt. sind. Vf. stellt fest, daß die beiden langwelligen Absorptionsbanden auf zwei aneinander gekoppelte Elektronensysteme zurückgehen, die beide a. Anordnung fähig sind. Cottoneffekt in der einen hat einen solchen in der anderen Bande zur Folge. Es ist wahrscheinlich, daß die beiden Elektronensysteme zwei Elektronenschalen des Zentralatoms darstellen. Dieses muß mindestens ein a. Elektronensystem tragen, denn der opt.-akt. Komplex (auch mit inakt. koordinierten Gruppen) kann auf chem. Wege in anders gebaute Komplexe übergeführt werden, ohne seine Aktivität zu verlieren. Der Cottoneffekt tritt in den für das Metall charakterist. Banden auf. Aktivität, die auf solche der koordinierten Gruppen zurückgeht, ist hiervon scharf zu unterscheiden. Beim Aufbau an sich spaltbarer Komplexe unter Verwendung opt.-akt. Ausgangsmaterials ergeben sich vielfach „partiell a. Synthesen“, deren Wesen Vf. erörtert. (*Ztschr. f. physik. Ch.* 105. 27—54. Groningen, Anorg. Chem. Lab. d. Ryks-Univ.)

LINDNER.

Schmolke, *Die bisherigen Forschungen über die Eigenschaften des Wasserdampfes bei hohen Spannungen*. Die Eigenschaften des hochgespannten Dampfes — über 20 at — sind von SCHÜLE u. EICHELBERG untersucht worden. Während SCHÜLE die Größen r (Verdampfungswärme) u. v (spezif. Vol.) auf zeichner. Wege ermittelt, berechnet EICHELBERG die entsprechenden Größen mathemat. aus den Sätzen der Wärmedynamik. Beide Forscher kommen zu brauchbaren Ergebnissen, die allerdings in den höchsten Drucken etwas voneinander abweichen. Die Angriffe des Engländers CALLENDAR auf die deutschen Forscher werden zurückgewiesen. (*Die Wärme* 46. 243—46. Berlin.)

NEIDHARDT.

H. C. Urey, *Die Wärmekapazitäten und Entropien zweiatomiger und mehratomiger Gase*. Vf. stellt die Entropiegleichung für zweiatomige Gase ohne Schwingungsenergie auf u. berechnet die *Trägheitsmomente* u. *Entropien* für H_2 , N_2 , HF , HCl , HBr , CO_2 u. NO . Die berechneten Ergebnisse stimmen bis auf NO mit den experimentell gefundenen überein. Das Trägheitsmoment für O_2 , HJ u. Cl berechnet Vf. aus den beobachteten Entropien. O_2 fügt sich nicht in die Theorie ein. Weiter erörtert Vf. die Entropiegleichung für zweiatomige Gase mit Schwingungsenergie. Zum Schluß stellt er die Konstante der Entropiegleichung für Moll. mit Vierflächensymmetrie fest. Er ermittelt die *Wärmekapazitätskurve* für CH_4 u. be-

rechnet die Dimensionen der CH_4 -Moll. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1445—55. Berkeley, Californien.) LINDNER.

P. N. Pawlow, *Über einige Eigenschaften idealer Gase.* „Ideale Gase haben gleiche molare Voll. nicht nur bei gleichen Drucken u. gleichen absol. Temp., sondern auch bei gleichen reduzierten Drucken u. gleichen reduzierten Temp.“ (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 322—27. 1917. Odessa.) BIKERMAN.

B. Anorganische Chemie.

E. Mathias und H. Kamerlingh Onnes, *Der geradlinige Durchmesser des Sauerstoffs.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 213. 477; C. 1910. II. 782. 1120). Die vorliegende Schrift ist eine Übersetzung der gleichnamigen aus den Comm. from the physical lab. of Leiden, Nr. 117 u. enthält eine ausführliche Beschreibung der Apparatur. Die Dichtedaten für den fl. u. gasförmigen Zustand des Sauerstoffs ergeben eine Bestätigung der Cailletet-Mathias'schen Regel. (Ann. de Physique [9] 17. 416—41. 1922.) KYROPOULOS.

E. Mathias, H. Kamerlingh Onnes und C.-A. Crommelin, *Der geradlinige Durchmesser des Argons.* (Vgl. vorst. Ref.). (Ann. de Physique [9] 17. 442—55. 1922. — C. 1913. I. 774.) KYROPOULOS.

E. Mathias, H. Kamerlingh Onnes und C.-A. Crommelin, *Der geradlinige Durchmesser des Stickstoffs.* (Vgl. vorst. Ref.). (Ann. de Physique [9] 17. 455—63. 1922. — C. 1915. I. 1194.) KYROPOULOS.

E. Mathias, C.-A. Crommelin und H. Kamerlingh Onnes, *Der geradlinige Durchmesser des Wasserstoffs.* (Vgl. vorst. Ref.). (Ann. de Physique [9] 17. 463 bis 474. 1922. — C. 1921. III. 704.) KYROPOULOS.

E. Briner und M. Rossignol, *Untersuchungen über die Bildung der Schwefelsäure durch den Kammerprozess.* Vf. haben das übliche Verf. zur Herst. von H_2SO_4 dahin abgeändert, daß sie die Gase SO_2 , NO_2 , (N_2O_4), H_2O , O_2 u. N_2 nicht in eine einzige Kammer, sondern durch 7 Kammern leiten, in jeder von diesen läßt sich die Menge der entstandenen H_2SO_4 genau bestimmen. Es werden Unterss. über die B. der H_2SO_4 bei veränderten Konz. der Gase angestellt, u. es ergibt sich, daß die Geschwindigkeit der Rk. u. die Ausbeute an H_2SO_4 durch Erhöhung der Konz. besonders der des NO_2 bedeutend gesteigert werden. Eine Änderung der Konz. von NO_2 im Verhältnis 1 : 5 bewirkt pro cem die Änderung der H_2SO_4 -Menge im Verhältnis 1 : 12,5. (Helv. chim. Acta 6. 647—55. Genf.) JOSEPHY.

Aufhäuser, *Der Kohlenstoff.* Vf. behandelt in ausführlicher Weise die chem. u. physikal. Eigenschaften des Kohlenstoffes. (Feuerungstechnik 11. 177—80. Hamburg.) NEIDHARDT.

Maurice Copisarow, *Heteromorphismus des Calciumcarbonats. Synthetischer und metamorpher Marmor.* Außer dem wasserfreien $CaCO_3$, kommen in der Natur zwei krystallwasserhaltige Formen, der *Hydrocalcit* $CaCO_3 \cdot 5H_2O$ u. der *Subhydrocalcit*, $CaCO_3 \cdot 3H_2O$, vor. Vf. erhielt den Hydrocalcit durch Vermischen der 10%ig. Lsg. von Na_2CO_3 u. $CaCl_2$ in äquivalenten Mengen bei Temp. unterhalb 15°. Die zunächst klare Fl. wird beim Stehen opalisierend, allmähliche B. von nicht krystallin. Flocken, die nach dem Filtrieren durch einen Büchner'schen Trichter eine weiße, amorphe, undurchsichtige M. ergeben, deren Zus. dem Hydrocalcit entspricht. Durch teilweises Entwässern läßt sich aus ihm wahrscheinlich der Subhydrocalcit darstellen. Überschichtet man 40—50%ig. Lsgg. von $CaCl_2$ mit 7—10%ig. Lsgg. von Na_2CO_3 , so erfolgt eine langsame Diffusion, infolge deren, falls sie bei 5° 24 Stdn. lang stattfindet, die obere u. teilweise auch die untere Schicht sich mit gut ausgebildeten, ziemlich langen, pyramidenförmig zugespitzten Krystallen anfüllt, denen ebenfalls die Zus. $CaCO_3 \cdot 5H_2O$ zukommt. Bei 17—18° werden die Krystalle undurchsichtig u. zerspringen dann, wobei Kalk u. W. ent-

stehen. Erfolgt die Diffusion bei 20–36°, so entsteht ein weniger voluminöses krystallin. Prod. ohne Krystallwasser, welches sich als Calcit erweist. Bei noch höherer Temp. bilden sich Gemische von Calcit u. Aragonit. Reiner Aragonit konnte aber auf diese Weise nicht gewonnen werden. Überschichtet man in einem dickwandigen Fe-Rohr fein gepulvertes wasserfreies CaCl_2 mit der äquivalenten Menge $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ u. übt mittels eines Stahlstempels einen starken Druck aus, so wandeln sich die Stoffe in grobkörnige Krystalle von Calcit u. in NaCl um. Führt man den Vers. derart aus, daß das Rohr gleichzeitig 6 Stdn. lang auf 210° erhitzt wird, so ist das Prod. nicht krystallin. u. gleicht in Aussehen u. in der Kohäsion dem Kalkstein. Gegen die Entstehung des Marmors durch Einw. höherer Temp. auf Kalkstein, wie sie auf Grund der Verss. von HALL (1801–1806) allgemein angenommen worden ist, werden eine Anzahl Gegenründe angeführt (z. B. gegenseitige Lagerungsverhältnisse von Marmor u. Eruptivgesteinen, V. organ. Stoffe auch im reinsten Marmor). Durch 8-std. Erhitzen von gepulvertem wasserfreiem CaCl_2 u. darüber geschichtetem $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ auf 300–305° hat Vf. ein dem reinsten natürlichen Marmor völlig gleichendes Prod. erhalten, ebenso bei Verwendung von NaHCO_3 , endlich beim Erhitzen einer Paste aus dem Gemenge von CaCO_3 mit der Lsg. von NaCl , welches im offenen Autoklaven mit CO_2 gesätt. u. dann im geschlossenen auf 300° erhitzt wurde, wobei der Druck auf 27 at. stieg. (Journ. Chem. Soc. London 123. 785–96. Manchester, Univ.) BÖTTGER.

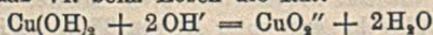
Maurice Copisarow, *Heteromorphismus des Calciumsulfats. Alabaster und seine Synthese.* Verss., die ähnlich den im vorstehenden Referat beschriebenen mit Lsgg. von CaCl_2 u. Na_2SO_4 ausgeführt wurden, hatten die folgenden Ergebnisse. Die für die Entstehung des CaCO_3 durch doppelten Umsatz charakterist. Gelatinisierung (mit vorhergehender Übersättigung) findet beim CaSO_4 nicht statt. Dies scheint daher zu rühren, daß das CaSO_4 nicht das Bestreben hat, ein an W. reicheres Hydrat als den Gips zu bilden. Langsame Diffusion erfolgt beim Überschichten der Lsg. von CaCl_2 durch diejenige von Na_2SO_4 nicht, weil die gelatinöse Zwischenmembran von CaCO_3 fehlt. Der Diffusionsvorgang ist in wenigen Minuten beendet, sein Ergebnis ist die B. eines Nd., der etwas grobkörniger als der gewöhnliche unfühlbare Nd. ist. Beim doppelten Umsatz der genannten beiden Salze unter Druck entsteht Gips als grobkörniges Pulver; bei höherer Temp. erhält man feinkörnigen, kompakten Anhydrit. Erfolgt der Umsatz gleichzeitig unter höherem Druck u. bei höherer Temp., so bildet sich eine alabasterähnliche Substanz von beträchtlicher Kohäsion. Die B. findet statt, wenn nur eine der Komponenten oder wenn beide wasserhaltig sind. Der Mechanismus der Entstehung des Alabasters ist demjenigen der Entstehung des Marmors ähnlich; es tritt ein vorübergehender Zustand der Lsg. ein, in dem ohne das Vorhandensein des Druckes Semihydrat oder Anhydrit entstehen würden. (Journ. Chem. Soc. London 123. 796–99. Manchester, Univ.) BÖTTGER.

Alan Newton Campbell, *Anodische Entstehung von Manganperchlorid.* Bei der Elektrolyse von MnCl_2 -Lsgg. entstand in dem durch eine poröse Wand abgetrennten Anodenraum eine fast schwarze Lsg., die im durchscheinenden Licht tiefdunkelrot, im übrigen vollständig klar ist. Zur Darst. der Verb. wurde als Anolyt eine 3-molare Lsg. von MnCl_2 , die mit dem gleichen Vol. konz. HCl versetzt war, als Katholyt die Lsg. von NH_4Cl (250 g im l) benutzt. Die Elektroden waren Pt-Bleche; die Stromdichte an der Anode betrug 6 Amp./qdm. Die Anfangstemp. der Elektrolyten (18°) stieg allmählich auf 47°. Durch die Unters. im Ultramikroskop konnten kolloidale Teilchen nicht nachgewiesen werden. Die Analyse des vom freien Cl_2 befreiten Anolyten ergab, daß er aus MnCl_4 neben unverändertem MnCl_2 bestand. Das n. Potential des 4-wertigen Mn^{++++} -Ions (bei

Ggw. des zweiwertigen Mn^{++} -Ions) wurde zu $\varepsilon_h = 1,465$ Volt (16°) berechnet. (Journ. Chem. Soc. London 123. 892—94. Strand, W. C., Kings College.) BÖTTGER.

A. F. Gerassimow, *Über den Einfluß der Elektrolyten auf die Fällung von Kollargol durch Essigsäure.* (Vgl. auch Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1848; C. 1923. I. 1563). Durch besondere Verss. wurde vorerst festgestellt, daß die bei den Messungen beobachteten Änderungen der Temp., des Vol. der Lsg. u. ihres Alters die Ergebnisse nicht beeinflussen. Die benutzten Salze können in drei Gruppen eingeteilt werden. 1. NH_4Cl , $CaCl_2$, $FeCl_3$, KBr , KJ , NH_4CNS bei kleineren Konz. hindern die Fällung durch CH_3COOH , in größeren Konz. begünstigen dieselbe. 2. $KClO_3$, KNO_3 , Na_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$ fördern die Fällung in allen Konz. 3. Na_2HPO_4 erschwert sie immer, indem es die Säure teilweise neutralisiert. — Die Wrkg., die eine Salzmischung auf die Fällung durch CH_3COOH ausübt, hängt mit der relativen Konz. der Salze zusammen; der beobachtete komplizierte Zusammenhang konnte nicht erklärt werden. Untersucht wurden folgende Salzpaare: $NaCl + NH_4CNS$, $KNO_3 + NH_4CNS$, $KNO_3 + Na_2SO_4$, $NH_4Cl + Na_2SO_4$, $KJ + CaCl_2$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 442—48. 1917. Chem. Lab. d. Univ. Kasan.) BIKERMAN.

Erich Müller, *Das System Kupferoxyd, Kupferhydroxyd, Cuprit, Natronlauge.* (Unter Mitarbeit von Max Kahlert, Georg Wiegand, Ilse Ernst, Johannes Keil.) (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 34. 371; C. 1921. III. 857.) Das blaue $Cu(OH)_2$ schüttelt Vf. mit NaOH verschiedener Konz. von 3,94-n. an aufwärts, wobei tiefblaue Lsgg. entstehen. Der Cu-Gehalt der Lsgg. nimmt mit der Dauer des Schüttelns stark ab. 20 g $Cu(OH)_2$ in 12,36-n. NaOH geben nach kurzem Schütteln im Filtrat 31,65 g/l, nach 2 Stdn. 6,30 g/l u. nach 28 Stdn. 2,82 g/l. Die Entkupferung wird durch Erhöhung der Temp. beschleunigt, durch Erniedrigung verlangsamt. Das ausfallende Prod. hat die schwarzbraune Farbe des Oxyds, auch das ungel. $Cu(OH)_2$ färbt sich mit der Zeit braun. Das allmähliche Sinken der Cu-Konz. schließt eine Dehydratation im Sinne: $Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$ aus, da in diesem Falle sich bei Ggw. von unverbrauchtem $Cu(OH)_2$ eine konstante Cu-Konz. einstellen müßte, falls das etwa ausfallende CuO eine isolierte Phase bildet. Vf. stellt weiter durch Bestst. des W. in den Bodenkörpern fest, daß letzteres nicht der Fall ist, sondern CuO u. $Cu(OH)_2$ als feste Lsgg. eine Phase bilden. Zur Best. des W. werden die aus x-n. NaOH gewonnenen Bodenkörper filtriert, mit W. gewaschen u. über x-n. NaOH im Exsiccator getrocknet. Der Gehalt an $Cu(OH)_2$ in den festen Lsgg. steht mit der Cu-Konz. in einem gesetzmäßigen Zusammenhang (W.-Cu-Kurven), welcher zeigt, daß die Entwässerung des $Cu(OH)_2$ allmählich über eine Reihe von festen Lsgg. erfolgt, jedoch nie bis zum CuO führt. Vf. bestimmt die *Löslichkeit des $Cu(OH)_2$* in Laugen ansteigender Konz. u. bestimmt die Konstanten $K_1 = \frac{C_{OH}^2}{C_{Cu}}$ u. $K_2 = \frac{C_{OH}}{C_{Cu}}$. Die Konz. Mol. Cu pro l steigt mit der Konz. der Lauge an, um von 15,5-n. NaOH wieder zu sinken. Die K_1 -Werte — angenähert ist $K_1 = \frac{C_{NaOH}^2}{C_{Cu}}$ — nähern sich mehr einer Konstanten als die K_2 -Werte, so daß Vf. beim Lösen die Rk.:



für wahrscheinlich hält. Ähnliches folgt aus der *Löslichkeit des CuO in Laugen*, wenn auch diese wesentlich geringer ist als die des $Cu(OH)_2$. Für hohe Laugenkonz. gilt die Beziehung $k = C_{OH}^2 \cdot C_{Cu}$ oder angenähert $k = C_{NaOH}^2 \cdot C_{Cu}$. Die Maxima der Löslichkeiten entsprechen den *Umwandlungspunkten $Cu(OH)_2 \rightleftharpoons$ bzw. $CuO \rightleftharpoons Na-Cuprit$* . In der Tat färbt sich $Cu(OH)_2$ mit sehr starken Laugen nicht schwarz, sondern bleibt blau infolge B. von Cuprit. Auch aus CuO u.

starken Laugen bildet sich Cuprit, ohne daß sich CuO ganz umwandelt. Vf. stellt das *Na-Cuprit* aus 18-n. NaOH u. einem Cu(OH)_2 -Überschuß durch längeres Erhitzen in verschlossenen Glasflaschen im Wasserbad dar. Die Verb. ist kobaltblau, kristallin. Die Zus. schwankt, doch scheint Na_2CuO_2 vorzuliegen. Die *Löslichkeiten des Na-Cuprits* werden in *starken Laugen* bei verschiedenen Temp. bestimmt. Sie nehmen mit steigender Laugenkonz. stark ab u. steigen bei gleicher Laugenkonz. um das Sechsfache bei Erhöhung der Temp. von 18 auf 80° . Vf. entwirft ein *Diagramm* des Systems $\text{Cu(OH)}_2\text{—CuO—NaOH—H}_2\text{O}$. Die Ansicht, daß Cu(OH)_2 in Laugenlsgg. kolloid gel. ist, kann nicht mehr aufrecht erhalten werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 105. 73—118. Dresden.)

LINDNER.

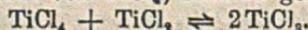
Henry George Denham und **Stuart Wortley Pennycuik**, *Komplexe in Lösungen von Kupfer- und Kobaltsalzen*. Vf. messen die Ketten $\text{Co}/0,27\text{-n-Lsg. von CoCl}_2 + x\text{MCl}_y/\text{NH}_4\text{NO}_3$ gesätt./ HgCl_2 0,1-n- KCl/Hg u. berechnen hieraus nach der NERNSTschen Formel die Konz. der Co^{++} . MCl_y sind Zusätze von KCl , MgCl_2 , AlCl_3 u. ZnCl_2 im Konzentrationsgebiet 0,57—2,28-n. Es ergibt sich für:

$\log [\text{Co}^{++}] = \frac{0,577 - \pi}{0,029}$. Die Co-Elektrode wird so erzeugt, daß ein Pt-Draht in

einer Lsg. von CoCl_2 , H_3PO_4 , NaH_2PO_4 u. NaH_2PO_3 elektrolyt. mit Co überzogen wird. Ähnliche Verss. werden mit 0,0025-n. CuCl_2 -Lsg. u. mit CuSO_4 -Lsgg. verschiedener Konz. unter Zusatz von K_2SO_4 , MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ u. ZnSO_4 ausgeführt. Durchweg sinken mit steigender Salzkonz. die Co^{++} bzw. Cu^{++} , d. h. es wächst die Konz. der komplexen Anionen. Ein nennenswerter Unterschied zwischen Al- u. Zn-Salzzusatz, wie man aus dem Unterschied der Elektroaffinität erwarten könnte, konnte abgesehen von der Störung durch B. bas. Al-Verbb. bei höheren Al-Konz. nicht beobachtet werden. Die Farbänderungen, welche WATKINS u. DENHAM (Journ. Chem. Soc. London 115. 1269; C. 1920. I. 608) auf Autokomplexb. zurückführen, u. besonders das entgegengesetzte Verh. der Al- u. Zn-Salze in dieser Hinsicht halten Vf. für eine Folge der Hydratation. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1353—57. Kapstadt, Univ.)

LINDNER.

Otto Ruff und **Franz Neumann**, *Reduktion anorganischer Halogenide*. II. *Reduktion des Titantrichlorids*. (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 191; C. 1921. III. 769.) Vf. prüfen zunächst von VAN DER PFORDTEN (LIEBIGS Ann. 237. 217) gemachte Angaben über die Red. von TiCl_4 zu TiCl_3 mittels Na-Amalgams. Es bildet sich auf diese Weise im Vakuum durch siebentägige Einw. bei gewöhnlicher Temp. tatsächlich TiCl_3 , jedoch mit anderen Eigenschaften, als VAN DER PFORDTEN angab. Bei längerer Einw. entsteht neben TiCl_3 auch TiCl_2 , jedoch nicht als Reduktionsprod. von TiCl_4 , sondern gemäß der Gleichung:



Weiterhin untersuchten Vf. die *Red. des TiCl_4 durch verschiedene Elemente* mit u. ohne Zusatz von AlCl_3 . Die Redd. wurden im evakuierten, zugeschmolzenen Glasrohr vorgenommen, welches im Al-Blockofen auf die Versuchstemp. erhitzt wurde. Mg liefert bei 400° *violettes TiCl_3* , durch Al wird die Temp. auf 200° herabgesetzt u. die Ausbeute verbessert, ohne daß die Rk. vollständig ist. Ähnlich verhält sich Zn in Form von Granalien oder Staub. Hg reduziert zu TiCl_3 , bei Temp. über 100° geht die Rk. wieder rückwärts. Al (feinstes Pulver) reagiert in Ggw. von AlCl_3 bei 130° sehr gut unter B. von TiCl_3 . Die Rk. ist nach einstd. Erhitzen auf 200° beendet. C reagiert nicht. P u. S reagieren nur in Ggw. von AlCl_3 unter B. von etwas TiCl_3 . As u. Sb reduzieren TiCl_4 auch nur in geringem Maße. Offenbar stellt sich rasch ein Gleichgewicht zwischen den gebildeten Chloriden ein.

Vf. entwickeln ein *Darstellungsverf. von TiCl_3 mittels $\text{Al} + \text{AlCl}_3$* u. geben die Analysendaten. Das gewonnene TiCl_3 ist heller violett als das durch H-Red. erhaltene.

Die Empfindlichkeit gegen O u. Feuchtigkeit ist groß, so daß leicht TiO_2 gebildet wird. S (auch Se) liefert beim Erhitzen mit $TiCl_4$ im Vakuum auf $300-350^\circ$ *Titansulfo(selen)chloride* wechselnder Zus., die durch ihren hohen Gehalt an koordinativ gebundenem S auffallen. Bei gewöhnlichem Druck bleibt $TiCl_4$ bis 500° unverändert, unterhalb 1 mm Druck sublimiert es bei 425° unzers. u. setzt sich in dunkel violetten Prismen ab. Erhöht man die Temp. rasch auf 450° , so sublimiert $TiCl_4$ unter B. eines schwarzen Rückstandes von $TiCl_3$. Im geschlossenen Raum führt der Vorgang $2TiCl_3 \rightleftharpoons TiCl_4 + TiCl_2$ zu einem unvarianten Gleichgewicht. Um die Dissoziation zu beenden, muß der Druck der Gasphase kleiner als der Gleichgewichtsdruck sein, es muß also das $TiCl_4-TiCl_2$ -Dampfgemisch abgesogen werden. Vf. halten 475° für die geeignetste Temp. der $TiCl_4$ -B. Sie stellen $TiCl_4$ durch Red. des $TiCl_4$ mit $Al + AlCl_3$ bis zum $TiCl_2$ im geschlossenen Rohr dar, welches sie öffnen, um nun $TiCl_3$ in einer CO_2 -Atmosphäre bei 475° therm. zu spalten. Zum Umfüllen des gegen Feuchtigkeit sehr empfindlichen $TiCl_2$ geben Vf. einen geeigneten App. an. $TiCl_2$ oxydiert sich an feuchter Luft unter Funkensprühen zu TiO_2 . W. bildet H u. schwarze kolloidal gel. Oxychloride des Ti^{III} u. Ti^{IV} , die allmählich unter Hydrolyse in TiO_2 -aq übergehen. Konz. H_2SO_4 u. HCl lösen mit grüner Farbe, HNO_3 oxydiert. Gegen hohe Temp. ist $TiCl_2$ sehr beständig. Bei der Red. des $TiCl_4$ in einer Operation wird zwar $TiCl_2$ gebildet, doch ist die Ausbeute wegen gleichzeitiger B. von $TiCl_3$ nicht quantitativ, auch kann $TiCl_2$ nicht isoliert werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 128. 81-95. Breslau, Techn. Hochschule.)

LINDNER.

Otto Ruff und Richard Wallstein, *Reduktion anorganischer Halogenide III. Die Reduktion des Zirkontetrachlorids.* (II. vgl. vorst. Ref.) $ZrCl_4$ läßt sich durch $Al + AlCl_3$ im evakuierten geschlossenen Rohr bei 350° zu $ZrCl_3$, einem dunkel rotbraunen Pulver, reduzieren. Ähnlich wirken Mg u. Zn, nur ist das gebildete $ZrCl_3$ weniger rein. As, Sb, Pb u. Sn haben keine Wrkg. Hg führt zu einem graugrünen Reduktionsprod., ähnlich wirkt auch Bi. P u. Se reduzieren u. bilden daneben *Zr-Phosphid* bzw. *Zr-Selenid*. — Als Ausgangsstoff für die Darst. diente ZrC , welches aus ZrO_2 u. Petrolkoks im elektr. Widerstandsofen in einer H-Atmosphäre bei 2200° erhalten wurde. ZrC bildet mit Cl bei $300-400^\circ$ leicht $ZrCl_4$. Mit $AlCl_3$ bildet ZrO_2 bei 380° $ZrCl_4$. Umgekehrt bilden die Oxyde des Ti, Fe, Mo u. Se im evakuierten Rohr bei 300° ZrO_2 u. die entsprechenden Chloride (vgl. auch D. R. P. 371604; C. 1923. I. 1061). Ähnlich wie $AlCl_3$ verhalten sich $SiCl_4$ u. BCl_3 , die mit ZrO_2 unter B. von $ZrCl_4$ u. Oxyd reagieren. — Die durch Red. von $ZrCl_4$ mit $Al + AlCl_3$ erhaltenen Prodd. waren schnell zu reinigen u. enthielten neben $ZrCl_3$ stets etwas Al u. O. Bestat. der Wertigkeit des Zr wurden durch volumetr. Messung des durch Zers. des $ZrCl_4$ mittels W. entstehenden H ausgeführt. Bei der Behandlung mit W. unzersetzte Reste wurden mit $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ in Ggw. von $MnSO_4$ bestimmt. $ZrCl_3$ ist braun, bei 120facher Vergrößerung kristallin. $D^{18} = 3,0$. Feuchte Luft oxydiert über Zr^{IV} -Oxychlorid zu ZrO_2 . Unter Luftabschluß erhitzt zerfällt $ZrCl_3$ gemäß: $2ZrCl_3 \rightleftharpoons ZrCl_4 + ZrCl_2$. Konz. HCl löst mit kaffeebrauner Farbe unter allmählicher Zers. nach $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Konz. H_2SO_4 gibt H, HCl u. Zr -Sulfat. Lsgg. von NH_3 u. Alkalien geben braungelbes *Zr-3-hydroxyd*, welches schnell in Zr -4-hydroxyd übergeht. Phosphat; Oxalat- u. Thiosulfationen geben braune Nddd., die sich rasch oxydieren. Die braunen Lsgg. des $ZrCl_3$ reduzieren $K_3(FeCN)_6$, Chloridlsgg. von Pb, Sn, Bi, Zn u. As zu Metallen, Cu^{II} u. Cr^{III} zu Cu^I bzw. Cr^{II} . Fl. NH_3 wird angelagert. Fl. SO_3 , $TiCl_4$, $SiCl_4$, $SbCl_3$ u. S-Chloride reagieren nicht. S bildet bei höherer Temp. mit $ZrCl_3$ ein unlösliches rotbraunes Prod. Wasserfreier A. löst $ZrCl_3$ unter H-Entw. zu einer tiefbraunen Fl. — $ZrCl_2$ wird durch therm. Zers. des $ZrCl_3$ bei 350° derart dargestellt, daß das entstehende $ZrCl_4$ durch dauerndes Absaugen entfernt wird. Die

Prodd. enthalten neben AlCl_3 , Al_2O_3 u. ZrO_2 noch reichlich ZrCl_3 . Werden die Zers. über 500° ausgeführt, so wird ZrCl_3 völlig zers. Im Quarzrohr vor dem Gebläse zerfällt ZnCl_2 gemäß: $2\text{ZrCl}_2 = \text{ZrCl}_4 + \text{Zr}$. ZrCl_3 ist schwarz amorph. D_{18} ist 3,6. H. verbrennt es an der Luft zu ZrO_2 . Feuchte Luft oxydiert allmählich. In luftfreiem W. ist es unl. Konz. Säuren lösen unter B. von H. zu Zr^{IV} -Salzen, Alkalien bilden ZrO_2 -Hydrat. In organ. Lösungsm. u. in fl. anorgan. Chloriden ist ZrCl_3 unl. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 128. 96—116. Breslau, Techn. Hochsch.)

LINDNER.

D. Organische Chemie.

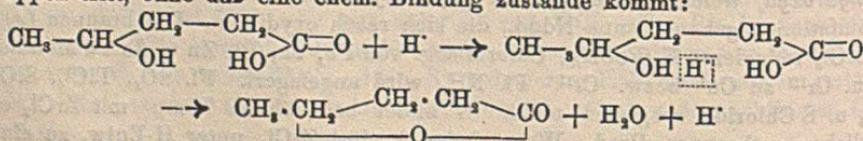
Roger J. Williams und R. W. Truesdall, *Die Ionisation der Alkohole*. Vff. bestimmen die annähernde *Ionisation von A.* dadurch, daß sie das gemäß: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$ gebildete W. ermitteln. Sie setzen zu diesem Zweck den wasserhaltigen A. mit Ca-Carbid um, bestimmen das gebildete $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nephelometr. u. vergleichen mit ähnlichen Bestst. bei bekanntem Wassergehalt. Die Dissoziation des A. in H^+ u. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})^-$ beträgt demnach 8% von der des W. Vff. halten den Wert für etwas hoch u. stimmen daher dem von DANNER u. HILDEBRAND (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2831; C. 1923. III. 192) durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Wert (55% der Ionisation des W.) nicht bei, während sie die durch Potentialmessungen ermittelte Zahl (1% der Ionisation des W.) für annehmbar halten. Die Berechnung des Ionisationsgrades des A. als Base gemäß dem Estergleichgewicht: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ führt prakt. zu Null. Vff. weisen weiter auf rein chem. Wege nach, daß CH_3OH sich als *schwache Säure* verhält. CH_3OH liefert mit Mg_3N_2 nur NH_3 nicht Trimethylamin, mit CaH_2 nur H nicht CH_4 . Zum Schluß ziehen Vff. einige Schlüsse aus dem Verh. der Alkohole als schwache Säuren für Ester u. Säureanhydride. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1348—53. Eugene, Oregon.)

LINDNER.

Roger F. Brunel, *Die Reinigung und einige physikalische Eigenschaften gewisser aliphatischer Alkohole*. II. (I. vgl. BRUNEL, CREUSHARD u. TOBIN, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 561; C. 1921. III. 291.) Vf. bestimmt die Siedetemp. mit Hilfe eines Kupfer-Konstantan-Thermoelements. Er gibt folgende Konstanten an: *Aceton*, Kp_{760} $56,085 \pm 0,1^\circ$. — *Methyläthylketon*, Kp_{755} $79,370 \pm 0,01^\circ$. — *n-Propylalkohol*. Kp_{760} $97,175 \pm 0,01^\circ$, D_{25} $0,7998$, $n_D^{25} = 1,3834$. — *Isopropylalkohol*. Kp_{760} $82,258 \pm 0,005^\circ$, D_{25} $0,7808$, $n_D^{25} = 1,3748$. — *sek.-Butylalkohol*. Kp_{760} $99,529 \pm 0,005^\circ$, D_{25} $0,8023$, $n_D^{25} = 1,39495$. — *Methylpropylcarbinol*. Kp_{754} $119,275 \pm 0,01^\circ$, D_{25} $0,80483$, $n_D^{25} = 1,4043$. — *Diäthylcarbinol*. Kp_{754} $115,40 \pm 0,01^\circ$, D_{25} $0,8154$, $n_D^{25} = 1,4077$. — *Methylisobutylcarbinol*. Kp_{760} $131,85 \pm 0,01^\circ$, D_{25} $0,80245$, $n_D^{25} = 1,40895$. — *Dipropylcarbinol*. Kp_{750} $155,00 \pm 0,04^\circ$, D_{25} $0,8929$, $n_D^{25} = 1,4178$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1334—38. Bryn Mawr [Pennsylv.].)

SONN.

W. H. Garrett und W. C. M. Lewis, *Untersuchungen über chemische Reaktivität*. I. *Der Mechanismus der Bildung von Valerolacton*. Die Umwandlung von *Oxyvaleriansäure* in *Valerolacton* unter dem katalyt. Einfluß von H^+ ist eine bimolekulare Rk. Vff. nehmen an, daß das H^+ vorübergehend zwischen die beiden OH-Gruppen tritt, ohne daß eine chem. Bindung zustande kommt:



Die für eine bimolekulare Rk. charakterist. Komponente ändert sich nicht mit der Konz. des Katalysators oder durch Zusatz von Zucker, KCl oder LiCl zum

Reaktionsgemisch. Das Hydrationswasser des Zuckers kann im Gegensatz zu dem von KCl u. LiCl nicht als Lösungsm. für die Oxysäure dienen. H' ist in allen 3 Fällen im Hydrationswasser unl. — Die Reaktionswärme beträgt 12750 cal. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1091—1102. Liverpool.) SONN.

W. Albert Noyes jr. und A. B. Kouperman, *Photochemische Studien. I. Die photochemische Zersetzung der festen Oxalsäure*. Vff. studieren die Einw. des ultravioletten Lichtes verschiedener Wellenlängen auf $H_2C_2O_4$, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$, gesätt. Lsg. von $H_2C_2O_4$ in Berührung mit einem Überschuß an fester Substanz u. $HCOOH$. Die Wellenlängen werden durch Kohlelichtbogen u. Hg-Lichtbogen unter Anwendung verschiedener Fenster auf 250, 220, 185, 100 $\mu\mu$ eingestellt. Wasserfreie $H_2C_2O_4$ wird durch ultraviolettes Licht mit Wellenlängen $> 250 \mu\mu$ zers., wobei der zers. Anteil mit der Abnahme der Wellenlänge steigt. Durch die Ggw. von W. (Hydrat u. Lsg.) wird die Rk. bedeutend verstärkt. In der Regel tritt erst nach einer längeren Induktionszeit Konstanz im Reaktionsanteil ein. Vff. erörtern zwei Begründungen für diese Erscheinung. 1. Das Maximum des Reaktionsanteils wird erst dann erreicht, wenn die langsame B. von $HCOOH$ bei der $H_2C_2O_4$ -Zers. konstant geworden ist. 2. Es stellt sich ein dynam. Gleichgewicht ein zwischen denjenigen Gasmoll., die infolge von Zers. im Innern der Krystalle nur langsam durch die Oberfläche diffundieren u. der gesamten Anzahl Moll., die durch Einw. der Strahlung gebildet werden. — Vff. bestimmen den *Temperaturkoeffizienten der therm. Zers. der $H_2C_2O_4$* u. berechnen nach der Formel PERRINs (Ann. de Physique 11. 5; C. 1919. III. 506) die Wellenlänge, die jedoch wesentlich größer als die experimentell gefundene ist. Die berechnete Wellenlänge stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der überein, die für die Zers. der $H_2C_2O_4$ -Lsgg. nötig ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1398—1400. Chicago, Illinois.) LINDNER.

Edmund O. von Lippmann, *Bericht (Nr. 77) über die wichtigsten, während des 1. Halbjahres 1922 erschienenen Arbeiten aus dem Gebiete der reinen Zuckerchemie*. (Vgl. Dtsch. Zuckerind. 47. 577; C. 1922. III. 1123.) Besprechung von Arbeiten über *Monosaccharide, Disaccharide, Trisaccharide, Konst. u. Konfiguration*, sowie über die *Entstehung der Zuckerarten* in der Pflanze u. über die *physiolog. Bedeutung der Zuckerarten*. (Vgl. Dtsch. Zuckerind. 48. 138; nachf. Ref.) (Dtsch. Zuckerind. 47. 565. 609—11. 626—27. 1922.) RÜHE.

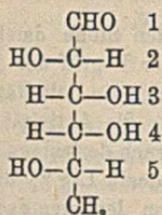
Edmund O. von Lippmann, *Bericht (Nr. 78) über die wichtigsten im 2. Halbjahre 1922 erschienenen Arbeiten aus dem Gebiete der reinen Zuckerchemie*. (Vgl. Dtsch. Zuckerind. 48. 97; C. 1923. III. 23.) Besprechung von Arbeiten über *Trisaccharide*, über die *Konst. u. Konfiguration*, sowie über die *B. der Zuckerarten* in der Pflanze u. über die *physiolog. Bedeutung der Zuckerarten* (vgl. Dtsch. Zuckerind. 47. 565; vorst. Ref.). (Dtsch. Zuckerind. 48. 138. 152.) RÜHE.

Heinz Ohle, *Über Zuckerschwefelsäuren*. IV. (III. vgl. NEUBERG u. LIEBERMANN, Biochem. Ztschr. 121. 326; C. 1921. III. 1116.) Zweck der Arbeit war, kristallisierte Deriv. der l. c. beschriebenen Verb. zu gewinnen u. die Stellung des Schwefelsäurerestes nach Möglichkeit aufzuklären. Aus der durch Einw. von $ClSO_3H$ auf *Glucose* in Pyridin bei -10 bis 0° entstehenden Glucosemonoschwefelsäure läßt sich unter gewissen Bedingungen eine Tetraacetylverb. gewinnen, die als Na-Salz isoliert werden kann. Andererseits wurde durch Veresterung der nach FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 914; C. 1912. I. 1702) aus Acetobromglucose dargestellten Tetraacetylglucose mittels $ClSO_3H$ unter den gleichen Versuchsbedingungen eine Tetraacetylglucose-l-schwefelsäure erhalten, deren Salze von denen der oben angeführten Säure verschieden sind. Es wird daher angenommen, daß in dieser Säure die SO_3H -Gruppe am O des C-Atoms 6 haftet. *Tetraacetylglucose-6-schwefelsäure*, $C_{14}H_{20}O_{13}S$. Zur Darst. ihrer Salze geht man nicht von den isolierten Erdalkalisalzen der Glucoseschwefelsäure aus, sondern verwendet den das Pyridin-

salz dieser Säure enthaltenden Sirup, der nach Einw. der ClSO_3H u. Entfernung des Chlf. u. überschüssigen Pyridins durch Dest. im Vakuum bei ca. 50° zurückbleibt. Dieser Rückstand (aus 11 g Glucose u. 3,4 ccm ClSO_3H) wird mit einer sd. Lsg. von 10 g Na-Acetat in 30 ccm Acetanhydrid u. 20 ccm Eg. unter Umrühren übergossen u. ca. 2 Stdn. bei $60-70^\circ$ gehalten. Nach dem Erkalten von Na-Salzen abfiltriert, Filtrat im Scheidetrichter mit viel Ä. versetzt, Ausscheidung des Na-Salzes der Tetraacetylglucoseschwefelsäure in amorphen, verschmierenden Flocken. Diese mit ca. 50 ccm W. aufgenommen, wss. Schicht noch 4-mal mit Ä. ausgeschüttelt, bis wss. Lsg. nur noch ganz schwach sauer, diese im Vakuum eingedampft, Rückstand in 100 ccm absol. A. gel., filtriert, mit einigen Tropfen W. versetzt. Beim Eindunsten der Lsg. Ausscheidung feiner Krystallblättchen. Ausbeute 5 g. Aus 95% ig. A. erhält man das *Na-Salz der Glucose-6-schwefelsäure* in Krystallen mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallw., die bei 137° unter Zers. schm. $[\alpha]_D^{10} = +12,73^\circ$ (W.). Aus absol. A. scheidet sich das Na-Salz in gelatinöser Form ab. — Das *Pyridinsalz* der Säure aus dem Na-Salz mit Pyridinchlorhydrat in alkoh. Lsg. Aus A. Krystalle vom F. $158-60^\circ$ u. $[\alpha]_D^{18} = +11,71^\circ$ (W.). Bei der Verseifung desselben mit Barytwasser bei Zimmertemp. werden in 36 Stdn. die Acetylgruppen vollständig abgespalten, während der Schwefelsäurerest zum größten Teil am Zuckerkomplex haften bleibt. Die Säure wird als *Brucinsalz* abgeschieden, das mit dem aus den Erdalkalisalzen der Glucoseschwefelsäure direkt erhaltenen Präparat ident. ist. Aus W. u. Aceton dichte Büschel schmaler Blättchen vom F. 184° . In wss. Lsg. Mutarotation. Enddrehung $[\alpha]_D^{17} = -6,28^\circ$. — *Tetraacetylglucose-1-schwefelsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{18}\text{S}$. Ihre Darst. erfolgt nach den oben angegebenen Bedingungen. Der nach dem Abdestillieren der Lösungsm. (Chlf. u. Pyridin) aus 8 g Tetraacetylglucose u. 1,4 ccm ClSO_3H zurückbleibende Sirup wird in 25 ccm A. gel.; woraus sich alsbald das *Pyridinsalz* der Säure abscheidet. F. 127° unter Zers. $[\alpha]_D^{20} = -4,82^\circ$ (W.). Das Salz ist sehr leicht zersetzlich. — Daraus das *Na-Salz der Tetraacetylglucose-1-schwefelsäure* mit Na-Acetat in sd. A. gewonnen. Nadeln vom F. $149-151^\circ$ unter Zers. $[\alpha]_D^{17} = -6,23^\circ$ (W.). — Beim Schütteln einer Lsg. von *Acetobromglucose* in Pyridin mit gepulvertem Ag_2SO_4 bei Zimmertemp. mehrere Stdn. färbt sich das Lösungsm. himbeerrot, das Ag_2SO_4 geht in Lsg. u. es scheiden sich gelbliche Krystalle eines pyridinhaltigen Silberbromids aus. Davon filtriert, Pyridin durch Dest. im Vakuum entfernt, harziger Rückstand mit sd. A. aufgenommen, dabei Abscheidung von AgBr , filtriert. Beim Abkühlen Krystallisation feiner rötlicher Nadelchen. Dasselbe, aber farblose Prod. erhält man, wenn zu seiner Darst. als Lösungsm. Aceton mit ca. 10% Pyridin verwendet wird. F. $142-143^\circ$. $[\alpha]_D^{15,5} = -12,86^\circ$ (Chlf.). Es ist nicht der erwartete Oktacetyldigluco-1-schwefelsäureester. Die Zus. der Verb. entspricht etwa der Formel $\text{C}_{88}\text{H}_{50}\text{O}_{18}\text{S}$, doch bleibt ihre Konst. aufzuklären. Die gleiche Substanz entsteht auch aus dem Pyridinsalz der Tetraacetylglucose-1-schwefelsäure, wenn man 1 Mol. desselben u. 1 Mol. Acetobromglucose in Pyridin mit 1 Mol. Ag_2CO_3 behandelt. Die Substanz ist ll. in Aceton, Chlf., CH_3OH , Eg. u. sd. A., wl. in k. A. u. W., unl. in PAc, Bzl. u. CS_2 . Durch Barytwasser wird bereits bei Zimmertemp. momentan fast der gesamte S als BaSO_4 abgespalten. In wss. Lsg. tritt erst nach längerem Kochen H_2SO_4 auf. — *Triacetyl- β -methylglucosidschwefelsäure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_{12}\text{S}$. Das *Na-Salz* dieser Säure wurde in analoger Weise gewonnen wie das der Tetraacetylglucoseschwefelsäure. Aus A. Prismen mit 1,5 Mol. Krystallwasser, F. $141-142^\circ$ unter Zers. $[\alpha]_D^{18} = -5,24^\circ$ (W.). — Daraus durch Verseifung mit Barytwasser das *Brucinsalz der β -Methylglucosidschwefelsäure*, aus A. u. Aceton Krystalle mit 1 Mol. A. von unscharfem F. ($136-155^\circ$ unter Zers.). $[\alpha]_D^{19,5} = -32,54^\circ$. — Die entsprechenden Verbb. der α -Reihe konnten nach den oben beschriebenen Verff. nicht gewonnen werden, ebensowenig die der *Galaktose*, *Fructose* u. *Saccharose*. (Biochem.

Ztschr. 131. 601—10. 1922. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie.) OHLE.

E. P. Clark, *Die Struktur der Fucose*. Die Struktur der Fucose ist bis auf die Konfiguration am C-Atom 5 bekannt. Durch Oxydation gelang Vf. die Darst. des Lactons einer Methyltetronsäure von $[\alpha]_D^{20} = -63,65^\circ$. Auf Grund der 1. Hudsonschen Regel, die besagt, daß in einem Lacton der von den Zuckern sich ableitenden Säuren bei vertikaler Schreibweise ihrer Formeln die Sauerstoffbrücke stets auf der rechten Seite der C-Kette liegt, wenn das Lacton rechts dreht, u. links, wenn es lävo gyrt ist, muß daher der Fucose die nebensteh. Konfiguration zukommen. Analog läßt sich aus dem rechtsdrehenden Lacton der Fuconsäure die Konfiguration am C-Atom 4 ableiten. Unter Anwendung der 2. Hudsonschen Regel, nach der die Drehungsrichtung der Säureamide von der Konfiguration des der $\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ -Gruppe benachbarten C bestimmt wird, ergibt sich einerseits aus der Rechtsdrehung des Methyltetronsäureamids, andererseits aus der Linksdrehung des Fuconsäureamids die Konfiguration an den C-Atomen 2 u. 3.



Experimenteller Teil. Darst. der *Fucose*: Lufttrockener Seetang (*Ascophyllum nodosum*) wird 2 Tage bei Zimmertemp. mit 3%ig. HCl (3 l pro kg) behandelt. 1 kg der so gereinigten u. getrockneten Substanz wird mit 8 l 2%ig. H_2SO_4 3 Stdn. gelinde gekocht, filtriert, das Filtrat mit BaCO_3 neutralisiert, filtriert, mit Pb-Acetat gefällt, der Überschuß desselben mit verd. H_2SO_4 entfernt u. das Filtrat davon unter vermindertem Druck auf 175 ccm eingengt. Rückstand im gleichen Vol. CH_3OH gelöst + A. auf 2 l aufgefüllt. Nd.; durch eine dünne Schicht Tierkohle abfiltriert, Filtrat auf 150 ccm eingedampft, Rückstand mit A. auf 450 ccm gebracht, dazu 75 g Phenylhydrazin, über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Ausbeute 100 g Fucosephenylhydrazon. 75 g desselben in 1,8 l W. suspendiert, bei 90° mit 36 g Benzaldehyd versetzt u. $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stdn. unter einer CO_2 -Atm. gerührt, Benzaldehydphenylhydrazon abfiltriert, Filtrat entfärbt u. zum Sirup eingedickt, dieser mit 800 ccm A. gelöst, von Verunreinigungen abfiltriert u. auf 50 ccm eingedampft. Der Zucker kristallisiert fast momentan. Ausbeute 38—40 g. $[\alpha]_D^{20} = -75,55^\circ$; nochmals in W. gel., entfärbt, zum Sirup eingedickt. Aus 3 Vol. w. A. umgel. $[\alpha]_D^{20} = -75,48^\circ$; $[\alpha]_{5461}^{20} = -88,92^\circ$ ($c = 5,0742$). — Zur Überführung in *Methyltartronsäurelacton* wurden 50 g Fucose in 250 ccm W. zu einer Lsg. von 93 g KOH in 5,25 l W. gegeben u. bei 40 — 50° ein kräftiger CO_2 -freier Luftstrom 60 Stdn. lang durchgeleitet, mit HCl neutralisiert, eingedampft, Rückstand mit A. aufgenommen, wiederum eingedampft, dieselbe Operation mit weniger A. wiederholt, den schließlich verbleibenden Rückstand mit 500 ccm trockenem Essigester extrahiert, vom unl. Anteil abgossen, im Vakuum eingedampft u. mit Ä. behandelt. Nach 2 tägigem Stehen lange Krystalle. Ausbeute 7,5 g. Aus wenig Äthylacetat umgel. hat das *Methyltartronsäurelacton*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$, den F. 111° u. $[\alpha]_D^{20} = -63,65^\circ$. — *Methyltetronsäureamid*, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, Sirup, der nach mehrtägigem Stehen unter absol. Ä. kristallisiert. F. $112,5^\circ$ $[\alpha]_D^{20} = +18,48$. — Zur Darst. des *Fuconsäureamids* wurde Fucose mit Br-W. zur *Fuconsäure* oxydiert, die als Ba-Salz abgeschieden u. in das Lacton verwandelt wurde. Der resultierende Sirup wird in alkoh. Lsg. mit NH_3 behandelt, wobei alsbald das *Fuconsäureamid*, $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$, auskristallisiert. F. $180,5^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -31,13^\circ$. (Journ. Biol. Chem. 54. 65—73. 1922. Washington, United States Bureau of Standards.) OHLE.

George Scatchard, *Die Reaktionsgeschwindigkeit in konzentrierten Lösungen und der Mechanismus der Rohrzuckerinversion*. (Vgl. folg. Ref.) Für die Rk.:



ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch die Gleichung:

$$S = dx/dt = K(C_1 - n_1' \cdot x)^{n_1} (C_2 - n_2' \cdot x)^{n_2} (C_3 - n_3' \cdot x)^{n_3}, \quad (I)$$

worin A_1 etc. die chem. Formeln der Substanzen sind, n_1 etc. die Zahl der reagierenden Moleküle, n_1' etc. die Zahl der beim Umsetzen von n Molekülen verschwindenden Moleküle, C_1 etc. die Anfangskonz. in Mol. pro l, K eine Proportionalitätskonstante u. x ein Konz.-Ausdruck von solcher Größe, daß $n_1' \cdot x$ die Zahl der aus 1 l in der Zeit t verschwundenen Moleküle von A_1 ist. Durch Einführung der Aktivitätsgrößen nimmt Gleichung I. die Form:

$$S = K a_1^{n_1} a_2^{n_2} a_3^{n_3} \quad (II)$$

an, wobei a_1 etc. die Aktivität der verschiedenen reagierenden Stoffe darstellen. Zur Festlegung der Einheit, in der s zu messen ist, wird der Begriff der „semi-idealen Lsg.“ eingeführt; Vf. versteht darunter eine Lsg., bei der die Polarität oder die „thermodynam. Umgebung“ unabhängig von der Konz. ist; die Aktivität jeder Komponente einer derartigen Lsg. ist proportional dem Mol.-Bruch derjenigen Komponente, die gerade in der Lsg. vorhanden ist. Die „semi-ideale Lsg.“, die die „ideale Lsg.“ als Sonderfall einschließt, unterscheidet sich von letzterer dadurch, daß in ihr chem. Rkk. zwischen den Komponenten stattfinden können. Die Geschwindigkeit s wird nun durch die Zahl der Moleküle gemessen, die in der Zeiteinheit in einem Vol. umgesetzt werden, das 1 Mol der Gesamtsubstanz enthält. Ist x die in der Zeit t in 1 l umgesetzte Zahl, so ist $s = 1/\sum C \times dx/dt$, worin $\sum C$ die Gesamtzahl der Mole pro l ist. In dem besonderen Fall, in dem x für die Substanz A_3 gemessen wird, für die die Lsg. semi-ideal u. $n_3 = 1$ ist, ist die Aktivität von A_3 , $a_3 = (C_3 - x)/\sum C$, u. aus Gleichung II. wird:

$$s = 1/\sum C \times dx/dt = K a_1^{n_1} a_2^{n_2} \left(\frac{C_3 - x}{\sum C} \right)$$

oder:

$$dx/dt = K a_1^{n_1} a_2^{n_2} (C_3 - x). \quad (III)$$

a_1 u. a_2 sind im allgemeinen Funktionen der Zeit oder von x . Kann man die funktionellen Beziehungen zwischen a_1 , a_2 u. x ermitteln, so ist man nicht mehr beschränkt auf Lsgg., die semi-ideal für mehr als eine Komponente sind. Für verd. Lsgg., bei denen die Aktivität proportional der Konz. ist, vereinfacht sich Gleichung III. zu Gleichung I.

Für die Berechnung der *Aktivität des W.* in Zuckerlsgg. jeder Konz. bei Temp. in der Nähe der Zimmertemp. hat Vf. ein Verf. ausgearbeitet, das auch auf Lsgg. ausgedehnt wird, die eine geringe Menge anderer Stoffe (z. B. H_2SO_4) gel. enthalten. Die Anwendung der Formel III. auf die *Inversion des Rohrzuckers* ergibt Anzeichen dafür, daß die Rk. eine solche 6. Ordnung in bezug auf W. ist. Dies Ergebnis läßt den Schluß zu, daß ein *Hexahydrat des Rohrzuckers* existiert. Die Wrkg. des Zusatzes von Zucker, die in einer Erhöhung der Aktivität des Wasserstoffions zum Ausdruck kommt, wird so erklärt, daß sie zum größten Teil auf einer Zunahme des Molbruches des H-Ions ohne größere Änderung des jeweiligen Ionisationsgrades beruht. — Bei der Best. der katalyt. Wrkg. einer nicht ionisierten Säure genügt es nicht, wie im allgemeinen üblich, anzunehmen, daß die Aktivität des W. u. des Substrats konstant bleibt, u. die Aktivität des H-Ions aus dem Massenwirkungsgesetz als Funktion von Konz. zu berechnen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2387—2406. Amhurst, Mass., Coll., Dep. of Chem.)

BUGGE.

George Scatchard, *Die Hydratation des Rohrzuckers in wässriger Lösung, berechnet aus Dampfdruckmessungen.* Die Berechnung des *Hydrationsgrades des Rohrzuckers* in wss. Lsg. aus *Dampfdruckmessungen* hat vor anderen Best.-Methoden den Vorteil, daß man die Aktivität direkt erhält. Vor der Gefrierpunktmethode hat das vom Vf. angewandte Verf. den Vorzug, daß Resultate bei konstanter Temp. erzielt werden u. der Einfluß wechselnder Konz. unmittelbar bestimmt wird. Zu-

grundegelegt wurden die genauen Messungsergebnisse von BERKELEY, HARTLEY u. BURTON bei 0 u. 30° (Phil. Trans. 218. A. 295). Im folgenden beziehen sich die Indices W , 1, 2, Z , anh u. hyd auf W ., Monohydrol $[(H_2O)_1]$, Dihydrol $[(H_2O)_2]$, Gesamtzucker, nicht hydratisierten Zucker u. hydratisierten Zucker; N ist der in Lsg. befindliche Molbruch, N' der zugefügte Molbruch, N_0 der Molbruch Monohydrol in reinem W ., a die Aktivität, a_W die Aktivität von Monohydrol, bezogen auf reines W . als Einheit, C die Konz. des Zuckers in g auf 100 g W ., m die Zahl der Moleküle W . in einem Mol. Zuckerhydrat. Für den Fall, daß keine Assoziation angenommen wird, ist:

$$N_W' / N_Z' = (100 \times 342,24) / (C \times 18,016). \quad (1)$$

Da $N_W + N_Z = 1$ ist, erhält man:

$$N_W / N_Z = N_W / (1 - N_W) = a_W / (1 - a_W). \quad (2)$$

Die Zahl der pro Mol. Zucker aus der Lsg. verschwindenden Moleküle W . oder der durchschnittliche Hydrationsgrad des Rohrzuckers wird erhalten, indem man (2) von (1) subtrahiert. Bei Annahme von Assoziation folgt aus den Gesetzen semi-idealer Lsgg.:

$$N_1 = N_0 a_W. \quad (3)$$

Wenn die Assoziation dem Massenwirkungsgesetz in Molbrüchen folgt, ist:

$$N_2 = K N_1^2 = K N_0^2 a_W^2 = (1 - N_0) a_W^2. \quad (4)$$

Die Menge W ., berechnet als Mole Monohydrol, die in Lsg. pro Mol. Zucker vorhanden ist, ist:

$$(N_1 + 2N_2) / N_Z = (N_1 + 2N_2) / (1 - N_1 - N_2). \quad (5)$$

Der durchschnittliche Hydrationsgrad wird erhalten, indem man (5) von (1) subtrahiert.

Aktivität des W . u. durchschnittlicher Hydrationsgrad des Rohrzuckers:

Konz.	a_W	Durchschnittlicher Hydrationsgrad				a_W
		bei 0°		bei 30°		
		mit Assoziation	ohne Assoziation	mit Assoziation	ohne Assoziation	
34,0	4,83	4,46	0,980 92
56,5	0,965 45	6,08	5,68	5,13	4,76	0,966 51
81,2	0,947 62	5,70	5,30	5,15	4,78	0,949 01
112,0	0,923 27	5,32	4,93	4,89	4,53	0,925 53
141,0	0,898 81	4,98	4,59	4,59	4,24	0,902 27
183,0	0,863 20	4,45	4,07	4,17	3,83	0,867 55
217,5	0,834 61	4,06	3,69	3,86	3,53	0,838 93
243,0	0,813 30	3,82	3,46

Nach der vom VI. aufgestellten Theorie sind Rohrzuckerlsgg. Gleichgewichtsmische von W ., nicht hydratisiertem Rohrzucker u. einem einfachen Hydrat, u. die relativen Mengen dieser Substanzen werden durch das Massenwirkungsgesetz bestimmt. Diese Theorie wird durch einen Vergleich der Versuchsergebnisse mit den aus dem Massenwirkungsgesetz berechneten Resultaten nachgeprüft, wobei sich gute Übereinstimmung für ein *Hexahydrat* oder *Heptahydrat* des Rohrzuckers ergibt. Eine weitere Nachprüfung ermöglicht ein Vergleich der Aktivität des Rohrzuckers, berechnet aus dem Hydrationsgrad, u. der Aktivität, berechnet nach der Duhem-Marguleschen Gleichung. Die Ergebnisse bestätigen das mittels der Massenwirkungsmethode erhaltene Resultat. Auch mit den aus der Inversion von Rohrzucker erhaltenen Ergebnissen (vgl. vorst. Ref.) besteht Übereinstimmung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2406—18. Amhurst, Mass., Coll., Departm. of Chem.) BUDGE.

R. Escalles und H. Levy, Über die Verwendbarkeit und die katalytische Wirkungsweise aromatischer Sulfofettsäuren bei der Herstellung hochmolekularer Ester. Bei der Acetylierung von Stärke u. Cellulose können aromat. Sulfofettsäuren, die sogen. Fettspalter vom Twitchelltyp, mit sehr gutem Erfolg verwendet werden. Ohne schädlichen Molekülabbau befürchten zu müssen, kann man mit ihnen bei hohen Acetylierungstemp. — beste Temp. 80° — arbeiten. Dem in den Fettspaltern enthaltenen Fettsäurerest kommt eine starke katalyt. Wrkg. zu. In keinem der mittels aromat. Sulfofettsäuren hergestellten Acetate ist S nachzuweisen, der Chemismus muß also anders sein als bei Verwendung von H_2SO_4 . Aus der weit geringeren Viscosität der Stärkereaktionsprodd. gegenüber denen der Cellulose läßt sich darauf schließen, daß das Stärkemolekül erheblich kleiner ist als das der Cellulose. Die Schmelzpunktsbest. der Acetate weisen deutlich auf deren amorphe Beschaffenheit hin. (Kunststoffe 13. 25—28. 52—55. 64—68. München.) SÜVERN.

Christopher Kelk Ingold, Die Gestalt der Dampfdruckkurve bei hohen Temperaturen. Teil II. Die Kurve für Natriumcyanid. (Teil I. Journ. Chem. Soc. London 121. 2419; C. 1923. I. 1007.) Während bei dem in Teil I untersuchten Pb als einem im Gaszustand einatomigen Metall zu erwarten war, daß die Verdampfungswärme genau eine quadrat. Funktion der Temp. ist, so daß Abweichungen von der Nernstschen Dampfdruckkurve:

$$R \cdot \log \text{nat } p = I_1 - L_1/T + \alpha \log \text{nat } T + \beta T$$

ausschließlich daher rühren müssen, daß der gesätt. Dampf nicht der Gasgleichung folgt, liegen bei der in der vorliegenden Arbeit untersuchten dreiatomigen Verb. NaCN gerade die entgegengesetzten Verhältnisse vor. In dem 2. bei 1100° beginnenden Temperaturintervall sind die Abweichungen der experimentell ermittelten Kurvenpunkte von der theoret. Kurve so groß, daß sie nicht auf Versuchsfehler zurückgeführt werden können u. ihren Grund mithin in der Nichtgültigkeit der Gasgesetze im vorliegenden Falle haben. Die mit dem Cyannatrium erhaltenen Versuchsergebnisse folgen dagegen bis auf geringe systemat. Abweichungen bei den höchsten Temp. ($> 1300^{\circ}$) der empir. Beziehung von RAMSAY u. YOUNG $T_1/T_2 = m + n T_2$, während die nach Hengleins Formel $\log T_1 = a \log T_2 + b$ berechneten Werte von den beobachteten abweichen, wenn auch nicht so stark wie die aus der Nernstschen Formel sich ergebenden. Für den K. unter Atmosphärendruck berechnet sich aus der Ramsay-Youngschen Formel die Zahl 1495° , die in $1500^{\circ} \pm 10^{\circ}$ zu ändern ist. Die molekulare latente Verdampfungswärme berechnet sich zu 37000 cm , welche Zahl bis auf 2 Stellen genau sein dürfte. Am Schluß werden noch Messungen des gesamten Dampfdruckes von Gemischen von NaCN u. Na_2CO_3 x-Mol. NaCN/(Mol. NaCN + 2 Mol. Na_2CO_3) bei 1000 u. bei 1100° mitgeteilt. Der totale Dampfdruck ist eine nahezu lineare Funktion der molekularen Zus. des Gemisches, u. der Dampfdruck des reinen Na_2CO_3 ist bei den beiden Temp. gegenüber demjenigen des NaCN zu vernachlässigen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 885—91. South Kensington, Coll. of Science and Technology.) BÖ.

James B. Conant und Robert E. Lutz, Eine neue Methode zur Darstellung von Dibenzoyläthylen und verwandten Verbindungen. Vf. stellen Dibenzoyläthylene durch Kondensation von Fumarsäurechlorid mit Bzl., Chlorbenzol, Toluol u. Mesitylen nach FRIEDEL-CRAFTS dar. Sie erhalten in jedem Fall das farbige Isomere. Die farblose Verb., die aus einer Lsg. der farbigen Verb. unter dem Einfluß des Sonnenlichtes entsteht, geht beim Erhitzen ihrer Lsgg. mit HCl oder beim Aufbewahren nach Zusatz einer Spur J in das farbige Isomere über. Beim Dibenzoyläthylen hat die gelbe Form den niedrigeren F. u. die größere Löslichkeit. Durch eine wss. Lsg. von Natriumhydrosulfid werden die unges. Ketone in alkoh. Lsg. leicht reduziert.

Experimentelles trans-Dibenzoyläthylen. Man gibt das Fumaroylechlorid zu

einer Suspension des AlCl_3 in Bzl. Aus A. hellgelbe Nadeln. Ausbeute 74%. — *trans-Ditolyläthylen*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 148°. L. in Bzl., Chlf., CS_2 u. Aceton in der Kälte, wl. in k. A. — *Cis-Verb.* 1 g der *trans-Verb.* in 50 ccm Chlf. wurde dem Sonnenlicht (6 Tage) ausgesetzt. Aus A. farblose Nadeln, F. 123°. — *trans-Di-(4-chlorbenzoyl)äthylen*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$. Die Reaktionsmischung wurde durch Zusatz von CS_2 verd. Aus h. Aceton gelbe Krystalle, F. 172°, wl. in h. A. — *Cis-Verb.* 1 g in 50 ccm Chlf. dem Sonnenlicht ausgesetzt. Aus A. Nadeln, F. 102°. — *Di-(4-chlorbenzoyl)äthan*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_2$. Aus A., F. 151°. — *trans-Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)äthylen*, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Man verwendet auf 9 g Mesitylen 50 ccm CS_2 , 10 g AlCl_3 u. 5 g Fumaroylchlorid. Aus A., F. 174°. — *Cis-Verb.* Man setzt eine alkoh. Lsg. der *trans-Verb.*, die etwas noch ungelöst enthält, in einem Quarzgefäß dem Sonnenlicht aus. F. 120°. — *Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)äthan*, $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Aus A., F. 138,5°. — *Di-(4-methoxybenzoyl)äthylen*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ausbeute nur 1,5 g bei Anwendung von 10 g Chlorid. F. 165°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1303—7. Cambridge [Massach.]) SONN.

R. S. Bly, G. A. Perkins und W. Lee Lewis, *Die Darstellung von Phenylimidophosgen und die Chlorierung von Formanilid*. Phenylsenföhl stellt man am besten dar, indem man Thiocarbanilid mit 3 Mol. verd. H_2SO_4 (2 : 5) am Rückflußkühler 6 Stdn. erwärmt u. dann mit Dampf dest. — Phenylimidophosgen wird in einer Ausbeute von 95% erhalten, wenn man in einer Lsg. von Phenylsenföhl in dem gleichen Vol. CS_2 oder CCl_4 unter Ausschluß von W. bis zur Sättigung Cl_2 einleitet. Man kann auch Phenylimidophosgen selbst als Lösungsm. für Phenylsenföhl verwenden. — Bei Ggw. von Schwefelchloriden geht Formanilid bei der Chlorierung in 2,4-Dichlorformanilid über. Chloriert man bei Ggw. von SOCl_2 , so erhält man 2,4-Dichlorformanilid, Phenylimidophosgen, *p*-Chlorphenylimidophosgen u. 2,4-Dichlorphenylimidophosgen.

Experimentelles. Phenylimidophosgen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCCl}_2$. Kp.₃₀ 107—109°, Kp. 209 bis 210° (korr.). — *p*-Chlorphenylimidophosgen, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NCCl}_2$. Kp.₃₀ 135—137°. — *p*-Chlortriphenylguanidin, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Cl}$. F. 135—136°. Chlorhydrat. F. 247—250°. — 2,4-Dichlortriphenylguanidin, $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NCCl}_2$. Kp.₃₀ 150—153°. — 2,4-Dichlortriphenylguanidin, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Cl}_2$. F. 129,5—130,5 (korr.). Chlorhydrat. Aus verd. A., F. 207—209°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2896—2903. 1922. Evanston [Ill.]) SONN.

Charles und Henri Sunder, *Notiz über das Diazotieren von Nitranilin*. Unabhängig von der Feinheit des *p*-Nitranilins erhält man eine klare Diazolslg., wenn die Temp. 14° nicht übersteigt u. mit Säureüberschuß gearbeitet wird. Um 4 kg Nitranilin auf 1 mal zu verarbeiten u. nur 10% mehr Säure zu benutzen, als zur B. des Diazoniumsalzes nötig ist, gießt man die Säure auf 1 mal zu dem in verd. NaNO_2 -Lsg. suspendierten Nitranilin. Das umgekehrte Verf. gelingt nicht. Hat man nur $\frac{1}{10}$ Mol. Säureüberschuß, so ist es zur Erzielung eines guten Rots nicht nötig, das ganze Diazoniumsalz in Acetat umzuwandeln. Für den Druck kann man ohne Eis arbeiten, wenn man einerseits eine verdickte Lsg. von *p*-Nitranilin u. NaNO_2 u. andererseits verdickte Säure verwendet u. beide Ansätze unter 10° hält. Eine Vorschrift wird mitgeteilt, auch eine für eine Farbe mit H_2SO_4 u. Oxalsäure. Statt des Acetats läßt sich zur Umwandlung des Diazoniumsalzes mit Vorteil Na_2HPO_4 verwenden. Im Kleinen hat sich die Diazotierung auch mit Essigsäure durchführen lassen. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 89. 237—40.) SÜVERN.

Richard Lorenz und Elisabeth Brehmer, *Beiträge zur Theorie der elektrischen Ionen*. Nr. 28. Über die Leitfähigkeitseigenschaften der Arsinsäuren. (Mitt. 27, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 742; C. 1923. I. 1162). Vff. bestimmen auf die bereits von LORENZ u. SCHMID (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 111. 178;

C. 1920. III. 377) angegebene Weise für eine Reihe substituierter Arsinsäuren das spezif. Leitvermögen bei den molaren Verdünnungen 64 bis 1024, das molare Leitvermögen, den Leitfähigkeitskoeffizienten u. die Affinitätskonstante K . Phenylarsinsäure ($K = 0,027$) ist weit stärker als Benzoesäure ($K = 0,006$). Im gleichen Sinne verhalten sich auch substituierte Säuren gegenüber den entsprechenden Benzoesäurederiv. Die Affinitätskonstanten ändern sich bei Eintritt eines Substituenten um etwa den gleichen Faktor wie die Konstante der Benzoesäure bei Einführung der gleichen Gruppe. Ausgenommen sind die *o*-Nitrophenylarsinsäure u. die 2-Nitro-4-aminophenylarsinsäure aus bereits (l. c.) angegebenen Gründen. 2-Nitro-4-aminophenylarsinsäure ist zwl. u. hat eine sehr kleine Affinitätskonstante ($K = 0,0086$). 3-Oxy-4-aminophenylarsinsäure ist ebenfalls wl. u. gibt infolge Zers. durch die platinieren Elektroden wenig übereinstimmende K -Werte Einzelmessungen werden ausgeführt bei: Phenylarsinsäure, *p*-Oxyphenylarsinsäure, *m*-Toluidinarsinsäure, Methoxyacetarsinsäure, *p*-Nitrophenylarsinsäure, *o*-Nitrophenylarsinsäure, 2-Nitro-4-aminophenylarsinsäure, 3-Oxy-4-aminophenylarsinsäure, *p*-Aminophenylarsinsäure. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 128. 76—80. Frankfurt a. M., Inst. f. phys. Chemie d. Univ.)

LINDNER.

Parry Borgstrom und Margaret M. Dewar, Tetraphenyldiarsin. (Vgl. PORTER u. BORGSTROM, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 2048; C. 1920. III. 133.) Tetraphenyldiarsin. F. 130—130,5° (korr.). An feuchter Luft absorbiert es O_2 unter B. von Diphenylarsinsäure u. Tetraphenyldiarsinoxid. Mit CH_3J bildet es Dimethyldiphenylarsoniumjodid. Die Menge des in Bzl.-Lsg. absorbierten J nimmt beim Stehen der Lsg. ab von 99 bis auf 40%, berechnet auf $(C_6H_5)_2AsJ$. Die Absorption von J in Naphthalinlsg. betrug 40—50%, während als Mol.-Gew. $\frac{3}{2}$ des Mol.-Gew. von $(C_6H_5)_2As$ gefunden wurde. Das Mol.-Gew. war von 500 auf 760 gestiegen. — Die spezif. Leitfähigkeit in fl. SO_2 nahm mit der Zeit zu, z. B. von $13,3 \times 10^{-6}$ bis 100×10^{-6} in 19 Tagen. In geschm. Zustand bei 132° war die Leitfähigkeit $= 13,3 \times 10^{-6}$; sie nahm mit der Temp. zu, u. bei 307—308° betrug sie 880×10^{-6} . (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2915—23. 1922. New Orleans [Louisiana] u. Honolulu.)

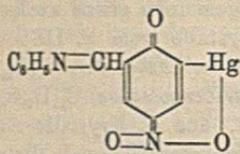
SONN.

W. B. Orndorff und M. L. Nichols, Dinitrosoresorcin. Da die Verb. zur analyt. Best. von Co dienen sollte (vgl. ORNDORFF u. NICHOLS, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1439; C. 1923. IV. 278), war ihre Reindarst. erforderlich. Zu 20 g Resorcinol in 1 l W. werden 21,8 g Eg. zugefügt u. die Mischung unter Rühren bei 0° innerhalb 40 Min. mit 150 ccm $NaNO_2$ -Lsg. (0,1604 g pro ccm) umgesetzt. Nach weiteren 15 Min. wird das Reaktionsprod. in 1 l verd. H_2SO_4 (enthaltend 35,9 g H_2SO_4) bei 10° eingegossen. Das abfiltrierte Dinitrosoresorcin wird mit k. W. gewaschen u. lufttrocken aus 50% A. umkrystallisiert. Die Verb. krystallisiert in dünnen rhomb. Platten mit rhomb. pyramidalen Symmetrie. Das Achsenverhältnis ist $a : b : c = 0,9 : 1 : 0,613$. Die Subst. zeigt starken Pleochroismus u. extreme doppelte Refraktion. Über H_2SO_4 zur Konstanz getrocknet hat die Verb. die Zus. $C_6H_2O_2(NO)_2 \cdot H_2O$. Bei 105° resultiert die wasserfreie Substanz. Die Temp. der Zers. liegt bei 162 bis 163°. Die Verb. ist in Toluol, CCl_4 u. PAe. in der Kälte unl., am Kp. swl. In Chlf. ist sie swl. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine charakterist. grüne Farbe. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1536—39. Ithaka, New York.)

LINDNER.

Frank C. Whitmore und Edmund Burrus Middleton, Quecksilberderivate des Salicylaldehyds und der Nitrosalicylaldehyde. Salicylaldehyd reagiert mit Hg-Acetat in A. unter B. von 3,5-Diacetoxymercurisalicylaldehyd; das Acetat setzt sich in Eg.-Lsg. mit $NaCl$ um zum Dichlormercurisalicylaldehyd. Während sich das monomercurierte Prod. des Salicylaldehyds selbst bei Anwendung von 1 Mol. Hg-Acetat nur in geringer Ausbeute erhalten ließ, entstanden die entsprechenden Prodd.

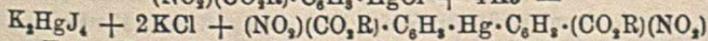
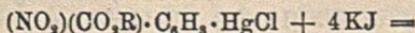
glatt aus Mononitrosalicylaldehyden. Bei der Kondensation dieser Prodd. mit Aminen entstehen unter Abspaltung von CH_3COOH wahrscheinlich Anhydride oder innere Salze (vgl. nebensteh. Formel). Die mercurierten Salicylaldehyde spalten bei der Einw. von H_2NOH oder Phenylhydrazin metall. Hg ab.



Experimentelles. 3,5-Diacetoxymercurisalicyl-

aldehyd, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Hg}_2$. Man erwärmt 10 g Salicylaldehyd u. 52 g Hg-Acetat in 500 ccm 50%ig. A. + 5 ccm Essigsäure 1 Stde. auf dem Wasserbade. Aus Eg., worin es in der Hitze im Verhältnis 1 : 5, in der Kälte 1 : 10 l. ist, Nadeln, F. 234° (Zers.). Beim Erhitzen mit einer alkoh. Lsg. von KJ wird alles Hg aus dem Molekül entfernt. — 3,5-Dichlormercurisalicylaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Hg}_2$. Unl. in allen organ. Lösungsm. Schm. nicht bis 270°. — 3(?)-Chlormercurisalicylaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{ClHg}$. Man kocht das Gemisch der Mono- u. Dimercuriverb. mit sd. A. aus. F. 189—190°. — 3-Acetoxymercuri-5-nitrosalicylaldehyd, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_5\text{NHg}$. Aus Eg. hellgelbe Krystalle, schm. nicht bis 260°. — 5-Acetoxymercuri-3-nitrosalicylaldehyd. Krystallisiert aus Eg. — 3-Chlormercuri-5-nitrosalicylaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{NClHg}$. — 3,5-Diacetoxymercurisalicylalanilin, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{NHg}_2$. Unl. in organ. Lösungsm. — 3,5-Diacetoxymercurisalicylal-p-toluidin, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{NHg}_2$. — 3,5-Diacetoxymercurisalicylal-p-aminobenzoesäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{NHg}$. Tiefrotes Pulver. — 3,5-Diacetoxymercurisalicylanthranilsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{NHg}_2$. — 3(?)-Chlormercurisalicylalanilin, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ONClHg}$. Gelbe Tafeln, F. 182—184°, unl. in organ. Lösungsm. — Anhydrid des 3-Oxymercuri-5-nitrosalicylalanilin (vgl. Formel), $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2\text{Hg}$. Rotes amorphes Prod., l. in Alkali. — 3-Chlormercuri-5-nitrosalicylalanilin, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{ClHg}$. Orangeroter Nd. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1330—34. Evanston [Ill.]) SONN.

Frank C. Whitmore und Edmund Burrus Middleton, *Organische Queck-silberverbindungen aus o-Chlormercuri-p-nitrobenzoylchlorid*. Durch 3-std. Erhitzen des Mercurisalzes der p-Nitrobenzoesäure auf 200—220° wurde das innere Anhydrid der o-Oxymercuri-p-nitrobenzoesäure dargestellt u. durch wiederholte Extraktion mit Ä. gereinigt. Bei Ansätzen von über 100 g tritt beim Erhitzen zuweilen Explosion ein. Eine Suspension dieses Anhydrids in Chlf. liefert bei der Einw. von PCl_5 unter anfangs sehr lebhafter Rk., die schließlich durch 30 Minuten langes Kochen zu Ende geführt wird, das o-Chlormercuri-p-nitrobenzoylchlorid, das nach Entfernung des POCl_3 mit den entsprechenden Alkoholen zu den folgenden Estern der o-Chlormercuri-p-nitrobenzoesäure umgesetzt wurde. n-Butylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NClHg}$, aus A. Krystalle vom F. 125—126°, l. in A., Bzl., Chlf., Aceton, Ä., CCl_4 . — n-Propylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NClHg}$. Aus A. Krystalle vom F. 145—150°. — Isopropylester. F. 179 bis 180°. — Äthylester, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{NClHg}$. F. 220—222°. — Methylester, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{NClHg}$. F. 240—245°. — Chloräthylester, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_5\text{NCl}_2\text{Hg}$. F. 163—164°. Löslichkeitsverhältnisse bei allen wie beim Butylester. Auch mit Äthylenbromhydrin u. mit Diäthylaminoäthylalkohol setzt sich das o-Chlormercuri-p-nitrobenzoylchlorid um, jedoch konnten keine einheitlichen Prodd. isoliert werden. Mit Bromwasser gehen alle diese Ester unter Elimination des Hg in die entsprechenden Br-Verbb. über, die bei der Verseifung o-Brom-p-nitrobenzoesäure liefern, womit die Stellung des Hg sichergestellt ist. — Anilid der o-Chlormercuri-p-nitrobenzoesäure, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{ClHg}$. Aus h. A. Krystalle, wl. in Ä., unl. in den meisten anderen organ. Lösungsm. — Mit KJ in A. reagieren die Ester der o-Chlormercuri-p-nitrobenzoesäure gemäß folgender Formel:

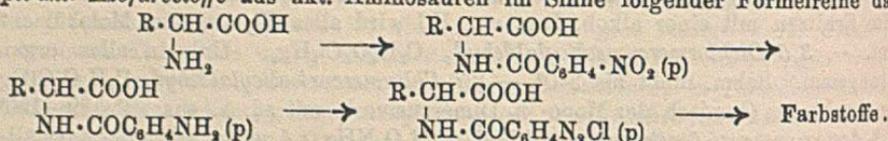


unter B. von Estern der o-Mercuribis-p-nitrobenzoesäure. Mit HgCl_2 liefern sie beim Kochen in alkoh. Lsg. das Ausgangsmaterial zurück. Mit alkoh. KOH lassen sie

sich zur *o*-Mercuribis-*p*-nitrobenzoesäure verseifen. In ihrer Löslichkeit ähneln sie den entsprechenden Chlormercuriverbb., sind jedoch im allgemeinen etwas weniger l. als diese. — *n*-Butylester, $C_{22}H_{24}O_8N_2Hg$, aus A. Krystalle vom F. 153°. — *n*-Propylester, $C_{20}H_{20}O_8N_2Hg$, aus A. Krystalle vom F. 189°. — Äthylester, $C_{18}H_{16}O_8N_2Hg$, F. 227—232°. — Der *n*-Butylester der *o*-Chlormercuribenzoensäure, $C_{11}H_{11}O_8ClHg$, wurde analog der vorerwähnten Nitroverb. bereitet, aus A. Krystalle vom F. 115°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1546—51. 1922. Evanston [Illinois], Northwestern Univ.)

OHLE.

A. W. Ingersoll und Roger Adams, *Optisch-aktive Farbstoffe*. I. Vff. stellen opt.-akt. Azofarbstoffe aus akt. Aminosäuren im Sinne folgender Formelreihe dar:

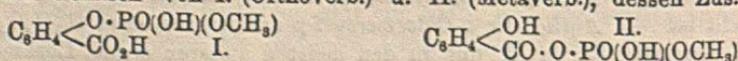


Von den so aus *d*- u. *l*-Phenylaminoessigsäure durch Kupplung mit β -Naphthol u. Dimethylanilin erhaltenen Farbstoffen scheinen die β -Naphtholfarbstoffe von Wolle in gleicher Menge, die Dimethylanilinfarbstoffe in verschieden großem Betrage während der gleichen Zeit absorbiert zu werden.

Experimentelles. *dl*-Phenyl-(*p*-nitrobenzoylamino)essigsäure, $C_{15}H_{13}O_5N_2$. Bei Ggw. von Bicarbonat kondensiert. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 184° (korr.). — Äthylester, $C_{17}H_{15}O_5N_2$. Aus den alkoh. Mutterlaugen. Aus A. Nadeln, F. 140° (korr.). — *dl*-Phenyl-(*p*-aminobenzoylamino)essigsäure, $C_{15}H_{14}O_5N_2$. Red. mit NH_4OH u. $FeSO_4$ -Lsg. Aus W., F. 152° (korr.). — Chlorhydrat, $C_{15}H_{15}O_5N_2Cl$. Nadeln aus HCl (1:1); schm. beim langsamen Erhitzen zwischen 190 u. 200°, beim Eintauchen in ein h. Bad ziemlich scharf bei 215°. — *l*-Phenyl-(*p*-nitrobenzoylamino)essigsäure, $C_{15}H_{13}O_5N_2$. F. 163°. — $[\alpha]_D^{20} = -86,56^\circ$. — Äthylester, F. 155° (korr.). — $[\alpha]_D^{20} = -67,70^\circ$. — *l*-Phenyl-(*p*-aminobenzoylamino)essigsäure. Nadeln, F. 168 bis 169° (korr.). — $[\alpha]_D^{20} = -93,75^\circ$. — Chlorhydrat. Zers. sich bei 220—222°. — *d*-Phenyl-(*p*-nitrobenzoylamino)essigsäure. $[\alpha]_D^{20} = +86,13^\circ$. — Äthylester. $[\alpha]_D^{20} = +67,4^\circ$. — *d*-Phenyl-(*p*-aminobenzoylamino)essigsäure. $[\alpha]_D^{20} = +93,63^\circ$. — Azofarbstoff aus dem Diazoniumsalz der *dl*-Phenyl-(*p*-aminobenzoylamino)essigsäure u. β -Naphthol, $HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot COC_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6OH = C_{25}H_{19}O_5N_2$. Aus Eg. orangerote Nadeln, F. 252°. Unl. in W. u. organ. Lösungsmm. — *l*-Form. Etwa 10-mal leichter l. in Eg. als die Racemform. F. 238°. $[\alpha]_D^{25} = -27,25^\circ$. — *d*-Form. $[\alpha]_D^{25} = +28,50^\circ$. — Azofarbstoff aus Diazoniumsalz der *l*-Phenyl-(*p*-aminobenzoylamino)essigsäure u. Dimethylanilin, $HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot COC_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4N(CH_3)_2 = C_{25}H_{22}O_5N_4$. Aus 50%_{ig}. A. rotbraune Nadeln, F. 189—190°. — *d*-Form. F. 188—189°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2930—37. 1922. Urbana [Ill.])

SONN.

Émile Gautrelet, *Über die Monomethylorthophosphosalicylsäure*. Aus 3 Mol. Monomethylorthophosphorsäure u. 3 Mol. Na-Salicylat erhält man neben 1 Mol. Na_2PO_4 u. 1 Mol. Salicylsäuremethylester 2 Mol. Monomethylorthophosphosalicylsäure, u. zwar ein Gemisch von I. (Orthoverb.) u. II. (Metaverb.), dessen Zus. von der



Reaktionstemp. abhängt. Höhere Temp. begünstigt die B. von I. Beide Verb. bilden rhomb. Krystalle, I. kurze u. dicke, F. 113°, II. lange Nadeln, F. 98°. Beide sind ll. in A. u. Ä., swl. in W. (1:400). Beider Lsgg. werden von $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 grün, von Ammoniumnitrosulfomolybdat gelb gefärbt. Mit $FeCl_3$ gibt jedoch nur II. eine violette, I. eine kaum merkliche Färbung. In physiol. Hinsicht sind die beiden Isomeren ident. Sie wirken zugleich antipyret. u. analget., aber infolge

der CH_3 -Gruppe stärker analget. als Acetylsalicylsäure; infolge des Phosphorsäurerestes erhöhen sie den Blutdruck u. wirken ton. sowohl allgemein auf das Nervensystem wie besonders auf die Muskulatur. Die tox. Eigenschaften sind eher vermindert als erhöht, der Einfluß der Phosphorierung des Salicylsäuremol. ist in dieser Hinsicht mit dem der Sulfierung der Phenole vergleichbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1770—72. Paris.)

LINDENBAUM.

T. J. Thompson und Gerald J. Leuck, *Darstellung von Benzylestern einiger hochsiedender Säuren*. Vff. stellen die *Dibenzylester* der Bernsteinsäure u. der Phthalsäure, sowie die *Benzylester* der Malein- u. Fumarsäure, Benzoesäure, Buttersäure, Capron- u. Caprylsäure dar, u. zwar durch direktes Erhitzen der Säure mit reinem Benzylalkohol. Die Ausbeuten betragen 60—90%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2394—96. Lincoln [Nebraska].)

SONN.

O. Maass, E. H. Boomer und D. M. Morrison, *Nichtsättigung und Bildung von Molekülverbindungen*. III. (II. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1227; C. 1922. I. 187.) Vff. setzen die früheren Verss. an verschiedenen KW-stoffen fort. Sie messen die *E.E.* von Systemen aus *o*-, *m*-, *p*-Xylol, Propylbenzol u. Methylcyclohexan mit *HBr* als zweiter Komponente. Aus den E.-Mol.-% KW-stoffkurven machen Vff. die Ggw. von *Molekularverbb.* bei *m*-Xylol u. Propylbenzol wahrscheinlich. Die B. der *Molekularverbb.* ist von dem ungesätt. Charakter der KW-stoffe abhängig. Sie unterbleibt, wenn die Anziehungskraft der KW-stoff-Moll. für einander größer ist als die Neigung zur B. von *Molekularverbb.* (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1433—38. Montreal, Canada.)

LINDNER.

A. W. Schorger, *Abietinsäure*. Vf. löste Kolophonium, das er 30 Min. lang bei 25 mm Druck auf 220—225° erhitzt hatte, in trockenem Petroleum auf, impfte mit einem Krystall Abietinsäure u. bewahrte die Lsg. eine Woche an einem kühlen Orte auf: es schied sich die *Abietinsäure* in Form von Krystallen an den Wandungen ab. Damit ist die Annahme von KNECHT u. HIBBERT (Journ. Soc. Dyers Colourists 35. 149; C. 1919. III. 262), wonach Kolophonium der Hauptsache nach aus Abietinsäureanhydrid besteht, widerlegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1339—40. Madison [Wisconsin], Burgess Labor.)

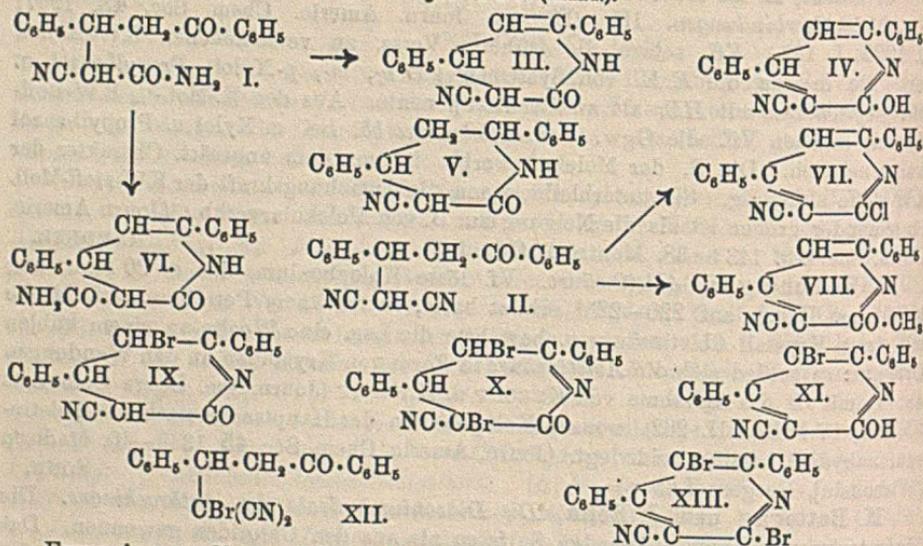
SONN.

M. Bategay und J. Béha, *Die Diazoniumhydrate des Anthrachinons*. Die Hydrate wurden besser aus den Sulfaten als aus den Chloriden gewonnen. Das β -Diazoniumsulfat wurde analysiert, ebenso die Chloroplatinate u. Chloroaurate des α - u. β -Diazoniums. Die sauren Sulfate lassen sich leicht rein abscheiden, sie sind trocken u. in wss. Lsg. bemerkenswert beständig, durch Titrieren mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ unter Abschluß von CO_2 lassen sie sich in Ba-Salze überführen. Durch weiteres $\text{Ba}(\text{OH})_2$ erhält man die Hydrate. Die erhaltene alkal. reagierende Fl. ist wenig beständig, nach wenigen Min. wird die Rk. sauer, das bas. Diazohydrat ist in das saure übergegangen. Die saure Fl. kuppelt noch mit α -Naphthol, aber viel langsamer als die frische alkal., sie entwickelt N u. enthält wahrscheinlich Oxyanthrachinone. Mit H_2PtCl_6 erhält man keinen Nd. mehr, wenn die Kupplung mit Naphthol langsam wird. Die stark bas. Diazoniumhydratlagg. geben mit H_2PtCl_6 , H_2AuCl_6 u. Co-Na-Nitrit sofort mehr oder weniger gelbe Ndd. Es wird auseinandergesetzt, weshalb es sich dabei nicht um die Umwandlung bei der Einw. des $\text{Ba}(\text{OH})_2$ event. gebildeter Antidiazohydrate u. Nitrosamine in Diazoniumsalze handeln kann. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 89. 241—46.)

SÜVERN.

E. P. Kohler und B. L. Souther, *δ -Ketonitrile und ihre Beziehung zu cyclischen Verbindungen*. II. (I. vgl. KOHLER, GRAUSTEIN u. MERRILL, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2536; C. 1923. I. 1395.) Vff. haben *Cyanacetamid* u. *Cyanacetonitril* an *Benzalacetophenon* angelagert (I. u. II.). *Anlagerungsprod.* (I.) geht in Chlf. oder CCl_4 unter dem Einfluß von Halogenwasserstoff leicht in die cycl. Verb. (III.) über. Schüttelt man eine Suspension dieses Prod. (10 g) in 30 ccn konz. alkoh. NH_3

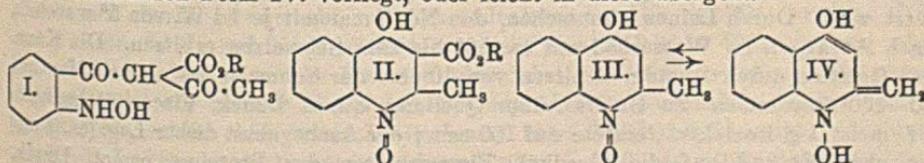
2 Wochen lang, so erhält man ein Gemisch vom *Oxyppyridin* (IV.) u. *Piperidin-deriv.* (V.). — Unter der Einw. von Alkali geht das Anlagerungsprod. (I.) in die isomere cycl. Verb. (VI.) über. — Das *Anlagerungsprod.* (II.) geht bei der Sättigung der Chlf.-Lsg. mit trockenem HCl hauptsächlich in *2-Chlor-3-cyano-4,6-diphenylpyridin* (VII.) über; mit HBr entsteht das entsprechende Br-Prod.; daneben bildet sich *2-Keto-3-cyano-4,6-diphenyltetrahydropyridin* (V.). Aus dem Reaktionsgemisch, das bei der Einw. von alkoh. KOH auf das Dinitril (II.) sich bildete, konnten nur Pyridyläther, z. B. Verb. (VIII.), isoliert werden. Die bei der Behandlung mit Säure oder Base aus dem Anlagerungsprod. (II.) zunächst entstehenden Dihydropyridin-deriv. gehen spontan durch Oxydation u. Red. in Gemische von Pyridin- u. Piperidin-deriv. über. — Bei der Bromierung des Anlagerungsprod. (I.) erhält man die cycl. Bromverb. (IX., X. u. XI.), aus dem Dinitril (II.) eine bromierte Verb. mit offener Kette (XII.) u. daneben die cycl. Verb. (XIII.).



Experimentelles. α -Cyan- β -phenyl- γ -benzoylbutyramid, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$ (I.). Man gibt eine kleine Menge einer gesätt. Lsg. von NaOCH_3 zu der sd. Lsg. von 22 g Benzalacetophenon u. 8,4 g reinem Cyanacetamid in 25 ccm trockenem CH_3OH ; die Rk. geht ohne Wärmezufuhr zu Ende. Aus CH_3OH Nadeln oder kleine Prismen, F. 161—163°. Wl. in Ä., Chlf. u. CCl_4 , mäßig l. in CH_3OH u. Aceton. — α -Cyan- β -phenyl- γ -benzoylbutyronitril, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ (II.). Aus A. oder CCl_4 Nadeln oder kleine Prismen, F. 125—126°. Wl. in Ä. u. CH_3OH , mäßig l. in sd. Ä., Aceton u. CCl_4 , ll. in k. Chlf. — *2-Keto-3-cyano-4,6-diphenyltetrahydropyridin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}$ (III.). Man leitet trockenen HCl oder HBr in eine Suspension des Amids in A.-freiem Chlf., bis der F. der festen M. etwa 215° beträgt. Aus Bzl. + A. Nadeln, F. 220°. Sll. in fast allen organ. Lösungsm., l. in etwa 10 Tln. sd. Eg. — *2-Keto-3-carbonyl-4,6-diphenyltetrahydropyridin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Man bewahrt eine Lsg. des Nitrils in konz. H_2SO_4 8—10 Stdn. bei Zimmertemp. auf u. gießt dann auf Eis. Aus A. (+ wenige Tropfen NH_3) Prismen, F. 181—182°. Wl. in A. u. Chlf., mäßig l. in Aceton. — *1-Oxy-3-cyano-4,6-diphenylpyridin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ (IV.). Man gibt langsam eine Lsg. von NaNO_2 zu der Lsg. des Hydropyridins in Eg. Aus Eg. grünlich-gelbe Tafeln, F. 313—315°. Swl. in allen gewöhnlichen organ. Lösungsm. — *2-Oxy-4,6-diphenylpyridin*. Durch Verseifung der CN-Verb. mit KOH in CH_3OH -Lsg. — *2-Keto-3-cyano-4,6-diphenylpiperidin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ (V.). Aus der alkoh. Mutterlauge des Oxyppyridins. Aus Aceton + PAe. blau fluoreszierende Nadeln, F. 188

bis 189°. Ll. in organ. Lösungsmm. mit Ausnahme von PAe. — *2-Chlor-3-cyano-4,6-diphenylpyridin* (VII.). Aus der alkoh. Mutterlauge von Verb. V. Aus CH_3OH seidenartige Fäserchen, F. 154,5°. Sll. in Chlf., wl. in CH_3OH u. Ä. — *2-Brom-3-cyano-4,6-diphenylpyrimidin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br}$. Aus Chlf. + CH_3OH Nadeln, F. 169 bis 170°. Ll. in Chlf., wl. in Ä. u. CH_3OH . — *2-Keto-3-carbamyl-4,6-diphenylpyrimidin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$ (VI.). Durch Hydrolyse des Nitrils. Aus Eg. Nadeln, F. etwa 170°, wenn das Röhrchen in ein Bad von dieser Temp. getaucht wird, F. bei langsamem Erhitzen 230—232°. Unl. in fast allen organ. Lösungsmm. — *2-Keto-4,6-diphenylpiperidincarbonsäuremethylester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$. Man suspendiert das Amid in CH_3OH u. sättigt mit HCl. Aus Aceton + PAe. Nadeln, die bei 173° sintern u. bei 177° schm. Ll. in Aceton u. Chlf., wl. in Ä. u. CH_3OH . — *2-Methoxy-3-cyano-4,6-diphenylpyridin*, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ (VIII.). Aus CH_3OH Nadeln, F. 110°. Ll. in Ä., A. u. Aceton. — *2-Äthoxy-3-cyano-4,6-diphenylpyridin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (vgl. VIII.). Nadeln, F. 112°. — α -*Brom- α , α -dicyano- β -phenyl- γ -benzoylbutyronitril*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{Br}$ (XII.). Man behandelt eine Suspension von 5 g Dinitril u. 5 g K-Acetat in Chlf. mit 1 cem Br. Aus CH_3OH Nadeln, F. 126—127°. Ll. in Chlf., Aceton u. sd. CH_3OH . K-Acetat in CH_3OH eliminiert daraus bei gewöhnlicher Temp. HBr. — *2-Keto-3-cyano-4,6-diphenyl-5-bromtetrahydropyridin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Br}$ (IX.). Nadeln, die beim Eintauchen in ein h. Bad bei etwa 165° schm.; bei langsamem Erhitzen spaltet sich HBr ab. Ll. in Chlf., Aceton u. sd. A. — *2-Keto-3-cyano-4,6-diphenyl-5-chlortetrahydropyridin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Cl}$. Aus dem cycl. Nitril mit PCl_5 . Nadeln, F. 178—181°. Ll. in Aceton, A. u. Chlf. — *2-Keto-3-cyano-3,5-dibrom-4,6-diphenyltetrahydropyridin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{ONBr}_2$ (X.). Mit überschüssigem Br in h. CCl_4 . Gelbe Tafeln, die sich bei etwa 195° zers. — *2-Oxy-3-cyano-5-brom-4,6-diphenylpyridin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Br}$ (XI.). Aus Verb. (IX.) mit HNO_3 . Aus Eg. oder CH_3OH , F. 303 bis 306° (Verkohlung). — *2-Chlor-3-cyano-5-brom-4,6-diphenylpyridin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{ONClBr}$ (vgl. XIII.). Aus Verb. XI. mit POCl_3 + PCl_5 . Aus Aceton + PAe. gelbe Tafeln, F. 181—182°. Ll. in Chlf., mäßig l. in Aceton, fast unl. in A. — *2,5-Dibrom-3-cyano-4,6-diphenylpyridin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_2$ (XIII.). Aus Dinitril mit überschüssigem Br bei Ggw. von K-Acetat. Aus Aceton + PAe. hellgelbe Prismen, F. 189—190°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2903—14. 1922. Cambridge [Mass.]) SONN.

K. Lucille Mc Cluskey, *Einige neue Derivate des Chinaldins*. Durch Red. von *o*-Nitrobenzoylacetessigester mit SnCl_2 u. trockenem HCl in Eg. entsteht das *N*-Oxyd des *4*-Oxychinaldin-3-carbonsäureäthylesters (II.) wahrscheinlich über das nicht isolierte Zwischenprod. I, das bei der Verseifung mit wss. KOH die entsprechende Säure liefert. Diese verliert beim Erhitzen für sich CO_2 unter B. des *4*-Oxychinaldin-*N*-oxyds, das bereits von GABRIEL u. GERHARD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1067; C. 1921. III. 333) beschrieben worden ist. Von den von jenen Autoren vorgeschlagenen Formeln entscheidet sich Vf. für III. Da diese Verb. jedoch ein Dibenzolat liefert, das allerdings die eine Benzoylgruppe leicht, schon beim Umkrystallisieren aus 50%_{ig} Eg., verliert, nimmt Vf. an, daß sie entweder in der tautomeren Form IV. vorliegt, oder leicht in diese übergeht.



Experimenteller Teil. Zur Darst. des *o*-Nitrobenzoylchlorids eignete sich am besten das von AUWERS u. DUESBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1207; C. 1920. III. 345) empfohlene Verf. mit Thionylchlorid. — Den *o*-Nitrobenzoylessigester stellte Vf. nach der Vorschrift von NEEDHAM u. PERKIN (Journ. Chem. Soc.

London 85. 154; C. 1904. I. 724) dar, mit der Abänderung, daß das Reaktionsgemisch statt über Nacht bei Zimmertemp. nur 4—5 Stdn. im Eisschrank stehen blieb. — Das *Oxyd des 4-Oxychinaldin-3-carbonsäureäthylesters*, $C_{11}H_{13}NO_3$ (II), scheidet sich aus seiner Lsg. in w. 95%ig. A. auf Zusatz von W. als krystallin. M. vom F. 174° aus, ll. in A., Chlf., Aceton, NaOH, NH_4OH , Na_2CO_3 u. konz. HCl, wl. in Bzl., k. verd. HCl u. $NaHCO_3$, fast unl. in W., Ä. u. Lg. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ rotbraun. Es reduziert ammoniakal. Ag-Lsg., aber nicht Fehlingsche Lsg., u. entfärbt eine acetone. $KMnO_4$ -Lsg. — *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{11}NO)_2PtCl_6$, F. 203° (Zers.). — *4-Oxychinaldin-3-carbonsäure-N-oxyd*, $C_{11}H_9NO_4$, zers. sich bei 209° , ll. in NaOH, Na_2CO_3 u. NH_4OH , zwl. in A., Aceton u. $NaHCO_3$, unl. in Chlf., Bzl., Lg. u. Ä. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. u. alkal. $KMnO_4$ -Lsg. unter Grünfärbung, nicht Fehlingsche Lsg. — *4-Oxychinaldinoxyd*, $C_{10}H_9NO_3$, hat keinen scharfen F., erweicht bei 245° u. schm. bei ca. 247° unter Schäumen. Ll. in Eg, verd. Säuren u. Alkalien, swl. in A., sonst ganz oder fast unl. Reduktionsvermögen wie bei den vorst. Verbb. — *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_{10}NO)_2PtCl_6$, F. 229 — 230° . — *Pikrat*. F. 171° . — *Dibenzoylderiv*, $C_{24}H_{17}NO_4$, aus 95%ig. A. weiße krystallin. M. vom F. 171° , ll. in Aceton, unl. in W. u. Alkalien; besitzt kein Reduktionsvermögen. — *Monobenzoylverb.*, F. 236° . — Bei der Red. mit verd. HCl u. Zn-Staub geht das *4-Oxychinaldinoxyd* in das *4-Oxychinaldin* vom F. 110° über. — Das *4-Oxychinaldinoxyd* entsteht auch direkt durch Red. von *o-Nitrobenzoylacetone* nach dem oben angegebenen Verf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1573—77. 1922. Chicago [Illinois], Univ.)

OHLE.

Arthur W. Thomas und Margaret W. Kelly, *Der isoelektrische Punkt des Kollagens*. Bei Best. mit der Quellungs- u. Färbungsmethode u. durch Färbung mit sauren u. bas. Farbstoffen fanden Vf. den gesuchten Punkt bei $[H^+] = 10^{-5}$. Sie bestimmten ihn, indem sie fein gesiebtes Hautpulver mit Lsgg. von verschiedenen p_H schüttelten u. den jeweils auftretenden Quellungs- u. Färbungszustand feststellten, der aus der Größe des Vol. des Zentrifugats erkennbar war; das kleinste Vol. entspricht dem isoelektr. Punkt. — Die Best. durch Färbung beruht darauf, daß das Kation eines bas. Farbstoffes (*Fuchsin*, *Neutralrot*) sich mit Kollagen in dem Gebiet verbindet, das einen größeren p_H als der isoelektr. Punkt hat, das Anion des sauren (*Martiusgelb*) dagegen bei kleinerem p_H . (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 195—201. 1922. New York.)

WOLFF.

Jacques Loeb, *Die Bedeutung des isoelektrischen Punktes für die Herstellung aschefreier Gelatine*. Amphotere Kolloide können einfach u. schnell aschefrei erhalten werden, indem man sie, z. B. Gelatine, gepulvert auf den isoelektr. Punkt bringt u. dann genügend häufig u. lange mit k. W. wäscht (vgl. Journ. Gen. Physiol. 1. 237; C. 1920. III. 417). Denn beim isoelektr. Punkt kann der Ampholyt sich weder mit einem Anion noch mit einem Kation verbinden. Mann schüttet 50 g gepulvertes Handelsgelatine vom p_H 6,0—7,0, in 3 l 0,0078-mol. Essigsäure von 10° , verrührt gut, dekantiert nach 30 Min. u. erneuert die Essigsäure, die nach weiteren 30 Min. durch gleiches Vol. dest. W. von 5° mit p_H etwas über 5,0 ersetzt wird. Durch Leinen abnutschen, den Nd. 5 mal mit je 1 l W. von 5° waschen, nach Absaugen im Wasserbad auf ca. 50° bis zum Schmelzen erhitzen. Die Konz. der Gelatine durch 24-stdg. Erhitzen von 10 ccm der Schmelze im elektr. Ofen auf 90 — 100° bestimmen. Zu Unterss. über Quellung, osmot. Druck, Viscosität benutzte Vf. meist 1 g isoelektr. Gelatine auf 100 ccm; der Aschegehalt dieser Lsg. (ca. 1 mg) ist ohne Einfluß auf die physikal. Eigenschaften der Proteine, osmot. Druck, Quellung, Viscosität, Potentialdifferenz. Fe^{+++} , Ca^{++} , PO_4''' sind qualitativ nachweisbar, Cl' , SO_4'' nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 213—15. 1922. New York.)

WOLFF.

Jacques Loeb, *Über die Natur der Kräfte, die die Stabilität wässriger Lö-*

sungen von Gelatine beim isoelektrischen Punkt bestimmen. (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 4. 617; C. 1922. III. 786.) Die Stabilität von Lsgg. oder Suspensionen kann durch 2 verschiedene Kräfte aufrecht erhalten werden: 1. durch Anziehungskräfte zwischen Lösungsm. u. gel. Substanz u. 2. durch gegenseitige Abstoßung der gel., bzw. suspendierten Teilchen untereinander. Satz 1 gilt für die Krystalloide, Satz 2. für die im allgemeinen swl. Kolloide. Die abstoßenden Kräfte werden erzeugt durch die elektr. Ladungen zwischen den gel. Aggregaten, die auf die bei der B. der Aggregate mit eingeschlossenen Ionen der gleichen Substanz zurückzuführen sind. Beim isoelekt. Punkt sind nun die Proteine prakt. nicht mehr ionisiert. Zur Erklärung ihrer Löslichkeit beim isoelekt. Punkt kann daher Satz 2 nicht mehr herangezogen werden. Nun wird die Löslichkeit der Gelatine bei ihrem isoelekt. Punkt (ca. $p_H = 4,7$) durch Zusatz von Salzen erhöht. Diese Löslichkeitserhöhung beruht nicht auf einer elektiven Adsorption von Ionen, also elektr. Aufladung der suspendierten Partikel, sondern auf einer Vergrößerung der Anziehung zwischen diesen u. dem Lösungsm. Das Gleiche gilt auch für die durch Zusatz geringer Säure- oder Alkalimengen bewirkte Löslichkeitserhöhung. Demnach sind zur Erklärung der Löslichkeit kolloidaler Substanzen beide oben angeführten Kräfte heranzuziehen. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 7. 510 bis 517. 1922.) OHLE.

Jacques Loeb, Die Erklärung des Einflusses von Säuren auf den osmotischen Druck von Proteinlösungen. (Vgl. Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 7. 510; vorst. Ref.) Die Tatsache, daß die Erhöhung des osmot. Drucks von Proteinlsgg. durch Zusatz geringer Säuremengen erhöht wird, ist, wie bereits früher für Gelatine, Eialbumin u. Edestin gezeigt worden ist, nicht auf eine Erhöhung des Dispersitätsgrades zurückzuführen, sondern beruht auf der Differenz der Konz. der krystalloiden Ionen in der Proteinlsg. einerseits, der wss. proteinfreien Lsg. andererseits, deren Größe durch das Donnan'sche Membranengleichgewicht bestimmt ist. Vf. weist nunmehr nach, daß sich auch das Casein den andern bisher geprüften Proteinen in diesem Punkte anschließt. Während der isoelekt. Punkt des Caseins bei $p_H = 4,7$ liegt, wurde das Minimum des osmot. Druckes bei $p_H = 4,04$, das Maximum bei $p_H = 3,0$ gefunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1930—41. 1922. New York, ROCKEFELLER Inst. f. med. Research.) OHLE.

E. Biochemie.

Torsten Thunberg, Zur Frage des wasserstoffaktivierenden Vermögens der Zellen. Entgegen den Angaben von LIPSCHITZ u. GOTTSCHALK (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 191. 1; C. 1922. I. 47) hält Vf. seinen früheren Befund aufrecht, daß auch die *l*-Weinsäure in Ggw. von Froschmuskulatur als H-Spender wirken u. *m*-Dinitrobenzol zu *m*-Nitrophenylhydroxylamin reduzieren kann. Die negativen Ergebnisse jener Vf. dürften dadurch zu erklären sein, daß sie die Konz. der Weinsäurelsg. oder die Menge des Dinitrobenzols zu gering bemessen haben. *d*-Weinsäure ist dagegen unter allen Bedingungen inaktiv. Auch Maleinsäure scheint Dinitrobenzol allerdings nur sehr schwach reduzieren zu können. Die kräftige Giftwrgk. dieser Säure auf die Muskelatmung steht damit nicht in Widerspruch; möglicherweise spielen auch ihre Umsatzprodd. dabei eine Rolle. — Auch rein chem. Oxydationen, wie die der Thioglykolsäure oder des Traubenzuckers werden sowohl durch Methylenblau wie durch Dinitrobenzol beträchtlich beschleunigt. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 7. 240—44. 1922. Lund, Physiol. Inst. der Univ.) OHLE.

Matilda Moldenhauer Brooks, Das Eindringen von Arsen in lebende Zellen. Verss. mit Phosphatpufferlsgw. mit u. ohne Atoxyl an Nitellazellen (vgl. Journ. Gen. Physiol. 4. 347; C. 1922. I. 978) zeigen, daß das Eindringen des Atoxyls in engem Zu-

sammenhänge mit der $[H]$ des umgebenden Mediums steht. Dieser Einfluß kann auf Veränderung in der Dissoziation des Atoxyls oder in der Zellpermeabilität beruhen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 39–40. 1922. Washington, Hyg. Lab.; Ber. ges. Physiol. 17. 430. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

I. Pflanzenchemie.

James F. Couch, *Notiz über das Öl von Agastache pallidiflora*. Der Riesen-Ysop, *Agastache pallidiflora* (Heller) Rydb., macht sich durch den starken Geruch nach Thymian, später (nach dem Aufblühen) auch nach Pfefferminze, weithin bemerkbar. Die Blüten gaben 0,184–0,316% stark nach Pfefferminze u. schwach nach Thymian riechendes Öl. D_{20}^{20} 0,91924, $\alpha_D^{25} = -8,60$, $n_D^{25} = 1,4865$, l. in den gewöhnlichen Mitteln. Bei -10° schied sich Menthol nicht ab. Phenole vorhanden, aber nicht nachweisbar. Pulegon u. andere Ketone abwesend. Das Öl der Blätter (0,083%) roch nur nach Thymian. Beide Öle waren neutral u. reagierten nicht mit $FeCl_3$. (Amer. Journ. Pharm. 94. 341–43. 1922. Washington, Patol. Divis., Bur. Anim. Ind.) DIETZE.

Hans von Euler und Karl Josephson, *Einige Versuche und Berechnungen über Saccharase* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1097; C. 1923. III. 73.) Mittels der Mikromethode zur Best. von Amino-N nach VAN SLYKE (Journ. Biol. Chem. 23. 407; C. 1916. I. 353) haben Vf. an einem Saccharasepräparat vom If = 76,3 (Minutenwert 0,61), das 6,8% N enthielt, festgestellt, daß darin 2,3% N als Amino-N vorliegen, von dem etwa die Hälfte sehr schnell (in ca. 10 Min.) abgespalten wird, während der Rest eine 4-std. Reaktionsdauer erfordert. — *Verss. über die Aufnahmefähigkeit der Saccharase für Halogen*. Jod wird weder von Saccharase noch von den zum Vergleich untersuchten Substanzen *Zimtsäure*, *Benzaldehyd* u. *Alanin* aufgenommen. Br wird dagegen in erheblicher Menge gebunden. Im einen Falle wurde 1 g-Atom Br von 160 g Saccharase gebunden, im andern von 175 g. Alanin reagiert auch mit Br, doch lassen sich aus den bisherigen Ergebnissen noch keine Schlüsse darüber ziehen, ob diese Rk. mit der Bromaufnahme der Saccharase in Parallele gesetzt werden darf. Benzaldehyd zeigt Br gegenüber in der angewandten Verd. (0,001-n.) nur sehr geringe Reaktionsfähigkeit. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 8. 23. 1922.) OHLE.

A. Voskressensky, *Über die Schwankungen in der diastatischen Kraft der Urease von Soja hispida je nach dem Alter der Samen*. Zwischen Samen aus dem Jahre 1905 u. solchen von 1919 zeigte sich kaum ein Unterschied im Ureasegehalt. (C. r. soc. de biologie 88. 498–500. Marseille.) LEWIN.

Adolf Traegel, *Der Invertasegehalt der Zuckerrüben- und Mangoldblätter*. Er ist in den Blättern von Zuckerrüben bedeutend größer als in den Blättern von Mangold. Dies stützt in Anbetracht der trotz seines Blätterreichtums u. seiner starken Rippen u. Stiele kleinen, unverdickten Wurzeln des Mangolds die Annahme, daß beim Mangold infolge Mangel an Invertase in den Blättern u. Stengeln kein oder nur wenig Rohrzucker in die Wurzeln abgeführt werden könne, da nach den neuesten Forschungen der Rohrzucker beim Durchströmen des Plasmas durch die Invertase invertiert wird. Hierfür spricht auch, daß die Permeabilität für Rohrzucker geringer ist als für Invertzucker. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1923. 158–62.) RÜHLE.

B. Chodat und E. Rouge, *Über einen im Pflanzenreiche verbreiteten Oxygenasetypus*. Entgegen WHELDAL beschleunigt Peroxydase nicht die Oxydation von Brenzcatechin oder Protocatechusäure. Die von ihm für Brenzcatechine gehaltenen Pflanzenstoffe können *Flavone* sein. *Quercitrin* kann als Oxygenase funktionieren, indem es zusammen mit Peroxydase die charakterist. Lactaserk. gibt. Da Katalase

das Peroxyd des Flavons zerstört, wird dieses dem Typus des H_2O_2 entsprechen, nicht dem des Äthylhydroperoxyds, $R-\overset{O}{\underset{O}{\text{C}}}$; dieses schädigt die Katalase. (Cr. des séances de la soc. de phys. et d'hist. nat. de Genève 39. 116—23. 1922; Ber. ges. Physiol. 18. 140. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

D. Maestrini, *Beitrag zur Kenntnis der Enzyue. Enzyme der gekeimten Gerste.* Die Amylase, mit W., besser mit 0,03%ig. Essigsäure extrahierbar, spaltet am leichtesten die I. Stärke des Handels; HCl wirkt wie Essigsäure, KOH hebt die Wrkg. auf. Wirkungsoptimum 45°, Abschwächung bei 50°, Zerstörung bei 70°. — Die Protease, in W. unl., Emulsion wirkt nur, wenn bei Acidität von 0,03%ig. Essigsäure in 6 Stdn. bei 20—30° bereitet. Wirkungsoptimum 45—50°, Zerstörung 52—55°. — Lipase, gleichfalls l., wirkt am besten in bei schwach saurer Rk. hergestellter Emulsion; wirksam gegen Mandelöl, HCl schwächt; Temperaturoptimum ca. 45°, Zerstörung 55°. — Invertin, l. in verd. Essigsäure (Extraktion mindestens 6 Stdn.), HCl wie Essigsäure, KOH schädigt; Temperaturoptimum ca. 50°, Zerstörung 55°. — Maltase fehlt. (Arch. ital. de biol. 71. 74—82. 1922. Rom, Univ.; Ber. ges. Physiol. 17. 531. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

Die Zusammensetzung der *Dawa-Dawaschoten von der Goldküste.* Dawa-Dawa ist ein ca. 40 Fuß hoher Baum der Familie der Leguminosen. Botan. Abstammung wahrscheinlich *Parkia filicoidea*, Welw. Jeder Baum liefert ca. 120 lbs. Schoten im Jahre, welche durchschnittlich 9 Zoll lang u. 0,5—1 Zoll breit sind. Farbe rötlichbraun bis dunkelbraun. Die lederige Außenschale umhüllt eine weiche, pulverige u. gelbe M., in der zahlreiche Samen eingebettet sind. Verhältnis 41,2% Schalen: 33,4% pulverige M.: 25,4% Samen. Die Schalen enthalten reichlich Pektine u. merkliche Mengen Gerbstoff. Die pulverige M. (I.) u. die Samen (II.) wurden auf ihren Nährwert hin analysiert u. ergaben:

	W.	Rohprotein	Fett	reduz. Zucker	nicht reduz. Zucker
I.	13,7	4,2	2,0	19,2	8,5
II.	10,1	28,5	16,8	—	3,5

	andere Kohlenhydrate	Rohfaser	Asche	Eiweißverhältnis	Futterwert
I.	35,8	12,6	4,0	1:16,2	79
II.	28,9	8,3	3,9	1:2,5	146

Alkaloide oder blausäurebildende Fermente waren nicht nachweisbar. Das Samen-fett war halbfest. Einer Verfütterung stehen Bedenken nicht entgegen. (Bull. Imperial Inst. Lond. 20. 461—63. 1922.) GRIMME.

O. F. Black und J. W. Kelly, *Die Prüfung der Frucht von *Samuela carnosana* Trelease.* Die Stammpflanze ist den Yuccas nahe verwandt, unterscheidet sich aber u. bildet eine besondere Gattung. Die Früchte sind süß u. werden in Mexiko wie Datteln oder Feigen genossen. Die bei 100—110° getrockneten Fruchtschalen machen 70%, die schwarzen Samen 30% der Frucht aus. Die Samen enthalten keine Alkaloide, liefern mit Ä. 20% Öl, farb- u. geruchlos, D.²² 0,9265, $n_D = 1,4710$, Jodzahl 125,6, SZ. 5,13, VZ. 192,83, EZ. 187,7. Chlf. extrahiert 3% unreines, wachsähnliches, hellgrünes Prod., F. 215° unter teilweiser Zers. A. löst 10% wenig giftiges Saponin. Fruchtschale enthält 4,65% Asche u. 0,109% N. Die Kohlenhydrate bestehen aus 4,3% Stärke, 62,2% reduzierendem Zucker, meistens Fruchtzucker, u. 3,8% nicht reduzierendem Zucker (als Sucrose berechnet). ca. 50% der ganzen Frucht sind fermentable Kohlenhydrate; sie würde sich daher zur Produktion von A. eignen, u. da sie viel Pektinstoffe enthält, mit anderen besser-schmeckenden, aber pektinärmeren Früchten zur Darst. von Marmeladen u. Gelees. (Amer. Journ. Pharm. 94. 477—79. 1922. Office of Drug, Pois. and Plant Invest., Bureau of Plant Industry, U. St. Depart. of Agricult.) DIETZE.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

W. Biedermann, *Fermentwirkungen durch Nichtfermente*. Daß sehr viele Fermente in einer an sich unwirksamen Form, als Zymogen, abgesondert u. erst durch Hinzutreten anderer, entweder organ. oder anorgan. Körper aktiviert werden, widerspricht der Annahme, daß ein Ferment als einheitliches chem. Individuum aufzufassen ist. Ferner kann ein wirksames Ferment in 2 verschiedene Anteile zerlegt werden, deren jeder allein unwirksam ist, erst vereinigt ist das Ferment aktiv. Sehr heterogene Stoffe sind Aktivatoren. Wenn auch Vf. auf dem Standpunkt steht, daß Stärkehydrolyse auch von Nichtfermenten unter gewissen Bedingungen erzielt werden kann, so glaubt er doch, daß den natürlichen Fermenten gewöhnlich spezif. organ. Stoffe oder Stoffgemische zu Grunde liegen, die zwar nicht an u. für sich, wohl aber in Verbindung mit anderen teils organ. teils unorgan. Körpern (Komplementen) wirksam werden. — Es wird noch der Einfluß der Temp. u. Rk. besprochen, auch die des Sauerstoffs bei diastat. Wrkg., auch erwähnt Vf. seinen Nachweis, daß auch künstlich hergestellte Albumosen u. sogar Aminosäuren unter gewissen Bedingungen diastat. wirken. (Wchschr. f. Brauerei 40. 46—48. 51—53.)

RAMMSTEDT.

Grace Mc Guire und K. George Falk, *Untersuchungen über Enzymwirkung*. XXIII. *Die spontane Vermehrung der Sucraseaktivität bei Bananenextrakten*. (XXII. vgl. NOYES, SUGIURA u. FALK, Journ. Biol. Chem. 55. 653; C. 1923. III. 164.) Es wurde beobachtet, daß dialysierte Bananenextrakte (vgl. Journ. Biol. Chem. 54. 655; C. 1923. I. 690) beim Stehen an Wirksamkeit zunahm. Diese Eigenschaft ist unabhängig von der Zus. des Extraktions- u. des zugefügten Konservierungsmittels. Ggw. von Bananenzellen oder Bakterienwrkg. konnte ausgeschlossen werden. Auch fand beim Stehen keine merkliche Änderung der $[H^+]$ statt. Der Aktivitätszunahme folgt nach längerer Zeit eine gewisse Abnahme. Beide Vorgänge werden durch höhere Temp. (bis ca. 70°) beschleunigt. Mit der Steigerung der Wirksamkeit waren weder Änderungen im Säuretiter mit verschiedenen Indicatoren noch durch Formoltitration nachweisbare Spaltung von Eiweißstoffen, noch Änderungen in der Menge reduzierender Stoffe verbunden. Als einfachste Erklärung des Vorganges erscheint B. von Enzym aus vorhandenem Material. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1539—51. New York, ROOSEVELT Hosp.)

SPIEGEL.

J. S. Mc Hargue, *Die Rolle des Mangans in Pflanzen*. Nachdem die Verteilung des Mn in den verschiedenen Pflanzenteilen festgestellt worden war mit dem Ergebnis, daß die Samenhülsen den weitaus größten Mn-Gehalt (0.02%, bei Weizen) aufweisen, schritt Vf. zu vergleichenden Kulturvers., sowohl auf Mn-haltigen wie Mn-freien Nährsgg. als auch auf Sandboden. In den ersten 6—8 Wochen traten keine Unterschiede zwischen den Mn-Pflanzen u. den Mn-frei gezüchteten Exemplaren auf, dann blieb jedoch das Wachstum der letzteren weit zurück, die Blätter wurden chlorot. u. die Entw. der Blüten u. Früchte blieb aus. Daraus geht hervor, daß das Mn zur n. Entw. der Pflanzen notwendig ist. Die Leguminosenarten erwiesen sich besonders empfindlich gegen die Ausschaltung des Mn. Daß in den ersten Wochen keine Unterschiede im Wachstum auftreten, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß während dieser Zeit die in den Samen enthaltenen Mn-Vorräte zur Deckung des Mn-Bedarf der sich neu bildenden Gewebe ausreichen. Das Mn spielt also augenscheinlich eine nicht ersetzbare Rolle als Katalysator bei der N-Assimilation u. der Chlorophyllsynthese. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1592 bis 1598. 1922. Lexington [Kentucky], Landwirtschaftl. Versuchsstation.)

OHLE.

A. Maige, *Über das Kernwachstum in der Bohne bei verschiedenen Temperaturen in Gegenwart von Zucker*. Die in Ggw. von Saccharose gekeimten Bohnen zeigten im Zellteilungs- u. Kernwachstumsvorgang drei krit. Temp., ein Minimum

bei 8°, ein Maximum bei 42° u. ein Optimum bei 30°. Die Temp.-Steigerung fördert das Kernwachstum u. erhöht die Permeabilität für Zucker. (C. r. soc. de biologie 88. 530—33. Lille.)

LEWIN.

O. C. Bryan, *Wirkung verschiedener Reaktionen auf Wachstum und Knöllchenbildung bei Sojabohnen*. Günstigste Rk. für Wachstum der Sojapflanze u. Eindringen von Bakterien bei $pH = 6,5$, Grenzen für jenes 3,9 u. 9,6, für dieses 4,6 u. 8. Schädlich für das Wachstum waren die pH -Werte 4,95 u. 8,2, wobei das Eindringen der Bakterien noch nicht völlig gehindert wurde. Die für B. von Knöllchen krit. $[H^+]$ war etwas geringer als die für das Wachstum der Pflanze, für die einzelnen Bakterienstämme, von denen 21 in Reinkultur gezüchtet u. untersucht wurden, etwas verschieden. — *Mais* verträgt größere Aciditäts- u. Alkalitätsgrade als die übrigen Versuchspflanzen. — Bei der *Futtererbse* ist der Reaktionsbereich für Knöllchenbildung anscheinend etwas größer als bei Soja. (Soil science 13. 271—302. 1922. Wisconsin Agric. exp. stat.; Ber. ges. Physiol. 18. 61—62. Ref. DÖRRIES.) SP.

S. D. Conner und O. H. Sears, *Aluminiumsalze und Säuren bei wechselnden Wasserstoffionenkonzentrationen in Beziehung zum Pflanzenwachstum in Wasserkulturen*. Die Beobachtungen an verschiedenen Getreidearten ergaben, daß z. B. für Gerste die Giftwrkg. von Al-Salzen mehr auf Al^{+++} als auf H^+ beruht; bei gleichzeitiger Ggw. von PO_4^{+++} in der Nährlsg. wirken sie weniger tox.; saure Böden sind dies für viele Pflanzen hauptsächlich deshalb, weil sie ll. Al-Salze enthalten. (Soil science 13. 23—41. 1922. Lafayette, PURDUE univ.; Ber. ges. Physiol. 18. 63. Ref. DÖRRIES.)

SPIEGEL.

Rudolf Lorenz, *Die Kolloidchemie des Holzes*. Unterss. an Birken u. Zuckerahorn ergaben, daß die Frühjahrssäfte nur geringe, vom März bis zum Abschluß des Saftflusses nur wenig steigende Kolloidmengen enthalten, Weißbuche, die ein besonders stark ligninhaltiges Holz bildet, dreimal soviel Kolloide in ihrem Frühjahrssaft führt. Bei Birke, Fichte, Eberesche u. Weißbuche ergab sich im holzbildenden Kambialsaft sofort nach Beginn der Blatttätigkeit ein hoher Gehalt an kolloiden Bildungsstoffen, der im August rasch herabstürzt. Der Kolloidgehalt der Bildungssäfte ist also zur Zeit der größten Holzbildung am höchsten. Die Holzbildung läßt sich als vorwiegend 2-stufiger Vorgang beschreiben, 1. B. der kolloiden Cellulosehydrogele in den jüngsten pflanzlichen Geweben. Dieser chem. fast indifferente Oberflächen- oder Gerüstkörper entwickelt in Gewebs- oder Faserstrukturen eine ungeheure Oberfläche. 2. Die Verdickung oder Verholzung dieses Oberflächenkörpers durch Adsorption u. Gelhautbildung aus den kolloiden Prokambiumstoffen des Kambialsaftes. Lignin ist die Gesamtheit aller aus dem Kambialsaft durch Adsorption auf dem Oberflächenkörper niedergeschlagenen Kolloide, es kann bei den verschiedenen Hölzern nicht einheitlich sein. (Wchbl. f. Papierfabr. 54. 1518—21. Tharandt i. Sa.)

SÜVERN.

M. Doyon, *Hemmungswirkung des Nicotins und einiger anderer Substanzen auf die Bildung künstlicher Pflanzen osmotischer Herkunft. Wirkung der Temperatur*. Gibt man — nach LEDUC (Physiko-chem. Theorie des Lebens, 1910) — Körner aus 1 Teil Lactose mit 2 Teilen $CuSO_4$ u. 1 Teil Traganth in eine Fl. aus 100 Teilen W., 10—20 Teilen 10%ig. Gelatine, 5—10 Teilen gesätt. $K_2Fe(CN)_6$ -Lsg. u. 5—10 Teilen bei Zimmertemp. gesätt. $NaCl$ -Lsg., so erhält man B. zahlreicher, dünner, feiner Blattstiele, die sich in 5 Min. bis zur Wasseroberfläche erheben. Nicotin verhindert das „Sprießen“, schon in der Entw. begriffene Sprossen wachsen langsamer u. bleiben kümmerlicher. Ähnlich wirken *Pyridin*, *Phenylhydrazin* u. *Chinolin*. Dagegen sind *A.*, *Ä.*, *Essigester*, *Aceton*, *Phenol*, *NaOH*, *Na_2CO_3*, ohne Einfluß. NH_3 schränkt die Entw. ein; *HCl*, H_2SO_4 , *Essigsäure* verzögern das Aufsprössen. Wasserfreies *Methyl-*, *Dimethylamin*, *Trimethylcarbinol*, *Anilin*, *Dimethylanilin*, *Conicin* sind ohne Wrkg. Am günstigsten ist Laboratoriumstemp.; bei 38° keine Entw.,

bei 8° sind die Stiele stämmig u. zeigen blatt- u. fruchtähnliche Bildungen. (C. r. soc. de biologie 88. 1126—27. Paris.) WOLFF.

I. Cluzet, A. Roचाix und A. Chevallier, *Untersuchungen über die baktericide Wirkung von Thoriumemanation*. Eine Emanation von 1,440 elektrostat. Einheiten hatte keine Wrkg. auf Staphylokokken. Der Bacillus Eberth war gegenüber 3000 Einheiten empfindlich. Es sind danach sehr hohe Dosen Thorium nötig, um Mikroorganismen abzutöten. (C. r. soc. de biologie 88. 510—12. Lyon.) LEWIN.

David Brownlie, *Die antiseptischen Eigenschaften von Farbstoffen*. Gegenüber einer Arbeit von FAIRBROTHER u. RENSCHAW (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 134; C. 1922. III. 571) über diesen Gegenstand weist Vf. auf ältere eigene Arbeiten über die Einw. von Licht auf gefärbte Stoffe hin. Er ist der Ansicht, daß die Lichtwirkung auf der Wrkg. von Bakterien oder Enzymen beruht, neben der katalyt. Vorgänge verlaufen können. (Chem. Trade Journ. 72. 642.) SÜVERN.

P. Handuroy, *Über die Konstitution des d'Herelleschen Bakteriophagen*. Frühere (C. r. soc. de biologie 87. 966. 1089; C. 1923. I. 203. 1132) u. neue Beobachtungen führen Vf. zu der Ansicht, daß das d'Herellesche Phänomen durch einen Komplex erzeugt wird, bestehend aus dem eigentlichen vermehrungsfähigen Bakteriophagen u. Stoffen, die von den lysierbaren Mikroben ausgeschieden werden. (C. r. soc. de biologie 88. 59—60.) SPIEGEL.

J. W. Janzen und L. K. Wolff, *Bakteriophagenstudien*. III. *Über mehrfache Virulenz des Bakteriophagen*. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 259; C. 1923. I. 359.) Für diese bereits von D'HERELLE beschriebene Erscheinung läßt sich keine einheitliche Erklärung geben. In einigen Fällen sprachen die Verhältnisse für Annahme zweier verschiedener Bakteriophagen in der ursprünglichen Fl., in anderen ist diese Deutung ausgeschlossen. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. II. 147—50. Amsterdam, Lab. v. d. Gezondheidsleer.) SP.

Karl Hajós, *Zur Natur des d'Herelleschen Phänomens. Bemerkungen zur Mitteilung von Putter und Vallén*. Zu der erwähnten Mitteilung (Klin. Wchschr. 2. 339; C. 1923. I. 1400) bemerkt Vf. auf Grund eigener, an anderer Stelle zu veröffentlichender Unterss., daß Filtration ein sehr wichtiger, aber nicht der einzige Faktor für Entstehung von bakteriolyt. Wrkg. ist. Nicht alle Fäcesextrakte u. nicht alle durch Berkefeldfilter oder de Haensche Membranen gewonnenen Filtrate haben sie. Das homologe Lysin fand sich in den Fäcesextrakten nie bei manifest Kranken, nur bei Gesunden oder Genesenden. Gleiches gilt für Filtrate aus Gemischen von Duodenalsaft u. Bouillon sowie von dunkler Galle u. Bouillon. Filtrate aus verschiedenen Teilen von Darm u. Gallenblase derselben Person besaßen lyt. Wrkg. gegen verschiedene Bakterienarten. Das größte Hindernis für therapeut. Verwendung der Bakteriophagen ist die Entstehung resistenter Keime. (Klin. Wchschr. 2. 931. Budapest, III. med. Klin.) SPIEGEL.

Katsumi Haramaki, *Über den Secretingehalt von Hefe und Hefepreparaten*. Eine gewisse Secretinwrkg. läßt sich in mit HCl bei 100° hydrolysiertes Hefe nachweisen, etwas stärker nach Erhitzen des Hydrolysats auf 180—260°, beträchtliche im „Genovis“-Hefepreparat (mit u. ohne Kräuterzusatz), das auch nach intragastraler Zufuhr kräftig anregend auf die Magendrösen wirkt. (Ztschr. f. physik. u. diätet. Therapie 26. 343—46. 1922. Berlin, Pathol. Inst. d. Univ.; Ber. ges. Physiol. 17. 534. Ref. DRESEL.) SPIEGEL.

J. Grüb, *Über eine Hefe aus der Devonformation*. Auf einer von RÖDER an der Magdalenenbucht auf Spitzbergen gefundenen Sandsteinplatte schiefriegen Gefüges der Devonformation entdeckte Vf. außer anderen fossilen Pflanzenresten eine Art *Peronosporacee*, die er als *Peronosporites destruens gen. n.* identifizierte u. an Hand eines Mikrophotogramms beschreibt. Denselben Pilz konnte Vf. auf mergeligen Kohlenkalkplatten von Spitzbergen u. der Bäreninsel feststellen. Konidien in ver-

schiedenem Zustande der Sprossung zeigen, daß es sich um die Urstammform unserer *Hefe* handelt. (Webschr. f. Brauerei 40. 43—44.) RAMMSTEDT.

W. H. Peterson, E. B. Fred und E. G. Schmidt, *Die Vergärung von Pentosen durch Pilze*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 48. 385; C. 1922. I. 507.) Ein Teil der untersuchten Arten von *Aspergillus* u. *Penicillium* wuchsen sehr gut auf *Arabinose* oder *Xylose*, jedoch etwas langsamer als auf *Glucose*. Die Mucorarten *Rhizopus nigricans* u. *Cunninghamella* greifen die Pentosen nur sehr langsam an. 4⁰/₁₀g. Zuckerlsg. werden von den besten Arten innerhalb von 4—5 Tagen vollständig vergoren. Von den langsamer wachsenden Pilzen scheint die *Xylose* etwas leichter assimiliert zu werden als die *Arabinose*. Der C der Zucker dient, soweit er nicht als CO₂ in Freiheit gesetzt wird, fast vollständig zum Aufbau der Leibessubstanz. In den Bilanzverss. wurden in diesen beiden Prodd. 88—98% des konsumierten C wiedergefunden. Die auf die beiden Prodd. entfallenden Mengenverhältnisse verschieben sich mit der Art u. dem Alter des Pilzes. Die maximale Geschwindigkeit der CO₂-Entw. wird am 3.—4. Tage erreicht. Außer CO₂ wird nur noch eine geringe Menge einer nicht flüchtigen, aber noch nicht identifizierten Säure gebildet. *Oxal-* oder *Citronensäure* entsteht nicht, ebensowenig *A.* oder *flüchtige Säuren*. *Aspergillus niger* produziert eine bei Zimmertemp. flüchtige Substanz, die H₂SO₄ dunkel färbt u. wahrscheinlich ident. ist mit der den Geruch erzeugenden Substanz. Bei Kulturen von *Penicillium glaucum* tritt diese Substanz nicht auf. Die Elementaranalyse der trocknen Pilzsubstanz ergab, daß *Penicillium glaucum* mehr C, H, N u. Asche enthielt als *Aspergillus niger*. Der C-Gehalt beträgt 49 bzw. 46%, der N-Gehalt ca. 5%, ebenso die Asche. (Journ. Biol. Chem. 54. 19—34. 1922. Madison Wisconsin, Abt. f. Agrikulturchemie u. Bakteriologie der Univ.) OHLE.

S. Costa und L. Boyer, *Über einen aus dem Blute eines Falles von protrahierter infektiöser Endocarditis isolierten Mikrocooccus*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 858; C. 1923. I. 971.) Der Mikrocooccus ist dadurch charakterisiert, daß er *Galaktose* nicht vergärt, auch nicht *Lactose*, *Mannit* u. *Inulin*. (C. r. soc. de biologie 88. 493—94. Marseille.) LEWIN.

Jean Blanc, *Umwandlung von Pyocyaneusbacillen in pigmentlose Bacillen. Erklärungsversuch*. Aus einem grünen Farbstoff u. einem gelben, später roten Farbstoff bildenden *Pyocyaneus*stamm konnten bei isolierender Aussaat auf Schrägagar modifizierte, farblose Kolonien gewonnen werden, die zunächst bei Aussaat wieder teils n., teils modifizierte (zahlreicher bei in Bouillon gealterten Kulturen oder unter Einfluß von deren Filtraten) lieferten, nach mehreren Passagen durch Filtrate solcher Kulturen aber schließlich vollkommen die Fähigkeit zur B. von Farbstoff verloren, zugleich diejenige zur Verflüssigung von Gelatine unter deutlicher Abnahme der Beweglichkeit u. Übergang in dickere u. längere Formen. Diese Veränderungen ähneln denen, welche die Bakteriolyse begleiten. (C. r. soc. de biologie 88. 52—54. Paris, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

M. Gory, *Schleimige Umwandlung des Colibacillus*. Abwässer scheinen auf *B. coli* verändernd zu wirken (vielleicht Vorstadium der Lyse), indem sie dann die Kulturen makroskop. fett u. zerfließlich machen, auch das mkr. Aussehen verändern, die Intensität der Indolrk. schwächen, so daß die Eigenschaften sich denen des Friedländertypus nähern. (C. r. soc. de biologie 88. 49—51. Paris, Inst. PASTEUR.) SP.

A. Adam, *Über Darmbakterien*. V. *Grundlagen der Ernährungsphysiologie des Bacillus bifidus*. (IV. vgl. Ztschr. f. Kinderheilk. 30. 265; C. 1922. I. 290.) *Bac. bifidus* braucht unbedingt Kohlenhydrate, Monosaccharide fördern das Wachstum mäßig, Disaccharide, besonders Milchzucker, viel mehr, Rohrzucker schädigt. Von Eiweißkörpern fördern Casein u. Caseinate, von Fettabbauprodd. die Alkaliseifen. Ohne wesentlichen Einfluß sind milchsaure Salze, Neutralfette, Pepton, Tyrosin, schädlich Polysaccharide, verschiedene Zuckerabbauprodd., Glycerin, Ölsäure, Butter-

säure, Albumin, aliphat. Aminosäuren, Ca-Seifen. (Ztschr. f. Kinderheilk. 31. 331 bis 366. 1922. Heidelberg, Kinderklin.; Ber. ges. Physiol. 17. 535. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

A. Adam, *Über Darmbakterien. VI. Zur Biologie der Darmflora des Neugeborenen. (Ernährungsphysiologie der Knöpfchenbakterien.)* (V. vgl. vorst. Ref.) Die für das Meconium charakterist., bei B. von Frauenmilchstuhl verschwindenden „Knöpfchenbakterien“ gedeihen am besten bei alkal. Rk. u. nur mit peptonartigen Eiweißkörpern, allenfalls auch Asparagin, während niedrigere Spaltprodd. die Entw. hemmen, höhere nicht verwertet werden können. Zucker u. ihre Abbauprodd. führen zu ungewöhnlichen sporenen Formen, Fette wirken gelegentlich hemmend. (Ztschr. f. Kinderheilk. 33. 308—12. 1922. Heidelberg, Kinderklin.; Ber. ges. Physiol. 17. 536. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

A. Adam und Ph. Kissoff, *Über Darmbakterien. VII. Zur Biologie der Darmflora des Säuglings. Ernährungsphysiologie des B. acidophilus im Verhältnis zu der des B. bifidus.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Beiden Bakterien ist die Eigenwasserstoffzahl $pH = 5-6$ u. Wachstumsbreite zwischen 4,5 u. 6,7 gemeinsam, ferner das Verb. gegenüber Zuckern u. deren Abbauprodd., Na-Seife u. Caseinaten, gutes Gedeihen auf verdauter Frauen- u. Kuhmilch, unvollkommenes auf unverdauter Frauenmilch. Dagegen verwertet Acidophilus im Gegensatz zu Bifidus (vgl. oben, V. Mitt.) Stärke, Ca-Seifen, unverdaute Kuhmilch gut. (Ztschr. f. Kinderheilk. 34. 207—12. 1922. Heidelberg, Kinderklin.; Ber. ges. Physiol. 17. 536. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

A. Adam und Ph. Kissoff, *Über Darmbakterien. VIII. Zur Biologie der Darmflora des Säuglings. Das quantitative Verhältnis von B. bifidus zu B. acidophilus.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Bac. bifidus fand sich bei gesunden Brustmilchkindern stets in größerer Menge als Bac. acidophilus, läßt sich auch in ca. 100000-mal stärkerer Verd. noch nachweisen. (Ztschr. f. Kinderheilk. 34. 213—15. 1922. Heidelberg, Kinderklin.; Ber. ges. Physiol. 17. 536. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

H. Pfeiffer und F. Standenath, *Zur Kenntnis des Trypsins und seines natürlichen Hemmungskörpers im Serum.* Es ist strittig, ob der Hemmungskörper des Bluteserums (Antitrypsin) Trypsin dauernd absättigen u. daher ausschalten kann (HEDIN, K. MEYER u. a.) oder nur, ohne eine irreversible Bindung mit Trypsin einzugehen, seine Wrkg. verzögert (KIRCHHEIM). Zur Entscheidung konnte der Befund der Vf. dienen, daß im Gegensatz zu der Adsorbierbarkeit der Fermente durch Tierkohle der Hemmungskörper (von Schwangerenserum) nicht in nachweisbarer Menge adsorbiert wird. Es zeigte sich nun, daß nach Behandlung von Trypsin-Antitrypsingemischen mit Kohle unter bestimmten Bedingungen die Abgüsse sowohl die hemmende, wie die verdauende Wrkg. verloren u. bei Überschuß von Hemmungskörper die Sedimente keine Verdauungswrkg. auf Casein hatten. An sich nicht hemmende Eiweißlsgg. vermindern dagegen die Verdauungskraft des Trypsins nach Bindung an Kohle nicht. Diese Ergebnisse sprechen für die Hedin'sche Ansicht u. machen wahrscheinlich, daß auch bei der Trypsinvergiftung Hemmungskörper verbraucht wird. — Das bei den Unterss. benutzte Fuld-Großsche Verf. wurde bzgl. seiner Fehlergrenzen u. Leistungsfähigkeit für Nachw. kleiner Mengen von Trypsin u. seinem natürlichen Hemmungskörper im Serum u. nach Bindung an Tierkohle eingehend untersucht. — Für das Entstehen von „Trypsinoid“ (OPPENHEIMER, KÄMMERER), eines an das Substrat sich bindenden, aber es nicht verdauenden Fermentabkömmlings, wurden keine Anhaltspunkte gewonnen. (Fermentforschung 7. 14—53. Graz, Inst. f. allg. u. exp. Pathol. d. Univ.) SPIEGEL.

Leroy S. Palmer, *Der Einfluß verschiedener Antiseptica auf die Wirksamkeit der Lipase.* Als Enzym diente eine wss. Suspension von käuflichem Steapsin, als

Substrat eine künstliche „Milch“, die durch Emulgieren von 20 g geschmolzenem Butterfett in einer Lsg. von 15 g Acaciagummi in 20–25 ccm W. u. Verdünnen dieser Mischung auf 500 ccm hergestellt wurde. Fettgehalt der Emulsion 4,0%, $pH = 4,9-5,0$. Der Einfluß der verschiedenen Antiseptica auf das Enzym wurde durch vergleichende Messungen der Aciditätszunahme studiert, u. zwar in der Weise, daß auf 75 ccm der Emulsion 1 ccm Stéapsinsuspension angewendet u. die gebildete Säure nach Zusatz von 100 ccm einer Aceton-Ä.-Mischung im Verhältnis 3:1 auf 25 ccm der Emulsion mit 0,1-n. alkoh. NaOH gegen Phenolphthalein titriert wurde. Versuchstemp. 38°, Versuchsdauer 24 u. 48 Std. — *Formaldehyd* hat in Konz. bis zu 0,4% keinen schädigenden Einfluß auf das Ferment, erst in 1%ig. Lsg. macht er sich bemerkbar. *Chloroform* setzt in Konz. von 1,5–2,5% die Wirksamkeit der Lipase um 20–60% herab, *Aceton* in Konz. von 6–12% um 12–25%. Die durch *Jodoform* bewirkte Hemmung der Lipolyse ist der Konz. desselben proportional. Sie beträgt bei Konz. von 0,03–0,5% CHJ_3 15–55%. Auch der Einfluß von aceton. CHJ_3 -Lsgg. wurde untersucht, doch müssen diese Lsgg. frisch bereitet sein, da länger aufbewahrte freies J enthalten, das die Fermentwrkg. schon in geringen Konz. vollständig aufhebt. Die aceton. CHJ_3 -Lsg. war 3%ig. u. wurde in solcher Menge zum Reaktionsgemisch zugefügt, daß eine CHJ_3 -Konz. von 0,3% resultierte. Die Hemmung der Fermentwrkg. schwankte dabei zwischen 25 u. 40%. Freies J verhindert bereits in Konz. von $\cong 0,045\%$ die Lipolyse vollständig, Br wirkt nicht so intensiv. Bei einer Konz. von 0,25% ist das Ferment noch mit 6–7% seiner n. Aktivität wirksam. $HgCl_2$ hebt in Konz. von 0,1% die Lipasewrkg. ganz auf. Chloralhydrat wurde nicht untersucht, da es in Kuhmilch so gut wie gar nicht baktericid wirkt. — Der geringe Einfluß von CH_2O auf die Lipase spricht nicht für die Eiweißnatur dieses Fermentes. Die Lipolysehemmung durch die Halogene beruht auf vollständiger Zerstörung des Ferments u. läßt auf die Ggw. von ungesätt. Kohlenstoffbindungen in ihrem Molekül schließen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1527–38. 1922. St. Paul [Minnesota], Landwirtschaftl. Versuchsstation.)

OHLE.

M. L. Petrunkin, *Zur Frage der Amylase in der grauen Hirnsubstanz des Menschen*. Auf die Amylase dieser Herkunft wirken kleinste Mengen Säuren (HCl , H_2SO_4) u. Alkalien ($NaOH$, KOH) zerstörend, Phosphatide u. Galle stimulierend. (Russ. physiol. Journ. 5. H. 1–3. 1922; Ber. ges. Physiol. 17. 531. Ref. SEREJSKI.)

SPIEGEL.

H. da Fonseca, *Über die Wirkung verschiedener Ionen auf Pankreasamylase*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 1033; C. 1923. I. 695.) Die hemmende Wrkg. des Zn -Ions ist der fördernden Wrkg. des Cl -Ions überlegen. Nach Vf. kommt den Kationen die bedeutsamste Rolle zu. (C. r. soc. de biologie 88. 313–15. Lissabon.)

LEWIN.

R. Chodat und F. Wyss, *Neue Untersuchungen über Tyrosinase*. Tyrosinase wirkt bei $pH = 11$ bis 5, bildet, frei von Peroxydase u. Aminosäuren, Melanin aus Tyrosin u. Tyramin, nicht aus p-Oxyphenyläthyl-dimethylaminohordenin, p-Oxybenzylamin, p-Oxybenzoesäure, p-Oxybenzaldehyd, p-Kresol, Brenzcatechin u. Dopa sind wegen Autooxydation zu Vers. ungeeignet. Tyrosinase ist nicht als Gemenge einer Desaminase u. einer Phenolase aufzufassen, das Haehnische Coferment wird abgelehnt. In Verb. mit p-Kresol ergibt sich eine *neue Tyrosinaserk.* mit Resorcin, Phloroglucin oder Orcin unter B. von Kresolrubin u. mit biogenen Aminen. (Cr. des séances de la soc. de phys. et d'hist. nat. de Genève 39. 22–26. 1922; Ber. ges. Physiol. 18. 139–40. Ref. JACOBY.)

SPIEGEL.

T. H. Milroy, *Die kolloidale Alkalireserve des Blutes*. Bei Pferdeblutplasma ist die Alkalescenz 0,0241 n., RONA u. GYÖRGY (Biochem. Ztschr. 56. 416; C. 1914. I. 40) haben 0,0224-n. gefunden; die des Ultrafiltrats beträgt 0,0262 n. Durch Ver-

gleich der Ultrafiltrate des Plasmas nach Verd. mit 0,85%ig. NaCl-Lsg. oder mit einer Mannit-Borsäurelsg., die gerade die Basen neutralisiert, ergab sich, daß im zweiten Fall der Alkaligehalt nur 0,01-n. mehr betrug. Soviel haben die Plasmakolloide neben Dicarbonat u. zweibas. Phosphat gebunden. — Die Alkaleszenz der Kolloide des lackfarbenen Blutes ohne Dialyse ist etwa 0,025-n., nach Dialyse gegen 0,85%ig. NaCl-Lsg. größer, etwa 0,03-n. — Weiter untersuchte Vf. die Verteilung der kolloidalen Base nach Zusatz von Borsäure u. Kakodylsäure. (Journ. of Physiol. 57. 253—72. Belfast, Univ.) MÜLLER.

Ch. O. Guillaumin, *Über die Harnsäureverbindungen des Menschenblutes.* (Vgl. WEIL u. GUILLAUMIN, C. r. soc. de biologie 86. 659; C. 1922. III. 539.) Vf. verteidigt seine Ansichten gegenüber CHABANIER, LEBERT u. ONELL (C. r. soc. de biologie 87. 1269; C. 1923. I. 869.) (C. r. soc. de biologie 88. 31—33.) SPIEGEL.

Joseph E. Nowrey, *Wirkung des Natriumgermanats auf den Gesamthämoglobingehalt der weißen Ratte.* Nach 17 mg pro kg Tier traten Vermehrung der Erythrocyten (Reizung des Knochenmarks), Steigerung des Hämoglobingehaltes u. Vermehrung des Blutvol. ohne Konz. des Blutplasmas ein. (Bull. of the Johns Hopkins hosp. 33. 340—42. 1922. Baltimore; Ber. ges. Physiol. 18. 99. Ref. SCHÜBEL.) SPIEGEL.

S. L. Cummins, *Agglutination gewaschener Erythrocyten durch kolloidale Kieselsäure.** Die Lsg. von kolloidaler Kieselsäure mit 0,75% NaCl agglutiniert gewaschene Erythrocyten schnell. Konz., nicht aber verd. Menschenserum hemmt die Agglutination stark, wahrscheinlich infolge Gelbildung. (Brit. Journ. of exp. pathol. 3. 260—62. 1922. Cardiff, Welsh nat. school of med.; Ber. ges. Physiol. 17. 539. Ref. VON GUTFELD.) SPIEGEL.

Paul E. Howe, *Der Einfluß des Kations bei der Fällung der Bluteiweißkörper durch Natriumphosphat.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. 53. 479; C. 1923. I. 867.) In der früheren Mitteilung wurden krit. Zonen bei Zunahme der Salzkonz. festgestellt, wo eine größere Erhöhung der Konz. zur Vermehrung des Nd. erforderlich ist. Die Breite dieser Zonen ist nicht für alle Salze gleich, bei [H⁺] in der Nähe des isoelekt. Punktes in erster Linie durch das Kation bedingt. Für Na-Phosphat ergaben sich bei $pH = 7,0$ gleiche Verhältnisse wie für Na₂SO₄ bei Beziehung der Konz. auf Na. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 91—92. 1922. Princeton [N. J.], ROCKEFELLER Inst. f. med. res.; Ber. ges. Physiol. 18. 101. Ref. FELIX.) SPIEGEL.

M. Loeper und G. Marchal, *Die gastrische Leukopedese nach Stärkeeinführung.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 1350; C. 1923. I. 1379.) Die Leukocyten werden in ihrer Verdauungskraft gegenüber Stärke durch den Magensaft gehemmt. (C. r. soc. de biologie 87. 1172—73. 1922.) SPIEGEL.

B. Kraus und Rocha Botelho, *Haupt- und Nebenantitoxine im Antielapsserum.* III. Mitteil. (II. Vgl. Münch. med. Wchschr. 70. 354; C. 1923. I. 1467.) *Elapsserum*, hergestellt aus dem Gift der *Elaps frontalis*, einer Proteroglyphenschlange, vermag die akut tödliche Dosis des Giftes von *Elaps corallinus* zu neutralisieren, aber nur, wenn es 1 Stde. mit dem Gift in Kontakt gewesen ist. Im *Elapsserum* findet sich auch ein Antitoxin gegen das Gift der Klapperschlange, nicht aber gegen das Gift der Lachesis, es enthält ein Nebenantitoxin für Crotalusgift, das Crotalusserum aber kein Nebenantitoxin für Elapsgift. (Münch. med. Wchschr. 70. 736. Sao Paulo [Brasilien]) FRANK.

Erich Wittkower, *Die Veränderungen des Blutes bei der Anaphylaxie.* Gesamtblutbefunde bei der Anaphylaxie an Meerschweinchen durch Menschen- bzw. Pferdeserum: Herabgesetzt sind Gerinnungsfähigkeit, Senkungsgeschwindigkeit,

* In Ber. ges. Physiol. ist „silica“ fälschlich mit „Silicium“ übersetzt.

Gefrierpunkt, Wassergehalt (Bluteindickung), Fibrinogen, Fibrinferment, Komplementgehalt, $[Ca^{++}]$. Vermehrt sind Gesamteiweiß, Albumine, Globuline erhöht quellbar, Aminosäuren, Rest-N, antitypt. Titer, $[H^+]$, NaCl-Gehalt entsprechend der Bluteindickung, Erythrocyten, Fragilität der Leukocyten. Albumosen unverändert, Biuret. stark positiv. Adrenalinegehalt der Nebenniere nicht wesentlich verändert. Resistenz der Roten gegen hypoton. NaCl-Lsg. vermindert, nicht gegen Saponin. Starke Leukopenie mit relativer Lymphocytose. Eosinophilie. Plättchenzahl während des Shocks vermindert, nachher vermehrt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 34. 108—18. Berlin, Charité, II. med. Klin.) WOLFF.

P. Mendéléeff, *Über die Kultur von embryonalem Gewebe des Meerschweinchens in Medien von bestimmtem pH* . Vergleichsweise wurden Gewebskulturen in frischem Serum u. in anaphylatox. Seren angelegt. Das Maximum der Zellteilung lag bei $pH = 5,8$. Das Zellwachstum zeigt enge Beziehungen zur Rk. des Serums. In frischem, heterogenem Serum wurden die Zellen zerstört, während sie sich in heterogenem Serum mit niedrigem pH gut hielten. Die Senkung von pH begünstigt also das Zellwachstum. (C. r. soc. de biologie 88. 291—93. Brüssel.) LEWIN.

Arthur H. Smith, *Vitamine in Eiscreme*. Zwischen ungefrorenem u. gefrorenem Material wurde kein Unterschied im Gehalt an den Vitaminen A, B u. C gefunden. (Journ. of the Americ. med. assoc. 79. 2221—22. 1922. New Haven, YALE Univ.; Ber. ges. Physiol. 18. 77. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Joseph Goldberger und W. F. Tanner, *Aminosäuremangel als primärer ätiologischer Faktor bei Pellagra*. Beobachtungen an 2 Fällen zeigen, daß die Ursache der Pellagra sicher nicht im Mangel an den bekannten Vitaminen zu suchen ist, wahrscheinlich vielmehr in zu geringem Gehalte der Kost an biol. vollwertigem Eiweiß (bestimmten Aminosäuren). (Journ. of the Americ. med. assoc. 79. 2132 bis 2135. 1922; Ber. ges. Physiol. 18. 75—76. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Agnes Fay Morgan, *Biologische Nahrungsbestimmungen. I. Vitamin A in einigen Citrusfrüchten*. Das Öl frischer Orangenschalen, ausgeäthert oder k. ausgepreßt, ist etwa ebenso reich an Vitamin A wie Lebertran. Dagegen ist das Öl der Schalen reifer Früchte, die noch einige Wochen am Baume gehangen hatten, vollständig frei von Vitamin A; Ursache ist wohl Oxydation oder Austrocknung. Durch Wasserdampfdest. erhaltenes Öl ist ebenfalls wertlos. Dagegen heilt die getrocknete gelbe Schale, von der die weiße Innenschicht entfernt ist, die durch Vitamin A-Ausfall hervorgerufenen Erscheinungen, wie starke Abmagerung u. Augenerkrankung. Auch der Orangensaft selbst ist wirksam. Getrocknete Limonenschalen heilen auch, aber in schwächerem Grade als Orangenschalen. K. ausgepreßtes Limonenschalenöl u. getrocknete Weintraubenschalen sind unwirksam. (Amer. Journ. Physiol. 64. 522—37. Berkeley, Univ. v. Kalifornien.) WOLFF.

Agnes Fay Morgan, *Biologische Nahrungsbestimmungen. II. Vitamin A in Buttermilch*. (Vgl. vorst. Ref.) Frische u. getrocknete Buttermilch sind, obwohl nicht vollständig frei von Vitamin A, nicht imstande, n. Wachstum von Ratten aufrechtzuerhalten. Dagegen tritt eine auffallende zeitweise Besserung der Ausfallerscheinungen bei Vitamin A-Mangel durch getrocknete Buttermilch ein. Erfolgreiches Wachstum bei Fütterung von Buttermilch-Butterfett-Gemisch zeigt, daß die Mängel bei Buttermilchernährung nicht auf tox. oder hemmenden Substanzen in der Buttermilch beruhen. 5 g getrocknete Buttermilch sind ca. so wirksam wie 0,25 g Butterfett gleicher Herkunft, also ca. im Verhältnis von weniger als 1 : 20, für frische Buttermilch weniger als 1 : 220. Vollmilch ist etwa 8mal so reich an Vitamin A wie die aus ihr hergestellte Buttermilch. (Amer. Journ. Physiol. 64. 538—46. Berkeley, Univ. v. Kalifornien.) WOLFF.

E. und L. Hédon, *Proteolytische Eigenschaften des Darmschleimhautextraktes des entpankreaten Hundes, und Wirkungen der Zufügung geringster Menge Pankreas-*

saftes. Unters. der Verdauung von bis zum Farbumschlag gegen Phenolphthalein alkal. gemachten Lsgg. von *Pepton*, *Casein* u. *Gelatine* durch die mittels wss. Salzlsg. hergestellten Extrakte von Dünndarmschleimhaut *in vitro*; Schätzung des Fortschreitens der Proteolyse durch Best. der freien Acidität u. Formoltitration. Nach der Wrkg. auf Pepton besitzt das Dünndarmextrakt von völlig entpankreaten Hunden noch Erepsin von $\frac{1}{2}$, der n. Wrkg., jedoch werden im Gegensatz zu Extrakt aus n. Schleimhaut Casein u. Gelatine nicht verdaut. Fügt man also zu 30–100 ccm solchen Extraktes nur 1 Tropfen mit CaCl_2 maximal aktivierten Pankreassaftes, so wird der Abbau des Peptons zwar nur um die Summe der Extrakt + Trypsinverdauung erhöht, die vorher ausfallende Casein- u. Gelatineverdauung steigt aber auf das 2–3fache der isolierten Pankreassaftwrkg. Es ist demnach eine Spur Trypsin notwendig. Die auch ohne Pankreassaft Casein u. Gelatine abbauenden Extrakte aus n. Darmschleimhaut scheinen, auch in einer schon 1 Jahr lang isolierten Darmschlinge, die nötige geringe Trypsinmenge zu enthalten. (C. r. soc. de biologie 88. 1062–65. Paris.) WOLFF.

Heinrich Chantraine, *Untersuchungen über Harnsäureausscheidung und Harnsäurezerstörung im menschlichen Körper*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 133. 605; C. 1923. IV. 138.) Selbstverss. ergaben, daß eine Zerstörung der in Form ihres Na-Salzes intravenös injizierten Harnsäure nicht stattfindet u. daß die täglichen Schwankungen der Harnsäureausscheidung nicht von den Schwankungen der Harnsäure-B., sondern von besonderen Ausscheidungsreizen abhängen. (Biochem. Ztschr. 133. 613–25. 1922. Köln, Univ.) OHLE.

Camillo Artom, *Beitrag zum Studium des Cholesterinstoffwechsels*. I. Über den Cholesterinstoffwechsel in der überlebenden Leber normaler Hunde. — II. Über die Cholesterinbilanz in der überlebenden Leber von Hunden nach der Pankreasexstirpation. Die Unterss. schließen sich an diejenigen von LOMBROSO (vgl. Arch. internat. de physiol. 18. 484; C. 1922. III. 534) über Fettstoffwechsel an. Sie zeigen, daß die überlebende Leber sowohl zur Neubildung als auch zur Zerstörung von Cholesterin befähigt ist u. je nach Umständen der eine oder der andere Vorgang, während sie in der Norm sich ausgleichen, überwiegen kann. Dabei wirkt auch hier Eingabe von HCl ebenso wie gleichzeitige Verdauung. — Bei pankreaslosen Hunden sind die Vorgänge in der Leber bzgl. des Cholesterins die gleichen wie bei normalen, nur die Zerstörungen intensiver. Die bei jenen erfolgende Anhäufung von Fett in der Leber scheint auf deren Verh. gegen Cholesterin ohne besonderen Einfluß. (Arch. internat. de physiol. 20. 162–91. 192–201. 1922. Messina, Univ.; Ber. ges. Physiol. 17. 482–83. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

J. A. Muldoon, G. J. Shiple und C. P. Sherwin, *Wird Cystin im Tierkörper synthetisiert?* Die Ergebnisse von KAPFFHAMMER (Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 302; C. 1922. I. 292) werden bestätigt u. dahin erweitert, daß B. von Mercaptursäure im Eiweißminimum auch bei Darreichung von Na_2SO_4 , Taurin, CaSO_4 , NH_4CNS , $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SH}$ neben $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ nicht stattfindet. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 46–47. 1922. New York, FORDHAM Univ.; Ber. ges. Physiol. 18. 82. Ref. KAPFFHAMMER.) SPIEGEL.

I. Savioli und I. Sacchetto, *Untersuchungen über den Metabolismus der Lipoiden und der Fette in den Leberzellen hungernder oder mit Phosphor vergifteter Tiere*. 1. Teil. Bei hungernden Hunden verschwinden in den Leberzellen die Neutralfette zugunsten von Lipoiden; bei Meerschweinchen, die das Hungern nur kurze Zeit vertragen, ist der Fettschwund infolgedessen geringer, die Lipoidzellen, denen anscheinend besondere Aufgaben im Fettstoffwechsel dieser Tiere zukommen, nehmen im Hungerzustande an Zahl zu. — P-Vergiftung bedingt auch bei an Fett aufs äußerste verarmten Hunden noch Neutralverfettung, Lipoiden sind dann bei Hungertieren, wenn auch in geringerer Menge, noch vorhanden, bei n. Tieren nicht. Bei

n., aber an P-Vergiftung gestorbenen Meerschweinchen findet sich dagegen lipide neben neutraler Verfettung. (Frankfurt. Ztschr. f. Pathol. 28. 111—30. 1922. Padua, Kgl. Univ.; Ber. ges. Physiol. 18. 80—81. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Alfred Gigon, *Zur Kenntnis des Zuckerstoffwechsels*. Vf. führt Beobachtungen an, die eine Revision der gegenwärtigen Anschauung über den Zuckerstoffwechsel, in der dem Blutzucker eine zu wesentliche Rolle beigemessen werde, notwendig machen. Seine eigene Hypothese, daß der Zucker im Blute sofort an N-haltige Stoffe gebunden werde u. dann eine sehr bedeutende Rolle im Eiweißstoffwechsel spiele, stützt sich auf folgende Beobachtungen: Das Drehungsvermögen des Traubenzuckers wird durch NH_4 -Salze u. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ stark, durch NaCl , Harnstoff u. Alanin ein wenig herabgesetzt, bei Zusatz von KMnO_4 stärker. (Schweiz. med. Wchschr. 52. 1258—59. 1922; Ber. ges. Physiol. 17. 479. Ref. STRAUZ.) SPIEGEL.

Albert A. Epstein und Herman Lande, *Studien über Blutlipide. I. Die Beziehung des Cholesterins und des Eiweißmangels zum Grundstoffwechsel*. Die Unterss. bei verschiedenen Krankheitsformen weisen auf Erhöhung des Cholesteringehaltes bei herabgesetztem Grundumsatz u. umgekehrt hin. (Arch. of internal med. 30. 563—77. 1922. New York City, Mt. Sinai hosp.; Ber. ges. Physiol. 18. 107. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

T. Mitsuda und K. Uyeno, *Kreatinbildung im Froschmuskel bei Nicotinkontraktur*. Unterbindung des Blutstroms vermehrt die Kreatinmenge in den Armmuskeln u. Sartorien des Frosches erheblich. Nicotinkontraktur steigert sie in den Armbeugern. — Extra corpus hängt bei Nicotineinwirkung die Kreatinmenge von der Konz. des Giftes u. der Dauer der Wrkg. ab. Sie ist aber nicht proportional der Stärke u. Dauer der Kontraktur! Das Maximum wird bei 1% Nicotin in 10 Min. erreicht, während die Kontraktur sofort maximal einsetzt. — An der Nerveneintrittsgegend nimmt die B. von Kreatin stärker zu als an den nervenfreien Muskelabschnitten. — Wahrscheinlich beschleunigen alle ton. Kontraktur u. Starre erzeugende Gifte die B. des Kreatins, tetan. Reizung tut es aber nicht. (Journ. of Physiol. 57. 280—86. Cambridge.) MÜLLER.

K. Uyeno und T. Mitsuda, *Kreatinbildung während tonischer Muskelkontraktion*. (Vgl. vorst. Ref.). Während des Umklammerungsreflexes nimmt bei Kröten u. Fröschen die Kreatinmenge in den Armmuskeln zu. Das Gleiche erfolgt bei der Starre nach Entfernung des Vorderhirns u. zwar entsprechend der Intensität der Starre. (Journ. of Physiol. 57. 313—17. Cambridge.) MÜLLER.

J. B. S. Haldane, R. Hill und J. M. Luck, *Chlorcalciumacidose*. Per os eingenommenes CaCl_2 wird hauptsächlich durch den Kot als Carbonat ausgeschieden. Es ersetzt im Körper HCO_3' durch Cl' . — NH_4Cl u. CaCl_2 -Acidose bewirkt Verlust des Körpers an Salzen u. W. Im Harn wird Phosphat u. NH_3 vermehrt. (Journ. of Physiol. 57. 301—5. Cambridge.) MÜLLER.

P. Carnot und H. Gählinger, *Wirkung von MgCl_2 und MgCl_2 -haltigen Mineralwässern auf die Anhangsdrüsen des Darmes*. Bei Hund mit Duodenalfistel erzeugt MgCl_2 -Lsg. als subcutane Injektion, Klyma oder Duodenaleinlauf nach wenigen Min. eine bedeutende Gallensekretion. Die Wrkg. tritt anscheinend nicht unmittelbar, sondern erst nach Absorption des MgCl_2 auf. Die Gallensäuren sind bis zu 80%, die Pigmente noch stärker vermehrt. Der Galle-Pankreassaft wirkt verstärkt fettspaltend, aber nicht deutlich vermehrt trypt. Der Darmsaft eines Hundes mit Thiry-Vellafistel spaltet nach Spülung mit NaCl -Lsg. Rohrzucker nur schwach, nach Injektion von MgCl_2 -Lsg. sehr stark. Mit W. von Chatelguyon erhält man ident. Resultate, jedoch ist die trypt. Wrkg. bedeutend verstärkt. — Am Menschen erfolgt nach MgCl_2 -Klyma meist eine Verdoppelung der Menge des Duodenalsaftes mit Vermehrung der Pigmente, der Gallensalze u. des Mg; vermehrte Fettspaltung, keine vermehrte trypt. Das genannte Quellwasser erhöht die

Menge des Duodenalsaftes aufs 4-fache unter Steigerung auch der trypt. Wrkg. Läßt man 10 Tage lang je 1 l trinken, so sind die Stühle stark bilirubinhaltig. $MgSO_4$ ist rektal u. subcutan dem $MgCl_2$ bei Hunden überlegen; duodenal gegeben erzeugt es sofort dickfl. Galle, anscheinend aus der Blase. Na_2SO_4 wirkt, duodenal gegeben, ebenso, subcutan aber gar nicht. (C. r. soc. de biologie 88. 1129—31. Paris, Inst. f. Wassertherapie.) WOLFF.

Berta Ottenstein, Über ein neues Hefepreparat („Dianeuron“), seine Einwirkung besonders auf den Blutzuckerspiegel und seine eventuelle Verwendung bei Diabetes. Das vitaminreiche Präparat (Hersteller: WILHELM KATHE A.-G., Halle a/S.) zeigte sich bei drei mittelschweren Diabetikern von geringem Einfluß auf das Blutbild. In Nüchterntagverss. erfolgt ein Anstieg des Blutzuckers ähnlich dem an Hafertagen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 34. 59—70. Stuttgart, Bürgerhospital.) WOLFF.

Hermann Schrötter, Zur Kenntnis der Wirkung von Humatverbindungen auf den Organismus. Na-Humat aus Braunkohle, Traubenzucker, Rohrzucker u. besonders Torf übt an verschiedenen Versuchstieren einen ausgesprochen formativen Gewebsreiz aus, der vielleicht nach weiterer Prüfung auch zu therapeut. Zwecken verwandt werden könnte. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 34. 1—58. Heilanstalt Alland.) WOLFF.

L. A. Solari, Über die Wirkung von Hypophysenextrakten auf die bulbäre Polyurie. Die durch Piqure erzeugte Polyurie wird durch Hypophysenextrakt gehemmt, ohne daß die Mehrausscheidung der Chloride eine Änderung erfährt. (C. r. soc. de biologie 88. 359—60. Buenos-Aires.) LEWIN.

A. Biasotti, Über den Einfluß von Hypophysenextrakt auf die Durchtränkung des Gewebes. (Vgl. SOLARI, vorst. Ref.) Subcutane Injektion von 0,01 ccm Hinterlappenextrakt genügte, um eine Gewichtszunahme von 10% durch Wasseraufnahme in die Gewebe zu bewirken. (C. r. soc. de biologie 88. 361—62. Buenos-Aires.) LE.

L. Blum, Carlier und H. Schwab, Die Wirkung des Insulins auf die Glykämie und die Acidose im diabetischen Coma. (Vgl. BLUM u. SCHWAB, C. r. soc. de biologie 88. 463; C. 1923. I. 1463.) Diabet. Coma schwindet unter Insulininjektionen, zugleich steigt die Alkalireserve des Blutes, so daß die neuerdings angezweifelte Theorie, das Coma sei eine Säurevergiftung, zu Recht besteht. (C. r. soc. de biologie 88. 1156—58. Straßburg, Med. Klinik B.) WOLFF.

Alfred Fuchs, Voluntal, ein neues Hypnoticum. Voluntal (BAYER) ist das Urethan des Trichloräthylalkohols; es ist in Gaben von 0,5—1 g ein wirksames Sedativum ohne schädliche Nebenwrkgg., hypnot. Wrkg. tritt meist erst bei Dosen von 1 g auf. (Wien. med. Wchschr. 73. 1263. Wien.) DIETZE.

Erwin Baumann, Zur Frage der Antiseptik mit Farbstoffen. Das Pyoktanium coeruleum (Methylviolett) erwies sich sowohl im bakteriolog. Vers. als auch bei der Wundbehandlung allen anderen Farbstoffen gegenüber bedeutend überlegen. Kombinationen des Farbstoffs mit anderen Medikamenten erscheinen sehr aussichtsvoll. (Münch. med. Wchschr. 70. 731—34. 775—78. Watteril, Krankenhaus.) FRANK.

M. Dörle, Über den Einfluß des Cholesterins auf die Blutgerinnung. (Vgl. ZAK, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 74. 1; C. 1914. I. 400. HERMANNSDORFER, Biochem. Ztschr. 75. 1; C. 1916. II. 271). Nach kurzer Hungerperiode bewirkt Fütterung von Cholesterin, gel. in Olivenöl, eine vorübergehende Erhöhung des Cholesterinspiegels im Blut u. zugleich deutliche Gerinnungsverzögerung, die nur auf die Vermehrung des Cholesterins zu beziehen ist. Größere Mengen von Fettsäuren (Olivenöl allein) wirken dagegen gerinnungsbeschleunigend. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 34. 101—7. Freiburg i. B., Med. Polikl.) WOLFF.

B. Salomon und W. Oppenheimer, Eiweißkörpertherapie und Blutgerinnung. Caseosan wirkt in kleinen Dosen in den ersten 2—3 Stdn. nach Injektion ver-

zögernd, nach 3—5 Stdn., bei größeren Dosen sofort beschleunigend auf die Blutgerinnung, *Aolan* in größeren Dosen ähnlich. (Monatsschr. f. Geburtsh. u. Gynäkol. 59. 123—27. 1922. Gießen, Univ.-Frauenklin.; Ber. ges. Physiol. 17. 493—94. Ref. SALOMON.) SPIEGEL.

Harry V. Atkinson und Harold N. Ets, *Über chemische Veränderungen des Blutes unter dem Einfluß von Arzneimitteln. II. Morphin.* (I. vgl. Journ. Biol. Chem. 52. 5; C. 1922. III. 1095.) Das CO₂-Bindungsvermögen des Blutes wird beträchtlich erhöht (Erschwerung der Oxydationen im Organismus). Blutzucker nahm im Mittel um 53% zu, bis zur 7. Stde. wieder abfallend, Fett um 9%, Kreatinin ein wenig, Lecithin u. Cholesterin waren vermindert. (Journ. of laborat. and clin. med. 8. 170—75. 1922. Chicago, Univ. of Illinois coll. of med.; Ber. ges. Physiol. 17. 495. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

S. W. Ranson, L. R. Faubion und C. J. Ross, *Gefäßerweiternde Mechanismen. IV. Die intraarterielle Injektion von Histamin.* (III. vgl. RANSON u. WIGHTMAN, Amer. Journ. Physiol. 62. 406; C. 1923. I. 377.) Histamin in Mengen unter 1 mg bewirkt intraarteriell zum Bein hin injiziert beim Hund sowohl kurz nach Durchtrennung aller Beinerven als nach völliger Degeneration derselben kurzdauernde, intensive, oftmals in unverminderter Stärke wiederholbare Gefäßerweiterung. Sie kann nicht allein durch Capillarerweiterung bedingt sein, zumal *Acetylcholin* nicht stärker erweiternd wirkt als Histamin. Es müssen also durch Histamin Arteriolen u. Capillaren erweitert werden. *Atropin* oder *Nicotin* verhindert die Wrkg. von Histamin nicht. Sie alle greifen wie Nicotin rein peripher. an der Gefäßwand an. — Nach Degeneration aller Nerven ist ihre erweiternde Wrkg. noch stärker u. dauert länger als kurz nach Durchschneidung, da dann der n. Konstriktorentonus fehlt. (Amer. Journ. Physiol. 64. 311—19. Northwestern Univ.) MÜLLER.

S. W. Ranson, W. F. Windle und L. R. Faubion, *Gefäßerweiternde Mechanismen. V. Die intraarterielle Injektion von Äther.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Injiziert man Ä. zum Bein hin, so erfolgt zunächst Gefäßverengung, dann Erweiterung, die infolge Endothelschädigung u. Ödem längere Zeit anhält. Dagegen enthält das Blut des Beines, dem Ä. intraarteriell zugeführt war, eine blutdrucksteigernde Substanz, auch für ein anderes Tier. Dementsprechend steigert Ä. nach chirurg. oder *Histamin*-Shock intraarteriell zugeführt den gesunkenen Blutdruck. Die pressorisch wirkende Substanz scheint aus den Geweben zu stammen. (Amer. Journ. Physiol. 64. 320—20. Northwestern Univ.) MÜLLER.

O. Triebenstein, *Erfahrungen mit Yatren in der Augenheilkunde.* *Yatren* stellt ein ausgezeichnetes Wundpulver dar. *Staphyloyatren*, eine Aufschwemmung von Staphylokokken, bewährte sich sehr gut bei staphylogenen Eiterungen. *Yatren-casein* leistete in der Schwellenreiztherapie subakuter u. chron. Erkrankungen des Auges wertvolle Dienste. (Münch. med. Wchschr. 70. 770. Rostock, Univ., Augenklinik.) FRANK.

E. C. Noble und J. J. B. Macleod, *Der Einfluß von Zuckern und anderen Substanzen auf die toxischen Wirkungen von Insulin.* Da die nach Insulininjektion an gesunden Kaninchen infolge der Hypoglykämie auftretenden Krankheitssymptome (vgl. BANTING, BEST, COLLIP, MACLEOD u. NOBLE, Amer. Journ. Physiol. 62. 162. 559; C. 1922. III. 1271. 1923. I. 553) nach Glucosezufuhr aufhören, ist so ein Weg gegeben, um festzustellen, ob andere Zucker wie Glucose wirken oder im Organismus in Glucose umgewandelt werden (vgl. auch MANN u. MAGATH, Arch. of intern. med. 30. 73; C. 1923. I. 267). Schon 1—2 Min. nach Traubenzuckerzufuhr beginnt die Erholung, der Blutzucker steigt an, moribunde Tiere erwachen aus dem Coma u. können sich wieder völlig erholen. *Galaktose*, *Lävulose*, *Maltose* führen nur zu leichter Besserung, aber erheblichem Blutzuckeranstieg; zur völligem

Erholung ist nachträgliche Traubenzuckerinjektion erforderlich. *Arabinose, Xylose, Saccharose, Lactose* erhöhen auch den Blutzucker, sind aber auf die Vergiftungssymptome ebenso ohne Wrkg. wie *Natriumlactat, Glycerin, Alkalien*. (Amer. Journ. Physiol. 64. 547—60. Toronto, Physiol. Lab.) WOLFF.

John T. Lewis, *Exstirpation der Nebennieren bei Albinoratten*. 60—80% von 400 Albinoratten überleben die beiderseitige Entfernung der Nebennieren; in den ersten Tagen Trägheit u. eine gewisse Empfindlichkeit gegen Kälte. Das Wachstum wird auch bei Entfernung am jungen Tier (30—40 Tage alt) nicht behindert, Fruchtbarkeit, Schwangerschaft u. Geburt verlaufen n. Nach geringer Störung für wenige Tage ist auch die Glykogenspeicherung der Leber wieder n. Der Ausfall an Adrenalin wird durch accessor. Drüsen oder auf noch unbekanntem Wege behoben. (Amer. Journ. Physiol. 64. 503—5. Buenos Aires, Physiol. Inst.) WOLFF.

John T. Lewis, *Empfindlichkeit der Albinoratten gegen Intoxikation nach beiderseitiger Nebennierenexstirpation*. (Vgl. vorst. Ref.) Wie gegen *Morphin* (C. r. soc. de biologie 85. 685. 1214; C. 1922. I. 660. 777) ist nach dieser Operation die Empfindlichkeit auch gegen *Codein, Papaverin, Curare, Cobragift, Veratrin, Digitoxin, Adrenalin, Diphtherietoxin* erheblich gesteigert, dagegen nicht gegen *Pikrotoxin u. Strychnin*. Dieser abnorme Zustand tritt sofort nach der Operation auf u. schwindet allmählich wieder. Vorhergehende Mischung mit wss. Nebennierenextrakt oder vorhergehende Injektion desselben schützt nicht. (Amer. Journ. Physiol. 64. 506 bis 511. Buenos Aires, Physiol. Inst.) WOLFF.

G. Pacella, *Über die Wirkung von Schlangengiften auf die bulbären Zentren*. Beobachtet wurde ein rapider Anstieg des Blutdrucks. Zuweilen gab es eine kurzdauernde initiale Hypotension. Manche Gifte verursachen auch eine ausgesprochene Bradykardie. Es kam zu Cheyne-Stokeschem Symptom mit Atemstillstand. Die bulbären Effekte waren streng parallel dem Einfluß der Gifte auf die Hämolyse. Die geschilderte bulbäre Wrkg. trat nur bei intraspinaler Injektion der Gifte ein, doch nicht bei subcutaner oder intravenöser Injektion. (C. r. soc. de biologie 88. 366—67. Buenos-Aires.) LEWIN.

B. A. Houssay und J. Guglielmetti, *Über den Mechanismus der Curaresierung durch Schlangengifte*. (Vgl. PACELLA, vorst. Ref.) Auf Grund der Best. der Chronaxie nach LAPICQUE fanden Vff. bei Fröschen, daß die Curaresierung mittels Schlangengiften durch die Muskeln erfolgt. (C. r. soc. de biologie 88. 367—68. Buenos-Aires.) LEWIN.

Rose Rabinovich, *Über die Wirkung von Schlangengiften auf Thrombin und Antithrombin*. (Vgl. HOUSSAY u. GUGLIELMETTI, vorst. Ref.) *Cobragift* wirkt nicht auf *Hirudin*. Es zerstört schnell Antithrombin u. hemmt dessen B. Es beschleunigt die Wrkg. von Thrombin auf Fibrinogen. Das Gift von *Naja tripudians* ist ein energ. wirkendes Anticytozym. Es wirkt nur schwach auf Antiprothrombin, hemmt Antithrombin u. zerstört *Nucleoproteide*. (C. r. soc. de biologie 88. 369—70. Buenos-Aires.) LEWIN.

C. Preioni, *Über die durch Schlangengifte hervorgerufene hämorrhagische Pankreatitis*. (Vgl. RABINOVICH, vorst. Ref.) Abgesehen von ihrer proteolyt. Wrkg. aktivieren die Gifte das *Trypsin* u. bewirken dadurch eine Pankreatitis. (C. r. soc. de biologie 88. 370—71. Buenos-Aires.) LEWIN.

Hans Breuer, *Über die Beeinflussung von Giftwirkungen durch Lecithin*. Tierverss. u. Selbstverss. ergaben eine Reizung des Atemzentrums durch intravenöse Injektion von Lecithinemulsion. Diese schwächt die Wrkg. von *Morphin* u. *Campher*, am stärksten bei gleichzeitiger Injektion, weniger bei Lecithinvorbehandlung. Feinere Emulsionen wirken schwächer als gröbere. — Beim Frosch wird die Wrkg. von *Digitalis* durch größere Lecithinmengen verzögert, durch kleinere oft beschleunigt. Hühnereigelblecithin wirkt stärker als solches aus Pferdehirn.

Am intensivsten ist die Beeinflussung von Digitalis bei gleichzeitiger Zufuhr. Sie fehlt, wenn Lecithin auf Digitalis folgt. 1 Tag alte Gemische verzögern am stärksten. Man kann so die Wertigkeit eines Lecithinpräparats durch Änderung der Wrkg. von Digitalis am Froschherzen bestimmen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 199. 57—87. Bonn, Pharmakol. Inst.)
MÜLLER.

Ludwig Teleky, *Die Streckerschwäche als Symptom der Bleiaufnahme und Bleivergiftung*. Bei Pb-Vergiftung, oft auch bei Pb-Arbeitern, findet sich sehr häufig eine Schwäche der Strecken der rechten Hand. (Klin. Wchschr. 2. 876—79. Düsseldorf.)
FRANK.

G. L. Schkawera, *Über die Wirkung verschiedener Gifte und anderer Agenzien auf die glatte Muskulatur und die Gefäße der isolierten Milz bei Tieren und Menschen*. (Vgl. KRAWKOW, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 27. 127; C. 1922. III. 450) Adrenalin, Nicotin, Chinin, BaCl₂, erregen die glatte Muskulatur der Milz, wodurch Auspressen von Formelementen des Blutes in die abströmende Fl. erfolgt. Adrenalin u. Nicotin bewirken zuerst Erweiterung, dann Verengerung der Milzgefäße. Gleiche Erscheinungen löst Reizung der Nervenfasern der isolierten Hundemilz mit dem Induktionsstrom aus. Atropin lähmt die glatte Muskulatur. Rasche Erniedrigung der Temp. sowie Änderungen des Druckes der Nährfl. führen auch zur Kontraktion der glatten Muskulatur. Schwache Chininlsgg. verengen die Gefäße, starke erweitern sie. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 33. 339—49. St. Petersburg, Pharmakol. Lab. d. milit.-med. Akad.)
WOLFF.

Martin Nothmann, *Weitere Beiträge zum Bilde der Vergiftung mit Guanidinen*. Neben den früher (FRANK, STERN u. NOTHMANN, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 24. 341; C. 1921. III. 1213) beobachteten Tetaniesymptomen nach Vergiftung mit Di-methylguanidin konnte jetzt an der Katze auch spontaner typ. Pfötchenkrampf beobachtet werden. Mit unterwirksamen Guanidindosen vorherbehandelte Tiere reagieren auf einen chem. Blutreiz (Acetylcholin, Nicotin) mit einem akuten Tetanieanfall. Diäthylguanidin ist bei Warm- u. Kaltblütern ohne Wrkg. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 33. 316—23. Breslau, Med. Univ.-Klin.)
WOLFF.

P. Bretagne, R. Lienhart und M. Mutel, *Experimentelle Augenschädigungen durch Naphthalin beim Kaninchen*. Ausbau der früher (LIENHART u. MUTEL, C. r. soc. de biologie 88. 765; C. 1923. I. 1635) mitgeteilten Unterss. Beim erwachsenen Tier entwickelt sich der Star bis zur Reife u. bleibt so. Beim jungen, mit dem Star geborenen Tier geht der Prozeß weiter, die Linsenkapsel leert sich, atrophiert, enthält nur noch wenige degenerierte Linsenfaser, das Kammerwasser wird resorbiert usw. Bei stärkerer Vergiftung oder größerer Empfindlichkeit kommt es zu perforierenden Hornhautgeschwüren u. weitergehenden Störungen. (C. r. soc. de biologie 88. 1106—8. Nancy, Zool. Lab.)
WOLFF.

A. Fröhlich und E. Sternschein, *Über kombinierte Rhodan-Ammonsulfatvergiftung*. Bestätigung älterer Beobachtungen des Vf. durch neue Verss. an kleinen Knochenfischen (Gobiusarten). In dem für sie giftigen Rhodannatrium-Ammonsulfat-Meerwassergemenge starben diese Tiere nach mehrstd. Verweilen plötzlich bei leichter Berührung mit Pinsel, oft schon bei Anblasen der Wasseroberfläche. Diese „latente Vergiftung“ ist etwa mit dem plötzlichen Erstarren unterkühlter Lsgg. nach „Impfung“ zu vergleichen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 33. 496—501. Helgoland, Staatl. biol. Anstalt.)
WOLFF.

Walther Schwarzacher, *Über die Verteilung des Kohlenoxyds in der Leiche bei Fällen von Kohlenoxydgasvergiftungen auf Grund spektrophotometrischer Messungen*. (Vgl. Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 1. 411; C. 1922. IV. 658.) Das CO-Hämoglobin ist in der Leiche nicht gleichmäßig verteilt. Das Blut der Schädelhöhle weist meist den größten Gehalt auf, das des Herzens mittleren, das der ober-

fächlichen Venen mehr oder weniger, je nach dem CO-Gehalte des Lagerraumes. Diese Unterschiede beruhen besonders auf physikal. Vorgängen, wie Dissoziation des CO-Hämoglobins u. Diffusion desselben durch die Körperoberfläche. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 2. 422—32. Graz, Gerichtl.-med. Inst. d. Univ.)

WOLFF.

6. Agrikulturchemie.

A. Olarin, *Die Rolle des Mangans in der Landwirtschaft*. Zusammenfassender Bericht über eigene u. fremde Unterss. über den Einfluß der Mn-Salze auf die Entw. u. Tätigkeit der N sammelnden, u. der Salpeter u. Ammoniak bildenden Bakterien. (Bulet. Societ. de Stiinţe din Cluj 1. 201—14. 1922. Cluj.) BERJU.

Robert M. Salter und **M. Francis Morgan**, *Faktoren, welche die Reaktion des Bodens beeinflussen*. I. *Das Boden-Wasser-Verhältnis*. Unter Anwendung der H-Elektrode u. mit Benutzung der Hydrolyse der Saccharose wurde der Gehalt von 9 bzw. 5 Bodenarten an H⁺-Ionen bestimmt, wobei das Verhältnis des Bodens zum W. zwischen 1:1 u. im 1. Falle 1:3125, im 2. 1:625 schwankte. Nach beiden Verff. ergab sich, daß sich die Konz. von H⁺-Ionen systemat. mit dem Boden-W. Verhältnis in der Weise ändert, daß sie mit wachsender Verd. abnimmt. Im allgemeinen stimmen die Änderungen der Konz. mit der Verteilung der H⁺-Ionen zwischen dem Boden u. dem W. überein, die zu erwarten ist, wenn die Verteilung durch Adsorption erfolgt. Bei allen Bodenarten wurde innerhalb eines begrenzten Verdünnungsgebietes die Neigung zur Abweichung von den theoret. Adsorptionswerten festgestellt, u. bei 2 der untersuchten Bodenarten war sie so groß, daß es nicht gelang, eine Gleichung für die Änderung der Konz. der H⁺-Ionen aufzustellen. Die Rk. einer gegebenen Bodenart scheint 1. von der Gesamtmenge der vorhandenen Säure, 2. von dem Adsorptionsvermögen des Bodens für H⁺-Ionen, 3. von dem Boden-W.-Verhältnis abzuhängen. (Journ. Physical Chem. 27. 117—40. Ohio State Univ.)

BÖRTGER.

Rothmund und **D. Dettweiler**, *Düngungsversuche zu Lein in der Moorkultur zu Eichenau*. Bei Düngungsverss. auf neu angelegtem guten Niedermoor mit (NH₄)₂SO₄, Doppelsuperphosphat u. 20 u. 22%ig. K-Salz standen nur die mit K gedüngten Parzellen gut. Der Bestand der mit N u. P₂O₅ gedüngten Parzellen war kaum merklich besser als der der ungedüngten. (Ernährung d. Pflanze 19. 77. Fürstenfeldbruck b. München.)

BERJU.

O. Nolte, *Eine langjährig ohne Phosphorzufuhr betriebene Wirtschaft und ihre Erträge*. Mitteilung über die Ergebnisse einiger Dauerdüngungsverss. ohne P₂O₅-Zufuhr durch künstliche Düngemittel. Besonders bemerkenswert sind die von W. KNÖP 1826—1860 ausgeführten stat. Bodenunterss., die zeigen, daß unter gewissen Voraussetzungen ein jahrzehntelanger Entzug von P₂O₅ einen Ertragsrückgang nicht unbedingt zur Folge haben muß. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 210—17. Berlin.)

BERJU.

F. Münter, *Über die Wirkung physiologisch saurer und alkalischer Stickstoffdünger*. Vegetationsverss. zeigten, daß (NH₄)₂SO₄ die Aufnahme der P₂O₅ durch die Pflanzen begünstigen, NaNO₃ sie verringern kann. Am schädlichsten wirkte unter passenden Bedingungen eine Düngung mit Kalk u. NaNO₃ auf die Pflanzenproduktion u. vor allem auf die P₂O₅-Aufnahme ein. Vf. folgert aus seinen Verss., daß man nicht zu sehr auf die Nährstoffaufschließende Wrkg. der physiolog. sauren Düngemittel hoffen darf. (Deutsche Landw. Presse 49. 534. 543; Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. Abt. B. 225.)

BERJU.