

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Kossel, *Die Beziehungen der Bohrschen Atomtheorie zur Deutung chemischer Vorgänge*. Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse auf obigem Gebiet gegliedert nach 1. physikal. Natur der Atomkräfte, 2. Berechnung der Energie von Atomprozessen aus den Spektren u. 3. Elektronenanordnungen in den chem. Atomen (Tafel im Original) u. das period. System. (Naturwissenschaften 11. 598—604. Kiel.)

BEHRLE.

H. A. Kramers, *Das Korrespondenzprinzip und der Schalenbau des Atoms*. Nach BOHR sind sowohl die klassische Theorie wie die Quantentheorie als Naturbeschreibung nur eine Karikatur, die sozusagen in 2 extremen Erscheinungsgebieten eine asymptot. Darst. des wirklichen Geschehens gestattet. Hierbei erwies sich nun von großer Wichtigkeit das von BOHR 1917 aufgestellte Korrespondenzprinzip, das besagt, daß in der Quantentheorie eine Korrespondenz zwischen intratomistischer Bewegung u. ausgesandter Strahlung vorhanden ist, die eine weitgehende Analogie mit der in der klass. Elektronentheorie auftretenden Korrespondenz zwischen der Bewegung elektr. Teilchen u. der von diesen ausgehenden Strahlung aufweist. — Vf. gibt die Geschichte u. Formulierung des Korrespondenzprinzips u. geht im einzelnen ein auf dessen Anwendungen, insbesondere auch bei den Theorien über den Aufbau des Atoms wie auch bei der Frage über die Gültigkeitsgrenzen der Bohrschen Postulate. (Naturwissenschaften 11. 550—59. Kopenhagen.)

BEHRLE.

A. Kratzer, *Bandenspektren und Molekülmodelle*. Nach eingehenderen mathemat. Überlegungen folgert Vf., daß die Theorie der Bandenspektren zusammen mit dem Bohrschen Korrespondenzprinzip imstande ist, über solche Fragen des Molekülbaus weitgehend Auskunft zu geben, die einer allgemeinen quantentheoret.-mechan. Berechnung noch nicht zugänglich sind. (Naturwissenschaften 11. 577—84. Münster i. W.)

BEHRLE.

G. Hertz, *Bohrsche Theorie und Elektronenstoß*. Durch die Unters. der Zusammenstöße zwischen Elektronen u. den Atomen von Edelgasen oder Metalldämpfen wird nach Ansicht des Vfs. die Bohrsche Vorstellung von den stationären Zuständen des Atoms u. dem Auftreten der Strahlung bei Übergängen von einem Zustand in den anderen mit Best. der Frequenz durch die Beziehung $h\nu = E_1 - E_2$ so sehr experimentell gestützt, daß an ihrer Richtigkeit kaum gezweifelt werden kann. (Naturwissenschaften 11. 564—67. Eindhoven.)

BEHRLE.

O. Meyerhof und **H. Weber**, *Beiträge zu den Oxydationsvorgängen am Kohlemodell*. *Blutkohle* erleidet in alkal. Fl. eine Selbstoxydation, deren Geschwindigkeit von der Aufbewahrung der Kohle, dem Sauerstoffdruck (in reinem O_2 ist sie um 60% größer als in Luft) u. der Temp. (Temperaturkoeffizient 1,75) abhängt. Dabei wird CO_2 gebildet entsprechend 1—0,5 Äquivalenten des O_2 -Verbrauchs. Die Wärmeentw. beträgt etwa 4 cal. pro 1 ccm O_2 , wie bei gewöhnlichen Oxydationsvorgängen organ. Moleküle. — Die Oxydation wird durch Narkotica in typ. Weise gehemmt, ist also eine Oberflächenkatalyse. Hierbei wird nicht das OH' , sondern der oxydable Stoff von der Kohlenoberfläche verdrängt. — Die Oxydationsgröße ist von der $[OH']$ der Fl. ganz unabhängig u. wird allein durch die Menge der adsorbierten OH' -Ionen bestimmt. Entsprechend der zunehmend stärkeren Adsor-

bierbarkeit von *Alkalihydroxyden*, *Erdalkalihydroxyden*, *AgOH*, *Äthylammoniumhydroxyd* steigt die Oxydationsgröße bei gleicher $[\text{OH}']$ der Fl. proportional der adsorbierten OH' -Menge. In letzterem Falle ist sie schon bei $\text{pH} = \text{ca. } 9$ sehr deutlich. — *Aminosäuren* werden an der Kohlenoberfläche sehr leicht oxydiert, jedoch nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit mit steigender Alkaleszenz u. ebenso bei Ggw. von AgO erheblich ab. *Fettsäuren*, *Kohlenhydrate* u. *Milchsäure* werden auch in alkal. Milieu nicht von Kohle oxydiert. Auch die Zwischenschaltung von O_2 -Überträgern wie *Thioglykolsäure* ergab negative Resultate. Dagegen wird *Hexosephosphorsäure* (als Ca -Salz am besten) bei neutraler Rk. in typ. Weise verbrannt. (Biochem. Ztschr. 135, 558—75. Kiel, Physiol. Inst. d. Univ.) OHLE.

W. Herz, *Beziehungen von Eigenschaften flüssiger Stoffe*. Aus der von NERNST revidierten Troutonschen Regel wird im Zusammenhang mit der Clausius-Clapeyronschen Dampfdruckformel die Gleichung abgeleitet:

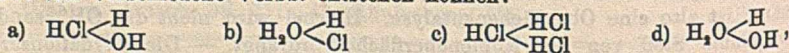
$$\log p_1 = \log 760 - \frac{(9,5 \log T_2 - 0,007 T_2)(T_2 - T_1)}{4,57 T_1}$$

p_1 ist der Dampfdruck einer Fl. mit dem Kp. T_2 bei der Temp. T_1 . Die Gegenüberstellung einer Anzahl nach dieser Formel berechneter u. der gefundenen Druckwerte ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, Bzl., C_6H_{14} , $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ etc.) läßt den Zusammenhang zwischen p_1 u. T_2 deutlich erkennen, zeigt aber doch meist keine genügende Exaktheit der Formel. Bei nicht zu hoch oder zu tief sd., nicht assoziierten Fl. läßt sich die molekulare Oberflächenspannung (γ) beim Kp. aus diesem, der Kp.-Dichte u. dem Mol.-Gew. berechnen nach der Formel: $\gamma = \frac{T_2 s^{2/3}}{20 M^{2/3}} (9,5 \log T_2 - 0,007 T_2)$. Die berechneten u. gefundenen γ -Werte liegen bis auf eine größere Diskrepanz unbekannter Ursache beim CS_2 genügend nahe. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 110 bis 111. Breslau.) REGLIN.

Karl Fehrle, *Die Berechnung der Atomgewichte*. Bildet man die Differenzen zwischen den experimentellen At.-Geww. u. den vom Vf. (vgl. Physikal. Ztschr. 21. 162. 382; C. 1920. I. 866) abgeleiteten idealen At.-Geww. u. trägt man diese Differenzen als Ordinaten zu den Atomnummern als Abszissen ab, so zeigt sich, daß diese Differenzen eine periodische Funktion der Ordnungszahlen mit einer 72 aufeinanderfolgenden Elemente enthaltende Grundperiode sind. Durch Auflösung der dargestellten Kurve mittels einer Fourierschen Reihe, führen die angestellten Überlegungen zu dem Resultat, daß der Gang der Phasenkonstanten ein Abbild des Ganges der charakterist. Eigenschaften der chem. Elemente ist, welche die gleiche Ordnungszahl wie die betreffende Phasenkonstante besitzen. Der physikal. Sinn dieser Erscheinung kann nur der sein, daß die betreffenden harmon. Schwingungen von den einzelnen Elementen ausgehen. Vf. gibt schließlich eine Formel an zur Berechnung des experimentellen At.-Gew. des Elementes von der Ordnungszahl t . (Ztschr. f. Physik 13. 264—67. 1923. Freiburg i. B.) WOLF.

Ernst Rie, *Über den Einfluß der Oberflächenspannung auf Schmelzen und Gefrieren*. (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 354—62. — C. 1920. III. 868.) BÖTTGER.

Henry E. Armstrong, *Der Ursprung der osmotischen Wirkungen. Hydrodynamische Umwandlungen in wässrigen Lösungen*. Die beiden Verbb. HCl u. H_2O sind keineswegs so verschieden, wie die Theorie der elektrolyt. Dissoziation annimmt, zeigen vielmehr sehr enge Beziehungen zueinander, die namentlich organ. Verbb. gegenüber scharf hervortreten. Vf. nimmt an, daß durch ihre gegenseitige Einw. vier verschiedene Verbb. entstehen können:



von denen a) u. c) in den konz. Lsgg. von HCl , b) dagegen in verd. Lsgg. vorherrschen, während in sehr verd. Lsgg. der gesamte HCl in der Form a) sich

findet zusammen mit der entsprechenden Menge des äquivalenten Komplexes d). Der molekulare Einfluß des HCl erreicht alsdann ein Maximum. Vf. gibt der einfachen Molekel H_2O den Namen Hydron, der Molekel $H_2O \begin{matrix} H \\ \diagdown \\ OH \end{matrix}$ den Namen Hydronol, aus ihnen können sich noch Polyhydronole bilden. Es wird dann näher ausgeführt, welche Bedeutung dem Hydron u. den in den Lsgg. angenommenen Komplexen für die Eigenschaften der Lsgg. zukommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1892—94.) BÖTTGER.

C. G. Schoneboom, *Diffusion und Innenzug* („Intertraction“). Übersichtet man eine 5- bis 8%ig. NaCl-Lsg. mit Blutserum, so findet sogleich, wie WRIGHT (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 99. 118; C. 1921. III. 1102) beobachtet hat, eine Bewegung beider Fl. statt, wobei an der Berührungsfäche der Fl. pseudopodienähnliche Gebilde entstehen. Diese Bewegung nennt Vf. Innenzug (intertraction) oder pseudopodiale Durchdringung (pseudopodial interpenetration). Er findet, daß sie auch bei andern Kolloiden stattfindet, u. daß es nicht nötig ist, diese auf die Lsg. eines Elektrolyten zu schichten, daß sie vielmehr auch eintritt, wenn die untere Lsg. aus Harnstoff, Chloralhydrat, Oxal- oder Weinsäure hergestellt ist, oder wenn sie die kolloidale Lsg. einer anorgan. Verb. oder ein durchkonz. Elektrolytlsgg. gefällter Teerfarbstoff ist, u. daß man sie endlich mit allen anorgan. u. organ. Verb. erhalten kann, falls diese hinreichend l. in W. sind u. der Unterschied in der D. der oberen u. der unteren Schicht nicht zu groß ist (z. B. 0,1—0,2 molar HCl auf 0,1—1,0 molar Lsg. von KNO_3). Die Größe der Moll. sowie die Möglichkeit, daß sich Hydrate bilden, beeinflussen den Vorgang nicht, der sich lediglich auf die Wrkg. der Oberflächenspannung zurückführen läßt, da Zusätze zu den Lsgg., welche die Oberflächenspannung beeinflussen (Eosin, Salze oder organ. Verb. in kolloidalen Lsgg. von Ag oder Au, die auf chem. Wege hergestellt wurden), den Vorgang zu hemmen vermögen. Den Übergang von dem Innenzug zur Diffusion bildet der „einfache Innenzug“ (simple intertraction), den man beobachten kann, wenn man z. B. molare Lsg. von HCl in einer Reihe von Gläsern mit Lsgg. von NaCl wechselnder Konz. (von 0,4 molar abwärts bis 0,001 molar) u. endlich mit reinem W. übersichtet u. dieses sowie die NaCl-Lsgg. mit etwas Methylorange versetzt. In den beiden konzentriertesten Lsgg. (0,4- u. 0,3 molar) erfolgt dann die Vermischung durch pseudopodiale Durchdringung, in den verdünnteren dagegen bildet sich eine horizontale Trennungsfäche aus, die nach oben fortschreitet, in den verdünntesten erfolgt sie endlich durch Diffusion. Der Konzentrationsbereich, innerhalb dessen die beiden Arten des Innenzugs erfolgen, ist bei manchen Paaren von Fl. sehr eng, bei andern wieder sehr weit. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 101. 531—39. 1922.) BÖTTGER.

Justin Chatelan, *Über die Zusammensetzung der Schäume*. Es sollte untersucht werden, ob die Gibbssche Gleichung $\mu = -c/RT \cdot d\sigma/dc$ (c = Konz. des gel. Körpers im Innern der betrachteten Phase, $c + \mu$ = Konz. des gel. Körpers in ihrer Oberflächenschicht, σ = Oberflächenspannung) für Schäume gilt. Diese wurden durch Einleiten von Luft, die mit Wasserdampf gesätt. war, in $1/10$ -n. Lsgg. von H_2SO_4 , Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , Phenol, Anilin u. in die $1/2$ -n. Lsg. von $MgSO_4$, die mit einer geringen Menge Saponin versetzt waren, erzeugt u. dann von der Fl. getrennt; nach der Rückverwandlung in die fl. Phase wurde der Gehalt an gel. Stoff bestimmt. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurden die Saponin enthaltenden Lsgg. zur Erzeugung des Schaumes geschüttelt. Wie die Versuchsergebnisse zeigen, ist es nicht möglich, auf diese Weise oder durch die Anwendung eines anderen Kolloids statt des Saponins die Gibbssche Gleichung prüfen zu wollen, weil sich das Kolloid in dem Schaum anhäuft u. sich durch Adsorption erheblich größere Mengen der

Krystalloide dort anreichern, als sich nach dem Gibbsschen Gesetz dort finden müßten. (Journ. de Chim. physique 20. 123—31. Lausanne.) BÖTTGER.

G. Meyer, Die Gültigkeit des Teilungsgesetzes im Gleichgewicht zwischen Mischkrystallen und ihren Lösungen. Aus Verss. mit den Systemen K_2CrO_4 - K_2SO_4 - H_2O u. $PbCl_2$ - $PbBr_2$ - H_2O wird geschlossen, daß die Konstanz des Teilungskoeffizienten für geringe Konz. sehr wahrscheinlich ist. Für das System *p*-Dichlorbenzol-*p*-Dibrombenzol-W. wurde die Gültigkeit des Teilungssatzes mit Sicherheit nachgewiesen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 301—16. Delft.) BÖTTGER.

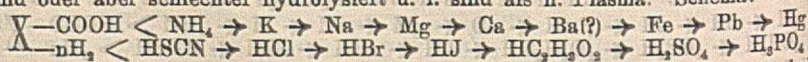
Martin H. Fischer, George D. Mc Laughlin und Marian O. Hooker, Seifen und Proteine. I. Die Kolloidchemie der Seifen und der Seifenfabrikation. Seifen sind variable Systeme von Fettsäuren, Hydroxyden u. W., letzteres bisweilen teilweise durch Alkohole (Glycerin) ersetzt. Zur Unters. des Systems Seife/W. wurde durch h. Mischen berechneter Mengen Fettsäure, Alkali u. W. völlig neutrale Seife hergestellt. Durch Abkühlen auf 18° wurde darin ermittelt, bei welchem Gehalt an W. die Seife noch gelatinierte („trocken“) wurde, bezw. bei Abscheidung der festen Phase die Ausbeute daran festgestellt u. die absorbierte Wassermenge in Gewichts-% der festen Seife ausgedrückt. Es zeigte sich, daß die Natur der metall. Radikale für das Wasserbindungsvermögen am wichtigsten ist, Reihenfolge $NH_4 > K > Na > Li > Mg > Ca > Hg > Pb > Ba$? Die Natur der Fettsäuren wirkt derart, daß das Wasserbindungsvermögen in den höheren Gliedern einer gegebenen Reihe zunimmt. Stearinsäure bindet mehr W. (88,00%) als Linolsäure (3,31%) u. Ölsäure. Der Einfluß der Konz. des W. besteht darin, daß kolloide Seitenlsgg. erst dann entstehen, wenn die Konz. genügend niedrig ist; Na-Seifen werden eher kolloid als K-Seifen. — Beim System Seife/Alkohol nimmt die Neigung, lyophile, kolloide Systeme zu liefern, zu 1. mit der Komplexität der Seife (Ausnahme Margarinsäure) u. 2. mit der Komplexität des Alkoholes. — Kolloide Seifensysteme wurden ferner mit den verschiedensten Lösungsmitteln von nur geringer gegenseitiger chem. Verwandtschaft, so mit *m*-, *p*-, *o*-Xylol, Diäthyl- u. Butyläther, Benzaldehyd, Paraldehyd, Limonen, Pinen, Hepten, Äthylönanthrat, Amylacetat u. Triacetin erhalten. — Der wesentliche Unterschied zwischen lyophilen u. lyophoben Kolloiden liegt nicht im Aggregatzustand der Phasen, sondern das lyophobe Kolloid entsteht, wenn das Lösungsmittel in der ausfallenden Phase unl. ist, das lyophile, wenn es darin l. ist. Seifen bilden submikroskop. Dispersionen zweier Materialien, nämlich „W. in Seife“ u. „Seife in W.“, die gegenseitig in einander l. sind. Quellung u. Verflüssigung des Kolloids sind wesentlich voneinander verschieden: Quellung bedeutet erhöhtes Vermögen des Körpers, das Lösungsm. aufzunehmen, Verflüssigung eine Erhöhung des Dispersitätsgrades des Kolloids. Dieser Begriff des lyophilen Kolloides ist durch die Natur des aufbauenden Materiales u. der stabilisierenden Kräfte nicht beschränkt. So erklärt sich, daß für konz. Seife (Phase „W. in Seife“) die Indicatoren z. B. Phenolphthalein versagen (vgl. FISCHER u. HOOKER, Chem. Engineer. 27. 271; C. 1920. IV. 750), weil solche Seife als elektr. völlig indifferent anzusehen ist; nur die Phase „Seife in W.“, die sich z. B. durch Erwärmen, Druck oder Verdünnung mit W. abscheidet, färbt sich mit Phenolphthalein rot. — Der physikal. Zustand, das absol. Gelatinierungsvermögen irgend eines Seifengemisches wird vorwiegend durch die Seife mit niederm absol. Gelatinierungsvermögen bestimmt. Die niederen Seifen salzen die höheren aus. Alle Seifen sind reversibel; bei Behandlung der unl. Erdalkali- u. Schwermetallsearate mit NaOH wurden feste Gele erhalten. — Beim Aussalzen der Seifen steigt bei steigendem Salzzusatz zur Seifenlsg. zunächst die Viscosität bis zur Gelatinierung u. nimmt dann nach Ausscheidung der unl. Phase wieder ab. (Vgl. FISCHER u. HOOKER, Chem. Engineer. 27. 253; C. 1920. IV. 750.) Dies entspricht genau den Viscositätsänderungen bei Emulgierung einer Fl. in einer anderen. Die

Solvate (Hydrate) scheiden sich in disperser Form in der Seife aus. Die Seifen der Essigsäurereihe werden um so leichter ausgesalzen, je höher ihre Stellung in der Reihe ist. — Eine Funktion des hydrophilen, kolloiden Charakters der Seifen sind auch die *schaumbildenden, emulgierenden u. reinigenden Eigenschaften* der Seife. Nur jene Seifen schäumen u. emulgieren, die unter den Bedingungen ihrer Verwendung fl. u. hydratisierte Kolloide bilden. Bei einer gegebenen Konz. beginnen K-Seifen später zu schäumen als die Na-Seifen, das Schaumbildungsvermögen geht aber bei Erhöhung der Temp. bei K-Seifen früher verloren; die K-Seifen der höheren Fettsäuren sind auch noch bei so niedriger Temp. schaumfähig, bei denen Na-Seifen bereits versagen. Die besten emulgierenden Agentien sind ebenfalls jene Seifen, die bei der gegebenen Verwendungstemp. u. bei Ggw. von W. fl. Systeme vom Typus „W. gel. in Seife“ darstellen. — Bei Gleichbleiben aller anderer Bedingungen wird jener Stoff (z. B. Luft oder Öl) leichter in einem zweiten (Seifenlsg.) zerteilt (schäumt oder wird emulgiert), der sich mechan. deformierenden Einww. gegenüber weniger widerstandsfähig zeigt, der also kürzere Bruchlängen aufweist, wobei ein gewisses Maß mechan. Bearbeitung immer erforderlich ist.

II. *Die Kolloidchemie der Seifenerzeugung.* Grundzüge des *Heiß- u. Kaltprozesses der Seifenindustrie.* Herst. von Seife auf k. Wege gelingt nur aus solchen Fetten, die bei der Arbeitstemp. fl., oder deren Fettsäuren fl. sind. Beim Mischen des Fettes u. Alkalis kommt es nicht nur auf Herst. der Emulsion, sondern auch deren Stabilisierung an; daher wird das Fett nicht in W., sondern in einem fl. hydratisierten Kolloid, der schon im Anfange aus den stets vorhandenen freien Fettsäuren u. dem Alkali gebildeten Seifenlsg., emulgiert. Die Seifen der höheren Fettsäuren sind gegen die *aussalzende Wrkg. von zu starker Alkalikonz.* am empfindlichsten; die obere Grenze der zur Verseifung zu verwendeten Laugenkonz. ist durch jene Konz. bestimmt, bei welcher die Seife der höchsten in dem Fett enthaltenen Fettsäure bei der im Seifenkessel herrschenden Temp. ausgesalzen wird. Die *widersprechenden Angaben* verschiedener Forscher über das *kolloide Verhalten der Seife beim Abkühlen* beruhen darauf, daß die einen das verd. System „Seife in W.“, das den echten Lsgg. am ähnlichsten ist, die anderen das konz. System „W. in Seife“, das kolloid ist, untersucht haben. Beim h. *Aussalzen gemischter Seifen* bleiben bisweilen die Seifen der niederen Fettsäuren in der *Unterlauge* l. u. bewirken k., falls in genügender Menge vorhanden, das *Gelatinieren der Unterlauge*. *Kernseife* erhält man bei völliger Abscheidung der Seife in festem Zustande durch viel NaCl, *geschliffene Seife* durch so wenig NaCl, daß nur eine teilweise u. ungleichstarke Ausfällung der verschiedenen Seifen eintritt, wobei gewisse Menge Salzwasser eingeschlossen wird; Seife u. Unterlauge sind hierbei qualitativ ähnlich, aber quantitativ verschieden. Daß Zusatz von A. die Seife klarer macht, liegt daran, daß *alkoh. Seifensysteme* durchwegs klarer sind, *Na-Palmitat mit Benzylalkohol* ist sogar von glasartigem Aussehen. Von den *Handelseifen* muß die *Kaltwasserseife* (z. B. Toiletteseife) in k. W. die zum Waschen nötigen hydratisierten fl. Kolloide bilden (Seifen, reich an niederen Seifen der Essigsäurereihe oder Seifen aus ungesättigten Säuren oder K-Seifen). *Heißwasserseifen* müssen höhere Fettsäuren enthalten, damit nicht zu rasch aus dem Zustande des hydrophilen fl. Kolloids eine echte Lsg. entsteht. *Schiffsseifen* müssen ihre hydrophilen, kolloiden Eigenschaften auch in Seewasser beibehalten u. werden aus Cocos- u. ähnlichen Fetten hergestellt. Bei der *Ausfällung von K-Seife mit NaCl* ist die Umsetzung in Na-Seife nicht vollständig, ebenso nicht die Umwandlung von Ca-Seife mit Na_2CO_3 nach dem *Krebitzverf.*, woraus sich die besseren Eigenschaften ersterer (*Rasierseifen*) u. die trockenere, brüchige u. weiße Beschaffenheit letzterer erklären. Bei der *Fällung der Seifen* bewirkt Zucker wie Alkohole u. Aldehyde eine Klärung des Systems Seife-W. Bei dem Zusatze von NaCl, Na_2CO_3 , Borax, Wasserglas,

Stärke usw. wird nur die Tatsache ausgenützt, daß diese Stoffe hydratisiert u. in der hydratisierten Seife emulgiert werden, wodurch ein festeres u. voluminöseres Gemisch als mit Seife allein entsteht. Falls bei zu hohen Zusätzen Aussalzung erfolgt, kann diese durch Verdünnung der Salzlsg. u. Erhöhung der absol. Seifenmenge im System umgekehrt werden, wobei aber Zeit notwendig ist.

III. Über die Analogien in der Kolloidchemie der Seifen, der Eiweißderivate und der Gewebe. 1. Das chemische und kolloidchemische Verhalten der Fettsäuren und ihrer Derivate und das analoge Verhalten der „neutralen“ Proteine und ihrer Derivate. Ebenso wie die Fettsäuren können sich die Proteine als polymerisierte Aminofettsäuren mit Basen zu entsprechenden „seifenähnlichen Verbb.“ vereinigen. Wenn die allgemeine Formel für eine Fettsäure $X\text{-COOH}$ ist, so entspricht der Aminofettsäure oder dem Eiweißkörper $\text{NH}_2\text{-X-COOH}$. Alle Proteinate weisen ebenso wie Seifen in u. für W. („Protein in W.“, „W. in Protein“) andere Löslichkeitsverhältnisse auf als die zur Herst. verwendete Säure (Aminofettsäure, bezw. Fettsäure). Bei den Aminosäuren u. Proteinen kann sich aber auch an die NH_2 -Gruppe eine Säure anlagern, wodurch die Zahl der möglichen Verbb. vermehrt wird. Zur Unters. des Systems Globulin/W. wurde durch Verdünnung mit W. aus Eiklar abgeschiedenes Globulin verwendet. Die Behandlung desselben mit steigender Menge NaOH ergab ebenso wie bei Seifen B. von Gel \rightarrow Lsg. \rightarrow Ausfällung, mit Milchsäure weißen Nd. \rightarrow hydratisierten Nd. \rightarrow Gel, mit HCl weißen Nd. \rightarrow hydratisierten Nd. Der Gehalt an Ionen ist für die Stabilität des Systems Protein/W. weder kennzeichnend noch notwendig sondern eine nebensächliche Begleiterscheinung. Die gewöhnliche als säure- u. basenfrei angesehene Gelatine gibt mit W. alle vier Typen hydrophiler, kolloider Systeme ebenso wie Seife: W. gel. in Gelatine, Gelatine gel. in W., Gel u. Sol. Die Quellung ist wie bei Seifen eine Änderung in der Richtung einer Vergrößerung der Löslichkeit des Lösungsm. im Protein, die Lsg. eine Vergrößerung der Löslichkeit des Kolloides im Lösungsm. (Erhöhung des Dispersitätsgrades). Der Zusatz eines Neutralsalzes in steigender Konz. zu einer verflüssigten Gelatine erhöht zunächst die Viscosität auf ein Optimum (Gelatinerungspunkt) u. drückt sie dann wieder herab. Sowohl im Seifen- wie im Proteinmoleküle können durch Sulfurierung, Hydrierung, Oxydierung usw. chem. Änderungen eintreten, die ihrerseits wieder eine Änderung der kolloidchem. Eigenschaften nach sich ziehen. Ebenso wie bei Seifen ist es am besten, Metallproteinate als wohldefinierte Verbb. mit eigenem Lösungsvermögen für W. aufzufassen. Die Vereinigung in stöchiometr. Verhältnissen, Änderungen in der elektr. Ladung, die Gesetze der verd. Lsgg. beeinflussen zwar den kolloiden Zustand, sind aber bei quantitativer Bewertung nicht imstande, denselben zu erklären. Bei der Koagulation der Proteine koaguliert die Proteinsäure, ähnliche Beobachtung bei Erhitzen verd. stark hydrolysiertes Leichtmetall-Seifenlsgg., deren Zers. ebenfalls durch einfache Erniedrigung der Temp. nicht rückgängig gemacht werden kann. Physikal. entspricht die Koagulierung der Proteine, welches immer die chem. Grundlagen sein mögen, der Aussalzung der Seife. — 2. Theorie der Vergiftung durch Ammonium- u. Schwermetallverbb. Na u. HCl liefern mit Proteinen kolloide Systeme, deren physikal. Verh. am meisten der lebenden Substanz entspricht. Andere Basen u. Säuren liefern Proteinderiv., die entweder in W. stärker hydrolysiert u. besser l. sind oder aber schlechter hydrolysiert u. l. sind als n. Plasma. Schema:



Dieser Umstand ist ausschlaggebend für die physiol. pathol. u. pharmakolog. Wrkg. jener Stoffe, wenn sie in größeren Mengen als n. in die lebende Zelle eingeführt werden. Die Schwermetallsalze wirken deshalb giftig auf das Protoplasma, weil sie sich mit den Proteinbestandteilen der Zelle zu unl. Proteinaten von ge-

ringerer Hydratation verbinden. K u. NH_4 bewirkt in größeren Mengen erhöhte Quellung u. Fluidität. Gegengifte gegen Schwermetallvergiftung müssen das Schwermetall aus seiner Proteinverb. verdrängen u. sich selbst mit dem befreiten Protein vereinigen; daher empfiehlt es sich, bei solchen Vergiftungen dem Patienten große Gaben Alkalien (Bicarbonat, MgO , leichte Basen in Verb. mit zu Carbonaten oxydierbaren organ. Säuren) zu verabreichen. — Im *n. Plasma* sind die Salze an die Eiweißkörper gebunden u. in dieser Verb. *W. gel.* Salze u. *W.* sind also nicht frei. Nehmen die Zellen zuviel *W.* auf, so tritt das *Oedem (Plasmoptyse)* auf, wird das Wasserbindungsvermögen vermindert, so sehen wir *Zellschrumpfung (Plasmolyse)*. Protoplasmaderiv. mit größerem Quellungsvermögen haben auch größere Neigung, in *Lsgg.* zu gehen (Auftreten von „*Albumin*“ in den umgebenden Medien). Die klin. Behandlung der Ödeme muß durch große Salzgaben erfolgen, wodurch die Hydratation des Plasmas vermindert wird. Beschädigung des Protoplasmas bewirkt erhöhte B. von Säure, diese eine Zunahme des Hydratationsvermögens der Albumine, sowie Ausfällung von freier Globulinsäure („*trübe Schwellung*“). Gequollene Proteine sind aber besser l. in *W.*, wodurch Verflüssigung des Protoplasmas, Abnahme der Viscosität, Zunahme der Diffusibilität, bezw. Äußerung eines erhöhten osmot. Druckes, Verminderung der Menge der hydrophilen Kolloide in der Raumeinheit u. daher das Auftreten von mehr oder weniger „*freiem*“ *W.* hervorgerufen werden. Schließlich fließt das im Protoplasma fein verteilt gewesene Fett in großen Tröpfchen zusammen („*fettige Degeneration*“). Ist die Umkehrung dieser Vorgänge möglich, so ist das Protoplasma heilbar, sonst wird es nekrot. (Kolloidchem. Beihefte 16. 1 bis 102. 16. 99—174.)

GROSZFIELD.

M. Centnerszwer und J. Drucker, *Elektrolyse in flüssigem Schwefeldioxyd.*

Bei der Elektrolyse von NaJ u. KJ in fl. SO_2 bilden sich an der Kathode unbeständige Prodd. Wahrscheinlich scheidet sich primär das Alkalimetall ab, welches mit dem Lösungsm. zum Hydrosulfit zusammentritt; letzteres zerfällt dann in $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ u. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in nahezu molekularen Verhältnissen. Eine Abscheidung von S an der Kathode ist hierbei nicht beobachtet worden. Bei der Elektrolyse des reinen trockenen SO_2 mit hochgespanntem Strom tritt an der Kathode S auf. Diese Tatsache bestätigt die von WALDEN ausgesprochene Vermutung, daß bei der elektrolyt. Dissoziation des fl. SO_2 positive S-Ionen gebildet werden. — NaBr u. LiJ verhalten sich als Elektrolyte dem NaJ vollkommen ähnlich, nur erhält man infolge der geringen Löslichkeit in fl. SO_2 sehr kleine Ndd. HgJ_2 , CdJ_2 , Ba_2J , SnJ_4 sind in fl. SO_2 sehr wenig löslich. SnCl_4 mischt sich in allen Verhältnissen mit SO_2 , doch leiten die Mischungen den Strom nicht merklich, ebenso verhält sich das in SO_2 ll. SbCl_3 . (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 210—14. Riga, Univ.)

REGLIN.

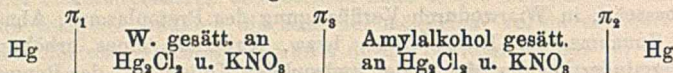
W. A. Arkadiw, *Eine elektrometrische Untersuchung der Einwirkung der Neutralsalze auf das Potential der Wasserstoffelektrode.* (Vorläufige Mitteilung.) Der Einfluß der Neutralsalze auf das Potential der H_2 -Elektrode macht sich in der Richtung der Vergrößerung desselben geltend u. wächst parallel mit der Konz. der Neutralsalze an. Untersucht wurden Ketten folgender Anordnung: $\text{H}_2 \parallel 0,1\text{-n. HBr} + \text{KNO}_3 \mid \text{KCl}$, u. zwar: 1,0-n., 1,75 n. u. 3,5-n. $\mid 1,0\text{-n. KCl, Hg}_2\text{Cl}_2 \parallel \text{Hg}^*$. Als Neutralsalze dienten KNO_3 (Konz.: von 0—2,0 Mol/l), KCl (Konz.: 0—3,75), KBr (Konz.: 0—4,0), NaCl (Konz.: 0—5,0), LiCl (Konz.: 0—12), LiBr (Konz.: 0—10). Nur für KNO_3 u. KCl beobachtet man bei schwachen Konz. (0,4-n., bezw. 0,75-n.) eine geringe Abweichung in der entgegengesetzten Richtung; sonst wächst das Potential mit der Konz. an. — Bei äquivalenten Konz. der Neutralsalze wächst dieser Einfluß parallel mit deren Fähigkeit zur B. von Hydraten (NaCl , LiCl , LiBr). — Salze mit einem dem Grundelektrolyten gleichnamigen Anion, wie KBr u. LiBr , bieten das besondere Interesse, daß ihr Einfluß stärker ist als der der entsprechenden Salze KCl u. LiCl . (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 192—202. Moskau.)

REGLIN.

B. Bentner, *Über Phasengrenzkkräfte. Entgegnung an E. Baur*. Vf. betont, daß BAUR (Ztschr. f. physik. Ch. 103. 39; C. 1923. I. 1552) den Beweis für die Nichtexistenz der Phasengrenzkraft in keiner Weise erbracht hat, da die bei der Unters. benutzten Salze so ausgewählt waren, daß nur kleine Kräfte wahrscheinlich waren. Trotzdem betragen diese 10 Millivolt. Außerdem geht aus früheren Arbeiten der Baurischen Schule (vgl. BAUR u. KRONMANN, Ztschr. f. physik. Ch. 92. 81; C. 1917. I. 300) hervor, daß in gewissen Fällen doch Phasengrenzpotentiale zu erwarten sind. Für die Adsorptionspotentiale fehlt noch immer der Beweis. (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 472—74.)

BÖTTGER.

A. Gyemant, *Das elektrische Potential beim Phasengleichgewicht*. Wie Vf. im Anschluß an die Diskussion zwischen BAUR u. BEUTNER (s. vorst. Ref.) ausführt, sind die zwischen dem Innern zweier Phasen herrschenden elektr. Potentialdifferenzen immer thermodynam. Natur. Die Adsorption kann immer nur den besonderen Verlauf des Potentials ändern, jedoch niemals etwas zur Gesamtdifferenz beitragen. Eine Kette wie die folgende:



ist nicht im thermodynam. Gleichgewicht, u. demnach ist $\sum \pi \neq 0$, weshalb auch aus $\pi_1 = \pi_2$ nicht auf $\pi_3 = 0$ geschlossen werden kann. Die Flüssigkeitspotentiale nämlich, welche der Hg_2Cl_2 - bzw. KNO_3 -Sättigung entsprechen, sind einander nicht gleich. Die so gesätt. Lsgg. wären dementsprechend mit verschiedenen K-Amalgamen im Gleichgewicht, u. letzteres würde sich erst durch weitgehende Doppelumsetzung der Salze herstellen. (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 475 bis 480.)

BÖTTGER.

G. Hoffmann, *Der Elektronenaustritt aus Metallen unter Wirkung hoher Feldstärken*. Vf. wendet sich gegen die Ausführungen ROTHERS auf der Naturforscherversammlung in Leipzig (Physikal. Ztschr. 23. 423 [1922]) u. stellt auf Grund eigener Verss. (Ztschr. f. Physik 4. 363; C. 1921. III. 202 u. früher) fest, daß es sich bei den ROTHERSchen Messungen (Ann. d. Physik 44. 1238; C. 1914. II. 912) nicht um den Elektrizitätsaustritt aus Metallen unter Wrkg. hoher Feldstärken, sondern im wesentlichen um die Eigenschaften einer schlecht leitenden Zwischenschicht zwischen den Kontakten handelt. Ein Zusammenhang zwischen dieser Zwischenschicht u. den früher beobachteten Entladungserscheinungen im extremen Vakuum besteht nicht. Vf. erklärt das ROTHERSche Phänomen durch B. von Entladungsstaub schon bei der Kontaktprobe, bei der auch die Flächen an der Berührungsstelle deformiert werden. Der Entladungsstaub, der sich beim Übergang der beträchtlichen Elektrizitätsmengen bilden muß, erklärt das Bestehen des Ohmschen Gesetzes. Vf. berechnet aus den ROTHERSchen Messungen die krit. Feldstärken für Ir = 360000 Volt/cm u. Au = 57000 Volt/cm. Die Werte sind extrem niedrig, wodurch Vf. ebenfalls die Existenz von Entladungsstaub, der die krit. Feldstärken herabsetzt, für erwiesen hält. Bei jeder Kontaktüberbrückung ist der Elektronenaustritt Primäreffekt; die Elektronen korrodieren nach Durchlaufung großer Spannungsdifferenzen das Metall beim Aufprall, rütteln evtl. beim Austritt am Metallgefüge u. erzeugen den Entladungsstaub, der quantitative Arbeiten sehr erschwert. Die mit der neuen ROTHERSchen Versuchsanordnung gewonnenen Ergebnisse geben nach der Umrechnung krit. Feldstärken von der gleichen Größenordnung wie die des Vfs. (Physikal. Ztschr. 24. 109—11. Königsberg, Univ.) LI.

Friedrich Hund, *Theoretische Betrachtungen über die Ablenkungen von freien langsamen Elektronen in Atomen*. Vf. betrachtet das Problem des Zusammenstoßes eines Elektrons mit einem n. Atom ohne Elektronenaffinität. Beim Zusammenstoß entsteht unter dem Einfluß des Atomkraftfeldes eine *Übergangswahrscheinlichkeit*

von der geradlinigen Bahn, auf der das Elektron ankommt, auf eine andere Bahn geringerer Energie. Die neue Bahn ist ebenfalls eine Gerade. Die Energiedifferenz zwischen den Bahnen wird nach der $h\nu$ -Beziehung ausgestrahlt. Die Übergangswahrscheinlichkeit der Elektronen in andere Bahnen darf nur so groß sein, daß für keine Frequenz eine größere Intensität sich ergibt, als der klass. Ausstrahlung entspricht. Für langsame Elektronen ergibt unter diesen Voraussetzungen eine Annäherungsrechnung, daß die Übergangswahrscheinlichkeit mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit schnell klein gegen 1 wird. Ein großer Bruchteil der langsamen Elektronen wird also beim Zusammenstoß nicht strahlen u. auf seiner stationären Bahn bleiben. Die zur Erklärung der großen freien Weglängen angenommene Haupthypothese lautet: Alle Elektronen, die keinen Übergang erleiden, werden vom Zusammenstoß überhaupt nicht beeinflußt. Das vorliegende Problem ist in seiner Behandlung verwandt der quantentheoret. Darst. des kontinuierlichen Röntgenspektrums. (Ztschr. f. Physik 13. 241—63. Göttingen, Physikal. Inst.)

WOLF.

Kojiro Umetsu, *Beiträge zur Elektroendosmose durch Kohlefilter*. Mit Hilfe eines neu von ihm ausgearbeiteten Verf. stellt Vf. fest, daß *Blutkohle* (MERCK) im allgemeinen in saurer Lsg. eine positive, in alkal. Lsg. eine negative Ladung hat. Es zeigte sich, daß der Indifferenzpunkt, d. h. diejenige $[H^+]$ der mit dem Kohlefilter im Gleichgewicht befindlichen Fl., bei der während des Stromdurchgangs keine Wasserverschiebung stattfindet, innerhalb der Fehlergrenzen mit dem isoelekt. Punkt der Blutkohle zusammenfällt, der auf diesem Wege bei $p_H = 3,0$ gefunden wird. Die Blutkohle adsorbiert also die H^+ -Ionen im allgemeinen stärker als die Säureanionen, die OH^- -Ionen stärker als die Kationen der Base. — *Sulfosalicylsäure*, die in wss. Lsg. nahezu vollständig elektrolyt. dissoziiert ist, wird von Blutkohle in viel höherem Grade adsorbiert als andere starke Säuren. Wie die Endosmoseverss. zeigen, bleibt die Blutkohle in noch so starken Lsgg. der Sulfosalicylsäure stets elektr. negativ, d. h. in diesem Falle wird das Anion dieser Säure stärker adsorbiert als das H^+ . — Im Gegensatz zur Blutkohle läßt sich eine aus Zucker oder Benzoesäure hergestellte Kohle durch keine Säure positiv umladen. Dieser Unterschied prägt sich auch im Adsorptionsverh. dieser Präparate aus. Sie adsorbieren nur bas., keine sauren Farbstoffe, sind also entsprechend der Definition von MICHAELIS als *Acidoide* aufzufassen, während die Blutkohle die Rolle eines *Ampholytoids* spielt. Dieser Unterschied bezieht sich jedoch nur auf die Ionenadsorption. In bezug auf elektr. indifferente Stoffe ist das Adsorptionsvermögen der beiden Kohlearten nicht wesentlich verschieden. (Biochem. Ztschr. 135. 442—79. Berlin, Biochem. Inst. der Vereinigten Fabriken f. Laboratoriumsbedarf.) OHLE.

G. v. Hevesy, *Bohrsche Theorie und Radioaktivität*. Geschichtliche Darst. der beiderseitigen Beziehungen. (Naturwissenschaften 11. 604—5. Kopenhagen.) BEHRLE.

J. Franck und P. Pringsheim, *Fluorescenz von Gasen*. Vf. zeigen an mehreren Beispielen, wie sehr die Bohrsche Theorie des Atombaus geeignet ist, die Fluorescenzerscheinungen bei ein- u. mehratomigen Gasen zu erklären. (Naturwissenschaften 11. 559—63. Göttingen, Berlin.) BEHRLE.

D. Coster, *Röntgenspektren und Bohrsche Atomtheorie*. Zusammenfassung (nebst Literaturverzeichnis u. einigen Tabellen) der bisher von der Bohrschen Atomtheorie gefundenen theoret. Deutung der Röntgenspektren. (Naturwissenschaften 11. 567—77. Kopenhagen.) BEHRLE.

E. Fues, *Die Verwandtschaft von Natrium mit dem ersten Funkenspektrum von Magnesium und dem zweiten Funkenspektrum von Aluminium*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 11. 364. 12. 1.) Ausgehend von der Voraussetzung, daß der Atomrumpf des Mg^+ u. der des Al^{++} dem Rumpf des Na-At. geometr. ähnlich gebildet u. durch die in ihnen wirksame stärkere Kernladung auf einen etwas kleineren Raum

zusammengezogen seien, wird gezeigt, daß die Verwandtschaft der Spektren dieser drei Gebilde sich quantitativ verfolgen läßt. Zur Berechnung der Spektren Mg II u. Al III wird außer den Daten von Na I nur der Wert des L_1 -Terms von Mg bzw. Al benötigt. Die gesetzmäßige Verknüpfung der drei Spektren kommt hierdurch ohne weiteres zum Ausdruck, sowie, daß die Spektren Mg II u. Al III ebenfalls auf Zentralbewegungen von Elektronen in den betreffenden Ionen zurückgeführt sind. (Ztschr. f. Phys. 13. 211—20. Stuttgart.) WOLF.

R. Ladenburg und F. Reiche, Absorption, Zerstreuung und Dispersion in der Bohrschen Atomtheorie. Die Vff. der Abhandlung, die fast nur mathemat. Ableitungen enthält, glauben auf Grund der beobachteten Erscheinungen das Endresultat der Einw. einer Strahlung von der Schwingungszahl ν auf Atome als nicht wesentlich verschieden von dem Effekt ansehen zu müssen, den eine solche Welle auf klassische Oscillatoren ausübt: es entstehen sekundäre Wellenzüge von der gleichen Schwingungszahl ν in Phase mit der auffallenden Welle. Sogar die Stärke der zerstreuten Strahlung scheint häufig mit der von einem Oscillator entsandten angenähert übereinzustimmen; darauf beruht es offenbar, daß die rein klass. Rechnung in vielen Fällen auch quantitativ die Beobachtungen annähernd wiederzugeben imstande ist. Häufig ist aber auch ein Versagen der klass. Theorie, zumindest in quantitativer Beziehung, bemerkt worden.

Vff. versuchen nun, dieses Versagen der klass. Betrachtung auf Grund der Bohrschen Atomtheorie korrespondenzmäßig zu deuten. Sie zeigen, daß der Betrag der zerstreuten Strahlungsenergie u. des Brechungsvermögens, der klassisch durch die Zahl \mathcal{N} der Dispersionselektronen gemessen wird, quantentheoret. durch die Größe der Wahrscheinlichkeit der möglichen spontanen Quantenübergänge des wirklichen Atoms u. das Verhältnis der statist. Quantengewichte der fraglichen Atomzustände bestimmt ist; diese Wahrscheinlichkeit ist nur in einzelnen Fällen, vor allem beim ersten Glied der Absorptionsserien, angenähert gleich der eines Oscillators beim Übergang in den tiefsten Quantenzustand u. dadurch angenähert gleich dem Dämpfungsfaktor eines klass. Oscillators. In diesem Fall stimmt die Zahl \mathcal{N} der Dispersionselektronen mit der Zahl N der Atome ungefähr überein. Bei höheren Serienlinien ist die Übergangswahrscheinlichkeit wesentlich kleiner als bei einem Quantenosillator im untersten Quantenzustand u. bewirkt dadurch die viel kleineren Werte des Verhältnisses \mathcal{N}/N . — Ein genauer Vergleich der Beobachtungen mit der Bohrschen Theorie ist bisher nur beim H-Atom möglich; denn nur hier kann man auf Grund der Kenntnis der Elektronenbahnen sowohl die statist. Gewichte als auch die Wahrscheinlichkeitsfaktoren der Quantenübergänge nach dem Korrespondenzprinzip wenigstens annähernd berechnen. — Vff. untersuchen noch die normale Dispersion bei den *Edelgasen* (He, Ne, A, Kr, Xe) nach der Bohrschen Theorie u. wenden ihre quantentheoret. Deutung der Zerstreuungsercheinungen auf das Gebiet der Röntgenstrahlen an. (Naturwissenschaften 11. 584—98. Breslau.) BEHRLE.

Niels Bjerrum, Zur Thermodynamik des Aktivitätskoeffizienten und des osmotischen Koeffizienten. Den Ausgangspunkt der Betrachtungen des Vfs. bildet die Gibbssche Gleichung: $-v \cdot dp + \eta \cdot dt + n_1 \cdot d\mu_1 + n_2 \cdot d\mu_2 + \dots = 0$, in der v , p , η , t Vol., Druck, Entropie bzw. Temp. einer homogenen Mischung von n_1 Mengeneinheiten der Komponenten S_1 , n_2 Mengeneinheiten der Komponenten S_2 usw.; μ_1 , μ_2 . . . die chem. Potentiale der Komponente bezeichnen. Unter dem chem. Potential wird dabei die Arbeit verstanden, die man leisten muß, um ein Mol. der betreffenden Komponente aus einem willkürlich gewählten Nullzustand reversibel, isotherm u. ohne Volumänderung in die Mischung überzuführen. Der wesentliche Inhalt der Gibbsschen Gleichung läßt sich folgendermaßen ausdrücken: Die Arbeit, die zur reversiblen Überführung einer endlichen Menge einer Mischung

in eine von ihr hinsichtlich der Zus. unendlich wenig verschiedene erforderlich ist, ist unendlich klein. Von diesem Satz ausgehend lassen sich der Gibbsschen Differentialgleichung sehr leicht verschiedene Formen geben. Die Gleichung

$$1 + C \cdot \frac{d \log \text{nat } f}{d C} = \varphi + C \cdot \frac{d \varphi}{d C},$$

welche den Zusammenhang darstellt zwischen dem Aktivitäts- u. dem osmot. Koeffizienten (f bzw. φ), die sich in verschiedener Weise definieren lassen, u. welche Vf. bereits früher entwickelt hat, wird besprochen, u. es wird gezeigt, daß sie bis zu den höchsten Konz. gültig ist, wenn man die Konz. (C) in Molen pro l ausdrückt u. f u. φ entsprechend definiert. Für Lsgg. von mehreren Stoffen werden entsprechende Differentialgleichungen aufgestellt. Sind f_i u. f_k die Aktivitätskoeffizienten, c_i u. c_k die Konz. der Komponenten S_i u. S_k , so ist $\partial f_i / \partial c_k = \partial f_k / \partial c_i$. Die Wichtigkeit dieser Gleichung für die Aufstellung von Formeln für Ionenaktivitätskoeffizienten wird durch Beispiele erläutert. Es wird gezeigt, daß es möglich ist, den osmot. Druck in eine Summe von osmot. Partialdrucken aufzulösen. Man kann osmot. Koeffizienten für die einzelnen Komponenten in einer Lsg. von mehreren Stoffen einführen, ebenso wie man schon lange mit Aktivitätskoeffizienten für die einzelnen gel. Stoffe gerechnet hat. Einen Weg zur direkten experimentellen Best. der osmot. Partialdrucke anzugeben war jedoch nicht möglich. (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 406–32. Kopenhagen, Landwirtschaftl. Hochsch.) BÖTTGER.

D. P. Konowalow, *Über die wärmeerzeugende Fähigkeit der Kohlenstoffverbindungen*. Ist T die bei der Verbrennung von 1 g Substanz entwickelte Wärmemenge (W. dampförmig) u. K die mit 1 g Substanz reagierende Sauerstoffmenge (z. B. ist K von Kohlenstoff 32/12), so heißt $T/K = \pi$ Cal./g das Sauerstoffpotential der Substanz. Für 17 Kohlenarten u. Erdöl beträgt π 3,022–3,077, für tier. Fett 3,077, C_7H_{16} 3,022, A. 3,055, Aceton 3,56, Valeral 3,072, Oxalsäure 3,070 usw., so daß man für den Mittelwert die Größe $\pi = 3,05$ annehmen darf, die mit dem Sauerstoffpotential von amorphem C übereinstimmt. Als allgemeines Gesetz für Stoffe „n. Niveaus“ gilt also $T = 3,05 K$. — Die Bildungswärme einer Verb. $C_m H_n O_p$ ist $q = 3,05 \cdot 16 p + (3,644 - 3,05) \cdot 8 n$, worin das erste Glied die Potentialabnahme von Sauerstoff bei der B. der Substanz darstellt u. das zweite die Sauerstoffpotentialabnahme der H_2 -Moll., weil das Potential von freiem H_2 3,644 ist. Für A. berechnet sich $q = 77,4$ (beob. 76,6), für Oxalsäure $q = 203,7$ (beob. 204,3) usw.

Viele Verb. gehorchen dem Gesetze des n. Niveaus nicht. Bei ungesätt. KW-stoffen gilt:

$$\pi = 3,035 \left(1 + 0,3 \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{2}{n} \right) \text{ für Äthylenderiv. u. } \pi = 3,035 \left[1 + 0,3 \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{2} \right) \frac{2}{n} \right]$$

für Acetylderiv., wobei n die Anzahl von C-Atomen im Mol. ist. Für $CH:CH$ z. B. liefert die Formel $\pi = 3,794$, beob. 3,801. Bei Extrapolation ergibt sich das Sauerstoffpotential für gasförmiges C_2 -Mol. $\pi = 3,035 [1 + 0,3 (\frac{1}{3} + \frac{1}{2} + 1)] = 4,704$ u. mit seiner Hilfe die Bildungswärme von C_2 -Moll. aus amorphem Kohlenstoff (Sublimationswärme) zu 103,6 Cal. — Cycl. Verb. besitzen ein höheres π ; Bzl. hat $\pi = 3,100$. Beim Eintritt von Sauerstoff in den Ring nimmt π erheblich zu: π von Furfurol = 3,364. Für Amide ist π anomal klein: $CO(NH_2)_2$ hat $\pi = 2,914$. Sauerstoffpotential der Kohlenhydrate ist groß, $> 3,2$, was darauf hinweist, daß ihre Moll. aus sauerstoffhaltigen Ringen bestehen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 81–105. 1918. Petrograd.)

BIKERMANN.

N. N. Nagornow, *Über die Bildungswärme isomorpher Gemische organischer Substanzen*. Vf. hat die in der Literatur nicht beschriebene Bildungswärme folgender organ. Gemische bestimmt: *Chlorzimmtaldehyd-Bromzimmtaldehyd*, *p-Dichlor-*

benzol-p-Dibrombenzol, p-Dichlorbenzol-p-Chlorjodbenzol, Naphthalin-p-Dibrombenzol, Naphthalin-m-Dinitrobenzol. Die Untersuchungsmethode bestand darin, daß die Lösungswärme der isomorphen u. mechan. Gemische in Bzl. bestimmt wurde, wobei 1 Gramm-Mol. Substanz in 100 Gramm-Mol. Bzl. gel. wurden. Alle untersuchten Gemische hatten negative Bildungswärme. Ihr absol. Wert ist um so größer, je weiter ihre Liquiduslinie von der Geraden entfernt ist, die die FF. der Komponenten verbindet. Den geringsten Wert hat Chlorzimaldehyd-Bromzimaldehyd, den größten $C_6H_4Cl_2-C_6H_4ClJ$. Die Lösungswärmen der untersuchten Verbb. in Bzl. sind nahe den Schmelzwärmen u., außer Chlorzimaldehyd, geringer als diese. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 301—10. 1919.)

OEHRN.

Arthur Fairbourne, *Selective Unterbrechung von Molekularschwingungen.* Theoret. Betrachtungen über selektive Unterbrechung von Molekularschwingungen mit Hilfe eines in ein Gas eintauchenden App., der nach gewissen ausgewählten Richtungen enger ist, als die freie Weglänge des Gases. (Nature 111. 149—50. London.)

WOLF.

Robert Fricke, *Über das Wachsen von freischwebenden Gasblasen in mit demselben Gase übersättigten Flüssigkeiten.* Im theoret. Teil wird zunächst eine Formel für die Zunahme des Radius r der Blase, die in der Zeit t infolge der Diffusion des Gases aus der übersätt. Lsg. in das Innere der Blase eintritt, abgeleitet, worauf dann die Verhältnisse erörtert werden, die infolge der aufwärts gerichteten Bewegung der Gasblasen u. zwar sowohl bei geringer als bei größerer Geschwindigkeit eintreten. Im experimentellen Teil wird über Verss. berichtet, die mit Blasen aus CO_2 in der übersätt. Lsg. dieses Gases angestellt wurden. Dabei wurde ihre Bahn photograph. aufgenommen. Es wurde festgestellt, daß die Blasen relativ zu durchmessendem Weg/Radius um so schneller wachsen, je größer sie sind, was auf die bei größeren Blasen hinter der Blase auftretende Turbulenz u. deren Begleiterscheinungen zurückgeführt wird. Die Geschwindigkeiten der CO_2 -Blasen in mit CO_2 übersätt. W. sind wesentlich größer als in einer mit dem Gas nur gesätt. Lsg. Dies rührt von einer Beeinflussung bekannter hydrodynam. Erscheinungen durch das überschüssige gel. Gas her. Der Zusammenhang zwischen Blasenwachstum u. Weglänge ließ sich mit den übrigen Beobachtungen aus den benutzten Formeln in Einklang bringen. (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 363—402. Münster i. W., Univ.) BÖ.

B. Anorganische Chemie.

E. H. Riesenfeld, *Über das Verhalten des Ozons.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2088; C. 1922. III. 954; Ztschr. f. Physik 11. 12; C. 1923. I. 14.) Etwas abweichend von der früheren Veröffentlichung wird der F. des O_3 zu $-251,4^\circ$ u. der Kp. zu $-112,3^\circ$ angegeben. Die krit. Temp. ist -5° . Hinsichtlich des Theorems der übereinstimmenden Zustände erhält sich das O_3 vollkommen normal, es findet sich also auch im fl. Zustand keine Polymerisation. Festes O_3 ist eine schwarze M. von violettblauem Glanz, fl. O_3 ist noch so intensiv dunkelblauviolett gefärbt, daß der Faden einer helleuchtenden Glühlampe durch eine Schicht von 0,1 mm Dicke nicht mehr zu sehen ist. Der tiefblaue Dampf gehört zu den am intensivsten gefärbten Gasen. — Zur Unters. des therm. Gleichgewichtes O_3 mit O_2 wurden hochkonzentrierte O_3-O_2 -Gemische (16 bis 100%) zur Explosion gebracht. Wegen der hohen Wärmetönung (1,54 Cal. für 1 l Gas unter Normalbedingungen) lassen sich hierbei hohe Temp. erreichen. Das Gleichgewicht wird wegen der schnellen Abkühlung der Gase bei oder dicht unter der Explosionstemp. einfrieren. Der sehr geringe O_3 -Gehalt wurde bestimmt, indem man das Gas durch eine feine Capillare auf KJ-Stärkepapier ausströmen ließ u. die Färbungsintensität der entstehenden Flecke verglich mit Standardflecken, die durch quantitativ verd. Gemische gewonnen waren. Das Gleichgewicht liegt, dem Nernst'schen Theorem entsprechend

einige Zehnerpotenzen unter dem von F. FISCHER gefundenen Wert (vgl. MAX MOELLER, Das Ozon 1921. 39), der für 2000° absol. u. Normaldruck 0,1% O₃ angibt. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 119—21. Berlin.)

REGLIN.

de Hlasko, *Über die elektrolytische Dissoziation des Selen- und des Tellurwasserstoffs.* (Journ. de Chim. physique 20. 167—72. — C. 1923. I. 15. 16.) BÖTTGER.

L. Losana, *Das ternäre System Schwefel-Selen-Tellur.* Dieses ist bisher noch nicht gründlich untersucht, namentlich was die Veränderung der allotropen Umwandlungen des S durch die Ggw. der beiden verwandten Elemente anbetrifft. Die drei binären Systeme sind gut bekannt. Gemische, die viel Se enthalten, sind besser dilatometr. als therm. zu untersuchen, weil sie wegen der großen Viscosität der Schmelze unklare therm. Resultate geben. Die Ergebnisse früherer Arbeiten werden (unter guter Quellenangabe!) rekapituliert; eigene Messungen stellt der Vf. nur an dem System S-Te an, um die Enden der beiden therm. Kurven festzulegen. Er mißt unter einem Druck von 2 Atm. Stickstoff u. rührt die Schmelzen durch. Die Grenze der vollkommenen Mischbarkeit beider Elemente ist 1,9% Tellur; das Minimum auf der Liquiduskurve liegt zwischen 5 u. 6% Tellur; zwischen 88 u. 100% Tellur treten Mischkrystalle auf.

Die FF. der für die ternären Gemische benutzten Komponenten sind 112,8, 215,8 u. 449,8°. Wieder wird unter 2 Atm. N₂ gearbeitet. Für die Druckerhöhung wird keine Korrektur angebracht: Se- u. S-reiche Gemische sind aus verschiedenen Gründen schwer zu untersuchen. Die Dreiecksdiagramme, die Raumkurve sowie Durchschnitte durch diese werden gezeichnet. Die Erstarrungstemp. nimmt von der das Te darstellenden Kante zur Se-S-Seite hin ziemlich regelmäßig ab, zwischen 20 u. 125° ist der Abfall am steilsten. Die tiefste Stelle der Raumkurve ist fast eine Gerade, da die binären Eutektica S-Te u. Se-Te fast bei der gleichen Temp. (106 u. 104°) schmelzen. Es treten weder stabile noch instabile chem. Verbb. noch ternäre Eutektica auf. Zwei Zonen vollkommener Mischbarkeit mit Mischkrystallbildung sind vorhanden: Se u. Te in S (zweite Modifik.) u. S u. Te in Se (zweite Modifik.). Das Gebiet der vollkommenen Mischbarkeit von S u. Te wird durch die Ggw. von Se sehr erweitert, doch lassen sich die Grenzen schwer genau feststellen. Die festen Lsgg. entmischen sich in manchen Fällen sehr schnell; das hängt mitunter von der Erhitzungsdauer ab. — Die mkr. Unters. bestätigt die Resultate der hier weit bequemeren therm. Analyse.

Um die Änderungen der Umwandelungspunkte des Schwefels durch die Zusätze festzustellen, bedient sich der Vf. für den Übergang rhombisch → monoklin eines Dilatometers: sowohl Se wie Te erniedrigen den Umwandelungspunkt; sind sie beide zugegen, so verstärken sich die beiden Einzelwrkgg.: je 3% Zusatz drückt den Umwandelungspunkt auf ca. 74°, je 1% auf ca. 77° herab. Eine genaue Unters. des zweiten Umwandelungspunktes war nicht möglich. (Gazz. chim. ital. 53. 396—410. Turin.)

W. A. ROTH.

E. Briner und G. Malet, *Beitrag zum Studium der Oxydation des Stickoxyds zu Stickstoffperoxyd.* II. (I. vgl. Journ. de Chim. physique 19. 290; C. 1922. III. 595.) Durch die Unters. sollte die Frage entschieden werden, ob der Verlauf der Oxydation des NO zu NO₂ ein stetiger ist, oder ob, wenn 50% des NO oxydiert sind, eine plötzliche Verlangsamung der Rk. eintritt, so daß diese in zwei Stufen verläuft u. als Zwischenprod. N₂O₃ auftritt. Vf. untersuchten die Oxydation in dem ersten Gebiet, in dem weniger als die Hälfte des NO oxydiert ist, u. verwendeten, um die Rk. hinlänglich zu verlangsamen, durch N₂ sehr stark verd. Gemische von NO u. O₂. Die infolge der unvollkommenen Absorption der nitrosen Gase entstehenden Fehler wurden mittels graph. Darst. der Ergebnisse von Vorverss. korrigiert. Aus der graph. Darst. der Ergebnisse der Hauptverss. geht unzweideutig hervor, daß die Oxydation gleichmäßig u. ohne Zwischenstufe erfolgt, u. daß sich NO₂(N₂O₃)

bildet. Das in den Reaktionsprodd. sich findende N_2O_3 ist sekundären Ursprungs. Die Rk. ist von der 3. Ordnung u. durch die Gleichung: $2NO + O_2 = 2NO_2(N_2O_3)$ auszudrücken. Die Berechnungen sind also mittels der für einen Vorgang 3. Ordnung geltenden Formel zu führen, u. nur bei hinreichend großem Überschuß von O_2 (mindestens dem 20-fachen Vol.) darf man die einfachere Gleichung der Vorgänge 2. Ordnung anwenden. Dies trifft in der Praxis für die Aufgabe zu, die bei der Fixierung des N_2 im elektr. Lichtbogen entstehenden nitrosen Gase zu gewinnen. Mittels dieser Gleichungen wurden die absol. u. die relativen Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Für die prakt. wichtigen näherungsweise Berechnungen der Oxydation als Funktion der Zeit, der Zeitdauer, bis zu der 50% des NO oxydiert sind, sowie der Schätzung des Vol. der Oxydationskammern, die nötig sind, um einen gewissen Bruchteil des NO zu oxydieren, kann man die sehr einfache Formel $K = a/t(b - x)$ benutzen, in der K die relative Konstante (0,032) für die gewöhnlichen Bedingungen von Druck u. Temp. ist. Die Anwendung dieser Formeln ergibt, daß es für die Wiedergewinnung der nitrosen Gase am vorteilhaftesten ist, möglichst konz. nitrose Gemische zu verwenden. (Journ. de Chim. physique 20. 173–200. Genf, Univ.)

BÖTTGER.

E. Briner und P. Winkler, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Eigenschaften und die Elektrolyse der Lösungen der Alkalisalze der Stickstoffwasserstoffsäure*. (Journ. de Chim. physique 20. 201–16. — C. 1923. III. 348.) BÖTTGER.

Rames Chandra Ray, *Krystallisationswärme des Quarzes*. Pulverisierter kristallisierter Quarz (Silbersand), der durch ein 40-Maschensieb hindurchgegangen war, wurde in einer im Calorimeter befindlichen Pt-Schale mit wss. H_2F_2 behandelt u. die gel. Menge SiO_2 bestimmt. Als Mittelwert der pro Mol. SiO_2 entwickelten Wärmemenge wurden 30,29 Cal. gefunden. Pulverisiertes Quarzglas, bei dem ein 20-Maschensieb benutzt wurde, ergab, in derselben Weise behandelt, pro Mol. SiO_2 die Wärmeentw. 37,24 Cal. Daraus folgt:

SiO_2 glasartig = SiO_2 kristallisiert als Quarz + 6,95 Cal.

Für die Berechnung der beiden Reaktionswärmen ist die Kenntnis der spezif. Wärme der wss. H_2F_2 nötig, die deshalb ebenfalls gemessen wurde. Wendet man Quarzpulver an, welches stundenlang zerrieben wurde, so ist die Wärmeentw. bei der Behandlung mit H_2F_2 größer, woraus folgt, daß der kristallisierte Quarz durch das Zerreiben teilweise in die glasartige Form übergeführt wird. Die Berechnung der Krystallisationswärme bei höheren Temp. zeigte, daß sie in der Nähe des F. derjenigen bei gewöhnlicher Temp. nahezu gleich ist. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 101. 509–16. 1922)

BÖTTGER.

F. Foerster, *Über die Wasserstoff-Chlorkette*. (Nach Verss. von **A. Nobis** u. **H. Stötzer**.) Stellt man das Element $H_2 | HCl | Cl_2$ derart her, daß es aus zwei durch ein Diaphragma getrennten Abteilen besteht, deren jeder eine plattinierte Elektrode erhält u. in deren einen H_2 , in den anderen Cl_2 geleitet wird, so kann es ohne allzu starke Polarisierung Stromstärken der Größenordnung 10^{-3} A/qcm liefern. Die elektromotor. Betätigung geschieht, wie zu erwarten, quantitativ unter B. von HCl, die sich gemäß dem Unterschiede der Überführungszahlen von H^+ u. Cl^- im Cl_2 -Abteil weit stärker anreichert als im H_2 -Abteil. Durch Temp.-Steigerung wächst unter sonst gegebenen Umständen die Klemmenspannung des Elements, u. zwar bis zu um so höherer Temp., je größere Stromstärke man dem Element entnimmt; über 80° sinkt sie aber auch bei hoher Entladungstromstärke, indem jetzt durch die Konz.-Verminderung der Gase die Geschwindigkeit ihrer elektromotor. Rkk. stärker vermindert als anderweit durch die Temp.-Erhöhung gesteigert wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der sich das Cl_2 elektromotor. betätigt, ist sehr groß u. unabhängig von der Art des Elektrodenmaterials, Pt oder Kohle verschiedener Art.

Die Polarisation der Cl_2 -Elektrode ist anscheinend eine reine Konzentrationspolarisation, die bei lebhaftem Gasstrom u. bei Entnahme kleiner Stromdichten durch Temp.-Erhöhung etwas vermindert wird, im letzten Fall bei größeren Stromdichten jedoch mit der Temp. ansteigt. Bei über 80° kommt man in das Gebiet des Reststromes. — Der H_2 zeigt nur bei katalyt. Wrkg. des Platinmohrs eine etwas größere Geschwindigkeit der elektromotor. Betätigung, sie ist jedoch nicht so groß, daß nicht bei höheren Stromdichten eine erhebliche Polarisation einträte, die mit steigender Temp. abnimmt. Die elektromotor. Betätigung des H_2 ist in der Hauptsache auf die von einer nur dünnen Elektrolytschicht überzogene Elektrodenfläche beschränkt, die an den Gasraum anstößt. Um diese Berührungsfläche möglichst zu vergrößern u. an ihr die zur Stromabgabe erforderliche $[\text{H}^+]$ aufrechtzuerhalten, bedarf es bei größerer Entladungsstromstärke eines sehr lebhaft den Elektrolyten durchströmenden u. durchrührenden H_2 -Stromes, also der Zuführung des H_2 in sehr großem Überschuß. — Als Träger der Platinierung kann auch Kohle dienen. Am glatten Pt ist die elektromotor. Betätigung des H_2 sehr träge, an Kohle, sowohl Holzkohle, als auch Bogenlampenkohle oder Graphit, vermag sich der H_2 nicht elektromotor. zu betätigen. Im Zusammenhange hiermit steht anscheinend die Tatsache, daß die Überspannung des H_2 an Kohlenelektroden sehr bedeutend ist. Dabei zeigten sich ungewöhnlich starke zeitliche Änderungen dieser Überspannung an paraffinierten Kohlen.

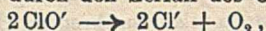
Ketten, wie $\text{H}_2 | \text{Kohle} | \text{HCl} | \text{Kohle} | \text{Cl}_2$ oder $\text{H}_2 | \text{glattes Pt} | \text{HCl} | \text{Kohle} | \text{Cl}_2$, geben, u. zwar letztere mit Ausnahme sehr kleiner Entladungsstromdichten, nur Spannungen, die von Konzentrationsketten: Cl_2 von ganz geringem Partialdruck $| \text{HCl} | \text{Cl}_2$ von 1 at. herrühren. — Vermag an einer platinieren H_2 -Elektrode der Vorgang $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\ominus$ der Stromstärke nicht mehr zu genügen, so polarisiert sie sich um 0,8–0,9 Volt positiv u. der Vorgang $\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{++} + 4\ominus$ wird der stromliefernde, solange die Platinierung ausreicht. — Das Ruhepotential Pt $| 0,01 \text{ mol. H}_2\text{PtCl}_6$ in 2-n. HCl wurde zu + 0,74 Volt gefunden.

O_2 vermag sich, wenn auch nur mit großer Trägheit, an Kohlelektroden elektromotor. zu betätigen. Dabei scheint — ähnlich wie am Pt — ein in kleiner Menge auf der Kohle verbleibendes Primäroxid des C als Vermittler zu wirken. — Mit Hilfe kammförmig 'aufgesägter' Elektrodenplatten, von denen die im H_2 -Abteil gut platinieren war, konnten Elemente mit etwa 300 ccm Elektrolyt in jedem Abteil u. mit Strömungsgeschwindigkeiten von 10–30 l H_2 /Stde. 0,5 bzw. 0,63 Ampère mit einer mittleren Spannung von 0,75 Volt viele Stdn. lang liefern; dabei konnte im Cl_2 -Abteil eine etwa 10-n. HCl hergestellt werden, mit einer Cl_2 -Ausnutzung von über 90% u. einer H_2 -Ausnutzung von 2 bzw. weniger als 1%. Angesichts des Erfordernisses platinierter H_2 -Elektroden u. der Notwendigkeit, einen sehr großen H_2 -Überschuß in lebhaftem Strom dauernd durch die Zellen zu führen, ist es zur Zeit aussichtslos, die HCl-Gewinnung aus Cl_2 u. H_2 im galvan. Element unter Gewinnung elektr. Energie zu betreiben. Die Verbrennung des H_2 im Cl_2 ist hierfür ein viel geeigneterer u. einfacherer Weg. Eine Anordnung für einen Vorlesungsvers., bei dem dieser Vorgang beliebig lange durchgeführt werden kann, wird beschrieben. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 64–79. Dresden.) REGLIN.

A. Th. van Urk, *Die Normalbahnen des Serienelektrons der Alkalien*. Vf. findet unter der Annahme, daß das Serienelektron vom Felde 1 durch eine Diskontinuitätskugelfläche mit Ladung $Z' - 1$ hindurch in das Feld der Kernladung Z' tritt, dieselben Quantenzahlen wie BOHR (Ztschr. f. Physik 9. 42; C. 1922. I. 625), u., wie die genauen Rechnungen für Li u. Na gezeigt haben, ziemlich gute Übereinstimmung der Δ -Werte bei verschiedenen Werten von n' . (Ztschr. f. Physik 13. 268–74. Leiden.) WOLF.

G. Grube und F. Pfunder, *Die elektrolytische Darstellung der Alkalichlorate*

an Anoden aus Eisenoxyduloxyd. Bei der Elektrolyse neutraler auf Zimmertemp. gehaltener Alkalichloridlsgg. findet von vornherein an der Anode neben der Entladung der Cl' lebhaftes O₂-Entw. statt. Aus diesem Grunde liegt schon bei Versuchsbeginn die Stromausbeute unter 90%. Dieselbe sinkt vollkommen stetig unter Durchschreiten des Wertes von 66,7% mit der Dauer der Elektrolyse u. der Abnahme der Cl'-Konz. Der Umstand, daß am Fe₃O₄ die O₂-Entw. leichter stattfindet als am Pt, ist der Grund, daß am ersteren die Stromausbeute schlechter ist als am letzteren; auch muß man deshalb am Fe₃O₄ mit wesentlich niedrigeren Stromdichten arbeiten als am Pt. Die lebhaftes O₂-Entw. am Fe₃O₄ wird auf die Entladung der OH' zurückgeführt auf Grund der Tatsache, daß in 2-n. NaOH die O₂-Entw. am Fe₃O₄ bei wesentlich unedleren Potentialen stattfindet als am Pt. Daneben dürfte jedoch auch ein Teil des O₂ durch den Zerfall des ClO' nach:

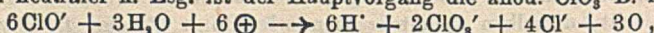


der durch das Fe₃O₄ katalyt. beschleunigt wird, gebildet werden. Diese Rk. wird um so mehr eine Rolle spielen, je höher im Verlauf der Elektrolyse die ClO'-Konz. des Elektrolyten ansteigt. Der Umstand jedoch, daß trotzdem bei Zimmertemp. auch bei 29-std. Elektrolyse ein stetiges Ansteigen des ClO'-Gehaltes bis auf über 0,8 g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm möglich ist, beweist, daß in neutraler Lsg. der katalyt. Zerfall des Hypochlorites jedenfalls mit beschränkter Geschwindigkeit vor sich geht, während anscheinend in saurer Lsg. konzentriertere ClO'-Lsgg. ziemlich lebhaft durch das Fe₃O₄ zers. werden. Die katalyt. Wrkg. des Fe₃O₄ ist stark abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Anode. Bei einem Vers., bei dem eine durch längeren Gebrauch an ihrer Oberfläche aufgerauhte Elektrode benutzt wurde, sank die Stromausbeute wesentlich schneller als bei Anwendung einer noch wenig benutzten Anode, wobei man hier nach 28 Stdn. bei ca. 42%, einen ziemlich konstanten Wert erhielt, der in 44 Stdn. nur noch von 41,9–40,6 abnahm.

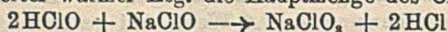
Der Verlauf der Elektrolyse der neutralen Lsg. bei höherer Temp. ist von dem Rk.-Verlauf bei Zimmertemp. insofern verschieden, als hier die Stromausbeute sich längere Zeit zwischen 71 u. 69% hält, um dann erst weiter abzunehmen. — Durch Ansäuern der Lsg. während der Elektrolyse u. Erhöhung der Temp. auf 60–70° läßt sich die Stromausbeute an ClO₃' bei D_A = 0,01–0,015 A./qcm auf 85–90% steigern. Die Temp.-Erhöhung hat gleichzeitig den Vorteil, daß die Badspannung bei 65° auf 3,6 Volt heruntergeht (gegen 4,2 Volt bei 0,01 A./qcm bei Zimmertemp.). Die Verbesserung der Stromausbeute durch Ansäuern der Lsg. beruht, wie bei Benutzung der Pt-Anoden, darauf, daß das ClO', sowie es gebildet wird, sofort wieder durch die chem. ClO₃'-B. aufgezehrt wird. Hierdurch bleibt seine Konz. so gering, daß der Zerfall nach $2\text{ClO}' \rightarrow 2\text{Cl}' + \text{O}_2$ auch bei Ggw. von Fe₃O₄ kaum noch eintritt. Da außerdem in der angesäuerten Lsg. die OH'-Konz. kleiner ist, als in neutralen Elektrolyten, wird auch der Vorgang:



so erschwert, daß er nur einen geringen Bruchteil des Stromes für sich in Anspruch nimmt. — Der Energiebedarf berechnet sich für 1 kg KClO₃ zu 5,25 KWh. bei einer Stromdichte von 0,1 A./qcm, Badspannung 3,6 Volt, Stromausbeute 80%. — Die Elektrolyse von alkal. Hypochloritlsgg. u. der Lsgg. der freien HClO an Fe₃O₄-Anoden lehrt, daß der Mechanismus der ClO₃'-B. am Fe₃O₄ derselbe ist wie am Pt. In neutraler k. Lsg. ist der Hauptvorgang die anod. ClO₃'-B. nach:



während in angesäuert warmer Lsg. die Hauptmenge des ClO₃' nach:



durch sekundäre Chloratb. entsteht. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 150–63. Stuttgart.)

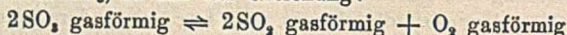
A. Reconra, *Über die neuen Eigenschaften des grünen Chromsulfats.* Das durch teilweise Entwässerung des festen violetten Chromisulfats dargestellte grüne Chromisulfat ist eine Komplexverb., die sich in wss. Lsg. mit anderen Metallsulfaten zu vereinigen vermag, wobei von diesen bis zu drei Mol in die neue Komplexverb. eintreten können. Wie COLSON (Ann. Chim. et Phys. [8] 12. 433; C. 1908. I. 1253) gezeigt hat, existiert das grüne Chromisulfat unmittelbar nach seiner Auflösung in einer sich bei 0° langsam depolymerisierenden kondensierten Form von der Formel $[Cr_2 \cdot 3SO_4]_2$, die mit anderen Metallsulfaten weit größere Komplexe zu bilden vermag, in die Hunderte von den Molekeln dieser Sulfate eintreten können, die jedoch sehr leicht zerfallen, so daß sie sich nur in saurer Lsg. bei 0° untersuchen lassen. Als Säure wurde $\frac{1}{10}$ -n. HNO_3 , als komplexbildendes Metallsulfat K_2SO_4 angewandt. Als Reagens auf SO_4^{--} -Ion diente Benzidin oder $BaCl_2$. Von grundlegender Bedeutung für die das Metallsulfat verdeckende Wrkg. des Chromsulfats ist sein durch das Alter der Lsg. bestimmter Polymerisationsgrad. Während eine frisch dargestellte Lsg. bei einem Vers. 68 K_2SO_4 -Molekeln zu verdecken vermochte, sank diese Zahl in 24 Stdn., während deren nach den Verss. von COLSON vollständige Depolymerisation eingetreten ist, auf 9 Molekeln, in 3 Tagen auf 0. Die Beständigkeit der größeren Komplexe wird durch den Gehalt der Lsg. an Säure, welche der Hydrolyse entgegen wirkt, erhöht; sie nimmt mit der Verdünnung der Lsg. rapid zu, so daß beim Zusatz einer minimalen Menge des frisch dargestellten grünen Sulfats zu so viel der $\frac{1}{400}$ -n. Lsg. von $\frac{1}{2}$ K_2SO_4 , daß eine Molekel des ersteren auf 2400 Mol. des letzteren kam, nach Zusatz der äquivalenten Menge der $\frac{1}{400}$ -n. Lsg. von $BaCl_2$ nach 5 Stdn. noch kein Nd. von $BaSO_4$ entstanden war, wenn das Gemisch der Lsgg. bei 0° aufbewahrt wurde. Verwendet man eine 3 Tage alte Lsg. des grünen Sulfats, so ist nach 5 Stdn. das gesamte K_2SO_4 ausgefällt. Der kondensierte grüne Komplex $[Cr_2 \cdot 3SO_4]_2$ unterscheidet sich wesentlich von dem einfachen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1460—63. 1922.) BÖTTGER.

W. I. Spioin, *Materialien zur Kenntnis der Chemie des Thoriums.* 1. Mitt. Nach der Isotopenmethode wurde die Löslichkeit der wichtigsten Th-Verbb. untersucht. Zuerst benutzte Indizierung mit ThX war in späteren Messungen durch Indizierung mit UX ersetzt, dessen β -Strahlung in einem Elektroskop verfolgt wurde. Die Einzelmessung dauert ca. $3\frac{1}{2}$ Stdn. Resultate (Löslichkeit bei 25° in mg ThO_2/l): ThO_2 in n. H_2SO_4 2,0; in n. HNO_3 0,6; in n. HCl 0,5; in 0,8-n. $C_4H_8O_4$ 0,3; in W. < 0,02, in alkal. Lsgg. < 0,05. $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ löst sich in Säuren proportional der Konz.; das Verhältnis der Löslichkeit (mg ThO_2/l) zur Normalität der Säure beträgt ca. 100 für H_2SO_4 , ca. 40 für die mit $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ gesätt. H_2SO_4 , ca. 20 für HCl u. HNO_3 . Die Löslichkeit in Lsgg. von Ammoniumoxalat ändert sich sprungweise mit seiner Konz.; die in W. ist 0,07. Die Löslichkeit in Salzlsgg. u. 0,5-n. Säuren (vgl. Original). $ThP_2O_8 \cdot 11H_2O$, 1. in n. H_2SO_4 53; in n. HCl 24; in n. HNO_3 12; in n. K_2CO_3 250. $ThF_4 \cdot 4H_2O$, 1. in W. 0,17. $K_2ThF_6 \cdot 4H_2O$, 1. in W. 0,4. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 357—70. 1917. Moskau.) BIKERM.

St. Maracineanu, *Untersuchungen über die Konstante des Poloniums.* Vf. leitet aus seinen Verss. mit besonders sorgfältig gereinigtem Po die Halbwertszeit $T = 139,5$ Tage her, so daß die Zerfallskonstante $\lambda = 4,96 \cdot 10^{-5} j^{-1}$ ist. Bei den Verss. über die Halbwertszeit der radioaktiven Substanzen ist es empfehlenswert, sie auf Glas u. nicht auf Metallplatten niederzuschlagen, ferner Erwärmung zu vermeiden u. kleine Mengen anzuwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1879—81.) BÖ.

G. Marchal, *Über die Dissoziation des Silbersulfats.* Die Zers. des Ag_2SO_4 beim Erhitzen führt zu einem divarianten Gleichgewicht, welches in ein monovariantes übergeht, wenn sich in der Gasphase nur die bei der Zers. entstehenden Gase befinden. Der letztere Fall wurde untersucht. Ag_2SO_4 wurde in einer luftleeren Porzellanröhre erhitzt. Es schmilzt bei 660° u. zerfällt dann nach der

Gleichung: $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \text{ fl.} = 2\text{Ag fest} + \text{SO}_2 \text{ gasförmig} + \text{O}_2 \text{ gasförmig}$. Die Gasphase enthält etwas SO_3 , so daß der Gleichung:



genügt wird. Die Dissoziationsdrucke wurden in dem Temperaturintervall 820 bis 1220° gemessen. Für dasselbe Intervall wurde nach den Messungen von BODENSTEIN u. POHL (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 373; C. 1905. II. 201) die Zus. der Gasphase berechnet. Aus den Werten dieser Teildrucke berechnet sich die bei der Zers. des Ag_2SO_4 absorbierte Wärme nach der VAN'T HOFFSchen Formel zu 82,4 cal. (zwischen 820 u. 1000°), nach der Formel von NERNST zu 103,9 cal. bei 820° u. zu 103,2 cal. bei 1000°. Endlich werden für den Teildruck des $\text{O}_2 = \frac{1}{2}$ Atmosphäre für die Temp. 900–1205° die Teildrucke des SO_2 u. SO_3 berechnet, die für das Rosten des Ag_2S von Wichtigkeit sein können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 299–301.)

BÖTTGER.

G. Grube und F. Schweigardt, *Über das elektrochemische Verhalten von Wismut und Antimon in alkalischer Lösung*. (Vgl. GRUBE u. FEUCHT, Ztschr. f. Elektrochem. 28. 568–79; C. 1923. I. 1006.) Um das anod. Verh. des Bi gegenüber Lauge festzustellen, werden Stromdichtepotentialkurven aufgenommen; es zeigte sich, daß in 15,5-n. NaOH auf der Anode bei 15° schon bei $D_A = 0,5 \text{ A./qdm.}$ eine Sperrschicht durch B. höherer Oxyde auftritt, wodurch die Anode passiv wird unter gleichzeitigem starken Anstieg der Spannung u. O_2 -Entw., wodurch weitere Elektrolyse unmöglich wird. Ähnlich verläuft die Elektrolyse in KOH. Bi löst sich in starker Alkalilauge anod. stets dreiwertig auf unter B. von Lsgg. der Alkalibismutite. Man kann auf diese Weise in starker NaOH u. KOH höchstens bis zu 1 g Bi auf 1 l in Lsg. bringen. Ist diese Konz. etwa erreicht, so wird die Anode passiv. — Auch Sb löst sich anod. in KOH ausschließlich dreiwertig. Man kann so konz. Lsgg. von KSbO_3 gewinnen, ohne daß die Anode passiv wird. Passivität tritt erst bei hohen Stromdichten ein, indem sich die Elektrode mit einer weißen nicht leitenden Oxydschicht bedeckt, die ebenfalls Sperrfähigkeit besitzt. — Obwohl eine KSbO_3 -Lsg. ein so starkes Reduktionsmittel ist, daß sie den Luftsauerstoff lebhaft absorbiert, erfolgt ihre elektrolyt. Oxydation zu Antimonat an einer glatten Pt-Elektrode nicht reversibel, sondern ist starken Rk.-Hemmungen unterworfen, so daß es zur O_2 -Entw. kommt. Es wird gezeigt, daß die Antimonatbildung nicht durch direkte anod. Oxydation, sondern durch die oxyd. Wrkg. des elektrolyt. entwickelten gasförmigen, molekularen O_2 bewirkt wird.

Das Potential des Vorganges $\text{Sb} + 4\text{OH}' + 3\oplus \rightarrow \text{SbO}_3' + 2\text{H}_2\text{O}$ folgt in 10-n. KOH bei 20° der Gleichung $\varepsilon = -0,675 + 0,058/3 \cdot \log c_{\text{SbO}_3'}$, das der Rk. $\text{SbO}_3' + 2\text{OH}' + 2\oplus \rightarrow \text{SbO}_2' + \text{H}_2\text{O}$ der Gleichung:

$$\varepsilon = -0,589 + 0,058/2 \cdot \log c_{\text{SbO}_2'}/c_{\text{SbO}_3'}$$

Mit Hilfe dieser beiden Potentialwerte berechnet sich das experimentell nicht bestimmbare Potential des Sb gegen die Lsg. von 1 g-Ion SbO_3' in 10-n. KOH bei 20° zu $\varepsilon_h = -0,641 \text{ Volt}$. — Das Potential Antimonit-Antimonat verschiebt sich, wie es die Theorie erfordert, mit steigender Alkalität der Lsg. nach unedleren Werten. Es ist also eine Lsg. von KSbO_3 in KOH ein um so stärkeres Reduktionsmittel, je stärker alkal. die Lsg. ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 257–64. Stuttgart, Techn. Hochschule.)

REGLIN.

Otto Ruff und Herbert Brintzinger, *Reduktion von Thor-, Zirkon- und Titandioxyd*. Am eingehendsten studieren Vf. das besonders schwer reduzierbare ThO_2 unter Verwendung von Na, Ca u. den Legierungen der beiden Metalle als Reduktionsmittel. Als Ausgangsmaterial dienen reine unter 3 mm Druck bei 100° getrocknete Oxyde mit 0,057 mm Korngröße. Na wird geschabt u. umgeschmolzen, Ca im Vakuum dest. Die Redd. werden in einer schmiedeeisernen Bombe ausge-

führt, die mittels einschraubbarem Stöpsel mit Konusverschluß dicht gehalten wird. Die nötige Temp. wird im RÖSSLEBSchen Gasofen erzeugt u. mit Hilfe eines Pt-Pt-Rh-Thermoelementes, welches durch eine Bohrung in den Reaktionsraum der Bombe reicht, gemessen. Die günstigsten Versuchstemp. liegen zwischen 900 u. 950°. Das Reaktionsprod. wird mit 96%ig. A. übergossen u. dann mit 80%ig. mit NH_4Cl gesätt. A. ausgelaugt. Na u. Ca bilden NH_3 u. gehen als Chloride in Lag. — Das abgeschlämte Th wird unter 3 mm Druck im Vakuum getrocknet. Den Gehalt an reinem Th ermitteln Vff. durch Zers. des Reaktionsprod. mit 20%ig. HCl u. volumetr. Best. des gemäß: $\text{Th} + 4\text{HCl} = \text{ThCl}_4 + 2\text{H}_2$, entwickelten H_2 . Mit reinem Ca entsteht ein Prod. mit 61% Th. Na-Zusatz erhöht die Th-Ausbeute bis zu 84% des reinen Metalls bei einem Reduktionsmittelgemisch von 70% Ca + 30% Na. Bei weiterem Na-Zusatz sinkt das Reaktionsvermögen wieder. Reines Na liefert nur 44%ig. Metall. Durch nochmalige Red. des 84%ig. Metalls mit Ca-Na (70% + 30%) erhalten Vff. 96%ig. Reinmetall in einer Ausbeute von 90%.

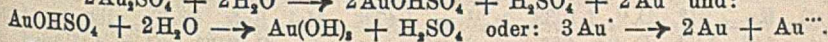
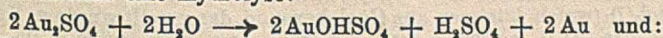
Die Red. von ZrO_2 führen Vff. mit den reinen Metallen sowie mit dem optimalen Gemisch aus. Die Entfernung des überschüssigen Reduktionsmittels nehmen sie mit einem Gemisch von 60 ccm A. + 20 ccm 50%ig. Essigsäure vor, da Zr nur in HF l. ist. Die Gehaltsbest. an reinem Zr wird gemäß: $\text{Zr} + 4\text{HF} = \text{ZrF}_4 + 2\text{H}_2$ vorgenommen. Reines Ca liefert 85,5%ig. Zr, reines Na nur 25,7%ig. Zr. — Das Mischmetall liefert Zr mit 97,25% reinem Metall. — TiO_2 reduzieren Vff. genau wie ZrO_2 . Auch die Verarbeitung des Reaktionsprod. ist die gleiche. Reines Ca liefert 82,5%ig. Metall u. das Mischmetall 83,05%ig. Metall, während reines Na bei der Versuchstemp. nicht reduziert. Zur Gehaltsbest. bestimmen Vff. den gemäß: $2\text{Ti} + 6\text{HCl} = 2\text{TiCl}_2 + 3\text{H}_2$ gebildeten H_2 volumetr. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 267–75. Breslau, Techn. Hochschule.)

LINDNER.

H. v. Wartenberg, J. Broy und B. Reinicke, *Die Reduktion schwer reduzierbarer Metalloxyde mit Wasserstoff*. Es wird ein einfach herzustellender dauerhafter W-Ofen beschrieben, der stundenlanges Glühen in H_2 oder N_2 bei erhöhtem Druck (10 at H_2 -Druck) bis 2500° verträgt. Bei mäßigem H_2 -Druck (5 at) gelang es, Cr_2O_3 , V_2O_5 u. Nb_2O_5 zu regulinischen Metallen zu reduzieren, während andere wie Ta_2O_5 , TiO_2 , UO_2 , andere Resultate ergaben. — ZrO_2 u. ThO_2 können bei Ggw. von Metallen wie W reduziert werden, welche imstande sind, das reduzierte Metall zu lösen. Die Red. des ThO_2 bei Ggw. von W wird eingehend mit bezug auf die Herst. von Glühlampendrähten diskutiert. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 214–17. Danzig, Techn. Hochschule.)

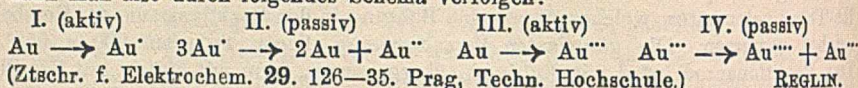
REGLIN.

Franz Jirsa und Ot. Buryànek, *Über die anodische Oxydation des Goldes*. 1. Mitteilung. *Die anodische Oxydation des Goldes in Schwefelsäure*. Die anod. Oxydation von Au in H_2SO_4 verläuft stufenförmig. I. (aktives) Stadium: Zuerst ein Prozeß, der die kleinste EMK. verlangt. Au löst sich einwertig zu Au_2SO_4 auf ($\text{Au} \rightarrow \text{Au}^+$). Diesem Stadium entspricht das Potential + 1,07 Volt. — II. (passives) Stadium: Es entsteht eine Hydrolyse:



Das Au(OH)_3 entsteht demnach sekundär auf der Au-Anode, unter dem Potential der Elektrode $\text{Au/Au}_2\text{O}_3$ schon im ersten Stadium der Oxydation. Das Anodenpotential steigt zu positiveren Werten, die Anode ist passiv. — Die Hydrolyse ist die Ursache, warum der Verlauf $\text{Au} \rightarrow \text{Au}^+$, resp. $\text{Au}^+ \rightarrow \text{Au}^{3+}$ an der Goldanode nicht eintritt. — III. (aktives) Stadium: Au löst sich zu $\text{Au}_2(\text{SO}_4)_3$ auf, der Transport der Elektrizität geschieht durch den Prozeß $\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+}$ mit dem Potential + 1,24 Volt. — IV. (passives) Stadium: Au^{3+} oxydiert sich zu Au^{4+} , AuO_3 spaltet sich unter O_2 -Entw. in Au_2O_3 . Die Entw. des O_2 konsumiert den größten

Teil der Stromarbeit, die Anode ist passiv. Den Verlauf der anod. Au-Oxydation kann man also durch folgendes Schema verfolgen:



D. Organische Chemie.

A. W. Ipatow, *Über die Wirkung von Silbernitrit auf Äthylenjodid und über Dinitroäthan-1,2* $\text{CH}_2\text{NO}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$. Nach einer histor. Einleitung schildert Vf. die Darst. von Dinitroäthan aus Äthylenjodid u. trockenem AgNO_3 in trockenem Ä. Dreitägige Rk. liefert grüneliges Öl, K_p 70—106°. Die Hauptfraktion (K_p 94 bis 96°) hat D_{20}^0 1,4062, D_{40}^0 1,4851, Mol.-Refr. 22,04 u. stellt $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ dar. Na-Salz l. in W., verpufft bei Erwärmung. Salzsaureres Diamin bildet glänzende Prismen, verflüchtigt sich zwischen 208 u. 290°. Die Bromierung von Na-Salz nach V. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1709; C. 92. II. 155) liefert $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Br}_4$; aus A. grünlichgelbe Nadeln, F. 46—47°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 297—303. 1917. Moskau.) BIKERMAN.

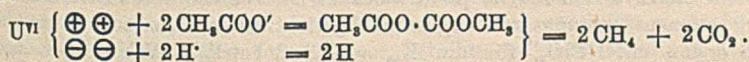
René Locquin und Sung Wouseng, *Über die Hydrierung der Dialkyläthylcarbinole und die Darstellung von α -Oxymethylketonen*. Vf. fanden, daß die von SCHEIBLER u. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2903; C. 1922. III. 1195) beschriebene Methode zur Darst. von 3-Methylbutanol-(3)-on-(2) ganz allgemein zur Darst. von α -Oxymethylketonen vom Typus $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ aus Dialkyläthylcarbinolen vom Typus $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}:\text{CH}$ angewandt werden kann. Die α -Oxymethylketone werden durch NaOCl in Chlf. u. α -hydroxylierte Säure gespalten. Die spektrometr. Konstanten der Ketone lassen deutlich die in ihnen enthaltene tertiäre Alkohol- u. Ketogruppe erkennen; letztere beiden Gruppen beeinflussen sich gegenseitig in ihrer Reaktionsfähigkeit, die in einigen Fällen vermindert ist. So wird die alkoh. Gruppe nur schwer vererbt u. spaltet noch schwerer W. ab.

Experimentelles. *Äthyl-(3)-pentanol-(3)-on-(2)*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, aus Diäthyläthylcarbinol, K_p 56—57°, K_p 163—165°, D_{20}^{25} 0,9353, $n_D^{25} = 1,4303$, Mol.-Refr. 35,91; Oxim, K_p 116—118°, Semicarbazon, F. 155—156°, Acetat, K_p 87—90°. *Semicarbazon des Acetats*, F. 145—146°. — *Propyl-(3)-hexanol-(3)-on-(2)*, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, aus Dipropyläthylcarbinol, K_p 195°, K_p 86—88°, D_{20}^{25} 0,9124, $n_D^{25} = 1,4343$, Mol.-Refr. 45,12; gibt ein Oxim, K_p 134—135°, F. 67°, ein Semicarbazon, F. 163°, u. ein Acetat, K_p 107—109°. — *Tertiäres Butyl-(3)-butanol-(3)-on-(2)*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, aus Methylbutyläthylcarbinol, K_p 177°, K_p 70—72°, D_{20}^{25} 0,9388, $n_D^{25} = 1,4442$, Mol.-Refr. 40,74; gibt ein Oxim, K_p 124°, F. 67—68°, u. ein Semicarbazon, F. 193—194°. — *Nonyl-(3)-butanol-(3)-on-(2)*, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, aus Methylnonyläthylcarbinol, K_p 146—147°, D_{20}^{25} 0,8941, $n_D^{25} = 1,4472$, Mol.-Refr. 63,95; gibt ein Semicarbazon, F. 131—132°. — *Acetyl-(1)-cyclohexanol-(1)*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, aus Äthyl-(1)-cyclohexanol-(1) (welch letzteres aus Cyclohexanon dargestellt wurde u. K_p 74—76° hat), K_p 91°, D_{20}^{25} 1,1033, $n_D^{25} = 1,4726$, Mol.-Refr. 38,49; gibt ein Oxim, K_p 146—147°, F. 94—95°, u. ein Semicarbazon, F. 217°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 516—18.) BOCK.

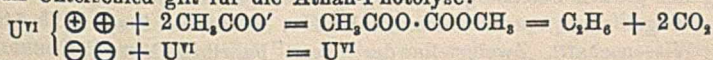
Harold Calvert Tingey und Cyril Norman Hinshelwood, *Die katalytische Zersetzung von Ameisensäure an Oberflächen von Platin und Silber*. Ameisensäure zers. sich in der Wärme, besonders unter dem Einfluß von Katalysatoren, nach den beiden Gleichungen: $\text{HCO}_2\text{H} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$ (a) u. $\text{HCO}_2\text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ (b). Die Unters. des Temp.-Einflusses auf die Zers. an Pt- u. Ag-Oberflächen ergab: An Pt herrscht bei Temp. von 235—280° Rk. a fast ausschließlich vor. Dies Verh. entspricht nicht dem an Glasoberflächen, da die Rk. an Pt bei 80° viel lang-

samer vor sich geht als an Glas bei Temp., bei denen Rk. *b* stark vorherrscht. Der Temp.-Koeffizient der Rk. an Pt ist jedoch annähernd der gleiche wie der der entsprechenden Rk. an Glas, 1,7—1,8; die „Aktivierungswärme“ ist für Pt 22000 cal. pro g-Mol., für Glas 28000. An Ag ist die Hauptrk. die B. von CO₂ u. H₂. Wenn auch wechselnde Mengen CO unter den Reaktionsprodd. gefunden werden, so ist doch ein Teil hiervon auf die in dem Glasgefäß vor sich gehende Rk. zurückzuführen. Der Temp.-Koeffizient ist bei der CO₂-Rk. wieder hoch, 1,9 bzw. 2,3, u. zwar für ein wechselndes Temp.-Gebiet; hieraus ergibt sich eine Aktivierungswärme von 31000 cal. Die Unters. der Möglichkeit von Störungen in der Zus. der Reaktionsprodd. infolge der Sekundärrk. CO + H₂O = CO₂ + H₂ ergab ein negatives Resultat. Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten erfolgte 1. durch manometr. Ermittlung der Druckzunahme bei der Zers., 2. durch volumetr. Messung der Gase, die in einer bekannten Zeit aus einer bekannten Gewichtsmenge Säure beim Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen erzeugt werden. Die zur Anwendung kommenden Ag-Spiegel wurden durch Red. von ammoniakal. AgNO₃-Lsg. mit Zucker auf der Innenfläche der Reaktionsgefäße hergestellt. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1668—76. 1922. Oxford, Balliol and Trinity Coll.) BUGGE.

Emil Baur, *Über die Elektrolyse der Essigsäure mit kommutiertem Gleichstrom*. Auf Grund seiner Theorie der Photolyse als „molekularer Elektrolyse“ sucht Vf. eine der Photolyse des durch Uranyl- oder Uranylacetat in CH₄ + CO₂ entsprechende Elektrolyse. Die Gleichstromelektrolyse liefert C₂H₆ + CO₂; eine Photolyse mit denselben Prodd. erhält man bei hoher Konz. des Acetats u. Ggw. freier CH₃COOH, denselben Bedingungen, die die Elektrolyse fördern. Da bei der Photolyse anod. Oxydationsprod. u. kathod. Reduktionsprod. in unmittelbarer Nachbarschaft entstehen, entspricht sie etwa einer Wechselstromelektrolyse. — In der Tat liefert nun eine Elektrolyse mit kommutiertem Gleichstrom ein Gas, das außer aus CO₂ im Mittel zu etwa gleichen Teilen aus CH₄ u. C₂H₆ besteht. Die Gleichung des photolyt. Zerfalls der CH₃COOH in CH₄ + CO₂ gibt Vf. folgendermaßen wieder:



Zum Unterschied gilt für die Äthan-Photolyse:



Vf. nimmt also als Zwischenprod. der Rk. Acetylperoxyd an, was durch die B. von CH₃ wahrscheinlich gemacht wird, da weder das entladene Acetat, noch das CH₃ eine genügende Lebensdauer besitzen dürften, um mit dem H' zur Rk. zu kommen.

Die Verss. von **E. Wanner**, **A. Colland**, **R. Mathey** u. **T. Holmsen** ergaben für die Gleichstromelektrolyse stets mit großer Schärfe reines C₂H₆ als entstehenden KW-stoff. Bei weiteren Verss. wurden dem Gleichstrom durch einen rotierenden Kommutator 18 bis 74 Wechsel pro Sek. erteilt. Als Elektrolyt diente 6-n. CH₃COOK mit wechselnden Zusätzen von Eg. Der entwickelte KW-stoff bestand zu etwa 40—60% aus CH₄. Die volumetr. Gasanalysen wurden mehrfach durch gravimetr. Elementaranalysen kontrolliert. — Bei der Gleichstromanalyse der Oxalsäure bewirkt schon Rühren die anod. Oxydation der an der Kathode gebildeten Glyoxal-säure zu CO u. CO₂, die Elektrolyse mit kommutiertem Gleichstrom hat jedoch keinen entsprechenden Erfolg, nach Ansicht des Vfs., weil die Stromstöße zu kurz-dauernd sind, um die erforderliche kathod. Überspannung hervorzurufen. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 105—10. Zürich.)

REGLIN.

E. F. Klimenko, *Über Chlor-derivate der Brenztraubensäure*. Um zu beweisen, daß bei Einw. von PCl₅ auf Brenztraubensäure Dichlorpropionsäure u. nicht Chlor-

benztraubensäure entsteht (SEISSL, LIEBIGS Ann. 249. 299; C. 89. I. 315), stellt Vf. *Dichlorbenztraubensäure* her, indem er Cl_2 unter Erwärmung durch Brenztraubensäure (Kp. 155—175°) durchleitet. Farblose Nadeln, ll. in W., F. 115—116°, unter 80° flüchtig ohne Zers.; nach der Analyse enthält 1 H_2O . Mit A. u. HCl entsteht der *Äthylester*, Kp. 160—190°, l. in W., reagiert sauer. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 289—93. 1917. Odessa.)

BIKERMAN.

Hans Murschhauser, *Über den Einfluß einiger normaler Salze auf die Mutarotation und die spezifische Drehung der Dextrose*. Die Geschwindigkeit der Mutarotation wird durch die neutralen Salze der Alkalimetalle mit Ausnahme der Sulfate, die im umgekehrten Sinne wirken, verzögert, in beträchtlichem Maße allerdings nur bei Anwendung großer Konz. derselben. Prakt. einflußlos sind BaCl_2 , CaCl_2 , NH_4Cl , NH_4NO_3 , während MgCl_2 , u. insbesondere MgSO_4 , sowie die alkal. reagierenden Acetate der Alkalien u. des NH_4 den Prozeß stark beschleunigen. — Die Enddrehung der Glucose wird durch die neutralen Alkalisalze in hohen Konz. zum Teil beträchtlich herabgesetzt, von den Erdalkalichloriden dagegen merklich erhöht, während die anderen Salze keine Änderung der Enddrehung hervorrufen. (Biochem. Ztschr. 136. 66—70. Düsseldorf, Akadem. Kinderklinik.)

OHLE.

B. Bleyer und H. Schmidt, *Studien über das Verhalten der wichtigsten Kohlehydrate (Glucose, Galaktose, Fructose, Mannose, Maltose, Lactose, Saccharose) in stark saurer, alkalischer, sulfid- und bisulfithaltiger Lösung. I. Die Inversion der Lactose (Milchzucker) mit starken Säuren*. Es wurden 22- u. 24-n. H_2SO_4 , HCl von der D. 1,185 u. HClO_4 (D. 1,67) benutzt. Die Inversion der Lactose durch starke Säuren erfolgt im Gegensatz zur enzymat. Spaltung nach dem Gesetz für monomolekulare Rkk. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark von der Temp. abhängig; für eine Temperaturerhöhung um 10° vervierfacht sich K. Der katalyt. Einfluß der H^+ -Ionen wächst mit ihrer Konz., dagegen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigenden Lactosekonz. ab. Am günstigsten ist eine Versuchstemp. von 25—30°, weil dann die Inversion bereits prakt. beendet ist, ehe die durch Zers. der Lactose hervorgerufenen Drehungsänderungen ins Gewicht fallen. Am schnellsten verläuft die Inversion mit HClO_4 , für die $K_{25} = 0,0513$ beträgt. Vf. erörtern dann die Bedeutung der großen Beständigkeit der Lactose gegen verd. Säuren für den Stoffwechsel im Organismus, speziell beim Diabetiker. (Biochem. Ztschr. 135. 546—57. München, Wissenschaftl. Zweigstelle der chem. Fabriken MERCK, BOEHRINGER, KNOLL.)

OHLE.

L. de Hoop und M. J. van Tussenbroek, *Über den Einfluß von Dextrinen auf die Krystallisation von Maltose*. Um die Frage zu entscheiden, ob der diast. Abbau der Stärke quantitativ Maltose liefert, versuchen Vf. aus der Krystallisationsfähigkeit des Stärkesirups Anhaltspunkte zu gewinnen. Zu diesem Zwecke studieren sie den Einfluß von verschiedenen Zusätzen, die möglicherweise im Stärkesirup enthalten sein können, auf die Krystallisation reiner Maltosesirupe. Es wurden geprüft: *Phosphate* in Mengen, wie sie in der Asche des Sirups vorkommen, *Glucose* (5%), getrocknetes *Hühnereiweiß* (5%), *Pepton* (4%), α -*Glutaminsäure* (4%), *Asparaginsäure* (4%), *Glykokoll* (4%), *Dextrine* verschiedener Herkunft (1—20%), *Lävoglucosan* (20%), *Diamylose* (10%) u. ein Gemisch von gleichen Teilen *Lävoglucosan* u. *Dextrin* (20%). Nur im letzten Falle trat eine beträchtliche Verzögerung der Krystallisation ein. In den anderen Fällen war dieselbe stets nach 24 Stdn. beendet. — Bei der Verzuckerung einer 3%ig. Lsg. von l. Stärke mit einem aktiven Malzpräparat bei 50—60° bei optimaler $[\text{H}^+]$ wurde nach dem Eindampfen ein Sirup erhalten, der nach dem Animpfen zwar eine geringe Neigung zur Krystallisation zeigte, jedoch gelang es nicht, durch Zentrifugieren Krystalle abzuschneiden. — Es ist also noch nicht sicher, ob diese Krystallisationshemmung durch Dextrine bewirkt

wird. (Biochem. Ztschr. 135. 217—23. Delft, Techn. Hochschule, Inst. f. chem. Technologie.)

OHLE.

W. Biedermann, *Die Salzhydrolyse der Stärke*. I. (Vgl. Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 7. 151; C. 1923. I. 364.) Die zu den Verss. dienende Stärke wurde unter Rühren u. Kühlung mit Kältemischung in 36%ig. HCl gel. u. nach Verd. mit dem 2—3-fachen Vol. W. mit A. ausgefällt, mit viel A., zuletzt mit NH_3 -haltigem gewaschen u. unter A. aufbewahrt. Die wss. Lsg. dieses Präparates, das sicher keine Fermentreste, die möglicherweise gewöhnlicher Stärke anhaften, mehr enthält, wird selbst nach längerem Kochen von Salzlsgg. unter sterilen Bedingungen glatt hydrolysiert. Am besten eignet sich dazu eine Lsg. von 0,3 g NaH_2PO_4 , 0,8 g Na_2HPO_4 u. 0,5 g NaCl in 100 ccm W., wovon 5 ccm auf 0,5 ccm einer ca. 1%ig. Stärkelslg. angewendet werden. Unerlässlich ist die Ggw. von O_2 . Daher tritt die Hydrolyse erst dann ein, wenn das Reaktionsgemisch etwa 15 Minuten mit Luft geschüttelt wird. Beim Aufbewahren bei 40—45° ist in etwa 3 Stdn. der Stärkeabbau soweit vorgeschritten, daß die Jodrk. negativ ausfällt. Auch NaCl allein bewirkt eine Hydrolyse der Stärke, die aber sehr viel langsamer verläuft. Durch Zusatz von *Aminosäuren* wie *Glykokoll*, *Alanin* oder *Leucin*, ferner durch Trypsin abgebautes *Rohfibrin*, durch Pepsin-HCl-Verdauung gewonnene *Albumosegemische* u. 1—2 Stdn. mit W. auf 160—170° erhitztes Rohfibrin, welches dieselben Rkk. zeigt wie die Speichelalbumose, läßt sich die Hydrolysegeschwindigkeit so stark beschleunigen, daß schon bei Anwendung des letztgenannten Präparates nach einer halben Stunde die Jodrk. negativ ausfällt. (Biochem. Ztschr. 135. 282—92. Jena, Physiol. Inst.)

OHLE.

Paul Pascal, *Magnetische Eigenschaften der Cyan- und der Cyanursäure*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1698; C. 1923. I. 19.) Die magnet. Suszeptibilität des Kaliumcyanats, sowie des Äthyl- u. des Phenylesters der Isocyanursäure ist nahezu gleich groß, woraus folgt, daß die Metalcyanate Abkömmlinge der Isocyanursäure sind. Unter den Polymeren sind die n. Cyanurate von den Isocyanuraten u. dem Cyamelid zu unterscheiden. Der geringere Sättigungsgrad der letzteren Gruppe wird durch einen ausgesprochen geringen Grad des Diamagnetismus angezeigt. Dem Triazinring C_3N_3 kommt eine konstante magnet. Suszeptibilität zu, die sich von der Summe der ihn bildenden Atome annähernd um den auch beim Benzolring beobachteten Betrag unterscheidet. Die Gesamtheit der magnet. Eigenschaften führt dazu, in der Cyanursäure den Triazinring anzunehmen, während die N-Atome in der Isocyanursäure u. im Cyamelid Bestandteile von 3 Imidgruppen sind, die in dem Cyamelid an die 3 C-Atome des Ringes gebunden sind, während die O-Atome sich im Kern befinden. In der Isocyanursäure ist dagegen an jedes der drei kernständigen C Atome ein O-Atom mit zwei Wertigkeiten gebunden, u. die N-Atome der Imidgruppen sind ebenfalls kernständig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1887—89.)

BÖTTGER.

P. P. Rubzow, *Über die Produkte der Oxydation von Diphenylamin durch Wasserstoffperoxyd*. Vf. meint, daß die von USCHAKOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37. 913. 38. 959; C. 1906. I. 342. 1907. I. 406) dargestellte lila gefärbte Verb. die Zus. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, hat. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 137—39. 1918.)

BIKEMAN.

P. P. Rubzow und L. A. Ssewerjanow, *Die Verbrennungs- und Bildungswärmen einiger explosiver Nitroverbindungen*. Die Verbrennungen wurden in einer calorimetr. Bombe von BERTHELOT ausgeführt, die Bildungswärmen von CO_2 u. H_2O zu 97 Cal., bzw. 69 Cal. angenommen. Die gefundenen Verbrennungs-, bzw. Bildungswärmen (in cal. pro 1 g): s. *Trinitrobenzol*, 3178, bzw. 8,5. — *1,2,4,6-Trinitrotoluol*, 3691, bzw. 13,6. — *2,4,6-Trinitrophenyl-1-methylnitrosamin*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{NO})_2$ (aus A. F. 128,8°) 3016,5, bzw. —14,2. — *2,3,4,6-Tetranitro-1-methyl-*

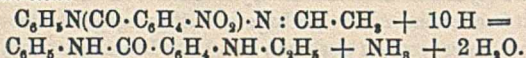
nitrosamin (F. 145–146°) 2551, bezw. +29,9. — *Ammoniumpikrat*, 2890, bezw. 78. *Ammoniumhexanitrodiphenylaminat*, $[C_6H_5(NO_2)_2]_2 \cdot N \cdot NH_4$, 3128, bezw. 14. — *Tri-nitroäthan*, $CH_3 \cdot C(NO_2)_3$, 1777, bezw. 4,3. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 140 bis 144. 1918.)

BIKERMAN.

A. Smits, *Über die retrograde Ausfällung der Salze aromatischer Säuren*. Mittels der von ihm aufgestellten Theorie der Allotropie (JOHANN AMBROSIVS BARTH, Leipzig 1921) gibt Vf. eine Erklärung der von EPHRAIM über die Löslichkeit von Salzen aromat. Säuren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3472; C. 1923. I. 299) beobachteten Erscheinungen. Insbesondere werden die Fälle, in denen durch Zusatz der Lsg. eines Schwermetallsalzes zu den Lsgg. der Na-Salze vieler aromat. Säuren sich oftmals erst nach Stdn. ein Nd. abscheidet, wiewohl die einmal abgeschiedenen Salze recht wl. sind, u. in denen ferner bei konstanter Temp. das abgeschiedene Salz sich wieder löst, bis nach einiger Zeit abermals eine Abscheidung erfolgt, unter der Annahme, daß die wl. Salze 2 Molekelarten enthalten u. zusammen mit dem Lösungsm. pseudoternäre Systeme bilden, an der Hand von Gleichgewichtsdreiecken erörtert. Ein allotroper Stoff ist aber nach der Definition des Vfs. ein solcher, in dem jede Phase einen Zustand darstellt, der sich unter Umständen wie eine mehrkomponentige Phase verhalten kann, was daher rührt, daß er verschiedene Molekelarten enthält, worunter nicht nur isomere u. polymere, sowie die Prodd. der elektrolyt. Dissoziation (Ionen u. Elektronen) zu verstehen sind, sondern auch auf Grund feinsten Unterschiede im Molekel- u. Atombau verschiedene Moleküle u. Atome. (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 481–86. Amsterdam.)

BÖTTGER.

Georg Lockemann, *Über Alkyl- und Alpharylwanderung bei der Reduktion von Nitrobenzoylphenylhydrazonen*. Vf. reduzierte mit Zn-Staub u. H_2SO_4 das zusammen mit LOBENSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2223; C. 1910. II. 559) dargestellte *p*-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazin, F. 116–116,5°, u. erhielt unerwartet *p*-Äthylaminobenzanilid:



Der Äthylidenrest ist also als Äthyl vom Hydrazinstickstoff an die zur Aminogruppe reduzierte Nitrogruppe gewandert. Analoge Red. findet statt bei der Red. von aus Äthyliden-*p*-tolylhydrazin (LAWS u. SIDGWICK, Journ. Chem. Soc. London 99. 2085; C. 1912. I. 213) u. *p*-Nitrobenzoylchlorid erhaltenem α -*p*-Nitrobenzoyl- β -äthyliden-*p*-tolylhydrazin, F. 149–150°, wodurch *p*-Äthylaminobenz-*p*-toluidid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5$, F. 167–168° erhalten wurde. — **J. Kalikowsky** untersuchte das *p*-Nitrobenzoylderiv. des Propylidenphenylhydrazins u. erhielt ebenso *p*-Propylaminobenzanilid, $C_6H_5NHCO \cdot C_6H_4 \cdot NHC_2H_5$. Von rein aromat. Hydrazonen wurden die 3 isomeren *p*-, *m*-, *o*-Nitrobenzoylderiv. des Benzylidenphenylhydrazins von **H. Rein** (Diss. Berlin 1923) reduziert. Durch Anwendung von Zn-Staub u. Essigsäure als Red.-Mittel wurden in analoger Weise wie oben hauptsächlich die 3 isomeren Benzylaminobenzanilide, $C_6H_5NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2C_6H_5$ (*p*- 60%, *m*- 35%, *o*- 42%) erhalten, bei verd. H_2SO_4 u. Zn-Staub entstand aus der *m*- u. *o*-Verb. jedoch nur Aminobenzanilid u. Benzylamin, bei der *p*-Verb. vorwiegend diese Prodd. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 349–51. Berlin, Inst. f. Infektionskrankheiten „ROBERT KOCH“.)

BOCK.

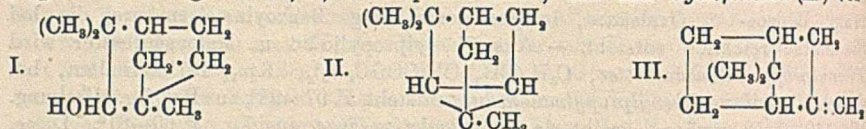
E. S. Przewalski, *Über die oxydierende Wirkung von Kaliumpermanganat in alkalischen Medien auf gesättigte phenylierte Fettsäuren, normaler Struktur*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 891; C. 1913. II. 2108.) Bei physiolog. Oxydation phenylierter Fettsäuren wird nach KNOOP zuerst der β -Kohlenstoff angegriffen, bei Einw. alkal. $KMnO_4$ oxydiert sich zuerst das Benzolring nächste C-Atom u. dann das zweitnächste. — *Benzoessäure* (F. 122°) verwandelt sich dabei langsam

in CO_2 , beim Kochen wurden Spuren von Oxalsäure gefunden. — *Phenyllessigsäure* (F. 77—78°) liefert *Benzoylameisensäure*, aus CS_2 , F. 64—65°, *Phenylhydrazon*, gelbe Krystalle, F. 156—157°. — *Phenylpropionsäure* (F. 48—49°, Kp.₁₈ 169—170°) gibt *Mandel*-, *Benzoe*-, *Benzoylameisen*- u. *Oxalsäure*; in Abwesenheit von Alkali bildet sich Mandelsäure nicht. — *Phenylbuttersäure*, F. 52°, Kp.₁₈ 171°, liefert bei Zimmer-temp. Benzoe- u. Oxalsäure, in geringerer Menge Benzoylameisensäure, die bei Siedehitze reichlich entsteht. — Aus Phenylpropyljodid u. Malonsäureester wird *Phenylpropylmalonsäureester*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, Kp.₁₁ 187° erhalten, bei dessen Verseifung *Phenylpropylmalonsäure* entsteht, F. 97—98°, aus Bzl.-Lg.-Mischung. Bis 140—145° erwärmt, ergibt sie *Phenylvaleriansäure*, aus Lg., F. 60—61°. Diese, bei Zimmer-temp. oxydiert, liefert Benzoe-, Benzoylameisen-, Bernstein- u. Oxalsäure; bei 100° bilden sich hauptsächlich die zwei erstgenannten Säuren. Der Gang der Oxydation dürfte wie folgt dargestellt werden: $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_4\text{COOH} \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}] \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{COOH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}$ oder $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}] \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH} + \text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}] \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + (\text{COOH})_2 + \text{CO}_2$. In Klammern befinden sich nicht aufgefundene Substanzen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 567—72. 1917. Moskau.) BIKERMAN.

Ernst Deussen, *Über das Caryophyllen*. Das von BRUNI u. TORNANI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 13. II. 184; C. 1904. II. 954) u. BALBIANO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2995. 42. 1502; C. 1902. II. 1048. 1909. I. 1869) beobachtete Verh. aromat. Verbb. mit einer Allyl- oder Propenylgruppe in der Seitenkette gegenüber Pikrinsäure u. Mercuriacetat veranlaßte Vf., die beiden letzteren Stoffe auf *Caryophyllen* zur Einw. zu bringen. Anlagerungsverh. mit Pikrinsäure u. auch mit o-Nitrophenol waren erfolglos, doch wurden Hg-Additionsverbb. erhalten. Die Unters. der letzteren wurde von E. OBER (Inaug.-Diss. Leipzig, 1923) vorgenommen u. ergab, daß Mercuriacetat bei Temp. unter 0° mit Caryophyllen (ein Gemisch von α - u. β -Caryophyllen aus Nelkenöl) eine Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}(\text{HgOH})(\text{CH}_2\text{CO}_2)$ gibt, die in alkoh. Lsg. mit KCl, KBr oder KJ zur farblosen Hg-Halogenverb. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}(\text{HgOH})(\text{Halogen})$ sich umsetzt. In Bzl.-Lsg. zeigte das Chlorprod. einfaches Mol.-Gew. — Das Jodprod. kristallisiert gut. — Ein cyanhaltiges Prod. durch Umsetzung der Mercuriadditionsverb. mit KCN, ll. in Ä., die äth. Lsg. wird durch Lg. gefällt. — Vf. glaubt, daß die Anlagerung an eine der beiden Doppelbindungen stattfindet, u. die Additionsverbb. Gemische von Isomeren sind. — Analog der Methode von Ruzicka (Helv. chim. Acta 4. 505; C. 1921. III. 631) wurde beim Caryophyllen Schwefel als Dehydrierungsmittel angewandt, wodurch ein Gemisch der KW-stoffe $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$ (tricycl.), $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ (?) u. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ entstand, die mit Pikrinsäure u. Trinitroresorcin keine Additionsverbb. geben. Vf. hält daher ein Naphthalinskelett im Caryophyllen für wahrscheinlich. — Bei der Konst. des Santens C_9H_{14} nimmt man eine tertiäre Doppelbindung im Ringe an; es bildet ein blaues Nitrosochlorid u. Nitrosit (MÜLLER, Arch. der Pharm. 258. 369; C. 1900. II. 479). Von den von SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3657; C. 1912. I. 339) für das β - u. γ -Caryophyllen aufgestellten Formeln hat das mit dem Terpinolentyp eine gleichgeartete Atomgruppierung im Ring. Da β -Caryophyllen ein blaues Nitrosit bildet, entspricht es nach Ansicht des Vfs. dem Terpinolentypus, γ -Caryophyllen dem Limonentypus. α -Caryophyllen liefert ebenfalls ein blaues, aber inakt. Nitrosit, wird daher auch tertiär-tertiär gebundene C-Atome enthalten. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 348—49. Leipzig, Univ.) BOCK.

S. S. Nametkin und A. S. Sselivanowa, *Über Xanthogenfenchen*. Tschugaiew u. Budrik (Liebig's Ann. 388. 280; C. 1912. I. 1825) fanden bei Dehydratation von Borneol nach der Xanthogenmethode außer Bornylen auch Cyclen. Es war zu erwarten, daß *Fenchylalkohol* (I.) bei entsprechender Bearbeitung u. a. *Cyclofenchen* (II.) geben würde. In der Tat ergaben sich bei Dehydratation zwei KW-stoffe: *Cyclofenchen* (β -Pinolen) (II.) u., allem Anscheine nach, *d,l*-Fenchen (III.).

Experimentelles. *Fenchylalkohol* (F. 45°) liefert ein Phthalsäurederiv., F. 146,5°. Nach der Verseifung entsteht *l-Fenchylalkohol*, $C_{10}H_{17}OH$, F. 49°, Kp_{750} 200–200,5°, $[\alpha]_D = -10,9^\circ$. Bei Zers. von *Fenchylxanthogensäureäthylester* bilden sich: 1. ein KW-stoff $C_{10}H_{16}$, $Kp_{747,5}$ 143–143,5°, $D_{20} 0,8609$, $n_D^{20} = 1,4532$, Mol.-Ref. 42,74, $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. = $-1,77$; alles spricht dafür, daß hier *Cyclofench* (II) vor-



liegt. Er gibt, mit Eg. u. 50%ig. H_2SO_4 erwärmt, den essigsäuren Ester, Kp_{11} 91 bis 95°, dessen Alkohole, mit $KMnO_4$ behandelt, *cis-Fenchocamphersäure*, $C_{10}H_{16}O_4$ (aus w. W., F. 159–160°), u. ein durch $KMnO_4$ nicht oxydierbares Öl ($Kp.$ 193 bis 199°) lieferten; 2. ein KW-stoff, der bei Oxydation mit $KMnO_4$ in *d,l-Oxyfenchensäure*, $C_{10}H_{16}O_8$, übergeht (F. 154–155°, $[\alpha]_D$ in äth. Lsg. = $-37,42^\circ$). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 417–25. 1917. Moskau.)

BIKERMAN.

S. S. Nametkin und A. M. Chuchrikowa, *Über rac.-Apofenchocamphersäure*. Darst. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 433; C. 1916. I. 885. *cis-Apofenchocamphersäure* entsteht bei Nitrierung von Camphenilan oder bei Oxydation von β -Jodcamphenilen mittels $KMnO_4$; F. 144,5–145°. Mit CH_2COCl gibt sie das *Säureanhydrid*, $C_{10}H_{16}O_8$, das, mit Sodalsg. behandelt, aus einer Bzl.-PAe.-Mischung krystallisiert, F. 136–137° zeigt. Mit $C_6H_5NH_2$ in H_2 -Atmosphäre gibt sie ein *Monoanilid*, $C_{15}H_{19}O_2N$, aus Bzl. + PAe. F. 155–157°. — *Dianilid*, $C_{21}H_{25}O_2N_2$, aus Chloranhydrid der Säure (mittels PCl_5 dargestellt) u. äth. Lsg. von $C_6H_5NH_2$, ll. in A. u. Bzl., mit PAe. gefällt, F. 148–150°. — *trans-Apofenchocamphersäure*, aus der *cis*-Modifikation durch Erwärmung (180–200°) mit gleichen Mengen HCl (D. 1,19) u. 99%ig. CH_3COOH u. Überführung der unveränderten *cis*-Säure in Säureanhydrid (s. oben). F. 147–148°, 100 cem W. lösen bei 17° 0,81 g. *Monoanilid*, aus Bzl. F. 138–142°. *Dianilid*, farblos, aus 95%ig. A. F. 205–216°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 426–28. 1917. Moskau.)

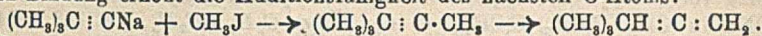
BIKERMAN.

P. Petrenko-Kritschenko und A. Gandelman, *Über die reziproke Verdrängung von Ammoniak und Anilin in Aminoderivaten des Triphenylmethans*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1092; C. 1914. I. 676.) Bei 180° verdrängt NH_3 in Überschuß Anilin aus *Triphenylmethylanilin*; Anilin in Überschuß verdrängt NH_3 aus *Triphenylmethylanilin*, aber langsamer. *Triphenylcarbinol* reagiert mit NH_3 , $C_6H_5NH_2$, Essig- u. Trichloressigsäure nicht, liefert mit HBr krystallin. Bromid vom F. 172°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 413–17. 1917. Odessa.)

BIKERMAN.

Al. Faworski, *Zur Frage der isomeren Umwandlungen von Halogenhydrinen und Schwefelsäureestern, die von einer Umgruppierung der Kohlenstoffatome begleitet werden*. Eine besondere Wichtigkeit zur Ermittlung der relativen Mengen der Kohlenstoffaffinität, die der einen oder der anderen einfachen Bindung entsprechen, haben die von einer Strukturänderung begleiteten isomeren Umwandlungen, namentlich wenn die Funktion der Ausgangssubstanz unverändert bleibt, z. B. beim Übergang von $(RCH_2)_3C \cdot CH_2Br$ in $(RCH_2)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2R$. Daß nicht die Bestrebung des Br-Atoms, eine tertiäre Stellung zu besetzen, die Isomerisation hervorruft, erhellt z. B. daraus, daß Cyclobutanol unter HBr -Einw. das Bromhydrin des Cyclopropylcarbinols bildet (DEMJEANOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 842; C. 1911. II. 1681). So wie wir die cycl. Isomerisationen auf die zwischen den C-Atomen existierenden Spannungen zurückführen, so muß man auch das Vorhandensein von Spannungen zwischen C-Atomen in aliph. Substanzen annehmen. Die Beständigkeit einer Verb. wird durch die Neigung ihrer C-Atome, sich gegenseitig zu sättigen, u. durch die auseinanderziehende Kraft der

mit Kohlenstoffen verbundenen Atome bestimmt. Die von 2H-Atomen herrührende dissoziierende Wrkg. ist zu schwach im Vergleich zur Verbindungsbestrebung zweier C-Atome — deshalb explodiert so leicht $\text{CH}:\text{CH}$ mit C-Ausscheidung. Andererseits ist die Anziehung der C-Atome zu schwach, um die Abstoßung von zahlreichen zusammengesetzten Radikalen zu überwinden — deshalb zerreißen große gesätt. KW-stoffmoll. bei intensiver Hydrierung, Chlorierung usw. Die Spannung zwischen benachbarten C-Atomen ist also am größten bei einfacher Bindung, am kleinsten bei der dreifachen. In gesätt. Verb. ist die Spannung einer einfachen Bindung am größten, wenn ein C mit vier C gebunden ist; darum kann Octomethylpropan nicht dargestellt werden u. Hexamethylpropan ist so geneigt zur Dissoziation u. so flüchtig. In cycl. gesätt. KW-stoffen wird die Spannung bei Einführung einer Seitenkette erhöht, deshalb zerrißt der Trimethylenring immer bei einem ein Radikal tragenden C-Atom (GUSTAVSON u. POPPER, Journ. f. prakt. Ch. 58. 458; C. 99. I. 254. DEMJANOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 22; C. 95. I. 479). In bicycl. KW-stoffen ist die Spannung am größten bei dem die beiden Ringe verbindenden C-Atom; woher die Labilität der Piceanbindung. Die Ggw. von mehrfachen Bindungen erhöht die Spannung in den benachbarten einfachen, weshalb es kein Cyclopropan gibt. Tertiäres Radikal bei einer mehrfachen Bindung erhöht die Additionsfähigkeit des nächsten C-Atoms:

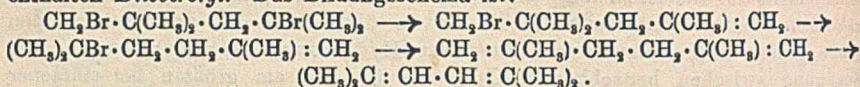


Bei isomeren Umwandlungen eines ein tertiäres Radikal enthaltenden Halogenhydrins oder einer ähnlichen Verb. wird diejenige Gruppe verschoben, deren Bindung mit dem an vier C-Atome gebundenen Kohlenstoff am weitgehendsten dissoziiert ist. Die Festigkeit der Bindung wird aber nicht bloß durch die Natur des Radikals bestimmt, sondern auch durch die Ggw. von anderen Radikalen bei demselben C; enthält das tertiäre Radikal zwei CH_3 - u. eine C_6H_5 -Gruppe, so wandert das Methyl; sind zwei C_6H_5 u. ein CH_3 vorhanden, so wandert das Phenyl (s. unten die Arbeit von KOROLOW).

Experimentelles. Die Umwandlung von $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ hat Nadeshda Ssakar untersucht. *Tertiäramylcarbinol*, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, aus HCOOC_2H_5 u. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgCl}$, Kp.₇₆₂ 135°, erstarrt nicht in der CO_2 -Ä.-Mischung. Ausbeute ca. 60%. *Essigsäureester*: Kp.₇₅₅ 152–153°. *Phenylurethan*, aus A., F. 65–66°. — *Dimethyläthylacetaldehyd*, in sehr schlechter Ausbeute aus Tertiäramylcarbinol bei Einw. von Chromschwefelsäure, Kp. 102–104°; *Semicarbazon*, aus Ä., F. 154–156°. — *Dimethyläthyllessigsäure*, Kp.₇₅₅ 186–187,5°, F. –13°. *Amid*, aus Lg., F. 103–105°. — Das *Bromhydrin des Tertiäramylcarbinols* wurde durch 210-std. Erwärmung (30–35°) des Alkohols mit HBr dargestellt, Kp.₁₄₅ 83–85°, D.₂₀ 1,1958, D.₂₀ 1,1740, Mol.-Refr. 37,79. Mit besserer (90%) Ausbeute läßt sich das Bromhydrin bei 100°, in einem geschmolzenen Rohr, in Ggw. von W., herstellen; D.₂₀ 1,1984, D.₂₀ 1,1762, Mol.-Refr. 37,87. — Um die Struktur der Substanz festzustellen, wurden hergestellt u. verglichen das *Bromhydrin des Methyläthylcarbinols*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{CBr}$, Kp.₁₄₅ 82 bis 83°, D.₂₀ 1,2066, D.₂₀ 1,1848, Mol.-Refr. 37,67, u. das *Bromhydrin des Dimethylpropylcarbinols*, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, Kp.₁₄₅ 77–78°, D.₂₀ 1,1807, D.₂₀ 1,1590, Mol.-Refr. 37,87. Die Ähnlichkeit der physikal. Konstanten u. der Verseifungsgeschwindigkeit deutet darauf hin, daß das zuerst entstehende $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ während seiner Bildungsrk. teilweise in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{CBr}$ übergeht. Mit alkoh. Lauge liefert das aus Tertiäramylcarbinol erhaltene Bromhydrin *Methyl-3-penten-2*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CH}_2$. Kp.₇₇₁ 67–68°, D.₂₀ 0,7110, D.₂₀ 0,6934, Mol.-Refr. 29,45, was obige Formel bestätigt.

Über das *Dibromhydrin des 2,2-Methyl-4-methyl-1,4-pentandiols* berichtet A. Schibajew. Das mit dem Dibromid von MOSSLER (Monatshefte f. Chemie 24. 595; C. 1903. II. 1234) ident. Dibromhydrin vom F. 68° wurde mit alkoh. KOH erhitzt

u. der gebildete KW-stoff mit Wasserdampf überdest. Sein Hauptteil geht zwischen 113,5 u. 117° über, das daraus hergestellte Oxyd hat Kp. 113°, das Bromid Kp. 69°. Diese Angaben beweisen, daß der KW-stoff *Diisobutenyl* ist. Höher sd. Fraktionen enthalten *Disocrotyl*. Das Bildungsschema ist:



Mit *Eugenia Opel*: Einw. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ auf a. Methyltertiärbutyläthylenbromid. Der Ausgangsstoff, *Pentamethyläthanol*, $(\text{CH}_3)_5\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, aus CH_2MgJ u. Pinakolin mit 95% Ausbeute, über BaO dest., Kp. 130—131°, wurde mit H_2SO_4 entwässert u. gab a. *Methyltertiärbutyläthylen*, $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$, Kp. 78—80°, D.²⁰ 0,7243, D.²⁰ 0,7073, Mol.-Refr. 33,88. Dessen Oxydation mit 1% KMnO_4 liefert das *Glykol* $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$, Kp. 209°, aus Ä., F. 91—92°. 4% KMnO_4 oxydiert den KW-stoff zu Pinakolin, HCOOH , $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{COOH}$ u. $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{COOH}$. — *Diäbromid*, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{Br})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$, Kp.₁₄ 98—99°, F. 38—39°, glasartige M., aus Ä. schmale Krystalle, wird aus dem KW-stoff u. Br in äth. Lsg. dargestellt. Als Nebenprodd. wurden isoliert ein *Tribromid* $(\text{CH}_2\text{Br})_3\text{CBr}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$, Kp.₁₃ 146—148°, aus Ä., F. 50,5—52° u. eine Mischung von $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ u. $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$, die bei Einw. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ in $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$ u. den Äther $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{OC}_2\text{H}_5$, Kp. 143,5—145,5°, D.⁰ 0,8231, D.²⁰ 0,80503, Mol.-Refr. 44,81 übergeht. Einw. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ auf das Dibromid bei 160° ergab *Tertiärbutylallen*, $\text{CH}_2:\text{C}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$, Kp. 80—83°, D.⁰ 0,7366, D.²⁰ 0,7184, Mol.-Refr. 33,553 u. zwei ungesätt. Äther: $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ u. $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Die B. des KW-stoffes beweist, daß Tertiärbutylradikal beweglicher ist, als das Methylradikal. — Aus $\text{CH}_2:\text{C}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$ u. Na bei 160° bildet sich $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}:\text{ONa}$, gelbes Pulver, unter Einw. von CO_2 entsteht $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{COONa}$, Kp.₁₀ 129,5—130°, aus Lg. F. 48—49,5°, deren Ca-Salz ll. ist.

Mit *Sergei Korolew*. Über Dehydratation von Methyl-diphenyläthanol. Als Ausgangsstoff diente Methylhydrobenzoin, F. 103°. Mit 20% H_2SO_4 lieferte es *Methyl-diphenylacetaldehyd* (40% Ausbeute). Kp.₂₀ 191—193°, Kp.₁₀ 163 bis 164°. Nach der Rk.:

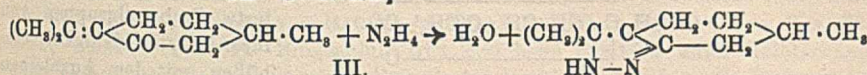
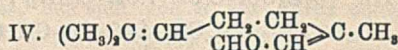
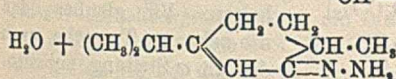
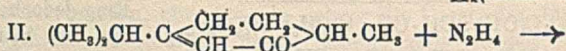
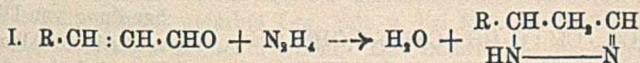
$$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2)\text{C}\cdot\text{COH} + (\text{CH}_3)_2\text{CMgCl} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2)\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OMgCl} + \text{C}_2\text{H}_6$$

wurde *Methyl-diphenyläthanol* erhalten, Kp.₁₅ 186—187°, D.⁰ 1,0968, D.²⁰ 1,0835. *Phenylurethan* aus A., F. 148—149°. *Essigsäureester*, Kp.₁₄ 182—183°. — 3 g Alkohol gaben 1 g *Methyl-diphenylessigsäure*, F. 172—173°. Bei Dehydratation mit KHSO_4 bezw. nach HALLER u. BAUER (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1581; C. 1913. I. 624) bildet sich *Phenyl-1-phenyl-2-propen*, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)\text{C}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, F. 81°. Im Falle zweier C_6H_5 - u. einer CH_3 -Gruppe wandert also Phenyl; HALLER u. BAUER fanden bei Dehydratation von $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ den KW-stoff $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$; bei Ggw. von zwei CH_3 wandert also die Methylgruppe. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 43—80. 1918. Petrograd.) BIKERMAN.

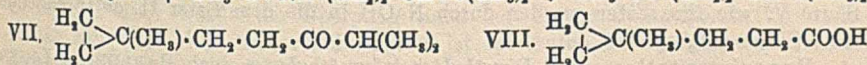
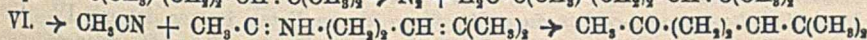
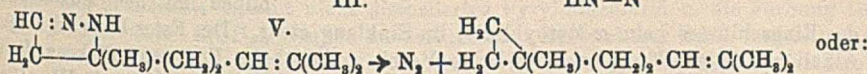
A. M. Wassiljew, *Zwei Fälle zweigliedriger eutektischer Cyclen*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1779; C. 1923. I. 1501.) Vf. wendet die „eutektischen Module“ von FLAWITZKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37. 862; C. 1906. I. 313) auf die von MENSCHUTKIN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1084; C. 1912. II. 1436) untersuchten Systeme SbCl_2 u. $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$, bezw. $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$ an. Im ersten Falle beträgt das Prod. der drei Module (für SbCl_2 u. $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$; $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2\cdot\text{SbCl}_2$ u. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$; $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2\cdot\text{SbCl}_2$ u. SbCl_2) 1,001; im zweiten (für SbCl_2 u. $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$; $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}\cdot\text{SbCl}_2$ u. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$; $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}\cdot\text{SbCl}_2$ u. SbCl_2) 0,9477. Die Übereinstimmung mit dem Sollwert 1 ist gut. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 428—31. 1917. Kasan.) BIKERMAN.

A. M. Wassiljew, *Über die wahrscheinliche Zusammensetzung der Eutektica einiger leichtflüchtiger Substanzen.* (Vgl. vorst. Ref.) Anwendung der „eutektischen Module“ auf die von BAUME u. Mitarbeiter erforschten Systeme (Journ. de Chim. physique 12. 206 u. 216; C. 1914. II. 916). „Eutektische Systemmodule“, Prodd. sämtlicher eutekt. Module des Systems sollen für binäre Systeme mit CH_3OH dreimal größer sein, als für binäre Systeme mit $(\text{CH}_3)_2\text{O}$. Der theoret. Wert 1 kommt dabei nicht vor. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 432—41. 1917. Kasan.) BIKERMAN.

N. Kishner, *Übergang von Citral in einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ der Cyclopropanreihe.* Einw. von Hydrazin auf ungesätt. Aldehyde u. Ketone mit Doppelbindung in α,β -Stellung führt zu Pyrazolinbasen (I.). Wenn aber das Carbonylradikal u. die Doppelbindung sich in einem Ringe befinden, so entstehen Hydrazone (z. B. bei Carvenon, II.); Verschiebung der Doppelbindung in eine Seitenkette ermöglicht wieder die Schließung des Pyrazolinringes (z. B. bei Pulegon, III.). Aus Citral bildet sich ein bei Zimmertemp. beständiges Hydrazon (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1779; C. 1914. I. 1497), welches bei Dest. in Citrapyrazolin übergeht; diese Mittelstellung des Citrats spricht dafür, daß es einen pseudocycl. Bau hat (IV.).



III.



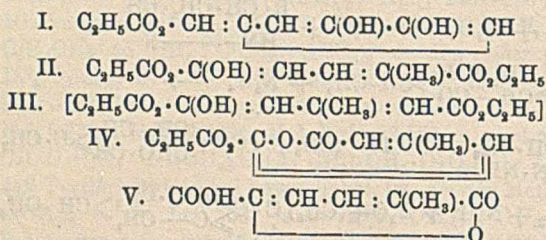
Experimentelles. *Citrapyrazolin*: hygroskop., ll. in W., Fl., Kp_{12} 122°, Kp_{18} 125—127°, Kp_{23} 132—134°, D_{20}^{20} 0,9157—0,9213, $n_D^{20} = 1,4870$ —1,4897. Mit Phenylthioharnstoff gibt $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{17}$, aus A. F. 51°. Wird von Eg. u. k. rauchender HCl nicht angegriffen, von h. rauchender HCl in $\text{N}_2\text{H}_4\cdot 2\text{HCl}$ u. ganz reines *p-Cymol* (Kp_{744} 175,5°) übergeführt. Die Zers. bei Dest. in Ggw. von KOH u. Platinschwarz geht nach Gleichung V. u. VI. vor sich. Das nach VI. erhaltene *Methylheptenon* hat Kp_{733} 169—170°, D_{20}^{20} 0,8455, $n_D = 1,4417$. Das Hauptprod. der Zers. (nach V.) *1,1-Methylisohexylenicyclopropan* hatte in verschiedenen Verss. Kp_{735} 160—160,5°, D_{20}^{20} 0,7744, Mol.-Refr. 47,26 (ber. 45,63), bzw. Kp . 162 bis 162,7° bei 760 mm, D_{20}^{20} 0,7775, Mol.-Refr. 47,11. — Die Oxydation mit KMnO_4 liefert das *Keton* VII., Kp_{719} 222,5°, F. 14,5—15°, D_{20}^{20} 0,9406, $n_D^{20} = 1,4491$, Mol.-Refr. 48,49 (ber. 47,74), riecht nach Menthol, ll. in W., gibt *Semicarbazon*, aus CH_3OH , F. 149—151°, aus Bzl. scheidet sich $[\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2]_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ aus mit F. 115 bis 122°. Außer VII. entstehen auch Aceton u. die *Säure* VIII., Kp_{736} 219—222°, D_{20}^{20} 0,9919, Mol.-Refr. 34,30, deren *Anilid* aus verd. A. F. 126—127° hat. — Die Red. mit H_2 in äth. Lsg. in Ggw. von Pt-Schwarz ergibt eine Mischung, deren Hauptbestandteil *Trimethylisohexylmethan*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, ist. Kp_{748} 150,5 bis 151,5°, D_{16}^{16} 0,7250, D_{20}^{20} 0,7215, Mol.-Refr. 48,53 bei 16°, 48,66 bei 20°. Die ursprüngliche Mischung (Kp_{756} 151—154°, D_{20}^{20} 0,7307, $n_D^{20} = 1,4130$) ist wahr-

scheinlich mit dem von SKITA u. RITER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 668; C. 1911. I. 1208) bei Red. von Citral dargestellten KW-stoff identisch. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 1—19. 1918. Moskau.)

BIKERMAN.

Lucy Higginbotham und Arthur Lapworth, γ -Oxalylderivate der β,β - und α,β -Dimethylacrylsäuren. Vff. versuchten die Rk. zwischen Äthylcrotonat u. Äthyl-oxalat in Ggw. von Na-Äthylat, die zum γ -Oxalyläthylcrotonatnatrium (LAPWORTH, Proceedings Chem. Soc. 16. 132; C. 1900. II. 173) führte, in gleicher Weise mit dem Äthylester der β,β -Dimethylacrylsäure durchzuführen u. erwarteten als Rk.-Prod. das cycl. γ -Oxalylderiv. (I.). Durch Erhitzen von α -bromisovaleriansaurem Äthyl (Kahlbaumpräparat) mit Diäthylanilin erhielten sie ein Gemisch von β,β -Dimethyl- u. α,β -Dimethylacrylsäureester, aus denen durch Äthyl-oxalat u. K-Äthylat kristallisierte Oxalylderiv. gewonnen wurden. Den Beweis dafür, daß sowohl β,β -Dimethyl- wie auch α,β -Dimethylacrylat sich mit Oxalester in der γ -Stellung kondensieren, erbrachten Vff. jedoch erst bei Durchführung der Rk. mit den rein dargestellten Dimethylacrylsäureestern. Dementsprechend gab der α,β -Dimethylester das γ -Oxalylderiv. (II.), doch wurde das entsprechende Prod. des β,β -Dimethylesters (III.) nicht erhalten, sondern eine daraus entstandene pyron-verwandte Verb. IV. Durch Be-

handlung von IV. mit überschüssigem Alkali wird der Ring jedoch aufgespalten u. die freie Säure von III. erhalten. Vff. glauben, daß die bekannte Tatsache, nach der in α -Stellung substituierte Carbonylgruppen von ihrer Reaktionsfähigkeit einbüßen, mit dem Ausbleiben



des Ringschlusses beim α -Methylderiv. im Einklang steht. Der Ester II. wird durch Alkali zur freien Säure verseift; beide Verb. gehen beim Erhitzen mit konz. HCl in 3-Methyl- α -pyron-6-carbonsäure (V.) über, deren Ester isomer ist mit IV. Die Säure V. wie ihre Ester werden durch NaOH in die dem Ester II. entsprechende freie Säure aufgespalten.

Experimentelles. β,β -Dimethylacrylsäureäthylester nach BARBIER u. LESEB (Bull. Soc. Chim. Paris 33. 815; C. 1905. II. 614) durch Oxydation von Mesityl-oxyl mit NaOCl u. nachfolgender Veresterung der Säure. — 4-Methyl- α -pyron-6-carbonsäure, $C_7H_8O_4 \cdot H_2O$, durch Einw. von K-Äthylat auf eine Mischung von β,β -Dimethylacrylsäureester u. Äthyl-oxalat, aus W. Nadeln von nicht scharfem F., l. in h. W. u. A., swl. in Chlf. u. Bzl. l. in Na_2CO_3 -Lsg., wird durch Mineralsäuren daraus wieder gefällt. Einbas. Säure; wird durch Erhitzen mit 10%ig. NaOH in eine krystallin. Säure übergeführt, die Vff. für ident. halten mit der von SIMONSEN (Journ. Chem. Soc. London 93. 1022; C. 1908. II. 523) erhaltenen 3,5-Dimethylbenzol-1,2,4-tricarbonsäure, F. 220° (Zers.), swl. in Chlf., Bzl. u. h. W., ll. in Essigester u. A. — 4-Methyl- α -pyron-6-carbonsäureäthylester, $C_8H_{10}O_2 \cdot CO_2 C_2H_5$ (IV.), aus der Säure mit alkoh. H_2SO_4 ; wird auch in geringer Menge neben der freien Säure wie oben angegeben erhalten; ll. außer in Petroleum, lange Nadeln, F. 68°. — γ -Oxaly- β,β -dimethylacrylsäure, $C_7H_8O_5$ (freie Säure von III.), gelbe Krystalle, F. 162 bis 163° (Zers.), wenig l. in k. Ä., noch weniger in Bzl. u. Chlf., l. in A. u. h. W. Gibt in Lsg. mit FeCl₃ grün bis schwarze Färbungen; zweibas. Säure. Wird durch Erhitzen mit HCl oder Acetanhydrid in 4-Methyl- α -pyron-6-carbonsäure zurückverwandelt. — α,β -Dimethylacrylsäureäthylester aus dem Cyanhydrin des Methyläthylketons, das in verd. alkoh. Lsg. durch Einw. von HCl-Gas in der Hauptsache α -Oxy- α -methylbuttersäureester neben geringer Menge freier Säure lieferte, welch

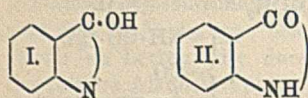
cyanwasserstoffsäure, die ein blaues Salz vom Typ V. gab; doch wurde mit überschüssiger HClO_4 kein blaues, sondern das grüne Perchlorat erhalten. Einen weiteren Beleg für ihre Ansichten sehen Vf. in dem Verh. der farblosen Carbinolbase (VI.), die durch Einw. von KOH auf Pyryliumperchlorat erhalten wurde. Wird die alkoh. Lsg. in viel W. gegossen, so bildet sich eine farblose Suspension, die nun mit tiefblauer Farbe in Lsg. geht u. in der die chinoide Ammoniumbase enthalten ist. — Das nicht isolierte Chlorid bildet eine Reihe krystallin. Metallkomplexe, denen bei 2-wertigen Metallen die allgemeine Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ONCl}, \text{HCl}, \text{MCl}_2$ zukommt. Ebenso existiert ein Thallipyrylium- u. Stannipyryliumchlorid. Diese Salze sind gelb oder grün gefärbt u. haben die Struktur des Perchlorats. Mit W. werden sie grün, violett u. schließlich blau, nehmen also die chinoide Struktur an. Mit A. oder Aceton tritt keine violette Phase auf.

Experimentelles. *4'-Dimethylamino-2-styrylbenzopyryliumperchlorat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ON}\cdot\text{ClO}_4$ (I.), aus 3 g *4'-Dimethylamino-2-oxdistyrylketon* durch Einw. von 20 ccm konz. HCl , Erhitzen der roten Lsg. bis zum Farbenwechsel, Verd. mit 2 l W. u. Zusatz von 5 ccm 20%ig. HClO_4 , aus Eg. grüne Prismen, F. 207° , die beim Erhitzen verpuffen; wenig l. in W., A. u. Aceton; blaue Lsg. — *Diperchlorat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ON}\cdot\text{ClO}_4, \text{HClO}_4$, aus dem Keton (5 g) u. 20 ccm konz. HCl durch Erhitzen bis zum Farbwechsel u. Zusatz von 70%ig. HClO_4 unter Kühlung, orange gelbe Nadeln, die beim Erhitzen explodieren. Mit W. oder A. bildet sich das u. Perchlorat. — *4'-Dimethylamino-2-styrylbenzopyryliumferrocyanid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ON}, \text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, aus der blauen, sauren Lsg. des Pyryliumchlorids durch Zusatz von Kaliumferrocyanidlg., blaues Pulver, unl. in k. W., etwas l. in h. Eg. mit blauer Farbe. — *Grünes Pikrat* aus verd. Lsg. des Chlorids u. alkoh. Pikrinsäure; nach dem Umlösen ist das Prod. mit schwarzen Krystallen durchsetzt. — *Farbbase des 4'-Dimethylamino-2-styrylbenzopyryliumchlorids*, aus der violetten Lsg. des Chlorids u. überschüssiger K_2CO_3 -Lsg., grünes Pulver, unl. in W., l. in A. u. Aceton mit gelbgrüner Farbe. Gibt in alkoh. Lsg. mit verd. Eg. eine smaragdgrüne Färbung, mit HCl eine grünblaue, die beim Erwärmen in eine tiefgrüne umschlägt. Bei überschüssiger HCl ist die Färbung rot u. bei Verd. blau. — *Carbinolbase*, gelbes Pulver, wenig l. in A. oder Aceton mit gelber Farbe, l. in Eg. unter Blaufärbung. In k. konz. HCl ist die Farbe orangegelbe, bei Verd. blau. — *Darst. der Metallkomplexe des 4'-Dimethylamino-2-styrylbenzopyryliumchlorids* allgemein aus 5 g Keton u. 30 ccm konz. HCl durch Erhitzen bis zur Pyryliumsalzbildung u. Behandlung der Lsg. mit äquivalenter Menge Metallchlorid, ll. in W., etwas l. in A., Aceton oder Eg. Cuprisalz, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ONCl}, \text{HCl}, \text{CuCl}_2$, ockerfarbene Nadeln, F. $171-172^\circ$ (Zers.). Kobaltsalz, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ONCl}, \text{HCl}, \text{CoCl}_2$, grüne Krystalle, F. $214-215^\circ$. Cadmiumsalz, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ONCl}, \text{HCl}, \text{CdCl}_2$, grüngelbe Nadeln, F. $218-220^\circ$. Zinksalz, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ONCl}, \text{HCl}, \text{ZnCl}_2$, goldglänzende Nadeln, F. 218° . — *Bromcadmiumsalz*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ONBr}, \text{HBr}, \text{CdBr}_2$, aus dem Bzl.-Additionsprod. des Ketons u. HBr durch Erhitzen bis zur B. des Pyryliumbromids u. Zusatz von CdBr_2 , gel. in HBr , ockergefärbte Krystalle, F. $214-215^\circ$, bei 120° Orangefärbung. — *Ferrisalz*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ONCl}, \text{FeCl}_3$, aus dem Bzl.-Additionsprod. des Ketons in alkoh. Lsg. u. FeCl_3 in der Wärme, bronzefarbene Nadeln, F. 227° (Zers.). — *Stannisalz*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ONCl}, \text{HCl}, \text{SnCl}_4, \text{H}_2\text{O}$, aus der grünen Pyryliumchloridlg. u. SnCl_4 , aus konz. HCl grüngelbe Prismen, F. 224° , Wasserverlust bei 170° unter Grünfärbung. — *Thallisalz*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ONCl}, \text{HCl}, \text{TiCl}_3$, durch Zusatz einer Lsg. von TiCl_3 in konz. HCl zu einer Pyryliumchloridlg. in konz. HCl . (Journ. Chem. Soc. London 123. 1395-1404. Liverpool.)

Bock.

Gustav Heller, *Über Strukturassoziation*. Das vom Vf. dargestellte *Isatol* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2757; C. 1917. I. 210) ist dem *Isatin* isomer, besitzt jedoch in schmelzendem Phenol oder Veratrol das 3-fache Mol.-Gew. Das nach

Lage des F. als monomolekular anzusehende Isatol besitzt also starkes Assoziationsvermögen. Ähnliche Art von Isomerie liegt vor beim γ -Oxychinaldin u. γ -Keto-hydrochinaldin, sowie beim Benzoisopyrazolon von THODE u. o-Hydrazinobenzoesäureanhydrid von E. FISCHER. Alle diese Verb. haben die Gruppierung I. u. II. gemeinsam; sie stehen im Verhältnis von p-Lactim zu p-Lactam zueinander. Von o-Lactimen u. Lactamen existiert in der Regel nur eine Form in freiem Zustande,



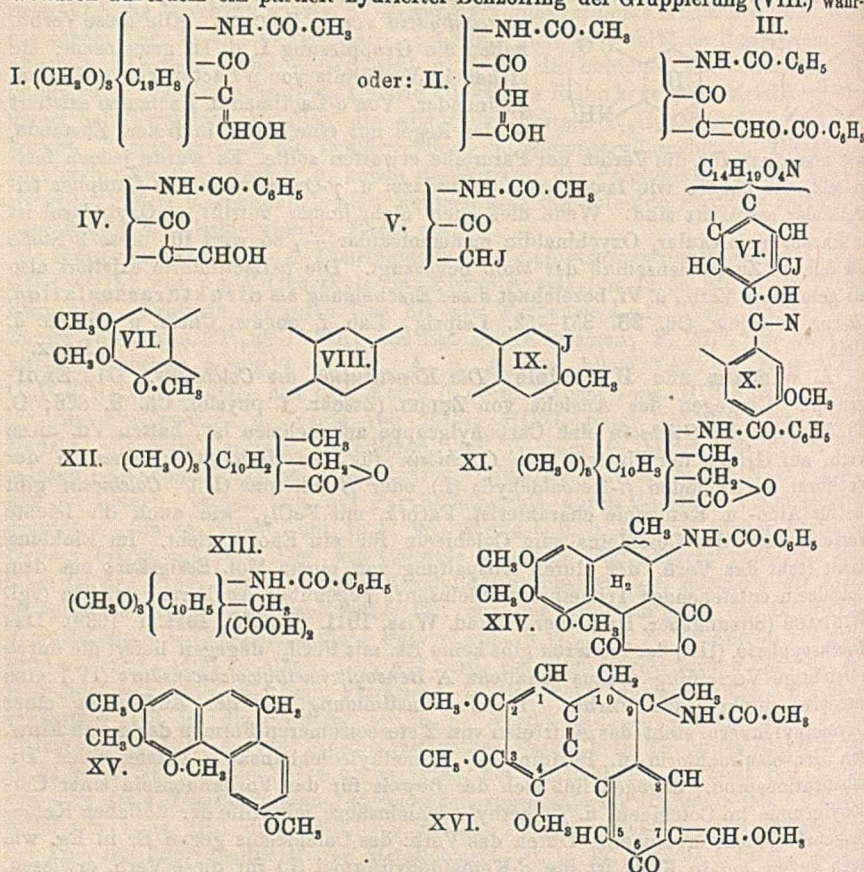
was man auch für die Verb. der Parareihe erwarten sollte. Es wurde jedoch festgestellt, daß ebenso wie Isatol auch Oxyindazol u. γ -Oxychinaldin in Campher trimolekular assoziiert sind. Wenn dies auch nicht immer zutrifft — Oxyindazol ist in Phenol bimolekular, Oxychinaldin monomolekular —, so wird für diese 3 Stoffe der 3-fache Zusammenschluß der Moll. bevorzugt. Die p-Lactimform existiert also als gesonderte Verb., u. Vf. bezeichnet diese Erscheinung als Strukturassoziation. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 351—52. Leipzig, Lab. f. angew. Chem. u. Pharm. d. Univ.)

BOCK.

A. WINDAUS und H. Schiele, *Die Konstitution des Colchicins*. Die Enolgruppe. Entgegen der Ansicht von ZEISEL (Ztschr. f. physiol. Ch. 9. 866; C. 88. 551), daß im Colchicin eine Carbonylgruppe anzunehmen ist, halten Vf. diese Verb. auf Grund der Unterss. am Colchicein für den Methyläther eines in der Enolform vorliegenden β -Ketoaldehyds (I.) oder β -Diketons (II.). Colchicein gibt die für Aldo- u. Ketoenole charakterist. Farbrk. mit FeCl_3 , wie auch die leichte Verseifbarkeit des Colchicins zum Colchicein für ein Enol spricht. Im Einklang damit steht das Verh. der durch Abspaltung von einem Mol. Essigsäure aus dem Colchicein entstehenden Trimethylcolchicinsäure gegenüber Acylierungsmitteln (vgl. WINDAUS (Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1911. II. 3; C. 1911. I. 1638). Das Dibenzoylderiv. (III.) der letzteren gibt keine Rk. mit FeCl_3 , dagegen liefert die durch vorsichtige Verseifung daraus erhaltene N-Benzoyltrimethylcolchicinsäure (IV.) eine intensive dunkelgrüne Farbrk. In Übereinstimmung mit der Auffassung einer Oxymethylenverb. steht das Auftreten von 2 stereoisomeren Formen des durch Einw. von Benzolsulfochlorid u. Pyridin auf Trimethylcolchicinsäure entstehenden Disubstitutionsprod., dagegen ließ sich der Beweis für das Vorhandensein einer Carbonylgruppe im Colchicein u. Trimethylcolchicinsäure mit Hilfe der üblichen Ketonreagenzien nicht erbringen. Durch das Verh. des Colchicins gegen Br in Eg. wie auch gegen Jod in KOH ist die β -Ketoaldehydformel (I.) für diese Verb. erwiesen. Im ersteren Falle wird Tribromcolchicinsäure, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{NBr}_3$, gebildet, die eine Carbonylgruppe enthält, die nur durch Oxydation einer Aldehydgruppe entstanden sein kann, durch letzteres entsteht N-Acetyljodcolchinol, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}$ (V.) (vgl. WINDAUS, Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1914. XVIII. 7; C. 1914. II. 1455), entstanden aus dem Colchicein (I.) durch Ersatz einer Aldehydgruppe durch Jod. N-Acetyljodcolchinol verhält sich wie ein Phenol u. ist nach Ansicht der Vf. als Deriv. eines o-Jodphenols (VI.) aufzufassen. Colchicein steht dementsprechend in naher Beziehung zu den aromat. o-Oxyaldehyden, worauf sein für diese Verb. charakterist. Verh. gegen konz. HCl u. KOH, die eine tiefe Gelbfärbung der wenig gefärbten alkoh. oder wss. Lsg. der Colchicinderiv. verursachen, sowie der glatte Ersatz der Aldehydgruppe durch Jod hindeutet; gegen diese Auffassung spricht die B. eines leicht verseifbaren Enolmethyläthers bei der Methylierung des Colchicins u. die Indifferenz des letzteren gegenüber Aldehydreagenzien.

Das Kohlenstoffskelett des Colchicins. Vf. konnten das Vorhandensein von 3 verschiedenen Sechsringen im Colchicin beweisen. Sowohl Colchicin, Colchicein, Trimethylcolchicinsäure wie auch N-Acetyljodcolchinol werden durch Oxydation mit KMnO_4 in dieselbe 3,4,5-Trimethoxy-1,2-phthalsäure übergeführt, wodurch

die Gruppierung (VII.) im Colchicin bewiesen ist. Durch vorherige Ätzkalischmelze u. nachfolgende Oxydation entsteht vor allem Terephthalsäure u. Trimellithsäure, wodurch außerdem ein partiell hydrierter Benzolring der Gruppierung (VIII.) wahr-



scheinlich gemacht ist. Ein 3. Ring läßt sich nachweisen durch Oxydation des *N*-Acetyljodcolchinolmethyläthers, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{NJ}$, mit HNO_3 u. KMnO_4 , wodurch unter anderem *Jodmethoxy-o-phthalsäure* gebildet wird, die durch Red. in *4-Methoxyphthalsäure* übergeht, wodurch die Stellung der Methoxygruppe ermittelt wurde. Dagegen konnte die Stellung des J-Atoms noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden, Vf. halten das Oxydationsprod. jedoch für *4-Methoxy-5-jodbenzol-1,2-dicarbonssäure*, die einem im Colchicin vorgebildeten Ringe (IX.) entstammt. Die Stellung des N-Atoms zum 3. Ring des Colchicinmoleküls erhellt aus der Oxydation des durch Red. des *N*-Acetyljodcolchinolmethyläthers erhaltenen *N*-Acetylcolchinolmethyläthers, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$, mit CrO_3 u. H_2SO_4 , nachdem in letzterem zuvor die Methoxygruppen des 1. Ringes durch konz. HCl verseift wurden. Es resultiert *4-Methoxy-o-phthalimid*, das aus dem 3. Ringe stammt; es ist dafür die Gruppierung (X.) anzunehmen. Aus der Anzahl der C-Atome im *N*-Acetylcolchinolmethyläther, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$, u. den in ihm nachgewiesenen 3 Sechseringen ergibt sich, daß letztere alle 3 miteinander kondensiert sein müssen. In diesem Falle käme der Substanz die Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{N}$ zu; es ist daher für den Äther $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$ das nächst höhere Homologe der Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$ anzunehmen. Aus den Oxydationen ergibt sich, daß die Methylgruppe

im partiell hydrierten Ring sitzt. — Durch schwache Oxydation der N-Benzoyltrimethylcolchicinsäure, $C_{26}H_{25}O_6N$ (vgl. WINDAUS, Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1911. II. 11; C. 1911. I. 1638) entstehen *N-Benzoylcolchid*, $C_{23}H_{23}O_6N$, u. *N-Benzoylcolchinsäureanhydrid*, $C_{22}H_{21}O_7N$, die beide noch die 3 Methoxylgruppen, nicht aber die Enolgruppe des Colchiceins enthalten. N-Benzoylcolchid (XI.) halten Vf. für ein Lacton; die daraus durch Oxydation entstandene Oxysäure enthält eine primäre Alkoholgruppe. Es zerfällt durch trockenes Erhitzen in Benzamid u. *Trimethoxyhomonaphthid*, das ein Naphthalinderivat ist (XII.). Nur die beiden ersten der durch Oxydation nachgewiesenen Ringe sind noch erhalten, der 3. ist zum Lactonring oxydiert. N-Benzoylcolchinsäureanhydrid ist das Anhydrid einer Dicarbonsäure, deren Anhydridgruppe aus der Lactongruppe des Colchids gebildet ist; es geht durch Red. mit Zn-Staub u. Eg. unter Aufnahme von W. in die Dicarbonsäure eines Tetrahydronaphthalinderiv., $C_{28}H_{25}O_8N$ (XIII.), über. Das Colchid wie das Colchinsäureanhydrid sind demnach wahrscheinlich Dihydronaphthalinderivate.

N-Benzoylcolchinsäureanhydrid oder sein Red.-Prod. spalten durch Einw. von konz. HJ 3 Mol. CH_3J , 1 Mol. CO_2 u. 1 Mol. W. ab unter B. eines *Anhydrids* $C_{19}H_{17}O_6N$. Diese Anhydridb. kann wegen der Stellung der Carboxyl- u. Methoxylgruppen in verschiedenen Ringen nur unter Herst. einer Brücke zwischen den beiden Ringen erfolgt sein, was nach SACHS (LIEBIGS Ann. 365. 53; C. 1909. I. 1401) bei Naphthalinderiv. nur bei Gruppen in peri-Stellung geschieht. Dadurch ist sowohl die Stellung der Methoxylgruppen wie die des wexoxydierten 3. Ringes festgelegt, u. Vf. geben dem N-Benzoylcolchinsäureanhydrid die Strukturformel (XIV.). Er ist daher im Colchicin ein Phenanthrenring vorhanden. Gegen die angegebene Formulierung spricht die leichte CO_2 -Abspaltung bei der Einw. von HJ auf N-Benzoylcolchinsäureanhydrid u. die B. einer primären Alkoholgruppe in der dem N-Benzoylcolchid zugrunde liegenden Oxysäure. — Vf. konnten das Colchicin über das *Tetramethoxymethylphenanthren* zum *Methylphenanthren* abbauen. *N-Acetylcolchinolmethyläther*, $C_{21}H_{25}O_6N$, wurde durch methylalkoh. konz. HCl zum salzsauren Salz des *Colchinolmethyläthers*, $C_{19}H_{23}O_6N$, verseift, der 4 Methoxylgruppen u. eine Aminogruppe enthält. Er wird durch den Hofmannschen Abbau in das quartäre Ammoniumjodid u. *-Hydroxyd* $C_{22}H_{21}O_6N$, übergeführt, welch letzteres beim Erhitzen im Vakuum W. u. $(CH_3)_2N$ abspaltet unter B. von *Tetramethoxymethylphenanthren*, $C_{19}H_{20}O_4$ (XV.), aus h. CH_3OH sechsseitige Tafeln vom F. 111°. Das Dihydroringsystem ist also in ein aromat. System übergegangen. Die Verb. $C_{19}H_{20}O_4$ wird durch konz. HJ verseift u. durch nachfolgende Red. mittels Zn-Staubdest. in das entsprechende *9-Methylphenanthren*, $C_{15}H_{12}$, übergeführt, F. 88°. — Methylengruppe. Da Colchicin, $C_{23}H_{25}O_6N$, nach ZEISEL durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Oxycolchicin, $C_{22}H_{23}O_7N$, übergeht, ein Vorgang, der der Oxydation von Tetralin zu α -Tetralon entspricht, so ist im Colchicin eine reaktionsfähige Methylengruppe vorhanden u. Vf. scheinbar unter Berücksichtigung aller Unters.-Ergebnisse dieser Verb. die Formel (XVI.) zu. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1923. 17–36. Göttingen, Univ.)

BOCK.

Kiko Goto, *Beiträge zur Lichtabsorption des Hämatoporphyrins*. I. Die Messungen wurden mit 4 verschiedenen Präparaten, deren Darstellungsweise etwas untereinander modifiziert war, in alkoh. Lsg., u. zwar 1. in neutraler, 2. ammoniakal, 3. essigsaurer u. 4. salzsaurer Lsg. ausgeführt. Bei 1., 2. u. 3. traten die 4 Absorptionsstreifen an den gleichen Stellen des Spektrums u. mit fast gleicher Intensität auf. Die Maxima (Durchschnittswerte aus den an den 4 Präparaten vorgenommenen Bestat.) lagen bei folgenden Wellenlängen (in μ).

	1. Streifen	2. Streifen	3. Streifen	4. Streifen
neutral	619,5	568,4	530,6	497,5

	1. Streifen	2. Streifen	3. Streifen	4. Streifen
ammoniakal.	618,7	565,3	530,8	497,2
essigsauer	618,7	565,0	530,1	497,2

Die Extinktionskoeffizienten hatten an den 4 Maxima folgende Werte:

	Präp.	I. Max.	II. Max.	III. Max.	IV. Max.
neutral	I	4,09	8,01	13,1	21,2
	III	4,17	8,38	11,9	21,1
ammoniakal.	I		8,90	12,8	
	II	4,57	8,75	12,8	21,0
essigsauer	II	3,75	9,88	13,0	17,5
	IV	3,52	9,75	13,0	17,2

Bei der Belichtung findet eine beträchtliche Veränderung des opt. Verh. der Lsgg. statt. Der 1. u. 4. Absorptionsstreifen verschwinden, während die Lage der beiden anderen etwas verschoben wird u. ihre maximalen Extinktionskoeffizienten wesentlich zunehmen. Die Verschiebung der Maxima beträgt in neutraler Lsg. für den 2. Absorptionsstreifen u. für den 3. Streifen in allen Lsgg. etwa $7 \mu\mu$ nach Rot, für den 2. Streifen in ammoniakal. u. essigsaurer Lsg. $7 \mu\mu$ nach Violett. Die Belichtung dauerte bei der neutralen u. ammoniakal. Lsg. 12—12,5 Stdn., bei der essigsaurer Lsg. nur 2 Stdn. — Die *salzsaure Lsg.* des Hämatoporphyrins wies nur 2 Absorptionsstreifen auf, deren Maxima bei $590,7 \mu\mu$ u. $551,8 \mu\mu$ lagen u. von denen der 1. Streifen nur sehr schwach ausgeprägt ist. Die Lage dieser Maxima wird weder durch verschiedene HCl Konz. noch durch Belichtung verändert, jedoch verlaufen die Extinktionskurven in dem absorbierenden Teil des Spektrums nicht völlig gleichartig. Der Koeffizientenquotient $\frac{E_{565,6} - 556,1}{E_{541,4} - 533,7}$ schwankt für die

ersten 3 Lsgg. zwischen 1,05 u. 1,31, für die *salzsaure Lsg.* zwischen 0,578 u. 0,714. (Biochem. Ztschr. 135. 329—43. Budapest, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) OHLE.

Paul Hári, *Beiträge zur Lichtabsorption des Hämatoporphyrins. II.* (I. Vgl. vorst. Ref.). Die spektrophotometr. Unters. eines aus Harn mittels der Barytmethode nach SALKOWSKI (Ztschr. f. physiol. Ch. 15. 294) gewonnenen hämatoporphyrinartigen Körpers ergab in ammoniakal. Lsg. eine Absorptionskurve, die der des Hämatoporphyrins entsprach. Die *salzsaure Lsg.* wies dagegen ein ganz anderes Verh. auf. Das 1. Maximum bei $590,7 \mu\mu$ ist nur in Form eines schwachen Buckels angedeutet, während außer dem 2. Maximum bei $559 \mu\mu$ (bei reinem Hämatoporphyrin bei $551,8 \mu\mu$) ein neues Absorptionsmaximum bei ca. $527 \mu\mu$ erscheint. Um zu entscheiden, ob diese Abweichung durch eine während der Isolierung stattgehabte Umlagerung des Farbstoffs zurückzuführen ist, wurde das von GOTO aus Hämoglobin nach WILSTÄTTER u. FISCHER dargestellte Präparat einer dem Barytverf. entsprechenden Behandlung unterworfen, jedoch ohne den Erfolg, daß nunmehr auch bei ihm der neue Absorptionsstreifen in HCl-alkoh. Lsg. auftrat. Der besagte Harnfarbstoff kann demnach nicht als Hämatoporphyrin betrachtet werden, wengleich er ihm recht nahe stehen dürfte. (Biochem. Ztschr. 135. 344 bis 352. Budapest, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) OHLE.

E. Salkowski, *Zur Kenntnis der chlorierten Eiweißkörper.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 133. 1; C. 1923. III. 156). Bei der Einw. von naszierendem Cl auf die aus Fibrin durch Pepsinverdauung gewonnene *Albumose* erhielt Vf. eine *Chloralbumose*, die wohl noch durch ihre Fällungsrrk. ihre Zugehörigkeit zur Gruppe der Albumosen dokumentierte, auch eine starke Biuretrk. mit roter Nuance gab, während die den cycl. u. heterocycl. Bestandteilen der Proteine zukommenden Farbenrrk. prakt. negativ ausfielen. Diese Bausteine des Eiweißmoleküls sind also durch die Behandlung mit Cl zerstört worden. — Auch beim *Casein* findet unter denselben Bedingungen der gleiche Prozeß statt, nur nicht so vollständig wie bei der *Albumose*,

denn die Phenylalanin-Gruppe scheint noch in geringer Quantität unangegriffen geblieben zu sein. Das *Chlorcasein* ist in W. u. 50%ig. A. l., was durch Spureu von Säure oder Alkali bedingt ist. Bei der Hydrolyse mit starker H_2SO_4 (l. c.) entstehen unter Abspaltung von HCl dieselben Prodd. wie aus den Eiweißkörpern, jedoch weniger reduzierende Substanzen. Gegenüber *Pepsin* u. *Trypsin* erweist sich das Chlorcasein sehr resistent. — Die Zerlegung des *Phosphorwolframsäure-Nd. der Albumose* wie der *Chloralbumose* durch $Ba(OH)_2$ ist mit großen Verlusten verknüpft, die 1. durch Adsorption der Albumose an das phosphorwolframsaure Ba, 2. nach Abscheidung des überschüssigen $Ba(OH)_2$ mit CO_2 durch Adsorption an das $BaCO_3$ entstehen. Die Verluste lassen sich verringern, wenn man die mit CO_2 behandelte Fl. vor dem Filtrieren zum Sieden erhitzt. Zerlegung der Phosphorwolfram-Ndd.: Auflsg. in NH_3 , Fällung der Phosphorwolframsäure mit $Ba(OH)_2$ u. Beseitigung des Überschusses mit $(NH_4)_2CO_3$. — Auch Glykogen wird von ausfallendem $BaCO_3$ adsorbiert u. kann gleichzeitig vorhandene Aminosäuren mitniederschlagen. Zum Schluß weist Vf. auf die Schwerlöslichkeit des *K-Salzes der Phosphorwolframsäure*, $K_4PW_{12}O_{40}$, das als sehr feine, sehr schwer filtrierbare Suspension ausfällt. Abtrennung durch Sedimentieren u. Dekantieren. (Biochem. Ztschr. 136. 169—89. Berlin, Patholog. Inst. d. Univ.) OHLE.

I. K. Traubenberg, *Untersuchung des Betulins*. 3. Mitt. (2. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1202; C. 1913. I. 16.) Mit Buttersäure bildet Betulin den *Buttersäurebetulinester*, $C_{24}H_{38}O_3(C_4H_7O)_2$, F. 107°; eine Bestätigung der Hydroxylfunktion der beiden O-Atome in Betulin. Jodzahl des Betulins ist 55—77. Der F. sinkt im Lichte. Durch Oxydation mittels $KMnO_4$ in CH_3COOH , Fällung mit W. u. Extraktion mit A. entsteht *Oxybetulin*, $C_{24}H_{40}O_3$, F. 204—205°, *essigsaurer Ester*, F. 181—182°, Verb. mit Phenylhydrazin, $C_{24}H_{40}O_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$, F. 137—138°; reduziert Fehlingsche Lsg. nicht. Bei ähnlicher Oxydation von Essigsäurebetulinester bildet sich der entsprechende Oxybetulinester u. eine *Verb.* vom F. 204—205°. Oxybetulin wird durch $KMnO_4$ oxydiert zu *Dehydrodioxybetulin*, $C_{24}H_{38}O_4$, F. 256°, das mit $C_6H_5N \cdot NH_2$ eine *Verb.* vom F. 196° gibt. Bei wiederholter Oxydation entsteht ein Mn enthaltender Stoff, dessen F. höher als 310° liegt. Bei größeren $KMnO_4$ -Konz. gelingt es, aus Betulin ein *Lacton* $C_{15}H_{22}O_2$, F. 303°, u. *α -Betulinsäure*, $C_{14}H_{22}O_3$, F. 277°, herzustellen, die vom Lacton abstammende Säure $C_{15}H_{24}O_4$ wird *γ -Betulinsäure* genannt. — Die in früheren Mitteilungen beschriebene *Betulinamarsäure*, $C_{21}H_{32}N_2O_{10}$, gibt eine *Verb.* mit 2 Mol. Phenylhydrazin, sie verliert bei Red. u. beim Kochen einen Teil ihres Stickstoffs. Aus vorliegenden u. früheren Verss. folgt, daß Betulin (bei 120° getrocknet) die Zus. $C_{24}H_{40}O_2$ hat, wobei die beiden O-Atome Hydroxylradikale bilden, deren eines sekundär ist. Sein Mol. enthält eine Doppelbindung u. vier hydrierte Ringe. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 381 bis 394. 1917. Moskau.) BIKERMAN.

E. Biochemie.

H. Zwaardemaker, *Über die α -Automatie der autonomen Organe*. Vf. spricht von einer natürlichen Automatie, die auf der Radioaktivität *Ur*, *Th*, *Ionium*, *Radium* beruht, u. einer künstlichen Automatie, die durch die Radioaktivität der obengenannten Metalle erzeugt wird. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 288—93. 1922.) LEWIN.

I. Pflanzenchemie.

Hartwig Franzen und Ernst Keyssner, *Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen*. 23. Mitteilung. *Kritisches über das Vorkommen von Äpfelsäure in den Pflanzen*. (22. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 124. 65; C. 1923. I. 546.) Vf. unterziehen die Literaturangaben über das V. der Äpfelsäure in den höheren

Pflanzen einer krit. Durchsicht mit dem Ergebnis, daß der größte Teil dieser Angaben vorläufig zu streichen ist. Die Säure ist wahrscheinlich nachgewiesen in Geranium zonale (Blätter), Gerbersumach, Rhus coriaria (Beeren), Hauswurz, Sempervivum tectorum (Blätter), Tabak, Nicotiana Tabacum (Blätter), Rhabarber, Rheum undulatum (Stengel u. Blätter), Rheum palmatum (Stengel u. Blätter), Schlehe, Prunus spinosa (Früchte), Sauerkirsche, Prunus cerasus (Früchte), Bryophyllum calycinum (Blätter), Euphorbia resinifera (Milchsaft) u. Opuntia versicolor (Blätter). Äpfelsäure ist sicher nachgewiesen in: Vogelbeere, Pirus aucuparia (Beeren), Kartoffel, Solanum tuberosum (Knollen), Wermut, Artemisia Absinthium (Kraut), Zwetsche, Pirus domestica (Früchte), Cerasus caproniana (Früchte), Esche, Fraxinus excelsior (Blätter), Schöllkraut, Chelidonium majus (Kraut), Zuckerrübe, Beta vulgaris (Rübe), Sanddorn, Hippophae rhamnoides (Beeren), Rhabarber, Rheum officinalis (Stengel), Zuckerahorn, Acer saccharinum (Blutungssaft), Johannisbeeren, Ribes rubrum (Früchte), Oxylobium parviflorum (Kraut), Vogelkirschen, Prunus avium (Früchte) u. Echeveria secunda glauca (Blätter). (Biochem. Ztschr. 135. 183—216. Karlsruhe, Techn. Hochschule.)

OHLE.

Hartwig Franzen und Fritz Helwert, *Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen*. 24. *Kritisches über das Vorkommen der Citronensäure in den Pflanzen*. (23. vgl. vorst. Ref.). Die Säure ist wahrscheinlich nachgewiesen in: Tabak, Nicotiana tabacum (Blätter), Maulbeere, Morus nigra (unreife Beere), Affenbrotbaum, Anansonia digitata (Frucht); sie ist sicher nachgewiesen in Apfelbaum, Pirus malus (Stammrinde), Richardsonia scabra (Kraut u. Wurzel), Weinrebe, Vitis vinifera (Blutungssaft), Sauerkirsche, Prunus cerasus (Blätter), Lupinensamen, Zuckerrohr, Saccharum officinarum (Saft des Rohres), Moosbeere, Vaccinium oxycoccos (Frucht), Krapp, Rubia tinctorum (Wurzel), Schöllkraut, Chelidonium majus (Kraut), Erbse, Pisum sativum (Samen), Wicke, Vicia sativa (Samen), Saubohne, Vicia faba (Samen), Vogelbeere, Pirus aucuparia (Beeren), Citrone, Citrus aurantium (Frucht), Johannisbeere, Ribes rubrum (Beere), Kirsche, Prunus avium (Frucht). (Biochem. Ztschr. 135. 384—415. Karlsruhe, Techn. Hochschule.)

OHLE.

J. J. B. Deuss, *Bemerkungen über den Gerbstoff des Tees*. 1. Mitteilung. Vfkam bei Unterss. des nach seinem im Original angegebenen Verf. aus den unter 100° getrockneten Teeblättern hergestellten Gerbstoffs zu folgenden hauptsächlichsten Ergebnissen: Der Gerbstoff ist von weißer Farbe, er oxydiert sich an der Luft u. bildet einen bräunlichen Sirup. Er ist ll. in W., CH₃OH, A., Aceton, Anilin, (CH₃CO)₂O, l. in Essigäther, H₂SO₄, CH₃COOH, unl. in CH₂Cl, PAe., CS₂ u. trockenem Ä. Als Mol.-Gew. des Gerbstoffs wurde nach dem Verf. von LANSEBERGER 404, als Formel C₃₀H₃₀O₈ gefunden. Der Gerbstoff gibt mit FeCl₃ einen schwarzen Nd., in sehr verd. Lsg. eine blauschwarze Färbung, mit Bleiacetat einen graugelben Nd., mit Br in wss. Lsg. einen gelben Nd. Er wird durch KMnO₄ unter Entw. von CO₂, durch HNO₃ unter B. von COOH·COOH oxydiert. Er reduziert Fehlingsche Lsg. u. ammoniakal. Silberlsg., liefert mit Phenylhydrazin einen gelben Nd. u. beim Kochen mit verd. H₂SO₄ (1 : 20), wahrscheinlich durch H₂O-Abspaltung, einen roten Nd. Letzteres Prod. ist von dem bei der Oxydation entstehenden braunen Phlobaphen verschieden. Das mit (CH₃CO)₂O + CH₃·COONa erhaltene Acetylprod. hat die Formel C₃₆H₃₆O₁₇, Mol.-Gew. 740 u. reagiert nur sehr langsam mit NaOH. Aus obigen Untersuchungsergebnissen wird geschlossen, daß das Mol. des Teegerbstoffs wenigstens 1 Ketongruppe u. 8 OH-Gruppen, jedoch keine COOH-Gruppe enthält. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 496—98.) LAUFFMANN.

B. Chodat und E. Rouge, *Über die intrazelluläre Lokalisation einer Oxydase und die Lokalisation im allgemeinen*. Zum Nachweis der Kartoffeloxydase benutzen Vff. folgendes Verf. Kartoffelkeimlinge, deren Plastiden noch farblos sind, werden in nicht zu dünne Scheibchen zerschnitten, die 5 Minuten lang in eine 8%ig. Glu-

coselsg. gelegt u. dann in eine frischbereitete, neutrale 0,8—1%ig. Pyrogallollsg. gebracht werden, worin sie 4—10 Minuten verbleiben. Dabei werden die Zellen der Epidermis u. Hypodermis schnell angegriffen, die Markzellen bleiben aber längere Zeit intakt. Sobald auch in diesen Zellen eine leichte Plasmolyse eingesetzt hat, tritt die Rk. ein. Daß die Plasmolyse in der typ. Form verläuft, ist zu diesem Zwecke erforderlich. Der Zellkern bleibt farblos u. umgibt sich mit einer Hülle von granuliertem Protoplasma, die die Plastiden enthält. Diese, zum Teil stärkefrei, zum Teil schon stärkehaltig, färben sich infolge B. von Purpurogallin goldgelb. — Auch bei anderen Pflanzen, die zwar keine Stärke, wohl aber Inulin produzieren, wie *Leucanthemum vulgare*, *Helianthus suberosus* u. *Stachys tuberosa*, läßt sich die Oxydase in gleicher Weise nachweisen. Daraus scheint hervorzugehen, daß die enzymat. Kräfte der Pflanze an diese Plastiden gebunden sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 252—55. 1922.) OHLE.

D. R. Hoagland und A. R. Davis, *Über die Zusammensetzung des Pflanzenzellsaftes in Beziehung zur Ionenresorption*. (Unter Mitarbeit von J. C. Martin.) Im Saft von *Nitella* war die Konz. an K , SO_4 , Ca , Mg , Pd_4 , Cl u. Na weit höher als im W., in dem die Pflanze wuchs. Alle anorgan. Elemente finden sich im ionisierten Zustande im Zellsaft. In der Zellwand u. im Plasma waren ungel. vorhanden: Ca , Mg , S , Si , Fe u. Al . K war ungel. nicht vorhanden. Die $[H]$ der Zellen war $p_H = 5,2$, selbst bei Schwankungen zwischen $p_H = 5,0$ u. $9,0$ im Außenmedium. Das Eindringen von NO_3 -Ionen in den Zellsaft aus verd. Lsgg. wird durch die $[H]$ beeinflusst; es erfolgte rascher bei leicht saurer als bei alkal. Rk. Wahrscheinlich bildet NO_3 in der Zellwand oder im Protoplasma gewisse Verbb. Durch verd. Lsgg. von NH_3 -Salzen wird p_H des Zellsafts gesteigert. (Journ. Gen. Physiol. 5. 629—46. Berkeley [Cal.] LEWIN.)

Hans Vogl, *Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie*. V. *Über Alchemilla alpina* L. (IV. vgl. ZELLNER, Monatshefte f. Chemie 43. 121; C. 1922. III. 1228.) Im Pae. Auszug keine Alkaloide. Es gelang, daraus ein Paraffin, $C_{28}H_{58}$, zu isolieren; weiß u. Mk. große, scharfkantige, sechsseitige Tafeln, F. 70° ; ll. in k. Pae., CCl_4 , Bzl., CS_2 u. besonders in Chlf., in der Kälte schwerer, in der Wärme ll. in Aceton, Pyridin u. Ä.; auch in der Wärme swl. in A. Der Körper ist opt. inaktiv. Die zweite Komponente des Pae.-Auszuges lieferte bei der Verseifung Öl- u. Linolsäure. In der sauren Mutterlauge war kein Glycerin, wohl aber wenig Phosphorsäure (Lecithin) nachweisbar. Der Ätherauszug enthält einen rechtsdrehenden Harzkörper, färbt sich bei 240° dunkler, F. 253° unter Zers. Analyse deutet auf $C_{24}H_{42}O_2$. Kurzes Erhitzen mit Acetanhydrid liefert ein amorphes Acetylprod., F. 164° , mehrstd. ein solches F. 138° , w. HNO_3 in Eg. ergibt ein Nitroprod., F. 206° . — Der Alkoholauszug liefert ein *Phlobaphen*. Im Filtrat sind Gerbstoffe in reicher Menge vorhanden, die wahrscheinlich den Grund für die medizin. Verwendung der Pflanze bilden. Im Anhang sind die Ergebnisse einer Vorunters. der Wurzel gegeben. Die Zus. ist ähnlich wie die der Stengel u. Blätter. (Monatshefte f. Chemie 44. 19—28.) BACHSTZ.

Binem Aszkenazy, *Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie*. VI. *Über die Früchte von Gleditschia triacanthos* L. (V. vgl. vorst. Ref.) Vf. hat die chem. Zus. der oben genannten Früchte untersucht. — I. Samen. Das fette Öl des Pae.-Auszuges besteht nach den Resultaten der Oxydation mit Permanganat, die eine *Dioxyctearinsäure*, F. $129,5$ — 130° , rhomb. Tafelchen aus Ä.-A., *Sativinsäure*, Prismen aus A., F. 172 — 174° , u. eine *Tetraoxyctearinsäure*, Nadeln aus A., F. 158° , lieferte, ganz überwiegend aus Säuren der Öl- u. Linolsäurereihe. Aus dem unverseifbaren Anteil wurde ein *Phytosterin*, Nadeln aus Ä., F. 152 — 153° (in geschlossenem, mit CO_2 gefülltem Röhrchen) $C_{30}H_{50}O + \frac{1}{2}H_2O$ erhalten. Keine meßbare Drehung der Polarisationssebene in Chlf.-Lsg. *Acetylderiv.*, Blättchen aus

Ä. u. A., F. 164°. — Der alkoh. Extrakt enthält eine vielleicht dem Glycyrrhizin nahestehende Substanz. Die Kotyledonen sind der eigentliche Sitz der Eiweißstoffe. — II. Hülsen. Im alkoh. Extrakt ein *Phlobaphen*, im wss. Gerbstoffe u. *Glucose*. Der wss. Extrakt der frischen Schalen enthält *Essigsäure*. (Monatshefte f. Chemie 44. 1—8.)

BACHSTEZ.

Lucie Bard und Julius Zellner, *Zur Chemie der höheren Pilze*. XVII. Mitteilung. Über *Amanita muscaria* L., *Inoloma alboviolaceum* Pers., *Boletus Satanas* Lenz und *Hydnum versipelle*. — I. *Amanita muscaria* L. (XV. vgl. HASENOEHL u. ZELLNER, Monatshefte f. Chemie 43. 21; C. 1922. III. 1059.) Aus dem wss. Auszug wurde durch A. eine Substanz gefällt, die ident. ist mit dem früher von BOUDIER als *Viscosin* bezeichneten Stoff. Sie enthält als wesentliche Komponenten *Glucose* u. *Methylpentosen*, hingegen keine Mannose u. Galaktose. Aus dem Filtrat vom *Viscosin* wurde das von BOUDIER beschriebene *Mycetid* erhalten, dessen Hydrolyse nur Traubenzucker mit Sicherheit nachweisen ließ. Die Membransubstanz gab bei der Hydrolyse *Glucose*, u. die Behandlung nach TOLLENS läßt auf *Pentosane* schließen; aus dem Rückstand von der Hydrolyse wurde durch Behandlung mit konz. HCl *Glucosaminchlorhydrat* erhalten. II. *Inoloma alboviolaceum* Pers. PAE. Auszug ergab eine dunkle, salbenartige M., SZ. 123, VZ. 128 — das Fett ist also größtenteils hydrolyt. gespalten. Unter den Fettsäuren wurden hauptsächlich *Ölsäure* u. *Palmitinsäure* gefunden. Die unverseifbaren Anteile bestehen aus einem Gemisch von ergosterinartigen Stoffen (mkr. sechseckige Blättchen, Liebermannsche Rk.) u. einem cerebrinartigen Körper (mkr. Sphärokrystalle). Die Unterlage von der Verseifung des Rohfettes gibt eine starke Phosphorsäurerk., was auf die Anwesenheit von Lecithinen hinweist. Im A.-Auszug fand sich *Mykose*, *Glucose* u. eine durch Kaliumquecksilberjodid fällbare Base (wahrscheinlich Cholin). — III. *Boletus Satanas* Lenz. PAE.-Auszug dunkle, salbenartige M., SZ. 118, VZ. 202, 7,4% Unverseifbares. Als Fettsäure wurde isoliert *Palmitinsäure*, ferner ungesätt. Säuren, ein dunkles Öl mit der Jodzahl 103,6; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nach BAUER u. MAZURA wurde daraus eine *Dioxytearinsäure*, *Sativinsäure* (wahrscheinlich) F. 173°, erhalten. Das Rohfett besteht also hauptsächlich aus *Palmitin*, nebst etwas *Linolsäure*. Außerdem ist *Lecithin* vorhanden (Phosphorsäure in der Unterlage.) Aus dem Ä.-Auszug wurde isoliert *Ergosterin*, sechseckige Blättchen aus A., F. 164°, ferner ein cerebrinartiger Körper. Im alkoh. Auszug fand sich ein phlobaphenartiger Körper, nach dessen Entfernung *Mannit* isoliert wurde. Endlich findet sich im ursprünglichen A.-Auszug KCl. — IV. *Hydnum versipelle*. Aus dem Ä.-Auszug wurde ein braunes Harz von eigentümlichem, angenehmem Geruch erhalten; es ließ sich daraus keine krystallisierende Säure gewinnen. Im unverseifbaren Anteil des Ä.-Auszugs ist ein Ergosterinartiger Körper vorhanden. Im A.-Auszug ließen sich große Mengen *Mannit*, daneben *Glucose* u. *Cholin* nachweisen. Im W.-Auszug fanden sich *Kohlenhydrate*; die Dest. nach TOLLENS mit HCl (D. 1,06) gab reichliche Mengen *Furfuröl* neben *Methylfurfuröl*. Demzufolge sind die ursprünglichen *Kohlehydrate* als *Glucopentosane* anzusehen. (Monatshefte f. Chemie 44. 9—17.)

BACHSTEZ.

A. L. Whiting, *Biochemische Untersuchungen über den Stickstoffgehalt in einigen Leguminosen*. Über 75% des l. N von *Coupea* (*Vigna sinensis*) u. Sojabohne befinden sich zur Erntezeit im oberirdischen Sproß. Der Prozentsatz l. N betrug im Durchschnitt in der Spitze 45%, in den Wurzeln 34% des Gesamtstickstoffs. In den Knöllchen wurden bei Sojabohne 14%, bei *Coupea* 34% gefunden. P₂O₅ band in den Sprossen beider Bohnen 14% u. in den Wurzeln nur 5,5% des gesamten N. Die im N-freien Sande unter Beigabe von CaCO₃ gewachsenen Pflanzen enthielten weder NH₃, noch NO, noch NO₂. (Univ. of Illinois. Agric. Exper. Stat. Bull. 179. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. [Abt. A.] 88—89. Ref. DRESCHEL.) BERJU.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Angust Rippel, *Über die Mobilisation der Mineralstoffe und des Stickstoffs aus Holz und Rinde beim frühjährlichen Austreiben.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 113. 125; C. 1921. I. 813.) Wie früher für *Salix* konnte auch jetzt für *Sambucus nigra* festgestellt werden, daß beim frühjährlichen Austreiben K, P, N stark, Mg, Na schwächer, Ca, S, Cl sehr wenig oder nicht mobilisiert werden. Holz u. Rinde verhalten sich dabei im wesentlichen gleich. Nur das K zeigt ein verschiedenes Verh. Im Holz ist nämlich nach dem Austreiben eine Zunahme von ca. 28% an K eingetreten. Es wird also augenscheinlich dort gebraucht u. dürfte beim Umsatz der Kohlenhydrate eine Rolle spielen. Ein Teil der abgewanderten Basen ist an PO_4''' gebunden, ein anderer Teil an anorg. gebundene Phosphorsäure, ein 3. Anteil schließlich an organ. Säuren. Ob noch andere Bindungsformen für die abgewanderten Kationen in Frage kommen, konnte nicht festgestellt werden. — Der S liegt fast vollständig als SO_4'' vor. — Die anorgan. Phosphorsäure wird abtransportiert, jedoch durch Zerfall von Phosphorsäureestern schnell wieder ersetzt, so daß das Verhältnis zwischen diesen beiden Bindungsformen nahezu konstant bleibt. Das zähe Festhalten der organ. Salze in den Geweben spricht dafür, daß sie nicht lediglich als Exkretstoffe aufzufassen sind, sondern daß ihnen auch für die Regulierung der osmot. Verhältnisse eine Bedeutung zukommt. (Biochem. Ztschr. 135. 518—31. Breslau, Univ.) OHLE.

Raoul Combes und Denise Kohler, *Was wird während des Absterbens der Baumblätter aus deren Kohlenhydraten.* Die Unterss. der Vff. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 406; C. 1922. III. 1355) über den Verbleib der Kohlenhydrate während des Absterbens der Blätter werden fortgesetzt u. hierdurch die bisher gewonnenen Ergebnisse bestätigt. Nur $\frac{1}{5}$ der ursprünglich in den Blättern vorhandenen Kohlenhydrate wandert während des Absterbens der Blätter in die Zweige zurück. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 590—92. 1922.) BERJU.

Methodi Popoff, *Über das Respirationsystem der Pflanzen.* Um die Respirationsvorgänge in den Zellen der Stämme u. Wurzeln der Bäume zu erklären, entwickelt Vf., von physiolog. Gesichtspunkten ausgehend, eine Hypothese der Respirationsvorgänge in den Pflanzen, welche viel Analogien mit den durch den Blutkreislauf im tier. Organismus verbundenen respirator. Vorgängen bietet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 594—96.) BERJU.

Engels, *Über die Bedeutung des Kaliums für den pflanzlichen und tierischen Organismus.* (Vgl. Ernährung d. Pflanze 19. 66; C. 1923. III. 253.) Kurze Darlegung der wichtigsten Funktionen des K im tier. u. menschlichen Organismus. (Ernährung d. Pflanze 19. 76—77. Speyer.) BERJU.

M. Eisler und L. Porthelm, *Über die Bildung von Sauerstoff aus Kohlensäure durch Eiweiß-Chlorophylllösungen.* Versetzt man einen alkoh. Chlorophyllextrakt aus Gras mit 20-fach verd. Pferdeserum, im Mengenverhältnis 4 : 1, so scheidet sich eine Eiweiß-Chlorophyllverb. ab. Die Lsg. derselben in 0,85%ig. NaCl-Lsg. oder einem Gemische von m/10 $NaHCO_3$ u. Na_2CO_3 -Lsg. vermochte bei Belichtung mit direktem Sonnenlicht die CO_2 in O_2 umzuwandeln, was durch Druckzunahme in der die Chlorophylllsg. enthaltenden Birne des Haldaneschen Differentialblutgasapparates nachgewiesen wurde. (Biochem. Ztschr. 135. 292—98. Wien, Akad. d. Wiss.) OHLE.

Kinsaburo Hirai, *Über das Vorkommen von p-Oxybenzaldehyd und p-Oxybenzoesäure bei der bakteriellen Tyrosinsetzung, mit besonderer Berücksichtigung des dabei gebildeten Melanins.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 114. 71; C. 1921. I. 684.) Beim Abbau des l-Tyrosins durch *Proteus vulgaris* in Ringerlösung konnte p-Oxybenzaldehyd (F. 117^o), identifiziert durch sein p-Nitrophenylhydrason, u. p-Oxybenzoesäure nach-

gewiesen werden neben einem *Melanin*, ll. in Alkalien, A., Eg., CH_3OH , Aceton u. Essigester, wl. in W., Mineralsäuren, $\bar{\text{A}}$, Chlf. u. Bzl. Die Ausbeute an Melanin beträgt 0,5 g aus 4 g Tyrosin. *l-Tryptophan*, *d,l-Phenylalanin* u. *l-Leucin* liefern unter den gleichen Bedingungen kein Melanin. Auch andere Abbauprodukte konnten nicht isoliert werden. (Biochem. Ztschr. 135. 299—307. Tokio.) OHLE.

Takaoki Sasaki und Ichiro Otsuka, *Über die Bildung der rechtsdrehenden β -Furyl- α -milchsäure durch Proteusbakterien*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 121. 167; C. 1921. III. 1250.) Durch Vergärung von *d,l- β -Furyl- α -alanin* mittels Proteusbacillen konnten Vfl. aus 8 g ca. 1 g der rechtsdrehenden *β -Furyl- α -Milchsäure*, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$, darstellen. Aus $\bar{\text{A}}$. unter starker Kühlung mit PAe. ausgeschieden kristallisiert sie in feinen Nadelchen vom F. 95—96° u. $[\alpha]_D^{18} = +27,36^\circ$ (1,5646%/ig. Lsg.). Sie bräunt sich beim Aufbewahren u. beim Erwärmen, wobei sie zum Teil unl. in W. wird. Ein Stereomer der Säure mittels Subtilisbakterien zu gewinnen, gelang bisher nicht. (Biochem. Ztschr. 135. 504—5. Tokio.) OHLE.

T. Soda, *Neue Beobachtungen über die Stimulation der alkoholischen Gärung durch chemisch definierte Körper*. (Vgl. NEUBERG u. SANDBERG, Biochem. Ztschr. 126. 153; C. 1922. III. 170.) Die zellfreie Gärung des Traubenzuckers kann eine Beschleunigung erfahren durch folgende Stoffe: *Trimethylaminoxid*, *Allylkohol*, *Zimtalkohol*, *α -Krotonsäure*, *α,α -Diketopimelinsäure*, *Benzoylacetone* u. *o-Methylcyclohexanon*. Unwirksam waren *Fumarsäure*, *Maleinsäure*, *Itaconsäure*, *Aconitsäure* u. *Lävulinsäure*. (Biochem. Ztschr. 135. 610—20. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. experimentelle Therapie.) OHLE.

H. Nishiguchi, *Über ein Phänomen bei der Agglutination von Typhusbacillen in salzarmem Medium*. Verdünnt man das Typhusimmenserum mit dest. W. statt mit NaCl-Lsg., so tritt in der Agglutinationsreihe eine Lücke auf, die bei Serumverdünnungen von 1:200 bis 1:500 reicht. Bei diesen Versuchsbedingungen findet also keine Agglutination der Typhusbacillen statt, während das in gleichem Maße mit physiol. NaCl-Lsg. verd. Serum die n. Agglutination der Bakterien bewirkt. Auch unterscheidet sich die durch dest. W. herbeigeführte Agglutination ihrem Aussehen nach von der durch NaCl-Lsg. bewirkten; sie ist stets feinflockig. Verwendet man dialysierte Bakterienaufschlammungen oder dialysiertes Immenserum, so hört die Agglutination schon bei Serumverdünnungen von 1:20 auf. Trotz des Ausbleibens der Agglutination in der Hemmungszone wird das Agglutinin von den Bakterien gebunden u. tritt bei Aufschlammungen der abzentrifugierten Bakterien in NaCl-Lsg. in Erscheinung. Die charakterist. Lücken treten von einem Salzgehalt $\leq 0,01\%$ an, u. zwar stets an derselben Stelle auf. Um eine einfache Salzwirkung kann es sich daher bei dieser Erscheinung nicht handeln. (Biochem. Ztschr. 135. 165—73. Bern.) OHLE.

K. B. Lehmann und Emil Scheible, *Quantitative Untersuchung über Holzzerstörung durch Pilze*. Die mitgeteilten Verss. zeigten, daß auch bei mitteleuropäischen Temp. unter günstigen Feuchtigkeitsverhältnissen eine Reihe der bekanntesten Holzzerstörer in sehr bedeutendem Umfange in der Zeit von 6 Monaten Holz unter CO_2 -B. zu zerstören vermochten. Die mitgeteilten Ziffern lassen einen Holzverlust von 5—30% der Trockensubstanz binnen 6 Monaten errechnen, je nach Holzart, Oberfläche, Pilzart, Feuchtigkeit u. Temp. Mit der Abnahme des Trockengewichtes geht die Abnahme des spez. Gewichtes u. des Brennwertes Hand in Hand. (Arch. f. Hyg. 92. 89—108. Würzburg.) BORINSKI.

3. Tierchemie.

W. Heubner und P. Rona, *Über den Kalkgehalt der Organe bei kalkbehandelten Katzen*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 93. 353; C. 1919. III. 105.) Die titrimetr. Methode zur Best. des Ca liefert nur dann brauchbare Vergleichswerte, wenn die ver-

arbeiteten Organmengen genügend groß sind, da es sehr schwierig ist, völlig kalkfreie Reagenzien zu erhalten. Als zuverlässig werden nur diejenigen Analysen betrachtet, die mit mindestens 10 g Substanz ausgeführt worden sind. Der *Kalkgehalt der Organe* n. Katzen wechselt beträchtlich. Die Minimalwerte für CaO liegen bei Muskel, Leber, Gehirn u. Niere zwischen 5 u. 7 mg-%, des Frischgewichts, bei Herz u. Dünndarm bei 11 mg-%, bei der Lunge um 11, beim Dickdarm zwischen 25 u. 30, bei der Milz bei ca. 10 mg-%. — Bei akuter schwerer Ca-Vergiftung findet sich lediglich in der Niere ein sicher nachweisbarer Anstieg des Organkalks, sonst nirgends. — Die Haut von 2 Ca-vergifteten Tieren enthielt 34 u. 36 mg-% CaO; Vergleichsmaterial von n. Tieren fehlt. — Bei wiederholter subcutaner Injektion von CaCl₂ scheint der Organkalk gleichfalls unverändert zu bleiben, vielleicht mit Ausnahme von Herz u. Leber. — Mit dem Harn werden nur geringe Ca-Mengen ausgeschieden; innerhalb 20 Stdn. nach der Injektion von 350 mg nur 6,3 mg CaO. — Ein großer Teil des injizierten Ca wird augenscheinlich u. zwar mit großer Geschwindigkeit in den Knochen abgelagert. (Biochem. Ztschr. 135. 248—81. Göttingen u. Berlin.) OHLE.

Karl Tutschku, Pigmente im Pferdehaar. Durch 10 Wochen lange Extraktion mit einem Gemisch von 75%ig. A. u. Ä. ließen sich Pferdehaare verschiedener Farbe Substanzen entziehen, die die Rk. auf *Lipochrome* gaben. Bei der Behandlung der Haare mit KOH verbleiben die Lipochrome im ungel. Anteil. Lediglich die von Schimmeln stammenden Haare lieferten bei diesen Behandlungsweisen kein Lipochrom, sie wurden auch durch NH₃ nicht schwarz gefärbt. — Beim Verdunsten der A.-Ä.-Auszüge schieden sich rhomb., doppelbrechende Krystalle ab, die zu den *Cholesterinen* gehören. (Biochem. Ztschr. 135. 585—86. Wien, Tierärztliche Hochschule.) OHLE.

Frederic Fenger, Ein Vergleich der chemischen und physiologischen Eigenschaften des Pepsins und des Labferments. Pepsin ist ein Eiweißkolloid, das beim Erhitzen ausflockt. Es ist vollständig in neutralem u. angesäuertem W. l., in reiner Form auch in einer gesätt. NaCl-Lsg. — Das *Labferment* weist die Eigenschaften eines Säurealbumins auf; es scheidet sich beim Kochen nicht aus, verliert jedoch dabei die physiol. Wrkg.; es wird durch Sättigung seiner Lsg. mit NaCl vollständig ausgefällt; es diffundiert durch Pergamentmembran, wird dabei aber zum größten Teil hydrolysiert. Neutralisiert man die saure Lsg. des Chymosins sorgfältig (Lackmus), so fällt das unwirksame Enzym aus; durch Auflösen in saurer Lsg. erlangt es seine Wirksamkeit wieder. Das Labferment wirkt nicht proteolytisch. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 249—55. Chicago [Ill.]) SONN.

Wilhelm Loll, Die quantitative Analyse der Knochenasche bei Kriegsosteopathie. Die Aschenanalysen n. Knochen liefern in Übereinstimmung mit früheren Unterss. der Literatur folgende Werte: CaO = 51,80—52,10%; MgO = 0,78—0,85%; P₂O₅ = 38,70—38,90%; Rest 8,55—8,66%. Die Rippen u. Beckenknochen osteopath. Kranken ergaben folgende Zahlen: CaO = 56,8—76,8%; MgO = 0,74—0,80%; P₂O₅ = 16,2—37,3%; Rest 4,04—8,59%. Bei Unters. der Knochenanteile der Tibia wurden erhalten: CaO = 54,5—54,8%; MgO = 0,77—0,81%; P₂O₅ = 36,1—36,8%; Rest 7,61—8,59%. Im Gegensatz zur Norm wechselt also die Zus. der Knochen-substanz bei Osteopathie sehr stark u. zwar beobachtet man stets eine relative Zunahme von CaO u. starke Abnahme von P₂O₅, während MgO nahezu gleich bleibt. Dadurch unterscheidet sich diese Krankheitsform auch von Rachitis u. Osteomalacie, bei denen die Relation der Knochenbestandteile gegenüber der Norm nicht wesentlich verschoben ist. (Biochem. Ztschr. 135. 493—503. Wien, Univ.) OH.

Alexander Audova, Vergleichende Untersuchungen über die chemischen Veränderungen bei der Muskelatrophie. Bei der Muskelatrophie nach Durchschneidung des Nerven oder der Sehne nimmt der %-Gehalt der Trockensubstanz an W. u.

Fett zu. Der N-Gehalt bleibt unverändert. Es nehmen also die in W. 1. Stoffe zu. (Skand. Arch. f. Physiol. 44. 1—19. Dorpat.)

MÜLLER.

Zoltán Aszódi und Ludwig Paunz, *Chemisches über die Zugehörigkeit der Carotidrüsen zu dem Adrenalsystem*. Die mit dest. W., Ringerscher Lsg. oder 0,5%ig. Essigsäure bei Zimmertemp. oder bei 70° hergestellten *Extrakte aus den Carotidrüsen* zeigten in keinem Falle weder die chem. noch die biolog. Rkk. auf *Adrenalin*. Herangezogen wurden die Comesattische Probe mit $HgCl_2$, die Fränkel-Allersche Probe, die Vulpiansche $FeCl_3$ -Rk. u. die Rkk. mit Phosphorwolframsäure u. Phosphormolbdänsäure, ferner Kontraktion des überlebenden Arterienstreifens u. die Prüfung auf Adrenalinglucosurie nach subcutaner Injektion der Extrakte bei weißen Ratten. (Biochem. Ztschr. 136. 159—62. Budapest, Univ.)

OHLE.

4. Tierphysiologie.

Carl Oppenheimer, *Über die Nomenklatur der Proteasen*. Die von DERBY (Biochem. Ztschr. 133. 432; C. 1923. III. 320) vorgeschlagene Einteilung in primäre, sekundäre u. tertiäre Proteasen hält Vf. für unglücklich u. schlägt folgende Einteilung vor: A. *Eigentliche Proteasen*. Spalten Proteine bis zur Peptidstufe. Greifen Peptide nicht an. Sie lassen sich weiter zergliedern in 1. *Pepsinasen*, charakterisiert durch Optimum bei saurer Rk. u. 2. *Tryptasen*, charakterisiert durch ein Optimum bei pH 6—8. B. *Peptidasen* oder *Ereptasen*. Greifen Proteine nicht an, spalten Peptide bzw. Peptone. (Biochem. Ztschr. 136. 140—41. München.)

OHLE.

H. Zondek und T. Reiter, *Hormonwirkungen und Kationen*. Die Hormone sind nicht an u. für sich, sondern nur im Rahmen einer bestimmten Elektrolyt-konstellation Träger der ihnen als spezif. zugeschriebenen Wrkkg. Der Organismus bedient sich wahrscheinlich des K zur Verstärkung der Thyroxin- u. Thyminwrkg., des Ca zur Abschwächung derselben. (Klin. Wehschr. 2. 1344—46. Charité, 1. med. Klin.)

FRANK.

U. Sammartino, *Zur Frage der Milchsäurebildung nach Zuckerstich*. Der Milchsäuregehalt der Leber zeigte sich nach Zuckerstich zwar erhöht, aber bei weitem nicht in dem Maße wie nach *Adrenalin* (ELIAS u. SAMMARTINO, Biochem. Ztschr. 117. 10; C. 1921. III. 367). (Biochem. Ztschr. 133. 215—17. 1922. Wien, I. med. Univ.-Klin.)

SPIEGEL.

F. Kornfeld und H. Elias, *Über die Rolle der Säurewirkung beim Zustandekommen der Adrenalinhyperglykämie*. (Vgl. ELIAS u. SAMMARTINO, Biochem. Ztschr. 117. 10; C. 1921. III. 368. TATAM, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 121; C. 1922. I. 296.) Bei der Verschiebung der Rk. nach der sauren Seite bei Adrenalinhyperglykämie scheint eine lokale CO_2 -Überladung nicht vorzuliegen. Vf. untersuchten nun, ob bei jeder Adrenalinhyperglykämie eine Herabsetzung der Säurekapazität des Blutes vorliegt u. ob sich aus der Säurebildung die Hypokapnie erklären läßt, wie sie TATAM regelmäßig gefunden hatte. Die Verss. wurden an Menschen, Hunden u. Kaninchen vorgenommen. Nur bei Kaninchen fand sich eine mehrere Stdn. anhaltende Herabsetzung des CO_2 -Bindungsvermögens nach Adrenalininjektion, die mit der Zeit der stärksten Hyperglykämie zusammenfällt. Hypokapnie ist nicht die notwendige Voraussetzung für die Entstehung der Hyperglykämie, da übrigens die auftretende Hypokapnie wahrscheinlich gar nicht auf Säuerung zurückzuführen ist. Unentschieden bleibt hier, ob eine lokale Säuerung in der Leber für das Zustandekommen der Adrenalinhyperglykämie von Bedeutung ist. (Biochem. Ztschr. 133. 192—211. 1922. Wien, I. Med. Klin.)

LEWIN.

F. Kornfeld und U. Sammartino, *Über den Einfluß des Zuckerstiches auf die Alkalireserve des Blutes bei Kaninchen*. (Vgl. KORNFELD u. ELIAS, sowie SAMMARTINO, vorst. Ref.) Es wurde das Verh. der CO_2 -Kapazität des Blutes nach Zuckerstich untersucht. Alkalireserve u. CO_2 -Gehalt des arteriellen Blutes waren etwas

niedriger als bei n. Tieren. Ein Teil dieser Wrkg. ist auf das Trauma zurückzuführen. (Biochem. Ztschr. 133. 212—14. 1922. Wien, I. med. Klin.) LEWIN.

Max Bürger, *Untersuchungen über Hämoglykolyse*. I. Wurden gewisse Bedingungen erfüllt, wie Konstanz der Temp. u. der Luft, so ist die Hämoglykolyse ein meßbarer Vorgang. Die glykolyt. Kraft des Blutes ist im Alter herabgesetzt. Durch gerinnungshemmende Substanzen, wie NaF, Na-oxalat, Na-citrat wird die Glykolyse gehemmt. Gesteigert ist sie bei Leukämie, vermindert nach Röntgenbestrahlung, die zu Verminderung der Leukocyten führt. Bei Eisschranktemp. u. bei Temp. über 56° bleibt die Hämoglykolyse aus.

II. *Zuckerstörung im überlebenden Blute bei Diabetes mellitus*. Die Annahme einer Hemmung der Glykolyse bei Diabetikern wird durch vorliegende Verss. in vitro nicht gestützt, da nur bei einem Teil der Diabetiker Hemmung der Hämoglykolyse in vitro nachzuweisen war, u. zwar am deutlichsten bei gleichzeitiger Acidose. Die Intensität der Hämoglykolyse schwankte mit dem Grad der Acidose. Nach Alkaliinfusionen bei Diabetikern wird die Hämoglykolyse begünstigt. Zusatz von β -Oxybuttersäure zum Blut hemmt die Glykolyse. Geringe Mengen Aceton fördern, große Mengen hemmen die Glykolyse. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 31. 1—18. 98—118. Kiel.)

Wilhelm Löhr und **Hanns Löhr**, *Blutzucker und alimentäre Glykosurie bei Proteinkörpertherapie und chirurgischen Erkrankungen, sowie ihre Beziehung zur Hämagglutination und spezifischen Agglutination*. VII. Mitteilung. *Zur Proteinkörperwirkung*. (VI. vgl. LANGENBECKS Archiv 1922; vgl. auch Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 29. 139; C. 1923. I. 138.) In klin. Fällen fanden Vff. nach Injektion von Proteinkörpern oder Reizstoffen keine Hyperglykämie. Auch nach sterilen Operationen blieb der Blutzuckerspiegel unverändert. Wohl aber fanden Vff. nach sterilen Operationen u. Frakturen eine bedeutende alimentäre Hyperglykämie, u. zwar nach Zufuhr von *Dextrose*, sowie *Lävulose* u. *Galaktose*. Der Anstieg des Blutzuckerspiegels nach Lävulose u. Galaktose spricht für eine Störung des Kohlenhydratstoffwechsels in der Leber. Eine spontane Glykosurie trat nach Proteinkörperinjektionen, sterilen Operationen u. nach Frakturen nie auf. Eine Beziehung zwischen Blutzuckerspiegel u. Immunität bestand nicht. Hyperglykämie u. Agglutintiter liefen nicht parallel. Der Dextrosegehalt des Blutes stand auch nicht in Beziehung zur Blutkörperpersedimentierung u. zur *Blutgerinnung*. Eine Abhängigkeit zwischen Hyperglykämie u. Glykosurie wurde nicht festgestellt. Die Frakturen nehmen hierbei keine Sonderstellung ein. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 31. 19—47. Kiel.)

Thomas Richard Parsons und **Edward Falmer Paulton**, *Die H-Ionenkonzentration des Blutes in gewissen pathologischen Zuständen, bestimmt mittels der Wasserstoffelektrode und der indirekten Methoden von Barcroft und Hasselbalch*. In einer Reihe klin. Fälle wurde die Beziehung $\log K_{\text{PH}}$ des Blutes vergleichsweise studiert. Bei kardiorenalen Krankheiten war $\log K$ bei $\text{pH } 7.4$ verhältnismäßig niedrig, in einigen Fällen von Diabetes mit Ketosis hoch. Der Pufferwert des Blutes nimmt ab in dem Maße, als die gebundene Säure im Blute zunimmt. (Biochemical Journ. 17. 341—60. Cambridge.)

L. B. Winter und **W. Smith**, *Eine Bemerkung über die Natur des Blutzuckers*. (Vgl. Brit. Medical Journal 1923. I. 12; C. 1923. I. 553.) Beweise dafür, daß γ -Glucose im Körper oder in Berührung mit der lebenden Darmschleimhaut aus α , β -Glucose gebildet wird, liegen nicht vor. Sicher ist ein Teil des Blutzuckers des Diabetikers verschieden vom normalen. (Widerspruch gegenüber HEWITT, Brit. Medical Journal 1923. I. 590; C. 1923. III 80). (Brit. Medical Journal 1923. I. 894—95. Cambridge.)

MÜLLER.

K. Bürker, *Ein neues Oberflächengesetz, das Hämoglobinverteilungsgesetz*. Bei allen bisher untersuchten Säugetieren erwies sich der Quotient: Hämoglobingehalt eines Erythrocyten durch Oberfläche eines Erythrocyten als konstant. Er beträgt im Mittel $32,10^{-14}$ g. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 7. 309—13. Gießen.)

BORINSKI.

J. Barcroft und K. Uyeno, *Die Wirkung von Konzentration der roten Blutkörperchen auf die Dissoziationskurve des Blutes*. Bei einem Hämoglobinwert von 150—160 liegt die Dissoziationskurve bis zu 50% O_2 -Sättigung bei niedriger CO_2 -Spannung um etwa 10 mm Hg höher, bei hoher CO_2 -Spannung um etwa 10 mm Hg niedriger als bei 60—70 Hämoglobingehalt. (Journ. of Physiol. 57. 200—2. Cambridge.)

MÜLLER.

Ernst Bloch und Ernst Oelsner, *Untersuchungen an menschlichen roten Blutkörperchen*. I. Hämolyse. Die Hämolyse durch $[H^+]$ kann nicht als isoelekt. Phänomen erklärt werden, die in Acetatgemischen ist im wesentlichen eine Funktion der leicht permeierenden, tox. wirkenden Essigsäuremoleküle, deren Konz. der $[H^+]$ proportional ist. Verschiedene Krankheiten zeigten im hämol. Verh. keine Unterschiede. II. Hämatin-B. Die Hämatinspaltung des Hämoglobins ist ein zeitlich verlaufender, durch $[H^+]$ katalysierter Prozeß, dessen Geschwindigkeit der $[H^+]$ proportional ist. III. Senkungsgeschwindigkeit. Hoher Viscosität entsprechen im allgemeinen geringe Senkungsgeschwindigkeiten u. umgekehrt, ohne daß ein strenger Parallelismus besteht. (Klin. Wchschr. 2. 1412—13. Berlin, Krankenh. am Friedrichshain.)

FRANK.

R. Höber und A. Memmesheimer, *Einige Beobachtungen über Permeabilitätsänderungen bei roten Blutkörperchen in Lösungen von Nichtleitern*. Waschen mit isoton. Rohrzuckerlsg. hemmt die Aufnahme vitalfärbender bas. Farbstoffe in rote Blutkörperchen im Vergleich zu NaCl-gewaschenen auch dann, wenn eine Rk.-Differenz zwischen den die Blutkörperchen enthaltenden Rohrzucker- u. NaCl-Lsgg. nicht besteht. Waschen der Blutkörperchen mit isoton. Rohrzuckerlsg. ist für die Verteilung von nicht vital färbenden Säurefarbstoffen belanglos. Ebenso wie Rohrzucker wirkt Glykokoll. Die hemmende Wrkg. wird vom Rohrzucker auch ausgeübt, wenn er nur einen Teil des NaCl substituiert. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 198. 564—70. Kiel, Univ.)

FRANK.

W. Denis, *Über die selektive Wirkung der Niere in bezug auf die Ausscheidung anorganischer Salze*. Vers. an Hunden u. Kaninchen, denen Lsgg. von $MgSO_4$, Na_2SO_4 , $MgCl_2$, $NaCl$ u. Na_2HPO_4 intravenös injiziert oder in den Darm eingeführt wurden, zeigen bei fortlaufenden Blutanalysen, daß sich das SO_4 -Ion relativ im Blutserum anhäuft, also selektiv von der Niere zurückgehalten wird. (Journ. Biol. Chem. 55. 171—81. New Orleans.)

ARON.

W. Denis und S. Hobson, *Eine Untersuchung der anorganischen Bestandteile des Blutserums bei Nephritis*. (Vgl. DENIS, Journ. Biol. Chem. 52. 411; C. 1922. IV. 530.) Blutanalysen bei 22 Fällen von Nephritis z. T. mit Stauungserscheinungen zeigten in 64% der Fälle eine Zunahme der anorg. Sulfate, in 45% des anorg. P, in 18% des Na u. Cl. Mg u. K blieben konst., Ca war in 22% der Fälle vermindert. Besonders bemerkenswert ist die Anhäufung des SO_4 -Ions, das für die Niere besonders schwierig auszuschcheiden zu sein scheint (vgl. vorst. Ref.); die Anhäufung ist viel stärker als die von Harnsäure. (Journ. Biol. Chem. 55. 183—90. New Orleans.)

ARON.

M. Eisler, *Über die Reaktion von Antigen und Antikörper nach Bindung des einen von ihnen an Kohle*. Vf. studiert das Verh. des Hämotoxins von Vibrio Kadikjō, Tetanustoxins, Diphtherietoxins u. der entsprechenden Immunsere gegenüber Knochenkohle. Sowohl die Toxine als auch die Antitoxine werden von der Kohle adsorbiert. Die Adsorbate der Antitoxine haben die Fähigkeit, die zu ihnen

gehörigen Toxine zu neutralisieren, in allen Fällen verloren. Dagegen verhalten sich die Adsorbate der Toxine nicht gleichartig. Die mit dem Hämotoxin des *Vibrio Kadijō* beladene Kohle bindet mehr Antitoxin als unvorbehandelte Kohle u. wird dadurch vollständig neutralisiert, während die Adsorbate der beiden anderen Toxine viel geringere Mengen Antitoxin aufzunehmen vermögen als die unvorbehandelte Kohle u. nur durch einen großen Überschuß der Immunsere zu neutralisieren sind. Dabei haftet das Toxin so fest an der Kohle, daß bei der Suspension des Adsorbates in NaCl Lsg. bei 50°, noch nicht einmal Spuren des Giftes abgespalten werden. — Während die aus dem Pferdeserum an die Tierkohle gebundenen Bestandteile ihre Wirksamkeit als Antitoxin eingebüßt haben, vermag das Adsorbat noch *Präcipitine* zu binden. Die mit Pferdeserum vorbehandelte Kohle adsorbiert weniger *Meerschweinchenkomplement* als reine Kohle. Werden entsprechende Mengen von *Präcipitin* u. Komplement gleichzeitig zu der mit Pferdeserum präparierten Kohlenaufschwemmung zugesetzt, so erfolgt spezif. Komplementbindung. Diese bleibt aber aus, wenn der Komplementzusatz erst $\frac{1}{2}$ Stde. nach dem des *Präcipitins* stattfindet, oder wenn die Proben während der Digestion des Komplements nicht geschüttelt werden. (Biochem. Ztschr. 135. 416—41. Wien.)

OHLE.

Bruno Busson, *Die Fällung des Diphtherietoxins*. Zur Fällung des Diphtherietoxins benutzte Vf. mit Vorteil Sulfosalicylsäure. (Wien. klin. Wchschr. 36. 500—2. Wien, Serotherapie. Inst.)

FRANK.

E. K. Marshall jr. und Marian M. Crane, *Der Einfluß von zeitweisem Verschuß der Nierenarterie auf die Menge und Zusammensetzung des Harns*. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 62. 330; C. 1923. I. 375.) Ein nur 1—3 Minuten dauernder Verschuß des Blutstroms zur Niere bewirkt beim Hund außer Auftreten von Eiweiß keine Funktionsschädigungen. Nach 20—25 Minuten langem Verschuß hat das Ausscheidungsvermögen für Harnstoff, Phosphat, Sulfat, Kreatinin u. NH_3 abgenommen, das von W., NaCl u. Bicarbonat ist n. oder übernormal. — Filtration in den Glomerulis, Rückabsorption u. Sekretion bestimmter Stoffe in den Tubulis erklären die Tatsache am besten. (Amer. Journ. Physiol. 64. 387—403. St. Louis, Baltimore.)

MÜLLER.

E. Freund und Anna Sittenberger-Kraft, *Über den unter dem Namen „Oxyproteinsäure“ beschriebenen Harnbestandteil*. Von den zur Darst. der Oxyproteinsäure geprüften Verff. erwies sich allein das folgende geeignet, bei dem es gelang, die Mucine u. andere kolloidale Bestandteile vollkommen zu entfernen. Zu diesem Zweck wurde der bei sodaalkal. Rk. eingengte Harn mit CuSO_4 u. KOH behandelt, wobei man durch vorheriges Ausprobieren die Voll. der anzuwendenden Lsgg. so wählt, daß das Filtrat klar u. farblos abläuft. Dann wird CO_2 eingeleitet, bei schwach alkal. Rk. auf dem Wasserbad eingengt, mit Hg-Acetat gefällt, die Fällung mit H_2S zerlegt, nach Entferrung seines Überschusses mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ neutralisiert, schließlich auf ein sehr kleines Vol. eingedampft u. durch Eingießen in absol. A. das Ba-Salz der Oxyproteinsäure ausgefällt. Dieses Rohprod. wird nochmals über die Hg-Verb. u. durch Entchloren mit AgO , schließlich durch Umfällen mit A. u. A . gereinigt, wobei das Ba-Salz in weißen, amorphen Flocken ausfällt. Zus. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{Ba}$. Die Substanz ist also S-frei. Sie zeigt keine der charakterist. Eiweißbrk. Biuretrk. u. Xanthoproteink. negativ, mit EHELICHs u. MILONs Reagens keine Färbungen mit $\text{HgCl}_2 + \text{HCl}$ keine Fällung. — Bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 entsteht neben Harnstoff eine flüchtige, N-haltige Säure, Tetraeder vom F. ca. 260°, l. in Essigester u. Ligroin. Aminosäuren konnten unter den Hydrolysenprodd. nicht nachgewiesen werden. — Die Oxyproteinsäure hat also keinen eiweißähnlichen Charakter, sondern dürfte dem Harnstoff nahestehen. (Biochem. Ztschr. 136. 145—53. Wien.)

OHLE.

Vladimir Korenchevsky und Marjorie Carr, *Über den Einfluß einer Milch-*

diät auf das Skelett. Fütterung von Ratten mit Kohlenhydraten u. erhitzter Milch bewirkt keine Veränderung der Knochen, alleinige Ernährung mit erhitzter Milch führt zu geringer Osteoporose. Durch Zuführung frischer Milch kann eine bei Ratten durch Fehlen von *Vitamin A* bewirkte Rachitis beseitigt werden. Eine 7 Stdn. bei 98,8° erhitze Milch hat nicht mehr diesen Effekt im gleichen Maße, obgleich der Ca-Gehalt nicht verändert ist. Trotzdem hat eine länger dauernde Fütterung mit stark erhitzter Milch keinen nennenswerten Einfluß auf Wachstum u. Knochenbildung. Die 7 Stdn. fortgesetzte Erhitzung der Milch auf 100° führt nur zu geringer Abnahme der wachstumsfördernden Substanzen in der Milch. (Biochemical Journ. 17. 187—203. London.) LEWIN.

Valentino Grandis, Der Verfeinerungsgrad des Getreidemehls im Verhältnis zum Nährwert des Brotes. Der Nährwert des „Fruges“-Brot. Stoffwechselyers. zeigen, daß Frugesbrot (vgl. Pathologica 14. 599; C. 1923. IV. 254) die N-Assimilation schädigt u. auf die Dauer eine Unterernährung herbeiführt. (Pathologica 14. 671—93. 1922; Ber. ges. Physiol. 18. 72. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Emil Aberhalden, Weitere Beiträge zur Kenntnis von organischen Nahrungstoffen mit spezifischer Wirkung. XXVI. Mitteilung. (XXV. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 198. 169; C. 1923. III. 83.) In der Hefe u. der Kleie sind verschiedene Komponenten wirksam; wenn von einem Stoffe eine bestimmte Wrkg. nachgewiesen ist, dürfte es richtig sein, eine bestimmte Bezeichnung einzuführen, damit eine allgemeine Verständigung möglich ist. Es werden unterschieden *Atmungsstoffe*, *Wachstumsstoffe* u. *Erhaltungstoffe*. — Tyramin, Histamin u. Oxyäthylamin können bei parenteraler Zufuhr auf die durch Reisanahrung bei Tauben entstehenden Krämpfe einen gewissen Einfluß haben, der aber nicht die Wrkg. von Kleie- u. Hefeauszügen erreicht. Zulage mit A. gereinigten Caseins kann bei Tauben, die ausschließlich mit weißem Reis genährt werden, die Körpergewichtsverluste vermeiden u. das Auftreten der Krämpfe hinausschieben. Das bei der Autolyse von Hefe ungel. bleibende Prod., in 0,5%ig. HCl gel., ist unwirksam bei der Bekämpfung von Krämpfen, vermag aber den Körpergewichtsverlust zu verhindern. Krämpfe können auch dann auftreten, wenn die Tiere wenig an Körpersubstanz verloren haben. — Die Organe von Reistauben erwiesen sich gegenüber den Geweben n. ernährter Tauben, wenn man sie mit 5 g Traubenzucker oder Rohrzucker als Zulage an Reistauben verfütterte, als insufficiente, indem bei den Tieren viel früher Krämpfe auftraten, als wenn sie Gewebe n. Tiere erhielten. Die Zufuhr von Kohlenhydraten erwies sich auch hier als förderlich für das Auftreten der Krämpfe. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 198. 571—82. Halle a/S.) ARON.

Emil Aberhalden und Ernst Wertheimer, Weitere Beiträge zur Kenntnis von organischen Nahrungstoffen mit spezifischer Wirkung. XXVII. Mitteilung. *Versuche an Gänsen. Prüfung des Verhaltens der Zellfermente.* (XXVI. vgl. vorst. Ref.) Auch bei Gänsen fällt unter Ernährung mit geschliffenem Reis die Körpertemp., es treten auch sonst ähnliche Erscheinungen auf wie bei den Tauben, nur wurden keine so ausgesprochenen u. heftigen Krämpfe beobachtet. Während die Diastase der Leber bei Reisgänsen u. anderweitig ernährten Tieren in engen Grenzen die gleiche Wrkg. hatte, war der Abbau des Dipeptids *dl-Leucylglycin* durch Leberpreßsaft bei Reisgänsen ganz bedeutend geringer als bei den mit n. Nahrung ernährten Tieren. Zusatz von aus Hefe gewonnenen Prodd. steigert die herabgesetzte Wrkg. Diese Polypeptidase aus Leberpreßsaft von Reisgänsen ist vielleicht ein Hinweis darauf, daß durch das Fehlen oder durch einen Mindergehalt der Nahrung an bestimmten, noch unbekanntem Nahrungstoffen die Bedingungen für die Wrkg. der Polypeptidasen ungenügende sind. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 198. 583—89. Halle a/S.) ARON.

Emil Aberhalden und Ernst Wertheimer, Weitere Beiträge zur Kenntnis

von organischen Nahrungstoffen mit spezifischer Wirkung. XXVIII. Mitteilung. (XXVII. vorst. Ref.) Die herabgesetzte Zellatmung, die bei den an alimentärer Dystrophie leidenden mit geschliffenem Reis ernährten Tauben auftritt, beruht auf einer Störung der Red. Die zur Red. erforderlichen Fermente sind vorhanden, können sie aber nicht durchführen. Die Reduktionsvorgänge kommen wieder in Gang, wenn Kochsäfte aus Hefe bzw. Organen (Muskel, Leber) zugesetzt werden. Ebenso wie die Gewebe der an alimentärer Dystrophie leidenden Tauben verhalten sich gründlich ausgewaschene Gewebe normal ernährter Tauben. Beide haben ihr Reduktionsvermögen eingebüßt, gewinnen es aber durch den Zusatz von Kochsäften wieder. Verwendet man an Stelle von Kochsäften n. ernährter Tauben solche aus Organen dystrophischer Tauben, dann findet weder bei der ausgewaschenen n. Muskulatur noch der Muskulatur dystrophischer Tiere eine Vermehrung des Reduktionsvermögens statt. — Hefekocheinspritzungen beseitigen die Krampferscheinungen dystrophischer Tauben, Kochsäfte aus Organen wirken weniger regelmäßig, enthalten wohl auch neben den günstig wirkenden Stoffen auch schädigende Prodd. Die von HESS angenommene Analogie zwischen der Ursache der bei HCN-Vergiftung u. bei der alimentären Dystrophie auftretenden Symptome besteht nicht zu recht. Bei sicherer Ggw. von wirksamen Stoffen aus Hefe in den Zellen gelingt es in keinem Falle, die Wrkg. der HCN-Vergiftung zu beeinflussen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 199. 352—64. Halle a/S.) ARON.

Kiyoshi Morinaka, *Wirkt Vitaminmangel spezifisch oxydationshemmend?* Verss. an Hunden zeigten, daß bei der Avitaminose die Oxydation leicht oxydierbarer Stoffe, wie Na-Acetat, nicht gestört ist u. daß die Oxydation des S-haltigen Komplexes des Zelleiweißmoleküls in n. Bahnen verläuft. (Biochem. Ztschr. 135. 603—9. Berlin Univ.) OHLE.

Alfred Plaut, *Einige Befunde bei Avitaminoseversuchen.* Ratten zeigten bei Fehlen von Vitamin-B in der Nahrung den stärksten Gewichtsverlust. Es fand sich bei der Avitaminose eine Hypertrophie der Nebennieren. Parallel zur Körper-Gewichtsabnahme zeigten die Epithelkörperchen einen Gewichtsverlust u. einen Fettschwund in den Zellen. Bei Fehlen von Vitamin A wies die Milz reichlich sudanophiles nicht doppelbrechendes Fett auf, nicht beim Fehlen von Vitamin B. Die Megakaryocyten schwanden in der Milz der avitaminosen Tiere. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 32. 300—6. Hamburg.) LEWIN.

G. F. Powers, E. A. Park und Nina Simmonds, *Der Einfluß strahlender Energie auf die Entwicklung der Xerophthalmie bei Ratten: Eine bemerkenswerte Demonstration des günstigen Einflusses von Sonnenlicht und Freiluftbehandlung auf den Organismus.* (Vgl. POWERS, PARK, SHIPLEY, MC COLLUM u. SIMMONDS, Proc. soc. exp. biol. 19. 120; C. 1922. III. 396.) Wenn man bei Ratten durch Fütterung mit einer an dem fettl. Vitamin A u. an Eiweiß armer Kost Xerophthalmie erzeugt, so ist das Ergebnis in Dunkelheit, bei Zimmerlicht u. Ultraviolettbestrahlung (täglich 30 Minuten) das gleich ungünstige. Unter Freiluft u. Sonnenbestrahlung (4 Stdn. täglich) entwickelt sich keine Rachitis, auch keine Xerophthalmie, oder sehr viel später als sonst. — Das Sonnenlicht an sich beseitigt die Augenkrankung nicht wie *Lebertran*, sondern die allgemeine Kräftigung verhindert den Ausbruch oder das Fortschreiten der Krankheit. (Journ. Biol. Chem. 55. 575—97. Baltimore.) MÜLLER.

N. Waterman und J. Kalf, *Über Nitroreduktionen durch lebende Gewebe.* Die von LIPSCHITZ (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 191. 57; C. 1922. I. 48) zur Messung der Reduktionskraft des Gewebes vorgeschlagene Methode, die auf der colorimetr. Best. des aus *m*-Dinitrobenzol entstandenen *m*-Nitrophenylhydroxylamins beruht, führt aus verschiedenen Gründen zu gänzlich falschen Resultaten. 1. Ist die Rot-

färbung mit Sodalg. nicht dem m-Nitrophenylhydroxylamin eigen, sondern rührt von Verunreinigungen des Dinitrobenzols (wahrscheinlich Thiophenderivv.) her. — 2. Wird das m-Nitrophenylhydroxylamin sehr leicht durch Luft-O₂ unter Entfärbung zum 3,3'-Dinitroazoxybenzol oxydiert. — 3. Wird das m-Nitrophenylhydroxylamin vom Gewebe zum Teil, von Tumorgewebe fast vollständig aufgenommen. — 4. Ist das Nitrophenylhydroxylamin pharmakolog. wirksam. Sowohl das synthet. hergestellte wie das vom Gewebe erzeugte Prod. sind für Maus u. Kaninchen giftig. — Die Wrkg. des Dinitrobenzols auf durch H₂ bewegungslos gemachte Spermatozoen dürfte nach Vf. eher auf dieser pharmakolog. Eigenschaft des Nitrophenylhydroxylamins beruhen als auf seiner vermeintlichen Rolle des O₂-Spenders. (Biochem. Ztschr. 135. 174—81. Amsterdam.)

OHLE.

Emil Aberhalden und Ernst Wertheimer, *Studien über Autoxydationen*. III. Mitteilung. (II. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 198. 122; C. 1923. III. 463.) Verss. über den Verlauf der Umwandlung von Aldehyden in den entsprechenden Alkohol u. die entsprechende Säure mit u. ohne Zusatz von Cystein oder Cystin sollten dazu dienen, einen analogen Einfluß der S-haltigen Verbb. im Zellstoffwechsel darzutun. Es war anzunehmen, daß Cystein u. Cystin auf den Verlauf der *Canizzaroschen* Rk. im Sinne einer Verschiebung nach der einen oder der anderen Seite wirken. In Ggw. von Cystin wird H abgefangen, u. es entsteht Cystein; es tritt in der Rk. eine Verschiebung im Sinne einer Mehrbildung von Säure u. einer geringeren B. von Alkohol ein. Wird anstatt Cystin Cystein hinzugefügt, so entsteht umgekehrt mehr Alkohol. Die Umwandlung von Cystin in Cystein geht aber so rasch vor sich, daß stets eine Doppelwrkg. eintritt. Die Oxydation von Cystein zu Cystin verläuft allerdings schneller als die Red. des Cystins. Bei Anwendung von Cystein erhält man also bald einen Überschuß an Cystin u. eine Förderung der Säurebildung. S wirkte wie Cystin, doch schwächer. Die Wechselwrkg. Cystin \rightleftharpoons Cystein muß also in der Zelle zu wichtigen Verschiebungen in den Oxydo-Red.-Vorgängen führen. Die Folgen können schwerwiegend sein, wenn die Wechselwrkgg. zwischen Cystin u. Cystein gestört sind, wie bei alimentärer Dystrophie u. Blausäurevergiftung. Die geschilderte Umwandlung von Aldehyden in Säure u. Alkohol vollzog sich unter der Einw. von Leber- u. Muskelgewebe mit einem Zusatz von Cystin bezw. Cystein. Auch die Wechselbeziehung zwischen β -Oxybuttersäure u. Acetessigsäure ließ sich beeinflussen. In einer Traubenzuckerlsg. bewirkt Cystein eine Abnahme des Reduktionsvermögens. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 198. 415—20. Halle a. S.)

LEWIN.

Clementi Antonino, *Die caseinolytische Wirkung im Darmsafte und ihre allgemeine Verbreitung in den Geweben des tierischen Organismus*. Casein wird in absteigendem Maße von Niere, Leber, Milz, Magen, Herz, Nebenniere, Blutplasma u. -serum der Säugetiere im allgemeinen (Hund, Katze, weiße Mäuse, Meerschweinchen, Pferd, Mensch) verdaut, gemessen an der Zunahme des formoltitrierbaren N. Der Darm des vor der ersten Milchaufnahme getöteten Meerschweinchens ist schon imstande, Casein zu verdauen. Auch die Darmschleimhaut von Vögeln (Huhn) u. Reptilien (*Testudo graeca*) kann Casein hydrolysieren, jedoch wird diese Fähigkeit durch zu langes Spülen der Darmschleimhaut beträchtlich herabgesetzt. Auch Niere, Leber, Milz u. Testikeln von Huhn, *Emys europaea*, *Testudo graeca*, *Bufo vulgaris* können bei neutraler u. ganz schwach alkal. Rk. das Protein spalten, dagegen nicht bei stark alkal. Rk. (0,2% NaOH). — *Gliadin*, *Zein*, *Eialbumin*, *Phaseolin* werden weder vom Darmsaft des Hundes noch dem des Huhnes angegriffen, gekochtes *Oehsenfibrin* ebenso wenig; nicht gekochtes erleidet dagegen Autolyse, die durch den Darmsaft verstärkt wird. — Die Ausnahmestellung des Caseins bzgl. seiner Angreifbarkeit durch Darmsaft gegenüber den anderen Proteinen ist also nicht als eine sekundäre Anpassung des Dünndarms an die Milchernährung zu erklären,

sondern dürfte in dem abweichenden Aufbau seines Moleküls begründet sein. (Biochem. Ztschr. 136. 71—77. Rom.) OHLE.

Robert Meyer-Bisch und Paul Thyssen, *Untersuchungen über den Mineralstoffwechsel bei Zuckerkranken*. I. Mitteilung. Durch Verabfolgung von 50 g NaHCO₃ in 200 cem W. per os kann im Blute des hyperglykäm., nicht azidot. Diabetikers der Ca-Spiegel vorübergehend gesenkt werden, während dies beim Normalen nicht gelingt. Der Gehalt an SO₄ u. an Esterschwefelsäuren erfährt anfangs eine geringe Zunahme, darauf eine deutliche Abnahme. Ferner tritt beim Diabetiker eine Hydrämie von kürzerer oder längerer Dauer ein, die zum Teil mit einer nicht unerheblichen Gewichtszunahme einhergeht. (Biochem. Ztschr. 135. 308—16. Göttingen.) OHLE.

Kurt Holm und A. Bornstein, *Über den Einfluß der Schilddrüse auf einige toxische Glykämien*. Ebenso wie die Adrenalinglykämie ist auch die Pilocarpinglykämie bei schilddrüsenlosen Hunden verzögert. Da die Pilocarpinglykämie sicher nicht von den Nebennieren abhängt u. überhaupt prinzipiell anderer Natur ist, als die Adrenalinglykämie, so folgt daraus, daß nach Schilddrüsenexstirpation die Mobilisierung des Glykogens durch die verschiedenartigen nervösen Reize erschwert ist. (Biochem. Ztschr. 135. 532—35. Hamburg, Univ.) OHLE.

John Addyman Gardner und George King, *Über den Gaswechsel bei Süßwasserfischen*. Teil VI. *Über den Hecht (Esox Lucius)*. (Vgl. Biochemical Journ. 16. 729; C. 1923. I. 696.) Der O₂-Verbrauch stand in Relation zum Temp.-Anstieg. Die Fische können unter sehr niedriger O₂-Spannung leben. (Biochemical Journ. 17. 170—73. London.) LEWIN.

Thomas P. Nash jr. und Stanley R. Benedict, *Über den Mechanismus des Phlorhizindiabetes*. Bei Hunden erscheint unter Phlorhizin bei Einfuhr genügend großer Traubenzuckermengen, so daß dauernde Hyperglykämie besteht, der Traubenzucker quantitativ im Harn wieder. Die Zuckerverbrennung ist gestört. — Bei gleichzeitiger Eingabe von Traubenzucker u. Harnstoff erscheint der Zucker schneller im Harn als Harnstoff. (Journ. Biol. Chem. 55. 757—67. CORNELL Univ.) MÜLLER.

Stanley R. Benedict und Emil Osterberg, *Zuckerausscheidung nach subcutaner Traubenzuckerinjektion beim Hund*. (Einschließlich einer Besprechung der Arbeit von Folin und Berglund über Kohlenhydrate.) (Vgl. vorst. Ref.) Nach subcutaner Injektion von ganz reinem Traubenzucker (0,4 g pro kg) mit dem Futter zugleich nimmt während des ganzen Tages die Harnzuckermenge zu, mehr bei 0,6 bis 8 g pro kg u. dauert bis in den folgenden Tag. Der Harnzucker besteht dann aus vergärbarem, nicht vergärbarem Zucker u. Polysacchariden. Auch im n. Harn ist meist nur 25% u. nicht mehr als 50% des Zuckers in Form von Traubenzucker vorhanden u. kann durch Hefe vergoren werden (vgl. MAC LEAN, Biochemical Journ. 11. 431). FOLIN u. BERGLUND (Journ. Biol. Chem. 51. 213; C. 1922. III. 69) haben dies vernachlässigt, daher sind ihre Schlüsse unrichtig. (Journ. Biol. Chem. 55. 769—94. Cornell Univ.) MÜLLER.

M. Labbé und F. Nèpveux, *Die Reaktionen von Hyperglykämie, hervorgerufen durch Eiweißaufnahme*. (Vgl. LABBÉ, LABBÉ u. NEPVEUX, C. r. soc. de biologie 85. 397; C. 1922. I. 155.) Beim Diabetiker folgt auf Eiweißzufuhr eine schwache Hyperglykämie, stärker beim Unterernährten, als bei gutem Eiweißbestand des Körpers. Casein u. Ovalbumin liefern gleichviel Traubenzucker. — Die individuellen Differenzen sind sehr groß. — Beim gutgenährten, aber zeitweise hungernden Diabetiker ist der Einfluß des Eiweißes auf die Zuckerbildung nicht so erheblich. (C. r. soc. de biologie 87. 346—48. 1922. Paris.) MÜLLER.

John H. Northrop und Jacques Loeb, *Über die photochemische Grundlage des tierischen Heliotropismus*. LOEB'S photochem. Theorie wurde in Verss. an *Limulus* bestätigt. Ist I = Intensität des Lichts, t = Belichtungszeit, α = Licht-

einfallswinkel am photosensitiven Organ, so folgt die Beziehung: $I \times t \times \cos \alpha$, die in gleicher Weise für das Auge u. die Haut gilt. Es wird angenommen, daß die Prodd. der photochem. Rk. in s. Weise auf die lokomotor. Organe des Tieres wirken. Journ. Gen. Physiol. 5. 581—95. ROCKEFELLER Inst. LEWIN.

Conrad Brunner und Adolf Ritter, *Zur Wirkung des Rivanols auf die Gewebe*. Rivanollsg. 1 : 400, mit der Meerschweinchen gegen die absol. tödliche Erdosis geschützt werden konnten, schädigte gleichzeitig stark die Gewebe, besonders die Muskeln. (Klin. Wchschr. 2. 1352—54. Zürich, Chirurg. Klin.) FRANK.

W. Storm van Leeuwen und A. v. Szent Györgyi, *Über die biologische Bedeutung von Lipoiden. Die Wirkung von Kephalin und Lecithin*. Ganz reines Lecithin, das keinen Aminosäuren-N enthält, wirkt intravenös nicht auf den Blutdruck, bessert nicht die Tätigkeit des hypodynam. Froschherzen, aktiviert die hämolyt. u. agglutinierende Wrkg. der Kieselsäure, letzteres besonders, nachdem Lecithin sich an die Erythrocyten zuvor gebunden hat. Kephalin erniedrigt intravenös den Blutdruck stark, bessert die Tätigkeit des hypodynam. Froschherzen, aktiviert nicht die hämolyt. Wrkg. der Kieselsäure u. hemmt ihre agglutinierende Wrkg. Die Cobragifthämolyse wird mehr durch Lecithin, als durch Kephalin gefördert. Bei Kephalin entsteht eine Säure. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 21. 85—98.) MÜLLER.

K. Fromherz, *Die Blutdruckwirkung des racemischen Suprarenins und seiner optisch aktiven Komponenten*. Nur das opt.-akt. l-Suprarenin entspricht dem natürlichen Hormon u. ist in erster Linie für die Therapie geeignet. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 814. Höchster Farbwerke.) FRANK.

H. Bierry, F. Bathery und L. Levina, *Wirkungen der optisch isomeren Adrenalinbasen auf die Glykämie*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 1133; C. 1922. III 1140.) D- u. l-Adrenalin erhöhen den Blutzucker beim Hund nach intravenöser Injektion, d weniger als l. Bei Isoadrenalin, $C_6H_5(OH)_2CHOHCH(NH_2)CH_3$, ist der gleiche Unterschied der opt. Isomeren viel erheblicher. d bewirkt kaum Hyperglykämie. (C. r. soc. de biologie 88. 3—5. Paris.) MÜLLER.

R. J. S. McDowall, *Über die Natur der Histaminwirkung*. Nach kleiner Histamininjektion erfolgt durch Vertiefung der Narkose Anstieg des Venendruckes u. Absinken des Druckes in der Lungenarterie infolge Verengerung der Lungenarterie. Bei noch tieferer Narkose wird diese Wrkg. des Histamins aufgehoben u. der Venendruck fällt, obwohl weder der allgemeine Blutdruck, noch die Herzkraft geschädigt sind. — Die nach Injektion von Histamin auftretende Blutdrucksenkung ist die Folge einer Verminderung des Herzauswurfsvolumens teils infolge Verengerung der Lungenarterien, teils infolge capillarer Gefäßerweiterung. (Journ. of Physiol. 57. 146—52. Leeds.) MÜLLER.

Frank P. Underhill und S. Clement Roth, *Der Einfluß von Wasserentziehung, Pilocarpin und Histamin auf Änderungen in der Blutkonzentration bei Kaninchen*. Völlige Entziehung von W. u. Nahrung bewirkt bei Kaninchen Zunahme des Hämoglobingehalts bis zu 30%. Wenn 25—30% Bluteindickung erreicht sind, gehen die Tiere oft zugrunde. Aufnahme von W. stellt sehr schnell n. Verhältnisse wieder her. Pilocarpin steigert die Bluteindickung bei Entziehung von W. noch. Aufnahme von W. stellt schnell n. Verhältnisse wieder her. Histamin wirkt im Gegensatz zu Hunden bei Kaninchen nicht auf die Konz. des Blutes. (Journ. Biol. Chem. 54. 607—15. 1922. YALE Univ.) MÜLLER.

W. Hale und G. P. Grabfield, *Die Wirkung bestimmter beruhigender Arzneistoffe auf die sensorische Reizschwelle bei faradischer Reizung am Menschen und der Einfluß des Tabakrauchens auf sie*. Beim Menschen beeinflussen die Barbitursäureverb. die Hautempfindlichkeit, gemessen mit E. G. MARTINS Methode, ein wenig u. nur kurze Zeit. Antipyrin bewirkte dagegen $\frac{1}{2}$ Stde. nach Einnahme 30%, Acet-

phenetidin noch stärkere Abnahme. Wenn die Versuchspersonen rauchten, fehlte aber jede Wrkg. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 21. 77—84. Boston.) MÜ.

C. Heymans, *Das Methylenblau, ein Antagonist der Parasympathicuserreg.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 742; C. 1922. III. 570.) Beim isolierten Kalt- u. Warmblüterherzen wirkt Methylenblau atropinartig, wenn auch schwächer als dies, auf Muscarin, Acetylcholin, Arecolin. Die Wrkg. ist reversibel. (C. r. soc. de biologie 87. 396—98. 1922. Gent.) MÜLLER.

Eduard Boecker, *Über die Resorption des Chinins nach subcutaner und intramuskulärer Injektion.* Nach intramuskulären u. subcutanen Injektionen von wss. Chininlsgg. mittlerer Konz. u. von Chininurethanlsg. nach GIEMSA'S Vorschrift sind Chininausfällungen an der Injektionsstelle, die in gebräuchlichem Sinne als Depots bezeichnet werden könnten, nicht nachgewiesen worden. Wahrscheinlich gelangt der bei weitem größte Anteil des Alkaloids binnen kurzer Zeit in die Blutbahn, u. es bleiben nur therapeutisch belanglose Reste an der Applikationsstelle zurück. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt-Krankh. 100. 102—6. Berlin.) BOBINSKI.

V. E. Henderson, *Über die Empfindlichkeit verschiedener Nervenendigungen gegenüber Atropin.* Die Atropinlähmung erfolgt bei Hunden in folgender absteigenden Reihe: Herz, Speichelsekretion, Speicheldrüsengefäßerweiterung, Darm; die Harnblase bleibt unbeeinflusst. Die Erregbarkeit wird durch Atropin in folgender absteigender Reihenfolge herabgesetzt: Nasen-, Speichel-Sekretion; Herz; Tonus von Pylorusphinkter u. Dünndarm, Blase, Pupille, Speicheldrüsengefäße, Darmperistaltik. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 21. 99—102. Toronto.) MÜLLER.

Henry Francis Holden, *Über die Wirkung eines Hefeextraktes auf den Sauerstoffverbrauch gewaschener Froschmuskeln.* Wird Hefeextrakt mit gewaschenen Froschmuskeln unter Durchlüftung in Kontakt gehalten, so verliert es seine Fähigkeit, die Geschwindigkeit des O₂-Verbrauchs in einem zweiten Muskelpräparat zu steigern. MEYERHOF hatte angenommen, daß ein Co-Enzym die Geschwindigkeit des O₂-Verbrauchs steigere. Nach Vf. aber handelt es sich um eine Anhäufung oxydierbarer Substanzen im Hefeextrakt, durch deren Oxydation das Extrakt die Respiration gewaschener Muskeln nicht mehr anzuregen vermag. (Biochemical Journ. 17. 361—63. Cambridge.) LEWIN.

A. Bickel und T. Watanabe, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung von verschiedenen Arzneimitteln und Mineralwassersalzen auf die Abscheidung der Galle.* Acetylcholin bewirkt subcutan oder intravenös bei Gallenblasen- u. Choledochusfistelhunden Herabsetzung oder völligen Stillstand der Gallenentleerung ohne nachfolgende Steigerung. Atropin unterbricht bei subcutaner Anwendung regelmäßig den Gallenfluß aus Blasen- u. Choledochusfistel. Adrenalin, intravenös injiziert, verhält sich ähnlich. Mezapin, Mischung aus Pfefferminzöl, Podophyllin, Na-Choleinat, Na-Oleinat, Radix pareirae bravae u. rad. taraxaci, ruft, per os gegeben, bei Gallenblasenfistelhunden eine deutliche Vermehrung der Gallenabsonderung hervor. Salzlsgg. (Homburger oder Mondorfer Quellensalz), per os in einer Verdünnung 15 ad 300 W. gegeben, erzeugen deutliche Verminderung der Gallenabscheidung bei Gallenblasenfistelhunden, wobei der %ige Gehalt der Galle an festen Bestandteilen erhöht ist. Dünne Salzlsgg., so auch natürliche Mineralwässer, beeinflussen die Gallenabscheidung in keiner Weise typ. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 844. Berlin, Univ.) FRANK.

J. J. B. Macleod, *Die Quelle des Insulins. Eine Studie über die Wirkung von Extrakten aus Pankreas und den besonderen Inseln von Fischen auf den Blutzucker.* Das Pankreas von den Fischen: Squalus acanthias u. Raja liefert leicht herstellbare u. wirksame Extrakte. Noch stärkere liefern die besonderen Inseln der Knochenfische, Lophius und Myoxocephalus. Die Gewinnung von Insulin aus ihnen ist viel bequemer als aus Pankreas von Säugetieren. Das zymogene Gewebe

des Pankreas der genannten Fische liefert kein Insulin. — Insulin stammt also nicht aus dem acinösen Gewebe, sondern aus den Langerhans'schen Inseln des Pankreas. (Journ. Metabol. Res. 2. 149—72. Toronto.) MÜLLER.

N. A. Mc Cormick, J. J. B. Macleod, E. C. Noble und K. O'Brien, *Der Einfluß des Ernährungszustandes des Tieres auf die durch Insulin erzeugte Hypoglykämie*. Subcutan wirkt Insulin bei Kaninchen etwas zögernder als intravenös auf den Blutzuckerspiegel. Schlecht genährte, glykogenarme Tiere zeigen früher Krämpfe als gut genährte. Diese haben auch Krämpfe, die mehr denen nach Labyrinthverletzung ähneln. — Ganz kleine Insulinmengen senken den Blutzucker nur bei glykogenarmen Kaninchen. In den ersten 30—90 Minuten nach der Injektion sinkt der Zuckergehalt ohne Beziehung zu Dose u. Ernährungszustand gleichförmig ab, dann aber steigt er nur bei Glykogenreichtum wieder schnell an. Es wird also Glykogen mobil gemacht. Man kann daher das Insulin schwer physiol. auswerten. — Krämpfe treten erst ein unter 45 mg-% Blutzucker, oft erst erheblich tiefer. (Journ. of Physiol. 57. 234—52. Toronto.) MÜLLER.

E. I. Spriggs, D. V. Pickering und A. J. Leigh, *Bericht über einen mit Insulin behandelten Fall*. Mittelschwerer Diabetes, täglich 2 Insulininjektionen mit zusammen 12 Einheiten, Steigerung der Toleranz, erhebliche Besserung von Acidose, Hyperglykämie, Glykosurie, Allgemeinbefinden. (Brit. Medical Journal 1923. II. 58—60. Ruthin Castle.) MÜLLER.

G. S. Eadie, *Das Verhalten des Blutzuckers unter der Wirkung von Insulin und anderen Stoffen*. Bei n. Kaninchen u. Hunden ist das Verhältnis von opt. Drehung zu Red. im Blut nicht konstant. Nach Insulin mit Epinephrin ist es teils n., teils höher. A. in saurer Lsg. verändert Glucose nicht. — Die Annahme einer γ -Glucose ist bisher nicht ausreichend begründet. (Brit. Medical Journal 1923. II. 60—61. Toronto.) MÜLLER.

W. Devereux Forrest, W. Smith und L. B. Winter, *Über die Änderung in der Natur des Blutzuckers von Diabetikern durch Insulin*. Insulin, nach Collips' Methode hergestellt, erzeugt bei schweren Diabetikern Abfall des Blutzuckers. Das Verhältnis von opt. Drehung zu Cu-Red. ändert sich außerdem, indem die Drehung relativ stärker abnimmt als die Cu-Red. Das n. Blut enthält α β -Glucose u. γ -Glucose in bestimmtem Gleichgewicht, der Diabetiker fast nur die erste. Nur γ -Glucose wird im Stoffwechsel verbrannt. — Insulin bewirkt beim Diabetiker Bildung von γ -Glucose, so daß er wieder Zucker ausnutzen kann. In vitro bewirkt Insulin mit Leberextrakt auch Änderung der opt. Drehung von Glucose u. Fructose ohne Änderung der Cu-Red. — Beim Diabetiker hält die Insulinwrkg. nur kurze Zeit an. (Journ. of Physiol. 57. 224—33. Cambridge, Durham, Newcastle.) MÜLLER.

M. Kochmann, *Einfluß der Narkotica der Fettreihe auf den Quellungs Zustand der Zellkolloide*. (Ein Beitrag zur Theorie der Narkose.) Die Quellung von Fibrin in $\frac{1}{100}$ -n. HCl wird von verschiedenen Narkotica der Fettreihe in größeren Konz. gehemmt, bei kleinen Konz. etwas vergrößert. — Dieselben Narkotica bewirken nun auch eine Gewichtsabnahme des in ihrer 0,75% NaCl enthaltenden Lsg. aufgehängten Musculus gastrocnemius von Rana temporaria, die nach Einbringen in reine NaCl-Lsg. wieder zurückgeht; nach völliger Aufhebung der Narkose hat das Muskelgewicht den Anfangswert wieder erreicht, mitunter sogar etwas überschritten. Der Eintritt der Narkose wurde durch das Ausbleiben der Rk. auf elektr. Reize ermittelt. Ein Vergleich der beiden Wrkgg. der Narkotica zeigt, daß diejenigen Konz., die eben eine entquellende Wrkg. auf Fibrin hervorrufen, u. diejenigen, die gerade zum Eintritt der Narkose erforderlich sind, nahezu von gleicher Größenordnung sind, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht. Daraus erhellt, daß der Quellungs Zustand des Protoplasmas bei der Narkose eine Rolle spielt. Daß er

indessen nicht der einzige beherrschende Faktor sein kann, geht daraus hervor, daß die Reihenfolge der Narkotica nach steigender Wirksamkeit in beiden Fällen nicht

	Quellungshemmende Grenzkonz. in 6,6 Milli- mol	Narkot. Grenzkonz. in 6,6 Millimol
Chloroform	15,8	4,1
Chloralhydrat	—	6,06
Amylalkohol	38,5	20,0
Diäthyläther	129,3	190
Butylalkohol	250,0	66,6
Propylalkohol	333,3	250
Athylalkohol	500,0	1000
Methylalkohol	1000,0	2000
Athylurethan	2000,0	250

die gleiche ist. Vf. unterscheidet zwischen vorbedingenden u. bedingenden Mechanismen. Zu der 1. Kategorie gehören die Lipoidlöslichkeit der Narkotica einerseits, geringe Wasserlöslichkeit andererseits, Verminderung der Oberflächenspannung oder des Haftdrucks u. die Adsorption der wirksamen Substanzen an die Zellkolloide. Es handelt sich also um die Bedingungen, die den Transport der Narkotica an den Ort ihrer Wrkg. bestimmen. Der bedingende Mechanismus der Narkose ist die reversible Dehydratation oder Verminderung der Quellungsfähigkeit der Zellkolloide, die eine Verminderung der Zellpermeabilität zur Folge hat. (Biochem. Ztschr. 136. 49—65. Halle-Wittenberg, Univ.) OHLE.

V. Nagel, *Argentocystol zur Behandlung der männlichen Gonorrhoe*. *Argentocystol*, ein Ag-Eiweißpräparat mit Orthodioxybenzol (Herst. TOSSE u. Co., Hamburg) ist reizlos, gut verträglich u. tötet Gonokokken in verhältnismäßig kurzer Zeit ab. Eine besondere Tiefenwrkg. hat sich nicht gezeigt. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 852. Halle.) FRANK.

H. Kionka, *Über ein deutsches salinisches Abführmittel*. Bedeutung des aus Homburger Quellen hergestellten *Homburger Salz* bei Darm-, Gallen- u. Leberleiden. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 807—8. Jena, Univ.) FRANK.

Ludwig Zweig, *Die Behandlung der Syphilis mit kolloidalen Quecksilberpräparaten*. Vf. fand, daß *Kalomel-Diasporal* (Herst. Chem. Fabr. Dr. VOLKMAR KLOPFER, Dresden), ein in 1,5 ccm Fl. 15 mg Kalomel neben größeren Mengen Sr- u. Ca-Verbb. enthaltendes, kolloidales Präparat, bei Lues I u. II dem Salvarsan unterlegen ist. Dagegen war die Wrkg. bei Lues III u. besonders bei latenter Lues mit positivem Wassermann äußerst günstig. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 851 bis 852. Dortmund.) FRANK.

S. Nicolau und M. Blumental, *Beitrag zum Studium der Syphilisbehandlung durch Wismutpräparate*. *Untersuchungen über die Behandlung mit Airol (Bismutoxyjodogallie)*. Airol, in Form von 2%ig. Ölinjektionen angewendet, zeigt eine ausgesprochene Wrkg. auf die klin. Erscheinungen der Syphilis. Es ist in den meisten Fällen, selbst nach einer einzigen Kur, imstande, die WaRk. bedeutend zu beeinflussen. Vom serolog. Standpunkte aus scheint das Airol alle anderen Präparate (Hg-Salvarsan) zu übertreffen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 143. 446—60. Bukarest.) BORINSKI.

Hellmut Menschel, *Zur Chemie und Wirkungsweise der grauen Salbe*. Graue Salbe enthält je nach der Salbengrundlage u. ihrem Alter verschieden große Mengen Hg-Seife (0,7—4,7% Hg = 2,3—15,7% des gesamten Hg). Je mehr davon vorhanden, um so schneller die Aufnahme bei Einreibung. Bei Meerschweinchen erzeugte Einreibung der vom Metall getrennten Seifensalbe (in 20 Tagen 10 g mit etwa 0,62 g Hg) tödliche Hg-Vergiftung mit Anhäufung von Hg in der Leber. —

Die Hg-Best.-Methode von HÜSGEN (Biochem. Ztschr. 112. 1; C. 1921. II. 719) ist für Organe u. Fett sehr zu empfehlen. (Biochem. Ztschr. 137. 193—200. 5/5. Göttingen.)

MÜLLER.

K. B. Lehmann und Hans Weil, *Vergleichende Versuche über die Wirkung von Kaffee und Tee*. Die erregende Wrkg. von Kaffee u. Tee ist lediglich von der aufgenommenen Coffeinmenge abhängig, im übrigen aber gleich. (Arch. f. Hyg. 92. 85—88. Würzburg.)

BORINSKI.

W. Düll, *Kieselsäuretherapie, speziell Kieselsäureinjektionen bei Lungentuberkulose*. Subcutane, bezw. intramuskuläre Einspritzungen kolloidaler SiO_2 -Lsg. erwiesen sich bei akt. Lungentuberkulose als ungeeignet. Oral gegeben ist SiO_2 bei gutartiger Lungentuberkulose zu empfehlen. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 820—21. Heilstätte Wasach b. Oberstdorf.)

FRANK.

D. Adlersberg und O. Porges, *Die Behandlung der Tetanie mit Ammoniumphosphat*. Das saure Ammoniumphosphat bewährte sich als sicher wirkendes Mittel gegen Tetanie. (Wien. klin. Wchschr. 36. 517—20. Wien, I. med. Klin.)

FRANK.

W. Kolle und H. Schlossberger, *Chemotherapeutische Versuche bei Tuberkulose*. Verss. an mit Hühnertuberkulose infizierten weißen Mäusen ergaben, daß eine Anzahl der verschiedenartigsten chem. Verb., besonders gewisse Farbstoffe, Jod- u. Schwermetallverb. sowie deren Kombinationen, eine nachweisbare lebensverlängernde Wrkg. bei der experimentellen Tuberkulose der weißen Mäuse auszuüben imstande sind. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 100. 107—12. Frankfurt a. M.)

BORINSKI.

L. Schwarz und J. Pagels, *Versuche zur Frühdiagnose der gewerblichen Manganvergiftung*. Die Aufnahme von MnO_2 bewirkte bei Versuchskatzen anfänglich eine Zunahme des Hämoglobingehaltes u. der Erythrocytenzahl. Das Auftreten von Lähmungen zeigte die Beeinflussung des Zentralnervensystems. Es wird empfohlen, an Arbeitern von Braunsteinmühlen u. anderen Manganwerken anlässlich der ärztlichen Überwachung fortlaufende Hämoglobinunterss. u. Blutkörperchenzählungen vorzunehmen u., falls Leute mit abnorm hohen oder abnorm niedrigen Befunden festgestellt werden, diese besonders sorgfältig auf klin. Symptome des Manganismus zu beobachten, bezw. aus dem Betrieb zu nehmen. Reines MnO_2 (Pyrolusit Merck) wirkte giftiger als Thüringer Braunstein. Die Disposition zur Vergiftung mit Braunstein wie mit Pyrolusit war bei den Versuchstieren verschieden. (Arch. f. Hyg. 92. 77—84. Hamburg.)

BORINSKI.

B. Felden, *Zur Kasuistik der Schlafmittelvergiftungen*. Während BOFINGER (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1518; C. 1923. I. 371) über tödliche Vergiftung nach 4,5 g Veronal berichtet, sah Vf. einmal nach 5 g Veronal, ein zweites Mal nach 10 g Adalin vollständige Wiedergenesung. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 822. Berlin-Steglitz.)

FRANK.

Rudolph Albert Peters und Ernest Walker, *Über die Geschwindigkeit der Säurebildung aus $\beta\beta$ -Dichlordiäthylsulfid und seiner Analogen in Beziehung zur Säuretheorie der Blasenbildung auf der Haut*. Die Säureabspaltung unter Wrkg. von W. galt als Maßstab für die angenommene Säureabspaltung in der Zelle. In 5% A.-Lsg. u. unter Zusatz von NaCl erfolgte eine Säureabspaltung, die mit zunehmender NaCl u. A.-Konz. u. konstanter Temp. abnahm. Die Ggw. von NaCl verlangsamte nicht die Säureabspaltung aus Dichlorodimethylsulfid. Eine 1%ige NaNO_2 -Lsg. beeinflusst nicht die Säureabspaltung, jedoch wirken Na_2SO_4 u. MgSO_4 in den letzten Stadien der Rk. hemmend. Zwischen 15 u. 33° beträgt der Temperaturkoeffizient 3,3 pro 10° Temp.-Anstieg. Es scheint sich hier nicht um eine monomolekulare Rk. zu handeln, da die Geschwindigkeitskonstante bei der Hydrolyse von 30—80% einen geringen Anstieg zeigt. Vf. konnten keinen Parallelismus zwischen der Säureabspaltung u. der blasenbildenden Wrkg. der hier untersuchten Stoffe nachweisen. (Biochemical Journ. 17. 260—76. Cambridge.)

LEWIN.

N. P. Krawkow, *Über die Grenzen der Empfindlichkeit des lebenden Protoplasmas*. (Vgl. SCHKAWEA, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 28. 305; C. 1922. III. 896.) Bei Giften mit Gefäßwrkgg. zeigt sich, daß sie bei stärkerer Verd. einen Neutralpunkt erreichen, an dem sie wirkungslos sind, bei noch größerer Verd. aber (bis auf 10^{-32}) von neuem akt. werden. Die Wrkg. solcher Minimaldosen ist nach vorhergehender starker Einw., z. B. von *Adrenalin* oder *Histamin*, sehr viel deutlicher, ebenso wenn die Lsgg. vorher im Brutschrank bis auf 40° erwärmt u. dann wieder abgekühlt werden. Alle in pharmakolog. Dosen Gefäßverengung hervorrufenden Gifte, wie *Adrenalin*, *Histamin*, *Nicotin*, *Cocain*, *Strychnin* usw. erweitern diese in minimalen Konz., gewöhnlich Erweiterung erzeugende, wie *Chlf.*, *Ä.*, *Hedonal* usw., verengern sie. Zwischen dem Grade der Verdünnung u. der Intensität der Wrkg. zeigt sich bei diesen Minimaldosen häufig ein Mißverhältnis derart, daß mit zunehmender Verdünnung die Wrkg. wächst. Hierin liegt der wesentlichste Unterschied zwischen der Wrkg. minimaler Giftdosen u. der charakterist. Wrkg. pharmakolog. Gaben. Die Wrkg. der Gifte verliert in den enormen Verdünnungen ihren spezif. Charakter: alle Gifte beginnen eine gleiche Wrkg. auszulösen, ganz unabhängig von ihrer pharmakolog. u. chem. Natur. Untersucht wurden Alkaloide, Narkotica der Fettreihe, Schwermetallsalze, kolloidale Metallsgg., u. zwar namentlich $CuSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, Fe_2Cl_6 , $AgNO_3$, $HgCl_2$, $PtCl_4$, $UO_2(SO_4)$, kolloidale Hg-Lsg., „Infuse“ mit Ringer-Lockescher Lsg. aus *Cu*, *Ag*, *Ni*, *Al*, *Au*, *Pt*, *Rh*, weiter *Radiumemanation*. Sie wirken teils erweiternd, teils verengernd. Aus allen Unterss. geht hervor, daß das lebende Protoplasma ein erstaunlich empfindliches Reagens auf solche minimalen Dosen u. Verdd. ist, die einstweilen weder einer chem. noch physikal.-chem. Analyse zugänglich sind, zumal da über den Zustand der Stoffe in derartigen enormen Verdd. bestimmte feststehende Vorstellungen noch fehlen. Diese Wrkgg. sind jedenfalls nicht materieller Natur, vielleicht liegt ihnen „elektr. Energie“ zugrunde. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 34. 279—306. Petersburg, Mil.-med. Akad., Pharmakol. Lab.) WOLFF.

Fleissig, *Vergiftung durch Schwefelbaryum mit tödlichem Ausgang in Basel*. Kurzer Bericht über einen Fall, in welchem in einer Drogerie zum Einlauf statt $BaSO_4$ das giftige BaS abgegeben u. verwendet wurde. Die Vergiftung verlief tödlich. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 61. 353—54.) DIETZE.

6. Agrikulturchemie.

Tacke und Arnd, *Physikalische und chemische Studien an schweren Tonböden*. Bei der Unters. des Einflusses der Düngung von Parzellen eines schweren, 32,43% Ton enthaltenden humosen Marschbodens mit Superphosphat, Thomasmehl, Kainit, 40%ig. K-Salz u. $(NH_4)_2SO_4$ bei gleichzeitiger Kalkung oder Unterlassung derselben führte nur die Best. der Hygroskopizität nach MITSCHERLICH zu dem eindeutigen Ergebnis, daß durch Behandlung schwerer Tonböden mit CaO , infolge der ausflockenden Wrkg. des Ca -Ions auf die Kolloide, die Hygroskopizität des Bodens verringert wird. Die von GANS aufgestellte Theorie, nach der das Düngerbedürfnis eines Bodens besonders für P_2O_5 u. K wesentlich von dem Verhältnis der SiO_2 zu dem in HCl l. Al_2O_3 u. der Summe der Basen (CaO , MgO , K_2O , Na_2O) abhängen soll, wurde durch die Ergebnisse der Düngungsverss. u. die analyt. Unters. der entsprechenden Bodenproben nicht bestätigt. (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde 13. 6—26. Bremen.) BERJU.

F. Münter, *Über den Einfluß alkalischer Bodenreaktion auf die Pflanzenproduktion*. Bei Vegetationsverss. von LIECHTI u. TRUNINGER wurden nach Düngung mit staubförmigem $CaCO_3$ Ertragsdepressionen beobachtet, die bei Anwendung der gleichen Mengen von grobkörnigem $CaCO_3$ nicht eintraten. Die Nachprüfung dieser Unterss. ergab, daß diese Erscheinung auf die B. von Alkalicarbonaten zurück-

geführt werden kann, die ihrerseits schädlich wirken können. Ziemlich viel Alkali vertragen Zuckerrüben u. Gerste. Alkaliempfindlich waren Möhren, Kartoffeln u. Rotklee, sehr empfindlich Lein u. Lupinen. Mit Ausnahme der letzteren ertrugen die geprüften Pflanzen auf schweren Böden größere Mengen Alkali als auf leichterem. Ein Lehmboden soll auf 1 kg Trockenboden bei Lein u. gelben Lupinen nicht über 0,25 g, der Sandboden nicht über 0,20 g im W. l. Alkali, berechnet als Na_2CO_3 , haben. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. [Abt. B.] 289—98. Halle. Landw. Vers.-Stat.)

BEERJ.

A. Gehring und F. Sander, Über die Verbreitung und Bedeutung der Bodenacidität. Die Nachprüfung der von HISSINCK (Chem. Weekblad 19. 281. C. 1922. IV. 703) ausgearbeiteten Methode der Best. der Bodenacidität ergab mit ganz seltenen Ausnahmen eine gute Übereinstimmung der Farbenrk. mit der durch physikal. Messung der KCl-Auszüge erhaltenen [H]. Ein Vergleich der Erträge einer Anzahl Böden mit den Ergebnissen der Aciditätsbestat. zeigte, daß Kartoffeln noch bei $p_{\text{H}} = 4,1$ befriedigende Erträge erbrachten, dagegen reagierte Roggen deutlich auf $p_{\text{H}} = 4,21$, Hafer auf $p_{\text{H}} = 4,63$. Sommerweizen auf Böden mit $p_{\text{H}} = 5,08$ erbrachte schon befriedigende Erträge. Die Pflanzen reagieren also ganz verschieden auf die Säuregrade des Bodens, so daß es schwierig ist, eine der Wirklichkeit entsprechende Auslegung der Analysenresultate zu geben. Unterss. über den Einfluß der Konz. verschiedener Säuren auf die Keimung der Pflanzen in Sand oder Boden zeigte, daß die einzelnen Säuren bei gleicher Konz. in ungleicher Weise die Keimfähigkeit der Samen beeinflussen, so wirkte z. B. bei einem Vers. mit Weizen in einer Konz. = 0,01-n. H_2SO_4 am wenigsten ungünstig, dann folgten zunehmend HCl u. merkwürdigerweise $\text{CH}_3\text{-COOH}$. Bei einem Rübenvers. wirkten 0,05-n. H_2SO_4 u. $\text{CH}_3\text{-COOH}$ sogar etwas fördernd. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. [Abt. B.] 299—314. Braunschweig, Landw. Vers.-Stat.)

BEERJ.

B. Aarnio, Über Salzböden (Alaunböden) des humiden Klimas in Finnland. Mitteilungen über die Zus. der in den Küstengebieten Süd- u. Westfinnlands auf Litorinatton weit verbreiteten Salzböden. Die obersten Schichten enthalten im Ton 0,22, im Sande 0,20 u. im Torf 2,40% l., hauptsächlich aus den Sulfaten von Al, Ca u. Na bestehenden Salze, die mit dem steigenden Grundwasser an die Bodenoberfläche gelangen. (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde 12. 180—85. 1922. Helsingfors.)

BEERJ.

F. H. Hesselink van Suchtelen, Energetik und die Mikrobiologie des Bodens. Es werden calorimetr. die Energiemengen bestimmt, welche den Mikroorganismen des Bodens durch Zufuhr der gebräuchlichen organ. Düngemittel u. durch Gründüngung zur Verfügung gestellt werden, u. auf thermoelekt. Wege mit Hilfe von Kupfer-Konstantan-Elementen u. eines empfindlichen Galvanometers die Wärmetönungen gemessen, die durch die biolog. Umsetzungen der organ. Substanz im Boden verursacht werden. Durch Abkühlungsverss. wurde das Verhältnis zwischen der Temperaturerhöhung in Celsiusgraden der Calorien ermittelt. Die kleinste Temperaturdifferenz, welche nach dieser, von dem Vf. eingehend beschriebenen Methode festgestellt werden konnte, betrug $2,475 \times 10^{-6}$. Nach den Ergebnissen dieser Unters. liefern die organ. Dünger pro g Trockensubstanz 4,6—5,0 Cal. u. der in dem Boden enthaltene Humus 4,7—5,4 Cal. pro g. Diese Verbrennungswerte sind in bezug auf die Bodenorganismen in ihrer Gesamtheit als verfügbare Energien zu betrachten u. sind, da noch andere Energiequellen diesen zur Verfügung stehen, als Minimalwerte anzunehmen. Auf Grund seiner Berechnungen schätzt Vf., daß durch eine starke Grün- u. Stalldüngung dem Boden ungefähr 33 000 000 Cal. pro ha zugeführt werden u. die potentielle Energie des Bodens, unter der Annahme, daß er 3% organ. Stoffe enthält, in der 30 cm tiefen Oberkrume 500 000 000 Cal.

beträgt, eine Menge, welche dem Heizwert von etwa 60 Tonnen Anthrazit gleichkommt. (Zentrabl. f. Bakter. u. Parasitenk. 58. II. Abt. 413—30.) BERJU.

Maxim Holbig, *Die Wasserverdunstung des gewachsenen Bodens*. Vf. stellte in Gemeinschaft mit Rößler Verss. am natürlich gewachsenen Boden (Garten, Feld u. Wald) an, die ergaben, daß sich die Verdunstung natürlich gelagerter gegen umgelagerte Böden etwa wie 100:155, in einem Falle sogar wie 100:224 verhielt. Die bisher angenommene Proportionalität zwischen Sättigungsdefizit u. Verdunstung bei der Ausstrahlung besteht nur mit Einschränkung, da diese Beziehung durch den Lockerungsgrad der Bodenoberfläche, die Stärke ihrer Austrocknung, die Bedeckung durch Laub u. den Pflanzenbestand sehr beeinflußt wird. (Umschau 27. 102—4. 17/2.)

BERJU.

Anton Pohlmann, *Ein Beitrag zur Wasserverdunstung des Bodens*. Die Wasserverdunstung der Oberflächen sehr niedriger Bodenschichten, deren Wassergehalt durch capillare Zufuhr von W. konstant erhalten wird, hängt von der Bodenart u. von der Gestaltung der Bodenoberfläche ab. Bei allen Bodenarten mit ebener Bodenoberfläche wurde pro qcm weniger W. verdunstet als bei den gleichen Böden, deren Oberfläche vergrößert worden war. Je feiner die Bodenart ist, desto weniger W. wird in der Zeiteinheit verdunstet. Die Geschwindigkeit der Wasserverdunstung bei höheren Bodenschichten (0,5—10 cm) nimmt nicht gleichmäßig mit der verdunsteten Wassermenge ab, wenn letztere nicht mehr dem Boden zugeführt wird, sondern entsprechend einer logarithm. Funktion nach der Gleichung $\log(A - y) = \log A - cx$. (A = Höchstwert der Verdunstung, x u. y die für den Wassergehalt des Bodens bezw. für die Höhe der Verdunstung gefundenen Werte, c = konst.) (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde 12. 36—53. 1922. Königsberg, Univ.)

BERJU.

E. Krüger, *Verdunstung von unbesandetem und besandetem Moor*. In Fortsetzung seiner Unterss. zeigt Vf. (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde 10. 1; C. 1921. I. 593), daß bei Verwendung grobkörniger Decksande die Verdunstung des W. im Moorboden bedeutend geringer ist als nach Bedeckung desselben mit feinkörnigem Sande. Nach Ablauf von 10 Monaten hatte die Säule des unbedeckten Moorbodens um etwa 3,1 cm abgenommen, der mit feinem Sande bedeckte Moorboden um 1,0 cm u. der mit Grobsand bedeckte Boden nur um 0,3 cm. Diese Erscheinung wird dadurch erklärt, daß der unbedeckte Moorboden am besten durchlüftet u. vererdet war. (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde 12. 4—10. 1922. Berlin.)

BERJU.

W. P. Kelley und S. M. Brown, *Die Löslichkeit der Anionen in alkalischen Böden*. Unterss. über die Löslichkeit von Na-Salzen in natürlichen alkal. Böden, die Wrkg. der Zeit auf die Extraktion von Salzen u. das Mengenverhältnis W. : Boden. Die $[OH^-]$ war bei Extrakten von 2 Böden am niedrigsten, wenn das Verhältnis von Boden : W. = 1 : 2 war. Sie nimmt mit der Verdünnung zu u. erreicht ein Maximum bei Verdünnungen, die bei den einzelnen Bodenarten verschieden sind. Durch Extraktion mit wechselnden Mengen W. werden Legg. von wesentlich verschiedener chem. Natur von jedem Boden erhalten. Die ersten Extrakte bestehen hauptsächlich aus Chloriden, Sulfaten u. Nitraten u. die folgenden enthalten steigende Prozentsätze von Carbonaten u. Bicarbonaten. (Soil. Sci. 12. 261. 1921; BIED. Zentrablatt f. Agrik.-Ch. 52. 49—50. Ref. PABST.)

BERJU.

G. S. Fraps, *Beziehungen zwischen Bodenstickstoff, Nitrifikation und Ammonifikation bei Topfversuchen*. Bei Böden mit dem geringsten Gehalt an Gesamt-N betrug das durchschnittliche Gewicht der 2. Ernte nur 13,5%, der 1. Ernte, u. das der 4. Ernte nur 11,4%, der 1. Ernte, während bei den N-reichsten Böden die 2. Ernte 68,7, die 4. 36%, der 1. Ernte betrug. Nicht saure Böden gaben mehr N an die Ernten ab als saure Böden. Von einigen Ausnahmen abgesehen schwankten die durch die Ernten weggenommenen N-Mengen zwischen 58,1 bis 76,1%, des

Salpeter-N. Von 233 Böden, von denen die Hälfte abgeerntet worden war, bildeten 25 Böden während der ersten Nitrifikationsperiode von 4 Wochen mehr als 0,1, 8 über 2 u. nur 3 über 5 millionstel an Ammoniak-N. (Texas Sta. Bul. 283. 5. 1921; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 60—62. Ref. PABST.) BERJU.

P. H. Carpenter und A. K. Bose, *Ammoniak-, Nitrat- und Kohlendioxydbildung im Verhältnis zum besten mechanischen Bodenzustand*. Bei dem für diese Unters. verwendeten Boden, einem nährstoffarmen, sauren, sedimentären Sande, wurde sowohl bei hoher wie bei niedriger Bodenfeuchtigkeit B. von NH_3 im beträchtlichen Maße bewirkt. Wenn sich der Feuchtigkeitsgehalt des Bodens dem optimalen mechan. Wassergehalte, etwa 14%, näherte, wurde das gebildete NH_3 schnell in Nitrate umgewandelt, so daß nur geringe Mengen NH_3 auffindbar waren. Bei sehr nassen Proben wurde die Nitrifikation verhindert, oder die Denitrifikation schritt so schnell vorwärts wie die Nitratbildung. Bei den CO_2 -Studien wurde gefunden, daß der optimale Wassergehalt für die B. von CO_2 ungefähr bei 14% W. liegt, sich also mit dem für die Nitratanhäufung günstigsten Wassergehalt deckt. Es besteht also eine Beziehung zwischen diesen Faktoren u. dem gleichen optimalen Wassergehalt. Bei ähnlichen Arbeiten mit einer anderen Bodenart wurde gefunden, daß der optimale Wassergehalt für schnelle NH_3 -B., Nitratanhäufung u. B. von CO_2 ungefähr 20% betrug, welcher prakt. mit dem des Optimums der besten mechan. Beschaffenheit übereinstimmte. (Indian Tea Assoc. Sci. Dept. Quart. Journ. 1921. 103; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 56—57. Ref. PABST.) BERJU.

Kurt Lantzsich, *Über Schwefelumsatz im Boden*. Um festzustellen, ob die Entstehung der Bleicherden u. das wechselnde Auftreten der P_2O_5 in Bodenpreßsäften durch freie H_2SO_4 bewirkt wird, welche im Boden nur aus H_2S u. FeS entstehen kann, wurden mit einem humosen Gartenboden, dem CaSO_4 oder Na_2SO_4 zugesetzt worden war, u. einem Gipsboden aerobe Kulturen angesetzt u. durch gewichtsanalyt. Unters. der Filtrate das Verhältnis $\text{CaO} : \text{SO}_3$ bestimmt u. jodometr. die Sulfidgehalte ermittelt. In gleicher Weise wurden sterilisierte mit denselben Zusätzen versehene Bodenaufschwemmungen untersucht. Der entgegengesetzt biolog. Prozeß, die Oxydation, wurde in aeroben u. in keimfreien Aufschwemmungen dieser Böden verfolgt. In der 1. Versuchsreihe konnte eine Sulfatred. nicht nachgewiesen werden. In den mit 0,15—0,07% K_2S versetzten aeroben u. keimfreien Aufschwemmungen derselben Böden hydrolysierte das K_2S fast vollständig unter B. von KOH u. H_2S , der sehr schnell in elementaren S zerfiel. Bei einer Konz. von 0,05—0,1% K_2S wurde dagegen B. von Sulfat einwandfrei aber nur als Folge von gleichzeitig verlaufender Denitrifikation von Nitrit u. Nitrat festgestellt. Zusammenfassend folgert Vf., daß fast niemals B. von H_2SO_4 im Boden direkt aus S oder indirekt über B. von Sulfiden stattfindet. Dagegen ist der N, der in reichlicheren Mengen im Boden auftritt als der S in Nitrifikationsprozessen, wohl zur B. freier Säuren fähig, die lösend auf Phosphate u. Kalk wirken können. (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde 12. 22—35. 1922. München, Biolog. Vers.-Anst.) BERJU.

J. G. Lipman, S. A. Waksman und J. S. Joffe, *Die Oxydation von Schwefel durch Mikroorganismen des Bodens*. Nach Unters. der Vf. vermögen Reinkulturen des *Thiobacillus thiooxydans* in Ggw. von S 86—94% des unl. Phosphates von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ unter geeigneten Versuchsbedingungen innerhalb von etwa 15 Tagen in in W. l. Phosphat umzuwandeln. Die weitere Oxydation des S-Überschusses führt zu einer Anhäufung von H_2SO_4 in dem Medium, dessen pH -Wert hierbei stufenweise abnimmt. Nach 120 Tagen war die Kultur einer 0,68 n.-Säure äquivalent. Für das Wachstum des Organismus ist pH 2,8—2 am günstigsten. Eine Rk. entsprechend dem pH 5,6 war für die Entw. des Organismus ungünstig. Das Wachstum ist besonders durch die Ggw. eines Überschusses von unl. alkal. Ca-Salzen behindert. Der stäbchenförmige, häufig paarweise auftretende B. ist auto-

troph. Er nimmt seinen C aus der CO_2 der Luft u. seine Energie aus der Oxydation von S u. Thiosulfat. Die Ggw. von organ. Material behindert sein Wachstum nicht. Er kann Ammoniumsalze u. Nitrate als N-Quellen benutzen. (Soil Sci. 12. 475. 1921; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 54—56. Ref. PABST.) BERJU.

J. König und H. Karst, Einfluß des Bodens und der Düngung auf die Zusammensetzung der Pflanzen. Ein Beitrag zur Geschichte der Lecksucht. Nach krit. Besprechung der bisher vorliegenden wichtigsten Veröffentlichungen über Entstehung, Wesen u. Verhütung der Lecksucht der Rinder berichten Vf. über ihre vergleichenden Unterss. von Böden (Zus. u. Rk.) u. die Zus. u. Rk. der Aschen von Futtermitteln, die auf seuchefreien u. mit obiger Seuche belasteten Gütern verfüttert werden. Die Unters. der Futtermittel (Roggen u. Hafer nebst Stroh, Kartoffeln u. Rüben) ließ keine eindeutigen Unterschiede der Zus. feststellen, dagegen war bei den verdächtigen Heusorten der Rohfasergehalt durchweg höher, der Gehalt an SiO_2 , Na, Phosphatiden u. an Protein, letzteres mit einer Ausnahme, sowie das SO_4 -Ca-Verhältnis durchweg niedriger als bei den Heusorten, nach deren Verfütterung keine Lecksucht beobachtet wurde. Beim Auftreten von Lecksucht nach Verfütterung gewisser Heusorten kann nicht der Mangel oder Überschuß an diesem oder jenem Nährstoff die alleinige Ursache der Erkrankung bilden, sondern zweifellos wirken mehrere fehlerhafte Eigenschaften zusammen. Die Verf. der Unters. zur Best. der Alkalität der Aschen von E. VOGT (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 42. 145; C. 1922. II. 97 u. von J. TILLMANS u. A. BOHRMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 41. 1; C. 1921. II. 968) liefern gleiche Ergebnisse, doch ist letzteres Verf. schneller u. leichter ausführbar. (Landw. Vers.-Stat. 100. 269—314. Münster, Landw. Vers.-Stat.) BERJU.

Cyril G. Hopkins und A. L. Whiting, Bodenbakterien und Phosphate. Nitritbakterien (Nitrosomaas) haben die Fähigkeit, P u. Ca aus unl. Rohphosphat in l. Form überzuführen. Auf 1 kg oxydiertem N entstehen etwa 1 kg P u. 2 kg Ca. Ammoniak erzeugende Bakterien u. Nitrobakter haben diese Fähigkeit nicht. Andere Säure produzierenden Bakterien wie Kohlensäure-, Essigsäure- usw. Erzeuger machen mehr oder weniger große Mengen von Ca u. P l. (Univ. of Illinois. Agric. Exper. Stat. Bull. 190; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2 [Abt. A] 87—88. Ref. KAIM.) BERJU.

Br. Schönbrunn, Über den Einfluß der Jahreszeit auf den Verlauf der Salpeterbildung im Boden. Erwiderung auf die Ausführungen von F. Löhnis. Widerlegung der von LÖHNIS (vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 58. 207; C. 1923. I. 1606) gemachten Einwände gegen die Versuchsanordnung u. Folgerungen des Vf. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 58. 435—37. Ohlau-Baumgarten, Prov. Schlesien.) BERJU.

F. Löhnis, Replik auf obige Entgegnungen. (Vgl. vorst. Ref.) (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 58. 437—38.) BERJU.

F. Merckenschlager, Die Sichtbarmachung physiologischer Pflanzeigenschaften im frühesten Keimstadium. In einer vorhergehenden (Landw. Ztg. 70. 271; C. 1921. III. 1103) Unters. wurde von dem Vf. gezeigt, daß eine der Hauptursachen der Ca-Empfindlichkeit der Lupine die Armut der Lupinensamen an leicht beweglichen Kohlenhydraten ist. Durch Keimverss. mit Lupinensamen in 1%ig. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ die 1% Glucose enthielt, wird die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt. Ähnliche Wrkgg. wurden durch Zusatz von Zucker ausgel. Bei diesen u. ähnlichen Verss. kann man die Wrkg. der verschiedenen Stoffe früher sichtbar machen, wenn die Samenschalen vorher angestochen werden, weil hierdurch das Quellen der Samen beschleunigt wird. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 58. 461—64. Weihenstephan.) BERJU.

Arwid Thomson, *Der Wert der Ammonsalze für die Ernährung der höheren Kulturpflanzen*. Kulturverss. an Hafer u. Gerste in sterilen Nährlsgg. zum Studium der N-Wrkg. von $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$ u. $NaNO_3$ bei Ggw. u. Abwesenheit von $CaCO_3$ zeigten, daß die schädliche Wrkg. konz. Lsgg. von $(NH_4)_2SO_4$, welche sich besonders durch Hemmung der Entw. des Wurzelsystems der Pflanzen geltend macht, zum Teil durch $CaCO_3$ aufgehoben wird. Dagegen wirkte Zusatz von $CaCO_3$ zu den $NaNO_3$ enthaltenden Nährlsgg., infolge der hierdurch vermehrten alkal. Rk. des Nährmediums, durchweg ertragvermindernd. Allgemein zeigten die Ergebnisse dieser Unterss., daß $(NH_4)_2SO_4$ für Getreide u. wahrscheinlich auch für andere Kulturpflanzen eine schlechtere N-Quelle ist als $NaNO_3$, daß aber $(NH_4)_2HPO_4$ ein besseres Wachstum besonders bei Gerste bewirkt als $(NH_4)_2SO_4$. (Acta et Commentationes Univ. Dorpatensis 1922. A. III. 2. 39 S. 1922. Dorpat. Sep. v. Vf.)

BERJU.

Heinz Janert, *Ein Beitrag zur Beurteilung der klimatischen Wachstumsfaktoren: Kohlensäure, Sauerstoff und Luftdruck*. In Verb. mit einer eingehenden krit. Besprechung der wichtigsten Veröffentlichungen berichtet Vf. über die Ergebnisse seiner Unterss. Auf Grund seiner Beobachtungen folgert Vf., daß die abnormen Wachstumserscheinungen, mit denen die Haferpflanzen auf den verminderten äußeren Luftdruck reagieren, lediglich durch Mangel an O_2 u. CO_2 hervorgerufen werden. In reinem O_2 abzüglich 5% CO_2 waren um die Mitte des Vers. die Haferpflanzen abgestorben, u. schon bei 33% O_2 war ein wesentlicher Rückgang des Ertrages zu verzeichnen, weil hier die Intensität der Atmungsprozesse das Optimum überschritten hatte. Das Optimum des CO_2 -Druckes dürfte, wenn CO_2 im Überschuß zur Verfügung steht, ungefähr bei 15% O_2 erreicht sein. Bei einem Gehalt von 0,4–15% O_2 war die Übereinstimmung zwischen den nach dem Gesetz der Wachstumsfaktoren berechneten Erträgen u. den wirklich gefundenen sehr befriedigend. Der Wirkungsfaktor der CO_2 wird hauptsächlich durch die Lichtintensität beeinflußt, der allein die Ertragssteigerung nach Erhöhung des Partialdruckes der CO_2 in den abgeschlossenen Gefäßen zuzuschreiben ist. Nach den Unterss. u. Berechnungen von LAMBERT u. MITSCHERLICH (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 1. A. 291; C. 1923. I. 478) stand bei diesen Vers. im Durchschnitt den Haferpflanzen nur $\frac{1}{3}$ der n. Lichtstärke zur Verfügung. Es ist daher vorläufig noch unmöglich, aus Verss. in abgeschlossenen Gewächshäusern maßgebende Schlußfolgerungen für die landwirtschaftliche Praxis zu ziehen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. [Abt. A] 177–210. Königsberg, Univ.)

BERJU.

Eilh. Alfred Mitscherlich, *Die Kohlensäure als Wachstumsfaktor der Pflanzen*. Die Ergebnisse vorstehender Unterss. u. derjenigen von DENSCH (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 1. [Abt. A] 32; C. 1922. I. 1254) werden von dem Vf. in der folgenden Gleichung zusammengefaßt: $\log(1,6-i) = 0,1887 - 0,0092x$; x = Wirkungsfaktor des %-Gehaltes an CO_2 der Luft u. i = der Lichtintensität. Setzt man in dieser Gleichung $i = 1$ (n. Lichtintensität in Königsberg im Freien), für den Höchst-ertrag = 100 u. für $x = 44,6$ (vgl. LAMBERG u. MITSCHERLICH, Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 1. [Abt. A] 291; C. 1923. I. 478), so erhält man für den n. CO_2 -Gehalt der Luft für $y = 95,4$. Es wird daher in unserem Klima bei n. CO_2 -Gehalt der Luft 95,4% des durch weitere CO_2 -Zufuhr erzielbaren Höchst-ertrages bereits erreicht. In dem außerordentlich hell gebauten Gewächshaus des Vf. wird $\bar{y} = 66,9\%$. Im Anschluß hieran werden die Freilandverss. BORNEMANNS kritisch besprochen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. [Abt. A] 211 bis 214.)

BERJU.

M. Kützing, *Gaswasserdüngung*. Bericht über von REMY, BRINKMANN u. WEISKE ausgeführte Düngungsverss. auf Wiesen u. zu Runkelrüben. Trotz der anfänglich beobachteten Schädigungen konnte bei den Wiesendüngungsverss. ein

nicht unbeträchtlicher Mehrertrag festgestellt werden. Die Wrkg. des N. im Gaswasser entsprach bei einem Düngungsvers. zu Rüben ungefähr der des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. bei einem anderen Verss. etwa $\frac{2}{3}$ dieser Wrkg. Die meist vorübergehenden Schädigungen durch Gaswasserdüngung sind gering, wenn zur Zeit der Düngung niederschlagreiches trübes Wetter herrscht. Zur Einschränkung der N-Verluste ist sofortiges Unterbringen des Gaswassers bei feuchtkühlem Wetter zu empfehlen. (Wasser u. Gas 13. 796—98. Spandau.)

BERJU.

L. Hiltner, *Die Stickstoffdüngung der Leguminosen*. Weder die Anschauung, daß es überhaupt unnötig ist, die Leguminosen mit N zu düngen, sondern um Höchstserträge zu erzielen nur ausreichende Düngung mit P_2O_5 u. K u. in einigen Fällen mit Kalk erforderlich ist, oder daß während der Jugendtw. der Leguminosen eine schwache N-Düngung ausnahmslos vorteilhaft ist, dürfen verallgemeinert werden. Je stärker die Virulenz der Knöllchenbakterien ist, u. je günstiger die Verhältnisse für eine N-Ansammlung derselben sind, desto weniger wird allgemein eine Wrkg. durch N-Düngung zu erreichen sein. B. von Randpflanzen bei Teilstücken, die mit Leguminosen angebaut werden, ist allgemein ein Zeichen, daß hier die N-Sammlung mangelhaft ist u. daher in den meisten Fällen eine N-Düngung empfohlen werden kann. Die von AEREBØE vorgeschlagene starke Düngung der Leguminosen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, um ihr gutes Vermögen, die P_2O_5 des Bodens auszunutzen, noch mehr zur Geltung zu bringen, ist nicht zu empfehlen, da hierdurch mindestens in kalkarmen Böden das N-Sammelvermögen der Pflanzen erheblich beeinträchtigt werden kann. „Jede N-Düngung der Leguminosen muß das Ziel haben, die Knöllchenwrkg. nicht zu ersetzen, sondern zu ergänzen.“ (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. [Abt. B.] 253—59. München.)

BERJU.

H. Wießmann, *Über den Einfluß des Kaliums auf die Entwicklung der Pflanzen und ihren morphologischen und anatomischen Bau bei besonderer Berücksichtigung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen*. Krit. Besprechung der Literatur u. eigene Unterss. an Haferpflanzen über den Einfluß des K auf Entw. u. Bau der Pflanze. Während bei Mangel an P_2O_5 u. N die Haferpflanzen sich zu dürrtigen aber ganz entwickelten Individuen ausbildeten, starb bei Mangel an K der Hafer nach anfänglicher üppiger Entw. vorzeitig ab, ohne Rispen u. Körner zu bilden. Die zunächst bei K-Mangel verhältnismäßig gut entwickelten Blatt- u. Sproßorgane werden durch K-Zufuhr in ihrer Ausbildung weniger gefördert als die ziemlich später sich bildenden Reservestoff speichernden Organe. K fördert die Blüten- u. Fruchtbildung, aber nicht im gleichen Maße wie etwa die P_2O_5 . Infolge K-Düngung nimmt das Einzelkorn u. der Einzelsamen an Größe u. Gewicht zu, dagegen wird die Anzahl der Samenkörner hierdurch weniger beeinflußt. Auch bei der Kartoffelknolle u. Rübe übt K auf Gewicht u. Größe einen fördernden Einfluß aus. Überschußdüngung bewirkt keine wesentliche Steigerung mehr. Durch K wird im allgemeinen der Stengel- (Stroh-) u. Blattertrag gesteigert, falls die Pflanzen vorher unter Kalihunger gelitten haben. Auf die Blattzahl scheint K nur einen geringen Einfluß zu haben. K scheint in den meisten Fällen einen günstigen Einfluß auf die mechan. Beschaffenheit des Halmes auszuüben u. dadurch der Lagerung der Halmfrüchte entgegenzuwirken. In ertragsteigernden Mengen gegeben, wirkte nach dem Unterss. des Vfs. K fördernd auf die Halmstärke, besonders auf die Dicke der Halmwand. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. [Abt. A.] 1—79. Berlin, Landw. Hochschule.)

BERJU. ;

A. Jacob, *Die Kalidüngung der Kartoffeln*. Mitteilung über ein bemerkenswertes Ergebnis bei 3jährigen Kartoffeldüngungsverss. zum Studium der Mg-Wrkg. Während infolge der günstigen Witterungsverhältnisse des Jahres 1920 eine vorzügliche Kartoffelernte erbracht wurde mit Höchstserträgen nach Düngung mit K u. Mg in verschiedenen Formen, wurde im folgenden Jahre infolge der trockenen

Witterung nur ein reichliches Drittel der vorjährigen Ernte erzielt. Da W. derjenige Pflanzennährstoff war, der sich auf allen Parzellen im Minimum befand, konnte nach dem Liebig'schen Gesetz in alter Fassung eine Wrkg. der Düngung überhaupt nicht erwartet werden. Es wurden jedoch durch die verschiedenen Düngungen die Mehrerträge gegenüber ungedüngt ganz beträchtlich gesteigert, u. es ließ sich an diesen feststellen, daß die nach dem Mitscherlich'schen Gesetz zu erwartenden Mehrerträge tatsächlich eingetreten waren. (Ernährung d. Pflanze 19. 52—53. Nicolassee.) BERJU.

Otto Marholdt, *Untersuchungen über die Wirkung des Kaliums und des Magnesiums auf die Menge und Güte der Kartoffelerträge*. 3jährige vergleichende Düngungsverss. mit den verschiedenen Mg-Salzen für sich u. in Verb. mit anderen mineral. Düngemitteln, bei gleichzeitiger Grün- oder bezw. Stalldüngung, oder Unterlassung derselben, haben gezeigt, daß die Mg-Salze für sich allein u. ohne Humussubstanzen keinerlei besonders günstige Wrkg. auf die Entw. u. den Ertrag der Kartoffeln haben. $MgCl_2$ bewirkte meist eine deutlich wahrnehmbare Herabsetzung des Stärkegehaltes der Kartoffeln. Gründüngung mit Gelbklees vermochte die Erträge wesentlich zu heben, besonders bei K-Mg-Salzdüngung. Die Stärkegehalte (%) werden durch den Einfluß der Gründüngung wesentlich herabgesetzt. Stallmistdüngung wirkt bei voller Mineraldüngung wesentlich günstiger als Gründüngung, u. dies ganz besonders bei Verwendung von Kali-Magnesiumsulfat. $MgCO_3$ u. $MgCl_2$ -Salze zeigen eine solche Wrkg. nicht, ihre Wrkg. steht etwa den Wrkgg. des K_2SO_4 ohne Mg-Beigabe nahe. Die Stärkegehalte verhalten sich bei der Stallmisteinw. ähnlich wie bei der Gründüngung, sie verlaufen im wesentlichen den Knollenerträgen parallel. (Landw. Vers.-Stat. 100. 315—40.) BERJU.

F. Honcamp, *Die Phosphorsäurefrage unter kritischer Berücksichtigung des Aereoc-Wrangell'schen Düngungssystems*. Übersicht über die den gegenwärtigen Stand dieser Frage behandelnden Arbeiten. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 381—86. Rostock.) BERJU.

E. Schaffnit, *Einige Beobachtungen über Meligethes aeneus und Versuche zu seiner Bekämpfung in den Jahren 1920 und 1921*. Nach Beobachtungen von CONZEN wurden sowohl bei Gewächshaus- wie bei Freilandverss. mit *Uraniagrün* zur Vernichtung des Rapsglanzkäfers keine Erfolge erzielt. Auch im Zuchtglase versagten die *As-Präparate*. Freilandversuche mit *Schweinfurter Grün* an anderen Stellen zeitigten zum Teil so widersprechende Resultate, daß ein abschließendes Urteil über die Wrkg. der *As-Präparate* aus ihnen nicht gefolgert werden kann. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 58. 438—47.) BERJU.

Carl Börner, *Über Schädlichkeit, Pollenübertragung und Arsenfestigkeit des Rapsglanzkäfers*. Nach den Beobachtungen u. Unterss. des Vf. sind *As-Präparate* kein taugliches Mittel zur Bekämpfung des Rapsglanzkäfers. Die von SCHAFFNIT (vgl. vorst. Ref.) in einzelnen Fällen erzielten Erfolge bedürfen noch weiterer Nachprüfung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 58. 448—54.) BERJU.

Raphael Dubois, *Über die Giftigkeit des Kupfers für Pilze*. Unter Bezugnahme auf die Arbeiten der VILLEDIEUS (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 707; C. 1922. III. 408) betont Vf., wie schon früher, daß man dem Cu u. seinen Salzen keine direkte Giftwrkg. zuschreiben darf, daß die Vernichtung der Parasiten durch eine Wrkg. zu erklären sein dürfte, die derjenigen der Oxydasen u. Peroxydasen vergleichbar ist. Für derartige Wrkgg. von Cu-Verbb. sprechen eigene Unterss. des Vf. bzgl. Aktivierung des Luciferins u. solche von VALDIGUÉ. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1498—1500.) SPIEGEL.