

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

I. Fogh, *Über die Entdeckung des Aluminiums durch Oersted im Jahre 1825.* Geschichtliche Übersicht u. Darst. des Al nach dem Verf. von OERSTED. (Kong. Danske Vidensk. Math.-fysiske Meddelelser 3. Nr. 14. 17 S. 1921.) BÖTTGER.

N. S. Kurnakow, W. F. Alewejew. Der Begründer der Lehre über die Mischbarkeit von Fl. ist 12/10. 1852 geboren, war Professor am Berginstitut zu Petrograd, wo er überwiegend techn. Themata bearbeitete, u. starb am 12/9. 1919 im Gouvernement Twer. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 1—4. 1922.) BIKERMAN.

G. Issoglio, C. Luigi Berthollet und Luigi Pasteur. (Giorn. Farm. Chim. 72. 10—18.) OHLE.

Geo. Rudd Thompson, George Embrey †, Mai 1840—10. 3. 1923. Nachruf auf den bekannten öffentlichen Chemiker in Gloucester. (Analyst. 48. 201—2.) RÜHLE.

Erich Marx und Lothar Wolf, *Vorlesungsversuch der Isolierung radioaktiver Substanzen durch Rückstoß.* Vf. verwenden für Demonstrationszwecke die von GRIGER u. MAKOWER (Radiolog. Praktikum) angegebene Methode zur Beobachtung der gesamten Abfallskurve in der Ionisationskammer, indem sie für ein Elektroskop ein Spiegelgalvanometer verwenden u. statt zeitlicher Beobachtung die des Dauer-ausschlags mit Hilfe der Bronsonschtaltung wählen. Der Gang des Vers. wird an einem Ac-Präparat beschrieben. (Physikal. Ztschr. 24. 285—86. Leipzig, Physikal. Inst.) BECKER.

C. Lakeman und B. Sissingh, *Zwei Demonstrationsapparate für Vorlesungsversuche über die Wirkung von Staubteilchen, Ionen und Elektronen als Kondensationskerne.* Es werden beide Apparate an Hand einer photograph. Aufnahme u. Querschnittszeichnung erläutert u. beschrieben. (Physikal. Ztschr. 24. 235—36. Amsterdam.) K. WOLF.

A. Boutaric, *Atome und Elektronen.* Zusammenfassende Darst. der derzeitigen Ideen über Atome u. Elektronen. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 44. 324—33. Dijon.) BEHLE.

W. van den Berg, *Einiges über den Bau der Atomkerne.* Vf. bespricht einige Unterss. von HARKINS (Journ. Franklin Inst. 194. 329; C. 1923. III. 801) u. die von letzterem aufgestellten Stabilitätsbedingungen. Vf. gelangt zu dem Ergebnis, daß die von HARKINS aufgestellten Regeln wenig über die Form der Atomkonfigurationen aussagen. Selbst für die leichtesten Atome ist eine exakte, mechan. Behandlung einer Gleichgewichtskonfiguration infolge mathemat. Schwierigkeiten ausgeschlossen, wenigstens für das dynam. Gleichgewicht, das durch die Erscheinung der Radioaktivität geboten ist. Ein Anfang mit der Chemie des Atomkernes ist gemacht. Die experimentellen Hilfsmittel hierfür sind, neben genauen At.-Gew.-Best., Unterss. der zu jedem Element gehörenden Anzahl Isotopen u. der relativen Stabilität der verschiedenen Komponenten, sowie die Unterss. der Radioaktivität, zu denen die von außen erregte Radioaktivität nach den Verss. von RUTHERFORD gezählt werden möge. Bzgl. der theoret. Hilfsmittel sind neben Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, besonders PLANCKs Quantentheorie in der von BOHR herrührenden Ausbildung heranzuziehen. Man wird, wie bereits in der Bohrschen Theorie, auf die Ergebnisse der klassischen Mechanik zurückgreifen müssen. (Chem. Weekblad 20. 54—58. Haarlem.) K. WOLF.

Georg-Maria Schwab, *Die Additivität des kritischen Volumens als Quantenfunktion*. Die Koppische Regel von der Additivität des Siedevol. wird umgewandelt in die Additivitätsregel des krit. Vol. Es wird festgestellt, daß die Voll. der tiefsiedenden Substanzen von dieser Regel abweichen. Unter Ersatz des klass. Theorems der übereinstimmenden Zustände durch das Byksche Quantentheorem (Physikal. Ztschr. 22. 15; C. 1921. I. 716) wird gezeigt, daß die Additivität des krit. Vol. eine Funktion des reduzierten Wirkungsquantums ist. Eine spezielle Form dieser Funktion, die die tiefsiedenden Substanzen mit einschließt, wird empir. aufgestellt. (Ztschr. f. Physik 11. 188—96. 1922. Berlin, Univ.) K. WOLF.

M. Polanyi und E. Schmid, *Ist die Gleitreibung vom Druck normal zu den Gleitflächen abhängig?* Vff. untersuchen zwischen 1 u. 40 Atmosphären die Abhängigkeit der Elastizitätsgrenze bei *Sn* u. *Zn*-Einkristalldrähten vom allseitigen Druck. Es trat jedoch ebenso wenig eine Erhöhung der Elastizitätsgrenze mit zunehmendem Druck, wie auch keine Abweichung in der Gleitschichtenbildung auf. (Ztschr. f. Physik 16. 336—39. Berlin-Dahlem.) BECKER.

I. Traube, *Haftdruck, Oberflächenaktivität und die Tendenz zur Submikronenbildung*. Die *Alkaloidionen* sind in *W.* molekulardispers gel. Sie haben infolge ihrer Ionenladungen einen großen Haftdruck u. sind infolge dieses Haftdrucks oberflächenaktiv u. unfähig, sich zu Submikronen zu aggregieren. Die ihrer Ionenladungen beraubte Alkaloidteilchen in den Lsgg. der freien Alkaloidbasen haben dagegen meist einen sehr geringen Haftdruck; sie sind oberflächenaktiv u. fähig, sich zu Submikronen zu aggregieren. (Kolloid-Ztschr. 32. 22—24, Charlottenburg.) LIESEGANG.

Rudolf Lorenz, *Das Gibbsche Theorem der Oberflächenspannung, angewandt auf Natriumabietinatlösung*. Diese Lsgg. zeigten besonders schnelle Alterungserscheinungen, die sich in Änderungen der Oberflächenspannung äußerten. Es ergab sich eine auffallende Symbasie zwischen den nach dem Gibbschen Prinzip berechneten Oberflächen-Konz. frisch verd. Lsgg. u. den gemessenen Oberflächenspannungen derselben Lsgg. nach 5 std. Altern. (Kolloid-Ztschr. 33. 15—18. Leipzig.) LIESEGANG.

Johs. Lindeman, *Untersuchungen an Eisenhydroxydsol*. I. *Ein Fall negativer Osmose*. Bei Ggw. von reinem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sol im Osmometer steigt in diesem die Fl. normal an. Gibt man dem Sol eine kleine Menge FeCl_3 zu, so ist der Anstieg stark verzögert. Es kann sogar in den ersten Stdn. eine Abnahme eintreten. — Die Geschwindigkeit des osmot. Anstiegs ist eine Resultante von einer Ein- u. Auswanderung. Die Geschwindigkeit der letzteren wird durch FeCl_3 Zusatz größer. Dadurch erklärt sich auch das mit der Verd. abnehmende Verhältnis zwischen osmot. Druck u. Konz. (Kolloid-Ztschr. 32. 376—83. Kristiania.) LIESEGANG.

I. Traube und K. Nishizawa, *Adsorption und Haftdruck. Beitrag zum Flotationsproblem*. Hochmolekulare Stoffe wie *Anthracen*, *Phenanthren*, *Carbazol*, welche für *W.* unbenetzbar sind, sind benetzbar bei *Caprylsäure*. Bei höher dispersem *Naphthalin*, *Diphenylamin*, *Acetanilid* ist es umgekehrt. Die Adsorption der *Caprylsäure* an diesen Stoffen u. an einer Reihe von Mineralien wurde stalagmometr. bestimmt. Aus den Ergebnissen wird gefolgert: Es erfolgt keine Adsorption am Adsorbens, wenn der Haftdruck am *W.* sehr groß, am Adsorbens gering ist. Z. B. *Bleiglanz*, *Propionsäure*. Dagegen ist die Adsorption vollständig, wenn der Haftdruck des Adsorptivs am Adsorbens sehr groß, u. am *W.* sehr klein ist. Das ist unter gewissen Bedingungen bei *Tierkohle* u. *Caprylsäure* der Fall. Bei geringem Unterschied erfolgt Verteilung zwischen beiden Phasen. Besonders bei der Adsorption aus nichtwäßrigen Lösungsm. ist die Adsorption des Lösungsm. bedeutungsvoll. Bei größerem Haftdruck des Lösungsm. am Adsorbens wird davon

mehr adsorbiert als von der gel. Substanz. (Kolloid-Ztschr. 32. 383—92. Charlottenburg.) LIESEGANG.

Bror Gustaver, *Einige Bemerkungen zu der von Wo. Ostwald und R. de Izaguirre aufgestellten „allgemeinen Theorie der Adsorption von Lösungen.“* OSTWALD u. IZAGUIRRE (Kolloid-Ztschr. 30. 279; C. 1923. I. 487) haben die Möglichkeit nicht beachtet, daß beim Schütteln einer Lsg. mit Kohle die Lsg. unter Mitwirkung der Capillarkräfte in die Poren der Kohle eindringt, die Mol. des Lösungsm. sowie die des Gelösten in gewissem Grade adsorbiert werden u. dann ein Konz.-Ausgleich zwischen der umgebenden u. der in den Poren befindlichen Lsg. durch Diffusion zustande kommt. — Die Kritik an der Anschauung von A. M. WILLIAMS über die Adsorption in Lsg. wird als unberechtigt bezeichnet. — In keinem Fall von Adsorption hat man unwiderleglich feststellen können, daß die adsorbierte Schicht mehr als ein Mol. Dicke haben muß. Vf. (früher GUSTAFSON genannt) verteidigt also die Lehre von LANGMUIR u. PANETH von der höchstens einmolekularen Lage. (Kolloid-Ztschr. 31. 358—62. 1922. Karlstad.) LIESEGANG.

Wolfgang Ostwald und Ramon de Izaguirre, *Zur allgemeinen Theorie der Adsorption von Lösungen.* Eine Reihe der Einwürfe von GUSTAYER (vgl. vorst. Ref.) erscheint den Vf. ganz unverständlich. — Gegen die Auffassung von der nur monomolekularen Adsorptionsschicht wird erwidert: Von vornherein läßt sich gar nichts aussagen über die Dicke der aus Gelöstem u. Lösungsm. zusammengesetzten Adsorptionsschicht. Sehr wahrscheinlich werden auch dickere als nur monomolekulare Schichten zum mindesten bei der Adsorption in fl. Lsgg. auftreten. Daß monomolekulare auftreten, ist nach der Theorie der Vf. nicht ausgeschlossen. Bei der Adsorption von kolloidalen Teilchen darf man nicht von letzten, sondern höchstens von monomicellaren Schichten reden. (Kolloid-Ztschr. 32. 57—64.) LIES.

N. G. Chatterji und N. R. Dhar, *Studien über Adsorption. I. Ionenadsorption durch frischgefälltes und lufttrocknes Mangandioxyd.* W. D. BANCROFT u. H. B. WEISER haben am stärksten die Gültigkeit der Elektrolyt-Koagulationsregel von SCHULZE u. HARDY bestritten. FREUNDLICH u. a. fechten für ihre Gültigkeit. Die vorliegenden Verss. mit MnO_2 als Adsorbens und vielen Metallsalzen zeigen, daß das einwertige Ag aus $AgNO_3$ stärker adsorbiert wird als das zweiwertige Cu aus $CuSO_4$. Das dreiwertige Al u. Fe wird am wenigsten adsorbiert. Diese Verminderung der Adsorption mit steigender Wertigkeit steht in Übereinstimmung mit der genannten Regel. (Kolloid-Ztschr. 33. 18—29. Allahabad.) LIESEGANG.

B. Dhar, K. C. Sen und N. G. Chatterji, *Studien über Adsorption. II. Adsorption von Verbindungen und qualitative Analyse* (I. vgl. vorst. Ref.) Die in Ggw. fremder Metallsalze hergestellten Ndd. wurden so lange gewaschen, bis das Metallsalz im Waschwasser nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Es ließen sich dann im $BaSO_4$ und $CaSO_4$ noch Fe-Ion aus dem vorhanden gewesenen $FeCl_3$ nachweisen. $SrSO_4$, das ebenfalls Fe-Ion festhält, adsorbiert dagegen kein Hg-Ion aus $HgCl_2$, was damit in Zusammenhang gebracht wird, daß letzteres in wss. Lsg. nicht dissoziiert ist, Cu wird von den Hydroxyden des Fe und Al adsorbiert, Fe vom Oxalat und Citrat des Ca u. s. w. (Kolloid-Ztschr. 33. 29—31. Allahabad.) LIESEGANG.

Sergius Wosnessensky, *Adsorptionskräfte in Lösungen. II. Koagulation der groben Suspensionen.* (I. vgl. Kolloid-Ztschr. 31. 333; C. 1923. I. 1550.) Vf. spricht von Adsorption und von der Koagulation grober Suspensionen, wenn er zu einer Kaolinaufschwemmung nacheinander die Lsg. eines 2- oder 3-wertigen Metallsalzes und eines Ätzalkalis gibt. Das dabei entstehende Metallhydroxyd, welches die Teilchen des Kaolins umhüllt, scheint zuerst gelatinös zu sein. Dadurch wird eine Verklebung der Teilchen erfolgen. (Kolloid-Ztschr. 33. 32—34. Moskau.) LIES.

M. A. Rakusin, *Adsorption organischer und anorganischer kolloidaler Elektrolyte*. Die leitenden Kolloide — Na_2SiO_3 u. K_2SiF_6 — werden von $\text{Al}(\text{OH})_3$, Kieselsäure u. Tierkohle nicht adsorbiert; Gummi arabicum, dessen Leitfähigkeit auch bestimmt wurde, wird von $\text{Al}(\text{OH})_3$ adsorbiert, nicht aber von Tierkohle. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 357—68. 1921. Petrograd, Staatl. Wiss.-Techn. Inst.) BIX.

M. A. Rakusin, *Zur Kenntnis der negativen Adsorption*. I. u. II. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 369—75. 1921. — C. 1922. III. 1213. 1923. I. 4.) BIX.

M. A. Rakusin und Tat. Alfr. Gönke, *Zur Kenntnis der negativen Adsorption*. III. u. IV. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 248—58. 1922. — C. 1923. III. 331.) BIKERMAN.

F. S. Goucher und H. Ward, *Ein Viscositätsproblem: Die Dicke von auf festen Oberflächen unter dynamischen Bedingungen sich bildenden Flüssigkeitshäuten*. Theoret. u. prakt. Unters., die für die Dicke der auf einer flachen, unbegrenzten Platte sowie der auf einem dünnen Draht sich ausbildenden Flüssigkeitshaut die Gleichungen d. h. ihre Abhängigkeit vom Schwerfeld, der Dichte und Viscosität der Fl. u. der Geschwindigkeit des Herausziehens des festen Körpers aus der Fl. ermittelt u. experimentell bestätigt. Das Gesetz gilt auch für Suspensionen, falls 1. der mittlere Durchmesser der suspendierten Teilchen nicht größer als die Dicke der Flüssigkeitshaut ist, 2. der Einfluß der Teilchen bezgl. einer Viscositäts-erhöhung in Rechnung gezogen wird. (Philos. Magazine [6] 44. 1002—14. 1922; Research Staff of the General Electric Company, Ltd. London.) FRANKENBURGER.

F. M. Lidstone, *Der Fulleffekt der veränderlichen Wärme in Viscositätsbestimmungen*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 43. 1024; C. 1922. III. 464.) Vf. bemüht sich an Hand mehrerer Beanstandungen seiner früheren Formel für die Viscosität die entsprechenden Korrekturen anzubringen. (Philos. Magazine [6] 44. 953—55.) BEHLE.

Alfred W. Porter, *Über eine Revision der Zustandsgleichung*. Vf. betrachtet krit. die Zustandsgleichungen von DIETERICI u. BERTHELOT; auf Grund empirischer Daten u. allgemein mathemat. Überlegungen kommt er zu einer Modifizierung der Dietericischen Gleichung, die bei kleinen Drucken sich mit der Berthelotschen deckt. An Hand dieser Gleichung konstruierte Kurven fallen mit den experimentellen sehr zufriedenstellend zusammen, auch liegen die mittels der Porterschen Gleichung errechneten krit. Daten den empirisch gefundenen bedeutend näher als die nach VAN DER WAALS oder DIETERICI sich ergebenden. (Philos. Magazine [6] 44. 1020—24. 1922.) FRANKENBURGER.

J. N. Brønsted, *Das Prinzip der spezifischen Einwirkung der Ionen aufeinander*. Die durch frühere Vers. (vgl. BRØNSTED u. PETERSEN, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2265; C. 1923. III. 802) festgestellte Verschiedenheit in der Löslichkeitsbeeinflussung verschiedener wl. Salze (Kobaltamminsalze) durch dasselbe im Lösungsm. gel. Salz (z. B. KNO_3) läßt sich nur durch die Einw. der Ionen aufeinander erklären, die sich zu dem jeder Salzlsg. eigentümlichen Auflösungs- oder Aussalzvermögen hinzuaddiert. Beide Wrkgg. sind unabhängig voneinander auf die beiden Ionen des zuvor im Lösungsm. gel. Salzes zurückzuführen, so daß der Aktivitätskoeffizient eines Ions von zwei Faktoren bestimmt wird, von denen der eine von der Aussalzwirkg. der als Lösungsm. dienenden Salzlsg., der andere von der elektr. Einw. der Ionen des sättigenden Salzes u. derjenigen des Lösungsm. herührt. Unter Zugrundelegung des Prinzips der spezif. Einw. der Ionen aufeinander, welches folgendermaßen formuliert wird: In einer verd. Salzlsg. von konstant bleibender Gesamtkonz. werden die Ionen von denjenigen gleichen Vorzeichens gleichmäßig beeinflußt, wird nun der Schluß hergeleitet, daß die Aktivitäten dieser Ionen nur von der Wrkg. der Ionen entgegengesetzten Vorzeichens u. der aussalzenden Wrkg. des Lösungsm. abhängen. Die letztere läßt sich als Prod. der aussalzenden Wrkg. der getrennten Ionen des betreffenden Salzes darstellen. Auf

dieser Grundlage gelingt die Herleitung einfacher Ausdrücke für das Löslichkeitsverhältnis (l. c.), für das Verhältnis der gegenseitigen Ionenwrkg. u. das Verhältnis der aussalzenden Wrkg. der Ionen 1- u. 1-wertiger Salze sowohl für den Fall, daß das zugesetzte u. das sättigende Salz ein Ion gemeinsam haben (homoionische Lsgg.), als für den, daß dies nicht der Fall ist, daß sie also heteroionisch sind. Diese Ausdrücke werden wieder an komplexen Kobaltamminsalzen, dann aber auch an komplexen Cäsiumamminverbb. in Lsgg. von Alkalichloriden, -chloraten u. -nitratn experimentell geprüft, wobei sich gute Übereinstimmung ergibt. Weiter wird die thermodynam. Beziehung zwischen den Aktivitäts- u. den osmot. Koeffizienten für Lsgg. von unverändert bleibender Gesamtkonz. u. eine Beziehung zwischen Löslichkeit u. Gefrierpunkt abgeleitet. Endlich wird gezeigt, wie sich die vom Vf. aufgestellten Prinzipien zur Ermittlung von Flüssigkeitspotentialen benutzen lassen. (Kong. Danske Vidensk. Math.-fysiske Meddelelser 4. Nr. 4. 35 S. 1921.) BÖTTGER.

P. P. v. Weimarn, *Klassifikationen disperser Systeme im Zusammenhange mit dem Mechanismus des „wahren“ und „kolloiden“ Lösens und Niederschlagens*. Die umfangreiche Erörterung arbeitet mit den folgenden, teilweise neuen Namen: Dispersionen, mit Teilchen $> 0,1 \mu$, Dispersoiden $= 0,1 \mu - 1 \mu\mu$, Dispersiden $= 1 \mu\mu$ u. kleiner. Diese werden untergeteilt in Suspensionen, Suspensioide, Suspenside; Emulsionen, Emulsoide, Emulside; Gasirionen ($=$ disperses Gas), Gasiruide, Gasiride. Indem bei jedem das Dispersionsmittel fest, fl. oder gasförmig sein kann, entstehen 27 Klassen. Nur die Existenz der gasförmigen Gasirionen sei schwer vorstellbar. Vf. führt dieses System durch, obgleich er selber zugeben muß, daß man bei Teilchen z. B. von $5 \mu\mu$ meist kaum angeben kann, welcher Aggregatzustand vorliegt. (Kolloidchem. Beihefte 17. 72—114. Wladiwostok.) LIESEGANG.

Sven Bodfors, *Über die Natur der elektrischen Kolloidsynthese*. (Kolloid-Ztschr. 33. 83—85. — C. 1923. III. 586.) LIESEGANG.

A. Gyemant, *Die elektrolytische Dissoziation ionogener Kolloide*. Verss. zur Anwendung des Massenwirkungsgesetzes, wenn auch unter mehreren willkürlichen Vereinfachungen, auf diese Kolloide, besonders auf schwache kolloide Säuren wie SiO_2 . Es können daraus Schlüsse auf die eben flockende $[\text{H}^+]$ gezogen werden. (Kolloid-Ztschr. 33. 9—15. Berlin.) LIESEGANG.

A. Gutbier und M. Rhein, *Studien über Schutzkolloide. Zehnte Reihe: Saponin als Schutzkolloid*. III. Mitteilung: *Über kolloides Selen*. (II. vgl. GUTBIER, HUBER u. HANG, Kolloid-Ztschr. 29. 25; C. 1921. III. 691.) Hydrazinhydrat wird langsam zu einer Lsg. von SeO_2 u. Guajacsaponin gesetzt. Mit steigender Se-Konz. ändert sich die Farbe über Gelb, Zinnoberrot, Dunkelrot bis zu einem blautichigen Rot, welch letzteres Sol wegen seiner geringen Dispersität nur geringe Haltbarkeit besitzt. Ein Nachteil entsteht durch den beim notwendigen Schütteln sich bildenden Schaum; denn in den Schaumwänden wird ein Teil des Se irreversibel koaguliert. Reversible Trockenpräparate lassen sich nur bei sehr vorsichtigem Eindunsten der nicht dialysierten Lsgg. gewinnen. Die dialysierten geben irreversible Präparate. (Kolloid-Ztschr. 33. 35—36. Stuttgart.) LIESEGANG.

E. Locher, K. Kreidl und A. Gutbier, *Studien über Schutzkolloide. Dreizehnte Reihe: Semen ceratoniae siliquae als Schutzkolloid*. I. Mitteilung: *Allgemeine kolloidchemische Untersuchungen über den Johannisbrotschleim*. Die zerstoßenen Kerne werden bei 60° mit Chlf. gesätt. W. extrahiert. Dann wird durch Zellstoff filtriert. Die Haltbarkeit der Lsgg. ist ziemlich schlecht. Sie besitzen ein ziemlich großes Reduktionsvermögen, die kolloide Phase wandert zur Anode. (Kolloid-Ztschr. 33. 37—39. Stuttgart.) LIESEGANG.

A. Gutbier, E. Sauer und G. Kröner, *Studien über Schutzkolloide. Vierzehnte Reihe: Norzine als Schutzkolloide*. I. Mitteilung: *Allgemeine kolloidchemische Untersuchungen über den Extrakt von Norzine*. Das Ammonium-Natriumsalz der Laminar-

säure wird fabrikmäßig aus Seetang hergestellt. Es quillt sehr rasch in k. W. auf. Auch bei der Dialyse wird viel W. aufgenommen. Die nach ZSIGMONDY bestimmte Goldzahl ist 5. Ndd., welche sich beim Altern der Lsgg. bilden, lassen sich weder mit k. noch w. W. peptisieren; wohl aber durch sehr verd. NaOH. Die beim Erhitzen eintretende Viscositätsverminderung ist beim Abkühlen nicht vollkommen reversibel. Als Konservierungsmittel bewährt sich auch hier Chlf., noch besser aber Essigester, welcher gleichzeitig eine Klärung des Extrakts bewirkt. (Kolloid-Ztschr. 33. 92—98. Stuttgart.)

LIESEGANG.

M. Samec und V. Isajević, *Studien über Pflanzenkolloide. XIV. Physikochemische Analyse der Agargallerte.* (XIII. vgl. SAMEC u. MAYER, Kolloidchem. Beihefte 16. 89; C. 1923. I. 46.) Die Stärkekohlehydrate verdanken ihr Gelatinierungsvermögen der Ggw. organ. gebundener Phosphorsäure. Überhaupt ist die Fähigkeit zur B. von Gallerten nur gewissen kolloiden Ionen eigen; gleichgültig ob diese Ionen durch Veresterung elektro-neutraler Polysaccharide mit Säuren, durch Überführung der Polysaccharide in die entsprechenden Carbonsäuren oder durch eine andere genügend feste Verknüpfung saurer oder alkal. Atomgruppen mit dem Kohlehydrat zustande kommt. — Ein ziemlich großer Elektrolytgehalt des Agar ist weder durch Dialyse noch Elektrolytdialyse entfernbar. Hauptmenge der Asche ist H_2SO_4 u. Ca; daneben stets etwas SiO_2 . Bei Überführung der H_2SO_4 in dialysable Form durch Kochen des Agar unter Druck geht die Viscosität stark zurück. — Typ. Bestandteil des Agar ist die Geloseschwefelsäure, in welcher die H_2SO_4 anscheinend esterartig gebunden ist. Mittlere Molatgröße = 9000. Es handelt sich um eine einbas. Säure mit 1 Atom S im Mol. — Das Maximum ihrer Zähigkeit besitzt die Agargallerte beim isoelekt. Punkt. (Kolloidchem. Beihefte 16. 285 bis 300. Laibach.)

LIESEGANG.

Emil Hatschek und Percy Cyril Lesley Thorne, *Metallsol in nicht-dissoziiierenden Flüssigkeiten. I. Nickel in Toluol und Benzol.* Nach dem Verf. von WA. OSTWALD wurde das in Bzl. oder Toluol gel. Nickelcarbonyl durch Erhitzen in ein elektrolytfreies Ni-Sol verwandelt. 1% Kautschuk wirkt als gutes Schutzkolloid. Unter dem Einfl. eines Stromgefälles setzt sich gleich viel Ni, gemischt mit einer geringer Menge Kautschuk, auf beiden Elektroden ab. Da die bei verschiedenen Spannungen in gleichen Zeiten abgeschiedenen Mengen annähernd den Potentialgefällen proportional sind, wird geschlossen, daß dieses seltsame Verh. darauf zurückzuführen sei, daß das Sol von Anfang an gleich viel positiv u. negativ geladene Teilchen enthielt. Wären die Teilchen ursprünglich elektr. neutral gewesen u. erst im Felde aufgeladen worden, so hätten die transportierten Mengen dem Quadrat der Feldstärke proportional sein müssen. Die ultramikr. Beob. der Wanderung im Stromgefälle gab ein derart verwirrendes Bild, daß vorläufig noch keine Schlüsse daraus gezogen werden können. (Proc. Royal Soc. London, Serie A 103. 276—84. London.)

LIESEGANG.

Th. Ionesco und R. Cernătesco, *Die Elemente des Herrn Vasilescu Karpens und die Nernstsche Theorie.* (Vgl. KARPEN, C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 96; C. 1922. III. 1278.) Bei der Wiederholung der Messung der EK. der Elemente Zn | Amylalkohol | W. | Zn; Zn | Amylalkohol | konz. Lsg. von $ZnSO_4$ in W. | Zn; Zn | W. | konz. Lsg. von $ZnSO_4$ in Amylalkohol; Zn | konz. Lsg. von $ZnSO_4$ in Amylalkohol | konz. Lsg. von $ZnSO_4$ in W. | Zn wurden erheblich niedrigere Werte gefunden, als KARPEN (l. c.) angibt; auch ergeben sich andere Werte, wenn man eine oder beide Zn-Elektroden durch Elektroden aus einem anderen Metall (Pt) ersetzt. Ferner ist der Potentialsprung Zn | Amylalkohol von dem Potentialsprung Zn | W. verschieden. Aus diesen u. einigen anderen Gründen geht hervor, daß die Nernstsche Theorie auf diese Elemente durchaus anwendbar ist. Die EK. der Elemente, die aus 2 voneinander isolierten zusammengepreßten Cu-Blöcken, die

zwischen sich einen kleinen Hohlraum mit CuSO_4 -Lsg. einschließen, gebildet sind, kann sehr verschiedene Ursachen haben, u. es ist kein Grund vorhanden, eine Auflag. des CuSO_4 in Gasphase anzunehmen. Sollte dies aber wirklich zutreffen, so läge ein Konzentrationselement vor, auf welches die Nernst'sche Theorie anzuwenden wäre. (Bull. Section scient. Acad. Roumaine 8. 55–68. 1922/23. Jassy, Univ.) BÖTTGER.

B. Seeliger, *Bemerkung zu der Arbeit von Herrn Günther-Schulze über die Energieverteilung an der Kathode der Glimentladung.* (Vgl. GÜNTHER-SCHULZE, Ztschr. f. Physik 15. 8; C. 1923. III 335.) Vf. wendet sich gegen die Folgerung, daß die Gastemp. im Dunkelraum höher sei, als bisher angenommen, u. glaubt die Unstimmigkeit zwischen der berechneten u. gemessenen Energieausbeute aus den Ansätzen für die Kinetik der positiven Ionen zu erklären, da sich die Kanalstrahlenteilchen nicht wie elast. Kúpen verhalten u. daher den elast. Stoßgesetzen nicht unterliegen. Aus den Verss. des Vf. ergibt sich, daß die der Abnahme der Gasdichte äquivalente Temperatursteigerung mit den Ergebnissen der direkten Temperaturmessung in Einklang steht. Bei dreifach normaler Stromdichte, entsprechend einen den normalen um etwa 30% überschreitenden Kathodenfall ergibt sich eine Dichteänderung von etwa 20%, welche einer Temperatursteigerung des Gases von etwa 80° entsprechen würde. (Ztschr. f. Physik 16. 211–14. Greifswald.) BECKER.

N. A. Isgarischew, *Über die Elektrodenvorgänge beim Vorhandensein von Kolloiden.* II. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 225–29. 1918. — C. 1922. I. 2.) BIK

N. A. Isgarischew und **P. S. Titow**, *Über die Elektrodenvorgänge beim Vorhandensein von Kolloiden.* III. (II. vgl. vorst. Ref.) Nach der Helmholtz'schen Formel wurde aus den EKK. der Kette $\text{Zn} | 2n \cdot \text{ZnSO}_4 | 0,1-n$. Kalomelektrode mit u. ohne Gelatinezusatz u. aus den Temperaturkoeffizienten dieser EKK. die Bildungswärme der Zn-Gelatine-Adsorptionsverb. berechnet. Sie beträgt -2150 cal. pro 1 Mol.; die Rk. ist also endotherm. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 230–36. Moskau, Kommerzinst.) BIKERMAN.

N. A. Isgarischew und **D. W. Stepanow**, *Elektrodenvorgänge beim Vorhandensein von Zucker.* IV. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 236–44. 1918. — C. 1922. I. 2.) BIKERMAN.

N. A. Isgarischew und **K. S. Ponomarewa**, *Elektrodenvorgänge beim Vorhandensein von Kolloiden.* V. (IV. vgl. vorst. Ref.) Mit Hilfe eines Ultramikroskops beobachteten Vf. in wss. ZnSO_4 -Gelatinelsg. besondere größere Teilchen, deren Anzahl mit der Konz. der Gelatine bis 0,025% wuchs, um darauf stationär zu bleiben. Die entsprechende Konz. des arab. Gummi ist 2%. Die beiden Konz. stimmen also mit denen, bei welchen ein Polarisationsmaximum eintritt, überein. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 245–54. 1918. Moskau.) BIKERMAN.

E. C. Stoner, *Notiz über die elektromagnetische Masse des Elektrons.* Ist W_E die elektrost. M. eines Elektrons, so ergibt sich für die M. $m_0 = 4 W_E / 3 C^2$. Andererseits berechnet sich aus der Relativitätstheorie $m_0 = W / C^2$, wenn W die totale Energie des Elektrons ist. Infolgedessen muß das Elektron einen Energieüberschuß über die elektrost. Energie von $1/8 W_E$ haben. Man kann zeigen, daß, wenn ein Elektron durch ein System im Gleichgewicht gehalten wird, dessen Spannung eine Kraft von $2 \pi \sigma^2$ pro Einheitsfläche erzeugt, die innere potentielle Energie diesem Betrag entspricht. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 552–54) BECKER.

S. R. Milner, *Strahlt ein beschleunigtes Elektron notwendigerweise nach der klassischen Theorie-Energie aus?* Hinweis darauf, daß BORN (Ann. der Physik 30. 1. [1909]) bereits vor dem Vf. (Philos. Magazine 41. 405; C. 1921. III. 445) das Fehlen einer Strahlung für 2 entgegengesetzt geladene, punktförmige, von gleichförmigem elektr. Feld beschleunigte Elektronen von Lorentzmasse auf Grund seiner allgemeinen

Theorie gefordert hat; ein diesbezgl. Satz aus der die Bewegung eines „starren“ Elektrons auf Grund des Relativitätsprinzips behandelnden Arbeit wird zitiert. (Philos. Magazine [6] 44. 1052. 1922.) FRANKENBURGER.

M. F. Skinner, *Die Bewegung von Elektronen in Kohlendioxyd*. Vf. benutzt die von TOWNSEND u. BAILEY (Philos. Magazine [6] 42. 873; 43. 593; C. 1922. 1269) verwendete Methode; die erhaltenen Resultate werden in Kurvenform dargestellt. Innerhalb des relativ kleinen Geschwindigkeitsintervalls von $13 \cdot 10^7$ bis $15 \cdot 10^7$ cm/sec der Elektronenbewegung ergibt sich eine beträchtliche Erhöhung des Energieverlustes des auf ein CO_2 -Mol. stoßenden Elektrons. (Philos. Magazine [6] 44. 994—99. 1922. Electrical-Lab. Oxford.) FRANKENBURGER.

L. Pissarszewski, *Das Elektron in der Chemie der Lösungen und in der Elektrochemie*. Mit M. Rosenberg untersuchte Vf. die *Elektronenwege in Lsg. bei Elektrolyse mit einer Funkenkathode*. Sind die Pole einer Induktionsspule, die 17 cm lange Funken zu erzeugen vermag, durch einen Gleichrichter mit einer 2 mm über der Flüssigkeitsoberfläche befestigten Drahtkathode u. einer tief in die Fl. (0,25-n. KJ) eingetauchten Anode verbunden, so bilden sich gleich nach der Stromschließung von der Kathode ausgehende senkrecht nach unten gerichtete Strömungen, die beigemengtes Phenolphthalein rosa u. Stärke blau färben. Die Erscheinung dauert 12—30 Sek., worauf die Strömungen zerfließen. Die Ablenkung der Strömungen im Magnetfelde beweist ihre negative Ladung. Die von der Stärke bezeugte J-Entw., ein anod. Vorgang, kann also durch die von Kathode ausgesandten Elektronen hervorgerufen werden. — Vf. stellte einige Verss. über die *reduzierende Wrkg. der Radiumelektronen u. die oxydierende der α -Teilchen* auf. Die Wrkg. der β -Strahlung liegt innerhalb der Fehlergrenzen, ein α -Teilchen erzeugt 25 000 J-Atome aus J-Ionen, oder 44 000 Fe^{+++} aus Fe^{++} . Die Abgabe eines Elektrons an He^{++} ist also der chem. Oxydation gleichwertig. Da solche Elektronenübergänge bei allen Red.- u. Oxydationsprozessen stattfinden, so ist die Stromerzeugung in den galvan. Ketten ein elektr. Vorgang, der mit der chem. Energie nichts zu tun hat. — Mit M. Rosenberg folgert Vf., daß die in der Lsg. wandernden Elektronen einer Metallplatte mit relativ größerer Oberfläche eine größere negative elektr. Ladung mitteilen können, als einer kleineren Platte, die erste wird also als Anode, die zweite als Kathode fungieren. Ist im Gegenteil die von Platten ausgehende Elektronenmenge größer als die aufgenommene, was der Fall ist, wenn in der Lsg. elektronenabsorbierende Substanzen vorkommen, so wird die größere Platte Kathode, die kleinere Anode. Die erste Erscheinung fanden Vff. z. B., als sie zwei ungleiche Pt-Platten in eine Ra^{++} -Lsg. eintrugen, die zweite, als die Platten sich in einer Lsg. von $\text{FeCl}_2 + \text{KJ}$ oder von BaCl_2 befanden. Auch die von Schtschukarew (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1646; C. 1914. II. 1415) beobachtete „Polarisation durch laufende chem. Rk.“ ist im Einklang mit der Theorie wandernder Elektronen. Wegen den Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 533—600. 1922/3. Ekaterinoslaw.) BIKERMAN.

W. Nernst und W. Noddack, *Zur Theorie photochemischer Vorgänge*. Die photochem. Vorgänge beruhen auf der Tatsache, daß eine Molekülart primär bei der Belichtung ein Energiequantum $h \cdot \nu$ aufnimmt u. die so entstandenen energiereichen Moll. zu chem. Umsetzungen (Dunkelrkk.) fähig sind, die sie im ursprünglichen Zustande nicht einzugehen imstande gewesen wären. Die Thermodynamik läßt nur voraussehen, welche chem. Vorgänge für die energiebeladenen Moll. möglich sind; welche tatsächlich eintreten, ist abhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit. Allgemeine thermodynam. Betrachtungen hierüber sind wertlos. Nur innerhalb enger Spektralbereiche kann unter einfachen Verhältnissen der viel benutzte Ansatz $N = A/h \cdot \nu$ durch den Versuch bestätigt werden. Wie schon WARBURG (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 56; C. 1920. I. 518) zeigte, muß die Gleich-

chung aus allgemein thermodynam. Gründen immer mehr versagen, je mehr im Gebiete größerer Wellenlängen die Quanten zu klein werden, um den chem. Vorgang zu ermöglichen. Im Falle sehr großer Energiequanten wird die Ausbeute viel größer, als der Gleichung entspricht. Die Riesenenergie des absorbierten Quantums verteilt sich dann auf zahlreiche Moll. Geschieht diese Verteilung quantitativ, so gilt dann die Gleichung $N = A/h\nu \cdot h\nu/q = A/q$, wobei A die absorbierte Energie, q die atomare Dissoziationsenergie eines Mol. bezeichnet. Diese Gleichung kann allgemein zur allerersten Überschlagsrechnung über die zu erwartende Ausbeute benutzt werden. Das photochem. Äquivalentgesetz kann nur dann durch den Versuch bestätigt werden, wenn erstens das absorbierte Energiequantum nicht allzu sehr verschieden ist von dem Energiebetrage, den der betreffende chem. Vorgang zu seiner Einleitung braucht, u. wenn zweitens nicht sekundäre Energieübertragungen den einfachen Verlauf des Vorgangs stören. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1923. 110—15. Berlin, Physikal. techn. Reichsanst.) BISTER.

E. Eggert und W. Noddack, *Zur Prüfung des photochemischen Äquivalentgesetzes an Trockenplatten*. II. (I. vgl. Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 39. 631; C. 1922. I. 169). Die Unters. wurde unter bestimmteren Bedingungen u. mit verfeinerten Arbeitsweisen fortgesetzt. Bei der Messung der wahren Energieaufnahme durch das AgBr der Platte wurde das von der Schicht nach vorn u. nach hinten zerstreut ausstrahlende Licht von dem eingestrahlenen abgezogen. Ferner wurde die von der Gelatine absorbierte Energiemenge an den zur Herst. der Emulsionen benutzten Gelatinesorten bestimmt u. ebenfalls berücksichtigt. Zur Ag-Best. wurde das AgBr der unentwickelten Platten 15—20 Min. lang ausfixiert, die gequollene Schicht abgeschabt u. auf der Nutsche ausgewaschen. Dann wurde die Gelatine durch mehrmaliges Eindampfen mit NaOH zerstört, das hierbei ausgeflockte Ag abfiltriert, ausgewaschen, aus dem Rückstand des veraschten Filters mit HNO₃ gel. u. in einer die Empfindlichkeit der Messung erhöhenden Anordnung nach VOLHARD titriert. Zum Ausfixieren des AgBr benutzten die Vf. eine Lsg. von 50 g Na₂S₂O₃ u. 10 g NaOH in 1000 ccm W., da sie festgestellt hatten, daß saure u. neutrale Fixierbäder mehr Ag lösen, als alkall. Verss. mit bekannten AgNO₃-Mengen von 0,03—3 mg, die in Gelatinelsg. gebracht u. mit Metol zu Ag reduziert worden waren, zeigten, daß die Verluste bei dem eingeschlagenen Unters.-Verf. immer kleiner als 0,03 mg waren. — Für nicht zu starke Belichtungen gilt bei den beiden untersuchten Plattensorten (Agfa-Spezial u. -Reproduktion) bei den Wellenlängen 436, 405 u. 355 $\mu\mu$ das photochem. Äquivalentgesetz. Bei großen Lichtmengen treten steigende Abweichungen auf, die durch Wiedervereinigung von Ag u. Br entstehen, wenn die das Korn umhüllende Gelatine bromiert ist. Werden andere Br-Akzeptoren in genügender Menge zugesetzt, z. B. AgNO₃, Alkali oder W., so wird bis zu weit größeren Lichtmengen von jedem aufgenommenen $h\nu$ ein Ag-Atom freigemacht. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1923. 116—22. Berlin, Physikal. techn. Reichsanst.) BISTER.

P. Ludewig, *Demonstrationen aus dem Gebiete der Radioaktivität*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 13. 284; C. 1923. II. 826.) Vf. beschreibt eine einfache Aufstellung von Ionisationskammer u. Elektrometer, bei welcher die Elektrometerschläge auf einen Schirm projiziert werden. An einigen Demonstrationsverss. mit α -, γ - u. Sekundärstrahlen wird die Brauchbarkeit der Anordnung gezeigt. (Physikal. Ztschr. 24. 138—41. Freiberg, Bergakademie.) BECKER.

A. Fernau, *Einige Fälle analoger Wirkung von Strahlung und Ozon auf chemische und Kolloidreaktionen*. Verschiedene Strahlungsarten erzeugen Ozon bzgl. H₂O₂. Manche Stoffe erleiden durch O₃ oder H₂O₂ die gleiche Veränderung wie durch Bestrahlung, so daß man an eine sekundäre Wrkg. der letzteren denken kann. Bei der Inversion des Rohrzuckers ist eine primäre Strahlenwrkg. aber

doch höchst wahrscheinlich. Wenn das positiv geladene Cerhydroxydsol sowohl durch Radiumbestrahlung wie durch Elektrolyte u. O₂ in eine Gallerte verwandelt wird, so handelt es sich wohl stets um eine Entladung der Kolloidteilchen. Bei der Gewinnung von Eiweißlsgg. sind die Verhältnisse komplizierter. Radiumstrahlung u. H₂O₂ bewirken jene Denaturierung (Dehydratation), welche der eigentlichen Koagulierung vorausgeht. Es wird der Schluß gezogen, daß die verschiedenen Erscheinungsformen der Energie, ob dieselbe in Form von Wärme, Strahlung, molekularer Reaktionsenergie oder elektr. Energie auftritt, denselben Endeffekt, d. h. Koagulation des Albumins u. Inversion des Rohrzuckers hervorrufen, also sich gegenseitig ersetzen können. (Kolloid Ztschr. 33 89–92. Wien.) LIES.

M. G. Reboul, *Eine neue Strahlung von kurzer Wellenlänge*. Der Inhalt deckt sich mit der früheren Mitteilung des Vfs (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1451; C. 1923. III. 341), nur ist die Versuchsanordnung u. die Ergebnisse ausführlicher beschrieben. (Journ. de Physique et le Radium [6] 3. 341–61. 1922.) BECKER.

Felix Michaud, *Die Ultra-X-Strahlen*. Vf. bespricht die allgemeinen Eigenschaften der kurzwelligsten Röntgen- und γ -Strahlen von der Frequenz 10^{21} u. schließt einige hypothet. Spekulationen an. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 34. 12–14.) BECKER.

William Lawrence Bragg, *Die Beugung von X-Strahlen durch Kristalle*. Nobelvorlesung. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 2766; C. 1923. I. 812.) (Ztschr. f. Physikal. Ch. 104. 337–47.) BECKER.

W. Bothe, *Über eine neue Sekundärstrahlung der Röntgenstrahlen*. Vf. zeigt Aufnahmen von scharf ausgeblendeten Röntgenstrahlenbündeln (etwa 80000 Volt) in Luft oder H₂ nach der WILSONschen Nebelmethode. Sämtliche Photographien zeigen außer den an den Luftmolekeln ausgelösten sekundären Kathodenstrahlen, (welche aus dem Primärbündel heraustreten) noch eine innerhalb des Primärbündels liegende Nebelbildung. Diese besteht aus einzelnen Nebelballen, welche zuweilen eine längliche Form zu haben scheinen. Ist diese Erscheinung auf eine Auslösung von Atomstrahlen zurückzuführen, so müssen in H₂ unter sonst gleichen Bedingungen H-Strahlen von einer Reichweite von einigen mm auftreten. Diese wurden ebenfalls nachgewiesen. Mit einem weichen Röntgenrohr (etwa 40000 Volt) wurden keine H-Strahlenbahnen mehr gefunden. Auch war es nicht möglich, in H₂ sekundäre Kathodenstrahlen zu erzeugen, welche mit Sicherheit an den H₂-Molekülen u. nicht an den Gefäßwänden ausgelöst worden wären. (Ztschr. f. Physik 16. 319–22. Charlottenburg, Physikal. Techn. Reichsanstalt.) BECKER.

N. Uspenski und S. Konobejewski, *Die Beugung der Röntgenstrahlen in mikrokristallinen Strukturen*. Vf. bestimmen nach dem DEBYE-SCHERRER-Verf. die Struktur dünner gewalzter Folien aus Al, Cu, Pt, Fe. Als Gitterkonstante dieser regulären Metalle finden wir Al, $a = 4,07$; Cu, $a = 3,66$; Pt, $a = 3,87 \text{ \AA}$ in Übereinstimmung mit älteren Arbeiten. Die Gitterorientierung dieser drei flächenzentrierten Metalle in der Folie ist einer Anordnung identisch, die man erhalten müßte, wenn man die Mikrokriställchen in der [211] Richtung, welche parallel zur Oberfläche der Folie verläuft, dreht. Das Drehungssazimut der Kriställchen übersteigt dabei nie einen gewissen Grenzwinkel (30°). Fe-, Ni- u. Ag-Folien wurden nur qualitativ untersucht. (Ztschr. f. Physik 16. 215–27. Moskau, KARL MARX Inst. f. Volkswirtschaft.) BECKER.

Mitno Yamada, *Ein Beitrag über die Reflexion von X-Strahlen an einem Fluoridkristall*. (Vgl. The science reports of the Tôhoku imp. univ. [I] 10. 423; C. 1922. I. 1350.) Die Intensität einer Röntgenstrahlenreflexion an einer Kristallfläche ist eine Funktion der Elektronenanordnung der Atome. Je dichter die Elektronen eines Atoms gepackt sind, desto geringer ist der Intensitätsabfall mit zunehmendem Gleitwinkel in den höheren Ordnungen. Vf. erklärt daraus die anomale Reflexion

der (100)-Fläche des CaF_2 , wo die mit Ca u. mit F-Atomen besetzten Ebenen annähernd gleiche Flächendichte haben. Trotzdem ist beim Flußpat die 3. Ordnung dieser Reflexion stärker als die erste. Wären beide Atomarten in Bezug auf ihre Elektronenanordnung gleichwertig, so müßten die ungeraden Ordnungen verschwinden. Da jedoch die reflektierende Wrkg. der F-Atome in den höheren Ordnungen stärker abnimmt als jene der Ca-Atome, müssen auch die höheren ungeraden Ordnungen auftreten. Vf. berechnet nun aus den Radien der Elektronenringe des Ca u. F die Amplituden der (von den nur mit Ca- u. nur mit F-Atomen besetzten Ebenen) reflektierten Strahlen u. daraus das theoret. Intensitätsverhältnis der einzelnen Ordnungen der (100)-Reflexionen. Es ergab sich, daß die 3. Ordnung noch intensiver sein müßte als der experimentell gemessene Wert. Wäre es jedoch möglich, eine Korrektur für die Wärmebewegung der Atome, welche ebenfalls mit steigendem Gleitwinkel einen Intensitätsabfall bewirkt, anzubringen, so würden sich beide Werte noch mehr nähern. Diese Erklärung der anomalen Reflexion des CaF_2 erscheint dem Vf. allgemeiner als jene von PEALING (Proc. Phys. Soc. London 33. 897. [1921]), welche die Lewis-Langmuirsche Theorie zu Hilfe nahm. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. [I] 11. 447—50. 1922.)

BECKER.

E. Goldstein, Über Magnetkanalstrahlen und Isolatorentladungen. Im Anschluß an frühere Mitteilungen (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. 21. 559; C. 1920. I. 102) werden an Hand von 15 Abbildungen Leuchterscheinungen an Entladungsanoden beschrieben, die einen engen Zusammenhang zwischen den neuen Strahlen u. den ringförmigen Isolatorentladungen erkennen lassen. Vf. gelangt zu der folgenden Anschauung: Im Magnetfelde bildet sich an einem geladenen, bezw. sich entladenden Isolator ein Potentialgefälle dergestalt, daß in der Äquatorialebene die eine Seite des Isolators positiv ist gegen die gegenüberliegende. Dabei bildet die Entladung selbst einen glatten, vielfach nur fadenartig dünnen Lichtstrang, der sich bei entsprechender Feldrichtung um den metall. Anodenteil herumschwingt (also nicht direkt zum Gegenpol läuft) u. dann erst wieder an einem Isolorteil sich inseriert. Von der ganzen Bahn des Entladungsstranges gehen in der Äquatorialebene positiv geladene Teilchen aus, die in der Richtung von der Anode fortgetrieben werden u. die Magnetkanalstrahlen bilden. Mit der Auffassung, daß die hier behandelten Magnetkanalstrahlen nicht unmittelbar an der Anode, sondern erst an den Ellipsen entspringen, m. a. W., daß das Ellipsenlicht den Ursprung der Magnetkanalstrahlen bildet, stimmen noch eine Reihe von Erscheinungen überein, auf die Vf. näher eingeht. (Ztschr. f. Physik 11. 177—87. 1922. Berlin-Schöneberg, Univ.-Sternwarte.)

K. WOLF.

P. M. S. Blackett, Notiz über die natürliche Krümmung der α -Strahlenspuren. Nach dem Zusammenstoß mit einem Gasatom zeigen die abgelenkten α -Strahlen eine leichte Krümmung ihrer Bahn. In manchen Fällen, z. B. in Luft, verläuft die Spur des zurückgestoßenen Atoms geradlinig, dagegen ist sie in anderen Fällen, z. B. in He, ebenfalls leicht gekrümmt. Mit steigender Ablenkung nimmt die Krümmung der Bahn zu. Vf. erklärt diese Erscheinung aus einer Asymmetrie des α -Teilchens. Denn ein α -Partikelchen mit seinem einzigen Elektron, welches mit einer Winkelgeschwindigkeit von $4,4 \cdot 10^8$ cm eine einquantige Bahn von $2,7 \cdot 10^{-9}$ cm Radius umläuft, muß einen bedeutenden Asymmetriegrad besitzen. Unter der Annahme, daß die Ebene der Elektronenbahn zur Bewegungsrichtung parallel liegt, läßt sich das Maximum der Asymmetrie berechnen. Dieses ist zugleich der stabilste Zustand. Zeigt sich auch eine Krümmung der Bahn des zurückgestoßenen Atoms, so könnte dies auf eine asymmetr. Elektronenanordnung desselben zurückzuführen sein. Zum Schluß macht der Vf. auf den hypothet. Charakter dieser Folgerungen aufmerksam. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 517—20.)

H. Krepelka, Durch aktiven Stickstoff verursachte Phosphoreszenz. Im Anschluß

an die Mitteilungen von LEWIS (Nature 111. 599; C. 1923. III. 181) u. von JEVONS (Nature 111. 705; C. 1923. III. 287) teilt Vf. eine ähnliche Beobachtung mit. Bei der Darst. von $AlCl_3$ aus den Elementen trat hellgrüne Phosphorescenz auf, als das Cl durch N verdrängt wurde. Das Phänomen läßt sich nur dann hervorrufen, wenn noch etwas Cl anwesend ist, das mit freiem Al reagieren kann. Die hierbei freiwerdende Energie dient zur Aktivierung des N. (Nature 112. 134. Prag, KARLS-UNIV.)
RICHTER.

Erich Tiede und Arthur Schleede, *Luminescenz-erregung durch aktiven Stickstoff*. Vf. haben das von LEWIS (Nature 111. 599; C. 1923. III. 181) beschriebene Phänomen der Phosphorescenz-erregung durch akt. N unabhängig schon vor längerer Zeit an stark flammenerregbarem BN aufgefunden. Besonders starke Erregbarkeit zeigten folgende Verbb., bei denen auffällt, daß sie fast ausnahmslos N oder Elemente von kleinerer Ordnungszahl enthalten: LiF , Li_2CO_3 , $BeCO_3$, BeO , BN , *Bariumplatinocyanür*, $MgCO_3$, CaN_8 , BaN_8 , *Molybdänsäure*, *Terephthalsäure*, *Isophthalsäure*. Sulfide oder Oxyde der 2. Gruppe des period. Systems werden wenig oder gar nicht angeregt. Auch Ozon, dessen Zerfall durch Erwärmen beschleunigt wird, vermag Stoffe, die beim Erwärmen nicht zers. werden oder chem. reagieren, z. B. BN, anzuregen. Wie in diesen Fällen dürfte es sich auch bei der *Flammen-erregung* um *Chemiluminescenz* handeln, wobei die chem. Rk. in der Flamme die Energie zur Luminescenz liefert. (Naturwissenschaften 11. 765—66. Berlin, UNIV.)
RICHTER.

W. P. Headden, *Phosphorescenz und Luminescenz bei Calciten*. Qualitative Beobachtungen über das Verh. im Sonnenlicht, gegenüber Röntgenstrahlen u. beim Erhitzen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 5. 314—28. Fort Collins, Colorado.)
RICHTER.

J. Herweg, *Über die Temperaturabhängigkeit der am ZnSCu-Phosphor bei Belichtung auftretenden Änderung der Dielektrizitätskonstanten*. Das ursprüngliche, nicht erreichte Ziel der Arbeit war Messung der DE. bei Temp., bei denen nur noch Aufspeicherung, aber keine Phosphorescenz mehr auftritt. Die Beobachtungen des Vfs. ergänzen die Arbeit von WILDE (Ztschr. f. Physik 15 350; C. 1923. III. 603). Der Effekt zeigt ein Maximum bei 400° absol. Temp. Je höher die Temp. ist, um so rascher wird der Endzustand einer Vergrößerung der DE. erreicht, u. um so rascher sinkt die DE. nach Ausschalten der Beleuchtung wieder ab. (Ztschr. f. Physik 16. 23—28. Halle, Univ.)
RICHTER.

J. Herweg, *Über den Einfluß eines elektrischen Feldes auf die durch Belichtung vergrößerte Dielektrizitätskonstante des ZnSCu-Phosphors*. Unter der Einw. eines elektr. Feldes wird die DE. des erregten Phosphors linear mit der Feldstärke verkleinert. Bei konstantem Feld tritt Polarisation auf, die sich durch Verwendung eines 50-periodigen Wechselfeldes vermeiden läßt. Es ist eine endliche Minimalfeldstärke notwendig, um den Effekt hervorzurufen. Bei abklingendem Phosphor tritt keine Polarisation auf. Ein Vergleich mit den Resultaten von F. SCHMIDT (Ann. der Physik [4] 70. 161; C. 1923. III. 717) zeigt, daß zwischen Aufleuchten u. Verkleinerung der DE. ein inniger Zusammenhang besteht. Der auf der Annahme von Dipolen beruhende Erklärungsvers. von SCHMIDT läßt sich nicht mit dem Auftreten der Minimalfeldstärke vereinigen. (Ztschr. f. Physik 16. 29—33. Halle, Univ.)
RICHTER.

W. L. Bragg, *Die Theorie der Spektren und die Atomkonstitution*. Vf. gibt einen Überblick über die Bohrsche Theorie. (Chemistry and Ind. 42. 690—92.) BE.

Gregor Wentzel, *Bemerkungen über Serienspektren, an deren Emission mehr als ein Elektron beteiligt ist*. Vf. beteiligt sich an Hand graph. u. mathemat. Niveauschemata an der Deutung der Spektren des Ne, Ca, Sr, Ba, Cr u. Mn in

bezug auf die darin vorhandenen Spektraltermine. (Physikal. Ztschr. 24. 104—9. München, Inst. f. theoret. Physik.) BEHRLE.

A. Sommerfeld und W. Heisenberg, *Die Intensität der Mehrfachlinien und ihrer Zeemankomponenten*. Das von Vf. behandelte Problem betrifft die relativen Intensitäten innerhalb eines Liniengebildes, welches bei gegebenem $\Delta n = s$ u. gegebenem Δk den verschiedenen Werten von Δj u. j entspricht. Unter Δ wird verstanden die Differenz: Anfangs- minus Endwert der betreffenden Quantenzahl. Der Hauptserie (Übergang $p \rightarrow s$) entspricht daher $\Delta k = +1$, der II. N. S. (Übergang von $s \rightarrow p$) $\Delta k = -1$. Aus den entwickelten Formeln ergibt sich folgende Intensitätsregel: Diejenigen Übergänge in der inneren Quantenzahl sind die stärksten, die mit dem Übergange in der azimutalen Quantenzahl parallel gehen (gleichsinnige Übergänge); die Intensität wird um so schwächer, je mehr der Sinn des einen Überganges von dem des anderen abweicht (minder oder mehr ungleichsinnige Übergänge). Diese Regel wurde bereits früher aus den empir. Intensitätsdaten abgelesen (vgl. SOMMERFELD, Atombau u. Spektrallinien, 3. Aufl., S. 447.) Daß sie aus den oben erwähnten Formeln folgt, wird eingehend erörtert. Schließlich folgt eine graph. Darst. der Intensität der Zeemankomponenten u. Vergleich mit der Erfahrung. (Ztschr. f. Physik 11. 131—54. 1922. München.) K. WOLF.

H. B. Dorgelo, *Die Intensität der Mehrfachlinien*. Vf. beschreibt eine Methode zur Best. des Verhältnisses der Intensität bei den Dubletts der verschiedenen Serien der Alkalien. Eine Lichtquelle L_1 erleuchtet gleichmäßig eine Linse Le_1 , welche die Lichtquelle auf einer zweiten Linse Le_2 abbildet. Diese Linse Le_2 bildet eine Reihe von Schirmen V , die das durch Le_1 gegangene Licht in einem bekannten Maße schwächen, auf dem Spalt Sp des benutzten Spektrographen scharf ab. Die benutzte Methode beruht auf folgendem: zwei Lichtintensitäten von gleicher (oder beinahe gleicher) Wellenlänge sind gleich, wenn sie in gleichen Zeiten auf derselben photograph. Platte dieselbe Schwärzung hervorrufen. Bei der vom Vf. gewählten Anordnung wird der Spalt des Spektrographen sozusagen in vier Teile geteilt, welche mit verschiedenen Intensitäten belichtet werden. Wird das Spektrum einer Lichtquelle, das auf verschiedene Weise geschwächt ist, gleichzeitig auf die Platte gebracht, so kann es nicht konstant sein u. das Intermittieren der Lichtquelle macht keine Schwierigkeit. Hierbei wird vorausgesetzt, daß das Intensitätsverhältnis der Linien der Dubletts usw. nicht abhängig ist von der Intensität der Lichtquelle. Die benutzte Lichtquelle war eine Bogenlampe, deren Kohlen ausgehört u. für Na mit Na_2CO_3 , für K, Rb u. Cs mit deren Chloriden gefüllt wurden. Die Linse Le_1 war eine achromatische Linse von 60 cm Brennpunktstand, Le_2 von 80 cm. Unter Benutzung eines Gitterspektrographen ergab die Anordnung die für die Methode erforderlichen vollkommenen stigmatischen Bilder. Vf. teilt als vorläufiges Resultat Intensitätsverhältnisse für Na, K, Cs mit. Im Anschluß an SOMMERFELD u. HEISENBERG (vorst. Ref.) machte Vf. eine Aufnahme der zusammengestellten Dubletts von Sr $1p - 2d$ u. $1d - 3b$. Die gefundenen Intensitätsverhältnisse bestätigen die von SOMMERFELD u. HEISENBERG formulierte erste Intensitätsregel. (Ztschr. f. Physik 13. 206—10. Utrecht, Univ.) K. WOLF.

Hans Bartels, *Die Intensitätsverhältnisse in der zweiten Nebenserie bei Natrium*. Es wird das Spektrum eines Kohlebogens, dessen positiver Pol zur Aufnahme von NaCl ausgehöhlt ist u. der mit 2,5—3 Ampère brennt, aufgenommen. Die gesuchten Dubletts lagen auf der photograph. Platte 0,12—0,15 mm auseinander. Die Schwärzung wurde mit einem Hartmannschen Mikrophotometer gemessen. Die Intensitäten der Dubletts der zweiten Nebenserie vom Glied $2p_i - 4s$ an verhalten sich durch die ganze Serie innerhalb der Fehlergrenze wie 2:1, also wie die Intensitäten der D-Linien in der Absorption. Die gleichzeitig von DORGELLO (vorst. Ref.) bekanntgegebenen Messungen an $2p_i - 4s$ stimmen mit denen des Vf. gerade noch inner-

halb der beiderseitig angegebenen Fehlergrenzen überein. Für K läßt sich eine gleiche Gesetzmäßigkeit vermuten. (Ztschr. f. Physik. 15. 169—72. Stuttgart.) BECKER.

W. Wien, *Eine Methode zur Unterscheidung der sogenannten Bogenlinien von den Funkenlinien der Spektren*. (Vgl. Ann. der Physik [4] 69. 325; C. 1923. I. 1115.) Aus den bisherigen Methoden lassen sich keine sicheren Schlüsse ziehen, ob eine Spektrallinie einem geladenen oder einem ungeladenen Atom angehört. Die neue Methode beruht auf der elektr. Ablenkung von Atomen, die in den Kanalstrahlen im höchsten Vakuum bewegt werden. Es zeigt sich, daß die Serienlinien des H , keine Spur einer Ablenkung erkennen ließen. Sehr deutliche Ablenkung trat aber bei den sog. Funkenlinien des O_2 ein, die also ihren Namen mit Recht tragen. Auch eine Reihe von N -Linien zeigen Ablenkung, ebenso die negativen N -Banden. (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 1922. 119—20. München, Physikal. Institut. d. Univ.) K. WOLF.

Léon und Eugène Bloch, *Die Funkenspektren in höherer Ordnung*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1456; C. 1923. III. 343.) Vf. geben eine Analyse-methode für Funkenspektren an u. entwickeln diese am Hg-Spektrum zwischen 2200 u. 5000 Å. Sie verwenden ein elektrodenloses Entladungsrohr nach THOMSON, welches ein sehr linienreiches Funkenspektrum liefert. Diese ändert sich in seiner Charakteristik stark mit der angelegten Spannung. Bei niedriger Spannung wird das Gesichtsfeld im Spektrographen ausschließlich vom Bogenspektrum eingenommen. Mit zunehmender Spannung verbreitern sich die kurzen Wellen des Funkenspektrums, u. die längeren des Bogenspektrums verlieren an Intensität. Außer diesen beiden Gruppen unterscheiden Vf. zwei weitere, ebenfalls von der Spannung abhängige Spektren, welche zwischen dem Bogen u. Funkenspektrum liegen. Sie bezeichnen sie als Funkenspektrum der 1. Ordnung E_1 u. der höheren Ordnung E_2 . Für Hg sind beide Typen angegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 833—35.) BECKER.

Louis Dunoyer, *Induktionsspektren und Funkenspektren*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 350. 472; C. 1921. III. 1186.) Zurückweisung des Prioritätsanspruches von L. u. E. BLOCH (vorst. Ref.). Vf. hält es einstweilen für angebracht, das Spektrum nach der Entstehungsart als „Induktionsspektrum“ u. nicht nach der Natur des Trägers als Spektrum des ionisierten Atoms zu bezeichnen. Für Ionen als Träger spricht die Beobachtung, daß Druckverminderung dieselbe Wrkg. wie eine Erhöhung der Spannung hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 953—55. 3/4.*) Rr.

Léon und Eugène Bloch, *Die Funkenspektren in höheren Ordnungen*. (Vgl. DUNOYER, vorst. Ref.) Aufrechterhaltung des Prioritätsanspruches der oben entwickelten Methode. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1062—63.) BECKER.

A. Kratzer, *Störungen und Kombinationsprinzip im System der violetten Cyanbanden*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 22. 552; C. 1922. I. 726.) Im Anschluß an das von HEURLINGER (Diss. LUND, 1918) ergänzte Deslandressche Gesetz scheint es, daß die Störungen mit der Laufzahl m enge verknüpft sind. Vf. stellt sich die Aufgabe, zu untersuchen, ob sich die Regelmäßigkeit des Auftretens der Störungen theoret. verstehen läßt. Es zeigt sich, daß die empir. Verhältnisse fast zwingend zu dem Resultat führen, in die Heurlinger-Lenzsche Formel halbe Laufzahlen einzuführen u. die Formel der Rotationsenergie für die Bandenspektren abzuändern. Man muß aus der Verteilung der Störungen in den Cyanbanden darauf schließen, daß es sich um Termstörungen des Anfangstermes handelt. Hiermit ist die Deutung der Bandenlinien von HEURLINGER (vgl. Ztschr. f. Physik 1. 82; C. 1920. III. 867) nicht verträglich. Aus der theor. Bedeutung der Koeffizienten der Deslandresschen Formel wird mittels der Kombinationsbeziehungen in den Cyanbanden die abgeänderte Heurlingersche Formel bestätigt. Zusammenfassend ergibt sich: Die empir. Serienformeln für die Teilbanden lassen die Einführung von nicht ganzen

Laufzahlen als zweckmäßig erscheinen, die modellmäßige theoret. Deutung kommt zu dem gleichen Ergebnis. (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 1922. 107—18.) K. WOLF.

J. E. Purvis, *Infrarote Spektren: 1. infrarote Emissionsspektren verschiedener Substanzen. 2. infrarote Absorptionsspektren von Benzol und einigen seiner Verbindungen.* Vf. benützt zur Messung des ultraroten Spektrums folgende Anordnung. Durch einen dünnen Spalt fällt der ausgeblendete Strahl auf einen feststehenden Konkavspiegel (Focus 598,5 mm), wodurch er parallel gerichtet wird. Von diesem wird er zu einem drehbaren Steinsalzprisma reflektiert. Die Rückseite des Prismas ist versilbert, wodurch der nun monochromat. Strahl denselben Weg wieder zurückgeworfen u. von dem Hohlspiegel zu einem Thermoelement reflektiert wird. Die Wellenlänge wird durch Drehen des Prismas bestimmt. Nach dieser Methode werden die Emissionsspektren zwischen 1—10 μ von Nernstfäden, Auerlicht, Fischschwanz- u. Bunsenbrenner, C_2H_2 - u. CO-Flammen angenommen. Sie zeigen die Hauptmaxima (in derselben Reihenfolge) bei 2,1, 4,5, 4,5, 4,5, 4,5 u. 4,4 μ . Weiter wird die Durchlässigkeit des infraroten Spektrums für C_6H_6J bestimmt. Die Kurve liegt analog jener des Bzls. u. des C_6H_6Br , jedoch machen sich kleinere Abweichungen in der Lage der Maxima, besonders gegen das langwellige Ende, bemerkbar. Fl. Bzl. u. Benzoldampf zeigen einige gemeinsame Absorptionsbanden. Nur ist das Spektrum bei dem Dampf viel ausgeprägter. Analog dazu liegen auch die Absorptionsspektren der dampfförmigen C_6H_5Cl , C_6H_5Br , C_6H_5J . (Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 556—65.)

BECKER.

J. E. Purvis, *Die Absorption ultravioletter Strahlen durch Phosphor und einiger seiner Verbindungen.* P u. seine Verb. weisen im Ultraviolett keine Absorptionsbanden auf, sondern nur von einer gewissen Wellenlänge an beginnend eine totale Absorption. Dieser Punkt ist von der Temp. abhängig. Für P-Dampf beginnt die vollständige Absorption bei 70° bei $\lambda = 2130$, bei 100° $\lambda = 2420$; bei 150° $\lambda = 2500$, bei 220° $\lambda = 2960 \text{ \AA}$, für PH_3 zwischen 30° u. 100° $\lambda = 2230$, für PCl_3 bei 18° $\lambda = 2480$, für 100° $\lambda = 2590 \text{ \AA}$. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 566—67.)

BECKER.

J. Holtmark, *Über die charakteristische Röntgenstrahlung der ersten Elemente.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 23. 252; C. 1923. I. 20.) Es wurden die K-Anregungsgrenzen von Li u. Be bestimmt, u. Li_2O bzw. BeF_2 verwendet. Für die die Versuchsergebnisse darstellenden Kurven ist als Abszisse die beschleunigende Spannung der erregenden Elektronen, als Ordinate das Verhältnis der beobachteten lichtelektr. Wrkg. der Röntgenstrahlen zur Intensität der erregenden Kathodenstrahlen verwendet. In diesen Kurven ist der streng lineare Verlauf auf beiden Seiten des Knickpunktes bemerkenswert, da dies Verh. offenbar auf eine Gesetzmäßigkeit hindeutet. Die Werte für die Knickpunkte sind bei Li_2O : 52,6 Volt u. 58,1 Volt. Vf. hält den ersteren Wert für den zuverlässigeren. Als vorläufige Zahl für die K-Anregungsspannung des Be ergibt sich für BeF_2 95 Volt, die auf ± 5 Volt richtig sein dürfte. Die Versuchsergebnisse werden mit denen für C u. B. unter Berücksichtigung der Bohrschen Theorie diskutiert. Wenn die zweigartigen Bahnen nicht schon vollbesetzt sind, kann das einquantige Elektron auf eine zweiquantige Bahn springen; wir haben in diesem Fall ein Zusammenfallen der K-Anregungsgrenze mit der K_α -Linie. Ist aber die zweiquantige Schale schon vollbesetzt, so ist eine Erregung in dieser Weise nicht mehr möglich. Das Elektron muß vielmehr auf ein noch höheres Niveau gebracht werden. Dazu ist ein bedeutend höherer Energiebetrag nötig, u. außerdem entsteht der prinzipielle Unterschied, daß K-Anregungsgrenze u. K_α -Emission sich voneinander unterscheiden müssen. (Physikal. Ztschr. 24. 225—30. Kristiania.)

K. WOLF.

B. Gudden und B. Pohl, *Über lichtelektrische Wirkung und Leitung in Kristallen.* Vf. unterscheiden, je nach der lichtelektr. Wrkg., welche das Licht im Innern

krystalliner Nichtleiter hervorruft, zwei Gruppen: 1. Krystalle, deren Dispersion auf eine hohe Verschieblichkeit der Elektronen schließen läßt. a) Die wirksame Lichtabsorption findet im Grundmaterial allein statt (*Diamant, Zinkblende, S, Se, AgJ, PbCO₃, Anthracen* u. a.). b) Die Lichtabsorption findet im Grundmaterial u. in den Beimengungen statt (Lenardsche *Phosphore*). 2. Krystalle, in deren Innern nur dann lichtelektr. Wrkg. auftritt, wenn kolloidale Beimengungen vorhanden sind oder durch äußere Eingriffe einzelne Moleküle oder Molekülgruppen angeregt werden sind (blauer u. grüner *Flußspat*, durch Na gefärbtes *NaCl*). Die gesamte lichtelektr. Wrkg. äußert sich in zweifacher Weise: 1. Im primären lichtelektr. Strom, der eine reine, trägheitslos einsetzende Elektronenwanderung zur Anode darstellt. 2. Im sekundären Strom, als welchen Vff. alle Elektrizitätsbewegungen zusammenfassen, die sich infolge der Abwanderung der primären Träger herausbilden. Auf Grund des Beobachtungsmaterials lassen sich über den primären Strom in reinen Krystallen folgende Aussagen machen: 1. Die lichtelektr. ausgelösten Elektronen wandern rasch bis zur Anode, vielleicht von Atom zu Atom weiterspringend. 2. Die Stellen positiver Restladungen verlagern sich allmählich im elektr. Feld unter Wrkg. der Wärmeschwingungen oder des langwelligen Lichtes bis zur Kathode. Die zur Verlagerung erforderliche Zeit ist beim Diamanten groß (Stunden), bei der Zinkblende klein (Sekunden). 3. Die an den Elektrodenflächen gebildeten Doppelschichten halten sich auch ohne äußeres Feld mehrere Stunden. Sie verschwinden bei Belichtung infolge eines in ihrem inneren Feld in umgekehrter Richtung fließenden lichtelektr. Primärstroms. 4. Ladungsaustritt an der Anode erfolgt erst nach Überschreitung einer gewissen Ladungsdichte. Unreine Krystalle (mit gitterfremden Stromarten) können dagegen folgende Störungen zeigen: 1. Es gelingt keine Zerlegung in den Primär- u. Sekundärstrom. 2. Der Strom nimmt zeitlich ab u. wächst langsamer als die auffallende Lichtenergie. 3. Er läßt sich mit wachsender Spannung schwer sättigen. 4. Die Ausbeute bleibt hinter dem Quantenäquivalent zurück. 5. Es läßt sich keine positive Raumladung nachweisen. 6. Teilbelichtung wirkt nicht additiv. Beim Diamant genügt z. B. schon eine Verunreinigung von $5 \cdot 10^{-6}\%$, um den mittleren Verschiebungsweg auf $\frac{1}{2}$, $6 \cdot 10^{-40}\%$, um ihn auf $\frac{1}{25}$, herabzudrücken. (Ztschr. f. Phys. 16. 170—82. Göttingen, Univ.)

BECKER.

Kurt Bennewitz und Franz Simon, *Zur Frage der Nullpunktenergie*. Vff. erweitern durch Einführung der Debye-funktion die Lindemannsche Schmelzpunktformel u. erhalten auf diese Weise für den Minimalabstand δ_{\min} zweier benachbarter Moleküle zwei verschiedene Werte, je nachdem ob eine Nullpunktenergie angenommen wird oder nicht. Nach der von ihnen erweiterten Lindemannschen Auffassung soll dieser Minimalabstand beim F. gleich dem Durchmesser der Wirkungssphäre sein. Bei Kenntnis der Kristallstruktur u. des Rubestandes der Molekülzentren wäre also durch den Vergleich der mit u. ohne Annahme einer Nullpunktenergie berechneten Werte von δ_{\min} mit den Gitterdimensionen möglich, die Frage nach der Nullpunktenergie zu entscheiden. Vff. führen die Rechnung an *Hg, Ar* u. *H₂* durch unter Zugrundelegung eines regulären Gitters. Bei *Hg* u. *Ar* ist die Frage nicht zu entscheiden. Dagegen ergeben sich bei *H₂* größere Differenzen zwischen den mit u. ohne Nullpunktenergie berechneten Werten von δ_{\min} , so daß Vff. auf Grund des Vergleichs mit dem aus der Sutherland'schen Theorie berechneten Stoßdurchmesser u. unter der Annahme von tetraedrischer Packung der Atomschwerpunkte auf ein Vorhandensein von Nullpunktenergie schließen. Die Annahme einer Nullpunktenergie muß aber eine Abweichung von der Trouton'schen Regel bedingen. Diese mit Hilfe der Debye-funktion revidierte Regel lautet $\frac{\lambda_s + E_0}{T_s} \sim \frac{\lambda_s + \frac{9}{8} R \beta \nu}{T_s} \sim 20-22$. (E_0 = Nullpunktenergie des Kondensats.) Die Durchrechnung am *He* zeigt, daß dieses eine beträchtliche Null-

punktsenergie besitzen muß u. daß es aus diesem Grund vielleicht gar nicht fest werden kann. Jedenfalls müßte festes He ein großes Atomvol. haben. Die bei höheren reduzierten Temp. beobachteten Abweichungen vom Theorem der übereinstimmenden Zustände dürften auf das Vorhandensein der Nullpunktsenergie zurückzuführen sein. (Ztschr. f. Physik 16. 183—99. Berlin, Univ.) BECKER.

Wl. A. Kistiakowsky, *Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik und einige seiner Folgerungen*. Für jede chem. oder phys. Rk. kann durch Temp.- u. Druckänderung ein charakterist. Punkt gefunden werden, wo die Änderung der freien Energie der Wärmetönung gleich ist ($A = Q$), u. $dA/dt = 0$. Der Nullpunkt ist einer der charakterist. Punkte (NEERNST), aber nicht der einzige; die Gleichung $A = Q$ gilt vielmehr für alle kondensierten Systeme, die keine Umwandlungen bei tieferen Temp. erleiden. Bei der Umwandlungstemp. (z. B. beim F.) ist die Wärmetönung der Umwandlung (z. B. die Schmelzwärme) $q = T \cdot dA/dT$, wo A die freie Energie der Hauptrk. (z. B. der Hg-Verdrängung durch Zn im Clarkschen Element) bedeutet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 247—55. 1921. Petrograd, I. Polytchn.) BIKERMAN.

Wl. A. Kistiakowsky, *Über die latente Verdampfungswärme*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Anwendung des dritten Hauptsatzes auf die normalen u. unkompressiblen Fl. ergibt für die latente Verdampfungswärme derselben Q die Gleichung $Q = RT \cdot \ln RT$. Die Temperaturabhängigkeit der Troutonschen Konstante wird deshalb durch die Formel $Q/T = R \cdot \ln RT$ ausgedrückt. Die 74 Fl., für welche $Q \cdot T$ bekannt sind, gehören den aufgestellten Regeln. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 256—64. 1921. Petrograd.) BIKERMAN.

A. H. Davis, *Natürliche Konvektionskühlung in Flüssigkeiten*. Die theoret. errechnete Formel des die Abkühlungsgeschwindigkeit fester, in Fl. eintauchender Körper beherrschenden Gesetzes wird im wesentlichen experimentell bestätigt. Aus den eine — abgesehen von der Wärmezirkulation — ruhige Fl. voraussetzenden Differentialgleichungen ergibt sich eine Endformel für die Abhängigkeit der Abkühlungsgeschwindigkeit von den Eigenschaften des Tauchkörpers u. der Fl., die sich unter gewissen, einfachen Voraussetzungen mit einer von BOUSSINESQ (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1382. [1901] gegebenen deckt. Näher wird dann der Fall der Abkühlung horizontal innerhalb der Kühlfl. ausgestreckter Drähte behandelt u. die Gültigkeit der entwickelten Formel für diesen Spezialfall experimentell kontrolliert. Die apparative Anordnung besteht in der elektr. Aufheizung ausgespannter Pt-Drähte auf einen konstanten Temp.-Überschuß über die umgebende Fl. durch Zuführung elektr. Energie, deren Bemessung sich aus Widerstandsbestimmungen nach WHEATSTONES Methode ergibt; Einzelheiten vgl. Original. Bei gelinder Erwärmung des Drahts ist die Einstellung der Endverhältnisse eine ziemlich stetige, bei stärkerer Erhitzung zeigen sprunghafte Galvanometerzuckungen Turbulenz des Konvektionsstroms an. Die experimentell für verschiedene Kühlfl. ermittelten Kurven zeigen gleichartiges Verhalten (Parallelität) derselben, nur infolge des Einflusses der verschiedenen spez. Wärmen, Viscositäten u. Wärmeleitfähigkeiten der Fl. fallen die Linien nicht zusammen. Die schließliche Darst. der Resultate mittels einer, der Abhängigkeit von den Variablen nach theoret., der Best. der Funktion nach empir. ermittelten Endgleichung muß eine von der Natur der Kühlfl. unabhängige Linie ergeben, was auch für die untersuchten Beispiele von Luft, CCl_4 , Anilin, Olivenöl und Glycerin zutrifft. Das Kühlvermögen einer Fl. ist auch vom Temp.-Überschuß u. der Größe des h. Körpers abhängig; die vorwiegend das Kühlvermögen bestimmende physikal. Konstante ist das Wärmeleitvermögen, in zweiter Linie verstärken hohe spezif. Wärme u. großer Ausdehnungskoeffizient die Kühlwrkg. ebenso, wie hohe Viscosität sie verringert. (Philos. Magazine [6]. 44. 920—40. 1922. National Physics-Lab.) FRANKENBURGER.

A. H. Davis, *Kühlvermögen einer strömenden Flüssigkeit*. (Vgl. vorst. Ref.) Formale Betrachtung über das Abkühlungsgesetz für feste, in eine strömende Fl. eintauchende Körper. Unter gewissen Voraussetzungen über das gegenseitige Verhältnis von spezif. Wärme, Viscosität u. Wärmeleitvermögen der betreffenden Fl. ergibt sich mittels Ansatzes der Differentialgleichungen eine Formel, in der die Kühlgeschwindigkeit als Funktion der Dimensionierung des festen Körpers, der Strömungsgeschwindigkeit der Fl. u. ihrer obigen Eigenschaften, sowie des Temp.-Überschusses Körper-Fl. auftritt. Bestätigende Verss. stehen noch aus; das vorliegende spärliche Material läßt sich mit der Theorie vereinbaren. (Philos. Magazine [6] 44. 940—44. 1922. National-Physics-Lab.)
FRANKENBURGER.

Erwin Schrödinger, *Über die spezifische Wärme fester Körper bei hoher Temperatur und über die Quantelung von Schwingungen endlicher Amplitude*. Zu dem quantentheoret. geführten Beweis der von BORN u. BRODY (Ztschr. f. Physik 6. 132; C. 1922. III. 109) aufgestellten Theorie der spezif. Wärme fester Körper bei hoher Temp., bemerkt Vf., daß der klass. Beweis einfacher ist, u. aus der Betrachtung einer kanon. Gesamtheit das Resultat beinahe unmittelbar folgt. (Ztschr. f. Physik 11. 170—76. 1922. Arosa.)
K. WOLF.

R. Plank, *Zur Thermodynamik tiefster Temperaturen*. Vf. versucht, die untere Grenze der Dampfdruckkurve mit dem Grenzwert der Verdampfungswärme beim absol. Nullpunkt näherungsweise zu berechnen. Für die Darst. der Spannungskurven bei tiefsten Temp. ist die van der Waals-Rankine-Dupré-Nernstsche Formel $\ln p = a + b/T + c \ln T + dT + \dots$ am besten geeignet. Sie kommt auch bei der Extrapolation nach der unteren Grenze vor allen anderen Dampfdruckformeln allein in Betracht. Streng mathemat. wird $p = 0$ für $T = 0$. Jedoch berührt dabei die Kurve die T -Achse derart, daß schon bei endlicher Temp. p unter jede meßbare Größe herabsinkt. Für die Verdampfungswärme für $T = 0$ ergibt sich $r_0 = -R T_0 \ln p_0$. In Verbindung mit der obigen Formel ergibt sich $r_0 = -Rb$ ein positiver endlicher Wert für r_0 , da b stets negativ sein muß. Ist r_0 aber endlich, dann muß die Entropieänderung bei der Verdampfung bzw. Sublimation bei $T = 0$ positiv unendlich werden. Die vom Vf. durchgeführte Diskussion der anderen Dampfdruckformeln führt zu denselben Folgerungen. Es gilt also für die Gasphase das Gesetz, daß für $T = 0$ absol. Vakuum herrscht. Im Anschluß daran bespricht Vf. die Theorien von NERNST (Die theoret. u. experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes 1918) u. EPSTEIN (Ann. der Physik [4] 53. 76 [1917]) über das allgemeine Verh. von Gasen u. Dämpfen bei den tiefsten Temp. (Ztschr. f. Physik 14. 150—68. Danzig.)
BECKER.

M. S. Wrewski, *Untersuchung der Lösungen bei verschiedenen Temperaturen I—V*. Im Anschluß an die früheren Arbeiten (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1739; C. 1913. I. 590) untersuchte Vf. folgende thermodynam. Eigenschaften von Gaslsgg.: Mit A. I. Kaigorodow, die spezif. Wärmen von wss. HCl u. NH₃. Die Fl. wurde durch elektr. Strom erwärmt, der eine in einem Glasröhrchen befindliche Hg-Spirale durchfloß; eine mit W. gefüllte Hülle (vgl. BOSE, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. II. 280; C. 1907. I. 233) schützte das luftdicht geschlossene Calorimeter vom Wärmeaustausch. Die Wärmekapazität c der HCl-Lsgg. nimmt bei allen Temp. mit steigender HCl-Konz. ab; die der NH₃-Lsgg. erfährt bei 2,4° ein Maximum nahe zu 25% (Gewichts-) NH₃, bei 20,7° ist sie zwischen 0—8% NH₃ fast von der Konz. unabhängig, bei höheren Temp. (bis 60,9°) u. Konz. wächst sie mit der Konz. Die schwachen Lsgg. beider Gase (bis 3% HCl, bzw. 5% NH₃) besitzen, wie W., ein Minimum der c bei mittleren Temp. Die c der HCl-Lsgg. ist kleiner, als die nach der Mischungsregel berechnete, die Differenz dieser Werte hat bei 25—30% HCl ein Maximum. Die c der NH₃-Lsgg. ist größer,

als die berechnete. Den möglichen relativen Fehler der c -Werte schätzen Vf. auf 0,5%.

Mit N. N. Sawarizki wurden die molaren *Bildungswärmen der wss. Lsgg. von HCl u. NH₃* bei 3–62° gemessen. Die Genauigkeitsgrenze ist 0,2%. Die Übereinstimmung mit den Angaben BERTHELOTS bei 14–15° ist gut im Falle HCl, im Falle verd. NH₃-Lsgg. fanden Vf. größere Werte. Mit steigender Temp. wächst die Lösungswärme von HCl, die von NH₃ sinkt. Mit wachsender Wassermenge wächst die Lösungswärme von HCl (sogar bei 304 Mol. H₂O auf 1 Mol. HCl), die von NH₃ ist von der Wassermenge fast unabhängig (bei 19,9° entwickelt NH₃ + 10,07 H₂O 8241 cal., NH₃ + 91,32 H₂O 8336 cal., bei 61° NH₃ + 6,66 H₂O 7813 cal., NH₃ + 55,6 H₂O 7809 cal.)

Mit N. N. Sawarizki u. L. E. Scharlow bestimmte Vf. die *Dampfspannungen u. die Dampfzus. der wss. Lsgg. von HCl u. HBr* zwischen 20 u. 80°. Der App. (Abbildung im Original) gestattete die getrennte Messung der von einem bestimmten N₁-Vol. aus dem Lösungsdampf aufgenommenen W. u. Säure. Der Dampfdruck über den HCl-Lsgg. hat ein scharfes Minimum bei 25% HCl (19,95°, 24% (55,2°), 23% (75,9°); der Dampfdruck der HBr-Lsgg. ebenso bei 52% HBr (19,93°), 51% (54,83°). Die HCl-Konz. im Dampf steigt von 0 auf 2%, wenn die HCl-Konz. in der Lsg. von 0 bis 18% zunimmt, von 2 auf 99%, wenn die HCl-Konz. in der Lsg. von 18 auf 37% steigt, so daß der Dampf nur über mittelkonzentrierten Lsgg. die beiden Komponenten in beträchtlichen Mengen enthält. Auch die HBr-Konz. im Dampf wächst von 1 auf 99%, wenn die Konz. in der Lsg. von 40 auf 60% steigt. Die HCl-Konz. im Dampf nimmt mit der Temp. zu, wenn die Lsg. weniger als 30,5% HCl enthält, für konzentriertere Lsgg. wächst bei Temperaturzunahme die Wasserkonz. Die entsprechende HBr-Konz. ist 58–60%. Die konstant sd. Gemische haben folgende Zus.: bei 19,9° 24,6% HCl, bei 55,2° 23,2%, bei 75,9° 22,15%, bei 19,9° 52,3% HBr, bei 54,8° 50,9%, bei 79,9° 49,7%.

Die theoret. Erörterungen des Vfs. betreffen die *Dampfspannung u. die Bildungswärmen der Gaslösungen*. Aus der DUHEM-MARGULESSchen Formel folgert er, daß die Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses zweier Komponenten im Dampf y von der Mischungswärme (auf 1 Mol. Gemisch bezogen) Q , dem Molbruch des ersten x u. der Verdampfungswärme des zweiten Komponenten L_2 durch die Gleichung: $d \ln y / dt = dQ/dx - L_2 / RT^2$ wiederzugeben ist. Sie stimmt mit den Messungen überein.

In den wss. NH₃-Lsgg. findet Vf. ein Beispiel *einseitig-idealer Lsgg.* Hier ist dQ/dx von x unabhängig, so daß $d \ln y / dt$ bei konstanter Temp. konstant ist. Die Änderungen der partiellen Dampfdrucke des W. mit der Temp. u. Konz. gehorchen den Gesetzen von RAOULT u. BABO (vgl. PERMAN, Journ. Chem. Soc. London 83. 1168; C. 1903. II. 1303), nicht aber die Dampfdruckänderungen von NH₃. Die Verdampfungswärme von W. aus der Lsg. ist der aus dem reinen W. gleich, die Verdampfungswärmen von NH₃ aus den Lsgg. u. aus dem reinen NH₃ sind verschieden. Die spezif. Wärme der NH₃-Lsgg. ist eine lineare Funktion des Molenbruches. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 335–401. 1922/23. Petrograd, Univ.)

BIKERMAN.

J. R. Partington, *Chemische Konstanten einiger 2 atomiger Gase*. Vf. bringt eine kurze, zusammenfassende Darst. des 3. Nernstschen Wärmesatzes u. der Methoden zur Ermittlung der chem. Konstanten 1-atomiger Gase. Hierauf wird ein Weg zur Ermittlung derselben für 2-atomige Gase besprochen, die aus Mol. hypothet., jedoch einer Anzahl von Gasen näherungsweise vermutlich entsprechender Art bestehen. Mittels Ansätzen der statist. Mechanik wird eine Gleichung für die chem. Konstante entwickelt; letztere tritt darin als Funktion des Mol.-Gew. u. des Halbmessers der molekularen Rotationsbewegung auf; letzterer wird hierbei dem

Halbmesser des Mol. gleichgesetzt. Es werden Beispiele für 2-atomige, aus gleichartigen u. verschiedenen Atomen bestehende Gase berechnet u. am vorliegenden experimentellen Material dem Sinn nach bestätigt. (Philos. Magazine [6] 44. 988-93. 1922. London, Univ.)

FRANKENBURGER.

R. B. S. Cox, *Die chemischen Konstanten zweiatomiger Gase*. Vf. berechnet für N_2 , Cl_2 , Br_2 u. J_2 die chem. Konstanten aus den experimentell ermittelten Dissoziationskonstanten u. aus den Dampfdruckkurven u. vergleicht die Ergebnisse mit den Werten, welche sich aus der von EHRENFEST u. TRKAL für zweiatomige Gase erweiterten Stern-Tetrodeschen Formel Γ (zweiatomig) = $\log \frac{2\pi m^{3/2} \cdot 8\pi^2 J K^{1/2}}{\sigma h^5}$ ergeben.

	Γ (X) einatomig	Γ (X ₂) Dissoziation	Γ (X ₂) Dampfdruck	Γ (X ₂) theoret.
J	1,57	1,84	3,49	2,42
Br	1,26	1,01	1,84	1,8
Cl	0,72	-0,91	0,42	0,9
N	—	—	-0,15	-0,16

Vf. schließt aus diesen Unstimmigkeiten, daß noch keinerlei Folgerungen auf die chem. Konstanten zweiatomiger Gase erlaubt sind, bis genauere experimentelle Werte zur Verfügung stehen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 541-51.) BECKER.

J. K. Syrkin, *Über die Zahl der Zusammenstöße von mehreren Molekülen*. Vf. nimmt an, daß der Zusammenstoß von n Molekülen dann stattfindet, wenn diese sich in einem Vol. σ befinden (Stoßvolumen). Dieses Stoßvol. ist sehr klein u. vergleichbar mit den Moleküldimensionen. Vf. stellt sich die Aufgabe zu berechnen, wie oft in der Zeiteinheit dieser gleichzeitige Aufenthalt von n Molekülen in dem Stoßvol. verwirklicht wird, u. leitet für den Fall, daß in dem Stoßvol. nicht gleichartige, sondern Moll. der Gattung H_1 , n_2 Moll. der Gattung A_2 usw. sich befinden, die allgemeine Form des Ausdruckes für die Zahl der Zusammenstöße ab. Wird die abgeleitete Formel auf die Zahl der Zusammenstöße zweier Moll. angewandt, so ergibt sich die Boltzmannsche Formel. Letztere ist also ein spezieller Fall der vom Vf. abgeleiteten allgemeinen Formel. (Physikal. Ztschr. 24. 236-29. Iwanow-Wosnessensk.)

K. WOLF.

B. Anorganische Chemie.

H. Freundlich und P. Scholz, *Über hydrophobe und hydrophile Sole des Schwefels*. Das nach v. WEIMARN durch Eingießen einer alkoh. S-Lsg. in W. erhaltene Sol ist hydrophob; die von ODÉN durch Doppelzers. von SO_2 u. H_2S bzgl. Thiosulfat u. Säure erhaltenen Sole sind dagegen hydrophil u. dadurch gegen Flockung im allgemeinen beständiger. Zur Erklärung des Unterschiedes würde es nicht genügen, daß die Micellen des Weimarn-Sols aus S_2 -Schwefel, die der Odénschen Sole aus S_μ -Schwefel beständen. Vielmehr enthalten die letzteren Pentathionsäure, welche sowohl große Verwandtschaft zum S wie zum W. besitzt. Wahrscheinlich ist die Pentathionsäure an die S-Teilchen adsorbiert. Deren Micellen enthalten deshalb viel W. Alkalien u. H_2S , welche die Pentathionsäure zersetzen, machen die Odénschen Sole hydrophob. (Kolloidchem. Beihefte 16. 234-66. 1922. Dahlem.)

LIESEGANG.

Clarence B. Wise, *Die Löslichkeiten gewisser Metallchloride in Selenoxychlorid*. Die Löslichkeit der Chloride der Metalle der Alkalien und derjenigen der 2. Gruppe des natürlichen Systems (vom Hg wird nur $HgCl_2$ angegeben), ferner vom $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SbCl_5$, $MnCl_2$, $FeCl_3$, $NiCl_2$, $CoCl_2$ bei 25° wurde gemessen. $CuCl_2$, $AgCl$, $PbCl_2$, $CrCl_3$ sind unl., $AsCl_3$ ist in allen Verhältnissen mit $SeOCl_2$ mischbar. Sehr

geringe Mengen Feuchtigkeit beeinflussen die Löslichkeit nur wenig, beträchtlichere Mengen W. wandeln jedoch das SeOCl_2 in H_2SeO_3 u. HCl um, wodurch andere Gleichgewichtsverhältnisse eintreten. Während sich anscheinend LiCl , NaCl , CuCl_2 , AgCl , SnCl_2 , BaCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 , HgCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 nicht mit SeOCl_2 vereinigen, bilden KCl , RbCl , CsCl , MgCl_2 , CaCl_2 , TiCl_4 , SnCl_4 , SbCl_5 , FeCl_3 verschieden zusammengesetzte Additionsprodd., die näher beschrieben werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1233—37. Madison [Wisconsin], Univ.) BÖTTGER.

W. Arkadiew, Die Löslichkeit des Chlors in Wasser. Mit Hilfe der von JAKOWKIN (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 32. 673; C. 1901. I. 358) gefundenen Beziehungen zwischen der gel. Cl-Menge A u. dem nicht hydrolysierten Anteil a : $A = a + \sqrt[3]{k \cdot a}$ u. unter Berücksichtigung des Henryschen Absorptionsgesetzes folgert Vf. die Formel $A = r \cdot a + R \cdot \sqrt[3]{a}$, worin a die Cl-Konz. in der Atmosphäre bedeutet (Millimol./Liter). Die nach den Messungen JAKOWKINS berechneten r - u. R -Werte (vgl. Tabelle) hat Frl. S. Wolkowa experimentell bestätigt.

Temp.	0	15	25	39,1	53,6	67,6	83,4°
r . . .	4,115	2,065	1,515	1,003	0,713	0,552	0,446
R . . .	8,62	8,815	8,84	8,79	8,65	8,29	7,87

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 205—9. 1918. Moskau)

BIKERMAN.

Jitsusaburo Sameshima, Kazuo Aihara und Toshiaki Shirai, Ein Beitrag zur Trennung der Isotopen des Chlors nach der Methode der fraktionierten Adsorption. Vf. trennen HCl -Gas durch fraktionierte Adsorption an Holzkohle in zwei Anteile. Der eine, welcher durch Erhitzen der Kohle unter 110° wieder abgegeben wurde, zeigte ein At.-Gew. $\text{Cl} = 35,4612$, während die zweite Fraktion (durch Erhitzen über 150° gewonnen) $\text{Cl} = 35,4588$ ergab. Eine Parallelbest. an gewöhnlichem KCl zeigte $\text{Cl} = 35,4608$. Die Abweichung geht über die mögliche Fehlergrenze hinaus. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. [I] 12. 149—54.) BECKER.

M. Born und H. Kornfeld, Über den Zusammenhang des Dipolmomentes und der Sublimationswärme der Halogenwasserstoffe. Vf. versuchen, die Gitterbildung der Halogenwasserstoffe ohne Annahme von homöopolaren Bindungsprozessen rein durch elektrost. Fernwirkung der Molekel zu erklären, da die Moleküle der Halogenwasserstoffe elektr. Dipole sind, welche sich bei geeigneter Anordnung anziehen. Das daraus entstehende Gitter wird in der einfachsten Anordnung aus zwei kongruenten Tetraedern gebildet, welche so ineinander gestellt sind, daß ihre Ecken einen Würfel bilden. Die in den Ecken des einen Tetraeders befindlichen Dipole zeigen mit dem positiven Pol gegen das Zentrum, die anderen des zweiten Tetraeders entgegengesetzt. Das Elementarparallelepiped zeigt dann einen dem NaCl ähnlichen Bau u. enthält 8 Dipole in den Richtungen der 4 Raumdiagonalen. Je zwei benachbarte Dipole einer Würfelkante ziehen sich an, da sie sich die entgegengesetzten Pole zukehren (analog der Nachbarionen des NaCl). Aus dem Dipolmoment p und dem Gitterabstand δ berechnet sich die elektrost. Energie des Gitters pro Mol. zu $-21,41 \cdot p^2 / \delta^3$ u. aus dieser die Gitterenergie u. weiterhin die Sublimationswärme. In Ermanglung von Daten über die Kompressibilität nehmen Vf. den für die Abstoßung der Ionen eines Satzgitters gültigen Exponenten $n = 9$ an. Umgekehrt berechnen nun Vf. aus dem gemessenen

Sublimationsminimum S die Dipolmomente $p = 7,995 \cdot 10^{-21} \sqrt{\frac{MS}{\rho}}$ ($M = \text{Molekulargewicht}$, $\rho = D$). Für HCl ist $p = 2,90 \cdot 10^{-18}$, HBr $3,35 \cdot 10^{-18}$, HJ $3,89 \cdot 10^{-18}$. Die daraus berechneten Kernabstände sind $0,61 \cdot 10^{-8}$, $0,70 \cdot 10^{-8}$, $0,81 \cdot 10^{-8}$. In der Größenordnung stimmen diese Zahlen mit den gemessenen überein. Dagegen sind die berechneten Dipolmomente wesentlich kleiner, als die obere Grenze

$p_0 = cr_0$. Dieses Moment wäre vorhanden, wenn die Ladung des Halogenatoms im Kern vereinigt wäre. Daraus folgt, daß zwar die Schwerpunktsverschiebung u. mithin die Verzerrung des Halogenions durch das angelagerte H^+ -Ion klein ist, daß aber die Energie dieser Deformation beträchtlich werden kann. Dies ergibt sich auch aus einem Vergleich der berechneten, zur Trennung der Ionen nötigen Arbeit, unter der Annahme, daß die Ladungen im Kern konzentriert sind, mit den gemessenen Werten der Ionisierungsenergie. In folgender Tabelle steht in der 2. Reihe die ohne Schwerpunktsverschiebung, in der 3. die mit Schwerpunktsverschiebung berechnet, in der 4. die beobachtete Ionisierungsenergie, in der 5., die Deformationsarbeit:

HCl	261	319	313	52
HBr	234	294	299	65

Die Übereinstimmung der Zahlen in Reihe 3 u. 4 beweist die Richtigkeit der aus den Sublimationswärmern berechneten Dipolmomente. (Physikal. Ztschr. 24. 121—24.)

BECKER.

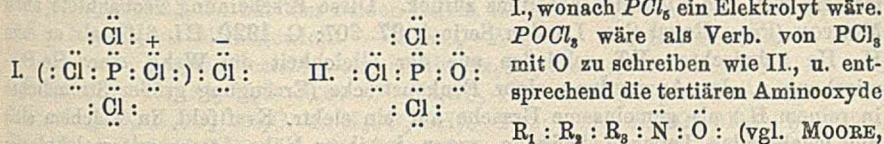
Th. von Fellenberg, *Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur*. Nach einem histor. Überblick über hierüber bereits vorliegende Arbeiten, insbesondere die Arbeiten von CHATIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 30. 352 [1850]; 82. 128 [1876]), wird die Unters. jodierten Salzes, d. h. mit kleinen Mengen (1 : 100000 bis 1 : 200000) KJ versetzten NaCl, u. die colorimetr. u. titrimetr. Best. kleinster Jodmengen besprochen, u. ferner an Hand von Unters., die noch ergänzt werden müssen, der Jodgehalt von Speisesalzen, von Br-Salzen, von Trink- u. Flußwässern, der Luft, der Ndd., von Kohlen, Asche u. Ruß, sowie von Nahrungsmitteln u. einigen anderen pflanzlichen u. tier. Erzeugnissen erörtert. Die umfangreiche Arbeit entzieht sich einer Wiedergabe in einem kurzen Referate. — Zum *Nachweise von Jod in jodierten Salzen* gibt Vf. einen großen Tropfen mit Nitrit versetzter H_2SO_4 in ein Reagensglas, darauf das Salz in einer Schicht von etwa 3 cm Höhe u. darauf einen großen Tropfen 0.5%ig. Stärkelsg. Bei einem Jodgehalte von 10 mg KJ im kg entsteht fast unmittelbar Blaufärbung, soweit die Stärkelsg. eindringt. Die Rk. ist bei 0,4 mg KJ im kg noch sehr deutlich u. einige Stdn. bis mehrere Tage haltbar. Zur Best. von Jod in jodiertem Salz benutzt Vf. das Verf. von WINKLER (Ztschr. f. angew. Ch. 28. I. 532; C. 1916. I. 809.). Die Ausführung unter den hier obwaltenden Verhältnissen u. die Gestaltung der erforderlichen App. wird an Hand von Abbildungen besprochen. Die jodierten Salze halten sich in verschlossener Flasche gut; offen an der Luft aufbewahrt verlieren sie beträchtlich Jod. — Zur *colorimetr. u. titrimetr. Best. kleinster Jodmengen* verwendet Vf. das Ausschütteln mit Chlf.; das vorhandene Jod ist schließlich in 0,02 ccm Chl. konz. Es handelt sich hier um Millionstel Gramm im kg oder Liter; ein solches wird in der Mikrochemie als Mikrogramm = γ bezeichnet. Ein geübtes Auge kann in 0,02 ccm Chlf. noch 0,1 g Jod sehen; mit Sicherheit wird dies in der Regel erst bei 0,3 γ geschehen. Die Best. solch kleiner Mengen Jod in den eingangs erwähnten Stoffen wird eingehend erörtert.

Schweizer Speisesalze sind sämtlich jodhaltig, zum Teil schwankt der Gehalt an Jod; die Sole von Bex ist besonders reich an Jod (215 γ im l), ebenso das daraus gewonnene Salz (260 γ im kg), das jodreicher ist als südfranzös. Salze, darunter auch Meersalze. Br-Salze enthalten wechselnde Jodmengen; der Jodgehalt des Berner Trinkwassers schwankt sehr (0,021 γ —0,36 γ im l); der Jodgehalt der Trinkwässer scheint im allgemeinen im Winter höher zu sein als im Sommer. Auch die Flußwässer enthalten Jod; der Gehalt daran hängt von der Regenmenge u. dem Jodgehalte der Ndd. ab. In Luft konnte Jod nachgewiesen werden (0,04 γ in 1 cbm). Regenwasser gibt beim Stehen sein Jod ganz oder teilweise wieder ab, wohl weil CO_2 aus Nitriten N_2O_3 frei macht, die aus Jodiden Jod abspaltet. Auch aus der Erde

entweicht Jod als solches, u. zwar mehr aus gedüngtem als ungedüngtem Boden. Das aufsteigende Jod ist in den untersten Luftschichten angereichert; die Blätter assimilieren Jod unmittelbar aus der Luft. Quell- u. Flußwässer u. Ndd. enthalten zugleich anorgan. u. organ. gebundenes Jod. Beim Verbrennen von Steinkohlen geht das Jod hauptsächlich in die Luft, beim Verbrennen von Holz in die Asche. Vergleichende Unterss. über den Jodgehalt von Nahrungsmitteln im fast kropffreien LaChaux-de-Fonds u. im kropfverseuchten Signau ergaben für ersteres weit höhere Jodgehalte, das Trinkwasser z. B. ist dort 20mal jodreicher als das im Signau (1,40 γ : 0,067 γ). In verschiedenen Nahrungsmitteln wurden gefunden (γ -Jod in 1 kg frische Substanz): Gemüse u. Früchte 2—30, Südfrüchte 5—136, Weizen verschiedener Herkunft 2—19, Milch, Eier, Fleisch 5—106 (Butter), Erdnußöl 4, Schweinefett 17, Lebertran raffiniert 7200, roh 3370, Wasserpflanzen 182—448, Agar für Nährböden 1660, Meerestang getrocknet etwa 900000, Fische 29—163. Das Jod findet sich in den verschiedenen Organen in wechselnden Mengen. In den Tieren u. Pflanzen herrscht das organ. gebundene Jod weitaus vor. Die Arbeiten CHATINS (l. c.) konnten weitgehend bestätigt werden, besonders was das V. des Jods in allen Naturprodd., das Entweichen des Jods aus dem Boden u. den Gewässern u. den höheren Gehalt an Jod von Luft u. Ndd. in der Tiefe als in der Höhe betrifft. Als unrichtig wird die Annahme CHATINS (l. c.) angesehen, daß der Jodgehalt der Luft für die Verhütung des Kropfes von Bedeutung sei, dazu ist dieser Gehalt viel zu gering. Dagegen stützen die Ergebnisse des Vfs. die Folgerung CHATINS (l. c.), daß Kropf u. Kretinismus durch Jodmangel der Nahrung bewirkt, bzgl. durch genügende Jodzufuhr verhütet werden. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 14. 161—240).

RÜHLE.

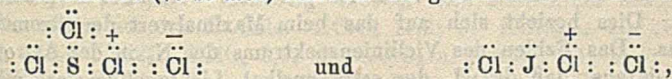
G. W. F. Holroyd, *Die Formel des Phosphorpentachlorids*. Vf. schreibt sie zu



Chemistry and Ind. 42. 427; nachf. Ref.). (Chemistry and Ind. 42. 348. Blackburn.)

RÜHLE.

T. S. Moore, *Die Formeln von Schwefeltetrachlorid und Jodtrichlorid*. Die Schreibweise HOLROYDS (vorst. Ref.) führt für die genannten Stoffe zu den Formeln:



wonach beiderlei Stoffe Elektrolyten wären. Eine Stütze für diese Anschauung in betreff des JCl_3 liefern die Arbeiten von ODDO (Gazz. chim. ital. 31. II. 151; C. 1901. II. 905) u. von ABEL u. HALLA (ABEGGS Handbuch d. anorg. Chemie 4. 2. Seite 484) u. von WALDEN (ABEGGS Handbuch, l. c.). (Chemistry and Ind. 42. 427. London.)

RÜHLE.

M. A. Rakusin und A. A. Arsenjew, *Unmittelbare Darstellung der Tetraphosphorsäure*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 376—77. 1921. — C. 1923. III. 349.)

BIKERMANN.

Ernest Anderson und Le Roy G. Story, *Studien über gewisse physikalische Eigenschaften des Arsenrioxyds in wässriger Lösung*. Vff. bestimmten bei 25° die DD. der wss. Lsgg. von As_2O_3 (bezogen auf W. von 25°) u. bei 22° die Brechungsquotienten der wss. Lsgg. von As_2O_3 mit 1,796 bis 14,368 g im Liter. Das Gewicht W der in 1 l Lsg. enthaltenen gel. Substanz ist eine lineare Funktion der D., des Brechungsquotienten u. der Ablesungen an der Skala der bei den

Messungen des letzteren benutzten Immersionsrefraktometers von der allgemeinen Form $W = A + B \cdot x$. Die Werte der Konstanten sind im 1. Falle: $-1288,36$ bzw. $+1288,39$; im 2. $-10062,7$ bzw. $+7550$; im 3. $-42,95$ bzw. $+3,04$. Die Löslichkeit (g As_4O_6 in 100 g W.) läßt sich in ihrer Abhängigkeit von der Temp. t durch die Formel $W = 1,21 + 0,021 t + 0,000505 t^2$ ausdrücken. Die $[H^+]$ konnte durch Anwendung der H_2 -Elektrode nicht bestimmt werden; auf colorimetr. Wege wurde (mittels Phenolrot oder Bromthymolblau) $p_H = 6,6$ (bei 25°) gefunden. Das Mol.-Gew. wurde nach der K.-Methode zu 92,5, nach der E.-Methode zu 99,17 gefunden. Bei 0° scheint des gesamte As_4O_6 in arsenige Säure, vielleicht $HAsO_3$, verwandelt zu werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1102—5. Lincoln [Nebraska], Univ.)

BÖTTGER.

Kôtarô Honda, *Das Bohrsche Modell des Wasserstoffmoleküls und seine magnetische Suszeptibilität*. Vf. berechnet aus dem Bohrschen H-Modell u. aus der Langevinschen Theorie des Diamagnetismus die diamagnet. Suszeptibilität. Unter der Annahme von kreisförmigen Elektronenbahnen ergibt sich $\chi = -0,712 \cdot 10^{-6}$, bei ellipt. Bahnen $-5,70 \cdot 10^{-6}$. Der von JONÉ (Philos. Magazine [6] 39. 305; The science reports of the Tôhoku imp. univ. [I] 8. 115; C. 1920. I. 747) experimentell gemessene Wert $-3,96 \cdot 10^{-6}$ liegt zwischen beiden. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. [I] 12. 123—25.)

BECKER.

E. Gehrcke und **E. Lau**, *Über das Viellinienspektrum des Wasserstoffs*. Vf. nehmen das Spektrum des Wasserstoffs in einer Entladungsröhre mit weniger als 1 mm Druck mittels eines Gitters auf. Die Entladungsröhre war an der Innenwand durchsichtig versilbert, wodurch die Balmerreihe verhältnismäßig schwach, das Viellinienspektrum dagegen desto stärker auftrat. Würde in die Röhre eine Funkenstrecke von etwa 1 mm u. einige Leydener Flaschen parallel geschaltet, so trat ein Teil des Viellinienspektrums zurück. Diese Erscheinung beobachtete auch MERTON (Proc. Royal Soc. London Serie A 97. 307; C. 1920. III. 616), als er dem H_2 He beimischte. Vf. schließen aus der Gleichheit der Wrkg. einer He-Beimischung u. der Anwendung einer Funkenstrecke (Erzeugung großer Stromdichte in reinem H_2) als gemeinsame Ursache auf ein elektr. Kraftfeld, in welchem sich die leuchtenden Teilchen befinden, wenn in ihrer Nähe Atome mit molekularen Feldern (He- bzw. H-Atome, letztere aus dissociertem H_2) vorhanden sind. Daß solche elektr. Felder tatsächlich auftreten, beweist auch die starke Verbreiterung, welche die Linien der Balmerreihe durch die Funkenentladung erfahren. Aus der Halbwertsbreite der Linien des Viellinienspektrums berechnet sich die Temp. zu etwa 1000° . Dies bezieht sich auf das beim Maximalwert der Stromenergie erwärmte Gas. Das Fehlen des Viellinienspektrums des N_2 in der Astrophysik erklären Vf. daraus, daß der H_2 der astrophysikal. Lichtquellen stark mit anderen Elementen verunreinigt ist, da Beimengungen von He, O_2 , H_2O das Viellinienspektrum schwächen, bzw. ganz unterdrücken. Wegen des vollständigen Zahlenmaterials muß auf das Original verwiesen werden. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 32. 453—58. 1922. Charlottenburg, Physikal. Techn. Reichsanstalt.)

BECKER.

G. G. Urasow, *Gleichgewichtszustände ternärer Systeme*. Eingehende zusammenfassende Darst. der graph. Methode in ihrer Anwendung auf die ternären Systeme. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 61—161. 1922.)

BIKERMAN.

P. P. Rubzow, *Über die Löslichkeit der Pottasche in Wasser*. 100 Teile W. lösen bei $16,5^\circ$ 108,38 Teile K_2CO_3 (die gesätt. Lsg. enthält 52,01% K_2CO_3); bei $19,5^\circ$ sind diese Werte 111,9 bzw. 52,80%. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 220—24. 1918.)

BIKERMAN.

Carl E. Otto und **H. Shipley Fry**, *Die Zersetzung von Kaliumperchlorat und seine Katalyse durch Ferrioxyd*. Das Erhitzen des $KClO_4$ erfolgte in Reagens-

gläsern durch Woodsches Metall, welches seinerseits in einem elektr. Ofen erwärmt wurde. Vorvers. ergaben, daß bei der Zers. des $KClO_4$ weder Cl_2 , noch $KClO_3$ entstehen, der Vorgang also ausschließlich nach der Gleichung $KClO_4 = KCl + 2O_2$ verläuft; er ist also monomolekular. Die Verss. wurden in dem Temperaturintervall $450-600^\circ$ ausgeführt. Innerhalb dieses Gebietes stimmen die beobachteten Werte des Geschwindigkeitskoeffizienten mit denjenigen überein, die sich nach der Formel von ARRHENIUS (Ztschr. f. physik. Ch. 4. 226 [1889]) berechnen. Die Zunahme des Geschwindigkeitskoeffizienten ist bei derselben Temp. der Gewichtskonz. des als Katalysator benutzten Fe_2O_3 proportional. Der Ausdruck $(K_c - K_0)C$, in dem K_c den Geschwindigkeitskoeffizienten der katalyt. beschleunigten, K_0 denjenigen der nicht beschleunigten Rk., C die molekulare Konz. des Katalysators bezeichnet, ändert sich mit der Temp. ebenfalls dem Arrheniusschen Gesetz gemäß. Der Zusatz des Katalysators scheint nicht die bereits stattfindende Rk. zu beschleunigen, sondern eine Nebenrk. einzuleiten, die vielleicht in der Entstehung einer intermediären Verb. besteht, während die ursprüngliche Rk. unverändert daneben fortschreitet, so daß die schließliche Geschwindigkeit die Summe von 2 Teilgeschwindigkeiten ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1134—43. Cincinnati [Ohio], Univ.)

BÖTTGER.

WL. P. Iljinski, *Einfluß der Hydrat- und Doppelsalzbildung auf doppelte Umsetzungen von Salzen in wässrigen Lösungen, auf dem Beispiel des Systems Natriumchlorat — Kaliumcarbonat erläutert*. Experimentelle Best. der Löslichkeiten in folgenden Systemen: $NaClO_3 - Na_2CO_3$. Bei $24,2^\circ$ lösen 100 g W. 98,6 g $NaClO_3$ auf, 28,5 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; die an $NaClO_3$ u. $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ gesätt. Lsg. enthält 71 g $NaClO_3$ u. 21,4 g Na_2CO_3 ; die an $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ u. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ gesätt. 46,2 g $NaClO_3$ u. 24,65 g Na_2CO_3 . Bei 40° sind in 100 g W. 116,4 g $NaClO_3$ oder 49,0 g $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ l., mit den beiden Salzen ist eine Lsg. von 100,8 g $NaClO_3$ u. 16,2 g Na_2CO_3 im Gleichgewicht. — $K_2CO_3 - Na_2CO_3$. Die Löslichkeiten in 100 g W.; die erste Angabe bezieht sich auf die Na_2CO_3 -Menge, die zweite auf die von K_2CO_3 . 40° : $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ 49,0; 0. $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ u. $Na_2CO_3 \cdot K_2CO_3 \cdot 6H_2O$ 41,0; 21,0. $Na_2CO_3 \cdot K_2CO_3 \cdot 6H_2O$ u. $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ 11,2; 107. $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ 0; 119,3. $24,2^\circ$: $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ 28,5; 0. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ u. $Na_2CO_3 \cdot K_2CO_3 \cdot 6H_2O$ 38,0; 24,0. $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ u. $Na_2CO_3 \cdot K_2CO_3 \cdot 6H_2O$ 11,2; 107,4. $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ 0; 112,6. 10° : $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ 12,0; 0. $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ 0; 108,4. -6° : $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ u. $Na_2CO_3 \cdot K_2CO_3 \cdot 24H_2O$ 11,7; 25,4. $Na_2CO_3 \cdot K_2CO_3 \cdot 24H_2O$ u. $K_2CO_3 \cdot 3,75H_2O$ 6,9; 54,0. $K_2CO_3 \cdot 3,75H_2O$ 0; 84,4. — $NaClO_3 - KClO_3$. Die erste Ziffer bezieht sich auf das K-, die zweite auf das Na-Salz. $KClO_3$ 14,2; 0. $KClO_3$ u. $NaClO_3$ 7,2; 116. $NaClO_3$ 0; 116,4. $24,2^\circ$: $KClO_3$ 8,1; 0. $KClO_3$ u. $NaClO_3$ 3,1; 99,7. $NaClO_3$ 0; 98,6. — $KClO_3 - K_2CO_3$. Zuerst die Chlorat-Konz., dann die Carbonat-Konz. 40° : $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ 0; 119,3. $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ u. $KClO_3$ 2,2; 109,8. $KClO_3$ 14,2; 0. $24,2^\circ$: $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ 0; 112,6. $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ u. $KClO_3$ 0,4; 111,6. $KClO_3$ 8,10; 0. — $NaClO_3 - K_2CO_3$. Die erste Angabe bezieht sich auf Na_2CO_3 , die zweite auf K_2CO_3 , die dritte auf $KClO_3$, die vierte auf $NaClO_3$. $24,2^\circ$: $NaClO_3 + KClO_3 + Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ 22,2; 0; 2,6; 66,9. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O + Na_2CO_3 \cdot 7H_2O + KClO_3$ 24,5; 0; 2,5; 45,0. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O + Na_2CO_3 \cdot K_2CO_3 \cdot 6H_2O + KClO_3$ 33,6; 27,7; 0,7; 0. $K_2CO_3 \cdot 2H_2O + Na_2CO_3 \cdot K_2CO_3 \cdot 6H_2O + KClO_3$ 7,7; 89,9; 0,6; 0. — Zur Erklärung der beobachteten Löslichkeitsbeeinflussung zieht Vf. die Hydratbildung in Lsgg. an. — Der prakt. Wert des erforschten Systems liegt darin, daß es möglich wird, günstige Bedingungen für die Kaliumchloratgewinnung aus $NaClO_3$ u. K_2CO_3 zu finden. Am besten wird $KClO_3$ ausgefällt, wenn man auf 100 g W. 67 g $NaClO_3$ u. 71 g K_2CO_3 nimmt. — Zum Schluß werden einige Verss. über die elektrolyt. Darst. des $NaClO_3$ mitgeteilt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 29—59. 1922.) BIKERMAN.

R. F. Schneider und S. A. Braley, *Die Überföhrungszahlen vom Natrium und*

Kalium in den gemischten Lösungen ihrer Chloride. (Vgl. BRALEY u. HALL, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1770; C. 1921. I. 719.) Die Überführungszahlen wurden nach dem Verf. von WASHBURN (Technology Quarterly 21. 187), die Leitfähigkeiten nach demjenigen von KOHLRAUSCH bestimmt. Zur Verwendung gelangten Gemische von KCl und NaCl im Verhältnis 3 KCl:1 NaCl bis 1 KCl:3 NaCl in 0,1- bis 1,6 n. Lsgg. Temp. 25°. Aus den bei den einzelnen Lsgg. beobachteten Werten der Überführungszahlen und der Äquivalentleitfähigkeiten werden die Beweglichkeiten der Ionen berechnet. Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, daß in den Lsgg. in erheblichem Umfang komplexe Ionen, wie KCl_2' u. NaCl_2' oder allgemein $(\text{K}_x\text{Cl}_y)'$ u. $(\text{Na}_m\text{Cl}_n)'$ vorhanden sind, was der Annahme einer vollständigen Dissoziation widerspricht. Bei der Gesamtkonz. 0,2 n. u. dem Verhältnis 3 KCl:1 NaCl ist die Beweglichkeit des Na'-Ions prakt. gleich Null. Die Abweichungen zwischen den beobachteten Werten des Verhältnisses der Überführungszahlen vom Na u. K u. denjenigen, die sich nach der von BRALEY (l. c.) berechneten Formel berechnen, lassen sich nicht lediglich auf die von WASHBURN nachgewiesene stärkere Hydratation des Na'-Ions zurückführen, sondern deuten ebenfalls auf die erwähnte Komplexbildung hin. Die Ergebnisse sind im Einklang mit denjenigen, die SMITH u. seine Schüler (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 179; 42. 185; C. 1918' I. 157; 1920. III. 3) erhalten haben, daß nämlich der Bruchteil des Na'-Ions gegenüber dem K'-Ion wächst, wenn die Gesamtkonz. über 0,2 n. wächst, daß aber unterhalb dieser Konz. das Gegenteil zutrifft. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1121-34. Urbana [Ill.].)

BÖTTGER.

E. W. Alexejewski, *Darstellung des Berthollettsalzes bei der Elektrolyse von Kochsalz.* Da die Pottasche in Rußland billiger als KCl ist, elektrolysiert Vf. mit KMnO_4 , als Depolarisator, Kochsalzlsgg. u. versetzt das erhaltene NaClO_2 mit K_2CO_3 , wobei KClO_3 , als das am wenigsten l. der anwesenden Salze, sich ausscheidet. Anstatt Pt-Elektroden benutzt Vf. Kohleanode eines Leclanché-Elementes. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 323-25. 1921. Pjatigorsk.)

BIKERMAN.

E. W. Alexejewski, *Untersuchung über die Löslichkeit des Kaliumchlorats in wäßrigen Lösungen von Na_2CO_3 , NaCl und K_2CO_3 .* (Vgl. vorst. Ref.) Es wurden 5 u. 7%ig. Lsgg. von Na_2CO_3 , 5 u. 30%ig. NaCl, 5, 10, 20, 30. 40 u. 50%ig. K_2CO_3 benutzt. Der mögliche Fehler beträgt 5-20%. Die Löslichkeit des KClO_3 vermindert sich bei der Konzentrationszunahme der anwesenden Salze: die meisten Löslichkeitskurven besitzen Knicke bei 30 u. 40°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 326-31. 1921. Pjatigorsk.)

BIKERMAN.

J. I. Michailenko, *Die Wirkung von Salzen auf die Natriumperoxydzersetzung durch Wasser.* Es wurden 146 chem. Körper auf ihren katalyt. Einfluß untersucht; das Verhältnis der Katalysatormenge zur Na_2O_2 -Menge betrug $\frac{1}{2}$ - $\frac{1}{5}$. Dabei ergab sich: 1. Maßgebend für die Zersetzungsbeschleunigung ist das Kation des Salzes, welches auch als Metall wirksam ist. 2. Die besten Katalysatoren sind die Elemente der VIII. Gruppe, Cu, Ag, Au, Mn, dagegen unwirksam sind Alkali-, Erdalkalimetalle, Zn, Cd, Hg, Al, Sn u. NH_4 , eine Explosion verursachen Al-Pulver, NH_4CNS , As_2O_3 , SbCl_3 , Sb_2S_3 . 3. Die wirksamen Katalysatoren büßen ihren Einfluß nicht ein, wenn ihre M. 160 mal kleiner, als die Na_2O_2 -M. ist. — Wirkt W. auf eine Mischung von Na_2O_2 , Katalysator u. einem an O reichen Körper (PbO_2 , KMnO_4), so gibt auch der letzte seinen O teilweise ab. — Eine Mischung von Na_2O_2 + Cu-Pulver kann Oxyolith in den Gasmasken ersetzen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 350-56. 1921. Tomsk.)

BIKERMAN.

F. Hastings Smyth und Leason H. Adams, *Das System Calciumoxyd-Kohlendioxyd.* Fein pulverisierter isländ. Doppelspat wurde in einem Tiegel in einem kleinen elektr. Widerstandsofen erhitzt, der sich innerhalb eines geschlossenen stählernen Hohlzylinders von 6,5 cm Wandstärke befand. Der App. gestattete

Messungen bis 1390° u. bis zu 1000 Megabarien Druck auszuführen. Vf. führten Gleichgewichtsmessungen aus, die zusammen mit denjenigen von JOHNSTON (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 938; C. 1910. II. 1441) das System CaO—CO₂ von 587 bis 1387° u. 1,0 bis 779000 mm Druck definieren. Die Gleichung:

$$\log p = -11355/T - 5,388 T + 29,119$$

gibt die Änderungen des CO₂-Druckes mit der absol. gezählten Temp. T bis zum eutekt. Punkt wieder. Der F. des CaCO₃, welches nur nach 0,38% CaO enthält, wurde zu 1339° bei 779000 mm Druck gefunden. Diese Zahl liegt wahrscheinlich dem F. des reinen CaCO₃ sehr nahe. Der experimentell bestimmte eutekt. Punkt zwischen CaCO₃ u. CaO liegt bei 1240 ± 1° u. 30000 mm ± 300 mm Druck. Die Zus. des Eutekticums (nach der mkr. Unters. bestimmt) führt zu je 50% der beiden Bestandteile. Die bei der Entstehung von 1 Mol. CO₂ absorbierte Wärmemenge ΔH wurde, ebenso wie die dabei stattfindende Änderung der freien Energie ($-\Delta F$), für verschiedene Tempp. berechnet, u. es wurden Gleichungen für ihre Änderung mit der Temp. entwickelt. Endlich wurde auf experimentellem Wege sowie durch thermodynam. Betrachtungen der Nachweis erbracht, daß innerhalb des untersuchten Temperaturgebietes nur eine krystallin. Form des Calcits besteht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1167—84. Washington [D. C.], Carnegie Inst.) BÖTTGER.

Hans Kühl, *Makroskopisches Abbilden durch Krystallisation*. Was sich bei den beiden Hydraten des Gipses wegen ihrer geringen Löslichkeit im mkr. Kleingefüge abspielt, wird makroskop. sichtbar, wenn man statt des Calciumsulfats ein geeignetes anderes Salz wählt, das in W. leichter l. ist, u. das ebenso wie das CaSO₄ in verschiedenen Modifikationen erhalten werden kann. Chlorcalcium in seiner gekörnten wasserfreien Form erwies sich als für den Demonstrationsvers. geeignet. (Zement 12. 229—30. Berlin-Lichterfelde.) WECKE.

P. P. Fedotieff und W. P. Iljinsky, *Über die Schmelzbarkeit des ternären Systems: Natriumfluorid, Calciumfluorid, Aluminiumfluorid*. Außer dem binären System NaF—AlF₃, das neben dem Maximum noch einen Umwandlungspunkt besitzt (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 80. 113; C. 1913. I. 1396), zeigen die Systeme NaF—CaF₂ u. CaF₂—AlF₃ in ihren Schmelzdiagrammen nur Eutektica. Das Eutekticum von CaF₂—NaF liegt bei 810°, von CaF₂—AlF₃ bei 820°. Schmelzen von CaF₂ bis zu 30 u. über 60 Mol.-% AlF₃ sind nicht realisierbar. Die geringe Temp.-Steigerung in den Punkten von 50—58 Mol.-% AlF₃ weist nicht auf Umwandlungspunkt, sondern auf B. fester Lsgg. — Die Vers.-Ergebnisse der Schmelzbarkeit des ternären Systems NaF—CaF₂—AlF₃ zeigt ein im Original gegebenes Konz.-Dreieck. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 93—107. St. Petersburg, Polytechn. Inst.) ZICK.

Oskar Klein, *Entdeckung des Hafniums*. Die Arbeit deckt sich inhaltlich mit der Veröffentlichung von G. v. HEVESY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1503—16; C. 1923. III. 354). (Svensk Kem. Tidskr. 35. 157—63.) RASZFELD.

Georg v. Hevesy, *Über das neue Element Hafnium*. Zusammenfassung der bisherigen Entdeckungsgeschichte (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1503; C. 1923. III. 354). (Chem. News 127. 33—34. Österr. Chem.-Ztg. 26. 118—19. Kopenhagen.) BEHRLE.

H. Heller, *Wie das Hafnium entdeckt wurde*. Populäre Zusammenfassung. (Umschau 27. 468—71.) BEHRLE.

F. Kirchhof, *Zur Entdeckung des Elementes Hafnium*. Ohne irgendwelche Priorität zu beanspruchen, weist Vf. darauf hin, daß er schon früher (Ztschr. f. physik. Ch. 94. 257. Physikal. Ztschr. 21. 711; C. 1920. III. 269. 1921. I. 711) das Element 72 als Zirkonhomologes angenommen hat. (Österr. Chem.-Ztg. 26. 119—20.) BEHRLE.

G. Urbain, *Soll das Element der Atomnummer 72 Keltium oder Hafnium genannt werden?* Unter ausführlichem Eingehen auf die Entdeckungsgeschichte des Elementes 72 nebst vollständiger Literaturangabe bis 22/6. 1923 beschäftigt sich

Vf. mit dem Nachweis, daß die Argumente von COSTER u. v. HEVESY, welche ihre Priorität der Entdeckung des neuen Elementes bzw. das Recht zur Namengebung begründen, lediglich theoret. Betrachtungen darstellen, insbesondere da auch Vf. seine ursprünglichen irrthümlichen Angaben über das Element 72 schon 1922, soweit möglich, berichtigt hat. (Chemistry and Ind. 42. 764—69.) BEHRLE.

Keltium oder Hafnium. Es wird ausführlich im Anschluß an die Veröffentlichung von URBAIN (vorst. Ref.) die histor. Entw. der Entdeckung des Elementes 72 gegeben u. der Schluß gezogen, daß zum Erwerb des Rechtes der Namengebung COSTER u. v. HEVESY hätten entweder beweisen müssen, daß URBAINs Keltium nicht existiert oder den Platz 72 im period. System nicht innehat. Statt dessen scheint von ihnen bewiesen zu sein 1., daß das Element 72 vierwertig ist — nicht dreiwertig, wie URBAIN annahm — u. 2., daß das von URBAIN ursprünglich dem Keltium zugeschriebene Spektrum dem Lutetium zugehört. — Zur Entscheidung obiger Frage wird kurz zusammengefaßt: 1911 stellte URBAIN fest, daß ein bestimmtes Material ein neues Element enthielt, wofür er eine Anzahl Gründe anführte. Mit der Zeit stellten sich alle seine ursprünglichen Überlegungen als Irrtümer oder unbegründet heraus, aber seine Feststellung war doch richtig, u. bevor er gezeigt hatte, daß seine früheren Angaben wertlos seien, hatte er mit Hilfe von DE BROGLIE u. DAUVILLIER ein wichtiges neues Beweisstück gefunden, das die Wahrheit seiner Feststellung dartut. Ohne Vorwegnahme der durch das internationale Comité der Elemente zu fällenden Entscheidung wird der Überzeugung Ausdruck gegeben, daß URBAIN u. DAUVILLIER nach dem bisher vorliegenden Tatsachenmaterial berechtigt sind, dem Element 72 den Namen Keltium beizulegen. (Chemistry and Ind. 42. 784—88.) BEHRLE.

N. Kurnakow, G. Urasow und A. Grigoriew, Eisenaluminiumlegierungen. Die Erstarrungskurve besteht aus drei Teilen. Zwischen 0—32,1% (atom.) Fe scheidet sich primär die δ -Phase (s. unten) aus, die oberhalb 24,2% Fe feste Lsgg. mit Al zu bilden vermag. Zwischen 32,1—39,5% Fe erstarrt Al_2Fe_2 (F. 1230°), das sich bei 1099—1100° in feste Lsgg. der δ -Phase u. des Al im Fe umwandelt. Längs des dritten Kurvenstückes erfolgt die Ausscheidung von festen Lsgg. des Al in γ -Fe, deren größte Konz. 48,6% Fe entspricht. — Mkr. Unters. ergibt ein übereinstimmendes Resultat. — Die Leitfähigkeitskurve sinkt geradlinig, ausgehend vom reinen Al, bis 24,2% Fe, wo der Ast der δ -Phase mit geringster Leitfähigkeit beginnt. Zwischen 34—48,6% Fe steigt die Kurve fast geradlinig, was auf eine mechan. Mischung der δ -Phase mit den Al-Fe-Lsgg. hinweist. Zwischen dem relativen Maximum bei 48,6% Fe bis 100% Fe verläuft die Kurve ohne Knick, besitzt aber ein flaches Minimum bei 64—65% Fe. — Die δ -Phase, veränderlichen Zus., schm. bei 1176—1178°, bildet schöne dunkle Krystalle, ist sehr hart u. spröde; sie gesellt sich zu den von Vf. früher gefundenen Bertolliden (vgl. Bull. Acad. St. Pétersbourg 1914. 321; C. 1914. L. 1623.) (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 270—93. 1918. Petrograd, Polytechn. u. Berg.-Inst.) BIKERMAN.

Fritz Ephraim, Über Nickelsulfid. (Vgl. GLUUD u. MÜHLENDYCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 899; C. 1923. I. 1412.) Ni-Lsgg. werden nur durch farbloses Ammoniumsulfid völlig ausgefällt, während bei Verwendung gelben Schwefelammoniums ein Teil des Ni leicht in kolloider Lsg. bleibt, das Filtrat des Nd. ist dann tief braunschwarz. — Zu einer Lsg. von mit H_2S gesätt. NH_3 , die mit Schwefelblumen digeriert war, wird eine $NiSO_4$ -Lsg. gegeben. Der schwarze Nd. löst sich größtenteils beim Umschwenken rasch wieder auf. Es wird filtriert u. unter Luftabschluß stehen gelassen, nach einigen Tagen ist etwas mehr als die Hälfte des Ni ausgefallen. Der ausgeschiedene Körper von den Analysenwerten zwischen den Formeln $(NH_4)_2Ni_4$ u. $(NH_4)_2Ni_5$ bildet kleine schwarze Körnchen, die an der Luft sehr empfindlich sind u. sich darin erhitzen. Zum Auswaschen verwendeter A. wird ebenfalls chem. verändert.

Es handelt sich also um ein hochgeschwefeltes Nickelsulfid u. wahrscheinlich nicht um adsorbierten Schwefel. — Mit anderen Alkalisulfiden an Stelle des Ammoniumsulfids wurde alles Ni gefällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1885—86. Bern, Univ.) BE.

M. de Broglie und J. Cabrera, *Über die γ -Strahlen der Radium- und Thoriumfamilie, gemessen an ihrem photoelektrischen Effekt*. Mittels einer früher mitgeteilten Versuchsanordnung (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 939; C. 1922. III. 939) messen Vf. die Wellenlängen der γ -Strahlung des $RaBr$, u. des *Mesothoriumbromids*. Als Sekundärstrahler verwendeten sie Ag, Ta, Pt, Au, Pb, N, Sn, Ba. In X Einheiten betragen die Wellenlängen des γ -Spektrums des Ra 51,9, 42,6, 35,6, 30,2, 20,6, des Mesothoriums 171, 59,7, 53,0, 37,0, 29,7. Die Werte stimmen mit jenen von ELLIS (Proc. Royal Soc. London, Serie A; 99. 261; 101. 1; C. 1921. III. 1379. 1922. I. 1353 u. MEITNER (Ztschr. f. Physik 9. 145. 10. 303; C. 1923. III. 629) sehr gut überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 295—96.) BECKER.

G. Carrière, *Versuche über die Verteilung aktiver Emanationsniederschläge des Radiums unter der Wirkung eines elektrischen Feldes*. Vf. setzt die Verss. von SCHMIDT (Physik. Ztschr. 9. 184; C. 1908. III. 1359) u. MUND (Le Radium [6] 2. 378; C. 1922. III. 12) über den Einfluß eines elektr. Feldes auf die Verteilung der Ra-Em. in trockener u. feuchter Luft, in trockenem H_2 , in Naphtalindampf fort, ohne zu einem wesentlich neuen Resultat zu gelangen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 5—18. Löwen.) BECKER.

I. Fogh, *Zur Kenntnis des Aluminiumamalgams*. 100 g sd. Hg lösen etwa 0,38 g Al, die sich beim Abkühlen auf gewöhnliche Temp. bis auf 0,002 g wieder ausscheiden. Die Einw. des sd. Hg auf das Al scheint mithin nur in einem Auflösen u. Umkrystallisieren zu bestehen. (Kong. Danske Vidensk. Math.-fysiske Meddelelser 3. Nr. 15. 6 S. 1921.) BÖTTGER.

A. Janek, *Rhythmisch gebändertes Niederschlagshäutchen auf Flüssigkeitsoberflächen*. II. (I. vgl. Kolloid-Ztschr. 32. 252; C. 1923. I. 1563.) Diese Bänderbildung kommt zustande, indem sich der $AgNO_3$ -Tropfen zwischen der $K_2Cr_2O_7$ -haltigen Gallertschicht u. der Oberfläche des Glases rhythm. ausbreitet u. alle die Peripherie des Tropfens umgebenden Gallertsäuren mit dem darin gefällten Silberchromat auf seine Oberfläche hebt. (Kolloid-Ztschr. 33. 86—89. Riga.) LIESEGANG.

Paul Neureiter und Wo. Pauli, *Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie*. VII. *Zur Analyse und Konstitution des kolloiden Silbers*. I. Eine ammoniakal. Lsg. von $AgCl$ wird reduziert mit Hydrazinhydrat, welches infolge seines Zerfalls keine neuen Ionen in die Lsg. hineinbringt. Es entsteht zuerst ein gelbes, dann (in der Durchsicht) weinrotes Sol. Zur Flockung desselben sind Chloride unbrauchbar. Sie gelingt mit einer Mischung von $ZnSO_4$ u. NH_4OH . Ein merklicher O_2 -Gehalt ist im gefällten Sol nicht vorhanden. Eine weitgehende Dialyse des Sols ist ohne Gefahr der Koagulierung möglich. Ein elementarer Baustein des Sols hat die Formel $[xAg \cdot yAgCl \cdot AgCl_z]_n [Ag \cdot (NH_3)_2]$. (Kolloid-Ztschr. 33. 67—73. Wien.) LIES.

E. W. Alexejewski, *Herstellung von Kollargol Heyden*. Das nach PAAL hergestellte „kolloide Ag“ ist wahrscheinlich eine Mischung hochmolekularer Ag-Verbb. mit 59,5% Ag. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 331—34. 1921. Pjatigorsk.) BIK.

C. E. Corfield und F. W. Adams, *Wismut- und Natrium-Wismut-Tartrate*. Durch Fällung erhaltene Bi-Tartrate sind keine gut definierten Verbb., sondern Gemische von Oxytartraten; beim Digerieren der Oxyalze in Weinsäure kann man eine krystallin. saure Substanz mit definierter Formel erhalten. Bei den Alkali-Bi-Tartraten muß man zwischen „sauren“ u. „neutralen“ Prodd. unterscheiden. Die verschiedenen Handelspräparate sind nicht gleichmäßig zusammengesetzt; es sind Mischungen von mehr oder weniger komplexen Bi-Verbb. Ein dem Sb-K-Tartrat analoges Prod. konnte nicht dargestellt werden. (Pharmaceutical Journ. 111. 82—85.) DIETZE.

C. E. Corfield und Elsie Woodward, *Wismuttetroxyd aus Natriumwismutat dargestellt*. Wismutsäure u. Bi_2O_5 können aus Na-Bismutat durch Zers. mit HNO_3 nicht hergestellt werden; es war nicht möglich, ein Prod. mit diesem hohen O-Gehalt zu erzielen. Wahrscheinlich existiert ein Bi-Tetroxyd, das die Vff. in hydrat. Zustand erhalten haben wollen. Bi-Säure u. -Pentoxyd sind, wenn sie überhaupt darstellbar sind, unbeständig u. zerfallen in O u. Tetroxyd. Dieses hat als Hydrat 1—2 Mol. W., das ohne O-Verlust nicht zu entfernen ist. (Pharmaceutical Journ. 111. 80—82.)

DIETZE.

S. F. Shemtschushny, *Physikalisch-chemische Untersuchung von gediegenem Gold im Zusammenhang mit seiner Genesis*. Das gediegene Gold kann sich entweder in primären Lagerstätten (auf trockenem oder nassem Wege) oder in den sekundären bilden. Es enthält meistens Ag u. zwar unter 30%, das gediegene Ag hat mehr als 72% Ag, so daß die Mischungen mit einem mittleren Ag-Gehalt in der Natur nur spärlich vertreten sind. Das spricht gegen die magmat. B., weil Au u. Ag feste Lsgg. in allen Verhältnissen zu bilden vermögen. Bei der Ausscheidung aus Lsgg. kann dagegen eine gewisse Trennung erreicht werden, weil Au leichter reduzierbar ist. Die Verss. in ammoniakal. Lsgg. mit Hg, als reduzierender Substanz, ergaben, daß die Ausscheidungsgeschwindigkeit von Au 7 mal größer ist, als die von Ag. — Die physikal. Eigenschaften des gediegenen Goldes ermöglichen eine Lösung der Frage, ob es in primären oder sekundären Lagerstätten gefällt wurde. Vf. untersuchte drei Muster (4670, 3954 u. 91,6 g.) Ihre Härte betrug nach der Brinellschen Skala bezw. 33, 44 u. 34, nach einem kurzen roten Glühen ward sie 19, bezw. 19,5, bezw. 20,8. Die Proben waren also einst großen Drucken (die zweite dem Drucke ca. 1200 Atm.) unterworfen, aber nie geglüht worden; das stimmt mit der Auffassung überein, daß das gediegene Au sich in primären Lagerstätten, in Adern bildet, nicht im Sand, wo große Drucke ausgeschlossen zu sein scheinen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 5—28. 1922. Petrograd, Polytechn. Inst.)

BIKERMANN.

P. P. von Weimarn, *Studien über dispersoide Synthese des Goldes*. I. (Allgemeine vorläufige Mitteilung.) Eine der Bedingungen für die Beständigkeit eines schutzkolloidfreien Sols ist die möglichste Unlöslichkeit im Dispersionsmittel. Diese ist beim metall. Au erfüllt. Eine zweite ist die möglichst rasche Rk., hier Red., welche zu dem erstrebten Körper führt. Denn sonst haben die Teilchen Zeit, zu größeren zu wachsen. Erhöht man die Rk.-Geschwindigkeit durch Erhitzen der Lsgg. auf Siedetemp., so kann man mittels der alkal. Formaldehyd-Methode aus AuCl_3 nicht allein mit gewöhnlichem dest. W., sondern sogar mit Leitungswasser kolloide rote Au-Lsgg. erhalten, welche einige Tage oder Wochen haltbar sind. — Bisher ist bei der Au-Sol-Herst. nicht beachtet worden, daß sich aus Alkali u. CH_2O ein Gemisch von Zuckerarten, d. h. Formosen von der Zus. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ kondensieren können. Diese Lsg. wird dann gelb u. braunrot, wahrscheinlich infolge Verharzung. Vf. bezeichnet dieses als „H-Dispersoid“. Es ist besonders gut geeignet zur Herst. eines Au-Sols. (Kolloid-Ztschr. 33. 74—81. OSAKA, Kyoto.) LIES,

P. P. von Weimarn, *Notiz über dispersoide Synthese des Silbers und des Quecksilbers nach der Formolmethode*. Das gleiche Verf. wie für Au (vgl. vorst. Ref.) ist auch für die Red. des AgNO_3 durch CH_2O u. KOH geeignet. Aus der sd. Lsg. erhält man hellgelbe Sole ohne Opaleszenz, die monatelang haltbar sind. Dagegen ist die Haltbarkeit der in ähnlicher Weise aus Oxydulnitrat erhaltenen Hg-Sole nur gering. Es entsteht bei der Rk. nicht allein etwas Quecksilberoxydul, sondern das Hg selber reagiert mit der Zeit mit dem W. (Kolloid-Ztschr. 33. 81—82. OSAKA.)

LIESEGANG.

Mituo Yamada, *Über die Einschließung des Wasserstoffs im Palladium*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 45. 241; C. 1923. I. 1254.) Vf. untersucht nach der Debye-

Scherrer-Methode Pd, welches mit dem 660fachen Vol.-H₂ beladen worden war. Gegenüber reinem Pd zeigt das Röntgenogramm eine Verschiebung der Interferenzlinien bei vollkommen gleicher Charakteristik, welche auf eine Ausdehnung des Gitters um 2% schließen läßt. Zur Erklärung zieht Vf. folgende drei Möglichkeiten heran: 1. Die Atomanordnung der Pd-H-Verb. ist dieselbe wie jene des Pd, nur in etwas vergrößerten Dimensionen. 2. Die Pd-H-Verb. ist in so kleinem Mengenverhältnis vorhanden, daß sie nicht sichtbar im Röntgenbild auftritt. 3. Pd und H bilden eine feste Lsg. Dem Vf. erscheint die dritte Möglichkeit als die wahrscheinlichste. (The science reports of the Thôhoku imp. univ. I. 11. 451—53. 1922.)

BECKER.

W. Kaufmann, *Der Halleffekt des wasserstoffbeladenen Palladiums*. Nach Verss. von P. Raethjen. Vf. untersuchen den Einfluß einer H-Beladung des Pd auf die Konstante R des Halleffekts, welche im Sinn der Drudeschen Theorie der Elektronendichte umgekehrt proportional u. von der Weglänge unabhängig sein müßte. Messungen der Größe R an einem $0,99 \cdot 10^{-3}$ am dicken Pd-Blech ergeben jedoch keinen Unterschied zwischen vollständiger Beladung u. Entladung. Dieses Resultat steht aber im Widerspruch mit den Messungen der Thermokraft des beladenen u. unbeladenen Pd. Eine Beladung von 900 Volumteile H auf 1 Volumteil Pd, entsprechend einer elektr. Widerstandsänderung von $w/w_0 = 1,70$, ergibt einen Thermostrom von 17 Mikrovolt/Grad, u. zwar fließt der Strom in den heißen Lötstellen vom unbeladenen zum beladenen Pd. Dieses müßte eine Verminderung der Hallkonstanten um 20% hervorrufen, die aber nicht beobachtet wurde. (Physik. Ztschr. 24. 278—79.)

BECKER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

E. Puzeddu und A. Marini, *Radioaktive Minerale aus Sardinien*. Ein *Chrysokoll* aus der Kupfermine von Bena de Padru entsprach etwa der Zus. CuSiO_3 . Der in Königswasser l. Anteil zeigte roh eine stündliche Entladung von 1,2 Volt, nach dem Auswaschen mit KOH von 6,2 Volt, das Ausgangsmaterial von 0,696 Volt, während der unl. Anteil nicht radioaktiv war. Ein *Limonit* der gleichen Mine zeigte eine Entladung von 0,340 Volt, seine Gangart eine solche von 0,263 Volt. Ein *Stolzit* zeigte sehr schwache Radioaktivität. Zwei *Turmaline* von Caprera bezw. Arinara ergaben Werte von 0,208 bezw. 0,287 Volt. Eine *Blende* von Gonnos hatte roh 0,282, im in Königswasser l. Anteile 1,645 Volt. Zwei *Piromorphite* von Gennamari Ingurtosu zeigten 0,482 bezw. 0,268 Volt. (Annali Chim. Appl. 13. 34—37. Cagliari, Univ.)

GRIMME.

Willy Steinkuhler, *Über die Pechblende (Uraninit) des belgischen Kongo*. (Vgl. SCHOEP u. STEINKUHLER, Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 156; C. 1922. IV. 527). Farbe grauschwarz mit leichtgrünen Reflexen. Im geschlossenen u. offenen Robre entsteht unmittelbar ein Sublimat von Se. Die Härte liegt zwischen 4 u. 5; D. bei 10° 7,126. Farbe des Pulvers dunkelgrau. Unter Gasentw. l. in HNO_3 , Rückstand Quarz; konz. H_2SO_4 löst unter Gasentw. sehr langsam; HCl löst unter Gasentw. zum Teil. Die Zus. war in %: Unl. in Säuren 0,17, PbO 6,39, UO_2 30,60, UO_3 57,00, $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{NiO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 0,67, MoO_3 0,32, Se 0,40, Erdalkalien-, Alkalien-, W. 4,10. Die untersuchte *Pechblende*, von *Katanga*, unterscheidet sich von den andern Pechblendenden durch einen verhältnismäßig hohen Gehalt an W. u. durch den hohen Gehalt an UO_3 , der nur noch durch den der Pechblende von Johann-Georgenstadt (59%) übertroffen wird; die untersuchte Pechblende ist ein inniges Gemisch eines Uraninits, unl. in HCl, u. eines anderen, dem Becquerelit ($\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) entsprechenden Minerals. (Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 233—38. Gent.)

RÜHLE.

A. Bensaude und G. Costanzo, *Der schwarze Quarz der radioaktiven Mine von Viaris (Portugal)*. Um den Ursprung der Schwarzfärbung dieses Quarzes zu klären, setzten Vff. ungefärbte Quarzplatten anderen Fundorts einer intensiven Bestrahlung durch RaBr_2 bis zu 8 Jahren hindurch aus. Schon nach kurzer Belichtung zeigen die Versuchsstücke eine teilweise Veränderung. In bezug auf den schwarzen Quarz von Viaris folgern daraufhin die Vff., daß bei diesen die Färbung hervorgerufen ist 1. durch eine gefärbte Substanz, welche schon bei der Krystallisation in den Krystall eingeht u. welche in keinem Zusammenhang mit einer Strahlung steht, 2. durch eine zweite empfindlichere Substanz, welche bei der Radiumbestrahlung geschwärzt wird. (Journ. de Physique et le Radium [6] 3. 384—88. 1922. Lissabon, Techn. Hochschule.)

BECKER.

O. B. Bøggild, *Neuuntersuchung einiger Zeolithe*. Vf. gibt eine genaue Beschreibung der Fundorte sowie der morpholog. u. physikal. Eigenschaften des *Okenits* u. des *Philoliths*, sowie der Verwachsungen von zwei Zeolithen, die in einigen Fällen stattgefunden haben u. die Best. sehr erschweren (Mesolith mit Thomsonit u. mit Skolecit, Natrolith mit Skolecit u. mit Thomsonit). Am Schluß wird eine Anleitung zur Best. der 6 genannten Zeolithe auf Grund ihrer physikal. (namentlich opt.) Eigenschaften gegeben. (Kong. Danske Vidensk. Math. fysiske Meddelelser 4. Nr. 8. 42 S. 1922.)

BÖTTGER.

V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 28. 411; C. 1923. I. 1010.) Vf. teilt die Elemente in geochem. Beziehung in 4 Gruppen, die er als sidero-, chalko-, litho- u. atmophile Elemente bezeichnet. Sie sind angereichert bzw. in Nickeleisen, Sulfidschmelzen, Silicatschmelzen u. in der Dampfhülle der Erde. Die Scheidung in diese 4 Gruppen hat in größtem Maßstabe bei der ersten Phasentrennung des Erdballes u. der Meteoriten stattgefunden entsprechend dem Verteilungsquotienten der einzelnen Elemente zwischen den 4 Hauptphasen (3 fl.: Metall-, Sulfid-, Silikatschmelzfluß u. eine gasförmige die Silicatschmelze umgebende). Die fortschreitende physiko-chem. Differenzierung der Lithosphäre bewirkt eine weitere Sonderung der Elemente. Die lithophilen Elemente ordnen sich in bestimmte Gruppen, die vom Verlauf der magmat. Entw. abhängig sind, u. das Schicksal des einzelnen Elementes ist vornehmlich davon abhängig, ob es isomorph in die krystallisierten Verb. der gewöhnlichen gesteinsbildenden Elemente eintreten kann. Der Grad der Isomorphie erhält seinen Ausdruck durch den Verteilungsquotienten im System fest: fl. Danach kann man die lithophilen Elemente in 3 Untergruppen verteilen, nämlich in die Elemente der Erst-, Haupt- u. Restkrystallisationen. Die ersteren (z. B. Cr, V, Ni) sind isomorph mit dreiwertigem Fe, die zweiten (z. B. Rb, Sr, teilweise Sc) mit K, Ca, Al, die letzteren (z. B. Li, B, Nb, Th, La) sind nicht oder nur schwach isomorph mit Na, K, Mg, Ca, Al, Fe, Si. (Vitenskapsselskabet Skrifter. I. Mat.-Naturv. Klasse. Nr. 3. 3—17. Sep. vom Vf.)

BÖTTGER.

J. Ph. Baertsch, *Salpeter in Mexiko*. KNO_3 kommt in der natürlichen Soda Mexikos bis zu $1\frac{1}{2}\%$ vor; mächtige Schichten Vulkanasche enthielten zwischen $1\frac{1}{2}$ u. $6\frac{1}{2}\%$ davon; außerdem gibt es in verschiedenen Staaten Mexikos Nester, die mit sehr reicher Salpetererde, bis zu 60% KNO_3 , angefüllt sind; manche Nester enthalten bis zu 20 t Salpetererde. Zurzeit ist an eine gewinnbringende Herst. von KNO_3 aus diesen VV. nicht zu denken, wenigstens nicht in großem Maßstabe. (Chem.-Ztg. 47. 465—66. Coroneo, Gto., Mexiko.)

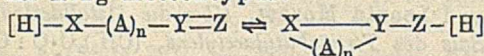
RÜHLE.

Roberto Salvadori, *Radioaktivität des Wassers und seiner Gase aus der Parlantigrotte in Monsummano*. Nach näher angegebenen Verf. wurden bestimmt in der Quelle (31°) 1,381, im Gase (3°) 0,808 Macheeinheiten = $3,82 \cdot 10^{-10}$ bzw. $2,24 \cdot 10^{-10}$ mm Emanation. Die Radioaktivität der im W. liegenden Serpentinegesteine

betrug 0,0018 Macheeinheiten. (Annali Chim. Appl. 13. 151—54. Florenz, Techn. Inst.) GRIMME.

D. Organische Chemie.

J. F. Thorpe und C. K. Ingold, *Einige neue Ausblicke auf Tautomerie*. Vf. geben eine kurze Zusammenfassung über einige Ansichten über Tautomerie, an Hand deren während der letzten Jahre im Imperial College of Science and Technology, South Kensington, gearbeitet wurde. — Vf. schlagen vor, daß der Ausdruck Tautomerie für alle reversiblen isomeren Übergänge gelten solle. Es wurden folgende tautomere Wechsel untersucht: Der Dyadentypus, z. B. $[H]-C\equiv N \rightleftharpoons C\equiv N-[H]$ (vgl. USHERWOOD, Journ. Chem. Soc. London 121. 1604; C. 1923. I. 47); der Triadentypus, $[H]-X-Y-Z \rightleftharpoons X-Y-Z-[H]$ im Spezialfall des „Dreikohlenstoffsystems“ (X, Y, Z = 3 C-Atome) (vgl. INGOLD u. PIGGOTT, Journ. Chem. Soc. London 121. 2381. 123. 1469; C. 1923. I. 518. III. 762; BIRCH, KON u. NORRIS, Journ. Chem. Soc. London 123. 1361; C. 1923. III. 754; u. für den Fall der Glutaconsäuren GOSS, INGOLD u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 123. 327; C. 1923. I. 1309); der Ring-Kettentypus:



(vgl. BAINS u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 123. 1206; C. 1923. III. 430); der intraannulare Typus mit u. ohne beweglichem H-Atom (vgl. z. B. INGOLD. SEELEY u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 123. 853; C. 1923. III. 132). (Chemistry and Ind. 42. 612—14.) BEHRLE.

H. J. Prins, *Die geometrische Rangordnung und die chemische Wirkung der Atome*. Antwort an HERMANS (Chem. Weekblad 20. 326; C. 1923. III. 313) u. kurze zusammenfassende histor. Übersicht. (Chem. Weekblad 20. 402—03. Hilversum.) BECKER.

P. Petrenko-Kritschenko, *Über das periodische Gesetz*. Wie die chem. Eigenschaften der Elemente mit ihrem Gewicht period. zusammenhängen, so ändert sich auch die Wrkg. eines Substituenten in einem Mol. „periodisch“ mit seinem Abstand vom funktionstragenden Radikal. Z. B. erhöht die OH-Gruppe die Acidität, wenn sie fern von der Carboxylgruppe eingeführt ist, erniedrigt dieselbe, wenn sie sich an den Carboxyl-C anlagert ($HCOOH \rightarrow HOCOOH$) (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 447—54. 1922/3.) BIKERMAN.

G. D. Advani und J. J. Sudborough, *Studien über Veresterung*. I. Veresterung von Cycloparaffinmonocarbonsäuren. Vf. vergleicht die Veresterungsgeschwindigkeiten von cycl. u. den entsprechenden n. Fettsäuren. Vergleichsmessungen wurden vorgenommen mit: Cyclopropan-1-carbonsäure u. Dimethyllessigsäure, Cyclobutan-1-carbonsäure u. Methyläthyllessigsäure, Cyclopentan-1-carbonsäure u. Diäthyllessigsäure, Cyclohexan-1-carbonsäure u. Äthylpropyllessigsäure. Die Veresterung geschah nach SUDBOROUGH u. LLOYD (Journ. Chem. Soc. London 75. 741; C. 99. I. 1154) unter Zugrundelegung der Formel $K_e = (n + r + a) \log a/a - x - x$ von GOLDSCHMIDT u. UDBY (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 728; C. 1908. I. 116) bzgl. Einfluß der H-Ionen auf die Esterbildung. Methylgruppen in n. Fettsäuren verzögern am meisten, während die Geschwindigkeit bei Äthyl- u. Propylgruppen gleich ist. Die Geschwindigkeitszahlen für die cycl. Reihe sind: Propan 1, Butan 16, Pentan 7, Hexan 3. In Beziehung gesetzt zu den Konstanten der Fettsäuren ergibt sich: Für den Dreiring 0,25 : 1, Vierring 13 : 1, Fünfring 80 : 1 u. Sechsring 28 : 1. Als Ursache für die Tatsache, daß der Ringschluß in der Cyclopropanreihe eine Verminderung der Veresterungsgeschwindigkeit hervorruft, wird Tautomerie der Propangruppe angesehen. (Vgl. POWER u. BARROWCLIFF, Journ. Chem. Soc. London

91. 557; C. 1907. II. 71.) (Journ. of the Indian Inst. of Science 6. 41—68. Bangalore.)

BOCK.

B. N. Menshutkin, *Über die Aufeinanderfolge der Reaktionen bei einigen organischen Umwandlungen, wo die Schmelzdiagramme der reagierenden Systeme untersucht wurden*. I. Ein Überblick über die Erklärungen der Friedel-Craftsschen Rk. mit besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von Vf. (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1310; C. 1911. I. 481) u. von BÖESEKEN (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 33. 317; C. 1915. I. 249). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. II. 1—35. 1922. Petrograd, Polytechn. Inst.)

BIKERMAN.

G. Bruhat und A. Delaigue, *Studien über die spezifische Wärme des gesättigten Benzindampfes und die Adiabaten des Flüssigkeits-Dampfgemisches*. Im Einklang mit ihrer früheren Mitteilung (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 937; C. 1922. III. 41) am Bzl. geben nun Vf. die berechneten spez. Wärmen des Benzindampfes, die berechnete Entropie u. die Adiabaten des Flüssigkeits-Dampf-Gemisches wieder. Die Punkte, bei denen die spez. Wärme ihr Vorzeichen wechselt, wurden zu 121° u. 254° berechnet, was mit den experimentellen Werten 122° u. 258° gut übereinstimmt. (Journ. de Physique et le Radium [6] 4. 1—10. Lille.)

BECKER.

Al. Faworski und Leonid Morew, *Über die Metallderivate des Tertiärbutylacetylen*s. Das Cu-Salz des Tertiärbutylacetylen, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}:\text{CH}$, kann in zwei Modifikationen auftreten. Beim Umkrystallisieren aus Chlf. scheidet sich die gelbe Form aus, die bei ca. 80° in die rote übergeht, die bei 140° schm.; die rote Verb. krystallisiert aus Bzl. oder Lg. Das nach der ebullio- oder kryoskop. Methode bestimmte Mol.-Gew. deutet auf eine beträchtliche Polymerisation, es ist größer für die gelbe Form als für die rote; es nimmt bei Erwärmung u. mit der Zeit ab; eine zwei Monate aufbewahrte Probe hatte bloß das Mol.-Gew. 238. Vf. halten

nebenst. Formel für die wahrscheinliche. — Durch K_2FeCy_6 oxydiert, gibt das Salz normaler-

weise das Ditertiärbutyldiacetylen, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$, F. 130—131°, u. Tertiärbutylensäure. — Das Ag-Salz ist unl. in Ä.; in verd. Bzl.-Lsgg. bildet sich allmählich ein Silberspiegel. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 571—81. 1918. Petrograd, Univ.)

BIKERMAN.

Al. Faworski, *Über das Gleichgewicht der Atome in den Molekülen der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$* . Die Umlagerungen der KW-stoffe $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}:\text{CH}$ sind von der Natur des R abhängig. Aus der Theorie der aliph. Spannungen (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 43; C. 1923. III. 666) folgt, daß, falls R ein primäres Radikal ist, die Verb. $\text{R}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}_3$ die stabilste sein soll. Ist R ein tertiäres Radikal, so entsteht eine Allenverb. $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{C}:\text{CH}_2$. Im Falle eines sekundären R befinden sich die beiden Formen in einem Gleichgewicht. — Den zweiten Fall hat Frl. Olga Alexejewa verwirklicht. Aus dem Bromhydrin des Äthyltertiärbutylcarbinols wurden bei Einw. von alkoh. KOH Methyltertiärbutyläthylen, Kp. 84 bis 86°, u. Trimethyläthyläthylen, Kp. 93—95°, erhalten. Das Dibromid des ersten $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$, Kp. 86—88°, lieferte nach Behandlung mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ das Tertiärbutylallen, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}:\text{C}:\text{CH}_2$, Kp. 81—82,5°, D.²⁰ 0,7183, Mol.-Ref. 33,050. Auch bei der Rk. des Na-Salzes des Tertiärbutylacetylen mit CH_3J entsteht ein Tertiärbutylallen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 557—70. 1918. Petersburg, Univ.)

BIKERMAN.

G. Arbusow, *Über die Wirkung von Ätzkali auf Tetramethylbutindiol und Diisopropylbutindiol*. In wss. Lsgg. bewirkt KOH die Zers. des Tetramethylbutindiol, $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{COH}\cdot(\text{CH}_3)_2$, F. 94,5—95°, unter B. von $\text{CH}:\text{CH}$ u. Aceton. In äth. Lsg. bildet sich die Monokaliumverb. $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{K}$, die bei 97° Acetylen entwickelt. — Diisopropylbutindiol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, F. 107—108°, wird von sd. wss. KOH

nicht angegriffen, seine *Monokaliumverb.* $C_{10}H_{17}O_2K$ zers. sich bei 116° . Die beiden Kaliumsalze sind unl. in organ. Lösungsm. u. zerfallen in W. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 288—92. 1921. Perm, Univ.)
BIKERMAN.

L. N. Parfentiew, *Calorimetrische Untersuchung der Verseifung von Ketalen durch Wasser bei Gegenwart von Säuren.* Es wurden die Dauer u. die Wärmetönung der Verseifung von *Dimethylketal*, $(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$ (teilweise auch von *Methyläthyl-* u. *Methylbutylketal*), bei Ggw. von H_2SO_4 , HCl , HBr u. HJ bestimmt. Die Reaktionswärme ist -5028 cal. u. hängt vom Katalysator nicht ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Halogenwasserstoffe stärker erhöht, als durch H_2SO_4 , sie wächst der Katalysatorkonz. proportional u. sinkt, wenn das Ketal-molekül größer wird. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 455—61. 1922/23. Kasan, Univ.)
BIKERMAN.

W. W. Ewlampiew, *Über die Ketale der gesättigten Reihe.* (Vgl. vorst. Ref.) Darst.: 1 Mol. Keton + 1 Mol. Orthoameisensäureäthylester + einige Zentigramme H_2SO_4 , nach 15—20 Stdn. mit Diäthylanilin neutralisiert u. fraktioniert. — *Methyläthylketal*, $(CH_3)(C_2H_5)C(OC_2H_5)_2$, $Kp_{4.8}$ $59,2^\circ$, D^{20} 0,8416, Ausbeute 57%. — *Methylpropylketal*, $C_3H_7O_2$, $Kp_{18.5}$ $57,4^\circ$, Ausbeute 52%, D^{20} 0,8409. — *Methylisopropylketal*, Kp_{20} $52,4^\circ$, D^{20} 0,8453, Ausbeute 53%. — *Methylbutylketal*, $C_{10}H_{22}O_2$, $Kp_{28.5}$ $78,7^\circ$, D^{20} 0,8414, Ausbeute 22%. — *Äthylpropylketal*, $Kp_{18.5}$ $74,8^\circ$, D^{20} 0,8470, Ausbeute 25%. — *Methylisobutylketal*, Kp_{13} $72,4^\circ$, D^{20} 0,8396, Ausbeute 10%. — *Dipropylketal*, $C_{11}H_{24}O_2$, Kp_{13} $76,5^\circ$, D^{20} 0,8422, Ausbeute 7%. — Aus Methylhexylketal wurde eine *Verb.* $C_{10}H_{20}O$ gewonnen, Kp_{10} $71,9^\circ$, D^{20} 0,8075. Mit Methyltertiärbutylketal reagiert $HC(OC_2H_5)_3$ nicht. Die Rk. geht um so langsamer, je größer das Ketonmol. ist; die n. Verbb. reagieren rascher, als die iso-Verbb. Die besten Ausbeuten wurden bei mittleren Katalysatormengen erreicht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 462—65. 1922/23.)
BIKERMAN.

Sidney Hartley Bales und Stanley Arthur Nickelson, *Hydrolyse des β, β' -Dichlordiäthylsulfids.* *Synthese des Divinylsulfids und Darstellung eines nichtblasenziehenden Isomeren des β, β' -Dichlordiäthylsulfids.* Bei der Einw. von 20% ig. alkoh. KOH auf β, β' -Dichlordiäthylsulfid entsteht Divinylsulfid, das sich beim Aufbewahren leicht polymerisiert. Wendet man eine Lsg. von KOH in 50% ig. A. an, so entsteht neben dem monomeren Divinylsulfid noch ein anderes Prod. augenscheinlich ein Polymeres desselben. — *Divinylsulfid*, C_4H_6S , leicht bewegliches Öl von knoblauchähnlichem Geruch, $Kp.$ 85—86°, D^{15} 0,9174. Wird in sd. HCl unter Schwarzfärbung vollständig zersetzt. Dagegen bindet es HCl -Gas beim Einleiten in die mit W. gekühlte Fl. ohne Zers. unter B. von α, α' -Dichlordiäthylsulfid, $S(CHCl \cdot CH_3)_2 = C_2H_5Cl_2S$, farblose Fl. von sehr stechendem, durchdringendem Geruch, Kp_{15} 53,5 bis 59,5°, D^{15} 1,1972. Zers. sich bei der Dest. unter n. Druck unter Entw. von HCl . Hat keine Hautwrkg. wie sein Isomeres. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2137—39. 1922. Woolwich, R. Arsenal.)
OHLE.

Robert Howson Pickard und Harold Hunter, *Untersuchungen über die Abhängigkeit der Rotation von der chemischen Konstitution.* Teil XIX. *Rotations- und Refraktionsdispersion und das Absorptionsspektrum von α - γ -Nonylnitrit.* (XVIII. vgl. HALL, Journ. Chem. Soc. London 123. 105; C. 1923. III. 543.) Der Zusammenhang zwischen Rotation u. Wellenlänge wird ausgedrückt durch folgende Gleichungen: $\alpha = k_0 / (\lambda^2 - \lambda_0^2)$ [DRUDE] u. $\alpha = k_0 / (\lambda^2 - \lambda_0^2) + k_1 / (\lambda^2 - \lambda_1^2)$ (vgl. LOWRY u. CUTTER, Journ. Chem. Soc. London 121. 532; C. 1922. III. 1221), woraus sich die Wellenlänge λ_0 des Absorptionsbandes der *Verb.* bestimmen läßt. Zur Unters. über die gegenseitigen Beziehungen zwischen Rotation u. Absorption eignet sich besonders α - γ -Nonylnitrit. Aus der von den Kurven abgeleiteten Gleichung ist zu schließen, daß in diesem Falle die zweite Gleichung gültig sein

muß, wobei Vff. λ_1 vernachlässigen konnten, da sie in Gebieten arbeiteten, bei denen λ_0 von λ_1 weit entfernt war. Es gilt nach Verss. der Vff. die Gleichung:

$$\alpha_{100 \text{ nm}} = \frac{0,76}{\lambda^2 - 0,135} + \frac{0,43}{\lambda^2}$$

woraus sich ergibt $\lambda_0 = 3680 \text{ A.-E.}$ — Die von SELLMIEER aufgestellte Beziehung zwischen Refraktion u. Wellenlänge:

$$n^2 = a^2 + \frac{b_0 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \sum \frac{b_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2}$$

kann durch Vernachlässigung von λ_1 aus demselben Grunde wie vorher umgewandelt werden in:

$$n^2 = a^2 + \frac{b_0 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \sum \frac{b_1 \lambda^2}{\lambda^2} = \frac{b_0 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + c$$

Aus den experimentellen Daten berechnet sich hieraus $\lambda_0 = 3730 \text{ A.-E.}$ Durch direkte Best. des Absorptionsbandes von γ -Nonylnitrit wurde für dieses gefunden $\lambda_0 = 3670-3720 \text{ A.-E.}$ Diese Daten stimmen demnach mit obigen berechneten Werten gut überein. — Darst. von *d*- γ -Nonylnitrit, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{ONO}$, durch Einleiten von NOCl in γ -Nonylalkohol in Pyridin (Eiskühlung), gelbe angenehm riechende Fl., $\text{Kp}_{24} 83-84^\circ$. (Journ. Chem. Soc. London 123. 434-44. Battersea.)

HABERLAND.

C. Porlezza und G. Ginori-Conti, *Herstellung von synthetischen Oxalaten mittels Kohlensäure*. Das einschlägliche Schrifttum betreffend die Herst. von Oxalaten aus CO_2 u. Alkali amalgamen wird eingehend besprochen, desgl. die Methoden zur Herst. aktiver Amalgame. Aus den zahlreichen Verss. wird geschlossen, daß die Reaktion zwischen K-Amalgam u. CO_2 entgegen den Angaben von KOLBE u. DRECHSEL (LIEBIGS Ann. 146. 140. [1868]) nicht nur bei erhöhter Temp. (Kp. des Hg), sondern auch schon bei niedrigerer Temp. verläuft. Optimum bei ca. 225° . Na- bzw. Li-Amalgam wirken bedeutend schwächer als K-Amalgam. Rkk. zwischen Amalgam u. gebildetem Oxalat finden nicht statt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß in CO_2 oder Wasserdampf vorhandener O_3 aus Oxalat Carbonat bildet. (Annali Chim. Appl. 13. 53-80. Pisa, Univ.)

GRIMME.

Ralph Winton West, *Quantitative Reduktion von halogenierten Malonsäurederivaten durch Jodwasserstoff*. Teil II. *s-Tetrasubstituierte Amide von Brom- und Chlormalonsäuren*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 359; C. 1921. III. 303.) Während bei der Halogenierung der *s*. disubstituierten Malonsäureamide das Halogen nicht nur in die CH_2 -Gruppe des Malonsäurerestes eintritt, sondern auch in die Substituenten, bleibt die Halogensubstitution bei den *s*. tetrasubstituierten Malonsäureamiden im allgemeinen auf die CH_2 -Gruppe beschränkt. Die Art der Substituenten der NH_2 -Gruppe übt einen Einfluß auf die Ersetzbarkeit der H-Atome der CH_2 -Gruppe durch Halogen aus, der sich jedoch gegenüber Br u. Cl nicht gleichstark äußert, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich.

Aus	entstehen mit Br	mit Cl
1. Malonsäure- NH_2	Mono- u. Dibromverb.	Dichlorverb.
2. NHCH_3 . . .	" " "	" "
3. $\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$. .	" " "	Mono- u. Dichlorverb.
4. $\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$.	nur Monobromverb.	" " "
5. $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$.	" "	nur Monoverb.
6. $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. . .	" "	" "

Da das Atomvol. von Br u. Cl nahezu gleichgroß ist, können diese Differenzen nicht auf „sterische Hinderung“ zurückgeführt werden. Vf. erklärt diese Unterschiede durch Spannungswerte, die für die Bindung C—Br größer, aber nicht doppelt so groß sein sollen als für die Bindung C—Cl. Es ist also eine Monobromverb. bei einer Spannung existenzfähig, bei der die entsprechende Dichlorverb.

nicht mehr beständig ist. Diese Annahme wird gestützt durch das Verh. der Mono- u. Dibromderiv. bei der Einw. von Cl u. durch die verschiedene Beständigkeit der Halogenderiv. gegen die Red. mit HJ. — Die Monobromderiv. 1—3 liefern bei der Chlorierung die entsprechenden Chlorbromverb., aus den Dibromderiv. 1—3 wird durch Cl das eine Br verdrängt unter B. der gleichen Chlorbromverb., aus der Monobromverb. 4 wird durch Cl das Br eliminiert unter B. der Dichlorverb., während aus den Monobromderiv. 5 u. 6 nur noch Monochlorderiv. entstehen. — Während sämtliche angeführten Br-Deriv. durch HJ reduziert werden, bleiben die Cl-Deriv. 1—3 ungegriffen, das Dichlorderiv. 4 dagegen gibt bereits ein Cl gegen H ab, u. die Cl-Verb. 5 u. 6 werden quantitativ reduziert. Die Bindungsfestigkeit des Cl in den beiden letzten Verb. ist also etwa gleichgroß wie die des Br in den Monobromderiv. 1. u. 2.

Versuche. *Brommalonmethylanilid*, $C_{17}H_{17}O_2N_2Br$, aus Chlf. + A. Prismen, F. 198°, ll. in Chlf., Eg., wl. in A., Bzl., CCl_4 , Ä. — *Brommalonmethylbromanilid*, $C_{17}H_{15}O_2N_2Br_2 = CHBr[CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4Br]_2$, entsteht bei langer Einw. von Br-Gas auf fein gepulvertes *Brommalonmethylanilid* zunächst augenscheinlich als Perbromid, das sich beim Kochen mit A. zers. Aus A. Prismen, F. 172°. — *Chlormalonmethylanilid*, $C_{17}H_{17}O_2N_2Cl$, aus A. Prismen, F. 187°. — *Brommalontetraphenylanilid*, $C_{27}H_{21}O_2N_2Br$, aus Toluol Prismen, F. 201°, ll. in Chlf., Eg., wl. in A., Toluol, CCl_4 . — *Brommalontetrabromphenylamid*, $C_{27}H_{17}O_2N_2Br_5 = CHBr[CO \cdot N(C_6H_4Br)_2]_2$, durch lange Einw. von Br-Gas auf vorst. Verb. dargestellt, aus Chlf. + A. Nadelchen, F. 169°, ll. in Chlf. u. Eg., sonst wl. — *Chlormalontetraphenylamid*, $C_{27}H_{21}O_2N_2Cl$, aus A. Prismen, F. 204°, ll. in Chlf., Eg., A., Bzl., wl. in Ä., Lg. — *Brommalontetrabenzylamid*, $O_8H_{29}O_2N_2Br$, aus A. Prismen, F. 137°. — *Chlormalontetrabenzylamid*, $C_{31}H_{29}O_2N_2Cl$, aus A. Nadelchen, F. 119°. — *Dichlormalontetrabenzylamid*, $C_{31}H_{28}O_2N_2Cl_2$, aus A. Prismen, F. 138°. — *Chlormalon-p-bromanilid*, $C_{15}H_{11}O_2N_2ClBr_2 = CHCl(CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br)_2$, aus Eg. Prismen, F. 239°, ll. in Aceton u. Eg., sonst wl. — *Dichlormalon-p-bromanilid*, $C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_2Br$, aus Eg. Nadeln, F. 184°, sonst wl. — *Chlorbrommalon-p-bromanilid*, $C_{15}H_{10}O_2N_2ClBr_2$, aus A. Prismen, F. 162°, ll. in A., Chlf., Eg., Bzl. — *Chlorbromdiäthylamid*, $C_7H_{13}O_2N_2ClBr$, aus Bzl. Nadeln, F. 122°, durchweg ll. — *Dichlormalondimethylamid*, $C_5H_8O_2N_2Cl_2$, aus A. + Bzl. Nadeln, F. 158°, ll. in W., Eg., A., Chlf., Aceton, wl. in Bzl., CCl_4 , Ä. — *Chlorbrommalondimethylamid*, $C_5H_8O_2N_2ClBr$, aus Bzl. Prismen, F. 130°, Löslichkeit wie bei der entsprechenden Äthylverb. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2196 bis 2202. 1922. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.) OHLE.

Mario Passerini, *Über Isonitrile. V. Reaktion mit Lävulinsäure.* (IV. vgl. Gazz. chim. ital. 52. II. 250; C. 1923. III. 371.) *Lävulinsäure* reagiert mit Phenylisonitril unter B. des *Lactons der β -Anilido- β -oxybutan- β , δ -dicarbonsäure*, $C_{12}H_{13}O_3N$, gelbliche amorphe M. vom F. 44—46°, die bei der Hydrolyse mit HCl, neben Anilin die *β -Oxybutan- β , δ -dicarbonsäure* vom F. 68—70° liefert. (Gazz. chim. ital. 53. 331 bis 333. Florenz, Ist. di Studi Sup.) OHLE.

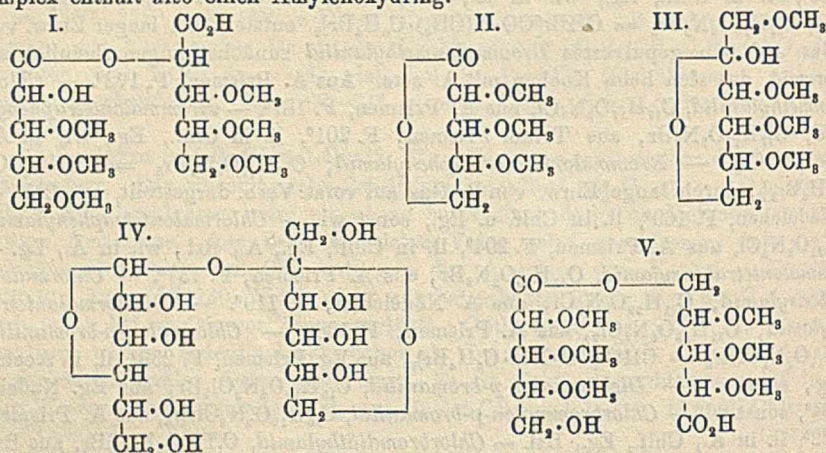
D. W. Tischtschenko, *Zur Herstellungsmethodik der niederen α -Aminosäuren.* Aus dem Prod. der NH_3 -Einw. auf Chloressigsäure kann NH_4Cl mit CH_2OH in einem Soxhletapp. extrahiert werden (6 Stdn.). Der Rückstand enthält 8% Beimengungen (NH_4 -Salze der *Diglykolamidsäure* usw.), die leicht vom k. W. entfernt werden. Das so gewonnene *Glykokoll* enthält weder Cl, noch NH_3 u. schm. bei 236°; die Ausbeute beträgt 46—48%. — Die Trennung des *Alanins* von NH_4Br mittels CH_2OH ist noch leichter durchzuführen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 300—5. 1921. Petrograd, Staatl. Wiss.-Techn. Inst.) BIKERMAN.

H. Hérissey, *Von Mannanen ausgehende biochemische Synthese eines d - α -Mannosids.* Die Synthese des *Methylmannosids* mittels des als *Seminase* bezeichneten Gesamtzyms des Luzernesamens in CH_4O gelingt auch mit Mannanen als Ausgangs-

material u. sogar direkt aus einem mannanreichen Leguminosensamen, demjenigen des Johannisbrotens. (C. r. d. l'Accad. des sciences 175. 1110—12. Journ. Pharm. et Chim. [7] 27. 180—83. 1922.)

SPIEGEL.

Walter Norman Haworth und Wilfred Herbert Linnell, *Die Konstitution der Disaccharide*. Teil VII. *Rohrzucker*. (VI. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 1921; C. 1923. I. 1155.) Bei der Oxydation von *Tetramethyl-γ-fructose* aus Heptamethylsaccharose mit HNO_3 (D. 1,2) bei 60° u. 6-std. Versuchsdauer hatten Vff. früher (vgl. Teil IV) ein Semilactid, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{OCH}_3)_6$, erhalten, dem sie Konst. I. zuschrieben. Vff. erhielten nun bei längerer (20 Stdn.) Einw. der HNO_3 ein Lacton $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$, das bei weiterer Oxydation mit alkal. KMnO_4 -Lsg. eine *Trimethylglutarsäure* ergab, die als Anhydrid isoliert wurde. Auf Grund dieses Befundes muß dem Lactid die Konst. II., der γ -Tetramethylfructose die Konst. III. u. schließlich der Saccharose die Formel IV. zukommen. Der im Rohrzucker enthaltene Fructosekomplex enthält also einen Amylenoxydring.



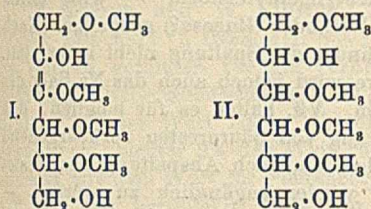
Versuche. *Lacton* $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$ (II), mattgelbe Fl. vom $\text{Kp}_{0,1}$ 129° , $n_D = 1,4565$ u. $[\alpha]_D = +18,5^\circ$, sofort nach der Auflsg. in W., nach 16 Stunden (α) $_D = +36,0^\circ$. Im Destillationsrückstand ist das früher beschriebene *Semilacton* $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6(\text{OCH}_3)_6$ enthalten vom $\text{Kp}_{0,08}$ 190° (unter partieller Zers.). Die dafür früher vorgeschlagene Formel I. ist entsprechend der oben angeführten Ergebnisse in V. umzuwandeln. Beim Aufbewahren des Lactons an feuchter Luft scheiden sich aus dem Sirup Krystalle vom F. 83° ab, augenscheinlich aus der entsprechenden *Oxyssäure* $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6$ bestehend. — Das bei der Oxydation des Lactons mit KMnO_4 in verd. KOH erhaltene *K-Salz der Trimethylglutarsäure* wurde mit HClO_4 in die freie Säure umgewandelt, die bei der Hochvakuumdest. W. abspaltet u. das *Trimethylglutarsäureanhydrid*, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$, vom $\text{Kp}_{0,05}$ 100° liefert. — *Dimethylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_7$, Sirup vom $\text{Kp}_{0,07}$ $89\text{--}92^\circ$, $n_D = 1,4419$, $[\alpha]_D = +48,7^\circ$ (W.; $c = 0,72$). (Journ. Chem. Soc. London 123. 294—301.)

OHLE.

Walter Norman Haworth und James Gibbs Mitchell, *Die Konstitution der Disaccharide*. Teil VIII. *Rohrzucker*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Die Oxydation der *Tetramethyl-γ-fructose* mit alkal. KMnO_4 -Lsg. liefert kein Deriv. der 5 C-Reihe, sondern *Dimethoxybutyrolacton*, $\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_2$, u. zwar zeigte die

quantitative Verfolgung der Rk., daß zunächst der *Methylester der Dimethyltrioxybuttersäure* entsteht, der erst allmählich durch das vorhandene Alkali verseift wird. Der abgesprengte CH_3OH wird weiter zur HCOOH oxydiert. Aus diesem Reaktionsverlauf geht hervor, daß durch Alkalien der Amylenoxydring der Tetramethyl- γ -

fructose geöffnet wird u. der Zucker die Konst. I. annimmt. — Die Eigenschaft der γ Zucker, leichter in Glucoside überzugehen als diejenigen der beiden anderen Reihen, benutzen Vf. zur Trennung der Tetramethyl- γ -fructose von Tetramethylglucose. — Bei der Red. der Tetramethyl- γ -fructose mit Na-Amalgam u. feuchtem Ä. entsteht ein *Tetramethylhexitol* (II.), wahrscheinlich ein Gemisch der beiden Epimeren, das in Ggw. von Borsäure keine Änderung seines Drehungsvermögens zeigt, also nach BÖESEKEN nicht



2 benachbarte OH-Gruppen enthält.

Versuche. Neutrale KMnO_4 -Lsg. greift Tetramethyl- γ -fructose nur langsam u. unvollständig an. Erst bei alkal. Rk. verläuft die Oxydation momentan. Die Entfärbung sehr geringer Mengen neutraler KMnO_4 -Lsgg. ist daher auf die Ggw. von I. zurückzuführen. Die reine Tetramethyl- γ -fructose mit dem Amylenoxydring ist gegen KMnO_4 beständig. Schon durch Zusatz sehr geringer Mengen Alkali schlägt $[\alpha]_D$ der Tetramethyl- γ -fructose von $+31^\circ$ zu -19° in wenigen Stdn. um. — *Dimethoxybutyrolacton*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$, farbloser Sirup vom $\text{Kp}_{0,14}$ $130-135^\circ$ u. $n_D = 1,4419$. Das destillierte Prod. krystallisiert nur zum kleinsten Teil, es scheint sich beim Aufbewahren zu polymerisieren. Das *K-Salz der Dimethyltriocyttersäure*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5\text{K}$, Sirup, konnte auch aus der Reaktionsfl. gewonnen werden, was beweist, daß die CH_2OH -Gruppe vor der Lactonbildung nicht methyliert war. — Die Oxydation der Tetramethyl- γ -fructose mit Br in wss. Lsg. verlief ergebnislos. — *Tetramethyl- γ -methylfructosid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_6$, aus dem Zucker mit $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ (35°), Sirup vom $\text{Kp}_{1,18}$ $137-139^\circ$, $n_D = 1,4461$. Beim Erwärmen der Lsg. nimmt $[\alpha]_D$ zu, geht aber beim Abkühlen wieder auf den ursprünglichen Wert zurück. Beruht wahrscheinlich auf der reversiblen B. von α -, bezw. β -Form. $[\alpha]_D^{18} = +48,8^\circ$ (W. $c = 2,42$); $+38,7^\circ$ (A.; $c = 2,95$); $+40,0^\circ$ (CH_2OH ; $c = 2,32$). — Die Darst. von *Octamethylsaccharose* gelingt auch ohne Anwendung von CH_3J mit $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ allein, wenn man die 2. u. 3. Methylierung in sehr großer Verd. u. mit einem großen Überschuß von Dimethylsulfat₂ u. NaOH ausführt. $\text{Kp}_{0,3}$ 176° ; $n_D = 1,4582$. Hydrolyse mit $0,4\%$ ig. HCl führt zu einem Gemisch von Tetramethylglucose u. Tetramethyl- γ -fructose, welche letztere in das Fructosid übergeführt u. durch Dest. bei 13 mm entfernt wird. Die zurückbleibende Tetramethylglucose krystallisiert beim Erkalten. — *Tetramethylhexitol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_6$, Sirup [vom Kp_{17} 171° ; $n_D = 1,4572$; $[\alpha]_D^{13} = +10,8^\circ$ (W.; $c = 2,5$). — *Trimethylglucose*, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_6$, aus absol. Ä. große, nadelartige Krystalle vom F. 124° . Zeigt Mutarotation; von $[\alpha]_D = +118,4^\circ$ bis $+69,3^\circ$. (Journ. Chem. Soc. London 123. 301—10. St. Andrews, Univ. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham.)

OHLE.

Burckhardt Helferich, Albrecht Löwa, Waldemar Nippe und Hans Riedel,
Über die Einwirkung von Fermenten auf Schwefelsäure- und Phosphorsäureester der Zucker und ihrer Derivate. Läßt man 1 Mol. SO_2Cl_2 auf 1 Mol. Glucosid einwirken, so kann die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1082; C. 1921. III. 172) beschriebene Rk. so geleitet werden, daß Schwefelsäurehalbester der Zuckerderiv. entstehen, die in Form ihrer amorphen, wahrscheinlich nicht einheitlichen Ba-Salze isoliert werden können. Die Methode eignet sich für alle in Pyridinlsgg. beständigen Zucker u. Zuckerderiv. Beim α -Methylglucosid wird die Wrkg. der α -Glucosidase aus Hefe durch Einführung eines Schwefelsäurerestes völlig aufgehoben. Dasselbe gilt für β -Methylglucosid bzgl. Emulsin aus Pflaumenkernen. Auch die nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3193; C. 1915. I. 55) dargestellten Phosphorsäureester des α - u. β -Methylglucosids u. β -Phenolglucosids waren der Ferment-

hydrolyse nicht mehr zugänglich. Auch die Trehalose war durch Einführung eines H_2SO_4 - bzw. H_3PO_4 -Restes resistent gegen *Aspergillus niger*. Methylcellosid — dargestellt aus Acetobromcellose über Heptacetylmethylcellosid — wird durch Emulsin in stark reduzierende Bestandteile (Cellose oder Glucose?) gespalten. Nach Einführung eines H_3PO_4 - oder H_2SO_4 -Restes findet die Spaltung nicht mehr statt. Beim Methylmaltosid u. bei der Amygdalinsäure wird jedoch auch das Na-Salz des H_2SO_4 -Esters in beträchtlicher Menge gespalten. Vff. halten es für möglich, daß die Zuckerderiv. in der Natur durch Einführung von Säureresten vorübergehend vor der fermentativen Spaltung geschützt werden, um nach Abspaltung des Restes den synthet. oder hydrolyt. Fermentprozessen wieder zugänglich zu werden. — α -Methylglucosidschwefelsaures Barium $C_{14}H_{28}O_{18}S_2Ba$, nach der Einw. des SO_2Cl_2 auf das Methylglucosid wird das Pyridin verjagt u. aufgearbeitet. Stark hygroskop. Pulver, sl. in W., in CH_3OH spurenweise l, in anderen organ. Lösungsm. unl. $[\alpha]_D^{19}$

in wss. Lsg. $\frac{+7,44 \cdot 1,6431}{0,1438 \cdot 1,047} = +81,16^\circ$. — β -Methylglucosidschwefelsaures Barium,

$[\alpha]_D^{23}$ in wss. Lsg. $= \frac{-0,90 \cdot 1,3157}{0,5 \cdot 0,11181 \cdot 1,049} = -19,12^\circ$. — Ba-Salz der Trehalose-

schwefelsäure $(C_{12}H_{24}O_{14}S)_2Ba$, $[\alpha]_D^{18}$ in wss. Lsg. $= \frac{+6,97 \cdot 2,1373}{0,1131 \cdot 1,0230} = +128,75^\circ$. —

Ba-Salz der Methylcellosidschwefelsäure $(C_{12}H_{22}O_{14}S)_2Ba$, $[\alpha]_D^{18}$ in wss. Lsg. $= \frac{-0,73 \cdot 2,7160}{0,5 \cdot 0,2343 \cdot 1,0448} = -16,2^\circ$. — Amygdalinsäuresulfosaures Barium, die Substanz

war nicht analysenrein, $[\alpha]_D^{18}$ in wss. Lsg. $= \frac{-4,65 \cdot 2,1374}{0,2060 \cdot 1,069} = -45,1^\circ$. — Me-

thylmaltosidsulfosaures Barium $C_{28}H_{46}O_{28}S_2Ba$, $[\alpha]_D^{18}$ in wss. Lsg. $= \frac{+5,66 \cdot 2,1358}{0,2145 \cdot 1,0476}$

$= 53,8^\circ$. — β -Methylglucosidphosphorsaures Barium, Darst. analog wie beim Schwefelsäureester unter Verwendung von $POCl_3$ in Pyridinlsg. Die Analysen stimmen meist nur auf Gemische. $[\alpha]_D^{18}$ in wss. Lsg. $= \frac{-2,92 \cdot 1,3185}{1,056 \cdot 0,1174} = -31,0^\circ$.

— β -Phenolglucosidphosphorsaures Barium, $[\alpha]_D^{21}$ in wss. Lsg. $= \frac{-4,49 \cdot 1,5996}{1,046 \cdot 0,1343}$

$= -51,1^\circ$. — Ba-Salz der Trehalosephosphorsäure $C_{24}H_{44}O_{28}P_2Ba$, $[\alpha]_D^{19}$ in wss. Lsg. $= \frac{+11,73 \cdot 2,1369}{0,1815 \cdot 1,0433} = 135,5^\circ$. — Ba-Salz der Methylcellosidphosphorsäure

$(C_{12}H_{24}O_{14}P)_2Ba$, $[\alpha]_D^{22}$ in wss. Lsg. $= \frac{-1,34 \cdot 2,1858}{0,1878 \cdot 1,0409} = -14,98^\circ$. — Ba-Salz der

Amygdalinsäurephosphorsäure (Gemisch verschiedener Verb.). $[\alpha]_D^{23}$ in wss. Lsg. $= \frac{-3,15 \cdot 2,1319}{0,1338 \cdot 1,024} = -49,0^\circ$. — Heptacetylcellosid, B. beim Erwärmen von Heptacetyl-

bromcellose mit Ag_2O in CH_3OH , Krystalle aus A., F. $156,5^\circ$. Ausbeute 90% der Theorie. $[\alpha]_D^{19}$ in C_2Cl_4 $= \frac{-1,21 \cdot 4,3237}{0,5 \cdot 0,2564 \cdot 1,5677} = -26,03^\circ$, in Eg. $[\alpha]_D^{17} =$

$\frac{-2,85 \cdot 2,9031}{0,245 \cdot 1,0662} = -31,61^\circ$. — Methylcellosid $C_{12}H_{24}O_{11}$, B. bei Einw. von methyl-

alkoh. NH_3 auf die Heptacetylverb. Aus A. Prismen. Ausbeute 86%, F. 193° . $[\alpha]_D^{17}$ in wss. Lsg. $= \frac{-0,82 \cdot 2,082}{0,5 \cdot 0,1845 \cdot 1,0285} = -19,09^\circ$. Ll. in W., zwl. in CH_3OH

u. A., in anderen organ. Lösungsm. swl. Für die Fermenthydrolyse wurden die Ba-Salze mit Na_2SO_4 in die Na-Salze übergeführt. Die Einw. der Methylglucosidase u. des Emulsins erfolgte bei optimaler $[H^+] - P_H = 6,1$ bzw. 4,8 —, welche mit

Acetattufferlsgg. eingestellt wurde. (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 141—53. Berlin, Univ.) GUGGENHEIM.

P. Karrer und W. Fioroni, *Polysaccharide* XIX. (XVIII. vgl. Biochem. Ztschr. 136. 537; C. 1923. III. 834.) *Die Verbrennungswärmen der Kohlenhydrate.* Es wurden gefunden für die Verbrennungswärme von 1 g wasserfreier *Lactose* 3948 cal., *Lactoseoctaacetat* 4466 cal., *Rohrzuckeroctaacetat* 4472 cal., *Galactose* ca. 3721 cal., dieser Wert ist in Übereinstimmung mit anderen Literaturangaben um etwa 20 cal. kleiner als der Wert für *Glucose*; *Pentaacetylglaktose* mit 4422,5 cal. stimmte mit dem Wert für *Pentaacetylglucose* gut überein; den Unterschied führen Vf. auf den hartnäckig haftenden geringen Wassergehalt der *Galaktose* zurück; *Triacetylglucosan* 4530,5 cal., *Glucose-1,2-anhydrid-3,5,6-triacetat* 4594,8 cal., woraus sich berechnet für *Glucose-1,2-anhydrid* 4288 cal.; infolge der α oxyd. Struktur dieser Verb. war hier der Energiegehalt größer, eine Beobachtung, die auch bei anderen derart gebauten Verb. gemacht worden ist. Da die Verbrennungswärme der *Fructose* nicht höher ist als die der anderen Aldohexosen, die des *Rohrzuckers* mit der übrigen Disaccharide übereinstimmt, ist die von HAWORTH u. LAW (Journ. Chem. Soc. London 109. 1314; C. 1917. I. 1076) in diesen Zuckern angenommene α -Oxydgruppe nicht vorhanden. Für wasserfreie *Rhamnose* fanden Vf. pro 1 g 4379 cal., *Triacetylramnose* 4654,8 cal., *Arabinose* 3731 cal., *Xylose* 3735 cal., *Xylan* 4242,8 cal., *Diacetylxyylan* 4548 u. 4535; der für *Xylan* gefundene Wert dürfte zu niedrig sein, denn rechnerisch ergibt sich aus der Verbrennungswärme des *Diacetylxylylans* für *Xylan* 4266, aus *Xylose* unter Annahme, daß bei der Anhydrisierung durch Ringb. 20 cal. gebunden werden, 4260 cal., der zu niedrige Wert ist auch hier auf geringe Mengen W. u. Aschegehalt zurückzuführen. (Helv. chim. Acta 6. 396—401. Zürich.) HABERLAND.

P. Karrer, *Polysaccharide* XX. *Zur Kenntnis polymerer Kohlenhydrate.* (XIX. vgl. vorst. Ref.) Erneute Unterss. des Abbaus der *Stärke* mit CH_3COBr bei 0° (vgl. KARRER, NÄGELI, HURWITZ u. WÄLTI, Helv. chim. Acta 4. 678; C. 1922. I. 320) brachten eine Bestätigung der früheren Ergebnisse. Aus 1. *Stärke* wurde *Acetobrommaltose* erhalten. *Glucose* wurde nur in Spuren nachgewiesen. Die von IRVINE (Advancement of Science 1922. 17) vertretene Ansicht, daß der Elementarkörper der *Stärke* ein *Trisaccharid* sei, ist nicht haltbar, ebensowenig seine Meinung, daß in der *Stärke* jede dritte *Glucosidbindung* diejenige der *Cellobiose* sein müßte, denn bei der *Acetylbroimidspaltung* aus *Stärke* erhaltene genau untersuchte *Acetobrommaltose* enthielt keine *Acetobromcellobiose*. Die von IRVINE angewandte Methode der *Hydrolyse* methylierter *Stärke*, die zu *2,3,6-Trimethylglucose* führt u. ihn zur Aufstellung seiner Ansicht veranlaßt hat, kann zur *Konstitutionsbest.* von *Polysacchariden* nur mit *Vorsicht* angewandt werden, da die lange *Methylierung* oft zu *Übermethylierung* führen kann. — Die früher von KARRER u. NÄGELI (Helv. chim. Acta 4. 169; C. 1921. I. 891) festgestellte teilweise *Überführung* von *Diamylose* u. α -*Tetramylose* in *Maltose* durch *Pankreassaft* eines Hundes konnte Vf. erneut nicht feststellen. — Zum Schlusse nimmt Vf. *Stellung* zu einer *Polemik* IRVINES (Journ. Chem. Soc. London 121. II. 1213; C. 1922. III. 1331.)

Experimentelles. 6 g 1. *Stärke* bei 0° in 30 ccm CH_3COBr eingetragen, mit 3 Tropfen *Eg.* versetzt, 14 Stdn. in *Eisw.* aufbewahrt, auf *Eis* gegossen, ausfallende *Acetobrommaltose* in 100 ccm Ä. gel. u. 2 Stdn. mit Ag_2CO_3 geschüttelt, wobei *Heptacetylmaltose* (2,3 g) erhalten wurde; aus entsprechender Menge *Maltose* wurde eine gleiche Menge *Acetylmaltose* erhalten. Aus der äth. Lsg. wurde keine *Tetraacetylglucose* erhalten, sondern nach *Verseifung* des *Sirups* mit *Phenylhydrazin* nur ganz geringe Mengen *Glucosazon*. Wurde dagegen zur *Kontrolle* zur 1. *Stärke* *Glucose* zugefügt, so erhielt man reichlich *Tetraacetylglucose*. — *Stärke* u. *Maltose*

lassen sich in annähernd gleicher Menge in β -Methylheptacetylmaltosid überführen, aus A. F. 123°. (Helv. chim. Acta 6. 402—9. Zürich.) HABERLAND.

F. Knoevenagel, *Über die Natur der Quellvorgänge*. 6. Mitteilung. *Quellung und Verteilung untersucht an Acetylcellulose mit organischen QuellungsmitteIn*. (Nach Versuchen von J. Hogrefe und F. Mertens.) (5. vgl. KNOEVENAGEL u. BREGENZER, Kolloidchem. Beihefte 14. 1; C. 1921. III. 1003) Analog wie bei den l. c. durchgeführten Verss. mit Acetylcellulose u. Nitrobenzol-A. zeigt sich auch bei W.-Eg., daß die Quellung wahrscheinlich eine chem. Bindung bedeutet. Wird die Quellung auf Anreicherung an den Oberflächen der dispersen Phase zurückgeführt, so muß man nach dem Ort dieser Oberflächen fragen. Muß man dieselben, wie es molare Vorgänge nicht anders zulassen, bis an die Moleküle verlegen, so dürfte es überflüssig sein, von Oberflächenadsorptionen zu reden. Sie finden auch im Innern der festen Phase an den Molekülen statt, die durch Quellung für die aufgenommenen u. auch für andere Stoffe zugänglich gemacht werden. (Kolloidchem. Beihefte 16. 180—214. Heidelberg) LIESEGANG.

E. Knoevenagel, *Über die Natur der Quellvorgänge*. 7. Mitteilung. *Über die molaren Vorgänge bei Quellungen und deren Quellungswärmen*. (Nach Versuchen von E. Volz.) (6. vgl. vorst. Ref.) Die pro Mol. Acetylcellulose entwickelte Wärmemenge, geteilt durch die Summe der bei der Quellung aufgenommenen Fl. ist konstant. Diese Konstante ist überraschenderweise die gleiche für die Verss. mit Nitrobenzol-A., mit A.-Bzl. u. für Bzl.-Nitrobenzol als QuellungsmitteIn. Es läßt dies bei der großen Differenz in der Mol.-Geww. mit Sicherheit auf eine pro Mol. gleiche Wärmemenge schließen. Auch dies weist auf eine chem. Bindung, wenn auch höherer Ordnung hin. Denn die Deutung der Quellungswärme durch die Adsorptionstheorie, wie sie von KATZ u. ROSENBOHM versucht worden war, versagt hier. (Kolloidchem. Beihefte 17. 51—71.) LIESEGANG.

Hans Pringsheim und Karl Seifert, *Über die fermentative Spaltung des Lichenins*. III. Mitteilung über Hemicellulosen. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 205; C. 1923. I. 407.) Von Gerbstoffen befreites Lichenin wird durch Malzdiastase, welche durch Dialyse gereinigt war, unter Abspaltung von Glucose zerlegt. Auch maltasefreie Malzamyase, welche Stärke nur bis zur Maltose abbaut, spaltet Lichenin unter Freiwerden von Glucose. Das Optimum der Spaltung liegt bei $P_H = 5$. Die Rk. verläuft in 0,175%ig. Lsg. monomolekular bis zu einer Spaltung von etwa 50%. Die Hydrolyse durch Mineralsäuren verläuft langsamer als die der Stärke. Speichel u. Pankreatin sind ohne Wrkg. Isolichenin wird durch Malzamyase nicht abgebaut. Der Bacillus macerans vermag eine Licheninlsg. nicht zu vergären, wohl aber eine Lsg. von Isolichenin. Unter den Gärungsprodd. ließen sich die Polyamylosen nicht nachweisen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 284—89. Berlin. Univ.) GUGGENHEIM.

Edward C. Franklin, *Blausäure: eine Ammoniumcarbonsäure, ein Ammoniumformaldehyd und ein Ameisensäureanionid*. Wie der Wasserverlust aus der hypothet. Säure $C(OH)_2$ zu CO führt, so ergibt der Ammoniakverlust von $C(NH_2)_2$ die Ammoniumcarbonsäure $HN=C$ u. von Formamidin, $HC(:NH)NH_2$, den Ammoniumformaldehyd bzw. das Ameisensäureanionid $HC\equiv N$. — Daß Blausäure die Eigenschaften einer Ammoniumcarbonsäure besitzt, erhellt 1. aus der B. von HCN beim Erhitzen von C in einer Mischung von N_2 u. H_2 oder in NH_3 , 2. aus der Überführung von NaCN in Na-Cyanamid, Na_2CN_2 , mittels N_2 in Ggw. von Na, 3. aus der B. von Na_2CN_2 aus NaN_3 u. $NaCN$, 4. aus der B. von Na-Dicyanimid, $NaN(CN)_2$, aus $NaCN$ u. C_2N_2 , 5. aus der Wrkg. von $NaNH_2$ auf C, CO u. CO_2 , 6. aus der Red. von Na_2CN_2 u. $NaN(CN)_2$ zu $NaCN$, 7. aus der Oxydation von $NaCN$ zu $NaCNO$, 8. aus der Ammonolyse von Äthylcarbylamin zu $NH_2C_2H_5$ u. HCN, 9. aus der Oxydation von Methylcarbylamin zu Methylisocyanat u. 10. aus

der Red. von HCN zu CH_3NH_2 . — Für die Auffassung von Blausäure als Formalddehyd des Ammoniaksystems spricht 1. die leichte Polymerisierbarkeit, 2. die Kondensation zu aldolähnlichen Prodd., 3. die B. von Additionsverb. mit sauren Sulfiten, 4. die Rkk. mit Hydroxylamin, Hydrazin u. Phenylhydrazin u. 5. die Beziehungen von HCN zu CH_3NH_2 als ähnlich der eines Aldehyds zu einem Alkohol. — Das Verhältnis von Säureanhydriden zu ihren Säuren ist analog dem der Blausäure zu Formamid, Formamidin u. Formimidoestern, was das Verh. von Blausäure als Ameisensäureanmonnid erklärt. (Journ. Physical Chem. 27. 167—86. Stanford Univ. [Cal.]) BEHRLE.

L. Francesoni und Adolfo Ciurlo, *Neue Synthesen der Blausäure mittels dunkler elektrischer Entladung*. Setzt man Gemische von C_2H_4 u. N_2 den dunklen elektr. Entladungen aus, so beobachtet man das Auftreten von Isonitrilen, deren Entstehung nur durch eine intermediäre B. von HCN zu erklären ist. In der Tat lagert sich HCN an C_2H_4 unter dem Einfluß dunkler elektr. Entladungen unter B. eines Gemisches von Propionitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, u. Äthylcarbylamin, die durch ihre Spaltungsprodd. nachgewiesen wurden. Auch mit C_2H_2 reagiert die HCN unter dem Einfluß dunkler elektr. Entladungen unter B. von Bernstein säurenitril u. Äthylendicarbylamin. (Gazz. chim. ital. 53. 327—30. Genua, Univ.) OHLE.

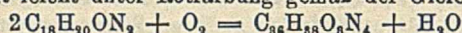
H. A. Spöehr, *Die Reduktion des Kohlendioxyds durch ultraviolettes Licht*. Durch das von einer Quarz-Quecksilberbogenlampe ausgesandte Licht wurden Glasgefäße von 250 ccm Inhalt bestrahlt, in denen sich die zu untersuchenden Lsgg. von CO_2 , KHCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, die sämtlich bei 15° gesätt. waren, befanden. Sie wurden während der Bestrahlung durch einen Strom von gewaschenem CO_2 beständig durchgeführt. In keinem Falle konnte durch eines der Reagentien auf Formaldehyd (p-Dihydrazin-diphenyl, Diphenylamin in H_2SO_4 gel., 5% ig. Resorcin u. 40% ig. NaOH-Lsg., Rosanilin in H_2SO_4 + HCl, Schryverprobe) diese Verb. nachgewiesen werden. Da in den Veröffentlichungen über die Arbeiten, durch welche angeblich die Entstehung des Formaldehyds auf die angegebene Weise nachgewiesen ist, nähere Angaben über die Einzelheiten der Verss. fehlen, so ist eine Nachprüfung der Ergebnisse nicht möglich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1184—87. Carmel-by-the-Sea [Calif.] CARNEGIE Inst.) BÖTTGER.

A. F. Holleman, *Neuere Untersuchungen über die Substitution im Benzolkern*. Vf. erörtert in einem Vortrag die von ihm u. BÖSEKEN gegebene Erklärung für den Eintritt eines 2. Substituenten in die Verb. $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ u. die dagegen vorgebrachten Einwände u. gibt dann eine Übersicht der in seinem Laboratorium ausgeführten Arbeiten in Bezug auf Substitution im Benzolkern. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 42. 355—79. Amsterdam.) BOCK.

Dorothy Hoffert, *Eine empirische Regel für die Substitution in Benzolabkömmlingen*. Die Regel ist begründet auf dem Atommodell nach THOMSON u. LEWIS LANGMUIR u. den davon ausgehenden weiteren Vorstellungen über die Valenz u. die Verb. von Atomen miteinander. Die Regel lautet: Wenn die Zahl der Valenzelektronen in den Atomen, die in der Gruppe des betreffenden Benzolabkömmlings zugegen sind, zusammengezählt wird, u. wenn man jene Gruppen, die ein Elektron weniger haben, als die Zahl hat, die für eine volle Anzahl von Octetts erforderlich ist, negative Gruppen nennt u. jene mit einem Elektron mehr positive Gruppen, dann führen negative Gruppen zu Orthoparasubstitution u. positive Gruppen zu Metasubstitution. Es wird dies an einigen Beispielen erläutert. (Vgl. nachf. Ref.) (Chemistry and Ind. 42. 348—49. London.) RÜHLE.

Cecil Hollins, *Eine empirische Regel für die Substitution in den Benzolreihen*. Gegen die Regel HOFFERTS (vorst. Ref.) werden verschiedene Einwände vorgebracht. (Chemistry and Ind. 42. 453. Manchester.) RÜHLE.

Frederick George Mann, *Die Reaktion zwischen Anilin und Acrolein*. Bei der Einw. von *Anilin* auf *Acrolein* entsteht nicht, wie SCHIFF (LIEBIGS Ann. Suppl. 3. 358) annahm, die Base $C_{18}H_{18}N_2$, sondern $C_{18}H_{30}ON_2$, gemäß der Gleichung: $2CH_2 = CH \cdot CHO + 2C_6H_5 \cdot NH_2 = C_{18}H_{30}ON_2 + H_2O$, eine amorphe Substanz, die sich an der Luft leicht unter Rotfärbung gemäß der Gleichung:



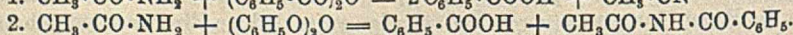
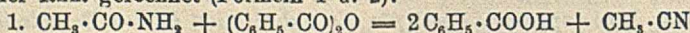
oxydiert. Bei der Dest. der Base $C_{18}H_{30}ON_2$ unter n. Druck entsteht kein Chinolin (vgl. KOENIGS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 911), sondern nur Anilin. — Analog verhält sich p-Toluidin gegenüber Acrolein.

Experimenteller Teil. Die Base $C_{18}H_{30}ON_2$ fällt aus einer verd. äth. Lsg. auf Zusatz von Leichtpetroleum als weißer, amorpher Nd. aus, der bei 70° sintert u. bei 84° schm. Die Mol.-Gew.-Best. in Bzl. ergaben 566, in Nitrobenzol 550 gegen den gemäß obiger Formel berechneten Wert 280,2. Lf. in Ä, Chlf., Bzl., Aceton, sd. A., scheidet sich beim Abkühlen als weißes Pulver aus. Die Acetonlsg. färbt sich auf Zusatz von verd. HCl oder H_2SO_4 tief rot. — Chloroplatinat, $(C_{18}H_{30}ON_2)_2PtCl_6$, schwach lederbraunes Pulver, Zers. bei ca. 300° . — Pikrat, aus Ä. u. PAe. grünlich brauner, amorpher Nd. vom F. $120-121^\circ$ (Zers.). — Bromid, $C_{18}H_{30}ON_2Br_3$, aus Chlf. + PAe. braunes, hygroskop. Pulver, F. $178-180^\circ$ (Zers.). — Die Oxydation der Base findet auf dem Wasserbad unter zeitweiligem Zusatz von H_2O_2 statt. Die nach dem Erkalten spröde rote M. wird mit absol. Ä. extrahiert, es hinterbleibt ein ziegelrotes Pulver von der Zus. $C_{36}H_{58}O_8N_4$ vom F. 143° (Zers.). — Chloroplatinat, $C_{36}H_{58}O_8N_4 \cdot H_2PtCl_6$, dunkelrotes Pulver vom F. 280° (Zers.). — Pikrat, $C_{36}H_{58}O_8N_4 \cdot C_6H_5O_7N_3$, aus der äth. Lsg. der Base mit alkoh. Pikrinsäure, dunkel grünlichbraunes Pulver vom F. 140° (Zers.). — Bei der Bromierung in einer Lsg. von PAe. + Chlf. entsteht ein rötlich braunes Pulver vom F. 280° (Zers.), wahrscheinlich ein unreines *Tetrabromid*. — Die Base $C_{30}H_{24}ON_2$, aus p-Toluidin + Acrolein, fällt aus Ä. + PAe. als cremgelber amorpher Nd. vom F. 111° (Rotfärbung). Liefert bei der trocknen Dest. nur p-Toluidin. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2178—82. 1922. Cambridge, Univ.) OHLE.

C. A. Taylor und Wm. H. Rinkenbach, *Die Löslichkeit des Tetranitroanilins in organischen Lösungsmitteln*. Es erwies sich als unmöglich, die Löslichkeit des Tetranitroanilins bei Zimmertemp. oder bei höheren Temp. mit einiger Genauigkeit zu bestimmen, weil sich die Verb. auch bei möglichstem Ausschluß aller Feuchtigkeit im gel. Zustand zers. Die Best. wurden deshalb bei 0° ausgeführt, außer mit Bzl., welches bei seinem F. ($3,9^\circ$) als Lösungsm. diente. Die übrigen Lösungsmittel waren W., A., Methylalkohol, Ä., Aceton, Chlf., CCl_4 , CS_2 u. Toluol. Am besten wirkte das Aceton (7,5 g in 100 g), am schlechtesten das W. (0,007 g in 100 g). Im allgemeinen ist die Löslichkeit der Verb. in diesen Lösungsmm. etwas kleiner als diejenige des ebenfalls als Sprengstoff benutzten Tetryls. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1218—20. Pittsburgh [Penn.] Explosives Labor.) BÖTTGER.

Robert Kremann, Wilhelm Rösler und Wilhelm Penkner, *Zur Dynamik der Nitrilbildung aus Säureanhydriden und Säureamiden*. III. *Die Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. IIb. 97—113. 1922. — C. 1923. III. 841.) OHLE.

Robert Kremann, Alois Auer, Victor Oswald und Alfred Zoff, *Zur Dynamik der Nitrilbildung aus Säureanhydriden und Säureamiden*. 4. Mitteilung. *Die Untersuchung der Reaktion zwischen Acetamid und Benzoesäureanhydrid mittels phasentheoretischer Methoden*. (3. vgl. vorst. Ref.) Es wurde auch hier mit dem Eintritt zweier Rkk. gerechnet (Formeln 1 u. 2):



Daher wurde zunächst die Schmelzfläche des quasiternären, quintären Systems:

$(1 - x - y)$ (1 Acetamid + 1 Benzoesäureanhydrid) + x (1 Acetonitril + 2 Benzoesäure) + y (1 gemischtes Imid + 1 Benzoesäure) konstruiert, indem die Schmelzlinien der quasibinären Schnitte: $(1 - x)$ (1 Acetamid + 1 Benzoesäureanhydrid) + x [α - 1 Acetonitril + 2 Benzoesäure] + $(1 - \alpha)$ (1 gemischtes Imid + 1 Benzoesäure) zur Zeit 0, d. h. also ohne daß prakt. eine chem. Umsetzung der Komponenten gemäß obiger Rkk. eingetreten ist, bestimmt wurden u. zwar für wechselnde Werte von $x = 1$ bis $X = 0$, wobei α der Reihe nach die Werte 1, 0,8, 0,6, 0,5, 0,4, 0,2, 0,1 u. 0 betrug. Außerdem wurden noch die Schmelzlinien für die quasibinären Schnitte: $(1 - x)$ (1 Acetonitril + 2 Benzoesäure) + x [α (1 gemischtes Imid + 1 Benzoesäure) + $(1 - \alpha)$ (1 Acetamid + 1 Benzoesäureanhydrid)] für die Werte $\alpha = 0,8, 0,6$ u. 0,4 aufgenommen. Das aus allen diesen Kurven aufgebaute quasiternäre T-x-Raummodell ist in seiner Vertikalprojektion unter Eintragung der Isothermen von 10 zu 10° im Original abgebildet. Die reaktionskinet. Studien wurden bei 99° teils im Beckmangefäß, teils in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt, wobei sich herausstellte, daß die nach dem 1. Verf. bestimmten Temp. der primären Krystallisation der Schmelze nach längerem Reaktionsverlauf bei immer höheren Temp. lagen. Diese Abweichung wird auf Abdiffusion der niedrig sd. Reaktionsteilnehmer zurückgeführt. Die nach dem 2. Verf. ermittelte F.-Zeitkurve weist nach der Zeit 45 Min. ein quasibinäres Eutekticum bei 2—3° auf u. verläuft nach 30-std. Reaktionsdauer der Zeitachse parallel; es wird also nach dieser Zeit ein Gleichgewichtszustand erreicht, für den die primäre Krystallisationstemp. 87° beträgt. Da sich jenseits des Eutekticums primär Benzoesäure u. nicht Benzoylacetylimid abscheidet, so geht aus diesem Kurvenverlauf hervor, daß die Rk. 2. prakt. nicht eintritt. Die Benzoesäure wurde titrimetr. identifiziert. Daher läßt sich der Umsatz leicht ermitteln, der im Gleichgewichtszustande 0,69 Mol. der Ausgangsmaterialien beträgt. Dieser relativ niedrige Umsatz wird augenscheinlich dadurch bedingt, daß sich primär die Anlagerungsverb. von Acetamid an Benzoesäureanhydrid bildet. — Zu demselben Gleichgewicht gelangt man, wenn 1 Mol. Acetonitril mit 2 Mol. Benzoesäure bei 99° erhitzt wird. Da die primäre Krystallisationstemp. in diesem System zur Zeit 0 bei 106° liegt, so bewegt man sich also zu Beginn der Rk. in einem heterogenen System mit Benzoesäure als Bodenkörper u. der Reaktionsverlauf ist daher in kinet. Hinsicht nicht mit dem oben erörterten vergleichbar. (Monatshfte f. Chemie 43. 345—58. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. IIb. 297—310. Graz.)

OHLE.

Robert Kremann und Wilhelm Rösler, *Zur Dynamik der Nitrilbildung zwischen Säureamiden und Säureanhydriden*. 5. Mitteilung. *Die kinetische Verfolgung der Reaktion 1 Benzoesäureanhydrid + 2 Essigsäure \rightleftharpoons 2 Benzoesäure + 1 Essigsäureanhydrid*. (4. vgl. vorst. Ref.) Aus den Ergebnissen der früheren Arbeiten dieser Reihe ist der Schluß zu ziehen, daß Benzoesäureanhydrid ein stärkeres wasserentziehendes Mittel ist als Acetanhydrid. Die Rk.:



müßte also zu einem Gleichgewichtszustand führen, in dem die Prod. der rechten Seite der Gleichung überwiegen. Zur Unters. dieser Frage wurde daher zunächst die analyt. Kurve des Systems $(1 - x)$ (1 Benzoesäureanhydrid + 2 Eg.) + x (2 Benzoesäure + 1 Acetanhydrid) für die Werte $x = 0, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,6, 0,8, 0,9$ u. 1,0 aufgenommen. Der Reaktionsverlauf zwischen Benzoesäureanhydrid u. Eg. wurde in üblicher Weise durch Best. der primären Krystallisationstemp. der Schmelze ausgeführt. Versuchstemp. 77,5°. Das Gleichgewicht wird bei 66,5° primärer Krystallisation von Benzoesäure erreicht. Derselbe Grenzwert wurde auch von der rechten Seite der Gleichung ausgehend erhalten. Ihm entspricht ein Umsatz von 65 Mol.-% der linken Seite der Gleichung. Daraus folgt für die Gleichgewichtskonstante $K = 6,4$. Dieser Wert entspricht jedoch nicht genau den

wahren Verhältnissen, da auch mit der B. des gemischten Anhydrides $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ gerechnet werden muß. Daß diese Verb. in der Tat entsteht, ergab sich aus der Analyse der Gleichgewichtsmischung, in der beim Schütteln mit Na_2CO_3 -Lsg. bei 70° alle Anhydride mit Ausnahme des Benzoesäureanhydrids zerstört wurden. Aus den Ergebnissen ließ sich ein maximaler Umsatz von 20 Mol.-% Acetanhydrid errechnen, während 35 Mol.-% zu erwarten gewesen wären. Aus dem Zustandsdiagramm des Systems Benzoesäureanhydrid-Acetanhydrid ging hervor, daß kein dem gemischten Anhydrid entsprechender Kurvenast auftritt, welches also nicht zur Ausscheidung gelangt. Da sich durch seine B. die Molzahl der auf 1 Mol. Benzoesäure deprimierend wirkenden Stoffe nicht ändert, so dürfte sie keine erhebliche Verschiebung der Temp. der primären Krystallisation bewirken. Die oben berechnete Gleichgewichtskonstante dürfte daher der Wirklichkeit recht nahe kommen. (Monatshefte f. Chemie 43. 359—65. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. IIb. 311 bis 317. 1922. Graz.)

OHLÉ.

René Reich, *Über neue metallorganische Verbindungen: Kupferphenyl und Silberphenyl.* Zur Gewinnung dieser Verb. sind die gemischten zinkorgan. Verb. (vgl. JOB u. REICH, C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1358; C. 1922. III. 486) zu wenig wirksam. Dagegen führt die Anwendung von Organomagnesiumverb. bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen zum Ziel. — *Kupferphenyl*, CuC_6H_5 , bildet sich gemäß der Gleichung: $C_6H_5MgBr + CuJ = C_6H_5Cu + MgJBr$. Von allen Cu_2O -Salzen ist CuJ das brauchbarste. Zur eisgekühlten äth. Lsg. von C_6H_5MgBr (0,1 Mol.) setzt man in einer N_2 -Atm. auf einmal etwas weniger als 0,1 Mol. feingepulvertes CuJ u. schüttelt öfters durch. Die tief grün gefärbte Lsg. scheidet schließlich einen grauen Nd. ab, der nach Zusatz von Ä. durch Zentrifugieren, Abdekantieren u. Waschen mit trockenem Ä. isoliert wird, wobei die Luft fernzuhalten ist. Dann wird schnell im Vakuum getrocknet. Ausbeute 60%. Ganz analysenrein ist das Prod. wegen seiner Zersetzlichkeit bisher nicht erhalten worden. Weißes Pulver, unl. in A., CS_2 , wl. in $Chlf.$, CCl_4 , C_6H_5Br , C_6H_5Br , Bzl., l. in Pyridin, Benzylcyanid, Benzaldehyd. Die Lsgg. verändern sich sehr schnell an der Luft. Es zerfällt mit sd. Bzl. unter Luftabschluß quantitativ in Cu u. Diphenyl, in gleicher Weise sehr heftig beim Erhitzen auf 80° , mit w. W. in Bzl. u. Cu_2O . Mit konz. HNO_3 explodiert es, mit verd. bildet sich Nitrobenzol. Im Vakuum oder in einer indifferenten Atm. wird es in 48 Stdn. völlig schwarz. — *Kupferäthyl* bildet sich zweifellos in analoger Weise aus C_6H_5MgBr , kenntlich an der anfangs auftretenden grünen Färbung, aber es zers. sich selbst bei -18° unter Gasentw. u. Abscheidung von Cu . — *Silberphenyl*, AgC_6H_5 . Darst. analog mit $AgBr$. Kühlung mit Kältemischung. Die Färbung der Lsg. ist hier tiefviolett. Das Waschen des Nd. geschieht in diffusum Licht. Ausbeute 60%. Schmutzig gelbes, schnell grau werdendes Prod., zers. sich in einigen Stdn., selbst unter Ä. bei -18° u. bei Lichtabschluß, in Ag u. Diphenyl. Trocken explodiert es bei geringster Reibung, ebenso mit Säuren, auch verd. Seine Zus. wurde durch Best. der mit h. Bzl. gebildeten Zersetzungsprodd. ermittelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 322—24.)

LINDENBAUM.

A. P. Orechow, *Untersuchungen aus dem Gebiete intramolekularer Umlagerungen.* I. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 312—22. 1922. — C. 1919. III. 259.)

BIKERMAN.

A. P. Orechow und **I. Siw**, *Untersuchungen aus dem Gebiete intramolekularer Umlagerungen.* II. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 323—33. 1922. — C. 1919. III. 259.)

BIKERMAN.

Mario Passerini, *Methylenderivate des Succinimids und des Phthalimids.* Die von BECHERT (Journ. f. prakt. Ch. 50. II. 3) durch Einw. von Äthylencyanid auf Trioxymethylen in Ggw. von H_2SO_4 erhaltenen Substanz vom F. 270° , hat Vf. in

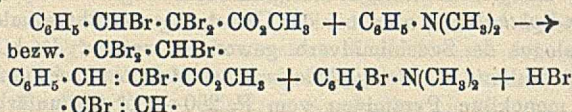
besserer Ausbeute durch Umsetzung von *Bernsteinsäure* mit *Urotropin* erhalten u. durch Umwandlung in die *Methylendisuccinamidsäure* als *Methylendisuccinimid* erkannt. Sie ist nicht ident. mit der von BRESLAUER u. PICTET (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3784; C. 1907. II. 1398) aus *Formalin* u. *Succinimid* gewonnenen Verb. vom F. 202°; diese letztere entsteht auch bei der Einw. von *Succinimid* auf *Urotropin* u. liefert bei der Hydrolyse soviel Formaldehyd, als dem *Trisuccinimidotrimethylenamin* entspricht. — Auch *Phthalsäure* reagiert mit *Urotropin* unter B. von *Methylendiphthalimid*, aber bei der Umsetzung von *Phthalimid* mit *Urotropin* konnte kein Analogon der Succinimidverb. gewonnen werden. Es bilden sich dabei nur *Methylendiphthalimid* u. *Methylphthalimid*. — *Methylendisuccinimid*, $C_9H_{10}O_4N_2$, aus W. große monokline Pyramiden vom F. 290—295° (Braunfärbung). Bei der Hydrolyse mit NaOH entsteht die *Methylendisuccinamidsäure*, $C_9H_{14}O_6N_2$, Tafeln vom F. 207—208°. — *Trisuccinimidotrimethylenamin*, $C_{15}H_{18}O_6N_4$, aus A. Nadeln vom 208—209° u. sehr bitterem Geschmack. — *Methylendiphthalimid*, $C_{17}H_{16}O_4N_2$, aus Bzl., dann aus A. + Chlf. Nadeln vom F. 226°. (Gazz. chim. ital. 53. 333 bis 338. Florenz, Ist. di Studi Sup.)

OHLE.

C. E. Corfield und B. W. Melhuish, *Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumhippurate*. Von den Hippuraten läßt sich das Li-Salz, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COO Li \cdot 2H_2O$, am leichtesten krystallin. erhalten. Das Na-Salz krystallisiert schwer aus W.; aus A. enthält es 1,5 Mol. W., 1 Mol. bleibt nach dem Trocknen über H_2SO_4 zurück, ein Na-Salz mit 0,5 Mol. W., nach B. P. C. (1911), war nicht zu erhalten. Das K-Salz ist zerfließlich; die Formel von SCHWARZ (Ann. Pharm. 54. 29. [1845]), $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOK \cdot H_2O$, wird bestätigt; ein saures Hippurat war nicht darstellbar. Das von SCHWARZ beschriebene „saure“ Ammoniumhippurat ist Mischung von n. Salz u. Hippursäure. Das Verf. zur Darst. von MAC MASTER (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1923; C. 1915. I. 657) wird bestätigt; man erhält das Salz leichter, wenn man während des Eindampfens dauernd mit NH_3 sättigt. Hippursäure reagiert nur als einbas. Säure. (Pharmaceutical Journ. 111. 97—98. DI.)

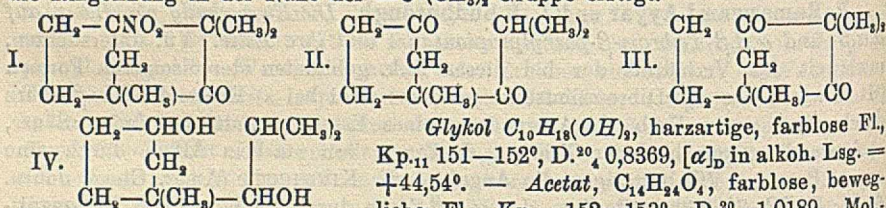
P. Ramaswami Ayyar und J. J. Sudborough, *Die Einwirkung von Basen auf α, α, β - und α, β, β -Tribrom- β -phenylpropionsäure und ihre Ester*. Vff. untersuchten, inwieweit das Verhältnis der bei diesen Rkk. gebildeten stereoisomeren Formen (cis u. trans) von α, β -Dibromzimtsäure geändert wird bei a) Ersatz der α, α, β -Säure durch die isomere Verb., b) Anwendung eines Esters anstatt der freien Säure, c) Anwendung verschiedener Temp., d) Ersatz von starkem Alkali durch eine organ. Base. — Vff. bestätigen die Angaben von KINNICUTT (Amer. Chem. Journ. 4. 25; C. 82. 708) über die Zers. der α, α, β -Säure durch sd. W., wobei fast quantitativ Dibromstyrol (92%) gebildet wird. Die B. des letzteren tritt in geringerer Menge auch bei der Einw. von alkoh. KOH oder NaOH auf die beiden isomeren Tribromsäuren ein, wobei die α, α, β -Säure bei 25° durch 92std. oder bei 50° durch 18—24std. Schütteln 80% gemischter Dibromzimtsäuren liefert, die α, β, β -Säure bei —5 bis +15° 90% dieser Säuren. In dieser Rk. wird die Abspaltung von CO_2 u. damit B. von Dibromstyrol erleichtert durch a) Ersatz von A. durch W., b) Anwendung von 0,1-n. Alkalilsg., c) hohe Temp. — Bei Verwendung von α, α, β -Methylester war die Ausbeute an Dibromzimtsäuren bei 55—60° u. 4—5std. Erhitzen 75—80%, beim α, α, β -Ester bei —15° bis +6° (3 Stdn.) u. dann bei gewöhnlicher Temp. (12 Stdn.) 95%. Die Tatsache der leichteren Abspaltbarkeit von HBr aus α, β, β -Säure steht im Einklang mit der B. von α -substituierten Olefinsäuren aus α, β -dibromsubstituierten Säuren. Das Verhältnis der gebildeten cis u. trans-Dibromsäuren wird nicht geändert bei Verwendung eines Esters anstatt der freien Säure; durch K_2CO_3 werden aus α, α, β -Säure oder ihren Estern die Dibromzimtsäuren im Verhältnis von cis : trans = 1 : 3 gebildet, während dieses Verhältnis bei der α, β, β -Säure 1 : 1,4 ist. Bei B. von viel Dibromstyrol kann dieses Verhältnis

sich auf 1 : 9 oder sogar 1 : 12 verschieben. Die Trennung der cis- u. trans-Säuren wurde nach Überführung in ihre Na-Salze (Konz. 10%) bei 25° in 16–20%ig. NaCl-Lsg. durchgeführt, wobei das Salz der trans-Säure sich zuerst niederschlägt. — Die Einw. von Dimethylanilin auf die Tribromsäuren liefert unter Abspaltung von CO₂ u. HBr vorwiegend Dibromstyrol neben geringen Mengen Mono- u. Dibromzimtsäuren. Bei Verwendung der Methylester verläuft die Rk. hauptsächlich nach der Gleichung:



Andere Basen wie Anilin u. Chinolin scheinen ähnlich zu wirken. — Gleichzeitig stellten Vf. fest, daß *Zimtsäuredibromid* durch Dimethylanilin zu 20% in *Mono-bromstyrol*, C₆H₅·CH : CHBr, u. der Rest vorwiegend unter B. von p-Bromdimethylanilin in *Zimtsäure* übergeführt wird. In letzterem Sinne verläuft die Rk. vorwiegend bei Verwendung des Methylesters. (B. von Zimtsäuremethylester.) (Journ. of the Indian Inst. of Science 6. 69–92. Bangalore.) BOCK.

S. S. Nametkin und W. A. Chochrjakowa, *Über das „Oxyfenchon“ von M. I. Konowalow*. II. (I. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1611; C. 1916. II. 255.) In der I. Mitt. wurde gezeigt, daß das Reduktionsprod. von tertiärem *Nitrofenchon* (I), „Oxyfenchon“, nicht Oxyketon, sondern Diketon darstellt. Die Meinung wird nun durch die Tatsache unterstützt, daß „Oxyfenchon“ bei Red. mit Na 4 H absorbiert mit B. eines Glykols. Die Addition von NO₂ an den tertiären C des Fenchonringes macht also denselben so unbeständig, daß schon HCl + Sn seine Zerreißen veranlassen. — Für das Diketon sind 2 Konst. möglich (II u. III). Da das vom Diketon stammende Glykol zur Oxydbildung geeignet ist, schreiben ihm Vf. die Formel IV. zu, dem Diketon also die Formel II. Es ist zu bemerken, daß die Ringöffnung in der Nähe der =C·(CH₃)₂-Gruppe erfolgt.



Refr. 67,91. — *Oxyd.* Darst. aus 1 Teil Glykol + 3 Teile 50%ig. H₂SO₄ bei 50 bis 60°. Reinigung durch 1%ig. KMnO₄ u. Kochen mit metall. K. Kp.₇₄₀ 171 bis 172°, D.₄ 0,8985, Mol.-Refr. 45,62. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 163–68. Moskau, II. Univ.) BIKERMAN.

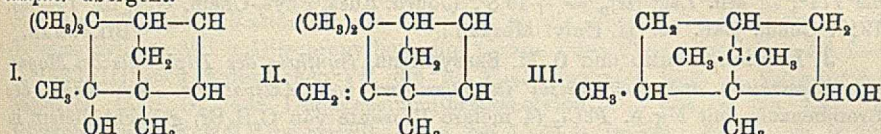
S. S. Nametkin, K. D. Ljubowzowa und W. A. Chochrjakowa, *Über die Wirkung von Salpetersäure auf Fenchon*. (Vgl. vorst. Ref.) KONOWALOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 35. 953; C. 1904. I. 282) isolierte bei Einw. von HNO₃ auf Fenchon zwei Nitrofenchone; das sekundäre hat er aber kaum beschrieben. Hier ist es eingehend untersucht worden. — *Sekundäres Nitrofenchon*, C₁₀H₁₅ONO₂, nach KONOWALOW aus Fenchon u. verd. HNO₃ mit geringer Ausbeute dargestellt, (CH₃)₂C—CH—CH₂, (CH₃)₂C—C—CH₂, (CH₃)₂C—CH—CH₂,

I. CO—C(CH₃)—CHNO₂, II. COOH COOH COOH III. CO₂H CH(CH₃)—CO
F. 88°. D.₂₀ 0,8904, [α]_D = –42,88° in Bzl. Ll. in Ä, A, Aceton, Bzl., wl. in PAe., l. in Alkali. Alkal. Lsg. gibt mit FeCl₃ rote Färbung. Alkal. Lsg., mit Br

versetzt, scheidet *Bromnitrofenchon*, $C_{10}H_{14}OBrNO_2$, aus, aus A., F. 53°. Red. des Nitrofenchons mit $Sn + HCl$ oder $Zn + HCl$ liefert eine *Ketosäure*, $C_9H_{16}COOH$, die bei 76° zu einer trüben Fl. schm. u. bei 79–80° sich aufklärt. Ihr *Semicarbazon*, $NH_2CONH \cdot N : C_9H_{15}COOH$, zers. sich bei 188°. — Aus der Mutterlauge bei der Nitrofenchonbildung wurden α, α -*Dimethyltricarballylsäure* u. *iso-Camphoronsäure* (II.) isoliert. Das macht für das Nitrofenchon die Formel I. wahrscheinlich, für die Ketosäure schlagen Vff. die Formel III. vor. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 169—76. 1922. Moskau, II. Univ.)

BIKERMAN.

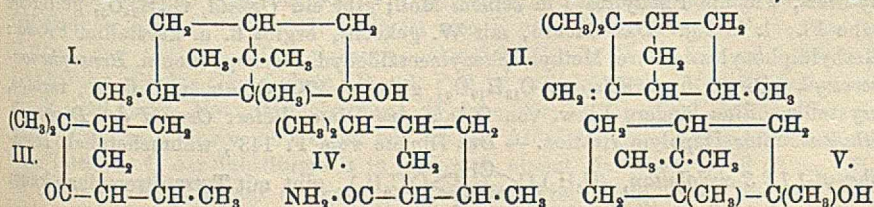
S. S. Nametkin und A. M. Chuchrikowa, *Untersuchungen aus dem Gebiete der Homologen der Camphergruppe*. I. *6-Methylcampher und seine Derivate*. Vff. schlagen eine neue Darstellungsmethode der Campherhomologen vor aus dem leicht zu synthetisierenden tertiären *Methylfenchylalkohol* (I.) u. seinem Dehydrationsprod., *Methylcamphen* (II.) (vgl. ZELINSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2883. 3256; C. 1901. II. 987. 1157), hydratisiert liefert *Methylisoborneol* (III.), das bei Oxydation in *Methylcampher* übergeht.



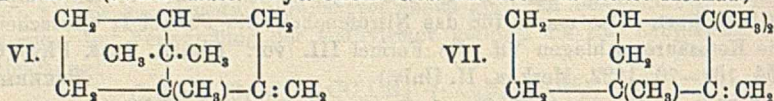
Experimentelles. *Methylfenchylalkohol*, $C_{11}H_{19}OH$ (I.), mit fast theoret. Ausbeute aus Fenchon u. CH_3MgJ . Kp₇₆₀ 212–214°, F. 58–59°. — *Methylcamphen*, $C_{11}H_{18}$ (II.), aus dem Alkohol u. $KHSO_4$. Aus CH_3OH F. 41–43°. Kp₇₆₄ 170,5 bis 171°. — *Essigsäuremethylisobornylester*, $CH_3 \cdot COOC_{11}H_{19}$, aus 50 g $C_{11}H_{18} + 125$ g Eg. + 5 g 50%ig. H_2SO_4 . Kp₁₄ 110°. D₂₀⁴ 0,9714, Mol.-Refr. 59,37, $[\alpha]_D = +18,85^\circ$. — *Methylisoborneol*, $C_{11}H_{19}OH$ (III.), F. in geschmolzener Capillare 191 bis 192°, Kp₇₅₃ 219–219,5°. D₂₀⁴ 0,8038, $[\alpha]_D = +14,8^\circ$. — *Phenylurethan*, $C_6H_5NH \cdot COOC_{11}H_{19}$, aus A. F. 101–102°. — *Saurer Phthalsäuremethylisobornylester*, $C_{11}H_{19}O_2C \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, aus wss. A. F. 167–168°. — *Methylcampher*, $C_{11}H_{18}O$, aus $C_{11}H_{19}OH$ u. konz. HNO_3 unter Kühlung. Kp₇₆₇ 213–213,5°. F. 168–168,5°. D₁₄⁴ 0,8085. $[\alpha]_D = +3,15$. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{18} : N \cdot NHCO \cdot NH_2$, F. 251° (zers.). — *Oxim*, $C_{11}H_{18} : NOH$, aus wss. A. F. 131–132°. — *Methylborneol*, $C_{11}H_{19}OH$, bei Einw. von Na auf das Methylcampher, F. 183–184°, Kp₇₅₃ 219 bis 220°. D₁₄⁴ 0,8103, $[\alpha]_D = -1,98^\circ$. — *Phenylurethan*, $C_6H_5NH \cdot COOC_{11}H_{19}$, F. 108°. — *Saurer Phthalsäuremethylbornylester*, $C_{11}H_{19}OOC \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, F. 186°. — *1,2,2,5-Tetramethylcyclopentan-1,3-dicarbonensäure*, $C_{11}H_{18}O_4$, aus Methylcampher u. konz. alkal. $KMnO_4$ bei längerem Kochen. D₁₂⁴ 0,8269. $[\alpha]_D = +7,38^\circ$. F. 185 bis 186° mit Anhydridbildung. Ll. in A. u. Ä., l. in W. 0,08 g in 100 ccm. Ph-Salz ist awl., wl. sind auch Zn- u. Ag-Salz. Das Mn^{++} -Salz ll. in k. W., wl. in h. W. — *Anhydrid*, F. 206°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 254–63. 1918. Moskau, Frauenhochschule.)

BIKERMAN.

S. S. Nametkin, *Untersuchungen über die Homologen der Camphergruppe*. II. Über β -*Methylcamphen* und β -*Methylcamphenilon*. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei Dehydratation von β -*Methylisoborneol* (I.) (F. 191–192°) mittels $KHSO_4$ bei 200° entsteht β -*Methyl-*



camphen (II.), Kp.₇₆₀ 170—170,5°. F. 98—100°. Es liefert beim Durchleiten von gasförmigen Stickoxyden β -Methylcamphenilon (III.) (3,3,6-Trimethyl-[1,7,4]-dicyclohexanon-2), F. 141—142°. — Semicarbazon, wl. in CH₃OH, F. 231—232° mit Zers. Mit Natriumamid geht III. in β -Methylcamphenylolsäureamid (IV.) über, ll. in A., F. 124—125°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 139—44. 1919. Moskau.)



S. S. Nametkin und M. A. Schlesinger, *Untersuchungen über die Homologen der Camphergruppe*. III. Tertiärer Methylbornylalkohol und seine Dehydratation. (II. vgl. vorst. Ref.) Der Alkohol (V.) ergibt bei der Entwässerung anstatt des Methylfenchens (VI.) nur α -Methylcamphen (VII.), das auch bei Dehydratation von tertiärem Methylfenchylalkohol entsteht. V. wurde aus Campher u. CH₃MgJ hergestellt, F. 153—155°. VII. aus V. unter Einw. von KHSO₄, F. 40—43°, Kp.₇₄₀ 170 bis 171°; in äth. Lsg. $[\alpha]_D = +15,8^\circ$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 144—47. 1919. Chem. Lab. der II. Univ. Moskau.)

BIKERMAN.

J. I. Michailenko und O. M. Sassykina, *Synthese des Diphenyls bei Magnesiumeinwirkung auf Brombenzol in Gegenwart von Aktivatoren*. Äth. Lsgg. des Brombenzols, mit Mg u. FeCl₃ (4 molare Prozenzte von C₆H₅Br) gekocht, liefern in 100%ig. Ausbeute Diphenyl. Auch Zusatz von CuCl₂ verbessert beträchtlich die in Abwesenheit der Aktivatoren sehr schlechte Ausbeute des Diphenyls. Eine kleine AgCl-Beimengung verhindert die B. von Diphenyl vollständig. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 343—46. 1921. Tomsk, Technol. Inst.)

BIKERMAN.

J. I. Michailenko und N. P. Protassowa, *Einwirkung des metallischen Magnesiums auf Benzylchlorid bei Gegenwart und in Abwesenheit von Aktivatoren*. Synthese des Dibenzyls. (Vgl. vorst. Ref.) Beim Kochen einer äth. Lsg. des Benzylchlorids mit Mg entsteht Dibenzyl (ca. 60% Ausbeute). Ein Zusatz von CuCl₂, HgBr₂, FeCl₃ oder FeBr₃ (0,01—0,04 Mol. auf 1 Atom Mg) bewirkt die theoret. Ausbeute. Dabei werden CuCl₂ u. HgBr₂ zum Metall reduziert. (Journ. Russ. Phys.-Chem. 53. 347—49. 1921. Tomsk.)

BIKERMAN.

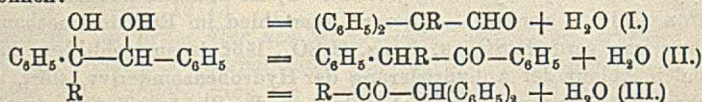
S. W. Lebedew, *Untersuchungen aus dem Gebiete der Polymerisationen*. IX. mit I. A. Andrejewski und A. A. Matjuschkina, *Über die Polymerisation des asymmetrischen Diphenyläthylens*. (VIII. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 997; C. 1923. I. 1539.) A-Dimethyläthylen wurde aus Benzophenon u. CH₃MgJ dargestellt, indem man das Kondensationsprod. nicht mit W., sondern mit 30%ig. H₂SO₄ zersetzte. Kp.₁₀ 134°. Bei Polymerisation mit konz. H₂SO₄ oder mit Floridin (vgl. GURWITSCH, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 823) entstehen zwei Dimere mit FF. 113,5° u. 143°. Nur das niedriger schm. bildet sich unter Einw. von J bei 100°, was die gleichlautende Angabe von HILDEBRAND (Diss. Straßburg 1909) bestätigt. — Tetraphenyl-1,1,3,3-buten, (C₆H₅)₂C : CH · C(CH₃)(C₆H₅)₂, F. 113,5, färbt sich gelb mit Tetranitromethan, entfärbt nicht KMnO₄ in W. oder Aceton; reagiert sehr langsam mit Br in CCl₄, wobei das Dibromid C₂₃H₂₄Br₂, zähe Fl., entsteht; wird von H₂ bei Ggw. von Pt-Schwarz mit derselben Geschwindigkeit hydriert, wie die Phenylreste in seinem Mol.; gibt ein Ozonid, C₂₃H₂₄O₃, gelbliche zähe Fl., l. in Lg. Das Ozonid, mit W. gekocht, ergibt fl. u. krystallin. Prodd.: Methylidiphenyllessigsäure, Methylidiphenylacetaldehyd, Benzophenon u. Benzophenonperoxyd. Dieser neue Körper, C₁₃H₁₀O₂, gibt bei 170° O₂ ab, unl. in A., farblos, krystallin. Eine längere Einw. von O₃ auf das Dimer liefert Ozonid des Diphenyläthylens unter Depolymerisation. — Das Dimer vom F. 143°, wahrscheinlich Tetraphenyl-1,1,3,3-cyclobutan, (C₆H₅)₂C < $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{---} \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle$ C(C₆H₅)₂, gibt mit Tetranitromethan kaum

sichtbare Färbung, addiert Br nicht, reagiert nicht mit O_3 . — Das niedrig schm. Dimer geht in das höher schm. über bei Erhitzung (215° , 6 Tage) mit Floridin. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 223—33. Petrograd, Militärärztl. Akad.) BIKERMAN.

G. Arbusow, *Über die Äther des Tetraphenylbutindiols. Tetraphenylbutindiol*, $(C_6H_5)_2COH \cdot C : C \cdot COH(C_6H_5)_2$, F. 193° , mit A. u. 6% J gekocht, geht in den Di-äthyläther, $(C_6H_5)_2(OC_2H_5)C : C : C(OC_2H_5)(C_6H_5)_2$, über, F. $119-120^\circ$, unl. in W., wl. in A., zl. in Ä., dessen Red. mit Hilfe metall. Na in Amylalkohol zu einem näher nicht untersuchten KW-stoff u. zum Äthyläther des Tetraphenylbutandiols führt. Der letzte Körper, näch VALEUR (Bull. Soc. Chim. Paris [3]. 29. 687; C. 1903. II. 566) mit Eg. u. HCl (D. 1,19) gekocht, liefert Tetraphenylbutadien, $C_{28}H_{22}$, F. 193 bis 194° , E. 190° u. neuer, endgültiger F. 202° . Monoäthyläther, $C_{30}H_{26}O_2$, F. 107° ; Dimethyläther, $C_{30}H_{26}O_2$, aus A. große Krystalle, F. $111-112,5^\circ$. — Die B. von Äthern wird auch durch Br, HJ, HBr, HCl u. H_2SO_4 beschleunigt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 293—99. 1921. Perm, Univ.) BIKERMAN.

G. Arbusow und T. Temnikowa, *Über die Wirkung von Ätzkali auf Tetra- tolyl- und Tetraphenylbutindiol*. Im Anschluß an die Unters. der KOH-Wrkg. auf Tetramethylbutindiol u. Diisopropylbutindiol (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 288; C. 1923. III. 998) untersuchen Vff. die im Titel genannten Rkk. — Tetra-p-tolylbutindiol, $C_{32}H_{40}O_2$, aus Dimagnesiumdibromacetylen ($1\frac{1}{4}$ Mol.) u. äth. Lsg. des Di-p-tolyketons (1 Mol.) dargestellt, schm. bei 156° , ll. in Bzl., Aceton, Ä. in hh. A., Chlf. u. Lg. Bei Erhitzung von 1 g des Glykols mit 0,5 g KOH entwickelt sich bei 125° Acetylen, der Rückstand besteht im wesentlichen aus Di-p-tolyketon. K-Verb. des Glykols, $C_{32}H_{40}O_2K$, bildet sich um in äth. Lsg. des Glykols liegende KOH-Stückchen. Eine Dikaliumverb. konnte nicht hergestellt werden. — Tetraphenylbutindiol, $C_{28}H_{22}O_2$, zers. sich bei Ggw. von KOH u. bei 170° unter B. von Acetylen u. Benzophenon. $C_{28}H_{21}O_2K$ ist, wenn trocken, wärmebeständig, nach Be- feuchtung entwickelt bei 135° Acetylen u. Benzophenon. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 219—22. 1922. Perm., Univ.) BIKERMAN.

M. Tiffeneau und A. Orechow, *Semipinakolin- und Hydrobenzoinumlagerungen in der Reihe der Alkylhydrobenzoino. Studium der Alkylhydrobenzoino mit verzweigter Kette. I. Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamyl derivative*. Die monosubstituierten Alkylderiv. des Hydrobenzoino spalten unter dem Einfluß verschiedener Reagenzien bekanntlich leicht W. ab, wobei gleichzeitig folgende 3 Umlagerungen stattfinden können:



Welche von diesen 3 eintritt, hängt ab 1. von den Reaktionsbedingungen, 2. von der Art des Substituenten R. Bei Verwendung von verd. H_2SO_4 bei Siedetemp. ist Rk. I. die normale. Läßt man dagegen konz. H_2SO_4 in der Kälte einwirken, so findet diese Umlagerung nicht statt, sondern nur die Rkk. II. oder III. Diese beiden Rkk. unterscheiden sich darin, daß bei II. das tertiäre OH labil ist u. zusammen mit dem H der sekundären Alkoholgruppe austritt, bei II. dagegen die tertiäre OH-Gruppe festgebunden ist u. nur ihren H zusammen mit der sekundären OH-Gruppe abgibt. — Im 1. Falle ist also R mit einer stärkeren Valenz an das C-Atom der tertiären Alkoholgruppe gebunden als der H an dem sekundären C. Im 2. Falle gilt das Umgekehrte. Der 1. Fall ist realisiert beim Methylhydrobenzoin, der 2. Fall beim Benzylhydrobenzoin. Welche der beiden Rkk. II. oder III. eintritt, hängt also davon ab, einen wie großen Affinitätsbetrag (capacité affinitaire) vom tertiären C der Substituent R in Anspruch nimmt. Ist dieser groß ($R = CH_3$), so bleibt für das OH nur ein geringer Affinitätsbetrag übrig, d. h., es wird leicht

eliminiert. Ist umgekehrt der Affinitätsbetrag, den das tertiäre C zur Bindung von R aufwenden muß, gering ($R = CH_2 \cdot C_6H_5$), so steigt entsprechend die Affinitätskapazität der Bindung $:C \cdot O \cdot$ in dem Maße, daß diejenige des sekundären OH übertroffen wird, also dieses letzte bei der Anhydrierung verloren geht. — Bei der Substitution durch längere aliph. Ketten sollte nun im Sinne der Wernerschen Theorie der variablen Affinitäten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1278; C. 1906. I. 1770) u. der von MEERWEIN (LIEBIGS Ann. 419. 121; C. 1920. I. 153) ausgeführten Darlegungen jener Valenzbetrag bestimmt werden durch die paare oder unpaare Anzahl der C-Atome der Kette, indem die Radikale mit paarer C-Anzahl eine geringere *capacité affinitaire* besitzen als die radikale mit unpaarer C-Anzahl; d. h. beim *Äthylhydrobenzoin* sollte Rk. III. eintreten, beim *Propylhydrobenzoin* Rk. II. usw. — In praxi finden nun bei diesen homologen Alkylhydrobenzoinen beide Rkk. statt u. infolge der unvollkommenen Trennungsmethoden für die beiden dabei entstehenden Ketone läßt sich das Oscillieren der Ausbeuten in dem von der Theorie geforderten Sinne nicht nachweisen. Dagegen lieferte das Studium der Hydrobenzoinderiv. mit Substituenten verzweigter Ketten brauchbare Ergebnisse. Das *Isopropylhydrobenzoin*, $(CH_3)_2CH \cdot (C_6H_5)C(OH) \cdot (C_6H_5)CH(OH)$, geht in Übereinstimmung mit der Theorie in *1,1-Diphenyl-3-methylbutanon*, $(C_6H_5)_2CH-CO-CH(CH_3)_2$, über u. zwar augenscheinlich quantitativ, da das isomere Isopropyl-desoxybenzoin nicht aufgefunden werden konnte. Das *Isobutylhydrobenzoin* liefert dagegen ebenfalls in Übereinstimmung mit der Theorie als ausschließliches Reaktionsprod. gemäß II. das *Isobutyl-desoxybenzoin*. Mit zunehmender Länge der Kette verwischen sich jedoch die von der Theorie geforderten Unterschiede, u. so liefert das *Isoamylhydrobenzoin* beide möglichen Ketone u. zwar ca. 66% *Isoamyl-desoxybenzoin* u. ca. 33% des *1,1-Diphenyl-5-methyl-2-pentanons*.

Auch die Anhydrierung dieser Hydrobenzoinderiv. mit verzweigten Ketten durch verd. Säuren in der Hitze, wird hier durch die Natur des Substituenten R modifiziert. Während nämlich unter diesen Bedingungen normalerweise nur die Hydrobenzoinumlagerung (I.) stattfindet, tritt beim Isopropylhydrobenzoin u. in noch größerem Ausmaße beim Benzylhydrobenzoin, also in den Fällen, in denen der Substituent R nur einen kleinen Affinitätsbetrag des tertiären C absättigt u. daher das tertiäre OH sehr fest gebunden ist, auch die Semipinakolinumlagerung ein, u. zwar entstehen im ersten Falle etwa gleiche Mengen des α, α -*Diphenyl-p-methylbutyraldehyds* u. *1,1-Diphenyl-3-methylbutanon-2*, im 2. Falle konnte sogar nur *Triphenylacetone* isoliert werden. — Dieser Unterschied im Reaktionsmechanismus bei Verwendung von verd. H_2SO_4 u. konz. H_2SO_4 , läßt darauf schließen, daß letztere den normalen Ablauf der Anhydrierung der Hydrobenzoinderiv. stört, u. es liegt die Annahme nahe, daß sie sich auch chem. an der Rk. beteiligt, wodurch die von der Norm abweichende Bindungsfestigkeit des tertiären Hydroxyls zustandekommen könnte. Diese Annahme wird besonders dadurch nahe gelegt, daß die alkylierten Hydrobenzoine mit konz. H_2SO_4 stark gefärbte Lsg. geben, die beim Verd. mit W. wieder farblos werden.

Versuche. *Isopropylhydrobenzoin* = *2-Methyl-3,4-diphenyl-3,4-butandiol*, $C_{17}H_{20}O_2$, aus $(i)C_8H_7MgBr$ u. Benzol, aus A. Nadeln, F. 107–108°, swl. in PÄ. sonst II. Ausbeute 45–50%. — Mit konz. H_2SO_4 bei 0° entsteht daraus das *1,1-Diphenyl-3-methyl-2-butanon*, $C_{17}H_{18}O$, aus A. Nadeln vom F. 74–75° Ausbeute 87%. Beim Kochen des Isopropylhydrobenzoin mit 20%ig. H_2SO_4 erhält man ein Rohprod. von 92% der Theorie vom Kp.₁₉ 185–195°; das Destillat kristallisiert teilweise unter Ausscheidung des *1,1-Diphenyl-3-methyl-2-butanons* in einer Ausbeute von 50% des Rohprod. Das Öl enthält den *Diphenylisopropylacetaldehyd*, der über das *Semicarbazone*, $C_{18}H_{24}N_2O$, aus Bzl. feine Nadeln F. 190–191°, gereinigt wird. Der Aldehyd hat Kp.₁₆ 184–186° u. D.₄ 1,0522. *Oxim*, $C_{17}H_{19}NO$, aus A. in Nadelchen

F. 93—94. — *1,1-Diphenyl-3-methyl-3-butanon*, $C_{17}H_{20}O$, aus (i) C_3H_7MgBr u. Diphenylacetaldehyd, gelbliches Öl, Kp_{16} 188—189°. — Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. entsteht das *1,1-Diphenyl-3-methyl-2-butanon*. — *Isopropyl-desoxybenzoin* = *2-Methyl-3,4-diphenyl-4-butanon*, aus Desoxybenzoin u. $(CH_3)_2CHBr$ mittels $NaOC_2H_5$, aus A. Nadeln F. 70—71°, ll. in Bzl. u. Ä., wl. in k. A. u. PAe. Liefert kein Oxim. — *Diphenylisopropylacetaldehyd*, $C_{18}H_{20}O$, aus Isobutylhydrobenzoin durch Schmelzen mit Oxalsäurehydrat, hellgelbes, ziemlich visköses Öl, Kp_{15} 195—196°, D. 1,035. — *Semicarbazon*, $C_{19}H_{23}ON_3$, F. 153—154°. — *1,1-Diphenyl-4-methyl-1,2-pentandiol*, $C_{18}H_{22}O_2$, aus C_6H_5MgBr u. dem Äthylester der α -Oxyisobutyllessigsäure, aus A. in silberglänzende Nadeln, F. 139—140°, ll. in Bzl., weniger in k. A. Ausbeute 76%. Liefert mit konz. H_2SO_4 bei 0° das *1,1-Diphenyl-4-methyl-2-pentanon*, $C_{18}H_{20}O$, aus CH_3OH feine Nadeln F. 37—38°. — *Semicarbazon*, $C_{19}H_{23}ON_3$, aus A. mikrokrystallin. Pulver vom F. 168—169°. — *1,1-Diphenyl-4-methyl-2-pentanol*, $C_{18}H_{22}O$, aus (i) C_4H_9MgBr u. Diphenylacetaldehyd, Kp_{16} 185—195°. — Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. entsteht das entsprechende Keton. — *5,6-Diphenyl-2-methyl-5,6-hexandiol* = *Isoamylhydrobenzoin*, $C_{19}H_{24}O_2$, aus (i) $C_5H_{11}MgBr$ u. Benzoin, aus A. Nadeln F. 127—128°, ll. in Bzl. u. Eg., wl. in k. A. u. Ä. Ausbeute 84%. — Bei der Anhydrierung mit konz. H_2SO_4 bei 0° entsteht ein öliges Rohprod. in einer Ausbeute von 96% aus dem sich *Isoamyl-desoxybenzoin* ausscheidet. Das *1,1-Diphenyl-5-methyl-2-hexanon* wird aus dem öligen Anteil über das Semicarbazon gewonnen. Bei der Anhydrierung des Isobutylhydrobenzoin mit Oxalsäure entsteht *Diphenyl-isoamylacetaldehyd*, $C_{19}H_{22}O$, hellgelbes, ziemlich visköses Öl, Kp_{17} 205—210°. Ausbeute 71%. — *Semicarbazon*, $C_{20}H_{25}ON_3$, aus A. oder aus Bzl. + PAe., krystallin. Pulver vom F. 133—134°. — *Isoamyl-desoxybenzoin* = *5,6-Diphenyl-2-methyl-6-hexanon*, $C_{19}H_{22}O_2$, aus Desoxybenzoin u. Isoamylbromid + $NaOC_2H_5$ in sd. A. Öl, Kp_{20} 200 bis 208°, erstarrt nach der Dest., aus A. Nadelchen, F. 62—63°. — *Semicarbazon*, aus A. Nadelchen F. 127—128°. — *1,1-Diphenyl-5-methyl-2-hexanol*, $C_{19}H_{24}O$, entsteht daraus durch Oxydation mit CrO_3 , in Eg. hellgelbes Öl vom Kp_{21} 200—210°. — *Semicarbazon*, $C_{20}H_{25}ON_3$, aus A. Würfel F. 139—140°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 195—218. Hôpital Boucicaud.)

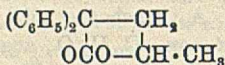
OHLE.

S. Danilow, *Dehydratation von sekundär-tertiären α -Glykolen, Derivaten von Hydrobenzoin*. I. *Dehydratation des Phenylhydrobenzoin*s. Vorl. Mitt., eingehender in Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 97; C. 1923. III. 761. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 282—87. 1917.)

BIKERMAN.

S. Danilow, *Zur Frage über den Mechanismus der Umlagerung von α -Glykolen unter Einwirkung von wasserabspaltenden Substanzen*. II. *Dehydratation des Allylhydrobenzoin*s. III. *Dehydratation des Isopropylhydrobenzoin*s. (I. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 97; C. 1923. III. 761.) Das Hauptprod. der Entwässerung ist, entgegen der Meinung von JACUBOWITSCH (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1858; C. 1913. I. 1417) Allyldiphenylacetaldehyd. — *Allylhydrobenzoin* (*Diphenyl-4,5-pentendiol-4,5*), $C_{17}H_{18}O_2$, aus Mg , Bromallyl (beide in 20%_{ig}. Überschuß) u. Benzoin. Vom ungeändert gebliebenen Benzoin wird es durch Auflösung in Ä. getrennt. (5 ccm Ä. lösen 0,04 g Benzoin, bezw. 1,25 g Glykol auf, 5 ccm CCl_4 0,02 g Benzoin, bezw. 0,17 g Glykol). Aus Ä. + Lg., F. 100°. Ll. in gebräuchlichen Lösungsmm. Die Konst. wurde durch Oxydation festgestellt. *Acetat*, $C_{19}H_{20}O_3$, F. 120—121°. Das Diacetat wurde nicht erhalten. — 10-std. Kochen mit 25%_{ig}. H_2SO_4 liefert eine Mischung, die durch fraktionierte Dest. nicht in einzelne Stoffe zerlegt werden konnte. Die höher sdd. Fraktionen geben eine Verb. mit F. 190°, vermutlich Semicarbazidsemicarbazon des Ketons $(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. Die Mischung, mit alkoh. KOH erhitzt, gibt einen neutralen (Kp_{11} 140—170°) u. einen sauren Teil, der $HCOOH$ enthält. Bei Oxydation der Mischung entstehen Benzophenon, Benzoesäure u. eine nicht isolierte fl. Säure. — *Allyldiphenylacetaldehyd*, $C_{17}H_{16}O$, aus der

Hauptfraktion, Kp., 177—179°. D.₄²⁰ 1,0933, D.₄²⁰ 1,0749, n_D²⁰ = 1,58693 (Mol.-Refr. 73,82), n_C²⁰ = 1,58116 (Mol.-Refr. 73,23). *Semicarbazon*, aus A., F. 172,5°, ll. in Chlf. u. Aceton. in w. A., Bzl., CCl₄. *Oxim*, aus Lg. oder Ä. — farblose Nadeln, F. 126°, ll. in A., Ä., Chlf., unl. in W. Geht mit Acetanhydrid gekocht in *Nitril* über, Kp.₁₄ 192—195°. 2,5 g Nitril geben nach 24-std. Erhitzung (190—200°) mit 25 ccm 98%ig. bei 0° mit HCl gesätt. Eg. u. 5 ccm W. weiße neutrale Krystalle, F. 113,5° (aus A.), l. in w. alkoh. KOH mit Säurebildung, fallen beim Ansäuern aus, werden von Br, KMnO₄, HJ u. SOCl₂ nicht angegriffen. Wahrscheinlich ist



es α,α -Diphenyl- γ -oxyvaleriansäure- γ -lacton (nebenstehende Formel), welches aus Allyldiphenyllessigsäure entstand. — Hydrierung des Oxims führt zum *Oxim des Propyldiphenylacetaldehyds*, aus A. F. 115,5°. Hydrierung des Aldehyds liefert *Propyldiphenylacetaldehyd*, (C₆H₅)₂(C₃H₇)C·CHO, Kp.₁₁ 180,5°, D.₄²⁰ = 1,0683, D.₄²⁰ 1,0523, n_D = 1,56875 (Mol.-Refr. 74,10), n_C = 1,56334 (Mol.-Refr. 73,52). *Semicarbazon*, aus A., F. 145°. Als Nebenprod. entsteht ein *Semicarbazon* mit F. 188°. Bei Einw. von CrO₃ + Eg. auf den Aldehyd bildet sich *Propyldiphenyllessigsäure*, C₁₇H₁₈O₂, F. 155,5°. *Benzylester*, F. 68—69°. *Benzanilid*, F. 112°. *Amid*, F. 102°.

Isopropylhydrobenzoin (*Methyl-3-phenyl-1,2-butandiol-1,2*), C₁₇H₂₀O₂, aus 2 Mol. (CH₃)₂CHMgBr u. 1 Mol. Benzoin, mit sd. W. gereinigt, getrocknet, aus Lg. umkrystallisiert, in Ä. gel., aus Ä. + Lg. umkrystallisiert, F. 108,5°. *Acetat*, F. 124 bis 125°; als Nebenprod. entsteht eine bei 94—95° schm. Verb., vermutlich ein *Isopropylhydrobenzoin*. — Dehydratation des Glykols wird am besten mittels sd. 25%ig. H₂SO₄ durchgeführt. Dabei entstehen fl. u. feste Prodd. Der fl. Teil geht beim Stehen teilweise in dasselbe feste Prod. über (Gleichgewichtsisomerie?); er gibt ein *Semicarbazon* mit F. 184—185°. Aus den Oxydationsprod. konnte nur Benzoesäure isoliert werden. Mit alkoh. KOH bilden sich Isobutter- u. Ameisensäure, Benzhydrol u. Diphenylmethan. Sie stammen wahrscheinlich vom *Isopropyldiphenylacetaldehyd*. — Der feste Teil besteht im wesentlichen aus *as. Diphenyldimethylaceton* (*Diphenylmethylisopropylketon*), C₁₇H₁₈O. Es gibt bei Einw. von alkoh. KOH in geschlossenem Rohre Diphenylmethan u. Isobuttersäure, aber weder Diphenyllessigsäure, noch Propan. *Oxim*, F. 128,5°. *Semicarbazon*, F. 165—166°. Hydrierung mit Hilfe von (CH₃)₂CMgCl, liefert *1,1-Diphenyl-3-methylbutanol-2*, C₁₇H₂₀O. D.₄²⁰ 1,0591, D.₄²⁰ 1,0427, n_D = 1,56502 (Mol.-Refr. 75,04), n_C = 1,55986 (Mol.-Refr. 74,47). *Benzoat*, aus A., F. 105—106°. *Phenylurethan*, aus Isoamylester, F. 127,5°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 369—417. 1920. Petrograd, Univ.) Bl.

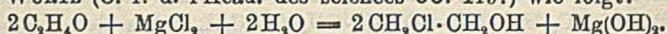
L. Bert, *Über Bromdiphenylmethan und die Grignardsche Reaktion*. Aus *Bromdiphenylmethan* u. Mg in Ä. entsteht nach GOMBERG u. CONE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1467; C. 1906. I. 1742) in geringer Ausbeute *s. Tetraphenyläthan*. Dabei ist (C₆H₅)₂CHMgBr als Zwischenprod. anzusehen. Vf. hat das Verf. insofern erheblich verbessert, als er das Mg erst mit etwas C₂H₅Br zur Rk. bringt u. dann die äth. Lsg. des (C₆H₅)₂CHBr unter Rühren zutropfen läßt. Die Rk. beginnt sofort u. schreitet infolge Katalyse lebhaft fort, schließlich wird 1/2 Stde. erhitzt. (C₆H₅)₂CHMgBr bildet sich nur spurenweise, das ausgeschiedene Tetraphenyläthan ist fast rein u. krystallisiert aus Bzl. mit 1 Mol. des Lösungsm., das an der Luft schnell entweicht. F. 212,5° (korr.). Ausbeute 70%. Diese Darst. ist auch der von BILTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 1953) aus Chloral, Bzl. u. AlCl₃ weit überlegen. — Soll das (C₆H₅)₂CHMgBr weiteren Synthesen dienstbar gemacht werden, so muß das Mg auf die Mischung des Bromids mit der Gegenkomponente einwirken, wie schon GOMBERG u. CONE (l. c.) gezeigt haben. In dem Bestreben, das Verf. zu verallgemeinern, ist Vf. bisher nur die Darst. von *Diphenyllessigsäure* gelungen.

Man verfährt wie oben, leitet aber sofort nach der Katalysierung mit C_2H_5Br einen CO_2 -Strom ein. Verarbeitung wie üblich. Die Säure wird der äth. Lsg. mit verd. $NaOH$ entzogen. Aus Bzl. + Lg., F. 146—146,5° (korr.). Ausbeute 14%. Außerdem bilden sich erhebliche Mengen Tetraphenyläthan. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 324—26.)

LINDENBAUM.

B. Orelkin, *Die Raumformeln des Benzols, Naphthalins und Anthracens*. Bei Besprechung geometr. möglicher Formeln erweist sich als die wahrscheinlichste die, wo sechs Benzolkohlenstoffe in zwei parallelen u. um 60° gegeneinander gedrehten Dreiecken liegen. Das Naphthalinmol. besteht aus einem länglichen Rechteck, dessen Ecke u. die Mitten der längeren Kanten von C-Atomen besetzt sind; die übrigen vier C liegen je 2 oberhalb u. unterhalb des Rechtecks. Ähnlich soll auch Anthracen gebaut werden. Die kristallograph. Angaben bestätigen diese Schemata. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 493—532. 1922/23.) BIKERMAN.

Raymond Delaby, *Über die Einwirkung der Magnesiumhalogenide auf das Epibromhydrin des Äthylglycerins*. Äthlenoxyd reagiert mit wss.-alkoh. $MgCl_2$ -Lsg. nach WURTZ (C. r. d. l'Acad. des sciences 50. 1197) wie folgt:



Auf diese Rk. führt GRIGNARD (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 946; C. 1903. II. 1110) die B. von Halogenhydrinen bei der Einw. von $RMgX$ auf Körper, die die Äthlenoxydgruppe enthalten, zurück. Vf. hat untersucht, ob die kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1153; C. 1923. III. 115) von ihm beobachtete Entstehung von 1,3-Dibrompentanol-(2) aus dem *Epibromhydrin-(2,3) des Äthylglycerins* u. $RMgX$ in gleicher Weise zu erklären ist. Das ist allerdings der Fall, aber um die Wurtzsche Rk. zu erhalten, muß man bei diesem träge reagierenden Körper in besonderer Weise verfahren. Eine konz. wss.-alkoh. $MgBr_2$ -Lsg. gibt nach ganz kurzem Kochen mit überschüssigem Epibromhydrin einen Nd. von $Mg(OH)_2$, wogegen das Epibromhydrin des Butylglycerins erst nach $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen im Wasserbad eine Trübung gibt. Mit $MgCl_2$ versagt die Rk., wenn es, wie meist, etwas NH_4Cl enthält, so daß die kleine Menge des gebildeten $Mg(OH)_2$ gel. bleibt. Erhitzt man das Epibromhydrin mit $MgCl_2$ oder $MgBr_2$ im Rohr auf 125°, so entsteht mit ersterem in 6 Stdn. die Hälfte der berechneten Menge $Mg(OH)_2$, mit letzterem kein Nd., offenbar infolge B. von l. Oxybromiden, da bei nachfolgender Dest. kein unverändertes Epibromhydrin mehr gefunden wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1326—27. Paris.)

LINDENBAUM.

G. Korschun und C. Roll, *Absorptionsspektren des Pyrrols und seiner Derivate*. (2. Mitteilung.) *Einfluß der Methylgruppen auf die Absorptionsspektren des Pyrrols und seiner Derivate*. (I. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 153; C. 1923. III. 775.) Untersucht wurden die Spektren der Ester folgender Verbb.: 2,5-Dimethyl-, 2,3,5-Trimethyl-, 1,2,5-Trimethyl- u. 1,2,3,5-Tetramethylpyrrol-4-carbonsäure, 2,5-Dimethyl- u. 2,3,5-Trimethyl-1-amino-pyrrol-4-carbonsäure, 2,5-Dimethyl- u. 1,2,5-Trimethylpyrrol-3,4-dicarbonensäure, 2,5-Dimethyl- u. 2,3,5-Trimethyl-1-ureidopyrrol-4-carbonsäure; 1,2,5-Trimethylpyrrol. Es ergab sich, daß Einführung von CH_3 in 1 (N) Verschiebung der Absorptionskurve nach kürzeren Wellen bewirkt; sind zwei Banden vorhanden, so fließen sie zu einer einzigen zusammen, die nach geringeren Schichtdicken absinkt. Bei Substitution von CH_3 in 3 findet Verlagerung nach Rot statt, während gleichzeitig eine Bande sinkt, die zweite steigt. CH_3 in 2 u. 5 verschieben die Kurve nach Rot. 3 CH_3 in 1, 2 u. 5 vermehren die Intensität der Absorption nur sehr wenig. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 55—67.) Rr.

R. Fosse und A. Hieulle, *Über Xanthylallantoin*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1719; C. 1923. III. 778.) Allantoin wird noch in sehr geringen Mengen als *Xanthylallantoin* niedergeschlagen. Die Empfindlichkeit der Rk. wird durch einige Zahlen veranschaulicht. — Vom Xanthylharnstoff unterscheidet sich Xanthyl-

allantoin in mehrfacher Hinsicht. Es löst sich in sd. CH_3OH viel reichlicher u. krystallisiert daraus in rhomb. Blättchen, F. 214—215°, während Xanthylbarnstoff sich flockig ausscheidet u. erst in Dampf von sd. Diphenyläther (261°) nach einigen Minuten unter Zers. schm. — Mit n. KOH geht es ohne äußerlich wahrnehmbare Veränderung in ein swl. K-Salz über, das erst durch reichlichen Zusatz von W. gel. wird. Beim Ansäuern fällt das Xanthylallantoin als voluminöser Nd. aus. Es läßt sich so vom Xanthylbarnstoff, der kein K-Salz bildet, trennen. — Durch zweitägiges Stehen oder kurzes Erhitzen der alkal. Lsg. bildet sich *xanthylallantoin-saures Kalium*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_4\text{K} = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{K}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_15\text{H}_9\text{O}$, silberglänzende Krystalle, swl. — Von h. rauchender HCl wird Xanthylallantoin in Xanthylechlorid u. Allantoin gespalten. Letzteres zerfällt weiter in Harnstoff u. Glyoxylsäure, die an ihrem Reduktionsvermögen erkannt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 199—202.)

LINDENBAUM.

B. Fosse, Ph. Hagène und R. Dubois, Über Xanthyl-derivate von Aminosäuren. Wie substituierte Harnstoffe kondensieren sich auch Hydantoin-säure- u. andere Aminosäureester mit Xanthidrol unter Austritt von 1 Mol. H_2O . — *Xanthylhydantoin-säureäthylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Aus den Komponenten in essigsaurer Lsg. Nadeln aus A., F. 201,5°. — *Xanthylhydantoin-saures K*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{K}$. Nadeln. — *Xanthylureido-1-isocaprinsäureäthylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2$. Ureidoisocaprinsäure (aus l-Leucin) wird mit A. u. HCl verestert, die Lsg. auf dem Wasserbad im Vakuum eingeeengt, der sirupöse Rückstand nach Zusatz von W., Na-Acetat u. Eg. mit Xanthidrol behandelt. Mkr. Nadeln aus Ä. + PAe., F. 162—163°. — *Xanthylhydantoinylamid*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. (Hydantoinylamid wird aus dem Ester mit NH_3 dargestellt.) Mkr. Krystalle aus A., F. 228°, 233°, 244° (Zers.), je nach Art des Erhitzens. — *Hydantoinylhydrazid*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$. Aus Hydantoin-säureäthylester u. Hydrazinhydrat in W., Fälln. mit A. Schneeartige Krystalle aus A., F. 172°, 175°, 177° (Zers.). — *Dixanthylhydantoinylhydrazid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}$. Das voluminöse Rohprod. wird mit A. gewaschen u. aus einer sd. Mischung von Toluol u. Pyridin umgelöst. F. 206—207°, 214—215°, 216—217° (Zers.). (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 331—34.)

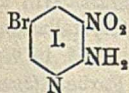
LINDENBAUM.

A. E. Tschitschibabin und I. G. Bylinkin, Über die Nitrierung von α -Aminopyridin. III. (II. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1286; C. 1916. II. 15.) Bei Isomerisation des Pyridylnitramins (vgl. frühere Mitt.) begünstigt die Temperaturerhöhung die B. des α, β -Isomeren. Diazotierung des α -Amino- β -nitropyridins in H_2SO_4 -Lsg. führt zum α -Oxy- β -nitropyridin, in HCl-Lsg. zum α -Chlor- β -nitropyridin. Vers., α -Amino- β -nitropyridin zu reduzieren, mißglückten. Aus α -Chlor- β_1 -nitropyridin wurde α -Chlor- β -aminopyridin, aus α -Oxy- β_1 -nitropyridin α -Äthoxy- β_1 -acetaminopyridin dargestellt.

Experimentelles. *α -Oxy- β -nitropyridin*, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$, aus W. gelbliche Nadeln, F. 224°, wl. in Ä. u. Bzl., ll. in verd. Alkalilauge. — *α -Chlor- β -nitropyridin*, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, aus W. flache Nadeln, F. 101—102°, l. nur in Säuren. — *α -Chlor- β_1 -aminopyridin*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$, dargestellt durch Red. der entsprechenden Nitroverb. mittels SnCl_2 bei 80°, aus W., F. 81—82°, aus Ä. F. 83°. — *α -Chlor- β -brompyridin*, $\text{C}_5\text{H}_3\text{NClBr}$. Darst.: zur bis zur Entfärbung gekochten Mischung von 1,8 g Kupfervitriol, 5,6 g KBr, 12,6 g W., 17 g H_2SO_4 (D. 1,8) u. 3,1 g Kupferspäne wird 2 g Chloraminopyridin zugesetzt u. tropfenweise 1,1 g Nitrit + 6,3 g W. Aus verd. A. F. 71°, unl. in k. W., ll. in A. u. Ä., gibt echte Diazoniumverb., die mit alkal. Lsgg. der Naphthole grelle Farbstoffe bilden. — *β_1 -Nitro- α -äthoxy-pyridin*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$, bei der Wechselwrg. des Ag-Salzes von β_1 -Nitropyridon mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in Ä. Aus verd. A. F. 72°, unl. in W. Bei Red. mittels SnCl_2 entsteht β -Amino- α -äthoxy-pyridin, welches an der Luft sich rasch oxydiert. Mit Eg.-Anhydrid — energische

Rk. mit B. von α -Äthoxy- β_1 -acetaminopyridin, $C_9H_{12}O_2N_2$, aus Bzl. + PAe. F. 122°, ll. in A. u. Eg. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 471—83. 1918. Moskau, Techn. Hochschule.)
BIKERMAN.

A. E. Tschitschibabin und W. S. Tjashelowa, Bromierung des α -Aminopyridins. (Vgl. vorst. Ref.) 10 g Aminopyridin, in 50 g 20%ig. H_2SO_4 gel. u. mit 6,5 ccm Br versetzt, gehen in Monobrom- u. Dibromprodd. über, die mit Hilfe von w. PAe. getrennt werden können, da die Monobromverb. darin wl. ist. — α -Amino- β_1 -brompyridin, $C_5H_5N_2Br$, aus Bzl. F. 137°, wl. in A. u. Ä., Pikrat schm. mit Zers. bei 257°, wl. in W., A. u. Aceton. Bei der Diazotierung in wss. H_2SO_4 bezw. wss. HCl bildet sich α -Oxy- β_1 -brompyridin (Brompyridon), C_5H_4ONBr , aus W. oder A. F. 177—178°, ll. in verd. Alkali, bezw. α -Chlor- β_1 -brompyridin, C_5H_4NClBr , flüchtig, aus wss. A. oder PAe. F. 71°. — Isodiazotat des Brompyridins (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1571; C. 1916. II. 228), $C_5H_5NBr \cdot N_2ONa$, ist sehr unbeständig u. konnte nicht rein gewonnen werden; mit 40%ig. HBr gibt es α, β_1 -Dibrompyridin, $C_5H_4NBr_2$, sehr flüchtig, sublimierte Krystalle schm. bei 94—95°, ll. in organ. Lösungsm. — Die Einw. der HNO_3 (D. 1,4) auf das Bromaminopyridin liefert das Nitramin $C_5H_5NBr \cdot NHNO_2$, welches sich in konz. H_2SO_4 in die Verb. (I.) umwandelt, F. 205°, gelbes Pulver, swl. in k. W. u. verd. Säuren. — Dibromaminopyridin, $C_5H_4N_2Br_2$, aus wss. A. F. 105°, gibt bei Diazotierung α -Oxy- β, β_1 -dibrompyridin, $C_5H_3ONBr_2$,



aus A. F. 207—208°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 483—92. 1918. Moskau, Städt. Univ. Schanjawskis.)
BIKERMAN.

A. E. Tschitschibabin, Bromierung der Nitro- α -aminopyridine. α -Amino- β -brom- β_1 -nitropyridin, $C_5H_4O_2N_3Br$, aus A. oder Bzl. gelbe Nadeln, F. 215° (Zers.), lichtempfindlich, l. in h. Aceton u. Amylacetat. α -Amino- β_1 -brom- β -nitropyridin, aus A. gelbe Nadeln, F. 205°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 492—94. 1918.)
BIKERMAN.

A. E. Tschitschibabin und L. S. Tjashelowa, Sulfurierung des α -Aminopyridins. Vorläufige Mitt. (vgl. vorst. Ref.) α -Aminopyridin wird im Gegensatz zu Pyridin leicht (bei 180°) sulfuriert, das entstehende Prod. ist vermutlich α -Amino- β_1 -sulfopyridin, $C_5H_4O_2N_2S$, aus W. oder wss. A. F. 326—327° mit Zers., die Ba-, Sr- u. Ca-Salze wl. in W. Mit $NaNO_2$ liefert es das Na-Salz der α -Oxy- β_1 -nitropyridinsulfosäure, $C_5H_3N(SO_3Na)OH \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$, deren Ba- u. Ca-Salze wl. in W. sind. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 495—97. 1918.)
BIKERMAN.

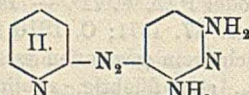
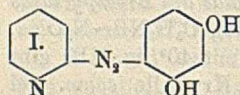
A. E. Tschitschibabin, Phenylierung des α -Aminopyridins nach Ullmann. (Vgl. vorst. Ref.) α -Anilinopyridin, $C_{11}H_{10}N_2$, kann leicht nach ULLMANN aus α -Aminopyridin dargestellt werden. F. 108°; Pikrat F. 222°, swl. in A. u. Aceton. α -Diphenylaminopyridin entsteht neben dem Anilinopyridin, F. 104°, ll. in A., Ä., Bzl., verd. Mineralsäuren; Pikrat: F. 174°, ll. in h. Aceton u. h. A. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 497—502. 1918.)
BIKERMAN.

A. E. Tschitschibabin, Diazotierung und die Diazoreaktionen des α -Aminopyridins. α -Jod- u. α -Brompyridin bilden sich leicht bei Einw. von konz. HJ bezw. HBr auf Pyridindiazotat (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1571; C. 1916. II. 228). — Bei Erwärmung des Diazotats mit C_6H_5OH entstehen im wesentlichen drei Substanzen: Pyridylphenol (para?), $C_{11}H_9NO$, F. 159—160°, swl. in k. W., ll. in verd. Säuren u. Alkali, swl. in k. Bzl., l. in h. Bzl., scheidet sich daraus mit 1 Krystallbz., das bei 100° entweicht; Chlorid swl. in k. W., ll. in h. W., F. 215—218°; Chloroplatinat F. 210—211,5° (Zers.), Pikrat F. 202—203° (Zers.). — Pyridinphenol (ortho?), F. 56°, grünlichgelb, swl. in k. W., ll. in Bzl., Säuren u. Alkali, färbt sich violett mit $FeCl_3$; Chlorid, farblos, F. 167—170°, ll. in W.; Chloroplatinat F. 227—228°; Pikrat, gelb, F. 174°. — α -Phenoxy- β_1 -pyridin, $C_{11}H_9NO$,

Kp. 277—277,5°, F. 46—48°, unl. in W. u. Alkali, ll. in organ. Lösungsm.; Chloroplatinat F. 175—177°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 502—11. 1918.)

BIKERMAN.

A. E. Tschitschibabin, *Pyridinfarbstoffe der α -Reihe. α -Pyridinazo- β -naphthol*, $C_{15}H_{11}N_3O$, mit 40%ig. Ausbeute aus gleichen Teilen von β -Naphthol u. Pyridindiazotat in absol. A. unter langsamem Durchleiten der CO_2 . Orangerote Nadeln, F. 137°, unl. in W. u. Alkalien, l. in verd. Säuren, die Lsg. in starker H_2SO_4 hat die Farbe des $KMnO_4$; Chlorid rot, ll. in h. W. — α -Pyridinazo- α -naphthol, $C_{15}H_{11}N_3O$, entsteht bei ähnlicher Rk. in zwei isomeren Formen: die beiden sind rot, lösen sich aber in konz. H_2SO_4 mit schmutzigrüner bezw. mit roter Farbe. — α -Pyridinazoresorcin (I). Das Na-Salz, vielleicht mit 1 Krystallwasser, aus A. in



orangefarbigen Nadeln. Das Chlorid krystallisiert mit 2 W., rote flache Nadeln. Die Farbstoffbase $C_{11}H_{10}N_2O$, orangefarbig, unl. in W., ll.

in A., schm. mit Zers. bei 186—188°. — α -Pyridinazodiaminopyridin (II) aus α - α -Diaminopyridin + Diazotat, rot, aus A. scheidet sich mit Krystallalkohol, der bei Erwärmung entweicht, F. 167°. Wl. in k. W., unl. in Alkalien, l. in verd. Säuren mit Orangefärbung, wl. in konz. H_2SO_4 mit grünlichgelber Farbe. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 512—19. 1918.)

BIKERMAN.

A. E. Tschitschibabin und **M. A. Worobjew**, *Über das α, α_1 -Dipyridylamin*. Die Verb. bildet sich bei Erhitzung von 1 Mol. Aminopyridin u. 1 Mol. Aminopyridinchlorid (240—250°, 20—30 Stdn.). Aus W. farblose, stark lichtbrechende Nadeln, F. 95°. Chlorid schm. 115—116°, enthält 3 H_2O . Pikrat F. 225°, Sulfat F. 248°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 519—22. 1918.)

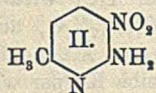
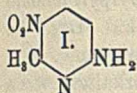
BIKERMAN.

A. E. Tschitschibabin und **O. A. Seide**, *Untersuchung über das α, α_1 -Diaminopyridin*. Die Salze dieser Verb.: Chlorid ist weiß, ll. in W. u. A., unl. in Bzl., Lg. u. Ä.; Sulfat gelblich, wl. in k. W.; Pikrat dunkelgelb, F. 240°, wl. in W., ll. in k. Aceton. — *Diacetylverb.*, F. 203°, ll. in h. W. u. Eg., bei Einw. von HNO_3 (D. 1,4) liefert sie *Nitrodiaacetaminopyridin*, $C_8H_{10}N_4O_4$, hellgelb, F. 192—193°, wl. in üblichen Lösungsm. — *Nitrodiaminopyridin*, $C_8H_8O_2N_4$, aus W. F. 230° (Zers.), wl. in den gebräuchlichen Lösungsm. — $NaNO_2$ verwandelt das Diaminopyridin in *Nitrosodiaminopyridin*, $C_8H_8N_4O$, Zers. bei Erwärmung, rubinrot, swl. in organ. Lösungsm. mit grüner Farbe, bildet mit Mineralsäuren goldgelbe, wl. Salze. Die Diazotierung in konz. H_2SO_4 führt zu einem intensiv blauen Stoff. Die Red. gelang nicht. — Aus Phenyl diazoniumchlorid u. Diaminopyridin bildet sich ein orangegelber Farbstoff, F. 137°, dessen saure Lsgg. rot sind, durch Zn-Staub entfärbt werden u. sich darauf an der Luft zu einer grünen Verb. oxydieren. — Der Farbstoff aus dem diazotierten Benzidin u. Diaminopyridin stellt ein wl. rotes Pulver dar, seine Salze sind dunkelblau. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 522—33. 1918.)

BIKERMAN.

O. A. Seide, *Über das α_1 -Amino- α -picolin*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1220; C. 1915. I. 1064 u. die vorst. Ref.) Die Erhitzung auf 130° einer Lsg. des Picolins u. Natriumamids in Petroleum führt zu B. des α, α_1 -Aminopicolins, $C_8H_8N_2$, F. 40°, hygroskop., ll. in den gebräuchlichen Lösungsm.; Chlorid ist unl. in Ä., Bzl., u. Lg.; Bromid: F. 149—150°, unl. in Ä., wie auch das Jodid, F. 162°. Sulfat, unl. in k. A. u. Ä., Nitrat, F. 168°; Pikrat, F. 202°; Chloroplatinat, F. 209°; Acetat, F. 90°; Benzoat, F. 90°. In allen diesen Salzen ist das Aminocolin eine einwertige Base. — Bei Diazotierung in wss. HCl entsteht hauptsächlich das α, α_1 -Chlorpicolin, C_8H_8NCl , Kp. 74, 183,5—184°, dessen rotes Chloroplatinat sich bei 208° schwärzt u. über 290° zers., in wss. H_2SO_4 entsteht α, α_1 -Oxypicolin, C_8H_8NO ,

aus Lg. + Bzl., F. 159°, dessen hellgelbes Pikrat bei 149,5–150° schm. — HNO_3 + H_2SO_4 überführt das Aminopicolin in *Nitraminopicolin*, $(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}\cdot\text{NO}_2$, Zers. bei 94°, unl. in Lg. u. Bzl., l. in Alkali.



Bei Einw. der konz. H_2SO_4 findet eine Umlagerung statt, indem die *Aminonitropicoline* (I. u. II.) entstehen; das eine, hellgelb, aus W., F. 141°, flüchtig mit Wasserdampf, ist wahr-

scheinlich die *o*-Verb. (II.), das andere ist gelb, aus W., F. 188°, nicht flüchtig, wl. in Ä., Bzl. u. Lg. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 534–43. 1918.) BIKERMAN.

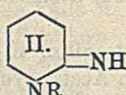
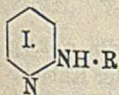
A. E. Tschitschibabin und M. P. Oparina *Über die Einwirkung des Natriumamids auf das Isochinolin*. Dabei bildet sich ein *Aminoisochinolin*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2$, wo NH_2 zwischen dem N des Pyridinringes u. dem Benzolring steht, F. 123° (aus W.), swl. in k. W., riecht angenehm. Pikrat gelb, F. 290–291°, swl. in W., A. u. Aceton; Chlorhydrat, aus W., F. 233–233,5°; Chloroplatinat hellorangefarbig, kristallisiert mit $2\text{H}_2\text{O}$. — Die Diazotierung führt zum *Isocarbotyryl*, F. 206,5–207,5° (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 543–48. 1918.) BIKERMAN.

A. E. Tschitschibabin und E. W. Szepina, *Über die Einwirkung des Natriumamids auf das Chinolin*. (Vgl. vorst. Ref.) Dabei entsteht 1. α -*Aminochinolin*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2$, F. 129°. Die F.F. des Pikrats u. des Chlorhydrats: 255–256°, bzw. 225 bis 227°. — 2. *Dichinolin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$, aus Bzl., F. 185°, gelb, leicht oxydierbar an der Luft, gibt wl. intensiv rote Salze. Sein Oxydationsprod., *Dichinolyd*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2$, schm. bei 175°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 553–57. 1918.) BIKERMAN.

A. E. Tschitschibabin und L. A. Bucholz, *Über das α -Aminonicotin*. Die Anwendung des Amidierungsverf. mit Hilfe des NaNH_2 (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1216; C. 1915. I. 1064 u. die vorst. Ref.) auf ein natürliches Alkaloid. 18 g *Nicotin* + 4,6 g Natriumamid in Toluol wurden auf 120–150° erhitzt; nach 30 Stdn. wurde eine dunkle, zähe Fl. erhalten, die an HCl die gesuchte Verb. abgibt. — α -*Aminonicotin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3$, Kp.₁₄ 130–135°, F. 124–125°, aus Lg., ll. in allen gebräuchlichen Lösungsm. Pikrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{OH}$, F. 223–225° (Zers.), Chloroplatinat — große rote Kristalle, enthaltend Kristallwasser; getrocknet, F. 244–245°. — α -*Oxynicotin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$, entsteht bei der Diazotierung der Aminoverb., aus Lg., F. 121–123°. Pikrat, F. 196–198°. Orangefarbiges Chloroplatinat, F. 246–248°, gibt auch rote wasserhaltige Kristalle. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 548–52. 1918.) BIKERMAN.

A. E. Tschitschibabin, R. A. Konowalowa und A. A. Konowalowa, *Tautomerie des α -Aminopyridins und seiner Derivate*. Einen der Tautomerie des Pyridons ähnlichen Fall fanden Vff. bei Alkylierung des α -*Aminopyridins*. Es bilden sich zweierlei Isomere: Alkylaminopyridine (I.) u. Alkylpyridonimine (II.), welche durch Erwärmung mit Alkali ins Pyridon u. NH_3 übergeführt werden.

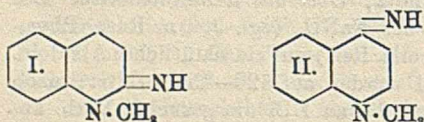
Experimentelles. Bei Einw. von CH_3J auf die Na-Verb. des α -*Aminopyridins* entstehen das Mono- u. das Dimethylaminopyridin, deren Pikrate durch fraktionierte Kristallisation aus W. u. Aceton getrennt werden können. Aus dem Pikrat vom F. 190° wurde *Methylaminopyridin*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$, (vgl. I.), isoliert, Kp. 200–201°, l. in W., A., Ä. u. verd. Säuren; seine Nitroverb., Kp. 221–222°,



ist ein orangefarbiges Öl. — Das Methylaminopyridin liefert mit CH_3J ein gelbes *Jodhydrat*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{J}$, F. 149–150°, ll. in W., das mit Ag_2O das freie *Methylpyridonimin* (vgl. II.) bildet, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$, Kp.₁₆ 108°, grünliche Fl., kristallisiert bei der Abkühlung, wobei die Kristalle farblos sind u. beim Luftabschluß bleiben. Höchst hygroskop. zieht aus der Luft CO_2 an, vereinigt sich mit Säuren zu den durch Na_2CO_3 nicht zersetzbaren Salzen, wl. in Ä. u. Bzl. Pikrat, F. 201°; Chloroplatinat,

F. 204°; Chlorhydrat, F. 110°. Mit Phenylisocyanat entsteht eine bei 148° schm. Verb. Beim Kochen mit wss. KOH wird NH_3 entwickelt unter B. des *Methylpyridons*. Beim Erhitzen auf 125° mit rauchender HCl wird Methylpyridonimin nicht angegriffen. — *Methylpyridonbenzoylimid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, aus alkal. Lsg. des Methylpyridoniminjodids u. Benzoylchlorid, F. 70° (aus Ä.), goldgelbe rhomb. Krystalle, wl. in PAe. u. k. Ä.; Pikrat: F. 157°. Derselbe Körper wird erhalten, wenn man CH_3J auf das Benzoylaminopyridin (vgl. das drittfolgende Ref.) einwirken läßt. — CH_3J addiert sich unter Wärmeentw. an Methylpyridonimin zum Jodid $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2\text{J}$, F. 159—160°. Pikrat F. 160°. Die Base: *Methylpyridonmethylimin*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, Kp_{48} 128°, oxydiert sich rasch an der Luft, wobei sie eine dunkelgrüne Farbe annimmt, zieht CO_2 an. Sie entsteht auch bei der Rk. $\text{CH}_3\text{J} + \alpha\text{-Methylaminopyridin}$. — Das *Chlorhydrat des Benzylpyridonimins* entsteht aus dem α -Aminopyridin u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ in absol. A., F. 202—203°, sl. in W. Das rote Chlorplatinat schm. mit Zers. bei 210°. — *Benzylpyridonimin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$, krystallisiert im Exsiccator aus dem öligen Reaktionsprod. bei der Zers. des Chlorhydrats mittels Alkali, F. 37—39°, höchst hygroskop., stark basisch, wl. in Ä. u. Bzl. Mit alkoh. KOH erhitzt, geht es in *Benzylpyridon*, F. 76°, über. — *Benzylaminopyridin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2$, entsteht neben dem Benzylpyridonimin; sein Chlorhydrat bleibt in der alkoh. Lsg., wenn das isomere Chlorhydrat durch Ä. ausgeschieden wird. Aus A. F. 93—94°, beständig gegen O_2 der Luft, wl. in W., Chlorplatinat schm. mit Zers. 175°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 193—212. 1921. Moskau, Techn. Hochschule.) BIKERMAN.

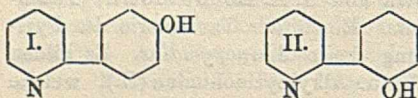
A. E. Tschitschibabin, *Über die Wirkung des Methyljodids auf die α - und γ -Aminochinoline*. (Vgl. vorst. Ref.) Die



von CLAUS (Journ. f. prakt. Ch. 56. 181. 204; C. 98. I. 111) durch Jodmethylinw. auf Aminochinoline hergestellte „Alkylidenbasen“ sind zweifelsohne *Methylchinolinimine* (I. u. II.), die, wie CLAUS fand,

mit Alkalien Methylchinolone bilden. Das „Benzenylamidoxim“ ROSERS (LIEBIGS Ann. 282. 373; C. 95. I. 89) ist *Methylchinolonbenzoylimid*, $\text{CH}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 : \text{N}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 213—16. 1921.) BIKERMAN.

A. E. Tschitschibabin und E. M. Schemjajkina, *Über die Struktur der bei Einwirkung von Pyridin- α -diazotat auf Phenol entstehenden Pyridylphenole*. Es gibt ihrer zwei: ein gelbes vom F. 56° u. ein farbloses vom F. 160°. Das zweite ent-



steht auch, wenn man das p-Amino- α -phenylpyridin diazotiert, hat also die Struktur I.; für das erste bleibt die Struktur II. übrig. Das *Aminophenylpyridin* wurde aus p-Nitrophenylpyridin dargestellt;

die beiden Verbb. besitzen andere Eigenschaften als die von KÜHLING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 527. 29. 167; C. 95. I. 882. 96. I. 553) u. BAMBERGER u. KRAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 279; C. 96. I. 594) beschriebenen, auch wenn man den Vorschriften derselben genau folgte.

Experimentelles. Zur Mischung von 50 g p-Nitranilin, 40 g Pyridin u. 2,5 g NaNO_2 wurden tropfenweise 65 g Eg. + einige Tropfen Acetanhydrid unter Kühlung zugesetzt, alles 12 Stdn. trocken aufbewahrt, noch 35 g Eg. eingetragen u. erwärmt. W. schied Flocken aus, HCl zog daraus die Basen aus, die als Pikrate getrennt wurden. Das höher schm. Pikrat ist p-Nitro- γ -phenylpyridin-pikrat, das tiefer schm. (167—167,5°) das Pikrat des p-Nitro- α -phenylpyridins, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$, F. 131—131,5°, aus A. gelblich-grünliche Nadeln oder kurze Rhomboeder, vom KMnO_4 wird zu p-Nitrobenzoesäure oxydiert. Mit Sn + HCl reduziert, geht es in p-Amino- α -phenylpyridin über, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2$, weiße Nadeln, F. 95° (aus W.), luftbeständig. Die

Diazotierung des Amins liefert das *p*- α -Pyridylphenol (I.), F. 160°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 217—24. 1921.)

BIKERMAN.

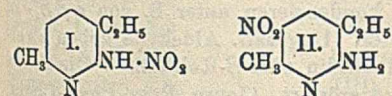
A. E. Tschitschibabin und I. G. Bylinkin, *Benzoylierung des α -Aminopyridins*. Sie wurde mit Hilfe des Benzoylchlorids in verschieden konz. Lsgg. des Na_2CO_3 u. NaOH u. ohne Lösungsm. durchgeführt, auch mittels Benzoesäureanhydrid ohne Lösungsm. u. in äth. Lsg. Aus dem Reaktionsprod. extrahiert. A. *Monobenzoylaminopyridin*, $\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$, aus wss. A. F. 87°, sll. in A., Ä., Bzl., Aceton u. verd. Säuren, lokalanästhet. Wrkg.; Chloroplatinat F. 230° (Zers.); Pikrat F. 193°. — Das in A. unl. *Dibenzoylaminopyridin*, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$, ist mit dem von MARCKWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2187. 27. 1320) u. CAMPS (Arch. der Pharm. 240. 347; C. 1902. II. 647) beschriebenen *Benzoylaminopyridin* identisch. F. 166 bis 167°. Unl. in verd. Säuren. Sodalsg. u. wss. A. umwandeln es beim Kochen teilweise in das Monobenzoylderiv. Es bildet weder Pikrat, noch Chloroplatinat. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 225—32. 1921.)

BIKERMAN.

A. E. Tschitschibabin und S. A. Schapiro, *Nitrierung des α -Pyridons*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Lsg. des Na-Salzes des α -Pyridons (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1581; C. 1916. II. 228) in rauchender H_2SO_4 wird tropfenweise HNO_3 im Überschuß zugesetzt, alles mit Soda neutralisiert u. eingedampft. Aus dem Rückstand extrahiert A. *α -Oxy- β -nitropyridin*, F. 188°, *α -Oxy- β -nitropyridin*, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$, F. 224—225° u. *Dinitrooxyppyridin*, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_5$, welches auch bei Nitrierung der Oxyntropyridine entsteht. Aus A. gelbe Nadeln, F. 286° (Zers.), explodiert bei weiterer Erwärmung, krystallisiert aus wss. A. mit $2\text{H}_2\text{O}$, l. in Na_2CO_3 -Lsg. mit CO_2 -Entw.; Alkalisalze sind explosiv. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 233—37. 1921.)

BIKERMAN.

A. E. Tschitschibabin und M. S. Widonowa, *Die Einwirkung des Natriumamids auf das Aldehydkollidin*. 12 g *α -Methyl- β -äthylpyridin* + 24 g Vaselinöl + 6 g NaNH_2 (180—190°, 7 Stdn.) liefern das *α -Aminokollidin*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2$, Kp.₇₆₀ 130—140°, F. 48—48,5°, ll. in allen organ. Lösungsm.; Pikrat F. 221°; Chloroplatinat F. 168°. Die Diazotierung in HCl -Lsg. führt zum *Chlorkollidin*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NCl}$, Kp. 205—209°, $D_{15}^{20} = 1,0097$; Chloroplatinat zers. sich bei 190°; Pikrat aus A. F. 139°. Bei Diazotierung in H_2SO_4 -Lsg. entsteht *Aldehydkollidon*, F. 100—101°, unl. in Alkalien, ll. in allen organ. Lösungsm., flüchtig; Pikrat F. 152°; *Acetylverb.*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$, F. 101 bis 102°. Bei Nitrierung bilden sich gleich-



zeitig das *Kollidinnitramin* (I.), Zers. bei 221,5—222°, unl. in verd. Säuren, ll. in Alkalien, lagert sich mit H_2SO_4 nicht zu (II.) um, u. das *Nitroaminokollidin* (II.), aus A. F. 195°, unl. in Alkalien, ll. in Säuren; Pikrat F. 180°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 238—46. 1921.)

BIKERMAN.

A. E. Tschitschibabin, *Über die Synthesen der Pyridinbasen mittels Aldehyde und Ammoniak*. Vf. erörtert alle Möglichkeiten der Kondensation von Aldehyden mit NH_3 . Zwei neue Fälle u. zwar die B. von γ -Picolin u. von β -Kollidin wurden vom Vf. u. seinen Schülern verwirklicht. (Vgl. folgende Ref.) (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 402—11.)

BIKERMAN.

A. E. Tschitschibabin, *Kondensation der Aldehyde mit Ammoniak bei Gegenwart des Aluminiumhydroxyds*. (Vgl. vorst. Ref.) Sie wird durchgeführt, indem man NH_3 u. Aldehyddampf über das auf 200—350° erhitzte Aluminiumhydroxyd durchleitet. Der Katalysator wird zweckmäßig durch Fällung von Al-Salzen mit NH_4OH hergestellt, gewaschen, getrocknet u. gekörnt. Die Ausbeute an Pyridinbasen ist nicht schlechter, als bei der Arbeit im geschmolzenen Rohr. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 411—13. 1922/23.)

BIKERMAN.

A. E. Tschitschibabin, P. A. Moschkin und L. S. Tjashelowa, Kondensation des Acetaldehyds mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumhydroxyd. (Vgl. vorst. Ref. u. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 703; C. 1916. I. 920.) Die aus dem Reaktionsraum ausströmenden Gase werden in W. aufgenommen, mit Ä. ausgezogen (Aldehydammoniak bleibt im W.), Ä. abdest., der Rückstand mit HCl u. NaNO₃ behandelt, die neutralen Verb. u. die Nitrosoderiv. der sekundären Basen mit Ä. extrahiert u. die tertiären Basen mittels K₂CO₃ freigemacht. Nach fraktioniertem Dest. u. fraktioniertem Umkrystallisieren der Pikrate aus Aceton u. Acetanhydrid wurden isoliert *α*-Picolin, *γ*-Picolin, Aldehydkollidin, *β*-Kollidin u. noch zwei Basen, deren Pikrate FF. 133 bzw. 164—165° haben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 413—20. 1922/23.)

BIKERMAN.

A. E. Tschitschibabin und M. P. Oparina, Untersuchung der Reaktionsprodukte, die sich bei Erwärmung des Paralddehyds mit Ammoniak im geschlossenen Rohr bilden. Dabei entsteht Aldehydkollidin u. in kleineren Mengen *α*-Picolin, *γ*-Picolin u. *β*-Kollidin. Lutidine u. Trimethylpyridine wurden nicht aufgefunden. Die FF. der Pikrate, mit deren Hilfe die Basen voneinander getrennt wurden: das Pikrat des Aldehydkollidins 164,5°, des *α*-Picolins 164°, des *γ*-Picolins 167°, des *β*-Kollidins 148—149°; ein unbekanntes Pikrat 139°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 420—27. 1922/23.)

BIKERMAN.

A. E. Tschitschibabin und M. P. Oparina, Kondensation des Propionaldehyds mit Ammoniak. (Vgl. vorst. Ref.) Die Rk. wurde bei 250—260° in Anwesenheit von Al(OH)₃ durchgeführt u. die Reaktionsprodd. nach oben geschilderter Methode isoliert. Aus 440 g Aldehyd erhalten Vff. 97 g an tertiären Basen, 40 g Nitrosoverb. u. 135 g neutrale Körper. An tertiären Basen wurden außer den von DÜRKOPF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 832. 23. 1113) gefundenen *α*-Äthyl-*β*,*β*₁-dimethylpyridin u. *β*,*β*₁-Dimethylpyridin auch *β*,*β*₁-Dimethyl-*γ*-äthylpyridin, C₈H₁₃N, erhalten, Kp.₇₄₈ 219—220°, D.₄²⁰ = 0,9516, n_D²⁰ = 1,5064, swl. in W., l. in Ä. u. A., starker Geruch. Pikrat F. 156—157°; Chloraurat F. 138°. Bei Oxydation mittels 2% ig. KMnO₄ entsteht *γ*-Äthylpyridin-*β*,*β*₁-dicarbonsäure, C₈H₉NO₄, F. 261°, swl. in W., bei deren Dest. mit CaO im H₂-Strom sich *γ*-Äthylpyridin bildet. — Eine Übersicht über die bekannten Kondensationen zu Pyridinderiv. führt zum Schluß, daß die gesätt. Aldehyde sich hauptsächlich zu drei kondensieren unter B. von *αββ*₁- u. *ββ*₁*γ*-substituierten Pyridinen; seltener zu vier. Ungesätt. Aldehyde geben zweimolekulare Kondensationsprodd., wie Aldehydkollidin oder *β*-Kollidin. — Die Frage der B. von Pyridinbasen in den Pflanzen wird erörtert. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 428—46. 1922/23.)

BIKERMAN.

A. Baskow, Die Leitfähigkeit, Viscosität und die Zustandsdiagramme der von Benzoesäure mit Diphenylamin, Naphthylaminen und Chinolin gebildeten Systeme. III. (II. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1699; C. 1915. II. 149.) Die Schmelzkurve des Systems Benzoesäure + Diphenylamin besitzt einen eutekt. Punkt bei 8% (molare) Säure u. 50,6°; die mit *α*-Naphthylamin ein Eutekticum bei 25% Säure u. 34°, mit *β*-Naphthylamin bei 50% u. 78,7°. Chinolin bildet mit C₆H₅COOH ein Eutekticum mit 17% Säure bei — 40,6° u. eine chem. Verb. 1 Chinolin + 1 Benzoesäure, die bei + 23° schm. — Die Widerstände des Systems C₆H₅COOH + Diphenylamin u. anderer nur Eutektica bildenden Systeme sind unmeßbar groß. Die Schmelzen C₆H₅COOH + *α*-Naphthylamin u. C₆H₅COOH + *β*-Naphthylamin weisen ein Leitfähigkeitsmaximum bei 50% auf infolge der B. des *α*-Naphthalids bzw. des *β*,*β*-Dinaphthylamins u. des C₆H₅COONH₄·C₆H₅COOH·C₆H₅COOH + Chinolin hat ein Leitfähigkeitsmaximum bei 66,6% C₆H₅COOH. — Dieselbe Mischung besitzt die größte Zähigkeit; auch die Mischung Pyridin + C₆H₅COOH hat ein Viscositätsmaximum bei 66,6% Säure. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 589—618. 1918. Petrograd, Elektrotechn. Inst.)

BIKERMAN.

P. Karrer, *3,6-Diamino-9-benzyl-10-methyldihydroacridin*. Die Verb. entsteht durch Einw. von $C_6H_5CH_2MgBr$ auf das Chlorhydrat des 3,6-Diaminoacridinchlor-methylats. — In einer Lsg. von $C_6H_5CH_2MgBr$ (aus 2 g Mg, 8 g $C_6H_5CH_2Br$ u. 50 ccm Ä.) werden 5 g Chlorhydrat des 3,6-Diaminoacridinchlorhydrats gefügt u. $\frac{1}{2}$ Stde. erwärmt, in verd. HCl eingetragen u. schnell mit NH_4OH alkal. gemacht, As fällt *3,6-Diamino-9-benzyl-10-methyldihydroacridin*, $C_{21}H_{21}N_3$, aus; aus A. weiße Nadeln, ll. in Mineralsäuren unter B. luftempfindlicher Salze; Dichlorhydrat, $C_{21}H_{23}N_3Cl_2$, farblose Nadeln, an Luft leicht oxydierbar unter Rotwerden. (Helv. chim. Acta 6. 409—11. Zürich.)

HABERLAND.

Harold Edward Annett, *Der Einfluß von Papaverin auf die optische Aktivität von Narkotin in saurer Lösung*. Papaverin ist sowohl in verd. Säuren wie in neutralen Lösungsm. opt. inakt. Das Drehungsvermögen des Narkotins wird durch Papaverin in Lsgg. von 1%ig. H_2SO_4 oder 1%ig. HCl beträchtlich herabgesetzt. Diese Drehungsverminderung nimmt mit steigenden Mengen Papaverin bis zum Verhältnis 3 Teile Papaverin zu 2 Teile Narkotin schnell, dann nur noch wenig ab. Diese Lsgg. enthielten 2% Narkotin. Bei Herabsetzung der Konz. auf den 5. Teil wurde die Wrkg. des Papaverins nahezu aufgehoben. Die Drehung von Narkotin in organ. Lösungsm. wird durch Papaverin nicht verändert. — Ein Zusatz von NaOH zu der Lsg. des Narkotins in 1%ig. H_2SO_4 übt keinen Einfluß auf die opt. Aktivität des Alkaloids aus. — Mischt man eine 1%ig. Lsg. von Narkotin in 1%ig. H_2SO_4 vom $[\alpha]^{19}_{Hg}$, grün = +57,0 u. eine Lsg. von 1 g des Alkaloids in 250 ccm 90%ig. A. vom $[\alpha]^{29}_{Hg}$, grün = -203,75° zu gleichen Teilen, so zeigt das Gemisch eine gänzlich abweichende Drehung: $[\alpha]^{38}_{Hg}$, grün = +102,14°. In folgender Tabelle sind die Drehungen des Narkotins in verschiedenen Lösungsm. u. verschiedene Lichtarten zusammengestellt:

Lösungsmittel	Toluol	90%ig. A.	Chlf.	1% H_2SO_4	1% HCl
Konz. in g	2	0,4	2,0	2,0	1,0
Temp.	32°	31°	33°	32°	29°
$[\alpha]_D$	-148,75°	—	-198,0°	+57,25°	+50,0°
$[\alpha]_{Hg}$, gelb	-154,5°	—	-206,5°	—	+52,2°
$[\alpha]_{Hg}$, grün	-182°	-203,75°	-242,25°	+65,2°	+56,5°

(Journ. Chem. Soc. London 123. 376—79. Caronpore, U. P. Indien.) OHLE.

M. A. Rakusin und S. L. Iwanow, *Zur Frage der Zusammensetzung und der Eigenschaften des Papains*. $Al(OH)_3$ adsorbiert das Papain aus wss. Lsgg. nicht. A. extrahiert aus dem Papain (von FERREIN, Moskau) 69%. Wie der alkoh. Auszug, so auch der in W. l. Rückstand sind rechtsdrehend. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 243—47. 1922. Petrograd.)

BIKERMAN.

Friedrich Plattner, *Die elektrische Leitfähigkeit von Caseinaten*. MÄNDOKI u. POLÁNYI (Biochem. Ztschr. 104. 254; C. 1920. III. 151) hatten behauptet, daß eine solche an sich nicht vorläge, sondern vorgetäuscht werde durch die B. von Zersetzungsprodd. Diese Ansicht wird zurückgewiesen, da in einer rein hergestellten u. vorsichtig aufbewahrten Caseinlg. so gut wie keine Abbauprodd. nachzuweisen sind. (Kolloid-Ztschr. 33. 98—101. Wien.)

LIESEGANG.

Mona Adolf, *Physikalische Chemie der Globuline*. I. *Die Alkali- und die Erdalkaliglobuline*. Aus menschlichen Exsudatflüssigkeiten oder Seren läßt sich ein in W. unl. Globulin fällen. Dessen Suspension bedingt keine Leitfähigkeitserhöhung des dest. W. Sein Mol.-Gew. ist etwa 12000, sein P-Gehalt 0,047%. Die Bindung von Alkali- u. Erdalkalihydroxyden an dieses Globulin zu neutralen Salzen erfolgt in konstantem, u. zwar in äquivalentem, u. nicht nach der bisherigen Annahme in molekularem Verhältnis. (Kolloidchem. Beihefte 17. 1—50. Wien.)

LIESEGANG.

R. Feulgen, *Über die Zusammensetzung der Thyminsäure*. Entgegen THANN-

HAUSER u. OTTENSTEIN (Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 39; C. 1921. III. 1286) hält Vf. an der Existenz der *Thyminsäure* (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 101. 296; C. 1918. II. 283) fest, indem er die unterschiedlichen Feststellungen durch die abweichende Art der Hydrolyse erklärt u. betont, daß die von ihm vollzogene Hydrolyse bedeutend gelinder verläuft. Ein weiterer Beweis für die von ihm angenommene Konst. der Thyminsäure erblickt er in dem Umstand, daß dessen Ba-Salz auf 2 Atome P ein Ba enthält, während beim Vorliegen eines Gemisches von Nucleotiden auf ein P ein Ba käme. (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 154—61. Gießen, Univ.) GUGGENHEIM.

Walter Jones und Caspar Folkoff, *Darstellung von Nucleinsäure aus Geweben*. Beschrieben wird die Darst. aus Hefe, die auf andere pflanzliche Nucleinsäuren übertragen werden kann. 5 l frische k. Bierhefe, mit 8 l W. aufgeschwemmt u. mit 2,5 l 20%ig. NaOH in kleinen Portionen versetzt, werden unter Vermeidung von Erwärmung 10 Min. gerührt, mit HCl neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert, nach Stehen über Nacht vom Bodensatz abgossen, mit HCl u. A. gefällt, mit A. gewaschen. Die rohe Nucleinsäure wird mit 5—6 Teilen W. u. Überschuß von NH_3 versetzt, nach Lsg. die gleiche Menge A. zugefügt, mit Essigsäure neutralisiert (B. von braunem Nd.), klar abgossen, durch Zusatz der gleichen Menge A. gefällt. (Bull. of the JOHNS HOPKINS Hosp. 33. 443—44. 1922. Baltimore, JOHNS HOPKINS med. school; Ber. ges. Physiol. 18. 428. Ref. FREISE.) SPIEGEL.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

Chas. F. Juritz, *Eine Bemerkung über Kaffirmelonöl (Kaffir Melon Oil)*. (Vgl. South African Journal of Industries 1920. Dez.) Frische Samen aus der Nähe der Kalahariwüste enthielten, u. zwar Tsammasamen W. 6,57%, Öl 12,85%, u. Monketaansamen W. 7,04% u. Öl 22,10%. Die mit Ä. ausgezogenen schwachgelben Öle ergaben (für Tsammasamenöl erste Zahl, für Monketaansamenöl zweite Zahl): D. bei 15,5°: 0,917; 0,930; Refraktionsindex bei 40°: 1,4684; 1,4668; Jodzahl: 131,5; 118,8; VZ.: 161,1; 187,9; SZ.: 1,8; 5,8. (Chem. News 126. 356.) RÜHLE.

G. W. Pigulewski, *Über ein neues ätherisches Öl aus den Samen von Sium latifolium L.* Aus zermahlenden Samen gewann Vf. mittels Dest. mit Wasserdampf 6% Öl, aus den unversehrten bloß 2,4%. Das Öl ist rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +ca. 98^\circ$, enthält 80% Limonen. — Die Öle mit überwiegendem KW-stoffgehalt stammen aus tiefer liegenden, die Sauerstoffverb. enthaltenden Öle aus oberflächlichen Harzgängen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 296—303. 1922. Petrograd, Landwirtschaft. Ausschuß.) BIKERMAN.

G. W. Pigulewski, *Zur Kenntnis des Bildungsvorganges ätherischer Öle bei Coniferen*. Es wurde die Frage aufgestellt u. beantwortet, wie verschieden der Gehalt an äth. Ölen u. die Zus. derselben bei verschiedenen Individuen von *Pinus cembra L.* ist. 100 g Nadeln enthalten 0,55—1,49 ccm äth. Öle, die älteren u. im Schatten wachsenden Bäume sind daran ärmer. Mittels fraktionierter Dest. wurden aus dem Öl *Pinen*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (Kp. 154—159°, $[\alpha]_D = +34,76^\circ$ bis $+36,84^\circ$) u. *Cadinen*, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ ($[\alpha]_D = -67,52^\circ$), isoliert, die in den Ölen in variablen Verhältnissen vorkommen, was eine große Mannigfaltigkeit des Drehungsvermögens der Öle verursacht. Der Ölgehalt der Zweige ändert sich dem Ölgehalt der Nadeln analog.

Mitt. II. Hier werden die äth. Öle aus den Nadeln mit denen aus den Zweigen von *Pinus silvestris*, *Pinus cembra*, *Abies sibirica* u. *Cypressus sempervirens* verglichen. Die Nadelöle sind flüchtiger als die Zweigenöle. Die Nadelöle von *P. silvestris*, *P. cembra* u. *Cypressus* sind rechtsdrehend, das Nadelöl von *Abies* u. alle Zweigenöle linksdrehend. Das Öl von *Abies sibirica* enthält außer üblichen

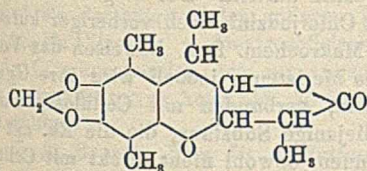
KW-stoffen große Mengen von *essigsäurem Borneol*. (Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 54. 259–95. 1922. Naturwiss. Inst. PETERHOF.) BIKERMAN.

E. Rickendey, *Von einem Pflanzengummi im Fleische der Ölpalmenfrucht*. Dieser Gummi begünstigt die B. von Ölemulsionen u. von Suspensionen fester Teilchen, u. zwar um so mehr, je wasserreicher die verarbeitete Frucht ist. Deshalb treten bei der Palmölbereitung in Sumatra Störungen auf, die man bei der Verarbeitung der wasserärmeren afrikan. Früchte nicht kennt. Vortrocknung der Früchte erleichtert die Ölpressung. (Kolloid-Ztschr. 33. 107–9. Poelwe Radja.) LIES.

P. Delauney, *Über die Gegenwart von Loroglossin in elf neuen Arten von einheimischen Orchideen*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 23. 265; C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 568; C. 1921. I. 1022. 1923. III. 313.) Die Ggw. des Glucosides *Loroglossin* konnte nicht nur in *Orchis Simia* Lam., *O. bifolia* L., *Ophrys arañifera* Huds., *O. apifera* Huds., *Cephalanthera grandiflora* Babingt., sondern auch in *Epipactis latifolia* All., *E. atrorubens* Hoffm., *Ophrys muscifera* Huds., *Orchis pyramidalis* L., *O. conopsea* L., *O. purpurea* Huds., *O. Morio* L., *O. maculata* L., *O. latifolia* L., *O. mascula* L., *O. militaris* Huds. nachgewiesen werden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 28. 53–60. Paris, Facult. de Pharm.) DIETZE.

H. Thoms, *Die chemischen Inhaltsstoffe der Rutaceen*. VII. *Über den weißen Diptam, Dictamnus albus L.* (Frühere Mitteilungen vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 11. 3. 21. 227 [PRIESZ]. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3325. 3717. Arb. a. d. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin 11. 82 [BRANDT]. 203; C. 1901. I. 524. 1911. II. 94. 1912. I. 38. 267. 1915. II. 1199. 1195.) Die Wurzel von *Dictamnus albus*, einer einheimischen Rutacee, auch *Asch-* oder *Eschwurz*, *Spechtwurz*, *Hirschpoley* genannt, früher officinell, ließ bei der Unters. die Ggw. von *Saponin*, *Rohrzucker* (3,45%), *Invertzucker*, *Penrose*, einem Lacton, *Dictamnolacton*, einem Alkaloid, *Dictaminin*, äth. Öl, *wachsähnlicher Substanz* u. einer *Phenolcarbonsäure*, *Dictaminocarboxyphenol*, erkennen. Näher untersucht wurden das Lacton u. das Alkaloid.

Dictamnolacton, $C_{16}H_{18}O_5$, nach Analogie des *Santonins* vielleicht von nebensetzender Konst., farblose Blättchen (aus 80%ig. A.), F. 279–280°, auch 284°, wl. in den üblichen organ. Lösungsm., verhältnismäßig ll. in Eg., $[\alpha]_D^{15}$ in Aceton (0,0352 g in 10 ccm) = -102° , in $\frac{1}{2}$ -n. alkoh. KOH warm gel. (0,3470 g in 7 ccm)



$[\alpha]_D^{20} = +30,26^\circ$. Die Lsg. in Eg. gibt mit konz. H_2SO_4 , die für sich braun löst, grünlichbraune, im oberen Teil rein grüne Grenzschicht. Bei Erwärmen mit zur Lsg. ausreichender Menge Eg., dann Zusatz von 2 Vol. W. sternförmig gruppierte Prismen, F. 290–291°, mit H_2O , aber in KOH auch erst bei Erwärmen l. u. nach Umkrystallisieren aus A. wieder Blättchen vom F. 280°. Bei Einw. von trockenem HCl auf die Lsg. in viel absol. Ä. HCl-haltige Substanz, aus absol. Ä. in kugelförmigen Krystallaggregaten krystallisierbar, bei 200° dunkler, F. 260° unter Gasentw. Addiert kein Br, liefert kein Acetylprod., kein Oxim oder Semicarbazon, mit p-Nitrophenylhydrazin ein nicht krystallisierbares Hydrazid, enthält kein OCH_3 . Ob das Lacton mit *Evodin* (vgl. ASAHINA, Acta phytochim. 1. 67; C. 1923. III. 248) ident. ist, ließ sich bisher nicht feststellen. — *Dictaminin*, $C_{12}H_{11}O_2N$, derbe Prismen (aus A.), F. 132–133°, opt.-inakt., wl. in W., ll. in h. A., weniger in Ä., Chlf., Essigester. HCl-Lsg. teilweise dissoziiert. — *Chromat* wl. (aus H_2SO_4 -Lsg. durch $K_2Cr_2O_7$ gefällt). — $(C_{12}H_{11}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$, gut krystallisiert, bei 190° dunkler, Sintern 210°, F. nicht bei 230°. — *Goldchloridsalz*, dünne Prismen, F. 152°, Zers. 171°. — Das Alkaloid enthält 1 OCH_3 , wird in H_2SO_4 durch $KMnO_4$ schon in der Kälte oxydiert, durch $K_3Fe(CN)_6$ nicht. Konz. H_2SO_4 löst farblos, durch $K_2Cr_2O_7$, darin sofort Grün-

färbung. Nach Verss. von P. Wolff ist die Dosis letalis für die weiße Maus ca. 5 mg, für den Frosch ca. 2,5 mg (Herzstillstand in Diastole). Nach vorläufigen Verss. von Joachimoglu u. Keeser kommt dem Dictamin wahrscheinlich Wrkg. auf den Uterus zu. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33. 68—83. Berlin, Pharm. Inst. d. Univ.)

SPIEGEL.

E. A. Werner, *Das Vorkommen von Urease in den Knoten der Wurzeln von Leguminosen*. Viele Leguminosen enthalten in ihren nodulis, aber nicht in anderen Teilen der Pflanze Ureaseferment. Außerdem wurde es im Wurzelstock von Ranunculus Ficaria gefunden. (Nature 112. 202. Dublin.)

MÜLLER.

Paul Haas und Barbara Russell-Wells, *Notiz über die chemischen und physikalischen Eigenschaften gewisser schleimiger Extrakte von Algen*. Die hochviscosen, wss. Lsgg. von irländ. Moos u. Carrageen enthalten ionisiertes Ca, sie gehören zu der Gruppe der kolloidalen Elektrolyten, sind Elektrizitätsleiter u. üben einen meßbaren osmot. Druck aus. Diese Anschauung wurde durch Best. des Gefrierpunktes u. der Leitfähigkeit bestätigt. Auch Agar, sowie die Algen Ceramium rubrum, Delesseria sanguinea, D. alata, Polysiphonia fastigiata, Plumaria elegans u. Ascophyllum nodosum verhalten sich ähnlich. (Pharmaceutical Journ. 111. 94.)

DIETZE.

E. M. Tupper-Carey und J. H. Priestley, *Die Zusammensetzung der Zellwand des gipfelständigen Meristems von Stamm und Wurzel*. Unterschiede in der mikrochem. Rk. zwischen dem gipfelständigen Meristem der Wurzel u. des Stengels deuten auf Unterschiede in der chem. Zus., bedingt durch verschiedene Durchlässigkeit. Keimwürzelchen, Wurzel u. Keimknospe geben die Celluloserk. mit J u. H_2SO_4 nicht, wenn sie nicht vorher mit starken Säuren oder Alkali behandelt sind, u. die Rk. mit Chlorjodzink auch nicht, wenn sie nicht zuvor mit wss. oder alkoh. Alkali behandelt wurden. Der etiolierte Stengel, der die Rk. mit J u. H_2SO_4 direkt gibt, erfordert kurzes Kochen mit wss. oder alkoh. kaust. Alkali, bevor die Rk. mit J u. H_2SO_4 direkt u. die mit Chlorjodzink auftritt. Der n. grüne Stengel gibt die Rk. mit J u. H_2SO_4 direkt u. die mit Chlorjodzink nach vorheriger kurzer Behandlung mit verschiedenen Reagentien. Makrochem. Rkk. beweisen das Vorhandensein der Cellulose in den Wänden des Meristems, jedoch wird ihre Ggw. durch andere Substanzen verschleiert. Protein, verbunden mit Cellulose, wird makrochem. gefunden u. ist wahrscheinlich diejenige Substanz, die die Rk. mit J u. H_2SO_4 verhindert. Pektin ist immer vorhanden, obwohl nicht direkt mit Cellulose verbunden, in der Meristemwand von Keimwurzel u. Wurzel. Die Mittellamelle im Meristem besteht niemals aus Calciumpektat, wahrscheinlich aber aus einer Mischung von Pektin u. Protein. Nach Extraktion des Fettes durch die üblichen Lösungsm. aus dem Meristem der Keimwurzel u. nach Entfernung der Protoplasten mit Javellelauge liefert der Rückstand nach Kochen mit alkoh. K_2CO_3 etwas Fett mit der Jodzahl 104. Dieses Fett, vorhanden in den Wänden der Meristeme von Wurzel, Keimwurzel, Keimknospe, Stengel u. etioliertem Stengel, verbunden mit Cellulose, verhindert das Auftreten der Celluloserk. mit Chlorjodzink. Da die Undurchlässigkeit des meristem. Protoplasmas teilweise von dem feinverteilten Fette abhängt, so wird Ggw. von Ca, die eine Fällung hervorruft, die Durchlässigkeit vergrößern. Am meisten Ca ist in dem Meristem der im Licht gewachsenen gipfelständigen Stengel vorhanden, wenig im Meristem der Keimwurzel. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 95. 109—31, Leeds.)

RAM.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

E. und G. Nicolas, *Die Wirkung des Hexamethylentetramins auf die höheren Pflanzen*. Hexamethylentetramin fördert in Mengen von 0,1—0,25 g pro Liter die Entw. besonders der Blätter von Bohnen, in höherer Konz. wirkt es aber toxisch.

Ebenso wie die Bohnen können auch *Penicillium* u. *Polytrichum* des Hexamethylen-tetramin als N-Quelle benutzen; die niederen Pflanzen vertragen aber höheren Konz. (bis 0,7 pro Liter). (C. r. de l'Acad. des sciences 175. 836—38.) ARON.

John H. Northrop, *Die Stabilität von Bakteriensuspensionen*. VI. *Der Einfluß der Konzentration der Suspension auf die zur vollständigen Agglutination erforderliche Salzkonzentration*. (IV. u. V. vgl. Journ. Gen. Physiol. 5. 127. 139; C. 1923. I. 1093.) Bei einer Reihe von Salzen, NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, KCl, LiCl, NaBr, NH₄Cl, BaCl₂, MgSO₄, ist die Konz., welche zu vollständiger Agglutination führt, unabhängig von der Konz. der Suspension. Diese Salze bewirken, wie früher gezeigt wurde, keine Umkehr des Ladungszeichens. Von den das Zeichen umkehrenden Elektrolyten, HgCl₂, Cu-Acetat, LaCl₃, HCl, H₂SO₄, sowie von ZnSO₄, wächst dagegen die erforderliche Konz. mit derjenigen der Suspension. Bei LaCl₃ gibt es 2 Agglutinationszonen, eine an dem Punkte, wo das Ladungszeichen sich umkehrt, u. eine zweite bei höherer Konz. an dem Punkte, wo die Ladung wieder schwächer wird, ohne aber ihr Vorzeichen zu ändern. (Journ. Gen. Physiol. 5. 605—9. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

L. Raybaud, *Über die Mikrobenflora in Citronensäure verschiedener Konzentration*. Vf. ermittelte die verschiedenen Konz., bei denen Bakterien u. Pilze in Citronensäure leben. Noch bei einer Konz. von 56% vegetiert *Aspergillus*. *Sterigmatocystis nigra* zeigte das Vermögen, aus Glucose Citronensäure zu bilden. (C. r. soc. de biologie 88. 803—5. Marseille.) LEWIN.

Paul Govaerts, *Über die Ansammlung von Mikroben an der Oberfläche von Blutplättchen und die elektrische Ladung*. Es handelt sich bei der Anziehung zwischen den Blutplättchen u. *Coli*-Bacillen nicht um die Anziehung zwischen entgegengesetzt geladenen Teilchen, sondern um eine Wrkg. der Kohäsion. (C. r. soc. de biologie 88. 993—97. Brüssel.) LEWIN.

E. A. Greenspon, *Ein elektiver Nährboden für den Diphtheriebacillus*. Bei pH = 6,4 beschleunigt Citronensäure das Wachstum des Diphtheriebacillus u. hemmt sie dasjenige vieler anderen Bakterien. 75 ccm Serum werden mit 1 ccm 50%ig. Na-Citratlg. u. Dextrosefleischbrühe bis zu 100 ccm versetzt, dann mit 3%ig. Citronensäurelg. bis zur angegebenen [H⁺] (colorimetr. gemessen). (Bull. of the JOHNS HOPKINS hosp. 34. 30—33. Baltimore; Ber. ges. Physiol. 18. 536. Ref. EMMERICH.) SPIEGEL.

G. A. Brossa, *Über die Agglutination von Bakterien durch Farbstoffe*. Verss. mit einer größeren Zahl von Farbstoffen an *Coli*- u. *Thyphusbacillen* u. *Cholera-vibriolen* ergaben, entsprechend der negativen Ladung der Bakterien, Agglutination lediglich mit bas., nicht mit sauren Farbstoffen. Die zur Fällung nötigen Konz. sind bei einzelnen Farbstoffen verschieden, ohne daß entsprechende Verschiedenheiten der Konst. vorliegen. Von den einzelnen Bakterienarten werden im allgemeinen, besonders durch Chrysoidin, die Cholera-vibriolen in merklich geringerer Konz. gefällt, besondere spezif. Wrkg. eines Farbstoffes konnte aber nicht festgestellt werden. Auch nucleinsaures Na wird durch die untersuchten bas. Farbstoffe, nicht aber durch saure gefällt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 37. 221—27. Padua, Hyg. Inst. d. Kgl. Univ.) SPIEGEL.

John W. Churchman, *Bakteriostase durch ein Farbstoffgemisch*. (Vgl. Journ. Exp. Med. 37. 543; C. 1923. III. 255.) Eine Mischung von *Gentianaviolett*, das selektiv auf grampositive Keime wirkt, u. dem für gramnegative Arten selektiven *Acriflavin* wirkt für beide Gruppen tödlich, wobei die Wirksamkeit jedes einzelnen Farbstoffs gegen die seiner Wrkg. unterliegenden Arten erhöht erscheint. (Journ. Exp. Med. 38. 1—7. 2 Tafeln. New York, CORNELL-UNIV. med. coll.) SPIEGEL.

Cluzet, Rochaix und Kofman, *Über den Galvanotropismus der Mikroben. Baktericide Wirkung des gleichzeitigen Einflusses von Röntgenstrahlen und Galvano-*

tropismus. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 546; C. 1923. I. 108.) Elektropositiv waren Dysenterie- u. Paratyphusbacillen, elektronegativ Typhus-, Coli-, Loefflerbacillen, Choleravibrionen u. andere Mikroorganismen. Bei einigen Species wechselte das Vorzeichen mit dem Alter der Kultur. Bei gleichzeitiger Einw. des galvan. Stromes u. der Röntgenstrahlen wurde die baktericide Wrkg. letzterer verstärkt. (C. r. soc. de biologie 88. 779—80. 780—81.) LEWIN.

Ludwig Gözöny und Eugen Kramár, *Über Immunität und natürliche Resistenz*. Nach früheren Unterss. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 89. 193; C. 1923. I. 1038) war eine Förderung der Lebenstätigkeit, mithin auch der Reduktionsfähigkeit von Bakterien durch Sera von für sie empfänglichen Tieren zu erwarten. In der Tat ergab sich, am besten bei Verd. der Seren 1 : 400, bei *Bac. bipolaris septicus* u. bei einem Ratimorsstamm, ferner bei Gonokokken wesentlich stärkere Förderung der Red. durch Serum empfänglicher als durch solches von resistenten Arten. Die Substanz, welche dort die Red. spezif. fördert, wird in der mit HCl abgeschiedenen Globulinfraction gefunden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. Abt. 37. 152—64. Budapest, Bakteriolog. Inst. d. Univ.) SP.

Boris Sokoloff, *Ionenneutralisation*. Aus den Verss. an den Protozoen *Paramecium caudatum*, *Opalina ranarum*, *Nyctotherus leidy*, *Bursaria truncatella* u. *Dileptus auser* ergibt sich, daß unter den Kationen Ca^{++} (als $CaCl_2$) die für das Protoplasma tox. Eigenschaften von Na^+ und Fe^{+++} (als $NaCl$ bzw. $FeCl_3$) zu neutralisieren vermag. Umgekehrt ist es fast gar nicht der Fall. Änderung der Rk. des Milieus (für H^+ NaH_2PO_4 , für OH^- Na_2PO_4) stört die Lebensfähigkeit dieser Protozoen, besonders Säuerung. (C. r. soc. de biologie 89. 622—24. St. Petersburg.) WF.

A. Duthoit, *Über die Wirkung 9 promilliger Kochsalzlösung auf verschiedene Mikroben*. Gibt man auf 5 ccm 9‰ ig. NaCl-Lsg. 5—20 Millionen lebender Bakterien, als Nährboden Gelatine, so zeigte sich, daß der NaCl-Lsg. gegenüber *Staphylococcus pyogenes aureus* am widerstandsfähigsten ist, dann folgen der *Typhusbacillus*, der *Paratyphusbacillus A u. B*, *Bacterium coli* u. der *Pneumobacillus*. Der Tod erfolgt im Mittel in 6 Stdn. (C. r. soc. de biologie 89. 548—50. Lille, Inst. Pasteur.) WOLFF.

A. Duthoit, *Wirkung des Natriumchlorids in verschiedenen Konzentrationen auf einige Mikroben*. (Vgl. vorst. Ref.) Es besteht für die genannten Mikroben bei sonst gleicher Versuchsanordnung ein individuell verschiedener, optimaler Grad der Konz., bei dem sie noch nach mehreren Tagen überleben, u. zwar für *Staphylococcus pyogenes aureus* die NaCl-Konz. 0,5 bis 1‰, *Typhusbacillus* 1—2‰, *Bacterium coli* u. *Bacillus Paratyphi B* 2—3‰, *Pneumobacillus* ca. 2‰. Es bestehen demnach osmot. Vorgänge zwischen den Mikroben u. dem Milieu, je nach der Konz. endosmot. oder exosmot. (C. r. soc. de biologie 89. 550—52.) WOLFF.

A. Duthoit, *Die Wirkung von Natriumchlorid allein oder zusammen mit anderen Salzen auf verschiedene Mikroben*. (Vgl. vorst. Ref.) Fügt man zur NaCl-Lsg. noch 0,04‰ $CaCl_2$, so wird das Absterben nur auf 12—48 Stdn. hinausgeschoben. *Paratyphusbacillus A u. B*, *Bacillus coli*, *Pneumobacillus* sind unter den genannten am widerstandsfähigsten. In Ringerlsg. überleben sie alle bedeutend länger. (C. r. soc. de biologie 89. 553—54.) WOLFF.

David Brownlie, *Die antiseptischen Eigenschaften von Farbstoffen*. (Journ. Soc. Dyers Colourists 39. 214. — C. 1923. III. 500.) SÜVERN.

O. T. Avery und Glenn E. Cullen, *Untersuchungen über die Enzyme des Pneumococcus*. IV. *Bakteriolytische Enzyme*. (III. vgl. Journ. Exp. Med. 32. 583; C. 1921. I. 633.) Pneumokokken enthalten ein akt., intracelluläres Enzym, welches hitzgetötete Pneumokokken, ebenso solche heterologer Typen u. in geringerem Grade auch den verwandten *Streptococcus viridans* auflöst. Die optimale Rk. für die Lyse liegt bei pH 6—8. Die bakteriolyt. Wrkg. ist der Enzymkonz. proportional.

Durch Erhitzen des Enzyms auf 60° für 30 Minuten wird es inakt. (Journ. Exp. Med. 38. 199—206. ROCKEFELLER-Inst.) WOLFF.

F. d'Herelle, *Bemerkungen über die Versuche bezüglich des Bakteriophagiephänomens*. Bei den einschlägigen Verss. hat man es mit 2 Faktoren zu tun, dem „lyt. Prinzip“ u. der „Bakterienresistenz“. Will man den einen untersuchen, so muß man den anderen möglichst ausschalten, also z. B. zu Verss. über den ersten eine Bakterienart wählen, die das Minimum von Resistenzmöglichkeit bietet, wie den Shigabacillus, nicht eine zur Resistenz besonders geeignete Art, wie den Colibacillus. Unter Vernachlässigung dieses Grundsatzes sind BORDET u. seine Mitarbeiter durch Verss. mit Colibacillen zu dem Schlusse gelangt, daß sich das lyt. Prinzip in gel. Zustande befindet. Vf. zeigt, daß entsprechende Verss. mit Shigabacillen es im Gegenteile von körperlicher Natur erweisen. (C. r. soc. de biologie 89. 231—33. Leyden, Univ.-Inst. f. Tropenhyg.) SPIEGEL.

G. Proca, *Über das Lysin der lysogenen Bakterien*. Das beim d'Herelleschen Phänomen wirksame Lysin verhält sich wie ein Endotoxin oder intracelluläres Ferment, das von der intakten Bakterienzelle nicht abgegeben wird. (C. r. soc. de biologie 88. 909—10.) LEWIN.

D. Combesco und Alice Magheru, *Über die Lysis des Bacillus pyocyaneus*. (Vgl. vorst. Ref.) Ein Lysin wurde nachgewiesen, dessen B. mit der pigmentogenen Tätigkeit des Bacillus zusammenhängt. (C. r. soc. de biologie 88. 912—13.) LE.

W. Borhardt, *Biologische Beiträge zum d'Herelleschen Phänomen*. Ausführliche Darst. u. Erörterung der früher (Klin. Wchschr. 2. 295; C. 1923. I. 969) kurz geschilderten Verss. (vgl. auch Klin. Wchschr. 2. 791; C. 1923. III. 162). (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 37, 1—47. Hamburg, Krankenh. St. Georg; Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

E. Putter und S. Vallen, *Zur Natur des d'Herelleschen Phänomens. Berichtigung*. Die früher (Klin. Wchschr. 2. 339; C. 1923. I. 1400) berichteten Ergebnisse konnten bei Verss. mit neuen Membranen nicht bestätigt werden u. erklären sich wahrscheinlich dadurch, daß durch die früher benutzten vorher schon einmal Bakteriophagen hindurchgeschickt waren. Die Membranen wurden damals vor jedesmaliger Benutzung sorgfältig gewaschen u. mit dest. W. durchspült, das dann niemals bakteriophage Eigenschaften zeigte. Man muß danach annehmen, daß die Bakteriophagen in großen Mengen von der Filtersubstanz adsorbiert u. von dieser regelmäßig mit Bouillon, Peptonw., Nutrose- oder Caseinlg., auch mit physiol. NaCl-Lsg., nicht aber mit dest. W., ausgeschwemmt werden können. (Klin. Wchschr. 2. 1072. Greifswald, Hygieneinst. d. Univ.) SPIEGEL.

P. C. Flu, *Die Bildung von Bakteriophagen in alten Bouillonkulturen pathogener Darmbakterien und die Natur des Bakteriophagen*. Die gegen die d'Herellesche Hypothese sprechende angebliche spontane B. des lyt. Prinzips in alten Bouillonkulturen wurde an einer größeren Anzahl von Bakterienkulturen eingehend geprüft. Nur bei einem 5 Jahre lang im Laboratorium fortgezüchteten Y-Stamm (Y 14) wurde die Fähigkeit festgestellt, in seinen Bouillonkulturen einen gegen andere Y-Stämme wirksamen Bakteriophagen entstehen zu lassen. Dieser Stamm konnte aber nach einer bestimmten Methode so gereinigt werden, daß die Bacillen die Eigenschaft zur B. des Bakteriophagen verloren. Es ließ sich ferner zeigen, daß dieser nicht, wie bisher angenommen wurde, erst in alten, sicher durch Autolyse beeinflussten Kulturen entsteht, sondern schon in den jungen, noch sich teilenden Bacillen enthalten ist u. von ihnen abgetrennt werden kann. Er ist demnach als eine von Anfang an vorhandene Verunreinigung, als ein besonderes Lebewesen anzusehen. — Filtration als solche begünstigt die B. von Bakteriophagen nicht, ist aber für sie weit weniger schädlich als Erwärmung. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. II. 226—39. Leiden, Ist. v. Trop-Genesek.) SPIEGEL.

Sukeyasu Okuda, *Pyocyaneusbakteriophagen*. (Arch. f. Hyg. 92. 109–38. Prag, Hyg. Inst. d. Dtsch. Univ. — C. 1923. I. 1040.) SPIEGEL.

O. Nakamura, *Die Hemmung der Bakteriophagenwirkung durch Gelatine*. Der Inhalt ist im wesentlichen schon in einer früheren Veröffentlichung (Wien. klin. Wechschr. 36. 86; C. 1923. I. 855) wiedergegeben. (Arch. f. Hyg. 92. 61–76. Prag, Hyg. Inst. d. Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

Russell L. Cecil und Gustav I. Steffen, *Untersuchungen über Immunität gegen Pneumokokken*. II. *Aktive Immunisierung von Affen gegen Pneumokokken der Typen II, III, und IV. Pneumonie mit homologer Pneumokokkenvaccine*. (I. vgl. Journ. Exp. Med. 34. 245; C. 1922. I. 307.) Drei subcutane Injektionen der Vaccine vom Typ II bezw. IV. immunisieren Affen gegen Infektion mit den Pneumokokken der entsprechenden Typen. Bei Typ III tritt diese Immunität nur in 50% der Fälle ein, vielleicht infolge der dicken Kapsel dieses Kokkentyps. Trotz des Eintritts der Immunität konnten im Serum keine spezif. Schutzstoffe festgestellt werden. (Journ. Exp. Med. 38. 149–61. New York, U. S. Public Health Service.) WOLFF.

William A. Perlzweig und Gustav I. Steffen, *Untersuchungen über Immunität gegen Pneumokokken*. III. *Die Natur des Pneumokokkenantigens*. (II. vgl. vorst. Ref.) Akt. Immunität gegen die Typen I, II u. III wird bei der Maus durch 2 oder 3 subcutane Injektionen der Vaccine gleichen Typs hervorgerufen. Diese Immunität tritt auch durch die Proteinfraction ein, wenn die Pneumokokken mit wasserfreiem Na_2SO_4 behandelt oder in Gallensäuren gel. werden u. dann mit A. gefällt wird. Das Pneumokokkenantigen hängt also mit dieser Proteinfraction zusammen; es ist gegen längere Autolyse u. gegen trypt. Verdauung widerstandsfähig, es kann daher auf diese Weise aus den intakten Bakterien oder dem Bakterienprotein gewonnen werden. Es wird aus den Typen I, II u. III durch trypt. Verdauung der Pneumokokken u. nachfolgende Extraktion mit 70–90%ig. A. isoliert; es ist unl. in absol. A., Ä. u. anderen Lipoidlösungsm. Die immunisator. Eigenschaften leicht saurer Antigenlsgg. werden durch 5 Min. Kochen oder 1std. Erhitzen auf 56° nicht gemindert. Sterile, ungeschützte Lsgg. des Antigens verlieren im Eisschrank in 3 $\frac{1}{2}$ Monaten nicht an Wrkg. Die chem. Struktur des Antigens ist noch nicht aufgeklärt; jedenfalls ist es kein Lipoid, ist lose physikal. oder chem. an Eiweiß gebunden, selbst aber kein Eiweißkomplex erheblicherer Molekulargröße wegen seiner Löslichkeit in A., seiner Thermostabilität u. seiner Widerstandsfähigkeit gegen proteolyt. Verdauung. Gereinigte Lsgg. des Antigens sind für die Maus ungiftig. (Journ. Exp. Med. 38. 163–82. New York.) WOLFF.

S. Akamatzu, *Über das Verhalten von Hefefermenten gegen höhere Temperaturen*. $\frac{1}{2}$ - bis 1std. Erhitzen von Acetondauerhefe auf 111° (sd. Toluol) stört die Wrkgg. der Zymase u. Carboxylase nicht, $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen auf 136–140° (sd. Xylol) vernichtet sowohl den Zymase- wie auch den Carboxylaseeffekt, während Invertase deutlich wirksam bleibt. Nach Erhitzen auf 160–164° (sd. Mesitylen) trat keine Gärung mehr ein, Rohrzucker wurde aber auch nach $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen noch hydrolysiert. Die durch das Erhitzen eintretende Schädigung beruht nicht oder nicht in nennenswertem Grade auf der Entfernung von Ergänzungsstoffen (Koferment usw.) (Biochem. Ztschr. 137. 364–71. Dahlem, Kais. WILH.-Inst. f. exp. Ther.) WOLFF.

E. W. Blair, T. S. Wheeler und J. Reilly, *Eine Untersuchung über die Trennung der Gase, die bei der n-Butylalkohol-Acetongärung entstehen*. Bei dieser Gärung entstehen aus 100 lb. (Pfund) Mais, mit 65% Stärke, etwa 7 lb. Aceton, 16,3 n-Butylalkohol, 39 CO_2 als Gas, 0,9 CO_2 gel., 1,1 H u. 1,2 Fettsäuren. Die gebildete CO_2 entspricht etwa 350 Kubikfuß bei 20° u. 760 mm, H unter den gleichen Bedingungen 200 Kubikfuß. Auf 100 Gewichtsteile Stärke bezogen entstehen 10,7 Teile Aceton, 25,1 n-Butylalkohol, 61,4 CO_2 , 1,6 H u. 1,8 Fettsäuren. Der Hauptanteil der Kohlehydrate geht also in gasförmige Bestandteile über, die

bisher gewöhnlich zu Verlust gehen, enthaltend etwa H_2 40% u. CO_2 60%. Vff. berichten über Verss., die Gase zu trennen, durch Lösen des CO_2 in W. bei 15° u. 11 Atmosphären Druck; das hierbei entweichende Gas enthält 95% H_2 u. 5% CO_2 . Die Ergebnisse werden in Schaubildern dargestellt u. der verwendete App. an Hand einer Skizze beschrieben. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 235—40. Holton Heath, Dorset.) RÜHLE.

A. Fernbach und **M. Schoen**, *Bildet sich Milchsäure bei der alkoholischen Gärung?* (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 15; C. 1922. I. 1046.) Die auf zuckerhaltigem Nährboden mit Kreidezusatz wachsenden Kulturen werden filtriert, im Vakuum konz., der Sirup mit A. gefällt, wodurch die Ca-Salze in l. u. unl. getrennt werden. Letztere enthalten unter anderen das Calciumlactat. Der A. wird im Vakuum abdest., der Sirup mit A. verrieben, um etwaige noch unl. Salzmenge zu entfernen. Man dest. weiter den A. ab u. fügt die genau nötige Menge H_2SO_4 zu, um die organ. Säuren in Freiheit zu setzen. Die mit Infusorienerde vermengte M. wird im Soxhlet mit Ä. erschöpft, dieser abgedampft, mit W. im Vakuum dest., um flüchtige Säuren zu verjagen. Der Rückstand wird mit überschüssigem $ZnCO_3$ versetzt; aus dem Filtrat fallen im Vakuum die charakterist. Krystalle des Zinklactats, die aus einer Mischung von d- u. l-Salz mit Überwiegen des d-Salzes bestehen. (C. r. soc. de biologie 89. 475—77.) WOLFF.

Chr. Barthel und **H. v. Euler**, *Milchsäuregärung der Glucose durch Peptone. Eine experimentelle Prüfung der Ergebnisse von G. Schlatter.* Die Verss. zeigen, daß beim Arbeiten in der von SCHLATTER (Biochem. Ztschr. 131. 362; C. 1923. I. 1042) beschriebenen Weise, also ohne Beobachtung wirklich asept. Vorsichtsmaßregeln, stets eine erhebliche Bakterieninfektion eintreten muß, u. daß die so erhaltene Milchsäuregärung der Glucose nicht auf neuen eigentümlichen enzymat. Eigenschaften des kolloiden Peptons beruht, sondern einfach u. nur darauf, daß das Nahrungssubstrat für die Entw. gewisser, ganz typ. echter Milchsäurebakterien mit hoher Optimaltemp. besonders günstig ist. Werden andererseits diese Gärungsverss. unter genauer Beobachtung aller asept. Vorsichtsmaßregeln angestellt, so verbleiben die Lsgg. lange Zeit so gut wie vollkommen steril, u. es tritt in denselben auch keinerlei Spaltung ein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 257—83. Stockholm.) GU.

Charles Richet und **A. G. Le Ber**, *Untersuchungen über die Milchsäuregärung. Reaktion auf sehr schwache Dosen anscheinend unschädlicher Substanzen.* (Vgl. RICHET, BACHRACH u. CARDOT, C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 842; C. 1922. III. 1305.) Selbst kleine Mengen so wenig schädlicher Stoffe, wie *Harnstoff* u. *Milch*, können den Gang der Milchsäuregärung beeinflussen, indem sie sie anfangs verlangsamen, dann beschleunigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1021—24. 1922) SP.

Paul Courmont und **A. Rochaix**, *Schwankungen in der Vergärung von Zuckern in vitro durch Bacillen der Dysenteriegruppe. Einfluß der erworbenen Vergärungsfähigkeit „Co-entraînement“.* Durch Weiterimpfung auf Nährböden der gleichen Zus. erwerben die Bacillen die Fähigkeit, Zucker zu vergären (Kohlenhydrate u. mehratomige Alkohole). Die erworbene Fähigkeit, einen Zucker zu vergären, erstreckt sich auch auf Kohlenhydrate, die vorher nicht angegriffen wurden. In einigen Fällen erhielt sich diese Fähigkeit mehrere Generationen hindurch. (C. r. soc. de biologie 88. 784—86. 786—88. Lyon.) LEWIN.

A. Borrel, **L. Boez** und **A. de Coulon**, *Virulenz des Tuberkelbacillus und Giftigkeit des Tuberkulins.* Aus den Unterss. an mehreren Bacillenstämmen, die einige Jahre durch monatliche Überimpfungen auf Glycerinkartoffeln erhalten wurden, geht hervor, daß diese Stämme einen großen Teil ihrer ursprünglichen Virulenz verloren haben, u. zwar die vom bovinen Typ stärker als die vom humanen. Damit übereinstimmend vermindert sich im allgemeinen die Giftigkeit des Tuberkulins, jedoch nicht in vollständiger Korrelation. Es besteht somit kein absol. Parallelismus

zwischen Tuberkulingiftigkeit u. Virulenz eines Tuberkelbacillenstamms. (C. r. soc. de biologie 89. 591—93.) WOLFF.

H. Vincent, *Typhusbacillen und Katalase*. Die Kulturen zeigten mit dem Wachstum steigende Mengen Katalase. In Kollodiumsäckchen nahm die Katalase zu. (C. r. soc. de biologie 88. 590—91.) LEWIN.

Masaaki Yoshioka, *Über das Bakteriengift, insbesondere das Typhustrockengift und seine therapeutische Anwendung*. V. Mitteilung. (IV. vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 36. 419; C. 1923. III. 259.) Aus der nach früherer Angabe erhaltenen hochtox. Typhusbouillonkultur wurde ein Trockengift gewonnen, indem die Fl. mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gesätt., die gefällten MM. einige Tage dialysiert u. die durch Zentrifugieren gereinigte Fl. im FAUST-HEIMSchen App. eingetrocknet wurden. Das graugelbe, geschmack- u. geruchlose Pulver ist ll. in W., unl. in A., Ä., Chlf., sauer, gibt Eiweißk. Es wirkt beim Meerschweinchen außerordentlich schnell letal, nach intravenöser Injektion mit erheblichen anatom. Veränderungen, nach subcutaner nur mit örtlicher Schwellung u. Blutung. Kaninchen sind weniger empfindlich, Mäuse noch weniger. Das Gift hat einen labilen Teil, der in 9 Tagen bei 10° , in 30 Min. bei 90° verschwindet, u. einen stabilen, dessen Wrkg. erst nach 20 Min. bei 120° abnimmt.

Mit dem Trockengift lassen sich Meerschweinchen aktiv sowohl gegen jenes wie gegen Typhusbacillen immunisieren, mit Bakterienleibern nicht gegen jenes. Der Schutz durch das Gift ist spezif., nicht gegen Coli u. Choleratrockengift wirksam, ebensowenig wie die Vorbehandlung mit diesen Giften gegen jenes schützt. Das Typhustrockengift wurde sowohl subcutan als auch intravenös mit Erfolg bei Typhuskranken verwendet. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie I. 37. 249 bis 284. Osaka, Med. Akad. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“.) SPIEGEL.

A. Rochaix und E. Bansillon, *Über die Wiederherstellung der Pigmentierung des Bacillus pyocyaneus durch Passage über „gezuckerte“ Nährböden*. Verschiedene Rassen des Bacillus pyocyaneus, die ihre Färbungsfähigkeit verloren haben, gewinnen diese am stärksten wieder bei Passage über Nährböden, die Glycerin, Lävulose oder Glucose enthalten, schwächer bei Mannit, Saccharose u. Glykogen, nur einige Rassen bei Maltose, Lactose, keine oder fast keine bei Galaktose, Sorbit, Dulcit, Inosit, Stärke, Dextrin, Inulin, ebenso nicht durch einfaches Peptonwasser oder gewöhnliche Gelatine. Das rote Pigment des Bacillus erythrogenes war durch keine der genannten Verb. wieder zu erzeugen. (C. r. soc. de biologie 89. 538—39.) WOLFF.

Marjory Stephenson und Margaret Dampier Whetham, *Studien über den Fettstoffwechsel des Timotheebacillus*. II. *Das Kohlenstoffgleichgewicht und der respiratorische Quotient*. (I. vgl. Proc. Royal Soc. London Serie B. 93. 262; C. 1922. III. 59.) Je länger das Wachstum auf dem früher angegebenen Nährboden dauert, desto mehr Reservelipoide verschwinden als CO_2 . Während der Protein- u. Lipoidsynthese in der ersten Wachstumsperiode schreitet der Abbau des Zuckers schnell voran u. der respirator. Quotient ist hoch; wenn dann der Zucker aufgebraucht ist, fallen die CO_2 -Abgabe u. der Quotient zum Zeichen dafür, daß Fett eher verbrannt als aufgespeichert wird. Diese Befunde stimmen mit Analysen der Bacillen überein. (Proc. Royal Soc. London Serie B. 95. 200—6. Cambridge, Biochem. Lab.) WOLFF.

3. Tierchemie.

Felix Haurowitz, *Über den Gehalt der normalen Cerebrospinalflüssigkeit des Menschen an Phosphaten und Sulfaten*. Die n. Cerebrospinalfl. des Menschen enthält im Mittel 0,0018% P u. 0,0011% S. Protein-P u. Phosphatid-P sind nicht nachweisbar; der gesamte P wird als anorgan. Phosphat aufgefaßt. $\frac{1}{5}$ des S ent-

fällt auf Protein-S, der Rest auf anorgan. Sulfate. Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen wird festgestellt, daß sich die S- u. P-Werte ebenso konstant verhalten, wie etwa die Cl-Werte der Cerebrospinalfl. Die Cerebrospinalfl. des Menschen enthält bedeutend weniger Sulfate u. Phosphate als das Blutserum. (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 290—301. Prag, Deutsche Univ.) GUGGENHEIM.

F. Battelli und L. Stern, Über das Carnisapidin in verschiedenen tierischen Geweben. Den spezif. Geschmacksstoff des Fleisches nennen Vf. *Carnisapidin*. Die Menge dieses Stoffes in einer bestimmten Fleischsorte schätzen Vf. ab, indem sie durch Verd. des Extraktes die unterste Grenze der Wahrnehmbarkeit des Geschmacks feststellen u. 1 ccm dieser Verd. als Einheit wählen. Den höchsten Gehalt an Sapidin hatten Muskeln, Leber, Milz u. Nieren, einen niederen Gehalt Thymus, Gehirn u. Lunge. (C. r. soc. de biologie 88. 575—77. Genf.) LEWIN.

F. Battelli und L. Stern, Über das Sarkochromogen in verschiedenen tierischen Geweben. (Vgl. vorst. Ref.) Die wss. Extrakte von tier. Geweben enthalten ein Sarkochromogen, das im Gegensatz zum Sarkochrom durch HPO_3 ausgefällt wird. Durch Eindampfen zur Trockne wird das Sarkochromogen nicht in Sarkochrom umgewandelt, wenn die Temp. unterhalb 80° bleibt. Die Menge des Sarkochromogen schwankt individuell u. je nach der Gewebeart. Gegenüber A., Ä., Chlf. u. Schwermetallsalzen verhält sich die Substanz wie Carnisapidin. Letzteres hat aber mit Sarkochromogen sonst nichts gemeinsam. (C. r. soc. de biologie 88. 679—81. Genf.) LEWIN.

L. Stern und F. Battelli, Über das Schicksal des Carnisapidins und des Sarkochromogens im tierischen Organismus. (Vgl. vorst. Ref.) Das Auftreten beider Substanzen im tier. Organismus scheint nicht direkt mit dem Stoffwechsel zusammenzuhängen, denn bei Herbivoren u. Carnivoren verhalten sich beide Stoffe quantitativ völlig gleich. Gewisse Proteine, wie Casein, liefern bei Behandlung mit Pepsin Substanzen, die dem Sarkochromogen analog sind. Letzteres, wie Carnisapidin dialysieren leicht u. werden durch Verdauungsfermente nicht angegriffen. Bei oraler oder subcutaner Einverleibung von Carnisapidin wird es weder von Hunden noch von Meerschweinchen durch den Harn ausgeschieden. Sarkochromogen u. Sarkochrom werden aber nach intravenöser Injektion in relativ großen Mengen durch den Harn eliminiert. Nach oraler Verabfolgung werden diese Substanzen wahrscheinlich in der Leber retiniert oder zerstört. Gewebe, das mit *Penicillium glaucum* infiziert wurde, verliert vollständig sein Carnisapidin, Sarkochromogen u. Sarkochrom bleiben unverändert. (C. r. soc. de biologie 88. 681—83. Genf.) LE.

B. Hock, Das Vorkommen von autogenem Pigment in den Milzen und Lebern gesunder und kranker Pferde. In Milz fand Vf. bei Tieren über 6 Jahre viel, darunter wenig Fe-haltiges Pigment. In Leber kann, namentlich bei Tieren über 13 Jahre, *Hämosiderin*, ohne Einfluß des Alters *Lipofuscin* u. auch *Bilirubin* vorkommen. Niemals war Fe innerhalb der Leberzellen nachweisbar. (Arch. f. wiss. u. prakt. Tierheilk. 49. 117—33. 1922; Ber. ges. Physiol. 18. 486. Ref. GROLL.) SP.

H. Fischer und O. Schaumann, Zur Kenntnis der natürlichen Porphyrine.
I. Über das Porphyrin der *Eisenia foetida*. Die Isolierung des Porphyrins aus Regenwürmer-Integumenten wurde nach zwei Methoden versucht. 1. Estermethode: Regenwürmer werden wiederholt mit A. + HCl ausgezogen. Die braunroten alkoh. Extrakte werden konz., der ausgeschiedene Nd. abfiltriert u. mit PAc. ausgeschüttelt. Die braunrote salzsaure Lsg. wird mit Methylalkohol verestert u. in das Cu-Salz übergeführt. Amorpher Nd. aus Chlf. + A. Die Analyse deutete auf ein Gemisch verschiedener Porphyrinderiv., bezw. auf eine durch die Isolierungsmethode herbeigeführte Zers. 2. Eg.-Ä.-Methode. Getrocknete Wurmhäute werden mit Bzl. entrahirt u. dann zu 1 kg Trockensubstanz 500 ccm gefügt, u. nach mehrtägigem Stehen mit 2—3 l. Ae. versetzt. Der Farbstoff wird nach

Aufarbeiten mit Ae. ausgeschüttelt, u. er fällt bei Zugabe von festem Na_2CO_3 , Nadeln aus Ae + PAe. Ausbeute 15 mgr aus 20 kg Würmern. Die Analyse stimmt auf $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_8$. Nach der üblichen Veresterung fällt ein Ester aus Chlf. + CH_3OH . Runde Kugeln vom F. 206–207°, N-Gehalt 4,59%. Die Adsorptionsstreifen der Eg-Lsg. lagen bei: 612,9–601,6, 588,4–554,5 u. 541,2–528,4, nach dem Verd. mit Ae.: 633,2–625,6, 589,5–568,4, 548,3–529,1 u. 513,5–495,2. Die Adsorptionen sind also gegenüber Hämatorporphyrin u. Mesoporphyrin gegen das Rot verschoben. Die starke Basizität u. die Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren erinnern an ein Chlorophyllderiv., was auf eine Umwandlung von Blatt- in Blutfarbstoff deutet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 162–166. München, Techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

H. Fischer und J. Hilger, *Zur Kenntnis der natürlichen Porphyrine. II. Über das Turacin.* (Vgl. vorst. Ref.) Der aus den Federn gewisser Turacusarten (Helmvögel) von CHURCH (Proceedings Chem. Soc. 51. 399) isolierte Farbstoff *Turacin*, welchem die Formel $\text{C}_{83}\text{H}_{81}\text{N}_7\text{Cu}_2\text{O}_{16}$ zugeschrieben worden war, zeigt in chem. u. spektroskop. Hinsicht große Ähnlichkeit mit der Cu-Verb. des Urinporphyrins $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Cu}$. Aus dem Turacin ließ sich das Cu mit h. Eg + HBr abspalten. Beim Verd. mit W. u. Abdampfen des HBr fiel das Porphyrin in Flocken aus. Es zeigte in 5%iger Sodalslg. folgendes Spektrum: I. 619,5–604,8, II. 574,2–553,0, III. 545,3–530,4, IV. 514,5–491,3 Werte, die mit einer entsprechenden Lsg. des Urinporphyrins übereinstimmen. Das mit Essigsäure ausgeschiedene Porphyrin wurde verestert. Die Lsg. des Esters in Chlf. zeigte ein Spektrum, welches mit demjenigen des Urinporphyrins weitgehende Ähnlichkeit besitzt. Die Veresterung gelingt, wenn man Urinporphyrin-Cu-Salz in verd. KOH mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ methyliert. Der sich flockig abscheidende Ester wird in Chlf. gel. u. scheidet sich daraus kristallisiert ab. In gleicher Weise konnte auch aus Turacin ein kristallisiertes Prod. erhalten werden, das nach der Unters. von STEINMETZ in kristallograph. Hinsicht mit dem synthet. Urinporphyrinmethylester übereinstimmt. Der Umstand, daß das Turacin zu Lebzeiten der Vögel l. ist, sowie der beträchtliche Turacingehalt der Federn (ca. 0,1 g in den Schwungfedern eines Exemplares) deutet darauf hin, daß der Farbstoff ein „Exkretionsprodukt“ ist, das die Ausscheidung des lichtgiftigen Urinporphyrins bezw. seine Überführung in die ungiftige Cu-Verb. bezweckt. Vf. vermutet, daß es sich bei der B. des Urinporphyrins nicht um ein Umwandlungsprod. des Blutfarbstoffes handelt, sondern um ein auf synthet. Wege gebildetes Pyrrolderiv., welches namentlich bei den phylogenet. älteren Tierarten normalerweise entsteht. Bei der menschlichen Porphyrinurie würde es sich demnach um einen „chem. Atavismus“ handeln, für welche Annahme auch die Erblichkeit der Porphyrinurie, sowie die Annahme, daß Porphyrin in den Eierschalen zahlreicher Vögel vorkommt, spricht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 167–74. München, Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

P. Lecène und H. Bierry, *Demonstration der Gegenwart von Invertase in der Wand von Mucoïdcysten des Ovariums.* In Mazerationen von Wandstücken solcher Cysten findet sich eine Saccharase, die 60–80% Saccharose, von der 2–4 Teile auf 100 Teile zugesetzt wurden, in 48 Stdn. spaltet. Aus dieser mit der fötalen Darmwand übereinstimmenden Eigenschaft schließen die Vf. auf den Ausgang der Entstehung dieser Gebilde vom Entoderm. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 222–24.) WOLFF.

M. A. Rakusin und S. L. Iwanow, *Zur Frage des wirksamen Prinzips des Pepsins.* Das Pepsin des Handels enthält ca. 87% Inosit, das mit A. extrahiert werden kann. Daß das Enzym sich im A. nicht löst, wurde durch Verdauungsvers. bewiesen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 234–42. Petrograd.) BIK.

Emile F. Terroine, E. Brenckmann und A. Feuerbach, *Identität der Zusammensetzung von Organismen derselben Art nach dem Hungertode.* Nicht nur bzgl.

des Fettgehaltes (vgl. TERROINE u. BARTÉLEMY, C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 721; C. 1923. I. 695.), auch bzgl. Trockensubstanz, Asche u. Gesamt-N zeigen Tiere der gleichen Art nach dem Hungertode große Übereinstimmung. Die Veränderungen der beiden letzten sind gegenüber der Norm sehr gering, im Sinne einer relativen Vermehrung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1112—15. 1922.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

Gunnar Ahlgren, *Über das Tätigkeitsfeld der Dehydrogenasen des Muskels.* (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 1409; C. 1923. I. 783.) Unter Prüfung zahlreicher organ. Säuren auf Fähigkeit, in Ggw. extrahierten Muskelgewebes als H-Donatoren für Methylenblau zu dienen, bestätigt u. erörtert Vf. die Ergebnisse THUNBERGS (Skand. Arch. f. Physiol. 40. 1; C. 1920. III. 390). Von *Äpfelsäuren* wirkt die l-Säure viel stärker als inaktive. *Glycerinphosphorsäure* wirkt ebenso stark wie Bernsteinsäure, *Glycerinessigsäure* ist gleichfalls wirksam (vielleicht unter B. des stark wirkenden Glycerinaldehyds), *Glycerin* u. *Glycerinsäure* nicht. *Aceton*, *Acetessigsäure*, *A.* wirken in gewissen Konz. aktivierend, in anderen hemmend. Manche Säuren, z. B. höhere Fettsäuren, wirken nur hemmend. (Acta med. scandinav. 57. 503—13. Lund, Univ.; Ber. ges. Physiol. 18. 530. Ref. MEYERHOF.) SPIEGEL.

Elizabeth C. Hyde und **Howard B. Lewis**, *Lipasestudien. II. Ein Vergleich der Hydrolyse von dicarboxylierten Säureestern durch die Leberlipase.* (I. vgl. CHRISTMAN u. LEWIS, Journ. Biol. Chem. 47. 495; C. 1921. III. 1507.) Während bei der Hydrolyse von Diäthylestern der Malon- u. Bernsteinsäure durch *Leberlipase* schnell ein Gleichgewicht erreicht wird, sobald die eine C_2H_5 -Gruppe abgelöst ist, tritt dies bei den Diäthylestern von Adipin- u. Glutarsäure durch Abtrennung beider C_2H_5 ein. — Mit steigendem Mol-Gew. nimmt unter gleichen Bedingungen die Größe der Hydrolyse dieser Ester von Malonsäure bis zur Adipinsäure zu. (Journ. Biol. Chem. 56. 7—15. Urbana.) MÜLLER.

E. Doumer, *Notiz über die molekulare amylolytische Kraft des Speichels.* Molekulare amylolyt. Kraft des Speichels ist die chem. Gesamtwirkg., die ein Mol. *Ptyalin* im Speichel in Ggw. einer unbegrenzten Menge Stärke ausübt. In zahlreichen Verss. mit 25 ccm 4%ig. Stärkelsg. + 1 ccm Speichel 1:10000 ergaben sich für jeden Vers. nach 12 Monaten die gleichen Resultate wie nach 4 Monaten, die aber untereinander insofern teilweise verschieden sind, daß die festzustellende Maltosemenge in ziemlich erheblichen Grenzen schwankt. Es ist daraus zu schließen, daß trotz gleicher Verd. in den verschiedenen Speichelmengen verschiedene Ptyalinmengen enthalten sind. Vf. glaubt, daß in 1 ccm Speichel 1:10000 ca. 60000 Ptyalinmoleküle enthalten sind u. das Gewicht $< 0,000083$ g beträgt. 1 Mol. würde dann 3 mg Stärke abbauen, also wenigstens das 40000fache des Eigengewichtes. (C. r. soc. de biologie 89. 546—48.) WOLFF.

L. Stern und **F. Battelli**, *Über die Bildung von Hormonen durch endokrine Drüsen in vitro.* Endokrine Organe ließen sich in geeigneter Nährlsg. (Tyrodesche Lsg. mit suspendierten Erythrocyten) lebensfähig erhalten. Bedingung war die Zuführung von O_2 . Die überlebenden Organe produzieren ihre spezif. Hormone. Die Gewinnung von Hormonen gelang bei der Milz, dem Hoden mit dem Pankreas. Verss. mit der Hypophyse fielen negativ aus, weil das verwandte Organ nicht ganz frisch war. (C. r. soc. de biologie 88. 573—75. Genf.) LEWIN.

Mary V. Buell, *Über die Phosphorverbindungen im normalen Blut.* Bei n. Hundeblut fand Vf. in den Blutkörperchen keinen anorgan., im Plasma keinen organ. gebundenen P. Ev. Vorhandensein beruht auf postmortalen Veränderungen. N. Hundeplasma enthält 14,4 mg-% H_3PO_4 . Die menschl. Blutkörperchen enthalten

nur 1,5 mg-%, HPO_4 anorg. Wahrscheinlich sind sie in vivo ganz frei davon. Der Gesamt-P-Gehalt war für Blutkörperchen vom Mann 18,7, von der Frau 15,7 mg-%, H_2PO_4 . (Journ. Biol. Chem. 56. 97—107. Johns Hopkins-Univ.) MÜLLER.

T. F. Zucker und Margaret Gutman, *Verteilung von Phosphor im Blut*. (Vgl. Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 169; C. 1922. III. 745.) Beim Stehen des Blutes wächst der Gehalt an anorgan. P auf Kosten der organ., einen Teil des „säurel.“ P enthaltenden Verb., doch zerfallen diese, auch bei Zugabe von Säure nicht vollständig. Vom gesamten säurel. P sind organ. beim Menschen 86, bei der Ratte 60—70%, spaltbar 30(35)%, nicht spaltbar 50(33)%. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 133—36. 1922. New York City, Columbia Univ.; Ber. ges. Physiol. 18. 493—94. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Rudolf Salomon und Ernst Vey, *Der Einfluß von Proteinkörpern auf die Blutgerinnung*. (Vgl. SALOMON u. OPPENHEIMER, Monatsschr. f. Geburtsh. u. Gynäkol. 59. 123; C. 1923. III. 508.) In vitro wirken Caseosan u. Aolan unverd. hemmend, mit steigender Verdünnung beschleunigend auf die Gerinnung des Blutes. Intravenös oder intramuskulär injiziert, wirkt Placentaopton ähnlich wie jene. (Arch. f. Gynäkol. 116. 317—32. 1922. Gießen, Univ.-Frauenklin.; Ber. ges. Physiol. 18. 493. Ref. GRÖLL.) SPIEGEL.

E. A. Bieter und F. H. Scott, *Eiweißgehalt des Froschplasmas*. Der Gehalt des Blutplasmas an Eiweiß wurde zu 0,6—0,8% gefunden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 120. 1922. Minneapolis, Univ.; Ber. ges. Physiol. 18. 495. Ref. SKRAMLIK.) SPIEGEL.

E. D. Plass, *Schwankungen in der Verteilung der nicht eiweißartigen, stickstoffhaltigen Bestandteile von Blut und Plasma während akuter Retention und Ausscheidung*. Im allgemeinen ist der Rest-N im Gesamtblut höher als im Plasma. Während plötzlich einsetzender N-Retention können aber die Blutkörperchen die Rest-N-Stoffe nicht sofort aufnehmen, so daß sie sich im Plasma vermehren. Das tritt ein bei eklampt. Zuständen, nicht bei n. Schwangerschaft. — Diese Schwankungen sind beim Harnstoff besonders stark. — Kreatin fehlt im n. Plasma, ist darin aber im Puerperium bei Kreatinurie entsprechend der Menge im Harn vorhanden. — Bei eklampt. Retention steigt die Harnsäure im Plasma zunächst an, gleicht sich dann aber mit den Blutkörperchen aus, die sogar zeitweise davon mehr als das Plasma enthalten können. (Journ. Biol. Chem. 56. 17—29. John Hopkins-Univ.) MÜLLER.

W. Weis-Ostborn, *Serumhämolyse und Cholesterin*. (Vgl. EHRENTHAL u. WEIS-OSTBORN, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 36. 356; C. 1923. III. 165.) Wie die Hemmung der Saponinhämolyse wird auch diejenige der Serumhämolyse durch Cholesterin (LINDBOM) durch Ggw. von Kolloiden (Stärke-, Albumin- u. Globulinlg.) abgeschwächt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 37. 165—69. Wien, II. med. Univ.-Klin.) SPIEGEL.

A. Marie, *Bestimmung des Cholesterins in Heilseren*. Der Cholesteringehalt des Serums von Pferden, die mit Diphtherie- u. Tetanustoxin behandelt wurden, war deutlich höher als der n. Cholesteringehalt des Pferdeserums u. verhielt sich umgekehrt zur Zahl der gebildeten Antitoxineinheiten. (C. r. soc. de biologie 88. 875—77.) LEWIN.

A. Marie, *Untersuchungen über Cholesterinämie*. Das Serumcholesterin wird bei Filtration durch Chamberlandkerzen Nr. 3 oder Nr. 5 ohne Druck ganz oder fast ganz zurückgehalten. Bei sehr akt. therapeut. Seren ist der Unterschied aber geringer, so beim Diphtherie- u. beim Tetanusserum. Dagegen wird es auch aus dem Serum eines Pferdes während der Immunisierung zurückgehalten. Das Serumcholesterin scheint demnach Komplexen der verschiedensten Eigenschaften angehören zu können. (C. r. soc. de biologie 89. 504—5.) WOLFF.

P. Rona und H. Petow, *Beitrag zur Frage der Ionenverteilung im Blutserum.* (Vgl. RONA, PETOW u. SCHREIBER, Klin. Wchschr. I. 2366; C. 1923. II. 1075.) *Cl, Na⁺ u. Ca⁺⁺* verteilen sich bei der Dialyse von Serum bei verschiedenem pH zu beiden Seiten der Membran entsprechend der Theorie von DONNAN, besonders deutlich beim Ca⁺⁺, so daß daraus auf die Menge des entsprechenden Kolloidions geschlossen werden kann. K⁺ verhält sich umgekehrt, wie diese Theorie es verlangt. Es scheint also nicht salzartig an das Eiweißmol. gebunden zu sein, sondern unter bestimmten Bedingungen eine komplexe Bindung mit dem Proteinradikal einzugehen. (Biochem. Ztschr. 137. 358–63. Berlin, Charité.) WOLFF.

Mathieu-Pierre Weil, Ch. O. Guillaumin und R. Weismann-Netter, *Über Calcium und Magnesium im Serum des erwachsenen hypertensiven oder atheromatösen Menschen.* Als abnorm bezeichnen Vff. für Ca-Werte über 120 u. unter 100 mg pro Liter, für Mg-Werte über 20 u. unter 15 mg. Bei Hypertensionen ohne Atheroma ist der Ca-Gehalt des Serums nicht erhöht, der des Mg selten. Bei Atheromatösen ist oft der Ca-Gehalt erhöht, doch können die Ca- u. Mg-Werte häufig noch innerhalb physiolog. Grenzen liegen. Die Ablagerung von Ca in den Geweben braucht nicht mit einer Steigerung des Ca-Spiegels im Blut einherzugehen. (C. r. soc. de biologie 88. 732–34.) LEWIN.

Roger Fischer, *Über die elektrolytische Untersuchung menschlichen Serums.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 958; C. 1923. I. 1466.) Die Methode der Best. der Prostaxie gestattet eine Differenzierung zwischen n. u. cancerösem Serum. Die Prostaxie verschwindet bei letzterem am negativen Pol. Es ist nicht sicher, ob dieses Verh. spezif. ist (C. r. soc. de biologie 88. 558–59.) LEWIN.

Roger Fischer, *Über Elektrophorese im Rinderserum.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Verss. mit dem n. Serum lassen den Schluß zu, daß alle destabilisierenden Einflüsse im Serum Krebskranker zu einer stärkeren Ausfällung der Globuline führen als im n. Serum. (C. r. soc. de biologie 88. 662–64.) LEWIN.

G. A. Brossa, *Über einen Antagonismus zwischen Albumin und Globulin und seine etwaige Verwendung zur Serundiagnostik.* (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 37. 211–20. Berlin-Dahlem, KAISER WILHEM-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem. — C. 1923. I. 1596.) SPIEGEL.

Paul Reznikoff, *Die Wirkung von Eiweißstoffen und Blutserum auf kolloidale Goldlösung und ihre quantitative Auslegung.* Von reinen Serumeiweißstoffen verringerte Albumin den Dispersitätsgrad einer kolloiden Au-Lsg. (nach LEE) bei Konz. von 0,00000019–0,42 mg N in 1 ccm, Pseudoglobulin von 0,000003 bis 0,014 mg N, Englobulin von 0,00002 mg an u. noch bei 1,05 mg, während bei jenen höhere Eiweißkonz. Wiederlsg. des Nd. bewirkte. Mischungen der drei Eiweißstoffe gaben je nach dem Mischungsverhältnis verschiedene Fällungskurven. Blutsera verschiedener Kranker gaben ganz verschiedene Fällungskurven, ihr Salzgehalt war dabei ohne Einfluß, ebenso Gehalt an nichtkoagulierbarem N, die proteinreichsten Sera fällten am stärksten, globulinreichere stärker. Weit aus am schwächsten fällten zwei Diabetikersera, am stärksten eins von uräm. Coma. (Journ. of laborat. and clin. med. 8. 92–103. 1922. New York, Bellevue hosp.; Ber. ges. Physiol. 18. 423–24. Ref. HANDOVSKY.) SPIEGEL.

C. Falkenheim und P. György, *Über die Beziehungen des Tuberkulins zur Serumlipase.* (Vgl. FALKENHEIM u. GOTTLIEB, Münch. med. Wchschr. 69. 1427; C. 1923. I. 121.) Tuberkulin kann die Lipasen von tuberkulösem u. n. Meer-schweinchen- u. Säuglingsblut, fast gar nicht die von Kaninchenblut inaktivieren. Diese Inaktivierung wird als Reiz zu vermehrter Produktion angesehen. Durch längeres Kochen verliert Tuberkulin die inaktivierende Wrkg. (Beitr. z. Klin. d. Tuberkul. 53. 250–60. 1922. Heidelberg, Kinderklin.; Ber. ges. Physiol. 18. 393. Ref. WELEMSKY.) SPIEGEL.

E. Friedberger und **A. Lasnitzki**, *Ein Beitrag zur Frage des Wesens der monogen-polyergen Präzipitine*. (Vgl. FRIEDBERGER u. MEISSNER, Klin. Wchschr. I. 1248; C. 1922. III. 583; FRIEDBERGER u. LASNITZKI, Klin. Wchschr. I. 1607; C. 1922. III. 851.) Nach Einspritzung eines Antigens (monogene Sera) können zwei Typen von Präzipitinen auftreten, von denen das mit dem Eiweiß der Vorbehandlung sich bildende, isogenet. Präzipitat grobflockig ist, das andere Präzipitat des Antiserums mit den dem Antigen der Vorbehandlung fernstehenden Eiweißarten feinflockig. Die bei dieser unspezif., heterogenet. Präzipitation beteiligten Komponenten sind l. in Ae., anscheinend in gleicher Weise das heterogenet. Präzipitin wie das zugehörige heterologe Antigen. Diese wie der auf dasselbe gerichtete heterogenet. Antikörper scheinen demnach von lipidartiger Natur zu sein. (Biochem. Ztschr. 137. 312—19. Greifswald, Hyg.-Inst.) WOLFF.

Shiu Male, *Die enterale Zufuhr von Antigenen in ihren Beziehungen zur Anaphylaxie. Versuche an Meerschweinchen mit Hühnereiweiß und Pferdeserum*. Zufuhr von Hühnereiweiß oder Pferdeserum per os erzeugt bei jungen u. ausgewachsenen Meerschweinchen Sensibilisierung. Die Antigene wurden im Blut nachgewiesen. Reinjektion erzeugt Anaphylaxie. Bei alten Tieren war das Ergebnis dagegen negativ. — Rektale Zufuhr führt nur bei Hühnereiweiß zu Überempfindlichkeit, nicht bei Pferdeserum. — Hat man per os oder subcutan verabreicht, so bewirkt spätere Zufuhr von Hühnereiweiß oder Pferdeserum per os oder rectal keine Anaphylaxie. (Biochem. Ztschr. 132. 311—24. Freiburg i. Br.) MÜLLER.

Roger S. Hubbard und **Samuel A. Munford**, *Vorhandensein der „alkalischen Phase“*. Durch Best. der [H⁺] u. Titration nach FOLIN ermittelte Werte in portionsweise während 24 Stdn. gewonnenen Harnen sollen die von Vf. in früheren Arbeiten vorausgesetzte alkal. Phase erweisen. (Journ. of the Americ. med. assoc. 80. 304 bis 305; Ber. ges. Physiol. 18. 367—68. Ref. KRZYWANEK.) SPIEGEL.

L. Ambard und **F. Schmid**, *Über die Bildung von Harnammoniak im Niveau der Niere*. Auf Grund von Bestst. der ureosekretor. Konstanten u. von Bestt. des NH₃ im Blute nach Verabreichung größerer Mengen Dicarbonat, die das Harn-NH₃ stark herabdrücken, sowie Vergleichs der so entwickelten Werte mit den aus der Theorie errechneten gelangen Vf. zu ähnlichen Schlüssen wie NASH u. BENEDICT (Journ. Biol. Chem. 48. 463; C. 1922. I. 433) mit der Modifikation, daß die B. des NH₃ nicht in den Nierenzellen, sondern in deren Umgebung stattfinden muß. (Arch. des malad. des reins I. 196—210. 1922; Ber. ges. Physiol. 18. 506—7. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Wilhelm Laufberger, *Über die Kreatininausscheidung im Harn. Zur Kritik der Ambardschen Theorie*. (Vgl. FEIGL, Biochem. Ztschr. 105. 255; C. 1920. III. 606.) Die Ambardsche Konstante, die den mathemat. Ausdruck für die Sekretion der festen Harnbestandteile bildet, hat für Kreatinin keine Geltung, kann also nicht für alle harnfähigen Stoffe verallgemeinert werden. (Biochem. Ztschr. 137. 531—35. Brünn, Univ.) WOLFF.

Wilhelm Grunke, *Über die Ausscheidung des Cholesterins im Harn*. Auch aus stark gefärbtem Harn kann man Cholesterin colorimetr. bestimmen, wenn man mit Ca(OH)₂ fällt, Nd. in HCl-A. löst u. mit CHCl₃ extrahiert. Der Extrakt wird mit Ca(OH)₂ geklärt. — N. Harn enthält nur etwa 1 mg Cholesterin pro Tag, ikter. Harn in einem Fall 10 mg bei 0,18% im Serum. — Bei *Diabetes mellitus* ist gelegentlich der Cholesteringehalt im Harn über 10 mg pro Tag bei hohem Serumcholesterin (0,24%). — Die Ausscheidungsgröße steht nicht in direkter Beziehung zur Menge im Serum. (Biochem. Ztschr. 132. 543—55. Berlin, Krankenh. Moabit.) MÜLLER.

D. Wright Wilson, *Eine spontane Krystallisation eines Bence-Jones-Eiweißkörpers*. Der Harn eines Kranken schied etwa 8 Stdn. nach Entleerung beim Stehen

u. s. Rk. (optimal $p[H]$ über 4) Eiweißkrystalle aus, pro Tag 10—23 g. Umkrystallisieren gelingt aus alkal. Lsg. nach Ansäuern mit Essigsäure. Rkk., die bekanntem des Bence-Jones-Eiweißkörpers. 4,86% des Gesamt-N sind Amino-N, wie bei den echten Eiweißkörpern. Albumosen haben etwa doppelt so viel Amino-N. (Journ. Biol. Chem. 56. 203—14. John Hopkins med. School.) MÜLLER.

V. Kafka, *Beiträge zur Serologie des Liquor cerebrospinalis*. I. Mitteilung. Jede Lumbalf. gibt nach Zusatz von Endstück Hämolyse sensibilisierter Hammelerythrocyten. Der wirksame Körper, thermolabil u. durch Ausschütteln mit Ä. dem Liquor entziehbar, wird an hoch sensibilisierte Hammelerythrocyten adsorbiert, hat somit die Eigenschaften des Mittelstückes. Akt. u. inaktivierter Liquor hämagglutinieren hoch sensibilisierte Hammelerythrocyten, in der Stärke proportional der Höhe der Sensibilisierung. Die Wa.Rk. kann in der Lumbalf. auch bei vollkommenem Fehlen von Globulinen auftreten. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie. I. 37. 315—26. Hamburg, Psychiatr. Univ.-Klin. Friedrichsberg.) SPIEGEL.

Alphonse Labbé, *Über die Wirkung des Natriumnucleinats auf nichtaktivierte Eier von Sabellaria alveolata L.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1199; C. 1923. I. 497.) Es tritt Plasmolyse unter Trennung der lipiden Phase vom Protein ein. Um einen elektrol. Vorgang handelt es sich nicht, denn die zum Vers. benutzte Nucleinatlag. in Meerwasser hatte p_H identisch mit reinem Meerwasser. Das Nucleinat übt somit eine spezif. Hemmungswrk. aus. Aus den Verss. ist zu folgern, daß die Nucleinsubstanzen des Spermatozoenkernes nicht die aktivierende Rolle bei der Befruchtung spielen können. (C. r. soc. de biologie 88. 731—32. Croisic.) LEWIN.

Robert Gesell, Charles S. Capp und Frederic Foote, *Die Wirkung abgestufter Sättigung des Kreislaufblutes auf die Atmungsreaktion bei Kohlenstoffdioxidzufuhr und auf den Gesamtsauerstoffverbrauch des Hundes*. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 63. 32; C. 1923. I. 696.) Die Wrkgg. der Zufuhr von CO_2 (das Originalreferat gibt stets „CO“ an; der Ref.) sind ähnlich denen bei Blutentziehung, aber weniger konstant, so daß an Regelungen auf dem Gebiete der Blutströmung bei jener gedacht wird. Die Wrkg. von CO_2 beruht auf Störungen der Oxydationsprozesse infolge mangelhaften Transports der Blutgase. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 174. 1922. Berkeley, Univ. of Cal.; Ber. ges. Physiol. 18. 488. Ref. LOEWY.) SPIEGEL.

Sabato Visco, *Über den Nährwert der Samen von Ervum ervilia*. VI. (V. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 131; C. 1923. III. 572.) Die früher an Ratten gemachten Beobachtungen wurden auch an Meerschweinchen bestätigt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 31. II. 203—7. 1922.) OHLE.

E. Anbel, *Kann Brenztraubensäure in einer gleichmäßigen synthetischen Diät die Kohlenhydrate vollständig ersetzen?* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 332; C. 1923. III. 318.) Bei Mangel an Kohlenhydraten konnten Ratten durch Zusatz steigender Mengen Brenztraubensäure nicht im N-Gleichgewicht erhalten werden. Wohl aber konnten die Tiere bei ungenügender Kohlenhydratzufuhr durch Zusatz von Brenztraubensäure ins Gleichgewicht gebracht werden. (C. r. soc. de biologie 88. 687—69.) LEWIN.

Richard Wagner, *Zur biologischen Wertigkeit der stickstoffhaltigen Nahrungsmittel. Ein Beitrag zum Minimumgesetz in der Ernährungslehre*. (Nach Versuchen an wachsenden Organismus.) Die Best. der biol. Wertigkeit mit Hilfe von Formeln aus Abmätungsquote, Bilanz u. N-Einnahme ist nur bedingt verwendbar; wichtig ist, daß die Menge des auf seine biol. Wertigkeit zu prüfenden N-haltigen Nahrungsmittels unterhalb des N-Minimums liegt. Die biol. Wertigkeit eines N-haltigen Nahrungsmittels ist nicht konstant, sondern hängt von der davon aufgenommenen Menge ab. Für den wachsenden Organismus wird die biol. Wertigkeit mit Hilfe

einer direkten Methode bestimmt, indem N-Ersatz u. N-Ansatz getrennt ermittelt werden. Dabei ist sowohl die Kenntnis der N-Menge nötig, die dem Ersatz dient, als auch diejenige Menge, die für das Wachstum erforderlich ist. (Physiolog. N-Minimum des wachsenden Organismus.) — Fleischeiweiß ist zur Best. dieser beiden Werte besonders geeignet. Mit Kuhmilch ließ sich nicht bei allen Kindern jenseits des Säuglingsalters unter n. Ernährungsbedingungen N-Gleichgewicht erzielen. Weizenmehleiweiß steht, soweit der N-Ersatz in Erage kommt, beim wachsenden Kinde hinter dem Fleischeiweiß nicht zurück. Weizenmehleiweiß scheint zur Erreichung von N-Ansatz die biol. Wertigkeit der Milch zu erhöhen. Deshalb wird die Bedeutung des Mehlsatzes im Säuglingsalter mehr in seiner Eigenschaft als eines zweiten, das Milcheiweiß ergänzenden Eiweißkörpers als eines zweiten Kohlehydrates erblickt. — Der kleinste N-Umsatz bei eiweißfreier Ernährung u. abundanter Kohlehydratzufuhr wurde für das wachsende Kind von 10—11 Jahren im Mittel auf 0,059 g pro Kg Körpergewicht bestimmt. Bei eiweißfreier Ernährung scheiden solche Kinder schon nach ca. 1 Woche unverdaute Stärke im Stuhl aus. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 33. 250—315. Wien.) ARON.

Jean Effront, *Über die Absorption von Pepsin und Salzsäure durch die Nahrungsmittel.* (Vg. C. r. de l'Acad. des sciences 174. 18; C. 1922. III. 177.) Der Preßrückstand (Pülpe) von Kartoffeln, Früchten, Gemüsearten vermag ähnlich wie Filtrierpapier oder Cellulose HCl u. Pepsin zu binden. Diese adsorptive Bindung hängt von dem kolloidalen Zustand der Pülpe u. der Rk. des Mediums ab. Sie ist bei Kartoffeln z. B. gering, bei Salatarten u. Gemüsepuree groß. Bei Hyperacidität kann man diese Eigenschaft vorteilhaft anwenden, bei Hypacidität ist sie bedenklich. (C. r. de l'Acad. des sciences 175. 799—803.) ARON.

Pietro di Mattei, *Die Vitaminwirkung von thermostabilen Substanzen.* Mit geschältem Reis polyneurit. gemachte Tauben zeigen bei der gleichen mangelhaften Kost und Verabfolgung von 12—20 cem wss. Extrakte aus *gebranntem Kaffee* bald wieder n. Verh., jedoch steigt das Körpergewicht nicht an. Auch ist diese Besserung nicht dauerhaft. Nach etwa 1 Monat treten die nervösen Symptome wieder auf und führen schnell zum Tode. *Caffein* übt nur eine geringe Heilwrkg. auf die polyneurit. Tauben aus, *Theobromin* eine noch viel schwächere u. *ungebrannter Kaffee* ist völlig wirkungslos. Im Anschluß daran führt Vf. aus, daß die Vitamine keiner bestimmten Klasse chem. Verbb. angehören, sondern sehr verschiedener Natur sein können, wobei die Thermolabilität kein charakterist. Merkmal darstellt. (Arch. Farmacologia sperim. 35. 5—16, 17—29. Rom, Univ.) OHLE.

S. Phillips Bedson und S. S. Zilva, *Der Einfluß von Vitamin A auf die Blutplättchen der Ratte.* Die von CRAMER, DREW u. MOTTRAM (Proc. Royal Soc. London Serie B 23. 449; C. 1922. III. 642) beobachtete Abnahme der Blutplättchenzahl bei vitaminfreier Ernährung wird bestätigt, ist aber so gering, daß an prakt. Verwertung des Befundes für Best. von Vitamin A-Gehalt in der Nahrung usw. oder an patholog. Bedeutung der Plättchen bei A-Mangel nicht gedacht werden kann. (Brit. Journ. of exp. pathol. 4. 5—12. London, LISTER-Inst.; Ber. ges. Physiol. 18. 475. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Katharine H. Coward, Joan L. Lush und M. Grace Palmer, *Eine Bemerkung über die Speicherung von Vitamin A in der Rattenleber.* Rattenlebern zeigen erhebliche Schwankungen im Gehalte an Vitamin A je nach der Art der Ernährung. Bei vitaminarmer ist A in der Leber noch nachweisbar, wenn das Wachstum schon längere Zeit stillsteht. (Lancet 204. 124—25. London, Univ. coll.; Ber. ges. Physiol. 18. 347—48. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Sylvester Solomon Zilva, *Der Einfluß der Reaktion auf die Oxydation des antiskorbutischen Faktors im Limonensaft.* Wird neutralisierter Limonensaft etwa n/20 alkal. gemacht (entsprechend einer $p_H = 12,5$), so verliert er in $\frac{1}{2}$ Stde. an der Luft

80% seiner antiskorbut. Kraft. Nach 3 Stdn. schützen schon 5 ccm tägl. verabreicht ein Meerschweinchen nicht mehr vor Skorbut. Wird aber der gleiche Saft bei der gleichen Rk. unter Luftabschluß aufgehoben, so nimmt seine antiskorbut. Kraft überhaupt nicht ab. Bei Luftabschluß aufbewahrt ändert sich die $[H^+]$ des Saftes nicht, bei Ggw. von Luft nimmt sie aber zu. — Bei $p_H = 2,2$ wird durch Kochen u. Luftdurchleiten weniger von dem antiskorb. Faktor zerstört als bei $p_H = 6,6$. (Biochemical Journ. 17. 410—15. London.) ARON.

Sylvester Solomon Zilva, *Eine Bemerkung über die Erhaltung der Wirksamkeit konzentrierter antiskorbutischer Präparate.* (Vgl. vorst. Ref.) $2\frac{1}{2}$ Liter Limonensaft wurden mit $CaCO_3$ im Überschuß u. dem 3 fachen Vol. absol. A. behandelt, filtriert das Filtrat auf $\frac{1}{10}$ seines Vol. eingengt, schwach angesäuert u. unter einer evakuierten Glocke über alkal. Pyrogallussäure 3 Monate aufbewahrt. Jetzt wieder auf sein ursprüngliches Vol. verd., erwies sich der Saft im Meerschweinchenversuch als voll wirksam. Nach dieser Methode sollen für klin. Zwecke brauchbare Präparate gewonnen werden. (Biochemical Journ. 17. 416—17. London.) ARON.

P. M. Suski, *Über die Zusammensetzung des Blutes bei experimenteller Avitaminose.* Während der Avitaminose sinken bei Tauben die Zahl der roten Blutkörperchen, Hämoglobingehalt u. Färbeindex (hypochrome Anämie), wahrscheinlich auf der durch den Vitaminmangel bedingten Eisenassimilationsstörung beruhend (vgl. auch HARAMAKI, Biochem. Ztschr. 134. 354; C. 1923. III. 461). Die Hypochromämie tritt trotz besonderer Fe-Zulagen auf. Besonders wichtig für die Verwertung des Fe im Körper, speziell für die Hämoglobinerzeugung, sind die Vitamine B u. C. Die Salze (Ca, P, Mg, K, Fe, J) können diese Bluterkrankung nicht verhindern, es tritt sogar bei deren Mangel, aber genügenden Vitamingaben (Faktor C) keine Störung im Blutbild auf. Während der Vitaminose sinkt die Zahl der Lymphocyten, die der polymorphkernigen Leukocyten steigt an. (Biochem. Ztschr. 137. 405—12. Berlin, Charité.) WOLFF.

Norris W. Rakestraw, *Chemische Faktoren bei der Ermüdung.* II. Weitere Änderungen einiger Blutbestandteile nach starker Muskelanstrengung. (I. vgl. Journ. Biol. Chem. 47. 565; C. 1922. I. 291.) Nach etwa 10 Min. langem völlig erschöpfenden Treppenlaufen nimmt die Harnsäure im Blut in den ersten $1\frac{1}{2}$ Stdn. dauernd zu. Der Blutzucker steigt kurz nach der Arbeit, fällt dann bald wieder unter die Norm. Sonst waren nur noch die Chloride kurz nach der Arbeit etwas vermehrt. Aminosäuren u. Phenole änderten sich nicht. (Journ. Biol. Chem. 56. 121—24. Stanford-Univ.) MÜLLER.

Azzo Azzi, *Über fraktionierte Ausscheidung von Harnstoff und Ammoniak bei Ermüdung im Hochgebirge.* Unterss. von 3 zu 3 Stdn. in 2900 m Höhe zeigten an Ruhetagen stets gleichen regelmäßigen Ablauf der Ausscheidung von Harnstoff u. NH_3 , mit Anstieg gegen Mittag u. folgendem Abfall, an Marschtagen, besonders bei Ermüdung, Minderausscheidung von beiden u. Anstieg der Harnacidität, der sich in die folgende Ruheperiode fortsetzte. An sich scheint Höhenklima die Ausscheidung von NH_3 zu erniedrigen. (Arch. di scienze biol. 4. 106—22. Monte Rosa, Ist. ANGELO MOSSO; Ber. ges. Physiol. 18. 481—82. Ref. LOEWY.) SPIEGEL.

H. D. Dakin, *Versuche über den Abbau von Capronsäure und deren Derivate.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. 52. 183; C. 1922. III. 1362.) Bei Durchströmung der überlebenden Leber mit Capronsäure entstehen Acetessigsäure u. Aceton, ferner β -Oxybuttersäure. Dieselben Verbb. entstehen bei Durchströmung mit ungesätt. C₆-Säuren, wie α - β -Hexensäure, Sorbinsäure, mit β -Oxycapronsäure oder Butylacetessigsäure. Die gebildete Acetonmenge ist ungefähr gleich. — Die Verss. geben keinen Anhalt zu entscheiden, ob bei der Oxydation gesätt. Fettsäuren im Organismus intermediär eine ungesätt. oder eine β -Keto-Säure entsteht. Möglicherweise

tritt beides im Gleichgewichtszustand ein. (Journ. Biol. Chem. 56. 43—51. Scarborough-on-Hudson.)

MÜLLER

Katzumi Kojima, *Über Aktivierung der Bildung giftiger Substanzen von Bacillus emphysematos Fränkel durch einige Katalysatoren.* Der Inhalt ist bereits von v. WASSERMANN u. FICKER (Klin. Wchschr. I. 1159; C. 1922. III. 794) mitgeteilt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 37. 203—10. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie.)

SPIEGEL.

D. J. Harries, *Adrenalin als ein wirksamer Faktor beim Hyperthyroidismus.* Ebenso wie Thyroxin kann auch Adrenalin aus Aminosäuren entstehen, die bei der n. Eiweißverdauung gebildet werden, u. zwar dann, wenn die Fäulnisbakterien aus dem Darm verschwinden, z. B. durch aminbildende Bakterienarten. Als Vorstufen des Adrenalins kommen in Betracht: $(4)(OH)C_6H_4(1)CH \cdot OH \cdot CH \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ oder besser noch: $(3,4)(OH)_2C_6H_4(1)CH \cdot OH \cdot CH \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Mit der Hyperaktivität der Schilddrüse ist auch meist eine solche der Nebennieren verbunden. Das erklärt sich leicht, wenn man annimmt, daß beide Erscheinungen auf vermehrte B. der Sekretionsprodd. dieser Drüsen zurückzuführen sind, wie sie auftritt, wenn die Aminosäuren nicht zu Phenol, Indol u. Skatol abgebaut u. ausgeschieden werden, sondern resorbiert werden, den Stoffumsatz erhöhen u. vermehrt in Thyroxin bezw. Adrenalin übergeführt werden. (Brit. Medical Journ. 1923. I. 1015—16. Cardiff.)

ARON.

Elisabeth Hecker und Hans Winterstein, *Untersuchungen über den Phosphatstoffwechsel des Nervensystems.* I. Mitteilung. Zur Unters. des P-Stoffwechsels des isolierten Zentralnervensystems des Frosches wird die BLOORsche nephelometr. Methodik (Journ. Biol. Chem. 36. 33; C. 1919. II. 396) durch Abänderung der Vorschrift für die Herstellung des Reagenses (vgl. MEIGS, Journ. Biol. Chem. 36. 335; C. 1919. II. 641) u. für die Veraschung der organ. Substanz so ausgestaltet, daß sie eine Best. des P-Gehaltes desselben mit befriedigender Genauigkeit gestattet. Der P-Gehalt des Gehirns ist etwa halb so groß wie der des Rückenmarks, der der oberen Rückenmarkshälfte stets geringer als der der unteren. Der P-Gehalt der beiden Hälften des der Länge nach geteilten Zentralnervensystems stimmt gut überein; er beträgt im Mittel 0,2% der frischen Substanz. (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 303—16. Rostock, Univ.)

GUGGENHEIM.

Michele Floris, *Der Einfluß des acidotischen Zustandes auf den Stoffwechsel der Erdalkalimetalle des Organismus.* Die Verabfolgung von 5 ccm Milchsäure innerhalb 5 Tagen an Hunde bewirkt eine deutliche Verminderung des Ca u. Mg in den Faeces, dagegen einen leichten Anstieg der beiden Basen im Harn. Es findet also eine nicht unwesentliche Retention der beiden Metalle statt. — Bei Verabfolgung der doppelten Milchsäuremenge in 4 Tagen beobachtet man eine erhöhte Ca-Ausscheidung in Harn u. Faeces, während das Mg nur im Urin etwas ansteigt, in den Fäkalien dagegen wesentlich vermindert ist. Die wiederholte Zufuhr von Milchsäure per os erzeugt also dieselben krankhaften Bedingungen, die bei anormalen Verdauungsprozessen im Darm in Erscheinung treten und die zu einer Verarmung des Körper an Ca führen. Die Arbeit enthält eine ausführliche Literaturübersicht. (Arch. Pharmacologia sperim. 35. 97—103, 113—121, 129—33, 145—53, 161—66. Bologna, Univ.)

OHLE.

H. Chr. Gaelmuyden, *Die Neubildung von Kohlenhydrat im Tierkörper.* I. Teil. *Das Syndrom der Fettwanderung und Ketonurie.* Vf. sucht nachzuweisen, daß bei allen bekannten Formen von Glucosurie dem Syndrom Acetonurie, Fettleber u. Fettwanderung eine Glykogenarmut der Leber gegenübersteht. Die Zuckerfreiheit der Leber zwingt den Körper, der ohne ein gewisses Minimum an Zucker nicht auskommen kann, neue Quellen für dessen B. heranzuziehen, in erster Linie Eiweiß, ferner Fett. Die dabei vorliegenden Beziehungen werden eingehend erörtert u.

vorhandenes Beobachtungsmaterial bzgl. der neuen einheitlichen Auffassung geprüft. (Ergeb. d. Physiol. 21. I. 274—360; Ber. ges. Physiol. 18. 478. Ref. THOMAS.) SP.

Kanji Tadenuma, S. Hotta und J. Homma, Der Stoffwechsel verplanter Tumoren. I. Mitteilung. Über den Kohlenhydratstoffwechsel. Vff. untersuchten den Blutzuckergehalt der Axillarvenen von Hühnern auf der gesunden u. auf der sarkomatösen Seite. In dem Flügel mit Tumor ist der Blutzuckergehalt merklich geringer als in dem gesunden; das Hühnersarkom verbraucht also verhältnismäßig große Mengen Zucker. Dieser Verbrauch wächst bei vermehrter Zuckeraufuhr durch Injektion von Traubenzucker, nach Adrenalininjektion u. nach Massage der Geschwulst. (Biochem. Ztschr. 137. 536—41. Tokio, Univ.) WOLFF.

E. Chabanier, M. Lebert mit C. Lobo-Onell, Über die Adsorption des Salicylions durch Blutserum in vivo. Ausscheidungsmodus des Salicylions durch die Niere. Blutserum adsorbiert das Salicylion in vitro. Nach Ingestion von Natriumsalicylat bestimmten Vff. die Salicylsäure im Blutserum. Es bestätigte sich, daß die Salicylsäure von den Albuminen gebunden wird, denn die gefundenen Werte wichen stark ab von denen, die man erwarten müßte, wenn die genannte Salicylsäure frei im Blutserum vorhanden wäre. Einen eigentlichen renalen Schwellenwert hat die Salicylsäure nicht. Die Sekretion der letzteren durch die Niere ist bedingt durch die ureo-sekretor. Konstante u. den Grad der Adsorption durch das Plasma. Da die Adsorption kaum individuelle Schwankungen zeigt, ist die Salicylatausscheidung durch die Niere wohl als funktionelle Probe anzusehen. (C. r. soc. de biologie 83. 603—10.) LEWIN.

Stanley B. Benedict und Emil Osterberg, Studien über den Kreatin- und Kreatininstoffwechsel. V. Der Stoffwechsel des Kreatins. (IV. vgl. BEHRE u. BENE-DICT, Journ. Biol. Chem. 52. 11; C. 1922. IV. 924.) Durch lange Zeit fortgesetzte Beigabe von täglich 0,4—0,6 g Kreatin zu gemischter Kost an im N-Gleichgewicht befindliche Hunde wurde in mehreren Verss. festgestellt, daß nur kleine Mengen Kreatin vom Körper umgesetzt u. zum Ansatz gebracht werden, daß aber dabei allmählich die Kreatininausscheidung im Harn zunimmt, um nach Aussetzen der Kreatingabe sehr zögernd zurückgehen. Kreatinin ist sicher nicht das einzige Ausscheidungsprod. des Kreatins, da nur 30% des retinierten Kreatins als Kreatinin wiedererschiene, obwohl die Verss. noch lange nach Aufhören der Kreatingabe fortgingen. Dieses Drittel wird durch sekundäre Umwandlungen gebildet u. nicht zum Ansatz verwendet. — Kreatinurie kann entweder infolge übergroßer Kreatinzufuhr u. überstarker B. im Körper, oder infolge abnorm geringer Verwertung von Kreatin zum Gewebsaufbau u. zu großer Ausscheidungsquote zustande kommen.

Jedenfalls steht die Kreatinmenge im Harn nicht in einfacher Beziehung zum Kreatinumsatz. So ist die Kreatinurie bei ausschließlicher starker Eiweißnahrung wohl bedingt durch Verdrängung von Kreatin aus den Geweben infolge extremer Zufuhr anderer N-haltiger Verb. — Für den Gewebsansatz des wachsenden Organismus scheint ein Kreatinüberschuß wünschenswert zu sein. — In den Verss. wurde unter Kreatingaben eine starke Tendenz zum Gewichtsansatz gefunden, die fast den Eindruck eines „Vitamin“-artigen Einflusses des Kreatins machte. (Journ. Biol. Chem. 56. 229—52. New York City.) MÜLLER.

D. Wright Wilson, Studien über Pyrimidinstoffwechsel. Bei Kaninchen findet man nach Injektion der hydrolyt. Abbauprod. von Hefenucleinsäure, starke Steigerung der Harnstoffausscheidung als Zeichen einer Nierenreizung u. nur Spuren von Uracil im Harn. Beim Menschen trat nach Einnahme von 4,5 g Uracilnucleosid keine Vermehrung der Harnsäureausscheidung auf. — Das erstere wird im Körper aufgespalten u. nur Uracil unverändert ausgeschieden. — Uracil allein wird quantitativ ausgeschieden. — Bei Verdauung der Nucleinsäuren wird nach der Resorption der Pyrimidinring zunächst zerstört u. sein N als Harnstoff ausgeschieden. Später

erst wird der andere Teil des Nucleinsäuremol. aufgespalten. (Journ. Biol. Chem. 56. 215—27. JOHNS HOPKINS med. School.) MÜLLER.

F. W. Edridge-Green, *Farbenempfindungstheorien in Beziehung zur Farbenblindheit*. Vf. bringt Beispiele für Farb- u. Helligkeitsempfindungen farbenblinder Personen u. für Farbmischungen, die gegen das Bestehen eines aus 3 Grundempfindungen sich zusammensetzenden Farbsehens, dagegen für die „nicht elementare“ Farbensehtheorie des Vfs. sprechen. Letztere definiert den Sehpurpur als die eigentliche Sehsubstanz, durch deren Lichtzers. die Zäpfchen erregt werden, während die Stäbchen nur als Bildner u. Verteiler des Sehpurpurs fungieren. Die Art des ausgeübten Reizes hängt von der Wellenlänge des erregenden Lichtes ab, jedoch vermag der Sehpurp. es nicht, aneinandergrenzende Reizarten scharf zu trennen; vielmehr kommt es nur zur maximalen Unterscheidung von 7, bei farbenblinden Personen von 6 bis keinen Farbarten. (Philos. Magazine [6] 44. 916—20. 1922. Board of Trade on Colour Vision and Eye sight.) FRANKENBURGER.

James O. Foley, *Reflexe von Rückenmarksfröschen durch chemische Reizung*. Für Säuren, Alkalien u. alkal. Salze zeigte sich der Reizeffekt vor allem vom Dissoziationsgrade der Lsgg. abhängig. (Journ. of comp. neurol. 35. 15—20. 1922. Madison, Univ. of Wisconsin; Ber. ges. Physiol. 18. 519. Ref. v. SKRAMLIK.) SP.

R. C. Cousy und A. K. Noyons, *Die Erregbarkeit des Herzens und das Ionen-gleichgewicht*. Ringerlsg. ohne K erzeugt am durchströmten Froschherzen erst Erhöhung, dann Senkung des Schwellenwertes für die Erregbarkeit, solche ohne Ca hebt die Kontraktivität bald auf, beeinflusst aber die Erregbarkeit nicht, solche ohne Na setzt diese herab. Außer dieser spezif. Wrkg. üben die Ionen wechselweise herabsetzenden Einfluß aus, Ca hält gleichzeitig K u. Na die Wage. Der Einfluß von K u. Ca in Ggw. von Anästheticis hängt von der Dosierung ab. (Arch. internat. de physiol. 20. 1—28. 1922. Louvain, Univ.; Ber. ges. Physiol. 18. 498. Ref. v. SKRAMLIK.) SPIEGEL.

G. Tellera, *Wirkung anorganischer Salze und organischer Verbindungen des Broms und des Jods auf den Organismus*. Umfassende Besprechung des einschläglichen Schrifttums. (Boll. Chim. Farm. 62. 385—90.) GRIMME.

Johannes Fibiger und Fridtjof Bang, *Experimentelle Erzeugung von Teerkrebs bei der weißen Maus*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 1157; C. 1920. III. 523.) Ausführliche Beschreibung von 3 Versuchsreihen, in denen es gelang, durch länger fortgesetztes 2—3 tägiges Einreiben mit Steinkohlenteer bei weißen Mäusen in beinahe allen Fällen, in denen die Tiere lange genug lebten, typische Krebsgeschwülste zu erzeugen. Zwei der so erzeugten Krebsgeschwülste erwiesen sich (bis in die 4. Generation) als transplantabel. (Kong. Danske Vidensk. Biol. Meddelelser 3. Nr. 4. 1—40. 1921. Kopenhagen.) ARON.

Nathan Rosenthal und George Baehr, *Die paradoxe Verkürzung der Blutgerinnung nach intravenöser Einverleibung von Natriumcitrat*. Intravenöse Injektion großer Gaben Na-Citrat führt ausgesprochene u. fortschreitende Verkürzung der Blutgerinnungszeit (Maximum meist nach 1 Stde., Dauer bis 24 Stdn.) herbei. Vf. führt diese Erscheinung auf eine Veränderung der Blutplättchen zurück, die geschädigt, aber nicht zerstört werden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 130—32. 1922. New York City, Mount Sinai hosp.; Ber. ges. Physiol. 18. 360. Ref. STRAUSS.) SPIEGEL.

M. Loeper und G. Marchal, *Über Leukopedese im Magen und Krystalloide*. Die Wrkg. von Glucose, Saccharose, NaCl u. CaCl₂ ist verschieden hinsichtlich der Leukopedese. Mit höherer Konz. der Krystalloide wird die Leukopedese verzögert. Es besteht kein Parallelismus zwischen Magensaftausscheidung u. Leukopedese. (C. r. soc. de biologie 88. 598—99.) LEWIN.

Raymond N. Bieter und Arthur D. Hirschfelder, *Die Wirkung von Natriumbenzoat und Natriumhippurat und von anderen Stoffen auf den Glomerulusblutumlauf beim Frosch*. In Durchströmungsverss. vermehrte Benzoat die Zahl der tätigen Glomeruli u. die Blutgeschwindigkeit in ihnen, Hippurat umgekehrt. Die Hippuräuresynthese in der Niere könnte danach mit Vasodilatation verknüpft sein. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 352—53. 1922. Minneapolis, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 18. 367. Ref. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

W. H. Manwaring, E. E. Monaco und H. D. Marino, *Histaminwirkungen an isolierten Geweben des Hundes*. Bei Durchströmung mit Histaminlgg. zeigte Hinterviertel deutliche Gefäßerweiterung, dann Ödem; isolierter Darm Gefäßverengung, zuerst starke Peristaltik, Transsudation, Ödem; isolierte Leber Gefäßverengung, Ödem, Transsudation, Lunge ähnlich. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 183—84. 1922. Stanford-Univ. [Cal.]; Ber. ges. Physiol. 18. 544. Ref. SCHÜBEL.) SPIEGEL.

G. F. Pilz und W. J. Crozier, *Wirkung von Drogen auf das Zentralnervensystem von Insekten*. Das Zentralnervensystem der Arthropoden (Heuschrecken, Raupen, Krebse) unterscheidet sich im Verh. gegen Gifte wesentlich von dem des Regenwurmes. Bei jenen rufen Strychnin, Pilocarpin, Pikrotoxin, Veratrin, Atropin, Campher, aber auch die am Regenwurm unwirksamen Nicotin, Kaffein u. Phenol Erregungszustände hervor. Die einzelnen Gifte zeigen teilweise lokalisierte Wirkungsbereiche. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 175—76. 1922; Ber. ges. Physiol. 18. 544. Ref. SCHÜBEL.) SPIEGEL.

Levy-Solal und A. Tzanck, *Anaphylaxie und ihre Verhinderung durch Pilocarpinchlorhydrat*. Adrenalin, Eserin, Atropin können die Anaphylaxie u. den Tod bei Meerschweinchen nicht verhindern, während gleichartig vorbehandelte, aber mit Pilocarpin gespritzte Tiere überleben. Nur das Chlorhydrat wirkt so, andere Salze, besonders das Nitrat, sind ohne Wrkg. (C. r. soc. de biologie 89. 503—4. Paris, Hospital COCHIN.) WOLFF.

R. T. Grant und C. G. Iliescu, *Vergleich der Wirkung von Chinidin mit der anderer Chinaalkaloide bei Vorhofflimmern*. (Vgl. LEWIS, DRURY, ILIESCU u. WEDD, Brit. Medical Journal 1921. II. 514; C. 1921. III. 1365.) Die Vorhofsfrequenz wird herabgesetzt, am stärksten durch Chinidin, dann Cinchonidin, Cinchonin, Chinin. Die Kammerfrequenz wird erhöht, am stärksten wirkt hier Cinchonin, wenig oder gar nicht Chinin, Chinidin u. Cinchonidin stehen dazwischen; dieser Beschleunigung geht meist mäßige Verlangsamung voraus. (Heart 9. 289—96. 1922; Ber. ges. Physiol. 18. 501. Ref. ROTHBERGER.) SPIEGEL.

Léon Képinow, *Thyreoida und Anaphylaxie*. Einfluß der Thyreoida auf den anaphylaktischen Shock bei Verabfolgung per os kurz vor der den Shock erzeugenden Injektion. (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 494; C. 1923. I. 990.) Zufuhr von Schilddrüsensubstanz einen Tag vor der Injektion verhindert nicht den Shock. Führt man die Schilddrüsensubstanz zwei Tage vorher ein, so wird der anaphylakt. Shock abgeschwächt. Hohe Dosen von Schilddrüsensubstanz machen die Tiere aber sensibler. (C. r. soc. de biologie 88. 846—48.) LEWIN.

John B. Murlin, Harry D. Clough, C. B. F. Gibbs und Arthur M. Stokes, *Wäßrige Pankreasextrakte*. I. Einfluß auf den Kohlenhydratstoffwechsel pankreasextirpierter Tiere. MURLIN u. KRAMER hatten gefunden, daß Extraktion mit 0,2-n. HCl einen den Kohlenhydratstoffwechsel beeinflussenden, aber giftigen wss. Extrakt liefert. (Journ. Biol. Chem. 15. 365; C. 1913. II. 1417.) Es wurde an pankreaslosen Katzen mit neutralisiertem Katzenpankreasextrakt eine geringe Steigerung des respirator. Quotienten gefunden. — Nach BANTING u. BEST hergestellte Extrakte von Ochsen- u. Schweinepankreas senkten beim Hunde nach Pankreasextirpation den Blutzuckerspiegel u. den Quotient Zucker zu N, gleich ob mit angesäuertem

W. oder A. extrahiert war. — Toxisch wirken die Extrakte, wenn das Trypsin nicht ganz entfernt ist oder der Extrakt nicht vor Injektion neutralisiert wird. — Tierkohle oder LLOYDS Reagens hält das meiste Insulin zurück. — Kochen in s. Lsg. zerstört es noch nicht nach 5 Min. — Die wss. Extrakte enthalten 2 Stoffe, einer senkt den Blutzucker u. den Zucker-N-Quotienten bei Steigerung des respirator. Quotienten („Insulin“), der andere steigert beim n. u. pankreaslosen Tier den Blutzucker u. scheint den respirat. Quotienten nach 3—5 Stdn. tief zu senken. Später steigt er wieder. Insulinmangel kann es nicht sein. Gibt man größere Mengen des Extraktes, nicht unter 125 g frischem Ochsenpankreas entsprechend, zusammen mit reichlichen Mengen Alkali, um die Wrkg. des Pepsins zu verhindern, so sieht man stets Steigen des respirator. Quotienten, einmal sogar über 1,0. Es folgt eine bessere Zuckerverwertung. (Journ. Biol. Chem. 46. 253—96. Rochester.) MÜLLER.

Albert Obré, *Über die Wirkung des Adrenalins und des Nebennierenextrakts auf die Muskelerregbarkeit*. Gemessen an der Chronaxie nach LAPICQUE zeigt Adrenalin keine günstige Wrkg. auf die Muskelerregbarkeit. Im Gegensatz dazu steigerte Nebennierenextrakt die Muskelerregbarkeit unabhängig vom Adrenalin. (C. r. soc. de biologie 88. 585—88.) LEWIN.

Marcus Lauritzen, *Coma diabeticum. Behandlung mit Insulinadrenalin*. Rettung eines 4jährigen Knaben von schwerem Coma. Blutzucker 219 mg %, Blacetone 0,35%. Beseitigung der hypoglykäm. Krämpfe durch 0,5 ccm. Adrenalin. Dauerheilung war unmöglich. (Klin. Wchschr. 2. 1540—41. Kopenhagen.) MÜLLER.

J. J. R. Macleod, *Eine Vorlesung über Insulin*. Erschöpfender krit. Überblick über die bisherigen theoret. Forschungen. Interessant ist der Unterschied in der Wrkg. von *Insulin* einerseits auf n., andererseits auf diabet. Tiere u. Menschen. Im ersten Fall wirkt der Überschuß an Insulin im Blut umgekehrt wie der Ersatz des fehlenden bis zur n. Menge. — Die Einstellung der Wertigkeit des Insulins ist noch immer schwierig. — Die aus Pflanzen, Hefe u. anderem gewonnenen Insulin-artigen Stoffe müssen noch vor Anwendung beim Menschen auf Organschädigungen (Leber) geprüft werden. (Brit. Medical Journal 1923. II. 165—72. Edinburgh, Physiol. Congreß.) MÜLLER.

J. J. Willaman, *Pflanzen können eine neue Art Insulin liefern*. (Vgl. vorst. Ref.) J. B. COLLIP hat aus Blättern von Bohnen, Sellerie, Zwiebel u. Hefe einen „*Glucokinin*“ genannten Stoff gewonnen, der auch den Blutzuckerspiegel herabdrückt. Er kommt immer nur in glykogenreichen Geweben vor. Seine Wrkg. erfolgt langsamer u. hält länger vor als bei Pankreasinsulin. (Journ. Ind. and Engin. Chem. News Ed. 1. Nr. 14. S. 2.) MÜLLER.

L. Ambard, F. Schmid und M. Arnovljewitch, *Unmittelbare Faktoren der Glucoseverbrennung durch den Organismus*. Die erste Wrkg. einer Hyperinsulinämie ist nach Verss. an n. Kaninchen eine übermäßige Verbrennung von Zucker, die entstehende Hypoglykämie ist der Mechanismus, durch den der Organismus den Glucoseverbrauch zur Norm zurückführt, also ein regulator. Prozeß. Wenn die erste Wrkg. der Hyperglykämie bei einem n. Organismus eine Mehrverbrennung von Zucker ist, so wird die Rückkehr der Verbrennung zur Norm durch eine Verminderung der Sekretion von Insulin herbeigeführt. (C. r. soc. de biologie 89. 593—96. Straßburg.) WOLFF.

E. Abel, *Versuche einer Organtherapie mit Embryonalextrakten bei Hypotrophien*. Verss. mit Embryonalextrakten von ganzen Föten von Schafen n. Rindern oder einzelnen fötalen Organen (Thymus, Milz, Leber, Knochenmark) ergaben bei kindlichen Dystrophien eine Heilwrkg. auf das Wachstum; namentlich das Gesamtextrakt u. der Thymusauszug wirkten günstig. (C. r. soc. de biologie 89. 566 bis 568.) WOLFF.

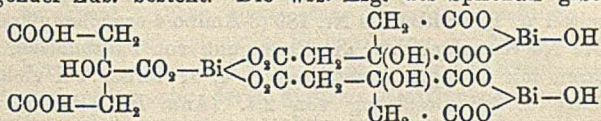
T. K. Kruse, *Narkosestudien. I. Ätheranalyse*. Die Ausatemluft gibt in

konz. H_2SO_4 den Ä. ab u. wird dann durch mit HCl schwach angesäuerte 55% ig. Lsg. von $CaCl_2$ geleitet. Darauf folgt die übliche Luftanalyse über W. (Journ. Biol. Chem. 56. 127—37. Pittsburgh.) MÜLLER.

T. K. Kruse, *Narkosestudien. II. Eine Methode zur Bestimmung des Gaswechsels während der Äthernarkose.* (I. vgl. vorst. Ref.) Sammlung der ausgeatmeten Luft im Spirometer mit wenig W.-Abschluß, bei Hunden 10 Minuten lang. — Bei mittlerer bis tiefer Narkose sinkt CO_2 -Ausscheidung u. O_2 -Aufnahme des Tieres ganz allmählich ein wenig ab. Bei Beginn der Narkose ist der O_2 -Verbrauch größer als die O_2 -Ausscheidung. — Bei länger dauernder Narkose ist der Verbrauch an Ä. kleiner als zu Beginn. (Journ. Biol. Chem. 56. 139—55. Pittsburgh.) MÜLLER.

Justina H. Hill und David I. Macht, *Eine Mitteilung über die antiseptischen Eigenschaften des Olivenöls.* Im Gegensatz zu anderen pflanzlichen Ölen u. Mineralölen zeigte sich Olivenöl deutlich antisept. u. keimtötend. Mineralöl wirkte nur vorübergehend wachstumshemmend. Mandelöl bewirkte nach anfänglicher Vermehrung später deutliche Abnahme der Keime. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 170—71. 1922. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.; Ber. ges. Physiol. 18. 537. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Domenico Ganassini, *Über Natriumwismutcitrat.* Vf. beschreibt die Eigenschaften eines von ihm in die Syphilistherapie eingeführten komplexen *Natriumwismutcitrats* (Spironal), dessen Darstellungsweise jedoch nicht angegeben ist. Das Mittel wird intramuskulär gegeben. Die Lsgg. enthalten 0,01 oder 0,02 g Bi pro cem. Durch A. oder Aceton fällt das Doppelsalz zunächst ölig aus, erstarrt aber bald u. hat eine der Formel $C_6H_5O_7 \cdot Bi \cdot 6 C_6H_5O_7 \cdot Na_3$ entsprechende Zusammensetzung. Die farblosen Lsgg. bleiben, wenn sie richtig hergestellt werden, beim Aufbewahren vollständig klar u. können ohne Schaden auf 120° erhitzt werden. Lsgg., die schlecht bereitet worden sind oder einen ungenügenden Überschuß von Na-Citrat enthalten, scheiden allmählich einen kristallin. Nd. aus, der augenscheinlich aus einem bas. Salz folgender Zus. besteht. Die wss. Lsg. des Spironals gibt mit Alkalien



in der Kälte keinen, beim Kochen allmählich einen flockigen Nd. von $Bi \cdot (\text{OH})_3$. NH_3 ist wirkungslos. Säuren verändern die Lsg. nicht, nur Oxalsäure ruft beim Kochen einen pulverigen Nd. des Bi-Oxalats hervor. Reduktionsmittel (metall. Pb, Stannite, H_2CO , Glucose, Hypophosphite) schlagen metall. Bi nieder, Phosphate u. Chromate geben in der Hitze Ndd. der entsprechenden Bi-Salze, die sich in der Kälte teilweise wieder auflösen. $K_2Cr_2O_7$ gibt keinen Nd., H_2S , Schwefelalkalien u. Na-Hyposulfit, letzteres erst beim Kochen, geben Bi_2S_3 . Mit H_2O_2 , in alkal. Lsg. orangegelber Nd. von Bi_2O_5 . Mit KJO_3 in saurer Lsg. orangegelbe Farbe, HJ u. KJO_3 geben weder Nd. noch Färbung. $KSCN$ gibt in saurer Lsg. citronengelbe Farbe; mit KCN keine Rk. (Giorn. Farm. Chim. 72. 29—36. Pavia, Univ.) OH.

Titus Slavoaca, *Beitrag zum Studium des Wirkungsmechanismus des Atoxyls bei der Trypanosomiasis der Mäuse.* Das Atoxyl wirkt direkt auf die Trypanosomen, ohne daß der Organismus eine aktive Substanz hervorbringt. Die Umwandlung des Atoxyls in eine chemotherapeut. aktive Substanz erfolgt unter günstigen Bedingungen im Leibe der Trypanosomen. (C. r. soc. de biologie 88. 927 bis 929. Bukarest.) LEWIN.

Titus Slavoaca, *Über die Beziehung zwischen der therapeutischen Salvarsan-dosis und dem Grade der Trypanosomeninfektion bei der Maus.* (Vgl. vorst. Ref.) Je intensiver die Infektion ist, desto geringere Dosen Salvarsan sind nötig zum

therapeut. Effekt. Die Steigerung in der Salvarsanwrkg. steht in Zusammenhang mit der Zunahme des Reduktionsvermögens der Trypanosomen. (C. r. soc. de biologie 88. 939—41. Bukarest.)
LEWIN.

E. Fourneau, A. Navarro-Martin, Herr und Frau Tréfoüel, *Die Derivate der Phenylarsinsäure (fünfwertiges Arsen) bei der Behandlung experimenteller Trypanosomen- und Spirillenkrankheiten. Beziehung zwischen der therapeutischen Wirkung der aromatischen Arsinsäuren und ihrer Konstitution.* Ausgedehnte Verss. bei Trypanosomeninfektion von Mäusen mit substituierten aromat. Phenylarsinsäuren zeigten, daß man keine sicheren Gesetze über Beziehung von Konst. zu therapeut. Wrkg. ableiten kann. — Einführen von NH_2 in p-Stellung verstärkt die therapeut., verringert die tox. Wrkg. — NH_2 in o-Stellung macht sehr giftig u. unwirksam. — Einführung eines zweiten NH_2 in o-Stellung zur ersten liefert 3,4-Diaminophenylarsinsäure als sehr ungiftige, aber auch wenig wirksame Substanz, die äußerst schnell den Körper durch die Nieren wieder verläßt. Die Ausscheidungsgeschwindigkeit ist immer von erheblicher Bedeutung! — 2,5- u. 2,4-Diaminophenylarsinsäure sind etwa 5mal giftiger als 3,4, die Triaminosäure noch mehr. Sie alle sind wenig wirksam. — Auch bei anderen Phenylarsinsäuren ist NH_2 -Einführung in p-Stellung meist am günstigsten. — $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$ spielt eine ebenso wichtige Rolle für Giftigkeit u. Wirksamkeit wie NH_2 . Die o-Stellung ist auch hier ungünstig. Zwischen m- u. p-Stellung ist wenig Unterschied. — Einführung von (CHO) vermehrt, von (CH_3CO) vermindert die Giftigkeit, aber nur beim *Arsacetin* ist die therapeut. Wrkg. gesteigert. — Im allgemeinen nimmt die trypanocide Wrkg. bei Einführung von (CH_3CO) in eine p- NH_2 -Gruppe zu, in o- u. m- ab. — Der Rest der Aminobenzoesäure vermehrt im allgemeinen die Giftigkeit der Aminophenylarsinsäuren; nur beim Atoxyl steigt die therapeut. Wrkg. erheblich. Aminobenzoylatoxyl hat keine Nervenwrkg. (keine Tanzmäuse). Dieselben u. M. Levaditi, *Wirkung der Arsinsäuren auf die Spirillose.* 3-Acetylamino-4-oxyphenylarsinsäure (= *Stovarsol*, Nr. 190) ist an der Luft haltbar, per os konstant u. nur eine Spur weniger wirksam als Präventivmittel u. Heilmittel als Nr. 189 (3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure) gegen Syphilis. — Die Nervenwrkg., d. h. die Erzeugung von Tanzmäusen, bleibt aus bei Phenylarsinsäuren mit Gruppen in Stellung 3, 4, 5; ferner bei vielen Derivv. der Aminobenzoesäure u. bei Besetzung von 2,4. (Ann. Inst. Pasteur. 37. 551—617. Paris.)
MÜLLER.

Jean Oliver, *Das Verhältnis der therapeutischen Wirksamkeit von Arsphenamin und Gelatinearsphenamin.* (Vgl. OLIVER u. DOUGLAS, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 19. 187; C. 1922. III. 235.) „Gelatinearsphenamin“, an Gelatine gebundenes Dioxidiaminoarsenobenzol (*Salvarsan*) ist gleich wirksam, dabei nur $\frac{5}{7}$ so tox. wie *Salvarsan*. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 56—59. 1922. San Francisco, STANFORD Univ. med. school; Ber. ges. Physiol. 18. 543. Ref. HANDOVSKY.) SP.

Bernard F. Howard und Oliver Chick, *Chinotoxin (Chinicin) in sterilisierten sauren Chininlösungen.* Chinaalkaloidsulfatlgg. dürfen für hypoderm. Zwecke nicht sterilisiert werden, da sie sich schnell zu Chinicin, bezw. Chinchonicin zersetzen. Die Zers. ist bei halbst. Sterilisieren von sauren Hydrochloridlgg. nur gering u. beträgt im schlimmsten Falle bei Cinchonidinbhydrochlorid unter $0,3^\circ$; diese Lsgg. sind also anwendbar. Der Vorschlag von GANASSINI (Boll. Chim. Farm. 61. 193; C. 1922. III. 192), die Sulfatlgg. nur bei 100° zu sterilisieren, ist nicht annehmbar, da Sporen bei dieser Temp. nicht getötet werden. (Pharmaceutical Journ. 111. 93—94.)
DIETZE.